

# 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  $\text{CH}_3$ -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  $\text{CH}_3$ -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 preceding works.

## I. Einleitung

Relaxationseinfüsse 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  $\boldsymbol{\omega}$ , der für die Wechselwirkung entscheidenden Größe, verknüpft ( $\hbar$  = Planck'sche Konstante). Die unabgeschirmten Ladungsanteile der Atome nehmen mit der Kernladungszahl zu<sup>1</sup>, so daß Protonen nur sehr kleine Spinrotationskopplungskonstanten zeigen. Für dominierende Relaxation durch SR-WW muß deshalb in Protonensystemen die Umorientierung bzw. Rotation der Gesamt moleküle 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  $\text{HBr}$ <sup>2</sup>,  $\text{NH}_4\text{I}$ <sup>3</sup>,  $\text{PH}_3$ <sup>4</sup> und  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ <sup>5</sup>. Während in Protonensystemen fast immer die dipolare Wechselwirkung überwiegt, zeigen schwerere Kerne, wie  $^{19}\text{F}$ <sup>6</sup> oder  $^{31}\text{P}$ <sup>7</sup> signifikantere SR-WW an der Gesamtrelaxation (bis zu 99%<sup>8</sup>), 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  $\text{CH}_3$ -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<sup>9–11</sup>. Dieser Kenntnisstand ermöglichte die vorliegende genaue Analyse des Relaxationsverhaltens im Hochtemperaturbereich. Sie ergibt unzweifelhaft, daß in  $\beta$ -Methylnaphthalin ( $\beta$ -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.  $T_{1\alpha}$ -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 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.

Helium bzw. N<sub>2</sub> gespeist wurden. Oberhalb 310 K wurde nur noch geheizt. Die verwendeten Apparaturen sind in Ref.<sup>11, 12</sup> ausführlich beschrieben.

### Substanzen

Das handelsübliche Ausgangsmaterial von  $\beta$ -Methylnaphthalin, 2,6-Di-Methylnaphthalin, sowie von Pyren wurde durch mehrmaliges Zonenschmelzen gereinigt und anschließend nach dem Bridgemanverfahren 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<sup>11</sup>. 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  $\vartheta^{-1}$ .

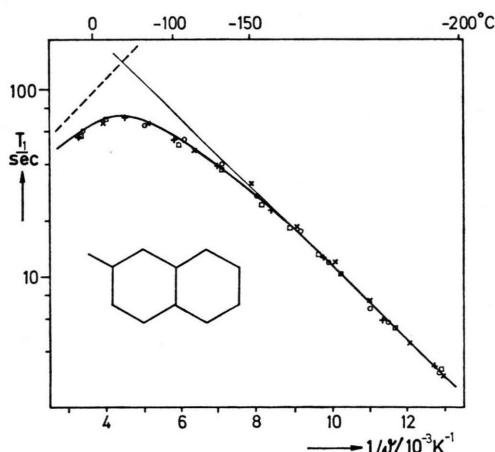


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit von  $T_1$  in einkristallinem  $\beta$ -MN bei 4 MHz =  $\times$ , 22 MHz =  $\circ$ , 44 MHz =  $\square$  und 86 MHz =  $+$ . Die gestrichelt eingezeichnete Gerade gibt den Relaxationsanteil der SR-WW wieder, der aus der Differenz zwischen Meßkurve und dipolärer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

Abbildung 1 gibt das  $T_1$ -Verhalten an  $\beta$ -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<sup>9</sup> 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-

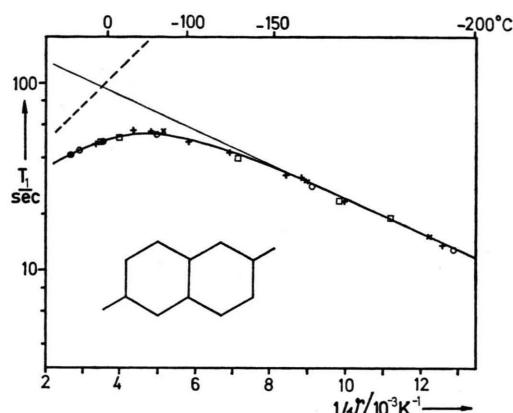


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit von  $T_1$  in einkristallinem 2,6-DMN bei 4 MHz =  $\times$ , 22 MHz =  $\circ$ , 44 MHz =  $\square$  und 86 MHz =  $+$ . Die gestrichelt eingezeichnete Gerade gibt den Relaxationsanteil der SR-WW wieder, der auf der Differenz zwischen Meßkurve und dipolärer Relaxation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

nen an  $\beta$ -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 ( $\alpha$ -, 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  $T_{1\omega}$  zeigt, wie schon bei reinem Naphthalin<sup>9</sup> gefunden, daß im Bereich des Schmelzpunktes neben der CH<sub>3</sub>-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.

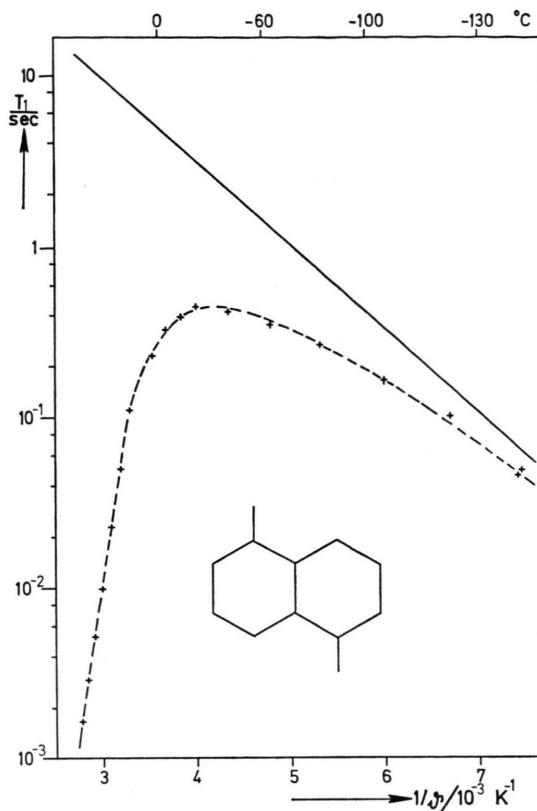


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit von  $T_1$  — (aus Ref. 9) und  $T_{1o}$  --- in einkristallinem 1,5-DMN. Der steile Anstieg der  $T_{1o}$ -Kurve ( $H_1=11$  Gauss) entspricht einer Aktivierungsenergie von 68 kJ/mol für die Umorientierung des Gesamt moleküls.

$T_{1o}$ -Experimente an  $\beta$ -MN und 2,6-DMN führten im Rahmen des experimentell zugänglichen Bereichs<sup>13</sup> 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 Phasen<sup>7</sup> nahe des Schmelzpunktes. Um ausschließen zu können, daß solche Prozesse in  $\beta$ -MN und 2,6-DMN stattfinden, wurden  $T_{1o}$ -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 Ausmittelung des lokalen dipolaren Feldes.

Sterische Berechnungen<sup>14</sup> 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  $\text{CH}_3$ -Gruppen in  $\beta$ -Stellung das Naphthalinmolekül „strecken“, „runden“  $\text{CH}_3$ -Gruppen in  $\alpha$ -Stellung. Diese Vorstellung wird durch die vorliegenden  $T_{1o}$ -Ergebnisse bestätigt.  $\beta$ -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  $\Delta E$  des Gesamt moleküls bei zunehmender Exzentrizität. Die Aktivierungsenergien von Seitengruppen sind nicht aufgeführt.  $T_1$  = Messung im Zeeman-Feld,  $T_{1o}$  = Messung im rotierenden Koordinaten system. (\* Der Klammerwert bezieht sich auf einen zusätzlichen Bewegungstyp im festen Benzol.)

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

rungspotentials des Gesamt moleküls 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  $T_1^{-1}_{\text{Ges}}$  im Hochtemperaturbereich additiv aus den Beiträgen der dipolaren und SR-WW zusammensetzt:

$$T_1^{-1}_{\text{Ges}} = T_1^{-1}_{\text{DD}} + T_1^{-1}_{\text{SR}}. \quad (2)$$

Die dipolare Relaxation  $T_1^{-1}_{\text{DD}}$  wurde in mehreren vorausgegangenen Arbeiten<sup>9–11</sup> 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:

$$T_1^{-1}_{\text{DD}} = 3 \cdot 10^{10} (n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}}) \tau_{\text{DD}}, \quad (3)$$

wobei der Faktor  $n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}}$  das Verhältnis von  $\text{CH}_3$  zur Gesamtprotonenzahl berücksichtigt und  $\tau_{\text{DD}}$  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 Bewegung<sup>15</sup> 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 Hubbard<sup>16</sup> unter der Voraussetzung  $\omega \tau_{\text{SR}} \ll 1$  die Relaxationsrate zu

$$T_1^{-1}_{\text{SR}} = \frac{2}{3} k \vartheta I C^2 \tau_{\text{SR}}^{-1} \quad (4)$$

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

Symmetrieachse zusammen. Die Korrelationszeit  $\tau_{\text{SR}}$  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  $\tau'_{\text{DD}}$  soll auf die Unsicherheit der quantitativen Umrechnung hinweisen, über die meist mit empirischen Konstanten der Größe 1...3 hinweggegangen wird. Boden and Folland<sup>7</sup> haben unter der Annahme molekularer Rotation durch schnelle, unkorrelierte Sprünge zwischen diskreten Potentialmulden in Festkörpern für die Relaxationsrate durch SR-WW folgende Beziehung hergeleitet:

$$T_1^{-1}_{\text{SR}} = \frac{1}{3} \left\{ \frac{I \mathbf{C} \langle \Theta^2 \rangle^{1/2}}{\hbar} \right\}^2 \tau_{\text{DD}}^{-1}. \quad (6)$$

Dabei ist  $\langle \Theta^2 \rangle^{1/2}$  die Wurzel aus dem quadratischen Mittelwert des Sprungwinkels. Dieses Modell anisotroper Rotation hat sich bei der Deutung von Messungen an kristallinem Ammoniumperchlorat<sup>5</sup> 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 Protonen der beweglichen Gruppe noch feststehende Protonen des Molekülkerns mitrelaxieren, muß Gl. (6) mit dem üblichen Vorfaktor  $n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}}^{**}$  multipliziert werden. Damit wird letzten Endes:

$$T_1^{-1}_{\text{SR}} = (n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}}) \frac{1}{3} \left\{ \frac{I \mathbf{C} \langle \Theta^2 \rangle^{1/2}}{\hbar} \right\}^2 \tau_{\text{DD}}^{-1}. \quad (7)$$

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 hin<sup>11</sup> 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 Powles<sup>17</sup> verwiesen.

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

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

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

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

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

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

Vorfaktoren vergleichbarer Größe liegen auch in  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ <sup>5</sup> mit  $3,1 \cdot 10^{-15}$  vor. Während die Anpassung des Absolutwertes bei  $\beta$ -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  $T_{1,SR}^{\beta-1}/T_{1,SR}^{2,6-1}$  vorgenommen werden. Danach ist

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

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  $\text{CH}_3$ -Gruppen und damit das fluktuierende Magnetfeld von  $\beta$ -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 Mikrowellenexperimente<sup>19</sup> bestimmt werden könnte, für MN's nicht bekannt, doch kann im Fall der anisotropen Bewegung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe (sie dreht sich ausschließlich um die starre C-C-Achse) der Wert für  $\text{CH}_4$  übernommen werden. Aus der mittleren Spinrotationskonstanten und dem anisotropen Teil von Methan<sup>19</sup> 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 abhängt<sup>20</sup>. Mögliche, durch Winkelverzerrungen gegebene Abweichungen sind vernachlässigbar. Mit einem mittleren Trägheitsmoment  $I = 5,31 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2$  für  $\text{CH}_3$ -Gruppen an Methylbenzolen<sup>21</sup> und einem mittleren Sprungwinkel von  $120^\circ$  ergibt sich nach Gl. (7) :

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

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

Diese Werte sind um den Faktor 5 zu klein. Abweichungen dieser Größenordnung existieren auch in anderen Fällen, z. B. in  $\text{CH}_3\text{I}$ <sup>18</sup> der Faktor 10, desgleichen in festem  $\text{NH}_4\text{I}$ <sup>3</sup>. 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 Sprungs<sup>7</sup> auch quantitativ besser zur vorliegenden anisotropen  $\text{CH}_3$ -Gruppen-Umorientierung paßt. Der mittlere Umorientierungswinkel von  $120^\circ$  resultiert aus dem intermolekularen Einfluß. Diese Behinderung, die die intramolekulare Wechselwirkung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in  $\beta$ -Stellung um eine Größenordnung überwiegt, erniedrigt die auf das Rumpfmolekül bezogene  $C_{\text{Gv}}$

Symmetrie der  $\text{CH}_3$ -Gruppenbehinderung im Kristall zu einer 3zähligen. Die ursprüngliche Idee, den Meßergebnissen einen mittleren Sprungwinkel entnehmen zu können, der kleiner als  $120^\circ$  ist und Aussagen über den durch viele Behinderungsbeiträge zusammengesetzten Potentialverlauf der  $\text{CH}_3$ -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 Toluol<sup>22</sup> mit  $\Delta E = 1,21 \text{ kJ/mol}$  und meta-Xylol<sup>22</sup> mit  $1,3 \text{ kJ/mol}$  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 Behinderung<sup>23</sup> und damit kleinere Werte des mittleren Sprungwinkels. Da dieser nach Gl. (7) quadratisch in die Relaxationsrate ein geht, 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 Kristallabor für die Präparation der Substanzen und die Zucht der Kristalle.

- <sup>1</sup> C. Devereil, Mol. Physics **18**, 319 [1970].
- <sup>2</sup> M. O. Norris, J. H. Strange, J. G. Powles, K. Marsden u. K. Krynicki, J. Phys. (C) **2**, 422 [1968].
- <sup>3</sup> M. M. Pintar, A. R. Sharp u. S. Vrscaj, Phys. Letters **27 A**, 1969 [1968].
- <sup>4</sup> D. W. Sawyer u. J. G. Powles, Mol. Physics **21**, 83 [1971].
- <sup>5</sup> R. Ikeda u. C. A. McDowell, Chem. Phys. Letters **14**, 389 [1972].
- <sup>6</sup> J. S. Blicharski u. J. D. Noble, Acta Phys. Polon. A **38**, 295 [1970].
- <sup>7</sup> 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].
- <sup>8</sup> N. Boden u. R. Folland, Chem. Phys. Letters **92**, 127 [1975].
- <sup>9</sup> J. U. von Schütz u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **27 a**, 42 [1972].
- <sup>10</sup> J. U. von Schütz u. F. Noack, Z. Naturforsch. **27 a**, 646 [1972].
- <sup>11</sup> J. U. von Schütz, W. Güttler u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. **28 a**, 69 [1973].
- <sup>12</sup> M. Weithase, Dissertation, Universität Stuttgart 1974.
- <sup>13</sup> F. Noack, M. Weithase u. J. U. von Schütz, Z. Naturforsch. zur Veröffentlichung vorgesehen.
- <sup>14</sup> R. Ostertag, Dissertation, Universität Stuttgart 1971 und private Mitteilung.
- <sup>15</sup> D. E. Woessner, J. Chem. Phys. **36**, 1 [1962]; **42**, 1855 [1965].
- <sup>16</sup> P. S. Hubbard, Phys. Rev. **131**, 1155 [1963].
- <sup>17</sup> D. K. Green u. J. G. Powles, Proc. Phys. Soc. London **85**, 87 [1965].
- <sup>18</sup> 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].
- <sup>19</sup> 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].
- <sup>20</sup> W. Sucharski u. Z. Pajak, Chem. Phys. Letters **26**, 182 [1974].
- <sup>21</sup> Landolt-Börnstein, Neue Serie II, Band 4 und 6.
- <sup>22</sup> J. Haupt u. Müller-Warmuth, Z. Naturforsch. **24 a**, 1066 [1969].
- <sup>23</sup> J. U. von Schütz, Dissertation, Universität Stuttgart 1971.
- <sup>24</sup> U. Haeberlen u. G. Maier, Z. Naturforsch. **22 a**, 1236 [1967].
- <sup>25</sup> R. van Steenwinkel, Z. Naturforsch. **24 a**, 1526 [1969].
- <sup>26</sup> G. Maier, U. Haeberlen u. H. C. Wolf, Phys. Letters **25 A**, 323 [1967].