

Bewegungen der CH₃-Gruppen in Methyl-Naphtalin-Kristallen

III. Protonenspin-Relaxation bei tiefen Temperaturen

J. U. VON SCHÜTZ *, W. GÜTTLER und H. C. WOLF

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, Teilinstitut 3

Rotation of CH₃ Groups in Methyl Naphthalene Crystals at low Temperatures

Z. Naturforsch. 28a, 69—76 [1973]; eingegangen am 19. November 1972)

In continuation of earlier works (temperature range 400 — 77 K) the temperature and frequency dependencies of the longitudinal relaxation time T_1 in different methyl naphthalene crystals were measured down to 4,2 K at 22 and 56 MHz. The observation of two minima in some cases below 50 K could be attributed quantitatively to the weakly hindered β -CH₃ groups ($E_A < 0,8$ kcal/mole) by comparison of the results of similar methyl naphthalenes. The low relaxation rate in the minima is due to tunneling effects of the methyl groups. The splitting of the lowest torsional niveau could be roughly determined.

I. Einleitung

Über Messungen der Protonenspin-Relaxationszeiten T_1 an Methyl-Naphtalin-Kristallen im Temperaturbereich von 77 bis 400 K wurde in zwei vorangegangenen Arbeiten^{1, 2} ausführlich berichtet. Dabei konnte folgendes gezeigt werden:

- a) Die Relaxation in diesen Festkörpern erfolgt praktisch ausschließlich durch die CH₃-Gruppen-Bewegung.
- b) Bei stärker behinderten CH₃-Gruppen ($E_A > 2$ kcal/mol) treten T_1 -Minima auf, die nach der klassischen Theorie auch in ihren Absolutwerten quantitativ beschreibbar sind.
- c) Durch Vergleich der T_1 -Absolutwerte verschiedener Methyl-Naphtaline können die jeweils im Minimum relaxationswirksamen CH₃-Gruppen eindeutig identifiziert werden.
- d) Auftretende unsymmetrische Flanken der $\log [T_1(1/\vartheta)]$ -Kurven können durch Sprungzeitverteilungen nach Cole und Davidson erklärt werden. Diese kommen entweder durch die intermolekular unterschiedliche Behinderung im polykristallinen Festkörper oder durch die mehr oder weniger ge-

koppelte Bewegung zweier benachbart angeordneter CH₃-Gruppen zustande.

e) Die intramolekulare Behinderung der verschiedenen CH₃-Gruppen ist durch einen Buckingham-Potential-Ansatz aus den sterischen Daten quantitativ berechenbar.

Nicht oder nur teilweise erfaßt werden konnte der Relaxationseinfluß der freistehenden, intramolekular wenig behinderten β -CH₃-Gruppen. Sie drehen sich in diesem Temperaturbereich so rasch, daß sie zwar in einigen Substanzen (β -MN, 2,6-MN und 1,2-MN) zu fallenden T_1 -Werten bei sinkender Temperatur führen, aber noch kein Minimum ergeben. Zusätzlich verlangen die T_1 -Absolutwerte in den „Hochtemperaturminima“ ($\vartheta > 60$ K) und das Abknicken der Tieftemperaturflanken in 1,3-MN und 1,7-MN zwingend das Auftreten weiterer Relaxationsprozesse im Tieftemperaturbereich ($\vartheta < 60$ K), sofern an den betrachteten Methyl-Naphtalinen schwach behinderte CH₃-Gruppen vorhanden sind ($E_A < 0,8$ kcal/mol).

Der Einsatz eines neuen Helium-Verdampfer-Kryostaten erlaubte es nun, unsere Messungen bis 4,2 K fortzuführen. Dies schien uns neben der Überprüfung der Voraussagen¹ auch wegen der in großer Zahl vor-

Sonderdruckanforderungen an: Prof. Dr. H. C. Wolf, Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Azenbergstr. 12.

* Present address: University of California, Department of Chemistry, Riverside.

¹ J. U. VON SCHÜTZ u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. 27a, 42 [1972].

² J. U. VON SCHÜTZ u. F. NOACK, Z. Naturforsch. 27a, 645 [1972].



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 digitalized 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.

liegenden Tieftemperaturmessungen an Methyl-Benzolen³⁻⁷ interessant, da bei diesen Substanzen die klassische Beschreibung der Kernrelaxation für die bei geringer Behinderung der CH₃-Gruppen auftretenden Doppelminima nicht mehr ausreicht und die Behandlung der CH₃-Gruppen-Bewegung deshalb quantenmechanisch vorgenommen werden muß.

II. Experimentelles

Die longitudinale Protonenspin-Relaxationszeit T_1 wurde mit einem in Ref.⁸ ausführlich beschriebenen Impulspektrometer durch 90°–90°-Impulsfolgen bei 22 und 56 MHz gemessen. Die obere Frequenz ist bei einem durch den Kryostaten vorgegebenen Magnetpolabstand von 6 cm durch das maximal erreichbare Feld von 13 kG bestimmt.

Ein kommerzieller Verdampferkryostat (Leybold-Heraeus) diente zur Temperierung im Bereich von 4 bis 100 K. Die Temperaturregelung erfolgt dabei durch einen im Meßkammergehäuse (Cu) eingelassenen Kohlewiderstand, der über eine Meßbrücke mittels eines Regelventiles den Heliumdurchfluß steuert. Die Meßkammer ist für die thermische Kopplung zur Probe mit Helium gefüllt und durch Kupferschotten und Moltoprenschaum gegen das Einführungsrohr abgeschlossen. Der Probenkreis (Einspulenordnung)

ist in Serienresonanz abgestimmt – die Meßprobe wird durch die HF-Spule direkt gehalten. Zur Temperaturmessung diente ein geeichter Ge-Widerstand, der thermisch äquivalent zur Probe in der Meßkammer angeordnet ist. Auftretende Kontakt- und Thermospannungen wurden bei der Widerstandsbestimmung durch eine Vierdrahtanordnung und durch Ümpolen des Meßstromes eliminiert. Erwähnenswert ist dabei, daß durch Magnetfelder in Ge-Widerständen erhebliche Hall-Spannungen erzeugt werden können, – in unserer Anordnung ca. 500 μ V bei einem Widerstand von 100 Ohm, einem Meßstrom von 100 μ A und einem Feld von 13 kG – so daß zur Widerstandsbestimmung das Magnetfeld jedesmal ausgeschaltet werden mußte. Die Temperaturkonstanz und der Fehler der Absolutwertbestimmung liegen unter 1 % ($\Delta T/T < 10^{-2}$).

β -MN, 2,6-MN, 2,3-MN und 2,3,6-MN lagen einkristallin vor. Weitere Angaben über Herstellung, Reinigung und Bearbeitung der einzelnen Substanzen können Ref.¹ entnommen werden.

III. Meßergebnisse

Untersucht wurden folgende Substanzen: β -MN, 2,6-MN, 2,3-MN, 2,3,6-MN, α -MN, 1,5-MN, 1,7-MN und 1,2-MN. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 bis Abb. 5 dargestellt, wobei stets $\log T_1$ gegen die reziproke absolute Temperatur $1/\vartheta$ aufgetragen ist. Über den dar-

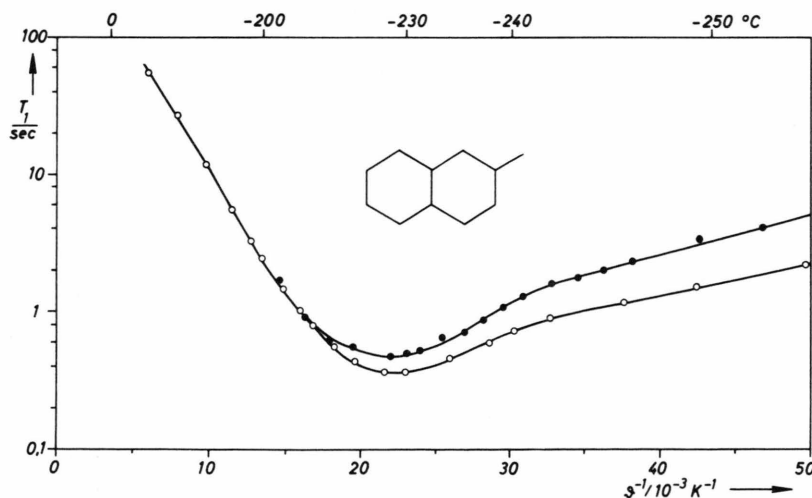


Abb. 1. T_1 in einkristallinem β -MN als Funktion der Temperatur und Frequenz: 22 MHz = \circ , 56 MHz = \bullet .

³ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. 23a, 208 [1968].

⁴ J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. 24a, 1066 [1969].

⁵ G. P. JONES, R. EADES, K. W. TERRY u. J. P. LLEWELLYN, J. Phys. C, 1, 415 [1968].

⁶ P. S. ALLEN u. A. COWKING, J. Chem. Phys. 49, 789 [1968].

⁷ J. L. CAROLAN, S. CLOUGH, N. D. McMILLAN u. B. MULADY, J. Phys. C, 5, 631 [1972].

⁸ U. HAEERLEN, Z. angew. Phys. 23, 341 [1967].

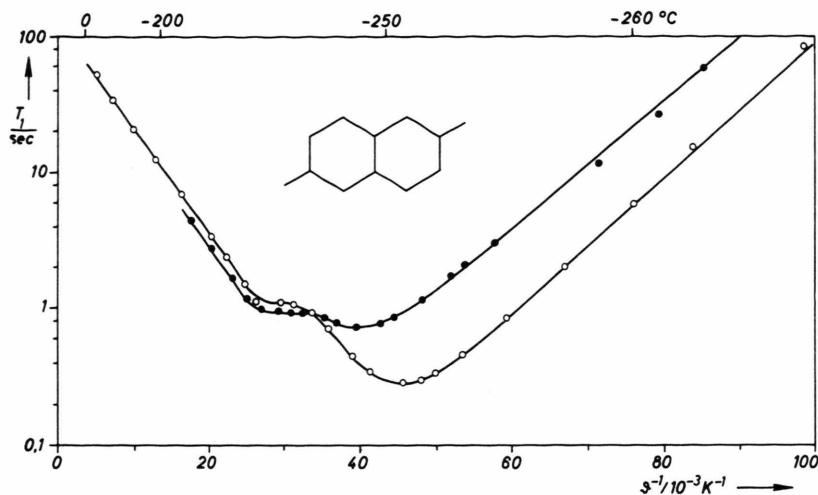


Abb. 2. T_1 in einkristallinem 2,6-MN als Funktion der Temperatur und Frequenz: 22 MHz = \circ , 56 MHz = \bullet .

gestellten Temperaturbereich hinaus wurde bis zu 4,2 K überprüft, ob weitere T_1 -Minima auftreten, was aber bei keinem der genannten Methyl-Naphthaline der Fall war.

Wie erwartet finden sich in allen Methyl-Naphthalinen *mit* freistehenden β -CH₃-Gruppen (β -MN, 2,6-

MN, 2,3,6-MN und 1,7-MN Abb. 1 bis 4) unterhalb 77 K Minima, die teilweise als Doppelminima auftreten und deren Relaxationsstärken durchweg erheblich unter den Werten der Hochtemperaturminima liegen.

Methyl-Naphthaline *ohne* freistehende β -CH₃-Gruppen (2,3-MN, α -MN Abb. 3 u. 4, 1,5-MN ohne

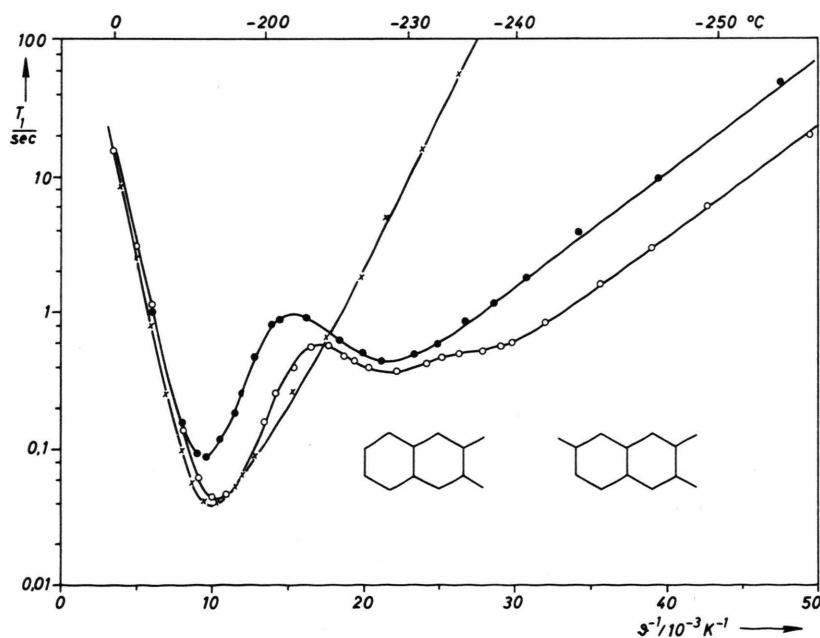


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit von T_1 in einkristallinem 2,3-MN bei 22 MHz = \times und in einkristallinem 2,3,6-MN bei 22 MHz = \circ und 56 MHz = \bullet .

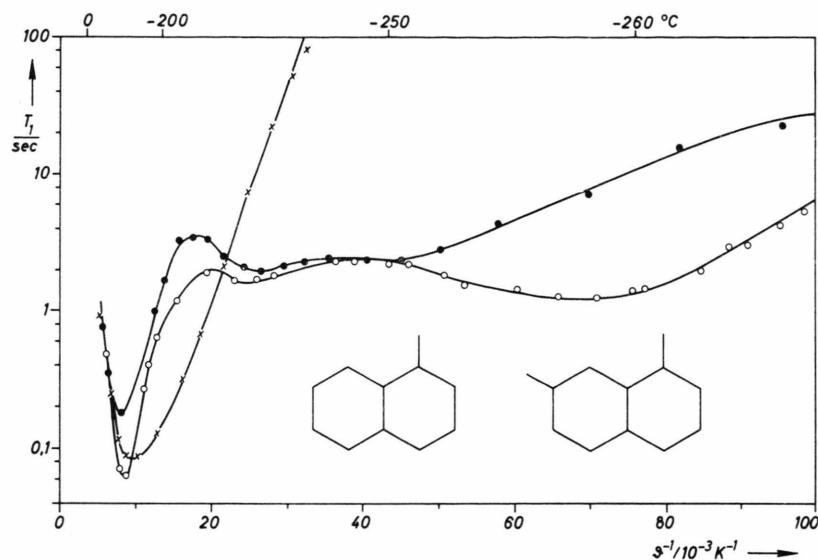


Abb. 4. Die Temperaturabhängigkeit von T_1 in polykristallinem α -MN bei 22 MHz = \times und in polykristallinem 1,7-MN bei 22 MHz = \circ und 56 MHz = \bullet .

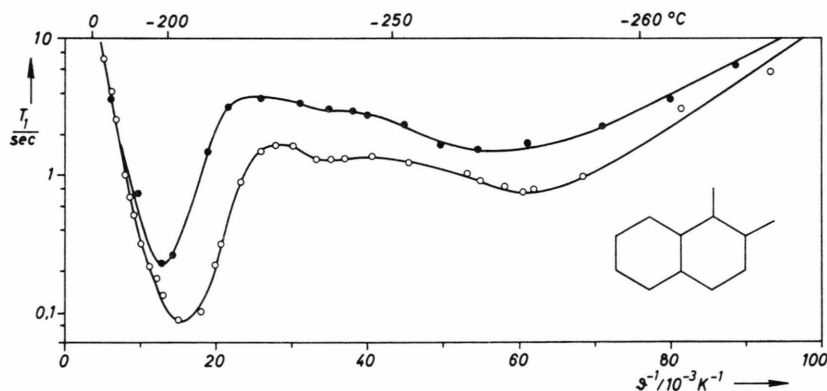


Abb. 5. T_1 in polykristallinem 1,2-MN als Funktion der Temperatur und Frequenz: 22 MHz = \circ , 56 MHz = \bullet .

Abb.) zeigen mit Ausnahme von 1,2-MN dieses Verhalten nicht. Bei diesen Kristallen steigen die Relaxationszeiten nach dem Hochtemperaturminimum stetig an, wobei teilweise Relaxationszeiten von über 10^4 sec gemessen wurden.

Durch Vergleich geeigneter Substanzen (vgl. Abb. 3, 4 und 6) kann bei mehrfach substituierten Methyl-Naphthalinen mit unterschiedlich behinderten CH_3 -Gruppen eine eindeutige Zuordnung von Minimum und jeweils relaxationsaktiver CH_3 -Gruppe vorgenommen

werden. Das Relaxationsverhalten von 2,3,6-MN läßt sich zum Beispiel über einen weiten Bereich nahezu quantitativ aus den Kurven von 2,3-MN und β -MN zusammensetzen (Abbildung 6).

Etwas aus der Reihe fällt auf den ersten Blick 1,2-MN. Hier befinden sich am Naphthalinrumpf zwei direkt benachbarte Methyl-Gruppen ($\alpha\beta$ -Stellung), die im Gegensatz zu den ebenfalls benachbart angeordneten CH_3 -Gruppen am 2,3-MN ($\beta\beta$ -Stellung) intramolekular *unterschiedlich* angeordnet sind. Die Meß-

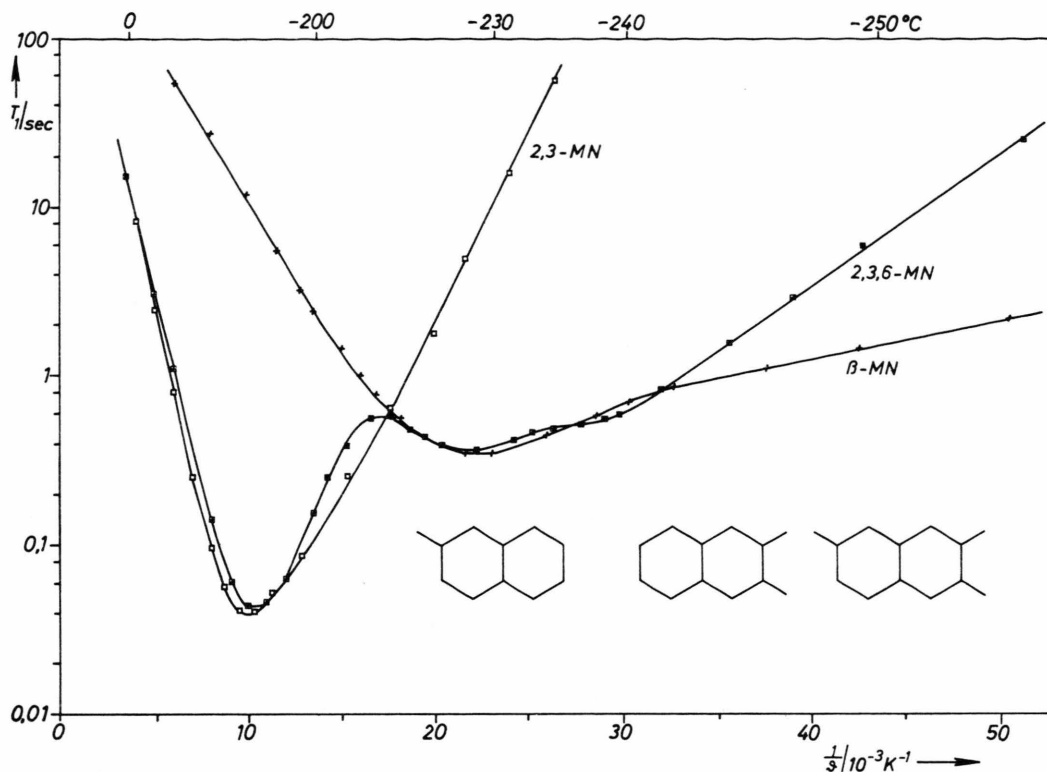


Abb. 6. Gegenüberstellung der Temperaturabhängigkeit von T_1 in einkristallinem 2,3,6-MN ■, in einkristallinem 2,3-MN = □ und in einkristallinem β -MN = + bei jeweils 22 MHz.

ergebnisse zeigen dementsprechend auch ein von der 2,3-MN-Kurve abweichendes Verhalten (Abb. 3 und 5). In guter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen der intramolekularen Behinderung², die unterschiedliche Aktivierungsenergien für die beiden CH₃-Gruppen ergaben, ist das Hochtemperaturminimum bei 64 K (22 MHz) bzw. bei 76 K (56 MHz) der einen CH₃-Gruppe, das Doppelminimum unterhalb 50 K der anderen CH₃-Gruppe zuzuschreiben. Bestärkend für diese Aussage sind die T_1 -Absolutwerte in den Hochtemperaturminima, die den berechneten Werten [nach Gl. (5) in ¹] bei Bewegung und Relaxationswirksamkeit nur einer CH₃-Gruppe entsprechen:

	22 MHz	56 MHz
gemessen	85 msec	230 msec
berechnet	80 msec	203 msec

Zur eindeutigen Zuordnung von Minima und CH₃-Gruppe müßte eine der beiden CH₃-Gruppen deuteriert werden.

Durch den zusätzlichen Temperaturbereich der vorliegenden Tieftemperaturmessungen konnten die in einer vorausgegangenen Arbeit¹ diskutierten Ergebnisse der Hochtemperaturminima verbessert und ergänzt werden. Zur Vervollständigung sind diese Werte in Tab. 1 angegeben.

IV. Diskussion

Der Versuch, das Relaxationsverhalten der schwach behinderten CH₃-Gruppen ($E'_A < 0,8$ kcal/mol) nach der klassischen Theorie zu beschreiben, scheitert an folgenden Punkten:

- Die Minima treten doppelt oder mit einer Schulter auch bei Substanzen mit nur einer CH₃-Grup-

pen-Sorte am Naphthalinrumpf auf (β -MN und 2,6-MN).

b) Die Absolutbeträge der Minima liegen um den Faktor 4 (2,3,6-MN) bis 25! (2,3,6-MN) über den aus der klassischen Theorie¹ resultierenden Werten.

c) Die Kurven sind trotz einkristalliner Proben und intramolekular freistehender β -CH₃-Gruppen unsymmetrisch und können nicht durch Verteilungsfunktionen erklärt und angepaßt werden.

Diese Fakten und der qualitativ gleiche Verlauf von unseren Kurven* und den T_1 -Messungen an Toluol bzw. m-Xylol von HAUPT und MÜLLER-WARMUTH⁴ legen es nahe, die Auswertung unserer Tieftemperaturmeßergebnisse nach der Theorie von HAUPT¹⁰ vorzunehmen. Dieser Theorie liegt eine quantenmechanische Behandlung der CH₃-Gruppen-Bewegung zugrunde. Dies ist notwendig, weil bei kleinen Behinderungen E'_A eine starke Überlappung der in benachbarten Potentialmulden lokalisierten Wellenfunktionen auftritt. Dies führt zu Tunneln der CH₃-Gruppen und damit zu großen Austauschspaltungen ($\hbar\Delta_0 \gg \hbar\omega_0$) der Torsionsniveaus. Bei tiefen Temperaturen ($\vartheta < 50$ K) ist nur das unterste Torsionsniveau besetzt.

Die Relaxationsrate setzt sich nach Haupt aus einem internen und einem externen Anteil zusammen. Der interne Anteil rührt von der Wechselwirkung der Protonen innerhalb einer CH₃-Gruppe her, die zu Übergängen bei $\Delta_0 \pm \omega_0$ und $\Delta_0 \pm 2\omega_0$ führt, während der externe Anteil aus der Wechselwirkung mit Protonen außerhalb der betrachteten CH₃-Gruppe resultiert, die Übergänge bei ω_0 und $2\omega_0$ ergibt ($\hbar\lambda_0 =$ Tunnelaufspaltung des untersten Torsionsniveaus und $\omega_0/2\pi =$ Larmor-Frequenz der Protonen). Während der Relaxationsbeitrag der externen dipolaren Wechselwirkung der gleiche bleibt wie im klassischen Fall, muß der interne Beitrag nach Gl. (15) in Ref.¹⁰ berechnet werden. Da es sich um parallel verlaufende Prozesse handelt, setzt sich die Relaxationsrate aus beiden Beiträgen zusammen:

$$T_1^{-1} \text{ Gesamt} = 6 \cdot C \cdot J(\Delta_0) + a \cdot C \cdot [J(\omega_0) + 4 J(2\omega_0)], \quad (1)$$

$$\text{mit } C = \frac{n_{\text{CH}_3}}{n_{\text{H}}} \cdot \frac{9}{40} \cdot \gamma_P^4 \cdot \hbar^2 \cdot r_0^{-6}$$

und $J(\omega) = \tau/(1+\omega^2\tau^2)$.

Dabei bedeutet n_{CH_3} = Zahl der im Tieftemperaturbereich relaxationsaktiven CH₃-Protonen, n_{H} = Ge-

samtzahl der Protonen, γ_P = magnetogyrisches Verhältnis, \hbar = Planck'sche Konstante, r_0 = Abstand der CH₃-Protonen untereinander und τ = Korrelationszeit der Bewegung. Der Faktor a (ca. 0,1–0,2) berücksichtigt, daß die Abstände zu den externen Protonen größer sind als r_0 .

In Gl. (1) ist

$$T_1^{-1} \text{ intern} = 6 \cdot C \cdot J(\lambda_0) \quad (2)$$

und

$$T_1^{-1} \text{ extern} = a \cdot C [J(\omega_0) + 4 J(2\omega_0)] \quad (3)$$

$T_1 \text{ intern}$ und $T_1 \text{ extern}$ erreichen bei unterschiedlichen Temperaturen ein Minimum, welches der Bedingung $\Delta_0\tau_1 = 1$ bzw. $\omega_0\tau_1 = 0,62$ genügt. In beiden Minima sind die Relaxationszeiten länger als nach der klassischen Theorie zu erwarten, weil $\Delta_0 \gg \omega_0$ (betrifft $T_1 \text{ intern}$) bzw. $a \ll (1+a)$ (betrifft $T_1 \text{ extern}$) ist. Wegen $\tau_1 < \tau_2$ ist der Theorie nach das bei der höheren Temperatur auftretende Minimum 1 durch die interne Wechselwirkung und das bei der tieferen Temperatur liegende Minimum 2 durch den externen Beitrag der Relaxation verursacht.

Zur quantitativen Diskussion der auftretenden Absolutwerte sollte der Wert von Δ_0 bekannt sein. Er kann zwar bei sinusförmigen Potentialfunktionen der CH₃-Gruppen-Behinderung und Kenntnis der absoluten Höhe der Potentialschwelle berechnet werden¹¹, doch können diese Rechnungen nicht ohne weiteres übernommen werden, da die Austauschspaltung $\hbar\Delta_0$ entscheidend von der Form der Potentialbarriere abhängig ist. Diese weicht in unserem Fall von der Sinusform ab². Wir schätzen die Größe von Δ_0 aus der Temperaturlage der beiden Minima ab. Aus den Minimumbedingungen und dem Arrheniusansatz von τ erhalten wir:

$$\Delta_0 = \frac{1}{0,62} \cdot \omega_0 \cdot \exp \left[\frac{E_A}{R} (1/\vartheta_2 - 1/\vartheta_1) \right] \quad (4)$$

Anwendung von Gl. (1) bis Gl. (4) auf die Meßergebnisse

Die Zuordnung von Minimum und Relaxationsprozeß läßt sich durch die Feldabhängigkeit von T_1^{min}

* T_1 -Messungen in jüngster Zeit an NH_4ClO_4 ergaben auch für die schwach behinderte NH_4^+ -Gruppe ein ähnliches Kurvenverhalten⁹.

⁹ W. GÜTLER u. J. U. VON SCHÜTZ (in Vorbereitung).

¹⁰ J. HAUPT, Z. Naturforsch. 26a, 1578 [1971].

überprüfen: Minimum 1 muß nach Gl. (2) bei allen Frequenzen in Betrag und Temperaturlage unverändert bleiben, während Minimum 2 nach Gl. (3) der üblichen Dispersion genügen sollte. In den einkristallinen Substanzen mit *nicht* zusammenfallenden Minima ($\Lambda_0 \gg \omega_0$), z. B. in 2,6-MN und 2,3,6-MN ist dies recht gut erfüllt (Abb. 2 und 3). Die geringe Dispersion auf der Hochtemperaturflanke von 2,6-MN ist wahrscheinlich nach Bruch des Kristalls durch experimentell bedingte, unterschiedliche Orientierung des Kristalls im Magnetfeld verursacht. Bei 2,3,6-MN scheinen bei der oberen Frequenz die beiden Minima schon fast zusammenfallen, was bedeutet, daß dann $\Lambda_0 \sim \omega_0$ ist. Dies trifft bei β -MN schon für die 22 MHz-Kurve zu (Abb. 1).

1,7-MN und 1,2-MN sind bei Raumtemperatur flüssig, und müssen bei jeder Messung neu eingefroren werden, wobei die Meßergebnisse unterhalb 50 K *nicht* voll reproduzierbar sind. Dies ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß der polykristalline, teilweise glasartige Zustand zu unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen führt, auf welche die Behinderung der β -CH₃-Gruppen sehr empfindlich reagiert². Die Minima des Typs 1 bei 22 und 56 MHz fallen deshalb zwar nicht im Absolutbetrag zusammen, treten aber bei beiden Frequenzen bei derselben Temperatur auf und sind somit durch die interne Wechselwirkung verursacht. Die Minima 2 hingegen zeigen eine deutliche Dispersion auch auf der Temperaturachse (Tabelle 2).

Weil die Meßergebnisse hinsichtlich der Frequenzabhängigkeit mit der Theorie von HAUPT¹⁰ übereinstimmen, kann eine quantitative Auswertung nach derselben Theorie erfolgen. Die entscheidende physikalische Größe ist hierbei die Austauschspaltung $\hbar\Lambda_0$ des untersten Torsionsniveaus, deren Größe nach Gl. (4) für die verschiedenen Substanzen aus den Meßergebnissen bestimmt wurde (Tabelle 3). Die Aktivierungsenergien wurden dabei der Flankensteigung des Hochtemperaturastes (E_A'), der Minimumverschiebung (E_A^v) und der Steigung des Tieftemperaturastes (E_A'') entnommen und sind in Tab. 3 angeführt. Sowohl für E_A' , E_A'' als auch für Λ_0 sind die Mittelwerte aus den Messungen bei beiden Frequenzen angegeben. Die ermittelten Zahlenwerte schwanken innerhalb der Substanzen sehr stark, und können ohne zusätzliche Information nur als qualitative Näherung angesehen werden.

Unabhängig von Gl. (4) kann Λ_0 aber auch aus dem gemessenen T_1 -Absolutwert des Minimums 1 bestimmt

Tab. 1. Aktivierungsenergien der stark behinderten CH₃-Gruppen in Ergänzung zu 1. δ = Temperaturlage des betrachteten Minimums, E_A' = Aktivierungsenergie aus der Hochtemperaturflanke, E_A'' = Aktivierungsenergie aus der Tieftemperaturflanke und E_A^v = Aktivierungsenergie aus der Minimumverschiebung.

	1,2-MN	2,3-MN	2,3,6-MN
δ/K	67	100	100
$E_A''/(kcal/mol)$	1,5 — 0,9		
$E_A^v/(kcal/mol)$	0,8 \pm 0,1	1,0 \pm 0,05	1,0 \pm 0,05
$E_A'/(kcal/mol)$	0,8 \pm 0,1		

Tab. 2. Lage der Tieftemperaturminima auf der reziproken Temperaturachse. (Der Vergleich der reziproken Temperaturwerte gibt den physikalischen Gehalt besser wieder als die Angabe der absoluten Temperatur) * = nicht auflösbar.

Temp. ⁻¹ ($\frac{1000}{K}$)	β -MN	2,6-MN	2,3,6-MN	1,7-MN	1,2-MN
1/ θ_1 (22 MHz)	23	30	22	25	35
1/ θ_1 (56 MHz)	22	30	22	26	35
1/ θ_2 (22 MHz)	*	46	27	70	61
1/ θ_2 (56 MHz)	*	40	*	45	55

werden, weil nach Gl. (2) mit der Minimumsbedingung $\Lambda_0\tau_1 = 1$ gilt:

$$\Lambda_0 = 3 \cdot C \cdot T_1^{\min, \text{intern}} \quad (5)$$

Wird an Stelle von $T_1^{\min, \text{intern}}$ der im Minimum 1 gemessene Wert von T_1^{Gesamt} eingesetzt, so entsteht durch die Vernachlässigung des externen Relaxationsbeitrags [s. Gl. (1)] ein Fehler von ca. 30 %, der bei einer groben Abschätzung nicht ins Gewicht fällt. Die somit nach Gl. (5) ermittelten Werte von Λ_0 sind ebenfalls in Tab. 3 aufgeführt.

Eine Gegenüberstellung der größenordnungsmäßig gleichen Werte der verschiedenen Auswertungsmethoden ergibt bei allen Substanzen dann die beste Übereinstimmung, wenn als wirksame Aktivierungsenergie im Temperaturbereich zwischen Minimum 1 und 2 E_A^v bzw. E_A' eingesetzt wird. Die mit E_A'' ermittelten Werte liegen durchweg zu tief. Dies bedeutet, da E_A'' nach Ref.¹⁰ der Abstand der beiden untersten Torsionsniveaus ist, daß auch in diesem Temperaturbereich eine Umorientierung der CH₃-Gruppe über die gesamte Potentialschwelle möglich ist, deren Höhe ungefähr durch E_A^v bzw. E_A' gegeben ist.

Gekoppelt mit dem Quotienten Λ_0/ω_0 ist auch die Frequenzabhängigkeit der Tieftemperaturäste (Tab. 3). Der theoretischen Beziehung $T_1 \sim \omega_0$ für $\Lambda_0 \gg \omega_0$ am nächsten kommt 2,6-MN mit $T_1 \sim \omega_0^{1,4}$, während bei 2,3,6-MN und β -MN, wo $\Lambda_0 \approx \omega_0$, T_1 nur noch proportional zu $\omega_0^{0,9}$ ist. Da 1,2-MN und

Tab. 3. Aktivierungsenergien und Tunnelaufspaltungen der schwach behinderten CH₃-Gruppen in den untersuchten Substanzen. Die unterste Zeile gibt die Dispersion der T_1 -Werte auf den Tieftemperaturflanken an. * = nicht auswertbar.

Substanz	β -MN		2,6-MN		2,3,6-MN	1,7-MN	1,2-MN		
Akt.energie kcal/mol	E_A'' 0,12	E_A' 0,80	E_A' 0,35	E_A'' 0,22	E_A^v 0,3	E_A'' 0,36	E_A'' 0,12	E_A'' 0,14	E_A^v 0,22
$\frac{A_1}{2\pi}$ / MHz.	*	*	570	240	410	86	450	290	610
nach Gl. (4). $\frac{A_1}{2\pi}$ / MHz.	180		900		132		830	950	
nach Gl. (5). Dispersion der Tieftemp. flanken	$\omega_0^{0,9}$		$\omega_0^{1,4}$		$\omega_0^{0,9}$		*	*	

1,7-MN bei jeder Frequenz neu eingefroren wurden, kann die Frequenzabhängigkeit der Tieftemperaturflanken nicht ausgewertet werden.

Von CLOUGH^{12, 13} wurde ebenfalls eine ausführliche Behandlung der Relaxation durch CH₃-Gruppen-Bewegung bei großen Austauschspaltungen vorgelegt, die aber die von uns gefundenen frequenzunabhängigen Minima des Typs 1 nicht erklären kann. Interessant erscheinen uns die Versuche, die Austauschspaltungen von schwach behinderten CH₃-Gruppen

mit ENDOR^{14, 15} und ESR-Untersuchungen¹⁶ an ungepaarten Elektronen in γ -bestrahlten Substanzen zu bestimmen. Mit diesen völlig anderen Methoden erhält man Werte von A_0 , die in der gleichen Größenordnung liegen wie die von uns bestimmten.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit im Rahmen des SFB 67 durch Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln unterstützt.

¹¹ K. T. HECHT u. D. M. DENNISON, J. Chem. Phys. **26**, 13 [1957].

¹² S. CLOUGH, J. Phys. C **4**, 2180 [1971].

¹³ P. S. ALLEN u. S. CLOUGH, Phys. Rev. Lett. **22**, 1351 [1969].

¹⁴ S. CLOUGH u. F. POLDY, J. Chem. Phys. **51**, 2076 [1969].

¹⁵ S. CLOUGH, I. HILL u. F. POLDY, J. Phys. C **5**, 518 [1972].

¹⁶ S. CLOUGH, I. HILL u. F. POLDY, J. Phys. C **5**, 1739 [1972].