

| | | | | |
|------------------------------|------|----|-----|-----|
| Mittlere freie Weglänge (cm) | 43,5 | 95 | 200 | 400 |
| E_n (MeV) | 20 | 40 | 80 | 160 |

Eine Apparatur, die eine Streuschicht aus Kunststoff von 20 cm für den ersten, eine von 10 cm für den zweiten Streuvorgang besitzt, würde dann eine Ansprechwahrscheinlichkeit von etwa 0,85% für 80 MeV-Neutronen, eine Ansprechwahrscheinlichkeit von etwa 3,9% für

40 MeV-Neutronen besitzen, wenn man berücksichtigt, daß die Neutronenenergie $E'_n \approx \frac{1}{2} E_n$ ist. Mit einer Zählfläche von angenommen 700 cm² würde sich eine effektiv wirkende Fläche von 27 cm² erreichen lassen. Ein solarer Neutronenfluß von $1,5 \times 10^{-5}$ Neutronen/cm² sec MeV von der Sonne² würde dann zu einer Zählrate von einem Doppelstreuereignis in einem 10 MeV-Intervall alle 4 Minuten führen.

Bestimmung des Hinderungspotentials der Methyltorsion in einem schwingungsangeregten Zustand des Methylthiocyanats

H. DREIZLER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 21 a, 2101—2102 [1966]; eingeg. am 10. November 1966)

Bisher war es, abgesehen von wenigen Ausnahmen¹, üblich, bei der Bestimmung eines Hinderungspotentials der Methyltorsion aus der Torsionsfeinstruktur von Rotationsspektren ein Modell² mit vier Freiheitsgraden zu wählen. Dabei wurde vorausgesetzt, daß der Rumpf (frame) des Moleküls und der Methylkreisel (top) in sich starr sind. Das Molekülmodell besitzt dann nur den einen Freiheitsgrad der inneren Rotation oder Torsion und die drei Freiheitsgrade der äußeren Rotation. Dieses Modell kann nur dann erfolgreich angewendet werden, wenn zwischen der Torsion und den übrigen Schwingungen eine vernachlässigbare Kopplung existiert. Eine gute Wiedergabe allein der Torsionsfeinstruktur im Torsions- und Schwingungsgrundzustand des Moleküls bestätigt noch nicht notwendig die Güte des Modells. Vielmehr sollte sich die Torsionsfeinstruktur in schwingungsangeregten Zuständen mit einer geringfügig geänderten Geometrie des Molekülmodells und damit geringfügig geänderten Rotationskonstanten A , B und C und dem gleichen Hinderungspotential wieergeben lassen.

Nach längerem Suchen erwies sich Methylthiocyanat als geeigneter Testfall, bei dem die Rotationslinien sowohl im Grundzustand als auch im ersten angeregten Zustand einer Schwingung Torsionsfeinstruktur zeigen. Die a-Übergänge des Mikrowellenspektrums dieses Moleküls wurden von BEARD und DAILEY³ und von NAKAGAWA, TAKAHASHI, KOJIMA und LIN⁴ untersucht. Die letzten Autoren bestimmten aus der Torsionsfeinstruktur

des Grundzustandes und des ersten angeregten Torsionszustandes das Hinderungspotential der Methyltorsion. Zusätzlich ordneten sie das a-Spektrum in einer einfach und zweifach angeregten Schwingung⁵ ($v=1$, $v=2$; $\nu^* \approx 160$ cm⁻¹) zu.

Mit unserem Mikrowellenspektrographen⁶ war es mir möglich, zusätzlich schwache b-Übergänge für $v=0$ und $v=1$ zuzuordnen. Hochauflösende Registrierung von a- und b-Übergängen zeigten eine Torsions- und N¹⁴-Hyperfeinstrukturaufspaltung. Die Torsionsfeinstrukturaufspaltung war für $v=1$ stets deutlich größer als für $v=0$. Die Hyperfeinstrukturaufspaltung war in beiden Zuständen vergleichbar. Eine Analyse der Torsionsfeinstruktur in einer Näherung, die eine einmalige VAN-VLECK-Transformation verwendet^{2,7}, erbrachte bei Anpassung des reduzierten Potentials s und des Winkels ϑ zwischen der Symmetriechse der Methylgruppe und der a-Hauptträgheitsachse die in Tab. 1 angegebenen Werte.

| | $v=0$ | $v=1$ | $v=0$ ⁴ |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| s | 44,50 | 41,78 | 44,8 |
| ϑ | 58,3 | 70,3 | 59,1 ⁹ |
| λ_a | 0,525 | 0,336 | 0,513 ⁹ |
| A [MHz] | 15 787,030 ⁸ | 15 978,000 ⁸ | 15 796,2 |
| B | 4 155,558 | 4 170,558 | 4 155,4 |
| C | 3 354,153 | 3 355,741 | 3 354,2 |
| I_a [AMUÅ ²] | 3,212 ⁹ | 3,212 ⁹ | 3,212 ⁹ |
| χ_{aa} [MHz] | $-3,20 \pm 0,09$ | $-3,16 \pm 0,11$ | — |
| χ_{bb} | $2,02 \pm 0,09$ | $1,99 \pm 0,11$ | — |
| χ_{cc} | $1,18 \pm 0,09$ | $1,17 \pm 0,11$ | — |

Tab. 1.

Die Analyse der Hyperfeinstruktur¹⁰ erbrachte Quadrupolkopplungskonstanten, die ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt sind und für $v=0$ und $v=1$ innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen. Bei beiden Analysen wurde vorausgesetzt, daß die Feinstrukturen unabhängig voneinander ausgewertet werden dürfen.

⁵ Die Schwingung ist bisher noch nicht zugeordnet worden.

⁶ H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. 13, 401 [1961]. — H. D. RUDOLPH u. H. SEILER, Z. Naturforsch. 20 a, 1682 [1965].

⁷ Es wurde ein von R. PETER aufgestelltes und für Einkreismoleküle modifiziertes Rechenprogramm verwendet; R. PETER u. H. DREIZLER, Z. Naturforsch. 20 a, 301 [1965].

⁸ Wegen der verwendeten b-Übergänge zuverlässiger als in⁴.

⁹ Annahme nach⁴.

¹⁰ Es wurde ein von G. HERBERICH aufgestelltes Rechenprogramm benutzt.

- ¹ S. S. BUTCHER u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 40, 1671 [1964]. — W. B. DIXON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 35, 191 [1961].
- ² R. W. KILB, C. C. LIN u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. 26, 1695 [1957]. — D. R. HERSCHEBACH, J. Chem. Phys. 31, 91 [1959].
- ³ C. I. BEARD u. B. P. DAILEY, J. Am. Chem. Soc. 71, 929 [1949].
- ⁴ S. NAKAGAWA, S. TAKAHASHI, T. KOJIMA u. C. C. LIN, J. Chem. Phys. 43, 3583 [1965].



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.

Der Unterschied der beiden reduzierten Potentiale s liegt über dem üblichen Fehler für Hinderungspotentiale. Erstaunlich ist auch der Unterschied der Winkel ϑ . Ändert man den Winkel ϑ für $v=1$ willkürlich von 70° auf 58° , so verringert sich s um etwa 0,2, bestätigt also nicht die Differenz der beiden s -Werte. Die Wiedergabe der Torsionsfeinstruktur verschlechtert sich dabei. Sollten sich bei anderen Molekülen ähnliche Verhältnisse zeigen, wofür Hinweise bestehen¹¹, so sollte man alle bisher bestimmten Hinderungspotentiale bezüglich ihrer Interpretation mit größerer Vorsicht bewerten. Infolge eines mangelhaften Modells wäre es dann nicht statthaft, die Meßgenauigkeit der Aufspaltungsmeßungen ohne weiteres auf die Potentialwerte zu übertragen. Ähnliche Probleme treten bekanntlich bei den Strukturbestimmungen aus Rotationsspektren auf.

Die Schwingungssatelliten fügen sich zwar gut in das Spektrum eines starren Rotators ein⁴, doch scheint

¹¹ D. SUTTER, Dissertation, Freiburg 1966. — D. SUTTER, H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforschg. **20a**, 1676 [1965].

Eine Methode zur direkten Bestimmung des Leitfähigkeitsprofils in Plasmen

H. BURKHARDT und H. RAPP

Institut für Plasmaforschung der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **21a**, 2102—2104 [1966]; eingeg. am 22. Oktober 1966)

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit σ von Plasmen erfolgt in der Regel indirekt über Temperatur-, Stoßquerschnitts- und Dichtemessungen. Eine direkte Messung ohne störende Sonden ist durch den Zusammenhang der elektrischen Leitfähigkeit mit der Skintiefe möglich^{1—5}. Die im folgenden beschriebene Methode gestattet eine Bestimmung von eindimensionalen Leitfähigkeitsprofilen^{6—8}. Wir beschränken uns auf kreiszylindrische Anordnungen mit allein radialer Veränderlichkeit und auf Objekte mit der relativen Permeabilität $\mu_r = 1$.

1. Prinzip

Die Impedanz \mathfrak{Z} einer zylindrischen Luftspule ändert sich, wenn wir ein elektrisch leitfähiges Objekt in die Spule einführen. Sie ist eine komplexwertige Funktion der Frequenz ω und bei kreiszylindrischen Objekten ein Funktional des Leitfähigkeitsprofils $\sigma(r)$:

$$\mathfrak{Z} = \mathfrak{Z}(\sigma(r); \omega). \quad (1)$$

Die Umkehrung des funktionalen Zusammenhangs lie-

¹ G. M. GIANNINI et al., Experiments with High Intensity Electric Discharges, Proc. Intern. Symp. High Temperature Technology, California 1959, McGraw-Hill Book Co., New York 1960.

² P. SAVIC u. G. T. BOULT, J. Sci. Instr. **39**, 258 [1962].

³ R. A. OLSON u. E. C. LARY, AIAA J. **1**, 2513 [1963].

⁴ K. V. DONSKOI et al., Soviet Phys.-Tech. Phys. **7**, 805 [1963].

⁵ H. TANACA u. M. HAGI, Japan J. Appl. Phys. **3**, 335 [1964].

deshalb die Kopplung zwischen der Schwingung bei $\nu^* \approx 160 \text{ cm}^{-1}$ und Torsion bei $\nu^* \approx 153 \text{ cm}^{-1}$ nicht vernachlässigbar zu sein, worauf die unterschiedlichen Torsionsfeinstrukturen hinweisen.

Es ist beabsichtigt, die Auswertung in 4. Ordnung zu wiederholen, eine Analyse analog eines mit einem Schwingungsfreiheitsgrad erweiterten Modells nach HIROTA¹² zu versuchen, die Verhältnisse bei dem Spektrum $v=2$ zu studieren und genauere Messungen der Dipolkomponenten μ_a und μ_b durchzuführen, worüber zu gegebener Zeit ausführlich berichtet wird.

Ich danke Herrn Dr. H. D. RUDOLPH und Herrn Dr. D. SUTTER für Diskussionen, Herrn Dr. R. PETER und Herrn Dr. G. HERBERICH für die Überlassung von Rechenprogrammen, Fräulein M. HAAS für die Hilfe bei der Meß- und Auswertearbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danke ich für finanzielle Hilfe.

¹² E. HIROTA, private Mitteilung.

fert die elektrische Leitfähigkeit als Funktion des Radius und als Funktional der über der Frequenz gegebenen komplexwertigen Impedanzfunktion:

$$\sigma = \sigma(\mathfrak{Z}(\omega); r). \quad (2)$$

Der geschilderte Zusammenhang transformiert das Problem der Messung des Leitfähigkeitsprofils $\sigma(r)$ in eine Messung der Impedanz als Funktion der Frequenz ω .

1.1. Impedanz und Induktivität

Die Impedanz einer Spule mit leitfähigem Kern setzt sich aus einem frequenzabhängigen Realteil R und Imaginärteil $j\omega L$ zusammen:

$$\mathfrak{Z} = R(\omega) + j\omega L(\omega). \quad (3)$$

Es gilt allgemein für harmonische Vorgänge, daß die Impedanz eine analytische Funktion der Frequenz ist⁹. Realteil und Imaginärteil sind also nach der CAUCHY-RIEMANNschen Beziehung eindeutig gekoppelt. Daraus folgt, daß für die Bestimmung der Impedanz als Funktion der Frequenz eine Messung der Induktivität als Funktion der Frequenz genügt.

Die Messung der Induktivität wird mit großer Genauigkeit durch eine Frequenzmessung möglich, wenn die Spule Teil eines selbsterregten Schwingkreises ist. Für den Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenz ω_0 und Induktivität L_0 gilt mit sehr guter Näherung bei jeweils konstanter Kapazität C ohne Meßobjekt

$$\omega_0 = 1/\sqrt{L_0 C}, \quad (4)$$

⁶ H. BURKHARDT u. H. RAPP, Bericht 1—15 (1965), Inst. f. Hochtemperaturforschung der Techn. Hochschule Stuttgart.

⁷ E. W. JOHNSON u. H. H. JOHNSON, Rev. Sci. Instr. **35**, 1510 [1964].

⁸ A. D. STOKES, Proc. Inst. Electr. Engrs. London **112**, 1583 [1965].

⁹ P. M. MORSE u. H. FESHBACH, Methods of Theoretical Physics, Part 1, McGraw-Hill Book Co., New York 1953.