

| | |
|-----------------------------|---|
| $A_0 = 5662,86 \text{ MHz}$ | $I_a^0 = 89,271 \text{ AME } \text{\AA}^2$ |
| $B_0 = 1530,09 \text{ MHz}$ | $I_b^0 = 330,393 \text{ AME } \text{\AA}^2$ |
| $C_0 = 1204,38 \text{ MHz}$ | $I_c^0 = 419,744 \text{ AME } \text{\AA}^2$ |
| $\kappa = -0,853891$ | $Q.D. = 0,080 \text{ AME } \text{\AA}^2$ |

AME = Atomare Massen-Einheit

Tab. 3. Spektroskopische Konstanten und Hauptträgheitsmomente des Phenylacetylen.

Die Tertiärbutylacetylene liefern, wie Tab. 1 zeigt, Spektren von symmetrischen Kreiseln. Wegen der Größe der Moleküle sind die Effekte der Zentrifugalverzerrung und der K-Aufspaltung so gering, daß sie mit unserem Spektrometer nicht mehr beobachtet werden konnten. Es wurden dagegen eine Reihe von Satelliten beobachtet; eine Interpretation derselben kann vorläufig nicht gegeben werden.

Ein spezieller Stark-Effekt eines K-Dubletts im Mikrowellenspektrum des Methanols

VON H. DREIZLER UND H. D. RUDOLPH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg/Br.
(Z. Naturforsch. 15 a, 1013—1014 [1960]; eingeg. am 28. September 1960)

Wir haben im Mikrowellen-Rotationsspektrum des Methanols ein K-Dublett gefunden¹ und zugeordnet sowie seine lineare und quadratische Anteile enthaltende STARK-Effekt-Aufspaltung vermessen und mit einer unter Beachtung der inneren Rotationsbehinderung des Moleküls abgeleiteten Formel verglichen. Die beiden Linien des Dubletts liegen bei 9978,7 und 10 058,3 MHz; nach der Theorie von BURKHARD-DENNISON² und IVASH-DENNISON³ sind ihnen die Übergänge $J: 5 \rightarrow 4$, $K: 2 \rightarrow 3$, $\tau: 2 \rightarrow 1$, $n: 0 \rightarrow 0$, Determinante 3 und $+\rightarrow+$ für die untere, $-\rightarrow-$ für die obere Linie zuzuordnen (in der $J_{K-}K_+$ -Bezeichnungsweise — ohne Berücksichtigung der inneren Rotation — $5_{23} \rightarrow 4_{32}$ bzw. $5_{24} \rightarrow 4_{31}$). Es handelt sich um Übergänge zwischen einem mit mäßiger K-Aufspaltung behafteten $K=2$ -Niveau (für $J=5$) und einem praktisch entarteten $K=3$ -Niveau (für $J=4$). Das Niveau mit dem höheren K zeigt also wie üblich die geringere Aufspaltung, so daß der Dublettastand der Linien durch die K-Aufspaltung nur des einen Niveaus, $K=2$, gegeben wird. Das entartete Niveau weist linearen STARK-Effekt, das aufgespaltene hingegen bei kleinen elektrischen Feldstärken einen quadratischen STARK-Effekt auf, der mit wachsender Feldstärke \mathcal{E} einem Übergangstyp zwischen 2. und 1. Ordnung in \mathcal{E} zustrebt. Dieser Typ ist bereits bei einer Feldstärke von 1 esE., wenn nämlich die STARK-Aufspaltung mit der K-Aufspaltung des Niveaus vergleichbar wird, deutlich erkennbar.

Das Phenylacetylen zeigt, wie zu erwarten, das Spektrum eines asymmetrischen Kreisels. Die kleine Differenz der Trägheitsmomente ($I_c^0 - I_a^0 - I_b^0 = 0,080 \text{ AME } \text{\AA}^2$) (vgl. Tab. 3) beweist den erwarteten ebenen Bau des Phenylacetylen.

Aus den angegebenen Rotationskonstanten konnten die gemessenen Linien der beiden Übergänge ohne Korrektur für die Zentrifugalverzerrung berechnet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Sachbeihilfen zum Bau des Mikrowellenspektrometers und zur Durchführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Wir haben weiterhin zu danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Überlassung von Chemikalien.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Dr. phil. P. GÜNTHER, sind wir für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Entgegen der üblichen Berechnung des STARK-Effekts des starren asymmetrischen Kreisels, die zur Aufstellung der Störmatrix der elektrischen Feldenergie von den Wellenfunktionen des *asymmetrischen* Kreisels im feldfreien Fall als dem zuständigen „ungestörten Ausgangsproblem“ Gebrauch macht, war es hier — beim schwach asymmetrischen Kreisel mit behinderter innerer Rotation — zur Vereinfachung der Rechenarbeit zweckmäßig, von den Wellenfunktionen des annähernden *symmetrischen* gehinderten Kreisels im feldfreien Fall auszugehen. Demnach besteht der Störoperator aus zwei Anteilen, dem Einfluß der Asymmetrie und dem des elektrischen Feldes \mathcal{E} , seine Matrixelemente finden sich bei BURKHARD-DENNISON². Eine WANG-ähnliche Transformation der Energiematrix des gestörten Problems beseitigt — allerdings nur im feldfreien Fall — die die entarteten Niveaus verbindenden Matrixelemente und macht damit die Diagonalisierung mittels gewöhnlicher Störungsrechnung möglich; ihr Ergebnis ist die K-Aufspaltung $\Delta J_{K\tau n}$. Für $\mathcal{E} \neq 0$ muß man nach der WANG-ähnlichen Transformation noch eine VAN-VLECK-Transformation einschieben, um die Diagonalisierung zu erreichen. Die sich ergebende Formel für die STARK-Aufspaltung der Niveaus hat in der 1. Näherung der Störungsrechnung dieselbe Struktur wie für einen starren Kreisel [Gl. (1)], der Einfluß der inneren Rotation verändert jedoch erheblich den auch in die STARK-Aufspaltung eingehenden numerischen Wert der K-Aufspaltung $\Delta J_{K\tau n}$.

$(1/h) \cdot \Delta J_{K\tau n}$ für $J=5$, $K=2$, also der Dublettastand, für den sich nach der Theorie³ 72,2 MHz (als kleine Differenz großer Zahlen) ergibt, stimmt mit dem experimentellen Wert von 79,6 MHz zufriedenstellend überein. Die allgemeine Formel für die STARK-Aufspaltung der

¹ H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER u. W. MAIER, Z. Naturforsch. 15 a, 274 [1960].

² D. G. BURKHARD u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. 84, 408 [1951].

³ E. V. IVASH u. D. M. DENNISON, J. Chem. Phys. 21, 1804 [1953].



Niveaus ⁴ lautet in der angegebenen Näherung:

$$\Delta E_{ST} = E_{JK\tau n}(\mathcal{E}) - E_{JK\tau n}(0) \quad (1)$$

$$= \pm \left(\sqrt{\frac{\Delta_{JK\tau n}^2}{4} + \left(\frac{K \mu_{||}}{J(J+1)} \right)^2} (M \mathcal{E})^2 - \frac{\Delta_{JK\tau n}}{2} \right)$$

(Das positive Vorzeichen kommt dem durch die K -Aufspaltung angehobenen, das negative dem abgesenkten Teilniveau zu.)

Für das praktisch entartete Niveau $J=4$, $K=3$ läßt sich wegen der Kleinheit von $\Delta_{JK\tau n}$ Gl. (1) vereinfachen zu:

$$\Delta E_{ST} = \pm \frac{K \mu_{||}}{J(J+1)} M \mathcal{E}, \quad (2)$$

während das Niveau $J=5$, $K=2$, wie angedeutet, eine Vereinfachung nicht mehr gestattet. Für die STARK-Aufspaltung der beiden Dublettlinien ergibt sich nach Einsetzen der Quantenzahlen (Auswahlregel $\Delta M=0$):

$$\nu_{ST} = \frac{1}{h} \Delta E_{ST} = \mp \frac{3 \mu_{||}}{20 h} \cdot M \mathcal{E}$$

$$\mp \left(\sqrt{\frac{\Delta_{JK\tau n}^2}{4 h^2} + \left(\frac{\mu_{||}}{15 h} \right)^2} (M \mathcal{E})^2 - \frac{\Delta_{JK\tau n}}{2 h} \right). \quad (3)$$

(Die negativen Vorzeichen gelten dabei für die Linie 9978,7, die positiven für 10 058,3 MHz.)

⁴ IVASH und DENNISON ³ erhielten nach offenbar andersartiger Störungsrechnung eine Formel, die — in der obigen Näherung — in dem \mathcal{E} -behafteten Glied eine Diskrepanz um den Faktor 4 gegenüber unserer Formel aufweist (Druckfehler?).

Besonderheiten der Temperaturabhängigkeit der Photoemission von Multialkalikathoden

VON G. FRISCHMUTH-HOFFMANN, P. GÖRLICH UND H. HORA *

Jena *

(Z. Naturforsch. 15 a, 1014—1016 [1960]; eingeg. am 11. August 1960)

Kürzlich wurde von uns über einige Messungen an Multialkalikathoden des Typs $[\text{Cs}]\text{Na}_x\text{K}_{3-x}\text{Sb}$ berichtet ¹. Bei der Fortsetzung dieser Arbeiten fanden wir an den gleichen Zellen unerwarteterweise einige Besonderheiten der spektralen Verteilung der Quantenausbeuten bei niedrigen Temperaturen.

Die Querleitfähigkeit der verwendeten Durchsichtskathoden reichte für lineare Messungen bis 93 °K bei Photoströmen $< 5 \cdot 10^{-10}$ A aus. Die lichtelektrischen Empfindlichkeiten konnten mit einem Fehler von etwa 0,5% bestimmt und die Temperaturen mit dem verwendeten Kryostaten auf 2 °C genau gehalten werden.

In den Abb. 1 und 2 sind die Temperaturabhängigkeiten der Empfindlichkeit für eine unserer kompakten Cs_3Sb -Kathoden und für eine Durchsicht-Multialkali-

Die Auswertung der experimentell gefundenen STARK-Aufspaltungen nach Gl. (3) liefert für die Koeffizienten von $M \mathcal{E}$ und deren Quotient:

| | $\frac{3 \mu_{ }}{20 h}$ | $\frac{\mu_{ }}{15 h}$ | $\frac{3 \mu_{ }}{20 h} / \frac{\mu_{ }}{15 h}$ |
|---------------|---------------------------|-------------------------|---|
| experimentell | 20,14 | 8,82 | 2,28 |
| theoretisch | 20,04 | 8,91 | 2,25 |
| | MHz esE ² | MHz esE ² | |

In der zweiten Zeile sind die mit der Parallelkomponente des Dipolmoments ³ $|\mu_{||}| = 0,885 D$ berechneten theoretischen Werte dieser Koeffizienten eingetragen, ihr Quotient ist von $\mu_{||}$ unabhängig und gleich 9/4.

Die gute Übereinstimmung der obigen aus der Auswertung eines komplizierteren STARK-Effekts gewonnenen experimentellen Zahlenwerte mit den theoretisch berechneten kann auch als erneute Bestätigung der allgemeinen Theorie und Strukturanalyse des Methanolmoleküls von IVASH-DENNISON und BURKHARD-DENNISON gelten.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. MECKE für die freundliche Überlassung der Hilfsmittel des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. MAIER, in dessen Abteilung die vorstehende Untersuchung durchgeführt wurde, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für persönliche und sachliche Unterstützung.

Kathode gegenübergestellt. Wir wählten als Maß der Empfindlichkeit den Quotienten Quantenausbeute Q zur Quantenausbeute bei Zimmertemperatur Q_{293} . Unterschiede der beiden in den Abbildungen wiedergegebenen Kurvenscharen lassen sich in zwei Punkten konstatieren:

a) An einer Cs_3Sb -Schicht nimmt Q/Q_{293} für Photonenenergien unter 2,24 eV durchweg mit fallender Temperatur ab. Das gleiche Verhalten zeigt die Multialkalischicht nur nahe der langwelligen Grenze bei $\sim 1,5$ eV.

b) Bei höheren Photonenenergien zwischen 1,6 und 2,3 eV zeigt die Multialkalischicht nach einem leichten Anstieg und geringem Abfall steile Spitzen im Temperaturgebiet um 120 °K. Für größere Photonenenergien über 2,3 eV werden keine Spitzen mehr beobachtet, sondern nur, wie bei Cs_3Sb für Photonenenergien $> 2,24$ eV, ein leichter Anstieg und nachfolgend ein geringer Abfall mit fallender Temperatur. Scharfe Maxima sind für Cs_3Sb nicht beobachtbar.

Es scheint uns notwendig, darauf zu verweisen, daß unsere Messungen an kompakten Cs_3Sb -Schichten für Photonenenergien $> 2,5$ eV nicht exakt mit Messungen von MIYAZAWA ² übereinstimmen. MIYAZAWA gibt für kompaktes Cs_3Sb bei Photonenenergien $> 2,5$ eV mit fallender Temperatur nur Zunahme der Quantenausbeute an, während wir Zunahme und von ~ 170 °K ab wieder Abnahme feststellen mußten.

* Carl-Zeiss-Str. 1.

¹ G. FRISCHMUTH-HOFFMANN, P. GÖRLICH, H. HORA, W. HEIMANN u. H. MARSEILLE, Z. Naturforsch. 15 a, 648 [1960].

² H. MIYAZAWA, J. Phys. Soc. Japan 8, 169 [1953].