

möglich, die am Beispiel der 6,1 MeV-Anregungsdifferenz gezeigte Gesetzmäßigkeit auch für andere charakteristische Energiedifferenzen zu bemerken und folgende Regel aufzustellen:

Die 0^+ -Anregungsenergien von gg -Kernen wiederholen sich häufig im eigenen Niveauschema und bei Kernen in der Umgebung als Anregungsenergie-Differenzen zwischen Zuständen mit gleichem Spin und gleicher Parität.

Eine unmittelbare Folge davon ist, daß die 0^+ -Anregungsenergien verschiedener gg -Kerne häufig miteinander übereinstimmen, wie es z. B. bei ^{16}O und ^{18}O der Fall zu sein scheint.

Diese Regel ist nur für die leichten Kerne ($A \leq 40$) ausreichend durch Beispiele belegt, scheint aber allgemein zu gelten.

Die Übereinstimmung der Energiedifferenzen ist im allgemeinen besser als 0,2 MeV, aber außerhalb der Fehlergrenzen.

Die Regel scheint auf der schon längere Zeit bekannten Tatsache zu beruhen, daß die Nukleonen sich im Kern wie unabhängige Teilchen in einem gemeinsamen Potential verhalten. Deshalb vollzieht sich eine Konfigurationsänderung bei zwei verschiedenen Kernen mit ungefähr der gleichen Energieänderung unabhängig da-

von, ob der eine Kern ein Neutron, Proton, Deuteron, α -Teilchen, Neutronen- oder Protonenpaar usw., mehr enthält als der andere. Selbstverständlich muß eine solche Gesetzmäßigkeit zahlreiche Ausnahmen haben, da oft die hinzukommenden Teilchen Quantenzustände besetzen, die für eine bestimmte Konfigurationsänderung benötigt worden wären.

Es ist klar, daß die Gleichheit der Energiedifferenzen nur ungefähr, aber nicht exakt zutreffen kann, da sich z. B. die COULOMB-Energie bei solchen einander entsprechenden Anregungen nicht immer um genau den gleichen Betrag ändern kann. In dieser Beziehung entspricht die Situation den Analog-Niveaus in Spiegelkernen, bei denen man auch keine exakte Übereinstimmung erwarten darf.

Beziehungen zur Kluster-Theorie des Atomkerns⁵ werden in einer ausführlicheren Veröffentlichung gezeigt.

Ich danke Herrn Professor J. MATTAUCH und Dr. K. WAY für die Förderung der Untersuchungen sowie interessante Diskussionen.

⁵ K. WILDERMUTH u. T. KANELLOPOULOS, Nucl. Phys. **7**, 150 [1958]; **9**, 449 [1959]; Bericht CERN 59-23 [1959].

Über Mikrowellenspektrum und Planarität des Nitrobenzolkörpers

Von K. E. REINERT

Physikalisches Institut der Universität Jena
(Direktor: Prof. Dr. W. SCHÜTZ)

(Z. Naturforsch. **15 a**, 85—86 [1960]; eingegangen am 9. Dezember 1959)

I

Die beträchtliche Differenz des elektrischen Dipolmomentes vom Nitrobenzol (4,23 D) gegenüber dem des Nitroäthan (3,7 D) kann durch den partiellen Doppelbindungscharakter der C—N-Bindung (Mesomerie) erklärt werden¹. Die NO_2 -Gruppe müßte dann in der Benzolebene liegen. Messungen der geometrischen Parameter stehen nach unserer Kenntnis noch aus.

Die Analyse der Rotationsspektren im Mikrowellenbereich liefert die effektiven Trägheitsmomente $I_a^0 < I_b^0 < I_c^0$ des Schwingungsgrundzustandes ($v_i = 0$) um die Hauptträgheitsachsen a, b und c. Die wegen der bei Nitrobenzol auftretenden breiten Linien (einige MHz) begrenzte Meßgenauigkeit gestattet nicht, die effektiven² von den mittleren Trägheitsmomenten, die in die folgenden Überlegungen eingehen, zu unterscheiden.

Damit ist die Differenz $\Delta^0 = I_c^0 - (I_a^0 + I_b^0)$ ein Maß

für die Abweichung von der Planarität des Moleküls im Schwingungsgrundzustand³.

Tab. 1 enthält einige mit einem 6 kHz-STARK-Spektrometer⁴ gemessene Frequenzen von $\Delta J = +1$ Rotations-

Rotations- übergang $J_{K-1, K} \rightarrow J_{K, K}$	experimentelle Werte Frequenz [MHz]	Fehler [MHz]	berechnete Frequenz [MHz]
$3_{0,3} \rightarrow 4_{0,4}$	8793	$\pm 1,5$	8792,5
$3_{1,2} \rightarrow 4_{1,3}$	9598	$\pm 1,5$	9597,8
$3_{2,2} \rightarrow 4_{2,3}$	9013	$\pm 1,5$	9013,1
$3_{2,1} \rightarrow 4_{2,2}$	9251	$\pm 10^5$	9252,8
$3_{3,1} \rightarrow 4_{3,2}$	} 9085	$\pm 2,5$	9079,6
$3_{3,0} \rightarrow 4_{3,1}$			

Tab. 1. $J=3 \rightarrow 4$ Rotationslinien im Schwingungsgrundzustand.

übergängen. Daraus wurden unter Annahme eines starren Kerngerüsts die Rotationskonstanten und der Asymmetrieparameter ermittelt: $A^0 = 4011,7$ MHz, $B^0 = 1283,8$ MHz, $C^0 = 974,3$ MHz, $\kappa^0 = -0,7962$. Zwischen den mit diesen Konstanten berechneten Frequenzen (s. Tab. 1) und den Meßwerten besteht gute Übereinstimmung.

Die Voraussetzung des starren Rotators ist nachträglich gerechtfertigt: Unter Berücksichtigung des von

¹ H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag, Berlin 1952, S. 315.

² Siehe z. B. G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, van Nostrand Comp., Princeton 1956, S. 461.

³ Bei gut getrennten Linien höherer Rotationsquantenzahlen lassen sich bei Drucken $< 2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg außerdem Transbanten angeregter Deformationsschwingungen auflösen, die

gegenüber dem Grundzustand sowohl nach tieferen als auch nach höheren Frequenzen verschoben sind. Darauf soll in einer späteren ausführlichen Arbeit eingegangen werden.

⁴ W. SCHIMMEL, Exp. Techn. Phys. **5**, 230 [1957]; die Apparatur wurde inzwischen erweitert.

⁵ Dieser große Fehler resultiert aus der Interferenz mit den STARK-Komponenten des $3_{3,1} - 4_{3,2}$ - und des $3_{3,0} - 4_{3,1}$ -Überganges.



KIVELSON und WILSON⁶ angegebenen Ausdruckes für die Zentrifugalverzerrungskorrekturen asymmetrischer Kreisel und der unten in der letzten Spalte von Tab. 2 angegebenen Zentrifugalstörungen bei höheren Quantenzahlen J , läßt sich abschätzen, daß diese Korrekturen bei $J = 3 \rightarrow 4$ Linien innerhalb der Fehlergrenze liegen. Tiefere Frequenzbereiche waren uns experimentell nicht zugänglich.

Für die Trägheitsmomente $I_a^0 = h/8\pi^2 A^0$ usw. ergibt sich [in atomaren Masseneinheiten $\cdot \text{\AA}^2$]

$$\begin{aligned} I_a^0 &= 126,0_1 \text{ aMe } \text{\AA}^2, \\ I_b^0 &= 393,7_8 \text{ aMe } \text{\AA}^2, \\ I_c^0 &= 518,8_7 \text{ aMe } \text{\AA}^2. \end{aligned}$$

Das Planaritätskriterium A^0 beträgt

$$A^0 = -0,9 \text{ aMe } \text{\AA}^2.$$

Diese geringfügige Abweichung vom ebenen Molekül ist auf Nullpunktsschwingungen zurückzuführen. Außerdem kann eine kleine Unebenheit durch die unvermeidlichen Meßfehler vorgetäuscht werden.

II

Tab. 2 zeigt einige R-Zweig-Übergangsfrequenzen bei höherer Drehimpulsquantenzahl J vom Nitrobenzoldmolekül im Schwingungsgrundzustand. Die mit den oben ermittelten Rotationskonstanten berechneten Frequenzen des starren Moleküls weichen jetzt merklich von den experimentellen Werten ab. Die Größe der Differenzen liegt außerhalb der Fehlergrenzen und ist als Zentrifugalverzerrungseinfluß verständlich. Die Anpassung der 6 Konstanten in der schon erwähnten Formel⁶ mit Hilfe der Meßwerte gelang nicht, weil nur R-Übergänge vorlagen und damit der Rang des linearen Gleichungs-

Rotations- übergang $J_{K-1, K_1} \rightarrow J'_{K-1, K'_1}$	experimentelle Werte		Frequenz d. starren Rotators [MHz]	Differenz [MHz]
	Frequenz [MHz]	Fehler [MHz]		
$7_{2,6} \rightarrow 8_{2,7}$	17765	± 2	17767	- 2
$*7_{3,5} \rightarrow 8_{3,6}$	18239	± 6	18228	
$*7_{4,4} \rightarrow 8_{4,5}$			18233	
$*7_{5,3} \rightarrow 8_{5,4}$	18200	± 4	18187	+ 13
$*7_{6,2} \rightarrow 8_{6,3}$	18160	± 5	18159	+ 1
$*7_{6,1} \rightarrow 8_{6,2}$				
$*7_{7,1} \rightarrow 8_{7,2}$	18142	± 4	18142	0
$*7_{7,2} \rightarrow 8_{7,3}$				
$8_{0,8} \rightarrow 9_{0,9}$	18572	± 2	18587	- 15
$9_{2,7} \rightarrow 10_{2,8}$	23985	± 3	23973	+ 12
$9_{4,5} \rightarrow 10_{4,6}$	22972	± 3	22948	+ 24
$9_{4,6} \rightarrow 10_{4,7}$	22883	± 3	22865	+ 18

Tab. 2. Zum Einfluß der Zentrifugalverzerrungen.

systems sich als praktisch um 1 kleiner als die Zahl der Unbekannten erwies. Die direkte Koeffizientenberechnung nach der Theorie von KIVELSON und WILSON^{6,7} scheitert an der unzureichenden Kenntnis der Normalschwingungen des Moleküls.

Ein großer Teil der Rotationslinien liegt wegen der geringen Asymmetrie ($\kappa \approx -0,8$) ziemlich dicht beieinander und ist im Hinblick auf die große Linienbreite, die zahlreichen Satelliten und die unterschiedlichen Zentrifugalstörungen schwer zu isolieren und z. Tl. unsicher zuzuordnen. Einige solcher Linien sind in Tab. 2 aufgenommen und durch einen Stern * gekennzeichnet.

⁶ D. KIVELSON u. E. B. WILSON, J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].

⁷ D. KIVELSON u. E. B. WILSON, J. Chem. Phys. **21**, 1229 [1953].

Overhauser–Abragam-Effekt am $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^{\cdot-}$ -Radikal in mittleren Magnetfeldern

Von W. MÜLLER-WARMUTH und P. PARIKH

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. **15 a**, 86–87 [1960]; eingegangen am 18. Dezember 1959)

Wie zuerst OVERHAUSER¹ und in allgemeinerer Form ABRAGAM² vorausgesagt haben, läßt sich in paramagnetischen Substanzen vielfach eine beträchtlich verstärkte Kernmagnetisierung erzielen, wenn man die Elektronenresonanz sättigt. Die Einstrahlung der elektronischen Spinresonanzfrequenz kann nämlich über die Hyperfeinwechselwirkung die Kernspinrelaxation beeinflussen und zu einer starken Verschiebung des Gleichgewichtes führen. Das hat bei einem gleichzeitig durchgeführten Kernresonanzexperiment eine wesentliche Steigerung der Signalamplitude zur Folge.

¹ A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **92**, 411 [1953].

² A. ABRAGAM, Phys. Rev. **98**, 1729 [1955].

³ A. ABRAGAM, J. COMBRISON u. J. SOLOMON, C. R. Acad. Sci., Paris **245**, 157 [1957].

Das in wässriger Lösung als freies Radikalion vorliegende Kaliumnitrosodisulfonat, $\text{K}_2(\text{SO}_3)_2\text{NO}$, besitzt eine auch in schwachen Magnetfeldern gut aufgelöste Hyperfeinstruktur. Die einzelnen Energieniveaus wurden nach der BREIT–RABI-Formel berechnet und in Abb. 1 dargestellt. Durch Wechselwirkung der Protonenspins des Lösungsmittels mit den Elektronenspins des paramagnetischen Ions tritt der OVERHAUSER–ABRAGAM-Effekt auf, wenn man einzelne Elektronenübergänge sättigt. ABRAGAM, COMBRISON und SOLOMON³ sowie LANDESMAN⁴ haben das für die im Grenzfalle starker Magnetfelder erlaubten Übergänge 1–6, 2–5 und 3–4 (vgl. Abb. 1) gezeigt. Im sehr schwachen Magnetfeld erhielten die Erstgenannten bei Sättigung des Übergangs 1–6 eine außerordentlich starke dynamische Kernmagnetisierung. Bei einer Einstrahlung der im „schwachen Feld“ von 2 Oe zwischen 55 und 60 MHz liegenden Elektronenresonanzübergänge 1–6, 2–6 und 2–5/3–6 konnten BÉNÉ und Mitarbeiter⁵ Vergrößer-

⁴ A. LANDESMAN, C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 1538 [1958].

⁵ J. M. ROCARD, D. ROUX, A. ERBEIA u. G. BÉNÉ, Archives des Sciences de Genève **11**, 288 [1958].