

Protonenspin-Relaxation durch Spinrotationswechselwirkung in kristallinen Methylnaphthalinen

J. U. von Schütz und M. Weithase

Physikalisches Institut, Teilinstitut 3, Universität Stuttgart, Germany

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1302–1307 [1975]; eingegangen am 10. Juli 1975)

Proton Spin-Lattice Relaxation on Crystalline Methylnaphthalenes by Spin-Rotational Interaction

The high temperature behavior of the longitudinal proton spin relaxation time T_1 of several methyl naphthalene crystals, differing in the arrangement and number of the substituted CH_3 -groups, was investigated in a large magnetic field range. It could be proved — for the first time via *proton* spin relaxation — that in solids the fast reorientation of CH_3 -groups with low hindering barriers can lead to remarkable contributions to the total relaxation rate by spin-rotational interaction, in addition to the well known dipolar interaction discussed in preceeding works.

I. Einleitung

Relaxationseinflüsse durch Spinrotationswechselwirkung (SR-WW), die seit langem in Flüssigkeiten und Gasen eine wichtige Rolle zur Erklärung von Relaxationsmessungen einnehmen, werden immer mehr auch bei Kernresonanzexperimenten an festen Stoffen nachgewiesen. Die SR-WW beruht auf der Wechselwirkung der Kernspins mit einem fluktuierenden Magnetfeld, das von rotierenden Ladungen herrührt. Diese Ladungen setzen sich aus einem diamagnetischen Anteil und einem paramagnetischen Anteil, der aus der unvollständigen räumlichen Symmetrie des elektrischen Potentials resultiert, zusammen. Bewegt werden sie durch eine rotatorische Umorientierung des spintragenden Moleküls oder einer Seitengruppe. Die übliche Darstellung des Hamilton-Operators

$$\mathcal{H}_{\text{SR}} = -\hbar \mathbf{I} \mathbf{C} \mathbf{J} \quad (1)$$

ist insoweit etwas ungeschickt gewählt, als sie den Kernspin \mathbf{I} über den Spinrotationstensor \mathbf{C} mit dem Drehimpuls \mathbf{J} und nicht direkt mit der Drehgeschwindigkeit ω , der für die Wechselwirkung entscheidenden Größe, verknüpft (\hbar = Planck'sche Konstante). Die unabgeschirmten Ladungsanteile der Atome nehmen mit der Kernladungszahl zu¹, so daß Protonen nur sehr kleine Spinrotationskopplungskonstanten zeigen. Für dominierende Relaxation durch SR-WW muß deshalb in Protonensystemen die Umorientierung bzw. Rotation der Gesamtmoleküle oder einzelner Seitengruppen sehr rasch vor sich gehen, eine Bedingung, die sich in Kristallen nur bei kleinen, hoch-

symmetrischen Molekülen oder bei Molekülen mit wenig behinderten Seitengruppen erfüllen läßt. Deswegen wurden bisher Relaxationseffekte an Protonen durch SR-WW nur in wenigen Festkörpern gefunden, z. B. in HBr ², NH_4I ³, PH_3 ⁴ und NH_4ClO_4 ⁵. Während in Protonensystemen fast immer die dipolare Wechselwirkung überwiegt, zeigen schwerere Kerne, wie ^{19}F ⁶ oder ^{31}P ⁷ signifikantere SR-WW an der Gesamtrelaxation (bis zu 99%⁸), so daß an diesen Festkörpern der Nachweis schon länger als gesichert gilt.

In dieser Arbeit wird das Hochtemperaturverhalten der Protonenspin-Relaxation in kristallinen Methylnaphthalinen diskutiert, in Substanzen, bei denen die Behinderung der CH_3 -Gruppen von ihrer Anordnung am Naphthalinrumpf abhängt. Die Meßergebnisse konnten, was den dipolaren Anteil der Relaxation durch Methylgruppenrotation angeht, in früheren Arbeiten quantitativ erklärt werden^{9–11}. Dieser Kenntnisstand ermöglichte die vorliegende genaue Analyse des Relaxationsverhaltens im Hochtemperaturbereich. Sie ergibt unzweifelhaft, daß in β -Methylnaphthalin (β -MN) und 2,6-Dimethylnaphthalin (2,6-DMN) die SR-WW eine zur dipolaren Relaxation vergleichbare Größe annimmt.

II. Experimenteller Teil und Meßergebnisse

Apparatur

Die Protonenspin-Relaxationszeit T_1 wurde durch $90^\circ - 90^\circ$ -Impulsfolgen bei den Frequenzen 4, 22, 44, 56 und 88 MHz gemessen, die einem Magnetfeldbereich von 1 bis 20 kGauss entsprechen. $T_{1\rho}$ -Experimente wurden bei 28 MHz mit H_1 -Feldstärken von 1–20 Gauss durchgeführt. Die Temperierung erfolgte über Verdampferkryostaten, die mit flüssigem

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. U. von Schütz, Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, Teilinstitut 3, D-7000 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 57.



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.

Helium bzw. N_2 gespeist wurden. Oberhalb 310 K wurde nur noch geheizt. Die verwendeten Apparaturen sind in Ref. ^{11, 12} ausführlich beschrieben.

Substanzen

Das handelsübliche Ausgangsmaterial von β -Methylnaphthalin, 2,6-Di-Methylnaphthalin, sowie von Pyren wurde durch mehrmaliges Zonenschmelzen gereinigt und anschließend nach dem Bridgmanverfahren einkristallin gezogen und getempert. Die Konzentrationen möglicher paramagnetischer Verunreinigungen liegen unter 10^{-5} mol/mol, und konnten über Relaxationsmessungen nicht nachgewiesen werden.

Meßergebnisse

T_1 -Messungen der hier neu untersuchten Methylnaphthalinen liegen von ca. 10 K bis zum Schmelzpunkt vor ¹¹. Dargestellt sind in dieser Arbeit nur noch die Hochtemperaturbereiche, in denen die SR-WW zur Relaxation beitragen kann. Aufgetragen ist stets T_1 im logarithmischen Maßstab gegen die reziproke Temperatur ϑ^{-1} .

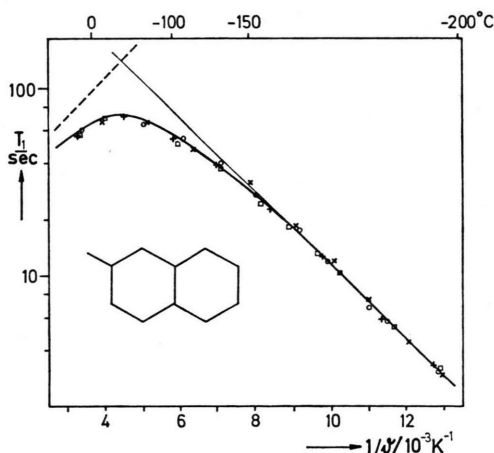


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit von T_1 in einkristallinem β -MN bei 4 MHz= \times , 22 MHz= \circ , 44 MHz= \square und 86 MHz= $+$. Die gestrichelt eingezeichnete Gerade gibt den Relaxationsanteil der SR-WW wieder, der aus der Differenz zwischen Meßkurve und dipolarer Relaxation resultiert.

Abbildung 1 gibt das T_1 -Verhalten an β -MN wieder. T_1 steigt, von der Schmelztemperatur (307 K) ausgehend, mit fallender Temperatur an, um unterhalb 240 K monoton abzufallen. Unterhalb 120 K ist der T_1 -Verlauf alleinig durch den dipolaren Relaxationsbeitrag bestimmt, dessen Korrelationszeit einer

Arrheniusbeziehung gehorcht. Im gesamten untersuchten Feldbereich tritt keine Dispersion auf. Früher ⁹ beobachtete Abweichungen der 4-MHz-Ergebnisse um 20% konnten auf Fehlorientierung des Einkristalls zurückgeführt werden.

2,6-DMN schmilzt erst bei 384 K, so daß das Hochtemperaturverhalten von T_1 an dieser Substanz etwas weiter verfolgt werden kann. Qualitativ entsprechen die Ergebnisse von 2,6-DMN (Abb. 2) de-

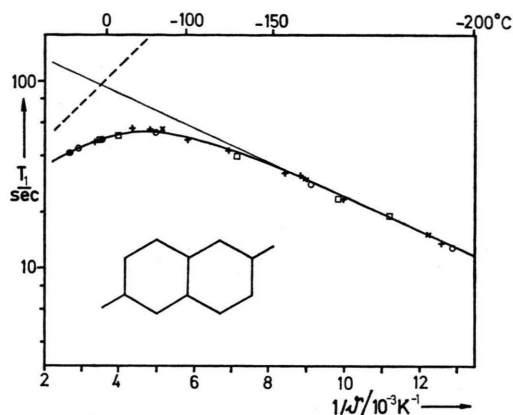


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit von T_1 in einkristallinem 2,6-DMN bei 4 MHz= \times , 22 MHz= \circ , 44 MHz= \square und 86 MHz= $+$. Die gestrichelt eingezeichnete Gerade gibt den Relaxationsanteil der SR-WW wieder, der auf der Differenz zwischen Meßkurve und dipolarer Relaxation resultiert.

nen an β -MN. Der T_1 -Anstieg ist des erweiterten Temperaturbereiches wegen ausgeprägter. Das Maximum von T_1 wird bei 220 K mit 53 sec erreicht.

In keinem der sonst noch untersuchten Methylnaphthaline (α -, 2,3-, 2,3,6-, 1,2-, 1,3-, 1,7- und 1,8-MN) konnte in der festen Phase obig angegebenes Abbiegen der Relaxation im Hochtemperaturbereich festgestellt werden. Stets stieg T_1 monoton bis zum Schmelzpunkt an. Als repräsentatives Beispiel für diese Substanzen ist in Abb. 3 der T_1 -Verlauf von 1,5-DMN angegeben. Mit in dieses Diagramm eingezeichnet sind Messungen, die im *rotierenden Koordinatensystem* vorgenommen wurden. Die Temperaturabhängigkeit von T_{10} zeigt, wie schon bei reinem Naphthalin ⁹ gefunden, daß im Bereich des Schmelzpunktes neben der CH_3 -Gruppen-Rotation ein weiterer Bewegungsprozeß, nämlich die Umorientierung des gesamten Moleküls, einsetzt. Die Bewegung ist jedoch selbst am Schmelzpunkt noch zu langsam, als daß sie meßbar zur T_1 -Relaxation beitragen könnte.

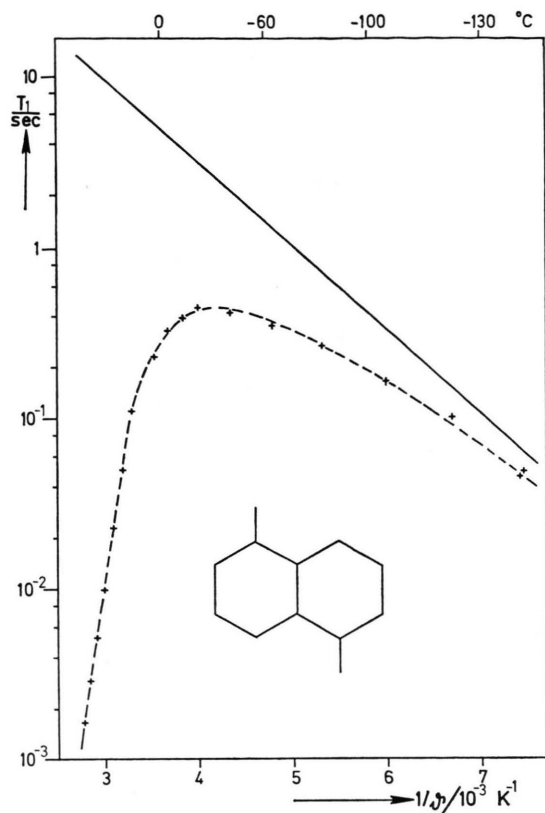


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit von T_1 — (aus Ref. 9) und $T_{1\rho}$ --- in einkristallinem 1,5-DMN. Der steile Anstieg der $T_{1\rho}$ -Kurve ($H_1 = 11$ Gauss) entspricht einer Aktivierungsenergie von 68 kJ/mol für die Umorientierung des Gesamtmoleküls.

$T_{1\rho}$ -Experimente an β -MN und 2,6-DMN führten im Rahmen des experimentell zugänglichen Bereichs¹³ auf keine zusätzlichen Bewegungsmechanismen.

III. Diskussion


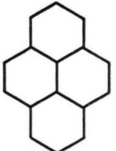
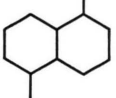
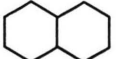
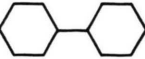
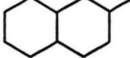
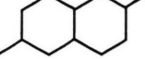
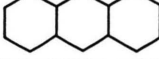
Vorbemerkung

Das für SR-WW spezifische T_1 -Verhalten: abnehmende Relaxationszeiten mit zunehmender Temperatur bei gleichzeitigem Ausbleiben einer Dispersion, kann unter Umständen auch durch andere Prozesse verursacht werden. Diskutiert werden in der Literatur z. B. Änderungen in der Natur der relaxationsbestimmenden Bewegung in plastisch kristallinen Phasen⁷ nahe des Schmelzpunktes. Um ausschließen zu können, daß solche Prozesse in β -MN und 2,6-DMN stattfinden, wurden $T_{1\rho}$ -Experimente durchgeführt. In beiden Fällen konnte über die experimen-

tell maximal meßbare Relaxationszeit von ca. 1 sec bei $H_1 = 2,5$ Gauss Umorientierungen des gesamten Moleküls ausgeschlossen werden, deren Umorientierungsrate über 500 Hz liegt. Auch Linienbreitenuntersuchungen bis zum Schmelzpunkt hin zeigen keine zusätzliche Ausmittlung des lokalen dipolaren Feldes.

Sterische Berechnungen¹⁴ am Naphthalinkristall zeigten, daß eine Molekülrotation um die Flächennormale die geringsten Behinderungspotentiale besitzt. Je kreisförmiger ein Molekül bezüglich dieser Achse ist, desto leichter ist eine Umorientierung möglich. Während CH_3 -Gruppen in β -Stellung das Naphthalinmolekül „strecken“, „runden“ CH_3 -Gruppen in α -Stellung. Diese Vorstellung wird durch die vorliegenden $T_{1\rho}$ -Ergebnisse bestätigt. β -MN und 2,6-DMN sind im Gitter unbeweglich, während das „rundere“ 1,5-MN sich mit einer Behinderungsbarriere von 68,6 kJ/mol bewegen kann (aus Abbildung 3). Tabelle 1 zeigt qualitativ die Abhängigkeit des Behinde-

Tab. 1. Abhängigkeit des Behinderungspotentials ΔE des Gesamtmoleküls bei zunehmender Exzentrizität. Die Aktivierungsenergien von Seitengruppen sind nicht aufgeführt. T_1 = Messung im Zeeman-Feld, $T_{1\rho}$ = Messung im rotierenden Koordinatensystem. (* Der Klammerwert bezieht sich auf einen zusätzlichen Bewegungstyp im festen Benzol.)

	Benzol	17,6 kJ/mol T_1 ²⁴ , $T_{1\rho}$ ²⁵ (92,5 kJ/mol, $T_{1\rho}$ ¹³) *
	Pyren	54 kJ/mol, T_1 diese Arbeit
	1,5-DMN	68 kJ/mol, $T_{1\rho}$ diese Arbeit
	Naphthalin	105 kJ/mol, T_1 ⁹ , $T_{1\rho}$ ⁹
	Diphenyl	113 kJ/mol, T_1 diese Arbeit
	β -MN	starr, T_1 , $T_{1\rho}$ diese Arbeit
	2,6-MN	starr, T_1 , $T_{1\rho}$ diese Arbeit
	Anthracen	starr, T_1 ²⁶ , $T_{1\rho}$ diese Arbeit

lungspotentials des Gesamtmoleküls mit zunehmender Exzentrizität. Da auch kalorische Messungen der spezifischen Wärme im diskutierten Temperaturbereich keine Anomalie zeigen, und der Übergang von festen in den flüssigen Zustand innerhalb Bruchteilen eines Grades vor sich geht, darf als gesichert angesehen werden, daß die Spin-Gitter-Relaxation der Protonen durch SR-WW beeinflusst wird.

Protonenspin-Relaxation

In Erweiterung früherer Arbeiten wird angenommen, daß sich die Relaxationsrate $T_{1\text{Ges}}^{-1}$ im Hochtemperaturbereich additiv aus den Beiträgen der dipolaren und SR-WW zusammensetzt:

$$T_{1\text{Ges}}^{-1} = T_{1\text{DD}}^{-1} + T_{1\text{SR}}^{-1} \quad (2)$$

Die dipolare Relaxation $T_{1\text{DD}}^{-1}$ wurde in mehreren vorausgegangenen Arbeiten⁹⁻¹¹ ausführlich diskutiert. Sie wird auch im Hochtemperaturbereich ausschließlich durch die Umorientierung der Methylgruppen verursacht, die so schnell erfolgt ($\omega \tau \ll 1$), daß die Dispersionsrelation der Gl. (5) in Ref. 9 entfällt. Damit ergibt sich für den dipolaren Relaxationsbeitrag:

$$T_{1\text{DD}}^{-1} = 3 \cdot 10^{10} (n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}}) \tau_{\text{DD}}, \quad (3)$$

wobei der Faktor $n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}}$ das Verhältnis von CH_3 zur Gesamtprotonenzahl berücksichtigt und τ_{DD} die Korrelationszeit der dipolaren Wechselwirkung darstellt.

Relaxation durch Spinrotationswechselwirkung

Im allgemeinen Fall, z. B. in Flüssigkeiten oder Gasen, muß die Relaxation durch SR-WW über die gekoppelte Bewegung¹⁵ von Rumpfmolekül und Seitengruppe hergeleitet werden. Ist die Bewegung des Rumpfmoleküls erheblich langsamer als die einer Seitengruppe, so wird wie im dipolaren Fall die Relaxation allein durch die bewegliche Gruppe verursacht. Für Moleküle, die symmetrische Kreisel als Seitengruppen besitzen („symmetric top molecules“), wurde von Hubbard¹⁶ unter der Voraussetzung $\omega \tau_{\text{SR}} \ll 1$ die Relaxationsrate zu

$$T_{1\text{SR}}^{-1} = \frac{2}{3} k \vartheta I C^2 \tau_{\text{SR}}^{-1} \quad (4)$$

berechnet. (I = Trägheitsmoment des Kreisels um seine Symmetrieachse, $C^2 = \frac{1}{3} (2 C_{\perp}^2 + C_{\parallel}^2)$, mittleres Quadrat der SR-WW-Konstante, setzt sich aus dem Quadrat der Komponenten parallel und senkrecht zur

Symmetrieachse zusammen. Die Korrelationszeit τ_{SR} der SR-WW läßt sich unter der Voraussetzung Brownscher rotatorischer Diffusion der Methylgruppenbewegung über

$$\tau_{\text{SR}} \tau'_{\text{DD}} = (I/6 k \vartheta) * \quad (5)$$

auf die Korrelationszeit der dipolaren Wechselwirkung zurückführen. Der Strich an τ'_{DD} soll auf die Unsicherheit der quantitativen Umrechnung hinweisen, über die meist mit empirischen Konstanten der Größe 1...3 hinweggegangen wird. Boden and Folland⁷ haben unter der Annahme molekularer Rotation durch schnelle, unkorrelierte Sprünge zwischen diskreten Potentialmulden in Festkörpern für die Relaxationsrate durch SR-WW folgende Beziehung hergeleitet:

$$T_{1\text{SR}}^{-1} = \frac{1}{3} \left\{ \frac{I C <\Theta^2>^{1/2}}{\hbar} \right\}^2 \tau_{\text{DD}}^{-1} \quad (6)$$

Dabei ist $<\Theta^2>^{1/2}$ die Wurzel aus dem quadratischen Mittelwert des Sprungwinkels. Dieses Modell anisotroper Rotation hat sich bei der Deutung von Messungen an kristallinem Ammoniumperchlorat⁵ und weißem Phosphor bewährt und erscheint auch für die Diskussion der vorliegenden Messungen an kristallinen Methylnaphthalinen als sinnvoll. Da im Gegensatz zu oben erwähnten Substanzen in Methylnaphthalinen die Protonenspins der beweglichen Gruppe noch feststehende Protonen des Molekülrumpfes mitrelaxieren, muß Gl. (6) mit dem üblichen Vorfaktor $n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}}$ ** multipliziert werden. Damit wird letzten Endes:

$$T_{1\text{SR}}^{-1} = (n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}}) \frac{1}{3} \left\{ \frac{I C <\Theta^2>^{1/2}}{\hbar} \right\}^2 \tau_{\text{DD}}^{-1} \quad (7)$$

Der Verlauf der in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellten Kurven zeigt, daß in beiden Methylnaphthalinen die Relaxation unterhalb 150 K nur noch durch dipolare Wechselwirkung verursacht wird. Ihre Auswertung bis zu 10 K hin¹¹ ergibt die in Tab. 2 zusammengestellten Beziehungen und Zahlenwerte.

Unter Berücksichtigung des dipolaren Relaxationsbeitrags verbleiben für die SR-WW die jeweils gepunktet eingezeichneten Kurven in Abb. 1 und Abbildung 2. Sie sind über einen weiten Bereich Gera-

* Für eine anschauliche Darstellung der reziproken Proportionalität und damit gegenläufigen Temperaturabhängigkeit der beiden Korrelationszeiten sei auf die Arbeit von Green and Powles¹⁷ verwiesen.

** Obwohl dieser Vorfaktor häufig vernachlässigt wird, wird oft quantitative Übereinstimmung von Rechnung und Experiment erzielt.

Tab. 2. Gegenüberstellung der Ergebnisse dipolarer Relaxation in β -MN und 2,6-DMN. ΔE wurde der Hochtemperaturflanke, τ_∞ der Minimumsbedingung $\omega\tau_{DD}=0,62$ entnommen. Mit angegeben sind in der untersten Spalte die Aktivierungsenergien der Spinrotationswechselwirkung.

β -MN	2,6-DMN
$T_{1DD}^{\beta-1} = 9 \cdot 10^9 \tau_{DD}^\beta \text{ sec}^{-1}$	$T_{1DD}^{2,6-1} = 1,5 \cdot 10^{10} \tau_{DD}^{2,6} \text{ sec}^{-1}$
$\tau_{DD}^\beta = \tau_\infty^\beta \cdot \exp(\Delta E_{DD}^\beta / R \vartheta)$	$\tau_{DD}^{2,6} = \tau_\infty^{2,6} \cdot \exp(\Delta E_{DD}^{2,6} / R \vartheta) \text{ sec}^{-1}$
$\tau_\infty^\beta = 8,8 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$	$\tau_\infty^{2,6} = 2,7 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
$\Delta E_{DD}^\beta = 3,8 \text{ kJ/mol}$	$\Delta E_{DD}^{2,6} = 1,8 \text{ kJ/mol}$
$\Delta E_{SR}^\beta = -3,8 \pm 0,2 \text{ kJ/mol}$	$\Delta E_{SR}^{2,6} = -3,9 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$

den, deren Steigung Aktivierungsenergien des entsprechenden Relaxationsprozesses entnommen werden können. Diese Werte sind in Tab. 2 denen der dipolaren Relaxation gegenübergestellt. Während bei β -MN im Betrag der Aktivierungsenergien quantitative Übereinstimmung herrscht, besteht bei 2,6-DMN eine Diskrepanz um den Faktor 2. Mißverhältnisse^{5, 18} dieser Art werden häufig vorgefunden, und können noch nicht erklärt werden, um so mehr sich die Aktivierungsenergien der SR-WW von β -MN und 2,6-DMN wiederum vollständig entsprechen. Die Kurvenverläufe dieser Substanzen sind im angegebenen Temperaturbereich folgendermaßen darstellbar:

$$\beta\text{-MN: } T_{1SR}^{\beta-1} = 5,2 \cdot 10^{-15} \tau_{DD}^{\beta-1} \text{ sec}^{-1}, \text{ und } (8)$$

$$2,6\text{-DMN: } T_{1SR}^{2,6-1} = (7,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-15} \tau_{DD}^{2,6-1} \text{ sec}^{-1}. \quad (9)$$

Vorfaktoren vergleichbarer Größe liegen auch in NH_4ClO_4 ⁵ mit $3,1 \cdot 10^{-15}$ vor. Während die Anpassung des Absolutwertes bei β -MN unabhängig von der Temperatur ist, läuft bei 2,6-DMN dieser Wert von $6,5 \cdot 10^{-15}$ bei 250 K bis $8,9 \cdot 10^{-15}$ bei 370 K. Der Grund dafür liegt in den verschiedenen Aktivierungsenergien von SR-WW und dipolarer Relaxation in dieser Substanz.

Eine erste Überprüfung von Gl. (7) kann durch das Verhältnis von $T_{1SR}^{\beta-1}/T_{1SR}^{2,6-1}$ vorgenommen werden. Danach ist

$$T_{1SR}^{\beta-1}/T_{1SR}^{2,6-1} = \frac{n_{\text{CH}_3}^\beta}{n_{\text{H}}^\beta} / \frac{n_{\text{CH}_3}^{2,6}}{n_{\text{H}}^{2,6}} = 0,6,$$

während der nach Gl. (8) und Gl. (9) ermittelte experimentelle Wert bei $0,7 \pm 0,1$ liegt, und damit nur wenig vom theoretischen Verhältnis abweicht. Die Übereinstimmung ist um so mehr als sehr gut zu bezeichnen, wenn man in Betracht zieht, daß sich das Sprungverhalten der CH_3 -Gruppen und damit das fluktuierende Magnetfeld von β -MN und 2,6-DMN aufgrund der unterschiedlichen Rotationsbarrieren unterscheiden kann.

Weniger zufriedenstellend ist die Gegenüberstellung von Experiment und Rechnung hinsichtlich der absoluten Werte. Zwar ist die Spinrotationskonstante C , die durch Mikrowellenexperimente¹⁹ bestimmt werden könnte, für MN's nicht bekannt, doch kann im Fall der anisotropen Bewegung der CH_3 -Gruppe (sie dreht sich ausschließlich um die starre C-C-Achse) der Wert für CH_4 übernommen werden. Aus der mittleren Spinrotationskonstanten und dem anisotropen Teil von Methan¹⁹ ergibt sich für $C/2\pi = 14,4 \text{ kHz}$, einen Wert, der praktisch ausschließlich auch für methylhaltige Substanzen in der flüssigen Phase eingesetzt wird, da er wenig von der Art des Rumpfmoleküls abhängt²⁰. Mögliche, durch Winkelverzerrungen gegebene Abweichungen sind vernachlässigbar. Mit einem mittleren Trägheitsmoment $I = 5,31 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2$ für CH_3 -Gruppen an Methylbenzolen²¹ und einem mittleren Sprungwinkel von 120° ergibt sich nach Gl. (7):

$$T_{1SR}^{\beta-1} = 0,9 \cdot 10^{-15} \tau_{DD}^{\beta-1} \text{ und für}$$

$$T_{1SR}^{2,6-1} = 1,5 \cdot 10^{-15} \tau_{DD}^{2,6-1}.$$

Diese Werte sind um den Faktor 5 zu klein. Abweichungen dieser Größenordnung existieren auch in anderen Fällen, z. B. in CH_3I ¹⁸ der Faktor 10, desgleichen in festem NH_4I ³. Eine Anpassung der Ergebnisse über empirische Faktoren zur Behebung der Unstimmigkeit erscheint unbefriedigend. Absolutwertbestimmungen nach dem Modell der Brownschen rotatorischen Diffusion über Gl. (4) und Gl. (5) liefert noch kleinere Werte, ein Hinweis, daß die Vorstellung des rotierenden Sprungs⁷ auch quantitativ besser zur vorliegenden anisotropen CH_3 -Gruppen-Umorientierung paßt. Der mittlere Umorientierungswinkel von 120° resultiert aus dem intermolekularen Einfluß. Diese Behinderung, die die intramolekulare Wechselwirkung einer CH_3 -Gruppe in β -Stellung um eine Größenordnung überwiegt, erniedrigt die auf das Rumpfmolekül bezogene C_{6V} -

Symmetrie der CH_3 -Gruppenbehinderung im Kristall zu einer 3zähligen. Die ursprüngliche Idee, den Meßergebnissen einen mittleren Sprungwinkel entnehmen zu können, der kleiner als 120° ist und Aussagen über den durch viele Behinderungsbeiträge zusammengesetzten Potentialverlauf der CH_3 -Gruppen erlauben könnte, muß bei der großen Diskrepanz zwischen Rechnung und Messung aufgegeben werden. Diese Betrachtungen sind insoweit interessant, als daß in einigen Methylbenzolen hinsichtlich der Methylgruppenbehinderung und den Absolutwerten von T_1 Voraussetzungen gegeben sind, die ebenfalls einen Relaxationseinfluß durch SR-WW erwarten lassen würden. In Toluol²² mit $\Delta E = 1,21$ kJ/mol und meta-Xylol²² mit 1,3 kJ/mol liegen T_1 -Messungen bei hohen Temperaturen bis zu 100 sec und darüber vor, ohne daß Anzeichen für ein Abweichen von der dipolaren Relaxationskurve festgestellt werden können.

Diese Substanzen wurden aber bislang nicht einkristallin untersucht. Relaxationskurven und Behinderungspotentiale hängen stark von den Einfrierbedingungen ab. Glasartige Zustände bedingen durch phasenverschobene Addition unterschiedlicher intermolekularer Behinderungsbeiträge eine höhere Zähligkeit der effektiven Behinderung²³ und damit kleinere Werte des mittleren Sprungwinkels. Da dieser nach Gl. (7) quadratisch in die Relaxationsrate eingeht, ist das Ausbleiben der SR-WW in oben genannten Substanzen qualitativ zu verstehen.

Herrn Prof. Dr. H. C. Wolf und Herrn Doz. Dr. F. Noack danken wir für vielseitige Anregungen und die Durchsicht des Manuskripts. Zu Dank verpflichtet sind wir auch dem Stuttgarter Kristalllabor für die Präparation der Substanzen und die Zucht der Kristalle.

¹ C. Deverell, Mol. Physics **18**, 319 [1970].

² M. O. Norris, J. H. Strange, J. G. Powles, K. Marsden u. K. Krynicki, J. Phys. (C) **2**, 422 [1968].

³ M. M. Pintar, A. R. Sharp u. S. Vrscaj, Phys. Letters **27 A**, 1969 [1968].

⁴ D. W. Sawyer u. J. G. Powles, Mol. Physics **21**, 83 [1971].

⁵ R. Ikeda u. C. A. McDowell, Chem. Phys. Letters **14**, 389 [1972].

⁶ J. S. Blicharski u. J. D. Noble, Acta Phys. Polon. **A 38**, 295 [1970].

⁷ N. Boden u. R. Folland, Chem. Phys. Letters **10**, 167 [1971]. — E. R. Andrew, W. S. Hinshaw u. M. G. Hutchins, Chem. Phys. Letters **27**, 96 [1974].

⁸ N. Boden u. R. Folland, Chem. Phys. Letters **92**, 127 [1975].

⁹ J. U. von Schütz u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **27 a**, 42 [1972].

¹⁰ J. U. von Schütz u. F. Noack, Z. Naturforsch. **27 a**, 646 [1972].

¹¹ J. U. von Schütz, W. Güttler u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **28 a**, 69 [1973].

¹² M. Weithase, Dissertation, Universität Stuttgart 1974.

¹³ F. Noack, M. Weithase u. J. U. von Schütz, Z. Naturforsch. zur Veröffentlichung vorgesehen.

¹⁴ R. Ostertag, Dissertation, Universität Stuttgart 1971 und private Mitteilung.

¹⁵ D. E. Woessner, J. Chem. Phys. **36**, 1 [1962]; **42**, 1855 [1965].

¹⁶ P. S. Hubbard, Phys. Rev. **131**, 1155 [1963].

¹⁷ D. K. Green u. J. G. Powles, Proc. Phys. Soc. London **85**, 87 [1965].

¹⁸ K. T. Gillen, M. Schwarz u. J. H. Noggle, Mol. Phys. **20**, 899 [1971]. — R. G. Parker u. J. Jonas, J. Magn. Res. **6**, 106 [1972].

¹⁹ C. H. Anderson u. N. F. Ramsey, Phys. Rev. **149**, 14 [1966]; I. Ozier, L. M. Crapo u. S. S. Lee, Phys. Rev. **172**, 63 [1968].

²⁰ W. Sucharski u. Z. Pajak, Chem. Phys. Letters **26**, 182 [1974].

²¹ Landolt-Börnstein, Neue Serie II, Band 4 und 6.

²² J. Haupt u. Müller-Warmuth, Z. Naturforsch. **24 a**, 1066 [1969].

²³ J. U. von Schütz, Dissertation, Universität Stuttgart 1971.

²⁴ U. Haeberlen u. G. Maier, Z. Naturforsch. **22 a**, 1236 [1967].

²⁵ R. van Steenwinkel, Z. Naturforsch. **24 a**, 1526 [1969].

²⁶ G. Maier, U. Haeberlen u. H. C. Wolf, Phys. Letters **25 A**, 323 [1967].