Bewegungen der CH_3-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 CH_3 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-CH_3 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-Naphthalin-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 CH_3-Gruppen-Bewegung.
b) Bei stärker behinderten CH_3-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-Naphthaline können die jeweils im Minimum relaxationswirksamen CH_3-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 gekoppelte Bewegung zweier benachbart angeordneter CH_3-Gruppen zustande.
e) Die intramolekulare Behinderung der verschiedenen CH_3-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-CH_3-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-Naphthalinen schwach behinderte CH_3-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 Voraussagen [1] auch wegen der in großer Zahl vor-

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

liegenden Tieftemperaturmessungen an Methyl-*Benzolen* [3-7] interessant, da bei diesen Substanzen die klassische Beschreibung der Kernrelaxation für die bei geringer Behinderung der CH_3-Gruppen auftretenden Doppelminima nicht mehr ausreicht und die Behandlung der CH_3-Gruppen-Bewegung deshalb quantenmechanisch vorgenommen werden muß.

II. Experimentelles

Die longitudinale Protonenspin-Relaxationszeit T_1 wurde mit einem in Ref. [8] ausführlich beschriebenen Impulssektrometer 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 (Einspulenanordnung) ist in Serienresonanz abgestimmt – die Meßprobe wird durch die HF-Spule direkt gehaltert. 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 Umpolen des Meßstromes eliminiert. Erwähnenswert ist dabei, daß durch Magnetfelder in Ge-Widerständen erhebliche Hall-Spannungen erzeugt werden können, – in unserer Anordnung ca. 500 μV bei einem Widerstand von 100 Ohm, einem Meßstrom von 100 μA 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-

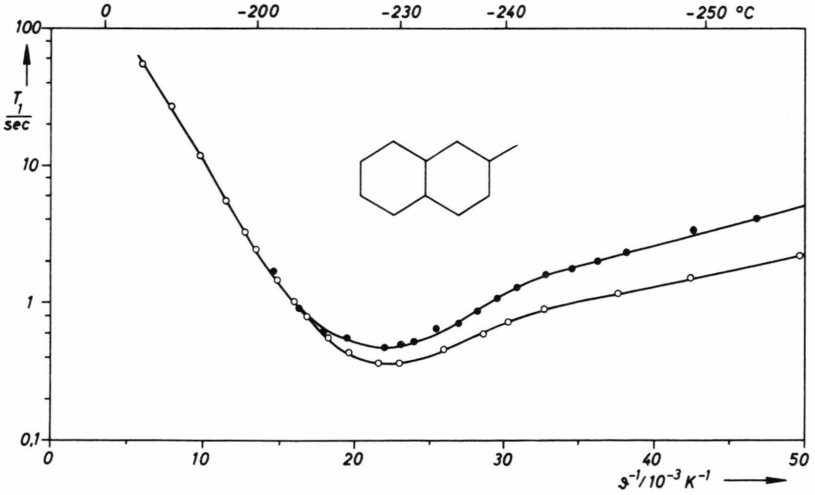


Abb. 1. T_1 in einkristallinem β-MN als Funktion der Temperatur und Frequenz: 22 MHz = ○, 56 MHz = ●.

[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. Haeberlen, Z. angew. Phys. **23**, 341 [1967].

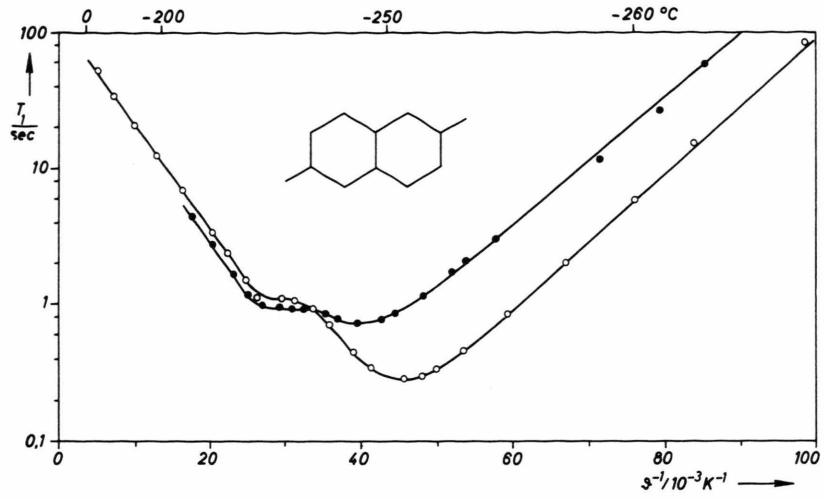


Abb. 2. T_1 in einkristallinem 2,6-MN als Funktion der Temperatur und Frequenz: 22 MHz = ○, 56 MHz = ●.

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-CH_3-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-CH_3-Gruppen (2,3-MN, α-MN Abb. 3 u. 4, 1,5-MN ohne

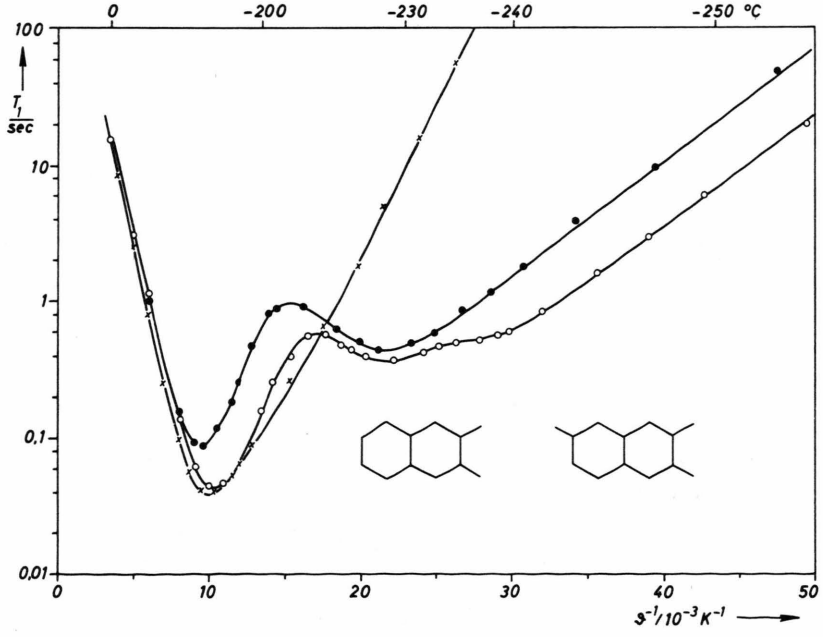


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit von T_1 in einkristallinem 2,3-MN bei 22 MHz = × und in einkristallinem 2,3,6-MN bei 22 MHz = ○ und 56 MHz = ●.

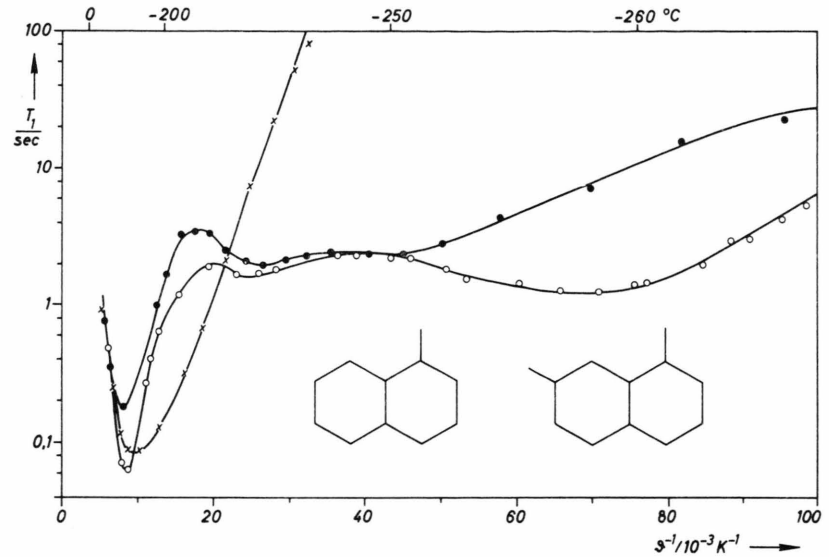


Abb. 4. Die Temperaturabhängigkeit von T_1 in polykristallinem α-MN bei 22 MHz = × und in polykristal linem 1,7-MN bei 22 MHz = ○ und 56 MHz = ●.

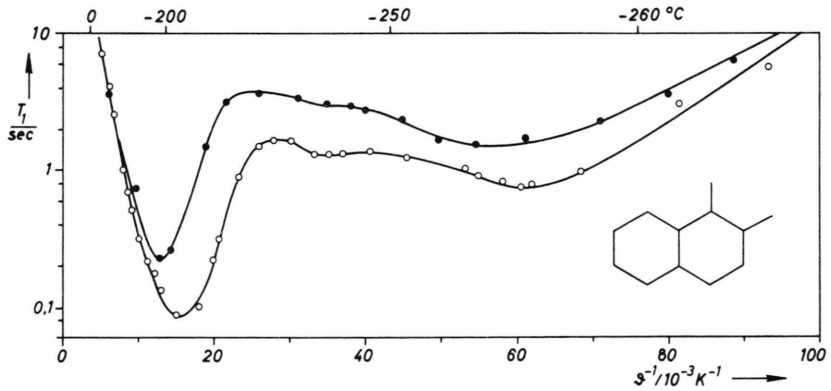


Abb. 5. T_1 in polykristallinem 1,2-MN als Funktion der Temperatur und Frequenz: 22 MHz = ○, 56 MHz = ●.

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 (αβ-Stellung), die im Gegensatz zu den ebenfalls benachbart angeordneten CH_3-Gruppen am 2,3-MN (ββ-Stellung) intramolekular *unterschiedlich* angeordnet sind. Die Meß-

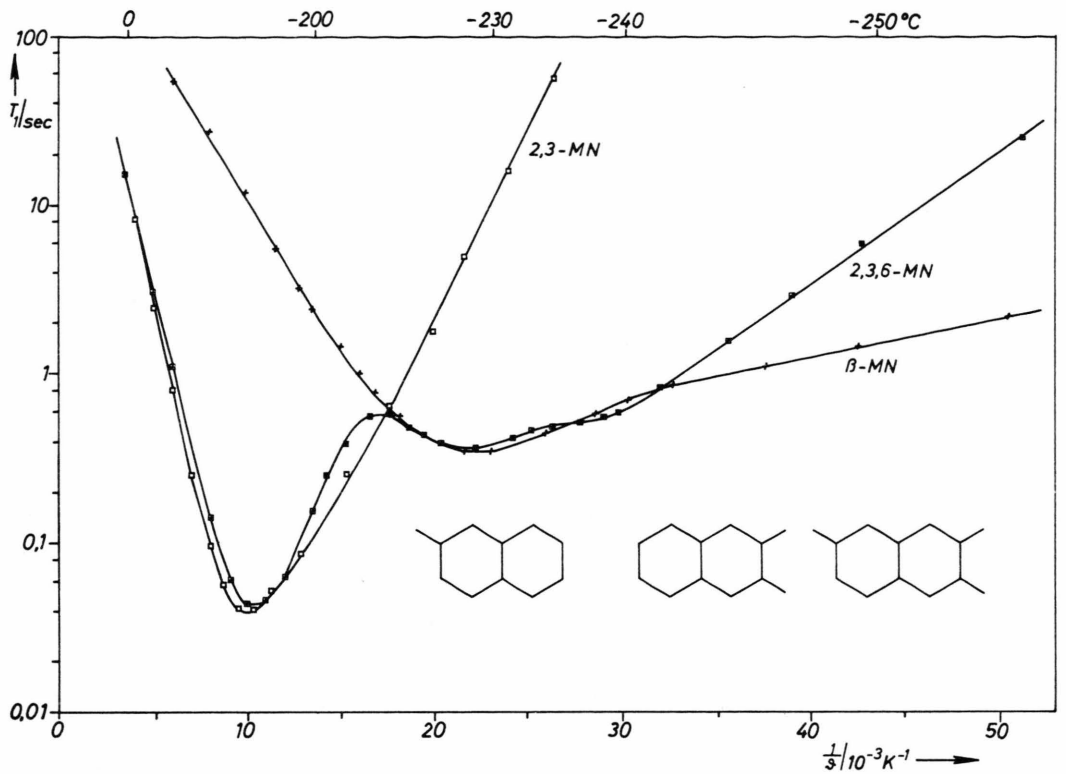


Abb. 6. Gegenüberstellung der Temperaturabhängigkeit von T_1 in einkristallinem 2,3,6-MN ■, in einkristallinem 2,3-MN = □ und in einkristallinem β-MN = + bei jeweils 22 MHz.

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 Behinderung [2], die unterschiedliche Aktivierungsenergien für die beiden CH_3-Gruppen ergaben, ist das Hochtemperaturminimum bei 64 K (22 MHz) bzw. bei 76 K (56 MHz) der einen CH_3-Gruppe, das Doppelminimum unterhalb 50 K der anderen CH_3-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* CH_3-Gruppe entsprechen:

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

Zur eindeutigen Zuordnung von Minima und CH_3-Gruppe müßte eine der beiden CH_3-Gruppen deuteriert werden.

Durch den zusätzlichen Temperaturbereich der vorliegenden Tieftemperaturmessungen konnten die in einer vorausgegangenen Arbeit [1] 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 CH_3-Gruppen ($E'_A < 0{,}8$ kcal/mol) nach der klassischen Theorie zu beschreiben, scheitert an folgenden Punkten:

a) Die Minima treten doppelt oder mit einer Schulter auch bei Substanzen mit nur einer CH_3-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 Theorie [1] resultierenden Werten.

c) Die Kurven sind trotz einkristalliner Proben und intramolekular freistehender β-CH_3-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-WARMUTH [4] legten es nahe, die Auswertung unserer Tieftemperaturmeßergebnisse nach der Theorie von HAUPT [10] vorzunehmen. Dieser Theorie liegt eine quantenmechanische Behandlung der CH_3-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 CH_3-Gruppen und damit zu großen Austauschaufspaltungen ($\hbar\Lambda_0 \gg \hbar\omega_0$) 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 CH_3-Gruppe her, die zu Übergängen bei $\Lambda_0 \pm \omega_0$ und $\Lambda_0 \pm 2\,\omega_0$ führt, während der externe Anteil aus der Wechselwirkung mit Protonen außerhalb der betrachteten CH_3-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:

$$T_1^{-1}{}_{\text{Gesamt}} = 6 \cdot C \cdot J(\Lambda_0) + a \cdot C \cdot [J(\omega_0) + 4\,J(2\omega_0)], \tag{1}$$

$$\text{mit } C = \frac{n_{CH3}}{n_H} \cdot \frac{9}{40}\ \gamma_P^4 \cdot \hbar^2 \cdot r_0^{-6}$$

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

Dabei bedeutet n_{CH3} = Zahl der im Tieftemperaturbereich relaxationsaktiven CH_3-Protonen, n_H = Gesamtzahl der Protonen, γ_P = magnetogyrisches Verhältnis, h = Planck'sche Konstante, r_0 = Abstand der CH_3-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

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

und

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

$T_{1\ \text{intern}}$ und $T_{1\ \text{extern}}$ erreichen bei unterschiedlichen Temperaturen ein Minimum, welches der Bedingung $\Lambda_0\tau_1 = 1$ bzw. $\omega_0\tau_2 = 0{,}62$ genügt. In beiden Minima sind die Relaxationszeiten länger als nach der klassischen Theorie zu erwarten, weil $\Lambda_0 \gg \omega_0$ (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 Λ_0 bekannt sein. Er kann zwar bei sinusförmigen Potentialfunktionen der CH_3-Gruppen-Behinderung und Kenntnis der absoluten Höhe der Potentialschwelle berechnet werden [11], doch können diese Rechnungen nicht ohne weiteres übernommen werden, da die Austauschaufspaltung $\hbar\Lambda_0$ entscheidend von der Form der Potentialbarriere abhängig ist. Diese weicht in unserem Fall von der Sinusform ab [2]. Wir schätzen die Größe von Λ_0 aus der Temperaturlage der beiden Minima ab. Aus den Minimumsbedingungen und dem Arrheniusansatz von τ erhalten wir:

$$\Lambda_0 = \frac{1}{0{,}62} \cdot \omega_0 \cdot \exp\left[\frac{E_A}{R}\,(1/\vartheta_2 - 1/\vartheta_1)\right]. \tag{4}$$

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 Kurvenverhalten [9].

[9] W. GÜTTLER 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-CH_3-Gruppen sehr empfindlich reagiert [2]. 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 HAUPT [10] übereinstimmen, kann eine quantitative Auswertung nach derselben Theorie erfolgen. Die entscheidende physikalische Größe ist hierbei die Austauschaufspaltung $\hbar\Lambda_0$ 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 CH_3-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 Minimumsverschiebung.

	1,2-MN	2,3-MN	2,3,6-MN
ϑ/K	67	100	100
E_A'/(kcal/mol)	1,5 — 0,9		
E_A''/(kcal/mol)	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,05	1,0 ± 0,05
E_A^v/(kcal/mol)	0,8 ± 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.$^{-1}\left(\frac{1000}{K}\right)$	β-MN	2,6-MN	2,3,6-MN	1,7-MN	1,2-MN
$1/\vartheta_1$ (22 MHz)	23	30	22	25	35
$1/\vartheta_1$ (56 MHz)	22	30	22	26	35
$1/\vartheta_2$ (22 MHz)	*	46	27	70	61
$1/\vartheta_2$ (56 MHz)	*	40	*	45	55

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

$$\Lambda_0 = 3 \cdot C \cdot T_1^{\min_{\text{intern}}} \cdot \qquad (5)$$

Wird an Stelle von $T_1^{\min_{\text{intern}}}$ der im Minimum 1 gemessene Wert von $T_{1\,\text{Gesamt}}$ 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 CH_3-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 CH_3-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
$\frac{\Lambda}{2\pi}$ / MHz.	*	*	570	240	410	86	450	290	610
nach Gl. (4). $\frac{\Lambda}{2\pi}$ / 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 CH_3-Gruppen-Bewegung bei großen Austauschaufspaltungen vorgelegt, die aber die von uns gefundenen frequenzunabhängigen Minima des Typs 1 nicht erklären kann. Interessant erscheinen uns die Versuche, die Austauschaufspaltungen von schwach behinderten CH_3-Gruppen mit ENDOR [14, 15] und ESR-Untersuchungen [16] an ungepaarten Elektronen in γ-bestrahlten Substanzen zu bestimmen. Mit diesen völlig anderen Methoden erhält man Werte von Λ_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].