

## Einfluß von Quanteneffekten der Methylgruppenrotation auf die Kernrelaxation in Festkörpern

J. HAUPT

Laboratorium Magnetische Resonanz im Gemeinsamen Forschungszentrum EURATOM  
(Hauptabteilung Physik), Ispra, Italien

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1578–1589 [1971]; eingegangen am 14. Mai 1971)

By treating the hindered methyl group rotation in solids quantum-mechanically the proton spin lattice relaxation at low temperatures is calculated in first and second order. For low hindering barriers (smaller than 1 kcal/mole) significant differences from the usual relaxation theory are obtained. The inverse correlation time  $1/\tau_0$  is essentially given by the rate of non magnetic transitions between the zeroth and first torsional state; and as a consequence the apparent activation energy at low temperatures is given by the difference between these levels. For a given  $\tau_0$  the relaxation is by a factor  $\omega_0/\Lambda_0$  ( $\Lambda_0$  is the tunneling frequency) less effective than in the classical case. Good agreement between earlier measurements and this theory is obtained by considering at low efficiency factors also the magnetic interaction between the methylprotons and the surrounding protons. In this way the experimentally observed two relaxation maxima and the  $\omega_0$ -dependence can be explained too.

Wie aus früheren Arbeiten bekannt ist<sup>1–4</sup>, können Methylgruppen selbst im Festkörper schnelle unregelmäßige Bewegungen um ihre Symmetrieachse ausführen. Diese Reorientierungen führen zur Spin-Gitter-Relaxation der Protonen, da sie eine statistische Modulation ihrer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursachen. Viele Relaxationsmessungen<sup>1,2</sup> an organischen Kristallen konnten mit der herkömmlichen Relaxationstheorie beschrieben werden. In dieser Theorie wird das Spinsystem quantenmechanisch behandelt, während das Gittersystem klassisch betrachtet wird<sup>5</sup>. Man geht dabei für das Gittersystem von der Vorstellung aus, daß der Ort der Atome und Moleküle durch ihre Koordinaten genau beschrieben werden kann. Infolge der Wärmebewegungen hängen diese Koordinaten statistisch von der Zeit ab und führen so zu einer Modulation des koordinatenabhängigen Teils der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Unter Anwendung der Störungstheorie läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zeeman-Niveaus berechnen. Das statistische zeitliche Verhalten der Wechselwirkung wird im Rahmen gewisser Modellvorstellungen durch eine Korrelationszeit  $\tau_c$  beschrieben. Im Falle der Methylgruppenrotation liefert die Rechnung

$$\frac{1}{T_1} = 3,9 \cdot 10^9 \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right]; \quad (1)$$

Sonderdruckanforderung an: Dr. J. HAUPT, EURATOM-Laboratorium, Magnetische Resonanz, Hauptabt. Physik, I-Ispra (Varese), Italien.

<sup>1</sup> Übersichtsartikel: E. R. ANDREW u. P. S. ALLEN, J. Chim. Physique **1**, 85 [1966].

<sup>2</sup> K. GRUDE, J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **21 a**, 1231 [1966].

dabei ist  $\tau_c$  oft über weite Temperaturbereiche durch ein Arrhenius-Gesetz

$$\tau_c = \tau_{c0} \cdot \exp(V_c/R T) \quad (2)$$

bestimmt.  $V_c$  bedeutet die Aktivierungsenergie oder die Höhe der Potentialbarriere, die für einen Reorientierungsprozeß übersprungen werden muß.

In Abb. 1 ist das Relaxationsverhalten nach Gl. (1) und (2) dargestellt. Dieses Verhalten wurde für hohe Aktivierungsenergien auch vielfach im Experiment beobachtet. Bei kleineren Aktivierungsenergien zeigten die Messungen<sup>4</sup> (vgl. Abb. 1) allerdings starke Unterschiede gegenüber dem nach der klassischen Relaxationstheorie zu erwartenden Verhalten. Die schon früher diskutierten markantesten Abweichungen sind insbesondere folgende:

- i) die experimentellen Kurven haben auf der Hochtemperaturseite des Maximums eine größere Steigung als auf der Tieftemperaturseite,
- ii) es treten oft zwei oder mehr Maxima auf, manchmal stärker, manchmal schwächer ausgeprägt,
- iii) die Höhe dieser Maxima, die bei gegebener Kernresonanzfrequenz unabhängig von der Aktivierungsenergie sein sollte (auch wenn die Korrelationszeit kein Arrhenius-Gesetz befolgt), liegt bei kleinen Aktivierungsenergien um mehr als eine Größenordnung zu niedrig.

<sup>3</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **23 a**, 208 [1968] (weitere Literaturhinweise in dieser Arbeit).

<sup>4</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **24 a**, 1066 [1969].

<sup>5</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

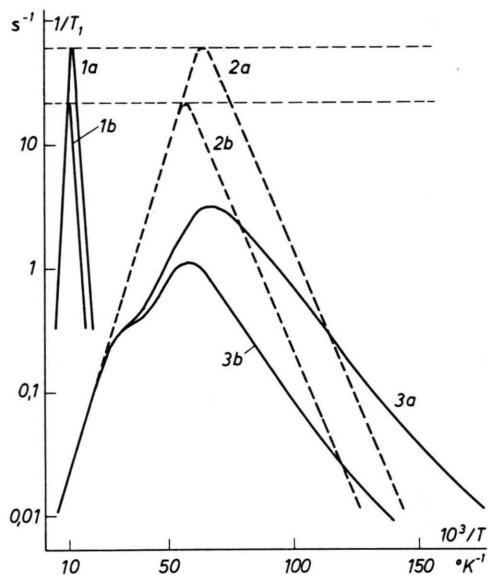


Abb. 1. Die Kurven 1a, 1b und 2a, 2b stellen  $\log 1/T_1$  in Abhängigkeit von  $10^3/T$  nach Gl. (1), (2) dar. Kurve 3a, 3b zeigt die Meßergebnisse für Toluol. Für 1a, 2a, 3a ist  $\omega_0 = 9,1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  und für 1b, 2b, 3b  $\omega_0 = 25,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergie beträgt in 1a, 1b: 1,7 kcal/mol und in 2a, 2b: 0,3 kcal/mol.

Dieses experimentelle Verhalten weicht so stark von der bisherigen Relaxationstheorie ab, daß eine Modifikation notwendig wurde. Große Unterschiede werden immer dann zu erwarten sein, wenn der Ort von Atomen oder Molekülen infolge der Unschärferelation eine Unschärfe von der Größenordnung der Atomabstände erreicht; denn dann sind die Voraussetzungen für die bisherige Relaxationstheorie nicht mehr erfüllt. Für den Fall der Methylgruppe heißt dies, daß die Hinderungsbarriere genügend niedrig

sein muß, da sich dann die Wellenfunktionen in den einzelnen Potentialminima, die im Grundzustand näherungsweise durch Torsionsoszillatorfunktionen dargestellt werden können, überlappen und zu einer Tunnelaufspaltung führen (siehe Abb. 2).

Auf Grund der experimentell vorliegenden Daten wurde in früheren Arbeiten<sup>3, 4</sup> erkannt, daß bei tiefen Temperaturen die Relaxation durch Übergänge zwischen dem nullten und ersten Torsionszustand bestimmt wird. Daraus ergab sich eine Aktivierungsenergie, die dem Abstand dieser Energieniveaus entsprach. Bei hohen Temperaturen wurde auf Grund des Korrespondenzprinzips angenommen, daß die klassische Beschreibungsweise wieder Gültigkeit erlangt und somit etwa die gesamte Barriereförderung als Aktivierungsenergie anzusehen ist.

Ferner wurden rein phänomenologisch „Relaxationswirksamkeitsfaktoren“ eingeführt<sup>4</sup>, die die wesentlich niedrigere Lage des Relaxationsmaximums erklärten, und den Übergängen zwischen Rotationsniveaus eine geringere Wirksamkeit als klassischen Drehbewegungen zumaßen.

In der vorliegenden Arbeit sollen mit Hilfe einer quantenmechanischen Berechnung die wesentlichen Eigenschaften der Kernrelaxation in dem Bereich, in dem die bisherige Theorie versagt, d.h. bei niedrigen Potentialbarrieren und tiefen Temperaturen, abgeleitet werden.

Eine in der Zwischenzeit erschienene Arbeit<sup>6</sup>, die einen Rotator mit zweizähliger Symmetrie behandelt, kann in ihren wesentlichen Argumenten nicht übernommen werden, da zwei Spins (wie beim Wasserstoffmolekül) ein Triplet und ein Singulett Zeeman-Niveau-System bilden, zwischen denen der Dipoloperator nur verschwindende Matrixelemente hat. Bei drei Spins sind hingegen gerade die Matrixelemente des dipolaren Operators für Übergänge zwischen dem Quartett und Doublettsystem für die Kernrelaxation entscheidend.

### Einführung des Hamilton-Operators und der Wellenfunktionen

Der Hamilton-Operator des gesamten Systems ist folgender:

$$\mathcal{H} = H^Z + H^R + H^P + H^{DD} + H^{RP}, \quad (3)$$

dabei sind  $H^Z$ ,  $H^R$  und  $H^P$  die Operatoren nullter Ordnung des Zeeman-Systems, des behinderten

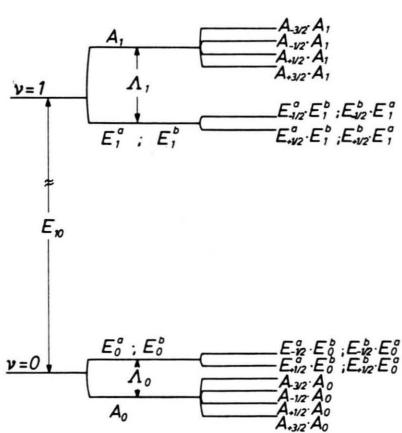


Abb. 2. Niveau-Schema und zugehörige Wellenfunktionen.

<sup>6</sup> D. WALLACH u. W. STEELE, J. Chem. Phys. **52**, 2534 [1970].

Rotatorsystems und des Phononensystems. Ihre zugehörigen Wellenfunktionen seien  $m, m' \dots; r, r' \dots$ ; und  $p, p' \dots$  genannt.  $H^{DD}$  ist der dipolare Operator zwischen den drei Protonen der Methylgruppe, die der Einfachheit halber zunächst als magnetisch isoliert betrachtet wird.  $H^{DD}$  wirkt nicht auf Phononenzustände.  $H^{RP}$  beschreibt die Wechselwirkung zwischen Rotations- und Phononenzuständen und wirkt wegen der geringen Zeeman-Energien nicht direkt auf die Zeeman-Zustände.  $H^{DD}$  und  $H^{RP}$  werden als Störung behandelt und geben Anlaß zu verschiedenen Übergängen.

Im folgenden sollen zunächst die einzelnen Operatoren und ihre Eigenschaften angegeben werden:

$$H^Z = -\gamma \hbar \cdot H_0 (I_{Z1} + I_{Z2} + I_{Z3}) \quad (4)$$

ist der Zeeman-Operator. Da Protonen den Spin  $\frac{1}{2}$  haben, sind die zugehörigen Energieniveaus ein Quartettsystem  $-\frac{3}{2}; -\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}; +\frac{3}{2}$  und ein Dublettsystem  $-\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}$ .

Der Operator der behinderten Rotation ist

$$H^R = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - V(\varphi); \quad (5)$$

$I$  bedeutet hier das Trägheitsmoment der  $\text{CH}_3$ -Gruppe und  $V(\varphi)$  die Hinderungsbarriere, die im einfachsten Falle folgende Form hat:

$$V(\varphi) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\varphi). \quad (6)$$

Für Energien, die wesentlich niedriger als die obere Barriere liegen, kann die Potentialfunktion innerhalb eines Minimums durch eine Parabel angenähert werden. Die zugehörigen Wellenfunktionen sind die eines Torsionsoszillators  $H_\nu^{(1)}, H_\nu^{(2)}, H_\nu^{(3)}$  (der obere Index gibt die Nummer der zugehörigen Potentialmulde an), und die Eigenwerte die des harmonischen Oszillators  $E_{T,\nu}$ .

Mit Hilfe der Gruppentheorie lassen sich leicht Wellenfunktionen geeigneter Symmetrie für (5) mit (6) finden. Die Symmetrie der  $\text{CH}_3$ -Gruppe, die an ein Molekül gebunden ist, ist durch die Punktgruppe  $C_3$  gegeben, deren Charaktertafel in Tab. 1 dargestellt ist<sup>7</sup>. Aus der Charaktertafel ist zu ersehen, daß drei eindimensionale Darstellungen  $A$ ,  $E^a$  und  $E^b$  existieren, wovon  $E^a$  und  $E^b$  entartet sind<sup>7,8</sup>.

	$E$	$C_3$	$C_3^2$
$A$	1	1	1
$E^a$	1	$\epsilon$	$\epsilon^*$
$E^b$	1	$\epsilon^*$	$\epsilon$

Tab. 1. Charaktertafel mit  $\epsilon = \exp(i2\pi/3)$ .

Mit Hilfe des Wigner-Theorems können die Wellenfunktionen sofort explizit angegeben werden. Bei der Gruppe  $C_3$  sind die Verhältnisse sehr einfach:

$$\begin{aligned} A_\nu &= \frac{1}{\sqrt{3}} [H_\nu^{(1)} + H_\nu^{(2)} + H_\nu^{(3)}]; \\ E_\nu^b &= \frac{1}{\sqrt{3}} [H_\nu^{(1)} + \epsilon H_\nu^{(2)} + \epsilon^* H_\nu^{(3)}]; \\ E_\nu^a &= \frac{1}{\sqrt{3}} [H_\nu^{(1)} + \epsilon^* H_\nu^{(2)} + \epsilon H_\nu^{(3)}]. \end{aligned} \quad (7)$$

Die Anwesenheit der jeder Potentialmulde benachbarten beiden anderen Mulden führt zur Aufspaltung der Torsionsniveaus (vgl. Abb. 2 mittlerer Teil). Die Aufspaltungen  $A_0, A_1, \dots$  werden auch Tunnelaufspaltung genannt. Da wir uns in dieser Arbeit für tiefe Temperaturen interessieren, bei denen im wesentlichen nur das nulle Torsionsniveau besetzt ist, spielen nur die Funktionen mit  $\nu = 0$  und 1 eine Rolle.

Ähnlich wie für Gl. (7) lassen sich auch die Spinwellenfunktionen des Zeeman-Operators finden

$$\begin{aligned} A_{3/2} &= (+++) & ; E_{1/2}^a &= \frac{1}{\sqrt{3}} [(+ + -) + \epsilon (+ - +) + \epsilon^* (- + +)]; \\ A_{1/2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [(+ + -) + (+ - +) + (- + +)]; & E_{1/2}^b &= \frac{1}{\sqrt{3}} [(+ + -) + \epsilon^* (+ - +) + \epsilon (- + +)]; \\ A_{-1/2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [(- - +) + (- + -) + (+ - -)]; & E_{-1/2}^a &= \frac{1}{\sqrt{3}} [(- - +) + \epsilon (- + -) + \epsilon^* (+ - -)]; \\ A_{-3/2} &= (---) & ; E_{-1/2}^b &= \frac{1}{\sqrt{3}} [(- - +) + \epsilon^* (- + -) + \epsilon (+ - -)]. \end{aligned} \quad (8)$$

<sup>7</sup> H. EYRING, J. WALTER u. G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, John Wiley, New York 1949.

Zur Bestimmung der kombinierten Wellenfunktionen nullter Ordnung von  $H^Z$  und  $H^R$  ist das Pauli-Prinzip zu beachten. Da eine Drehung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe um  $120^\circ$  durch einen zweimaligen Austausch von zwei Protonen ersetzt werden kann, muß die gesamte Wellenfunktion symmetrisch in bezug auf eine  $120^\circ$ -Drehung sein. Diese Bedingung wird nur durch folgende Produkte aus Spin- und Rotatorfunktionen erfüllt:  $A_m \cdot A_r; E_m^a \cdot E_r^b; E_m^b \cdot E_r^a$ .

Das zugehörige Niveau-Schema ist für die beiden niedrigsten Torsionszustände  $\nu = 0; 1$  in Abb. 2 dargestellt. Dabei ist der Abstand zwischen den Torsionsniveaus um Größenordnungen größer als gezeichnet. Spinfunktionen haben halbzählig Quantenzahlen. Das genaue Niveauschema für die behinderte Rotation wurde in einer früheren Arbeit auch für kompliziertere Potentialformen als Gl. (6) numerisch berechnet<sup>9</sup>.

Für das durch  $H^P$  charakterisierte Phononen-System wird angenommen, daß es sich in thermischem Gleichgewicht befindet. Die thermischen Gitterschwingungen des Kristalls werden gewöhnlich durch einen Satz von harmonischen Oszillatoren dargestellt<sup>7</sup> (Normalkoordinaten), wobei jeder Oszillator die mittlere Energie  $E = (\frac{1}{2} + \bar{p}_0) \cdot E_{10}$  hat.  $E_{10}$  ist dabei die Energiedifferenz zwischen zwei Niveaus und  $\bar{p}_0$  die mittlere Phononenanzahl im thermischen Gleichgewicht. Für  $\bar{p}_0$  gilt die bekannte Beziehung

$$\bar{p}_0 = 1/(e^{E_{10}/kT} - 1). \quad (9)$$

$H^{DD}$  ist der dipolare Wechselwirkungsoperator. Er setzt sich zusammen aus drei Anteilen:

$$H^{DD} = H_{12} + H_{23} + H_{31}$$

wobei  $H_{ij}$  die Wechselwirkung zwischen den Dipolen  $i$  und  $j$  ist,

$$H_{ij} = (\gamma^2 \hbar^2)/r^3 [I_i I_j - 3(I_i \cdot e_{ij})(I_j \cdot e_{ij})]. \quad (10)$$

Für das vorliegende Problem ist es zweckmäßig Zylinderkoordinaten in Richtung der  $\text{CH}_3$ -Achse einzuführen.  $\alpha$  sei der Winkel dieser Achse mit dem Magnetfeld und  $\varphi$  der Azimutalwinkel, der die Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe charakterisiert. Wie aus der Behandlung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bekannt ist<sup>5</sup>, läßt sich dieser Operator in sechs Glieder zerlegen, von denen nur die vier letzten verschiedene Zeeman-Niveaus miteinander verbinden. Da für die Relaxation nur diese Glieder eine Rolle spielen ( $\Delta m = \pm 1; \pm 2$ ), ist in Gl. (11) nur der gekürzte dipolare Operator  $H_g^{DD}$  aufgeführt.

$$\begin{aligned} H_g^{DD} = & k_1 I_A^c + k_2 \cdot e^{i2\varphi} \cdot I_{E^a}^c + k_3 \cdot e^{-i2\varphi} \cdot I_{E^b}^c \\ & + k_1^* I_A^d + k_2^* \cdot e^{-i2\varphi} \cdot I_{E^b}^d + k_3^* \cdot e^{i2\varphi} \cdot I_{E^a}^d \quad (11) \\ & + k_6 \cdot I_A^e + k_4 \cdot e^{i2\varphi} \cdot I_{E^a}^e + k_5 \cdot e^{-i2\varphi} \cdot I_{E^b}^e \\ & + k_6^* \cdot I_A^f + k_4^* \cdot e^{-i2\varphi} \cdot I_{E^b}^f + k_5^* \cdot e^{i2\varphi} \cdot I_{E^a}^f. \end{aligned}$$

Dabei bedeuten:

$$\begin{aligned} k_1 &= k \cdot \frac{3}{4} i \sin \alpha \cdot \cos \alpha; \\ k_2 &= k \cdot \frac{3}{8} i (\sin \alpha - \sin \alpha \cdot \cos \alpha); \\ k_3 &= -k \cdot \frac{3}{8} i (\sin \alpha + \sin \alpha \cos \alpha); \\ k_4 &= -k \cdot \frac{3}{16} (1 + \cos^2 \alpha - 2 \cos \alpha); \\ k_5 &= -k \cdot \frac{3}{16} (1 + \cos^2 \alpha + 2 \cos \alpha); \\ k_6 &= -k \cdot \frac{3}{8} \sin^2 \alpha; \end{aligned} \quad (12)$$

$r$  = Abstand zwischen den Protonen der Methylgruppe.

$$\begin{aligned} I_A^c &= I_{12}^c + I_{23}^c + I_{31}^c; \quad I_{E^a}^c = I_{12}^c + \varepsilon^* I_{23}^c + \varepsilon I_{31}^c; \\ I_{E^b}^c &= I_{12}^c + \varepsilon I_{23}^c + \varepsilon^* I_{31}^c; \text{ entsprechend für d, e, f.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{12}^c &= I_1^+ I_2^z + I_1^z I_2^+; \\ I_{12}^d &= I_1^- I_2^z + I_1^z I_2^-; \\ I_{12}^e &= I_1^+ I_2^+; \quad I_{12}^f = I_1^- I_2^-; \\ I^+ &= I_x + i I_y; \quad I^- = I_x - i I_y; \end{aligned}$$

Durch zyklische Vertauschung der Indizes werden die anderen Glieder erhalten.

Die Darstellung des dipolaren Operators in der Form (11) ist aufgegliedert in Terme, die den Symmetriespezies A;  $E^a$  oder  $E^b$ , angehören. Dies erleichtert später die Berechnung von Matrixelementen.  $e^{i2\varphi}$  gehört der Spezies  $E^b$  und  $e^{-i2\varphi}$  der Spezies  $E^a$  an. Für die Spinanteile ist jeweils die Symmetriespezies direkt als Index angegeben.

Schließlich bleibt von Gl. (3) nur noch  $H^{RP}$ .  $H^{RP}$  beschreibt die Modulation der Hinderungsbarriere beim Durchgang einer Phononenwelle durch den Kristall. In Abb. 3 ist dies anschaulich dargestellt.  $H^{RP}$  ist dabei die Differenz aus  $V'$  und  $V$ . In grober Näherung (diese Betrachtung hat mehr qualitativen

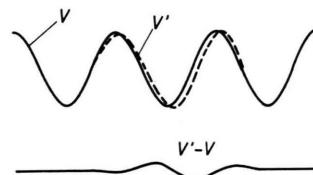


Abb. 3. Änderung der Barriere infolge einer Phononenwelle.  $V$  stellt die Barriere im Gleichgewicht und  $V'$  eine Momentaufnahme der Barriere unter Phononeneinwirkung dar.

<sup>8</sup> J. H. FREED, J. Chem. Phys. **43**, 1710 [1965].

<sup>9</sup> R. F. GLODEN, Euratom-Report, EUR 4358 f.

Charakter) läßt sich  $H^{\text{RP}}$  mit Hilfe des Dehnungstensors  $\varepsilon$  folgendermaßen beschreiben:

$$H^{\text{RP}} = V' - V = \varepsilon \cdot f(\varphi). \quad (13)$$

Dabei kann  $\varepsilon$  beispielsweise gleich  $\varepsilon_{xx} = \partial u / \partial x$  sein ( $u$  ist die  $x$ -Komponente der Verschiebung einzelner Atome infolge einer Phononenwelle) und  $f(\varphi)$  ist eine  $(V' - V)$  proportionale Größe.  $H^{\text{RP}}$  wird im wesentlichen nicht-magnetische Übergänge zwischen den Rotationsniveaus produzieren; der „direkte Einfluß“ auf die magnetische Relaxation über  $H^{\text{DD}}$  ist jedoch gering.

### Berechnung der magnetischen Übergangs-wahrscheinlichkeiten in 1. Ordnung

Die Charakterisierung eines Zustandes des Hamilton-Operators nullter Ordnung von Gl. (3) ist durch  $|mrp\rangle$  gegeben. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen zwei magnetischen Niveaus  $W_{m \rightarrow m'}$  läßt sich aus  $W_{mrp \rightarrow m'r'p'}$  nach folgender Formel berechnen:

$$W_{m \rightarrow m'} = \sum_{r,p} \sum_{r',p'} P_r \cdot P_{r'} \cdot W_{mrp \rightarrow m'r'p'}. \quad (14)$$

$P_r$  und  $P_{r'}$  sind die Boltzmann-Besetzungszahlen der Zustände  $|r\rangle$  und  $|p\rangle$ . Mit  $W_{m \rightarrow m'}$  ist auch die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  gegeben, falls sich das Gleichgewicht nach einer einzigen Zeitkonstante einstellt. Dies ist immer der Fall, wenn das Spinsystem durch eine Spintemperatur beschrieben werden kann, und man erhält<sup>5</sup>:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \sum_{m,m'} \frac{W_{m \rightarrow m'} (E_m - E_{m'})^2}{\sum_m E_m^2} \quad (15)$$

mit der Nebenbedingung:  $\sum_m E_m = 0$ .

Unter den Voraussetzungen der zeitabhängigen Störungsrechnung erhält man für Gl. (14) in erster Ordnung<sup>5,10</sup>

$$W_{mrp \rightarrow m'r'p'} = \int_{-\infty}^{+\infty} (mrp|H^{\text{DD}} + H^{\text{RP}}|m'r'p') \cdot (m'r'p'|H^{\text{DD}} + H^{\text{RP}}|mrp) \cdot \exp(-i[m'r'p' - mrp]\tau) \cdot d\tau; \quad (16)$$

dabei bedeutet

$$m'r'p' - mrp = (E_{m'r'p'} - E_{mrp})/\hbar.$$

<sup>10</sup> L. I. SCHIFF, Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York 1955.

Da  $H^{\text{DD}}$  nur auf magnetische und Torsionszustände wirkt und  $H^{\text{RP}}$  nur auf Torsionszustände und Phonenzustände, kann man für das erste (oder zweite) Matrixelement in (16) schreiben

$$(mrp|H^{\text{DD}} + H^{\text{RP}}|m'r'p') = (mr|H^{\text{DD}}|m'r')_{p=p'} + (r|H^{\text{RP}}|r'p')_{m=m'}. \quad (17)$$

Zur magnetischen Relaxation trägt das zweite Glied in (17) nicht bei, da  $m = m'$ ; statt dessen verursacht es nicht-magnetische Übergänge zwischen den Rotationsniveaus unter Phononenbeteiligung. Der Phononenindex verschwindet somit für magnetische Übergänge explizit aus Gl. (16)

$$W_{mr \rightarrow m'r'} = \overline{\int_{-\infty}^{+\infty} (mr|H^{\text{DD}}|m'r') (m'r'|H^{\text{DD}}|mr) \cdot \exp(-i[m'r' - mr]\tau) \cdot d\tau}. \quad (18)$$

In Gl. (18) wurde der Integrand über die Zeit gemittelt, da infolge der nicht-magnetischen Übergänge eine statistische zeitliche Modulation der Rotationsniveaus auftritt, die damit eine kleine Lebensdauerverbreitung erhalten. Magnetische Relaxation wird also nur stattfinden, wenn  $m'r'$  im Rahmen dieser Unschärfe gleich  $mr$  ist und die dazugehörigen Matrixelemente von Null verschieden sind. Wie die spätere Rechnung zeigt, ist dies für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Fall im Gegensatz zu dem in der Literatur bereits beschriebenen Rotator<sup>6</sup> zweifacher Symmetrie. Im Anhang wird in einer Rechnung 2. Ordnung bestätigt, daß die Annahme der Lebensdauerverbreiterung zum richtigen Ergebnis führt.

Die statistische Modulation der Rotationsniveaus läßt sich formell beschreiben, indem man für den Energieunterschied der Rotationsniveaus im Exponenten von Gl. (18) setzt:

$$r' - r = r'(t) - r(t) = \bar{r}' - \bar{r} + \Delta_{r',r}(t). \quad (19)$$

Dabei sind  $\bar{r}'$ ,  $\bar{r}$  die Mittelwerte der statistisch schwankenden Energie-Eigenwerte. Wie man sich leicht veranschaulichen kann, liefert die zeitliche Mittelung von

$$\overline{e^{-i(r'(t) - r(t))\tau}} = \overline{e^{-i(\bar{r}' - \bar{r})\tau}} \cdot \overline{e^{-i\Delta_{r',r}(t)\tau}},$$

(die Matrixelemente und  $m'$ ,  $m$  können in (18) als zeitlich unabhängig betrachtet werden) eine typische Korrelationsfunktion, die für  $\tau = 0$  eins ist und mit zunehmendem Betrag von  $\tau$  gegen Null strebt. Der Einfachheit halber machen wir den

Ansatz:

$$\overline{\exp(-i\Delta_{r,r'}(t)\cdot\tau)} = \exp(-|\tau|/\tau_{r',r}). \quad (20)$$

$\tau_{r,r'}$  ist im wesentlichen die Lebensdauer des Zustandes  $|r'\rangle$  oder  $|r\rangle$ . Unter Anwendung von (18) und (20) erhalten wir schließlich aus Gl. (14):

$$W_{m \rightarrow m'} = \sum_{r, r'} P_r(mr | H^{\text{DD}} | m' r') (m' r' | H^{\text{DD}} | mr) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i[m' \tilde{r}' - m \tilde{r}] \tau) \cdot \exp(-|\tau|/\tau_{r',r}) \cdot d\tau. \quad (21)$$

Das Integral in (21) bedeutet die bekannte spektrale Dichte  $J_{r',r}$ , die in diesem Fall bei der Frequenz  $(m' r' - mr)$  zu nehmen ist:

$$J_{r',r}(m' r' - mr) = \frac{\tau_{r',r}}{1 + (m' r' - mr)^2 \cdot \tau_{r',r}^2}. \quad (22)$$

### Berechnung der Matrixelemente von $H_g^{\text{DD}}$

Die verschiedenen Glieder des dipolaren Operators (11) bestehen aus dem Produkt aus einem Spin-Anteil, der nur auf die Spinfunktionen wirkt und einem Gitteranteil  $e^\lambda$  (mit  $\lambda = 0; \pm i2\varphi$ ), der nur auf die Rotatorfunktionen wirkt. Symbolisch kann man schreiben:

$$(mr | I \cdot e^\lambda | m' r') = (m | I | m') \cdot (r | e^\lambda | r'). \quad (23)$$

Spin- und Gitter-Matrixelemente können daher getrennt berechnet werden. Auf Grund der Eigenschaften des direkten Produkts in der Gruppentheorie<sup>7</sup> können nur Matrixelemente mit den folgenden Symmetrieeigenschaften von Null verschieden sein:

$$\begin{array}{lll} (A | E^a | E^b) & (A | E^b | E^a) & (A | A | A) \\ (E^a | E^a | A); & (E^b | E^b | A); & (E^a | A | E^a) \\ (E^b | E^a | E^a) & (E^a | E^b | E^b) & (E^b | A | E^b) \end{array}$$

Hierbei gibt das mittlere Symbol die Symmetriespezies des Operators und die beiden anderen die Spezies für bra und ket an.

In der hier benutzten harmonischen Oszillatoren-Näherung kann man sich die Gittermatrixelemente leicht graphisch veranschaulichen. Das Resultat kann für die beiden niedrigsten Torsionszustände wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} (S_0 | e^{i2\varphi} | S'_0) &= (S'_0 | e^{-i2\varphi} | S_0)^* = d_0 \Gamma_{S,S'}; \\ (S_1 | e^{i2\varphi} | S'_1) &= (S'_1 | e^{-i2\varphi} | S_1)^* = d_1 \Gamma_{S,S'}; \\ (S_0 | e^{i2\varphi} | S'_1) &= (S'_1 | e^{-i2\varphi} | S_0)^* = d_{01} \Gamma_{S,S'}; \end{aligned} \quad (24)$$

dabei bedeutet:

$$\Gamma_{S,S'} = \delta_{S,A} \cdot \delta_{S',E^a} + \delta_{S,E^b} \cdot \delta_{S',A} + \delta_{S,E^a} \cdot \delta_{S',E^b};$$

$S_0, S_1$  bedeutet irgendeine Wellenfunktion nach (7) des nullten oder ersten Torsionszustandes.

$$\begin{aligned} d_0 &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} H_0^2(\varphi) \cdot \cos 2\varphi \cdot d\varphi; \quad d_1 \approx \int_{-\infty}^{+\infty} H_1^2(\varphi) \cos 2\varphi \cdot d\varphi, \\ d_{01} &\approx i \int_{-\infty}^{+\infty} H_0(\varphi) \cdot H_1(\varphi) \cdot \sin 2\varphi \cdot d\varphi; \end{aligned}$$

$H_0$  und  $H_1$  sind die in Gl. (7) eingeführten Wellenfunktionen des Torsionsoszillators, in diesem Fall nur für eine Potentialmulde. Wie man leicht sehen kann, ist  $1 < d_0 < d_1 < 0$ ; für große Barrierenhöhen streben  $d_0, d_1 \rightarrow 1$ ;  $|d_{01}| \ll 1$  und strebt für große Barrieren  $\rightarrow 0$ .

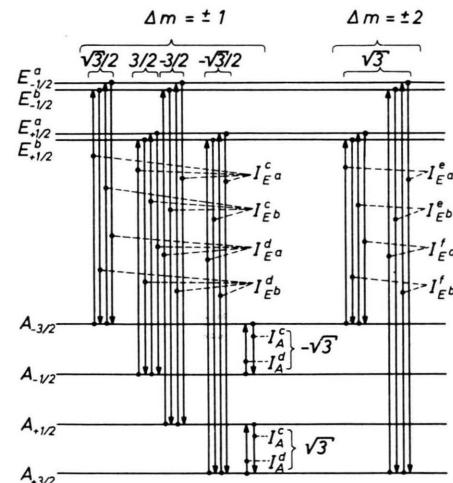


Abb. 4. Spin-Matrixelemente zwischen den Zeeman-Niveaus. Die Pfeile zeigen jeweils vom bra zum ket. Der verbindende Spinoperator und der Wert des zugehörigen Matrixelementes sind rechts und oberhalb der Pfeile angegeben.

Die reinen Spin-Matrixelemente von Gl. (11) zwischen den Zeeman-Zuständen sind in Abb. 4 dargestellt. Es zeigt sich, daß alle Matrixelemente, die nach den Symmetrieregeln erlaubt sind, auch von Null verschieden sind mit Ausnahme von:

$$A_{+1/2} \leftrightarrow A_{-1/2}; \quad E_{+1/2}^a \leftrightarrow E_{-1/2}^b; \quad E_{+1/2}^b \leftrightarrow E_{-1/2}^a.$$

Diese Tatsache hat bei der Diskussion der Ergebnisse einige Bedeutung. Wie eingangs schon erwähnt, liegen in den magnetischen Auswahlregeln für den starren Rotator mit zweizähliger oder dreizähliger Symmetrie hier die systematischen Differenzen.

Ersterer erlaubt keine Übergänge zwischen Triplet und Singulett-System<sup>6</sup>, während für den letzteren gerade diese Übergänge von entscheidender Bedeutung sind. Wie wir später sehen, spielen auch die erlaubten Übergänge innerhalb des Quartettsystems ( $A_{3/2} \leftrightarrow A_{1/2}$ ;  $A_{-3/2} \leftrightarrow A_{-1/2}$ ) für die Relaxation der isolierten CH<sub>3</sub>-Gruppe keine Rolle. (Die in Ref. 6 für die Relaxation angegebenen Matrixelemente ( $r | \cos 2\varphi | r$ ) sind für den dreizähligen Rotator gleich null.) Im Experiment kann natürlich die CH<sub>3</sub>-Gruppe nicht als vollständig magnetisch isoliert betrachtet werden, da auch noch Wechselwirkungen mit den Nachbarprotonen einen gewissen Einfluß besitzen. Unter Einschluß der Nachbarprotonen wird das Zeeman-System wesentlich komplizierter. Bei schwacher Wechselwirkung mit den Nachbarprotonen kann deren Einfluß unter Beibehaltung des Zeeman-Niveau-Schemas für drei Protonen dadurch berücksichtigt werden, daß Übergängen zwischen  $E_{\pm 1/2}^{\text{b,a}} \leftrightarrow E_{\mp 1/2}^{\text{a,b}}$  und  $A_{\pm 1/2} \leftrightarrow A_{\mp 1/2}$  nicht mehr als verboten gelten.

Die in Gl. (21) benötigten kombinierten Matrixelemente von  $H^{\text{DD}}$  sind mit Hilfe von Gl. (24) und Abb. 4 berechnet und in Tab. 2 für den nullten Torsionszustand aufgeführt. Die kombinierten Zustände sind entsprechend Abb. 2 nach Energien geordnet. Die Matrixelemente für höhere Zustände lassen sich in gleicher Weise bestimmen, werden jedoch für die Tieftemperaturnäherung nicht benötigt.

### Abschätzung von $\tau_{r,r'}$ aus den nichtmagnetischen Übergangswahrscheinlichkeiten

Zur Bestimmung von  $\tau_{r,r'}$  in Gl. (21) und (22) gehen wir von folgendem Modell aus. Die Lebensdauer  $\tau_r$  eines Zustandes  $|r\rangle$  ist in der Tieftemperaturnäherung durch die Anzahl der Übergänge in und aus diesem Zustand gegeben:

$$1/\tau_r = \sum_{r'} P_r W_{r \rightarrow r'} + P_{r'} W_{r' \rightarrow r}. \quad (25)$$

Über die Unschärferelation kann dem Niveau  $r$  eine gewisse Breite zugeordnet werden. Für den Zustand  $|r'\rangle$  läßt sich in der gleichen Weise ein  $\tau_{r'}$  bestimmen. Unter der Annahme, daß die Lebensdauerprozesse der Niveaus  $r$  und  $r'$  unkorreliert sind, gilt

$$\frac{1}{\tau_{r',r}} \approx \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{r'}} \approx \frac{1}{\tau_r} \approx \frac{1}{\tau_{r'}}. \quad (26)$$

Eine quantitative Fassung soll hier nicht versucht werden, da später  $W_{r \rightarrow r'}$  sowieso nur grob abgeschätzt wird; denn es interessiert in erster Linie die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_{r,r'}$ , und der absolute Wert kann rückwirkend aus dem Experiment bestimmt werden.

$W_{r \rightarrow r'}$  in Gl. (25) ist die nicht-magnetische Übergangswahrscheinlichkeit, die durch  $H^{\text{RP}}$  zwischen den Rotatorzuständen verursacht wird. Sie findet in erster Ordnung statt. Für den direkten Prozeß<sup>5,11</sup>, in welchem ein Phonon absorbiert (emittiert) wird,

Tab. 2. Matrixelemente von  $H_g^{\text{DD}}$  im nullten Torsionsniveau.

$H_g^{\text{DD}}$	$A_{+3/2} \cdot A_0$	$A_{+1/2} \cdot A_0$	$A_{-1/2} \cdot A_0$	$A_{-3/2} \cdot A_0$	$E_{+1/2}^{\text{a}} \cdot E_0^{\text{b}}$	$E_{+1/2}^{\text{b}} \cdot E_0^{\text{a}}$	$E_{-1/2}^{\text{a}} \cdot E_0^{\text{b}}$	$E_{-1/2}^{\text{b}} \cdot E_0^{\text{a}}$
$\langle A_{+3/2} \cdot A_0$	0	$\sqrt{3} \cdot k_1^*$	$\sqrt{3} \cdot k_6$	0	$-\sqrt{3}/2 \cdot k_3^* \cdot d_0$	$-\sqrt{3}/2 \cdot k_3^* \cdot d_0$	$\sqrt{3} \cdot k_4^* \cdot d_0$	$\sqrt{3} \cdot k_5^* \cdot d_0$
$A_{+1/2} \cdot A_0$	$\sqrt{3} \cdot k_1$	0	0	$\sqrt{3} \cdot k_6$	0	0	$-\sqrt{3}/2 \cdot k_2^* \cdot d_0$	$-\sqrt{3}/2 \cdot k_3^* \cdot d_0$
$A_{-1/2} \cdot A_0$	$\sqrt{3} \cdot k_6$	0	0	$-\sqrt{3} \cdot k_1^*$	$3/2 \cdot k_3 \cdot d_0$	$3/2 \cdot k_2 \cdot d_0$	0	0
$A_{-3/2} \cdot A_0$	0	$\sqrt{3} \cdot k_6$	$-\sqrt{3} \cdot k_1$	0	$\sqrt{3} \cdot k_5 \cdot d_0$	$\sqrt{3} \cdot k_4 \cdot d_0$	$\sqrt{3}/2 \cdot k_3 \cdot d_0$	$\sqrt{3}/2 \cdot k_2 \cdot d_0$
$E_{+1/2}^{\text{a}} \cdot E_0^{\text{b}}$	$-\sqrt{3}/2 \cdot k_2 \cdot d_0$	0	$3/2 \cdot k_3^* \cdot d_0$	$\sqrt{3} \cdot k_5^* \cdot d_0$	0	0	0	0
$E_{+1/2}^{\text{b}} \cdot E_0^{\text{a}}$	$-\sqrt{3}/2 \cdot k_3 \cdot d_0$	0	$3/2 \cdot k_2^* \cdot d_0$	$\sqrt{3} \cdot k_4^* \cdot d_0$	0	0	0	0
$E_{-1/2}^{\text{a}} \cdot E_0^{\text{b}}$	$\sqrt{3} \cdot k_4 \cdot d_0$	$-\sqrt{3}/2 \cdot k_2 \cdot d_0$	0	$\sqrt{3} \cdot k_3^* \cdot d_0$	0	0	0	0
$E_{-1/2}^{\text{b}} \cdot E_0^{\text{a}}$	$\sqrt{3} \cdot k_5 \cdot d_0$	$-\sqrt{3}/2 \cdot k_3 \cdot d_0$	0	$\sqrt{3} \cdot k_2^* \cdot d_0$	0	0	0	0

<sup>11</sup> P. L. SCOTT u. C. D. JEFFRIES, Phys. Rev. **127**, 32 [1962].

um einen behinderten Rotator von einem niedrigen (hohen) Zustand in einen höheren (niedrigeren) zu überführen, können wir mit Hilfe von (14) und (17) beschreiben:

$$W_{r \rightarrow r'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{p, p'} P_p |(r p | H^{\text{RP}} | r' p')|^2 \cdot \delta(r p - r' p'). \quad (27)$$

Die  $\delta$ -Funktion garantiert den Energiesatz. Durch die spezielle Wahl von  $H^{\text{RP}}$  in (13) wird nur der direkte Prozeß berücksichtigt, der im wesentlichen vorherrschen dürfte. Da das Phononenspektrum als Kontinuum angesehen werden kann, darf die Summierung über  $p'$  durch die Multiplikation mit der Zustandsdichte  $\varrho(E)$  ersetzt werden. Wegen der Energieerhaltung ist  $E = (r' - r)$ . Anstatt der Summierung über  $p$  ist es zweckmäßig, den in Gl. (9) eingeführten kollektiven Zustand zur Beschreibung der mittleren Phonenzahl im thermischen Gleichgewicht  $\bar{p}_0$  zu verwenden.

Unter Berücksichtigung von (13) und der Tatsache, daß  $\epsilon$  nur auf Phonenzustände und  $f(\varphi)$  nur auf Rotationszustände wirkt, geht (27) für die Emission eines Phonons<sup>11</sup> über in:

$$W_{r \rightarrow r'} = (2\pi/\hbar) \varrho(E) |(\bar{p}_0(E) | \epsilon | \bar{p}_0(E) + 1)|^2 \cdot |(r | f(\varphi) | r')|^2. \quad (28)$$

Das Quadrat des Phononenmatrixelements ist<sup>5</sup>  $E[\bar{p}_0(E) + 1]/2Mv^2$ ; ( $M$  = Masse des Kristalls,  $v$  = Schallgeschwindigkeit im Kristall). Für  $\varrho(E)$  nimmt man einfacheitshalber eine Debye-Verteilung an, da  $E$  normalerweise wesentlich unter der Grenzfrequenz liegt.

$$\varrho(E) = 3VE^2/2\pi^2\hbar^3v^3; \quad (29)$$

wobei  $V$  das Volumen des Kristalls ist.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten unter Emission bzw. Absorption eines Phonons sind somit:

$$W_{r' \rightarrow r} = K[\bar{p}_0(E) + 1]; \quad \text{Emission,} \quad (30)$$

$$W_{r \rightarrow r'} = K\bar{p}_0(E); \quad \text{Absorption,} \quad (31)$$

$$\text{mit } K = \frac{3 |(r' | f(\varphi) | r)|^2 VE^3}{2\pi\hbar^4v^5M}. \quad (32)$$

Eine qualitative Diskussion der Rotationsmatrixelemente von  $f(\varphi)$  zeigt, daß bis auf eine Konstante im wesentlichen die Auswahlregeln  $\varphi_{mn}$  des Torsionsoszillators ( $\Delta r = \pm 1$ ) von Bedeutung sind. Bei tiefen Temperaturen spielen ohnehin nur die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen dem nied-

rigsten und ersten Torsionsniveau eine Rolle. Übergänge innerhalb des nullten Torsionsniveaus zwischen  $A_0$ ;  $A_0^a$ ;  $E_0^b$  sind nur bei sehr tiefen Temperaturen ( $\hbar\Delta_0/kT < 1$ ) wichtig, da sie wegen der  $E^3$ -Abhängigkeit von (32) sehr stark unterdrückt sind; sie spielen deshalb in dem untersuchten Temperaturbereich noch keine wesentliche Rolle.

Die in Gl. (25) und (26) eingeführten Korrelationszeiten für den niedrigsten Torsionszustand können in dieser mehr qualitativen Betrachtung als gleich angenommen werden und werden gleich  $\tau_0$  gesetzt. In der Tieftemperaturnäherung erhält man schließlich mit Hilfe von Gl. (9), (25), (30) und (31):

$$1/\tau_0 = \frac{2}{3} K \exp(-E_{10}/kT). \quad (33)$$

Eine Abschätzung der Konstanten  $K$  unter den nachstehenden Voraussetzungen ergibt einen im Rahmen der Messungen recht vernünftigen Wert von  $K = 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Dabei wurde die Dichte  $1 \text{ g/cm}^3$ ;  $v = 7 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ ;  $E_{10} = 7 \cdot 10^{-15} \text{ erg} = 0,1 \text{ kcal/mol}$  und  $(0 | f(\varphi) | 1) = 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ erg}$  gesetzt. Zur Bestimmung von  $(0 | f(\varphi) | 1)$  wurde angenommen, daß eine Verschiebung um  $0,2 \text{ \AA}$  zwischen einem Proton der  $\text{CH}_3$ -Gruppe und einem benachbarten Molekül infolge einer Phononenwelle eine Modulation der Barriere  $50^\circ$  vom Minimum entfernt um  $\pm 0,01 \text{ kcal/mol}$  hervorruft. Das wichtigste Ergebnis von (33) ist das Auftreten von  $E_{10}$  als scheinbare Aktivierungsenergie.

## Diskussion

Die magnetischen Übergangswahrscheinlichkeiten in Gl. (21) können in der Tieftemperaturnäherung explizit unter Benutzung von Gl. (33) und Tab. 2 angegeben werden. Allgemein ergibt sich, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{E^a \leftrightarrow E^b} = 0$  sind, da die zugehörigen Matrixelemente verschwinden. Übergänge  $W_{A \leftrightarrow A}$  spielen ebenfalls keine Rolle, da für sie keine statistische Modulation stattfindet. Dies steht in Übereinstimmung mit dem klassischen Verhalten, da die nicht verschwindenden  $A, A$ -Matrixelemente immer zu Gliedern des dipolaren Operators gehören, die  $\varphi$  nicht enthalten. Übergänge zu höheren Torsionszuständen sind wegen der hohen Torsionsfrequenz zu vernachlässigen.

Wegen der Tieftemperaturnäherung können in Gl. (21)  $P_{A_0} \approx P_{E_0^a} \approx P_{E_0^b} \approx \frac{1}{3}$  und alle anderen  $P_r \approx 0$  gesetzt werden. Bei vorgegebenem  $m, m'$  ist nach dem Pauli-Prinzip auch  $r, r'$  bestimmt. Die

Summe  $\sum_{r,r'}$  besteht jeweils nur aus einem Element.  
So ist beispielsweise:

$$\begin{aligned} W_{A_{3/2} \rightarrow E_{1/2}^a} &= \frac{1}{3} (A_{3/2} \cdot A_0) H^{\text{DD}} |E_{1/2}^a \cdot E_0^b| (E_{1/2}^a \cdot E_0^b) \\ &\cdot |H^{\text{DD}}| A_{3/2} \cdot A_0 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \{-i[E_{1/2}^a \cdot E_0^b - A_{3/2} A_0] \tau\} \\ &\cdot \exp \{-|\tau|/\tau_0\} d\tau \quad (34) \\ &= \frac{1}{4} d_0^2 |k_2|^2 J_{A_0, E_0^b}(-A_0 - \omega_0); \end{aligned}$$

$k_2$  bis  $k_5$  sind in Gl. (12) definiert,  $d_0$  in Gl. (24).

$$J_{A_0, E_0^b}(\omega) \approx J(\omega) \approx J(-\omega) = \tau_0/(1 + \omega^2 \tau_0^2). \quad (35)$$

Die übrigen magnetischen Übergangswahrscheinlichkeiten werden in der gleichen Weise wie Gl. (34) erhalten. Solange  $\hbar A_0/kT \ll 1$ , ist wegen (35)  $W_{m \rightarrow m'} = W_{m' \rightarrow m}$  und die Pfeile können in beiden Richtungen gezeichnet werden. Als Resultat erhalten wir folgende magnetische Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$\begin{aligned} \frac{W_{A_{3/2} \leftrightarrow E_{1/2}^a}}{|k_2|^2} &= \frac{W_{A_{3/2} \leftrightarrow E_{-1/2}^b}}{|k_3|^2} = \frac{W_{A_{1/2} \leftrightarrow E_{-1/2}^a}}{3|k_2|^2} \\ &= \frac{W_{A_{1/2} \leftrightarrow E_{-1/2}^b}}{3|k_3|^2} = \frac{d_0^2}{4} J(A_0 + \omega_0); \\ \frac{W_{A_{-3/2} \leftrightarrow E_{-1/2}^a}}{|k_3|^2} &= \frac{W_{A_{-3/2} \leftrightarrow E_{1/2}^b}}{|k_2|^2} = \frac{W_{A_{-1/2} \leftrightarrow E_{1/2}^a}}{3|k_3|^2} \quad (36) \\ &= \frac{W_{A_{-1/2} \leftrightarrow E_{1/2}^b}}{3|k_2|^2} = \frac{d_0^2}{4} J(A_0 - \omega_0); \\ \frac{W_{A_{3/2} \leftrightarrow E_{-1/2}^a}}{|k_4|^2} &= \frac{W_{A_{3/2} \leftrightarrow E_{1/2}^b}}{|k_5|^2} = d_0^2 J(A_0 + 2\omega_0); \\ \frac{W_{A_{-3/2} \leftrightarrow E_{1/2}^a}}{|k_5|^2} &= \frac{W_{A_{-3/2} \leftrightarrow E_{1/2}^b}}{|k_4|^2} = d_0^2 J(A_0 - 2\omega_0). \end{aligned}$$

Aus Gl. (36) und (15) ergibt sich die longitudinale Relaxationszeit.

In der weiteren Diskussion sollen die wesentlichen Unterschiede zum klassischen Verhalten herausgestellt und ein qualitativer Vergleich mit den vorliegenden Experimenten angestellt werden. Folgende Punkte fallen dabei ins Auge:

i) Bei gleicher Korrelationszeit  $\tau$  ist die Relaxation weniger wirksam, einmal wegen  $d_0^2$  in Gl. (36), welches kleiner als 1 ist, zum anderen wegen des Auftretens der Tunnelfrequenz  $A_0$  in der Spektralfunktion. Es ist dabei bemerkenswert, daß bei allen Übergängen die Frequenzen  $(A_0 \pm \omega_0)$  und  $(A_0 \pm 2\omega_0)$  auftreten und nicht  $\omega_0$ ;  $2\omega_0$  allein. Auf der Hochtemperaturseite des durch Gl. (34) gegebenen Maximums bleibt die Relaxation unab-

hängig von  $A_0$  (und wie im klassischen Fall auch von  $\omega_0$ ). Allerdings ist die Tieftemperaturnäherung, die für (36) vorausgesetzt wurde, meistens nicht mehr bis in diesen Bereich hinein gültig. Auf der Tieftemperaturseite des Maximums ändert sich wenig im Vergleich zum klassischen Verhalten, so lange  $A_0 \ll \omega_0$  ist; dies ist jedoch nur bei höheren Barrieren (größer als etwa 1 kcal/mol) der Fall.  $W_{m \rightarrow m'}$  ist dann proportional  $1/\omega_0^2$ . Wesentliche Unterschiede treten dagegen auf für  $A_0 \gg \omega_0$ . Das Maximum liegt dann niedriger, und der gesamte Ast auf der Tieftemperaturseite ist in Richtung nach schwächerer Relaxation hin verschoben; der „Relaxationswirksamkeitsfaktor“ wird wesentlich kleiner als 1. Nach Gl. (34) und (35) wird auch der Tieftemperaturast unabhängig von  $\omega_0$ .

Diese Frequenzunabhängigkeit wurde im Experiment nicht beobachtet<sup>3,4</sup>. Dabei bleibt aber zu beachten, daß sich isolierte Methylgruppen im organischen Kristall nur schwer realisieren lassen. Die Einbeziehung zwischenmolekularer Wechselwirkungen ändert das Zeeman-System, und insbesondere werden Übergänge zwischen  $E_{\pm 1/2}^a \leftrightarrow E_{\mp 1/2}^b$  erlaubt (vgl. dazu den vorletzten Abschnitt). Für diese Übergänge tritt in Gl. (34) nur die Frequenz  $\omega_0$  auf. Sie zeigen bis auf einen durch die geringere dipolare Wechselwirkung zwischen Methylprotonen und Nachbarprotonen bedingten festen Faktor auf der Tieftemperaturseite keine verminderte Relaxationswirksamkeit, und  $W_{m \rightarrow m'}$  bleibt proportional  $1/\omega_0^2$ . Die bisherigen Experimente scheinen dieses Verhalten zu bestätigen. Es sind weitere Versuche zur direkten Verifikation dieses Verhaltens in Vorbereitung. Im Bereich  $\omega_0 \approx A_0$  sollte der Tieftemperaturast nicht proportional  $1/\omega_0^2$  sein; dies wurde ebenfalls experimentell bestätigt.

ii) Auffällig sind die verschiedenen Aktivierungsenergien bei tiefen und hohen Temperaturen. Nach Gl. (33) ist für die Tieftemperaturnäherung die Aktivierungsenergie durch den Abstand zwischen dem nullten und ersten Torsionsniveau  $E_{10}$  gegeben. Für sehr tiefe Temperaturen sollte schließlich die Tunnelaufspaltung als Aktivierungsenergie fungieren. In dem untersuchten Temperaturbereich ist letzteres schwer zu verifizieren. Außerdem können bei den dann sehr langen Relaxationszeiten sehr leicht andere Relaxationsmechanismen das Verhalten bestimmen.

Verläßt man den Bereich, in welchem die Tieftemperaturnäherung gültig ist nach höheren Tem-

peraturen hin, dann finden auch nicht-magnetische Übergänge zwischen höheren Rotationsniveaus mit entsprechend höheren Aktivierungsenergien statt. Im Bereich der oberen Barriere liegen die Energieniveaus dichter und der Charakter der Rotationszustände ändert sich von Torsion auf reine Rotation. Als Folge davon treten Matrixelemente zwischen allen möglichen Nachbarzuständen auf, die in der Oszillatormärkung verboten waren. Für höhere Temperaturen findet man aus diesen Gründen etwa die Barrierenhöhe als Aktivierungsenergie. Eine Berechnung der Relaxationswirksamkeit dürfte in diesem Bereich recht schwierig werden und soll hier nicht versucht werden.

iii) Als weiterer interessanter Punkt ist das Auftreten von zwei Relaxationsmaxima bei niedrigen Barrieren anzusehen. Wie in i) erläutert wurde, sollte dabei unter der Voraussetzung  $\Lambda_0 \gg \omega_0$  das Maximum auf der Tieftemperaturseite bei  $\tau \approx 1/\omega_0$  liegen und auf der Hochtemperaturseite bei  $\tau \approx 1/\Lambda_0$ . Durch Variation von  $\omega_0$  wird sich also nur das tieftemperaturseitige Maximum verändern. Dieses Verhalten wurde bei den in Ref.<sup>4</sup> vorliegenden experimentellen Daten beobachtet. Ein Ausdruck von der Form

$$1/T_1 \approx c_1 \tau / (1 + \omega_0^2 \tau^2) + c_2 \tau / (1 + \Lambda_0^2 \tau^2)$$

wird in diesen Fällen das experimentelle Verhalten in groben Zügen beschreiben; wobei  $\tau$  nach Abschnitt ii) einen ähnlichen Verlauf wie in Ref.<sup>4</sup>, Abb. 6 haben dürfte.

Im Prinzip können natürlich noch weitere Maxima in der Temperaturabhängigkeit der Relaxation auftreten, falls der Kristall mehrere nicht-äquivalente Methylgruppen enthält. Derartige Meßergebnisse wurden von anderen Autoren an Polymethylbenzolen erhalten<sup>12</sup>. Da jedoch bereits kleine Änderungen in der Barrierenhöhe große Änderungen der Tunnelfrequenz  $\Lambda_0$  hervorrufen, können solche Maxima auch leicht verschmiert werden. In den in Ref.<sup>4</sup>

vorliegenden Daten wurden nur zwei Maxima beobachtet; die untersuchten Moleküle mit Ausnahme von Xylol enthielten nur eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe.

Mit dem Ergebnis der Rechnung und der Diskussion dieses Abschnitts können die experimentellen Daten erklärt werden. Bei hohen Potentialbarrieren wird wieder das klassische Verhalten erreicht, da die nicht-magnetischen Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen dem nullten und ersten Torsionsniveau sehr klein werden, so daß sofort die ganze Barrierenhöhe als Aktivierungsenergie auftritt. Eine verringerte Relaxationswirksamkeit ist hier nicht vorhanden, da  $d_0^2 \approx 1$  und  $\Lambda_0 \ll \omega_0$  wird.

Herrn Prof. Dr. W. MÜLLER-WARMUTH möchte ich für wertvolle Verbesserungsvorschläge und die kritische Durchsicht des Manuskripts danken.

## Anhang

### Berechnung von $W_{m \rightarrow m'}$ in 2. Ordnung

In Abschnitt 2, insbesondere in Gl. (18) bis (20), wurde angenommen, daß die Rotationsniveaus infolge der nicht-magnetischen Übergänge verbreitert sind und deshalb in 1. Ordnung noch magnetische Übergänge stattfinden. Läßt man diese Annahme fallen, und nimmt die nicht-magnetischen Übergänge sofort mit in die Rechnung auf, so verschwindet  $W_{m \rightarrow m'}$  in 1. Ordnung. Eine Rechnung 2. Ordnung sollte in diesem Fall im wesentlichen das gleiche Ergebnis bringen; nur mit einer genaueren Beschreibung der nicht-magnetischen Übergänge.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit in 2. Ordnung kann man schreiben<sup>10, 6</sup>:

$$W_{m \rightarrow m'} = 1/t \sum_{r, p} \sum_{r', p'} P_r P_{p'} |a_{m' r' p'}^{(2)}(t)|^2. \quad (37)$$

Dabei ist  $a_{m' r' p'}^{(2)}(t)$  der Koeffizient des Zustandes  $|m' r' p'\rangle$  zur Zeit  $t$ , falls das System zur Zeit 0 im Zustand  $|mrp\rangle$  war.

$$a_{m' r' p'}^{(2)}(t) = \sum_{m'' r'' p''} \frac{(m' r' p' | H^{\text{DD}} + H^{\text{RP}} | m'' r'' p'') (m'' r'' p'' | H^{\text{DD}} + H^{\text{RP}} | m' r' p')} {m'' r'' p'' - m' r' p'} \cdot \left( \frac{e^{i(m' r' p' - m' r' p')t/\hbar} - 1}{m' r' p' - m' r' p'} - \frac{e^{i(m' r' p' - m'' r'' p'')t/\hbar} - 1}{m' r' p' - m'' r'' p''} \right). \quad (38)$$

<sup>12</sup> P. S. ALLEN u. A. COWKING, J. Chem. Phys. **49**, 789 [1968].

Unter Anwendung von Gl. (17) sieht man, daß diejenigen Produkte in (38), die  $H^{\text{DD}}$  und  $H^{\text{RP}}$  zweimal enthalten, keine magnetische Relaxation verursachen; ersteres weil es keine Zustände gleicher Energie verbindet und letzteres wirkt nicht auf magnetische Zustände. Das Produkt  $(H^{\text{DD}}) \cdot (H^{\text{RP}})$  ist nur von Null verschieden, wenn  $m'' = m$  und  $p'' = p'$  ist und  $(H^{\text{RP}}) \cdot (H^{\text{DD}})$  wenn  $m'' = m'$

---


$$W_{m \rightarrow m'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{r, p, r'} P_r \cdot P_p \left| \sum_{r''} \frac{(r' p' | H^{\text{RP}} | r'' p) (m' r'' | H^{\text{DD}} | m r)}{m' r'' - m r} \right. \\ \left. - \sum_{r''} \frac{(m' r' | H^{\text{DD}} | m r'') (r'' p' | H^{\text{RP}} | r p)}{m' r' - m r''} \right|^2 \cdot \varrho(E) \delta(m' r' p' - m r p). \quad (39)$$


---

Diese Beziehungen gelten sinngemäß auch für einen behinderten Rotator mit zweizähliger Symmetrie<sup>6</sup>. Wegen der verschiedenen Matrixelemente sind die Verhältnisse bei dreizähliger Symmetrie jedoch komplizierter. Die dominierenden Glieder in der ersten Summe über  $r''$  sind die, in denen  $r$  zum gleichen Torsionszustand gehört wie  $r''$ , für die zweite Summe muß  $r'$  zum gleichen Torsionszustand wie  $r''$  gehören, da  $E_{10}/\hbar \gg \omega_0, \Lambda_0, \Lambda_1$  ist.

Da wegen des Pauli-Prinzips zu einem vorgegebenen  $m$  oder  $m'$  nur ein  $r$  oder  $r'$  in einem Torsionszustand gehört, werden die möglichen Summanden

---


$$W_{A_{3/2} \rightarrow E_{1/2}^a} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_p P_{A_0} P_p \left| \frac{(E_{1/2}^a E_0^b | H^{\text{DD}} | A_{3/2} A_0) (E_1^b p' | H^{\text{RP}} | E_1^b p)}{E_{1/2}^a E_0^b - A_{3/2} A_0} \right. \\ \left. - \frac{(E_{1/2}^a E_1^b | H^{\text{DD}} | A_{3/2} A_1) (A_1 p' | H^{\text{RP}} | A_0 p)}{E_{1/2}^a E_1^b - A_{3/2} A_1} \right|^2 \varrho(E) \\ + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_p P_{A_1} P_p \left[ \frac{(E_{1/2}^a E_1^b | H^{\text{DD}} | A_{3/2} A_1) (E_0^b p' | H^{\text{RP}} | E_1^b p)}{E_{1/2}^a E_1^b - A_{3/2} A_1} \right. \\ \left. - \frac{(E_{1/2}^a E_0^b | H^{\text{DD}} | A_{3/2} A_0) (A_0 p' | H^{\text{RP}} | A_1 p)}{E_{1/2}^a E_0^b - A_{3/2} A_0} \right|^2 \varrho(E) \\ + \left| \frac{(E_{1/2}^a E_1^b | H^{\text{DD}} | A_{3/2} A_1) (E_2^b p' | H^{\text{RP}} | E_1^b p)}{E_{1/2}^a E_1^b - A_{3/2} A_1} \right. \\ \left. - \frac{(E_{1/2}^a E_2^b | H^{\text{DD}} | A_{3/2} A_2) (A_2 p' | H^{\text{RP}} | A_1 p)}{E_{1/2}^a E_2^b - A_{3/2} A_2} \right|^2 \varrho(E) \right]. \quad (40)$$


---

Der wesentliche Unterschied in den einzelnen Gliedern besteht, abgesehen von der Besetzungszahl  $P_r$  in der Größe der Nenner. Sie enthalten die Frequenzen  $\Lambda_0 + \omega_0; -\Lambda_1 + \omega_0; \Lambda_2 + \omega_0$ . In dem für Quanteneffekte interessanten Bereich ist  $\Lambda_0$  von der gleichen Größenordnung wie  $\omega_0$  oder größer. Da  $\Lambda_2 \gg \Lambda_1 \gg \Lambda_0$  ist, können die Glieder mit  $\Lambda_1$  und

und  $p'' = p$  ist. Für beide Produkte kann das zweite Exponentialglied in Gl. (38) vernachlässigt werden, da dessen Nenner für keinen der Übergänge verschwindet für die Energiekonservierung besteht  $(m' r' p' - m r p = 0)$ .

Ersetzt man noch die Summierung über  $p'$  wegen des quasi-kontinuierlichen Phononenspektrums wie in Gl. (28) durch  $\varrho(E)$ , so geht Gl. (37) über in:

in Gl. (39) weiter eingeschränkt. Berücksichtigt man schließlich noch die Auswahlregeln für  $H^{\text{RP}}$ , die hier der Einfachheit halber die des Torsionsoszillators sein sollen ( $A_0 \leftrightarrow A_1; E_0^a \leftrightarrow E_1^a; \dots$ ) so bleiben von den Summen über  $r'$  und  $r''$  in Gl. (39) bei vorgegebenem  $r$  jeweils nur noch zwei Glieder übrig.

Als Beispiel sei wie in Gl. (34)  $W_{A_{3/2} \rightarrow E_{1/2}^a}$  berechnet. Es werden nur die beiden ersten Glieder der Summe über  $r$  hingeschrieben; die anderen sind wegen der Tieftemperaturnäherung zu vernachlässigen.

$\Lambda_2$  vernachlässigt werden. Wir erhalten dann:

$$W_{A_{3/2} \rightarrow E_{1/2}^a} \approx \frac{|(E_{1/2}^a E_0^b | H^{\text{DD}} | A_{3/2} A_0)|^2}{(\Lambda_0 + \omega_0)^2} \\ \cdot (P_{A_0} W_{E_0^b \rightarrow E_1^b + p A_1} + P_{A_1} W_{A_1 \rightarrow A_0}), \quad (41)$$

da nach Gl. (27) beispielsweise:

$$W_{E_0^b \rightarrow E_1^b} = (2\pi/\hbar) \sum_p P_p |(E_1^b p' | H^{\text{RP}} | E_0^b p)|^2 \varrho(E)$$

ist. Der kleine Energieunterschied zwischen  $E_{10}$  und  $E_{10} + \omega_0$  wurde dabei vernachlässigt.

Dieses Ergebnis entspricht dem in 1. Ordnung von Gl. (34) wenn man dort  $(A_0 + \omega_0)^2 \tau_0^2 \gg 1$  setzt. Der Tieftemperaturast wird also korrekt wiedergegeben, während die Ausmittelung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei kurzen Korrelationszeiten wegen der Voraussetzungen für die Störungsrechnung 2. Ordnung nicht enthalten ist. Andererseits gilt oft auch Gl. (35) wegen der Tieftemperaturnäherung nicht mehr in der Nähe des Maximums. Berücksichtigt man auch andere Auswahlregeln von

$H^{\text{RP}}$  als die des Torsionsoszillators, so ändert sich das Tieftemperaturergebnis nicht wesentlich.

Entsprechend Gl. (41) können alle anderen  $W_{m \rightarrow m'}$  berechnet werden. Dabei zeigt sich, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{A \rightarrow A}$  gleich Null sind, da sich die Differenz in Formel (39) gerade aufhebt. In der klassischen Rechnung kam dies durch die Unabhängigkeit der entsprechenden dipolaren Glie-der von  $\varphi$  zum Ausdruck, und in der Störungsrechnung 1. Ordnung war  $\Delta_{A_0, A_0}(t) = 0$ . Die übrigen  $W_{m \rightarrow m'}$  entsprechen wie Gl. (41) dem Resultat der Störungsrechnung 1. Ordnung. Damit werden die dort gemachten Annahmen zusätzlich gerechtfertigt.

## Paramagnetische Elektronenresonanz (EPR) des Europiums in Cadmiumfluorid ( $\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ ), weitere Untersuchungen

D. GEIST, E. GERSTENHAUER und G. RACKEBRANDT

Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Clausthal

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1589—1603 [1971]; eingegangen am 24. Mai 1971)

*Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of Europium in Cadmium-Fluoride ( $\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ ), Further Details*

This paper describes EPR measurements within the system  $\text{CdF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  between 77 K and 300 K at 9 GHz and 35 GHz for  $B \parallel [001]$ . The measurements enable a test of the formerly determined EPR parameters by the strict numerical solution of the eigenvalue problem including the hyperfine terms. In particular “forbidden” transitions ( $\Delta M=2$ ) also occur in a strict cubic crystalline field. An interpretation of the superhyperfine structure at 9 GHz and 35 GHz is compatible with the constants  $T_{||}=6.26$  MHz and  $T_{\perp}=-6.04$  MHz of the interaction with the F ions of the 1st shell.

### Einleitung

Das System  $\text{CdF}_2 : \text{Eu}$  zeigt ein linienreiches Elektronenresonanz(EPR)-Spektrum. Europium wird als  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion in einem  $8S_{7/2}$ -Zustand anstelle von  $\text{Cd}^{2+}$  im Gitter (Raumgruppe  $O_h^5$ ) eingebaut<sup>1</sup>. Es befindet sich in einem kubischen Kristallfeld mit 8facher Koordination. Das EPR-Spektrum des  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{CdF}_2$  kann durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben werden:

$$\begin{aligned} H &= g \mu_B \mathbf{B} \mathbf{S} + V + A \mathbf{S} \mathbf{I} - g_N \mu_B \mathbf{B} \mathbf{I} + H_F \\ &= (\text{I}) + (\text{II}) + (\text{III}) - (\text{IV}) + (\text{V}); \end{aligned} \quad (1)$$

$\mu_B$  Bohr-Magneton,  $B$  äußeres Magnetfeld, Elektronenspinquantenzahl  $S = 7/2$ ; für die beiden (fast gleich häufigen) Isotope  $^{151}\text{Eu}$  (47,77%) und  $^{153}\text{Eu}$  (52,23%) ist die Kernspinquantenzahl  $I = 5/2$  und im Kernzeemanterm (IV)

$$g_N(^{151}\text{Eu}) = 7,554 \cdot 10^{-4} \quad \text{bzw.}$$

$$g_N(^{153}\text{Eu}) = 3,331 \cdot 10^{-4} \quad \text{mit} \quad g_N = \frac{\mu}{\mu_B I}$$

wegen des unterschiedlichen<sup>2</sup> Kernmoments  $\mu$ .

Die Konstanten  $g$  im Zeeman-Term (I),  $b_4$  und  $b_6$  im Kristallfeldterm (II),  $A$  ( $^{151}\text{Eu}$ ) und  $A$  ( $^{153}\text{Eu}$ ) im Hyperfeinwechselwirkungsterm (III) finden sich in 1. Term (V) wird in Abschnitt I b erläutert.

<sup>1</sup> H. J. GLÄSER u. D. GEIST, Z. Naturforsch. **23a**, 1980 [1968]; **20a**, 842 [1965]; **21a**, 1718 [1966].

<sup>2</sup> L. EVANS, P. G. H. SANDARS u. G. K. WOODGATE, Proc. Roy. Soc. London **A289**, 114 [1966].