

KIVELSON und WILSON<sup>6</sup> angegebenen Ausdruckes für die Zentrifugalverzerungskorrekturen 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. Tiefer 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 Nullpunktschwingungen 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 Formel<sup>6</sup> 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	$\pm 2$	17767	- 2
$*7_{3,5} \rightarrow 8_{3,6}$	18239	$\pm 6$	18228	
$*7_{4,4} \rightarrow 8_{4,5}$			18233	
$*7_{5,3} \rightarrow 8_{5,4}$	18200	$\pm 4$	18187	+ 13
$*7_{6,2} \rightarrow 8_{6,3}$	18160	$\pm 5$	18159	+ 1
$*7_{6,1} \rightarrow 8_{6,2}$				
$*7_{7,1} \rightarrow 8_{7,2}$	18142	$\pm 4$	18142	0
$*7_{7,2} \rightarrow 8_{7,3}$				
$8_{0,8} \rightarrow 9_{0,9}$	18572	$\pm 2$	18587	- 15
$9_{2,7} \rightarrow 10_{2,8}$	23985	$\pm 3$	23973	+ 12
$9_{4,5} \rightarrow 10_{4,6}$	22972	$\pm 3$	22948	+ 24
$9_{4,6} \rightarrow 10_{4,7}$	22883	$\pm 3$	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<sup>6,7</sup> scheitert an der unzureichenden Kenntnis der Normalschwingungen des Moleküls.

Ein großer Teil der Rotationslinien liegt wegen der geringen Asymmetrie ( $\alpha \approx -0,8$ ) 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.

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

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

## Overhauser-Abragam-Effekt am $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^-$ -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 OVERHAUSER<sup>1</sup> und in allgemeinerer Form ABRAGAM<sup>2</sup> 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.

<sup>1</sup> A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. **92**, 411 [1953].

<sup>2</sup> A. ABRAGAM, Phys. Rev. **98**, 1729 [1955].

<sup>3</sup> 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 SOLOMON<sup>3</sup> sowie LANDESMAN<sup>4</sup> haben das für die im Grenzfall 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 Mitarbeiter<sup>5</sup> Vergröße-

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

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



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.

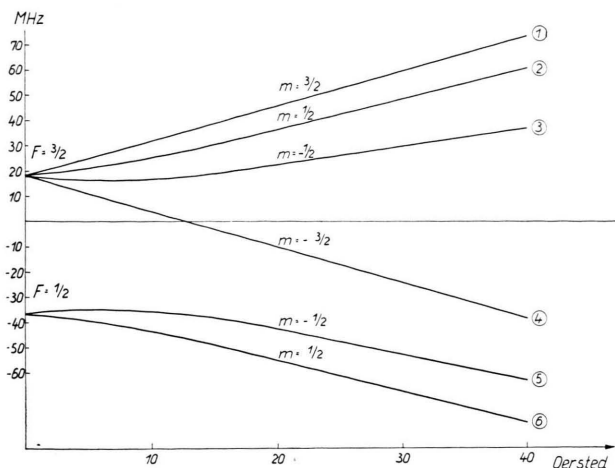


Abb. 1. Energieniveaus des  $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^-$ -Radikals in mittleren Magnetfeldern ( $S=1/2$ ,  $I=1$ , Hyperfeinstrukturaufspaltung 54,7 MHz).

rungsfaktoren der Kernmagnetisierung von 40 bzw. 80 messen.

Unser Kern-Elektronen-Doppelresonanzspektrometer<sup>6</sup> erlaubt den Nachweis des OVERHAUSER-ABRAGAM-Effektes und eine genaue Messung der Kernresonanz mit und ohne Elektronenresonanzsättigung in größeren Magnetfeld- und Frequenzbereichen. Das Probenvolumen beträgt dabei  $14 \text{ cm}^3$ , die Elektronen- und Kernresonanzspulen sind coaxial angeordnet, der Kernresonanznachweis erfolgt mittels der „modifizierten Q-Meter-Methode“<sup>7</sup>. Ein leistungsfähiger und verschieden anpaßbarer Hochfrequenzgenerator gestattet die Einstrahlung von Elektronenresonanzfrequenzen zwischen 10 und 100 MHz.

Die Bestimmung des Vergrößerungsfaktors in mittleren Magnetfeldern erschien besonders interessant, um daraus Rückschlüsse auf den Mechanismus der Elektronenspinrelaxation abzuleiten. Unter mittleren Magnetfeldern sollen hier solche verstanden werden, bei denen die ZEEMAN-Aufspaltung von gleicher Größenordnung ist wie die Hyperfeinstrukturaufspaltung ohne Feld. In der vorliegenden Mitteilung werden zunächst die Ergebnisse für einen Magnetfeldwert von 11,75 Oe angegeben. Es

wurden bei diesen Messungen 0,004-m. Lösungen des Disulfonates benutzt. Die Linienbreite der Protonenresonanz betrug etwa 5 Hz, die der Elektronenresonanzen 1,5 bis 2,0 MHz. Sättigung und Elektronenresonanz wurden durch Registrierung des Protonenresonanzsignals bei verschieden starker und verschieden frequenter Hochfrequenzeinstrahlung bestimmt.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, führte sowohl die Sättigung der in „schwachen Feldern“ einen OVERHAUSER-Effekt erzeugenden  $\pi$ -Übergänge  $\Delta F=1$ ,  $\Delta m_F=\pm 1$  (1–6, 2–5/3–6, 4–5) als auch die der in „starken Feldern“ erlaubten Übergänge  $\Delta m_S=1$  (1–6, 2–5, 3–4) zu einer beträchtlichen dynamischen Kernmagnetisierung. Gegenüber einer Einstrahlung von 1–6 zeigt die von 2–5 im mittleren Feld einen stärkeren, die von 3–4 einen etwas schwächeren Effekt. Das läßt auf einen kontinuierlichen Übergang vom starken zum schwachen Feld schließen. Dem entspricht auch, daß die Bestrahlung von 4–5 die relativ geringste Vergrößerung des Kernsignals bewirkte. Für die elektronischen  $\sigma$ -Übergänge wurden erwartungsgemäß keine Effekte beobachtet.

Übergang	Meßwerte	
	Elektronenresonanzfrequenz	Vergrößerungsfaktor des Kernresonanzsignals
1–6	80,6 MHz	– 54
2–5/3–6	63,6 MHz	– 68
4–5	38,2 MHz	– 37
3–4	16,2 MHz	– 47
Meßgenauigkeit	$\pm 0,2 \text{ MHz}$	$\approx 10\%$
Protonenresonanzfrequenz 50,000 kHz Magnetfeld 11,743 Oersted		

Tab. 1. Meßergebnisse (das negative Vorzeichen des Vergrößerungsfaktors weist auf die Umkehrung hin, die das Kernresonanzsignal bei der Einstrahlung der Elektronenresonanzfrequenz erleidet).

<sup>6</sup> Beschreibung des Apparates erfolgt in einer späteren Arbeit.

<sup>7</sup> W. MÜLLER-WARMUTH u. P. SERVOZ-GAVIN, Z. Naturforschg. **13 a**, 194 [1958].

## Schrot- und Funkelrauschen bei kalter Elektronen-Emission

Von CH. KLEINT und H.-J. GASSE

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig  
(Z. Naturforschg. **15 a**, 87–88 [1960]; eingegangen am 31. Dezember 1959)

Bei der Untersuchung von Metallspitzen im sogenannten Feldelektronen-Mikroskop<sup>1</sup> interessiert meist das durch die Elektronen auf einem Leuchtschirm erzeugte Bild. Es ist bekannt, daß adsorbierte Atome dieses Bild völlig verändern können. Das Leuchtschirmbild einer

sauberen, durch starkes Glühen gereinigten Wolframspitze erscheint ruhig, das Bild einer auch nur wenig bedeckten Spitze hingegen flimmert, einzelne Punkte leuchten kurzzeitig auf und verschwinden wieder. Diese Unruhe des Bildes wird sich in unregelmäßigen Schwankungen des Emissionsstromes  $I$  – einem Rauschen – äußern. Charakteristisch für ein Rauschen ist seine spektrale Verteilung  $dI^2/df$ , das heißt das auf ein kleines Frequenzintervall  $df$  bezogene mittlere Rauschstromquadrat.

<sup>1</sup> R. H. GOOD u. E. W. MÜLLER, Handbuch der Phys., Bd. **21**, herausgegeben von S. FLÜGGE, S. 176 [1956].