

Für den Ansatz $\psi_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^{18} c_i \psi_i$ wurden die Dipolmomente für den experimentellen Kernabstand und für den Wert $R_0 = 2,2598$ (Tab. 4) mit $\lambda = 1,264$ berechnet. Dazu wurden die μ -Werte zu $R = 2,0$; 2,2 und 2,4 quadratisch interpoliert. Man erhält so:

$$R = 2,1161 \text{ at. E.: } \mu = 1,5 \text{ Debye;}$$

$$R = 2,2598 \text{ at. E.: } \mu = 1,43 \text{ Debye.}$$

Experimentell liegen keine Werte vor. Aus ICC-Rechnungen resultieren $1,61 D^{10}$ und $1,54 D^7$. Diese Werte liegen im allgemeinen etwas zu hoch. Andere theoretische Rechnungen liefern $1,639 D^8$, $1,97 D^2$ und $0,93 D^6$.

¹⁰ A. C. HURLEY, Proc. Roy. Soc. London **248 A**, 119 [1958].

Das Mikrowellenrotationsspektrum des SnO

THOMS TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1234—1236 [1967]; eingegangen am 19. Mai 1967)

The rotational transition $J=1 \rightarrow 2$ of 7 natural isotopic species of SnO has been observed at a temperature of about 850 °C. The transition frequencies are described in terms of the DUNHAM coefficients Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} , and Y_{02} . The internuclear distance r_e and the dissociation energy D have been calculated from the spectrum.

In zwei früheren Arbeiten^{1,2} ist über die Mikrowellenspektren von PbO und GeO berichtet worden. Die Untersuchungen wurden jetzt mit der Messung des Spektrums von SnO fortgesetzt. Wie bei den beiden zuerst untersuchten Substanzen war auch beim SnO die Messung in einem konventionellen STARK-Effekt-Spektrometer mit heizbarer Absorptionszelle wegen chemischer Schwierigkeiten nicht möglich. Die Substanz reagiert mit den heißen Wänden der Absorptionszelle. Außerdem zerfällt das SnO in der Gasphase teilweise, so daß sich kein stationärer Dampfdruck einstellen kann. Die Messungen wurden deshalb mit dem Molekülstrahl-Absorptions-Spektrometer durchgeführt, das sich bei ähnlichen Schwierigkeiten bei den Messungen am PbO und GeO bewährt hat.

Die Spektren wurden bei einer Temperatur von etwa 850 °C registriert. Dabei konnte sowohl reines SnO als auch ein Gemisch von Sn und SnO₂ als Ausgangssubstanz verwendet werden. Die Substanzen reagieren nach der Gleichung $2 \text{ SnO} \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{SnO}_2$ miteinander. Bei der Temperatur von 850 °C liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion auf der rechten Seite. Da jedoch der Dampfdruck des SnO wesentlich höher ist als der von Sn und SnO₂, verdampft nur das SnO und wird so aus der Reaktion herausgenommen. Auf diese Weise werden Sn und SnO₂

vollständig in SnO umgesetzt. Ein gleiches Verhalten wurde schon beim GeO beobachtet und dort zur Darstellung der Substanz benutzt. Beim Verdampfen des SnO tritt ein heftiges Sprühen der Substanz auf. Dadurch setzt sich der Schlitz des Molekülstrahlrofens relativ rasch zu, und die Meßzeit wird auf etwa eine halbe Stunde begrenzt. In der Gasphase zerfällt SnO teilweise. Der entstehende Sauerstoff führt zu einer Druckverbreiterung der Absorptionslinien und damit zu einem Verlust an Nachweisempfindlichkeit. Er muß daher laufend abgepumpt werden. Trotz dieser Schwierigkeiten konnte der Übergang am Sn¹²²O¹⁶, das eine relative Häufigkeit von 4,7% hat, mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 3 registriert werden.

Zwischen 42 366 und 42 527 MHz wurden 12 Absorptionslinien gefunden, die 7 Isotopenkombinationen zugeordnet werden müssen. Nur bei den beiden stärksten Isotopenkombinationen Sn¹²⁰O¹⁶ und Sn¹¹⁸O¹⁶ mit relativen Häufigkeiten von 32,9% und 24,0% war eine Messung im Schwingungszustand $v=2$ möglich. Die Besetzungszahl und damit die Intensität des Überganges nimmt von einem Schwingungszustand zum nächsten um den Faktor 3 ab. Die gemessenen Frequenzen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

¹ T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **19 a**, 1426 [1964].

² T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **21 a**, 287 [1966].



Molekül	%	v	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
Sn ¹²⁰ O ¹⁶	32,9	0	42527,97 \pm 0,05	+ 0,018
		1	42270,90 \pm 0,10	- 0,058
		2	42013,57 \pm 0,15	- 0,049
Sn ¹¹⁸ O ¹⁶	24,0	0	42612,85 \pm 0,05	- 0,055
		1	42354,88 \pm 0,10	- 0,002
		2	42096,70 \pm 0,20	+ 0,085
Sn ¹¹⁶ O ¹⁶	14,3	0	42700,40 \pm 0,10	+ 0,096
		1	42441,72 \pm 0,10	+ 0,061
Sn ¹¹⁷ O ¹⁶	7,6	0	42656,25 \pm 0,10	- 0,036
Sn ¹¹⁹ O ¹⁶	8,6	0	42569,90 \pm 0,10	+ 0,075
Sn ¹²² O ¹⁶	4,7	0	42445,90 \pm 0,10	+ 0,038
Sn ¹²⁴ O ¹⁶	5,9	0	42366,54 \pm 0,10	- 0,024

Tab. 1. Gemessene Frequenzen des Überganges $J = 1 \rightarrow 2$.

Zur Auswertung wurde der Ausdruck von DUNHAM³ für die Energie des schwingenden Rotators verwendet. Dabei ist das Potential gegeben durch

$$V(r) = a_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots) + B_e J(J+1) (1 - 2\xi + 3\xi^2 - 4\xi^3 + \dots) \quad (1)$$

$$\text{mit } \xi = (r - r_e)/r_e \text{ und } B_e = h/(8\pi^2 \mu r_e^2); \quad (2)$$

μ = reduzierte Masse.

Der Ausdruck für die Energie lautet

$$F_{J,v} = \sum Y_{l,j} \cdot (v + 1/2)^l \cdot J \cdot (J+1)^j. \quad (3)$$

Für die Frequenzen der reinen Rotationsübergänge $J \rightarrow J+1$ erhält man dann

$$\nu = 2 Y_{01}(J+1) + 2 Y_{11}(v + 1/2)(J+1) + 2 Y_{21}(v + 1/2)^2(J+1) + 4 Y_{02}(J+1)^2 + \dots \quad (4)$$

Höhere Glieder wurden bei der Auswertung vernachlässigt. Die $Y_{l,j}$ stehen mit den bei der Auswertung von Bandenspektren meist verwendeten Konstanten in folgendem Zusammenhang

$$\begin{aligned} Y_{00} &\cong 0; & Y_{10} &\cong \omega_e; & Y_{20} &\cong \omega_e x_e \\ Y_{01} &\cong B_e; & Y_{11} &\cong -\alpha_e; & Y_{21} &\cong \gamma_e \\ Y_{02} &\cong -D_e. \end{aligned} \quad (5)$$

Da nur der eine Rotationsübergang $J=1 \rightarrow 2$ gemessen wurde, konnte Y_{02} nicht bestimmt werden. Der Wert wurde deshalb aus der Beziehung

$$-Y_{02} \cong D_e = 4 B_e^3 / \omega_e^2 \quad (6)$$

berechnet. Dabei wurde der Wert $\omega_e = 882,4 \text{ cm}^{-1}$ aus den Tabellen von HERZBERG⁴ benutzt. Die Kon-

stanten für verschiedene Isotopenkombinationen lassen sich ineinander umrechnen, da die relativen Massen der Atome sehr gut bekannt sind⁵. Es gilt

$$\begin{aligned} B_e &\sim 1/\mu; & D_e &\sim 1/\mu^2; \\ \omega_e &\sim 1/\mu^{1/2}; & \alpha_e &\sim 1/\mu^{3/2}; & \gamma_e &\sim 1/\mu^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit gelten diese Beziehungen auch für die korrespondierenden Y_{lj} . Die 12 gemessenen Frequenzen in (4) eingesetzt ergeben zusammen mit den Beziehungen (7) 12 Gleichungen für die 3 Konstanten Y_{01} , Y_{11} und Y_{21} einer beliebigen Isotopenkombination. Sie wurden aus diesem überbestimmten Gleichungssystem nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2. Aus den so bestimmten Konstanten wurden rückwärts die Linienfrequenzen berechnet, um die Konsistenz der Messungen zu prüfen. In Tab. 1 sind in der letzten Spalte die Abweichungen $\Delta\nu$ der gemessenen von den berechneten Frequenzen eingetragen. Sie liegen innerhalb der Meßfehler.

Molekül	Y_{01} (MHz)	$-Y_{11} \cong \alpha_e$ (MHz)	$-Y_{02} \cong D_e$ (kHz) berechnet
Sn ¹¹⁶ O ¹⁶	10707,512 \pm 0,017	64,634 \pm 0,037	8,04 \pm 0,02
Sn ¹¹⁷ O ¹⁶	10696,391 \pm 0,017	64,534 \pm 0,037	8,03 \pm 0,02
Sn ¹¹⁸ O ¹⁶	10685,487 \pm 0,017	64,435 \pm 0,037	8,01 \pm 0,02
Sn ¹¹⁹ O ¹⁶	10674,733 \pm 0,017	64,338 \pm 0,037	8,00 \pm 0,02
Sn ¹²⁰ O ¹⁶	10664,189 \pm 0,017	64,243 \pm 0,037	7,98 \pm 0,02
Sn ¹²² O ¹⁶	10643,583 \pm 0,017	64,057 \pm 0,037	7,95 \pm 0,02
Sn ¹²⁴ O ¹⁶	10623,638 \pm 0,017	63,877 \pm 0,037	7,92 \pm 0,02
$Y_{21} \cong \gamma_e$ für alle Isotopen = $-(22 \pm 14) \text{ k Hz}$			

Tab. 2.

Die Rotationskonstanten B_e stehen in folgendem Zusammenhang mit den gemessenen Y_{01}

$$Y_{01} = B_e (1 + \beta_{01} B_e^2 / \omega_e^2) \quad (8)$$

mit

$$\begin{aligned} \beta_{01} &= (Y_{10}^2 Y_{21} / 4 Y_{01}^3) \\ &+ (16 a_1 Y_{20} / 3 Y_{01}) - 8 a_1 - 6 a_1^2 + 4 a_1^3 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\text{und} \quad a_1 = (Y_{11} Y_{10} / 6 Y_{01}^2) - 1. \quad (10)$$

Rechnet man mit dem Wert $\omega_e x_e = 3,73 \text{ cm}^{-1}$, wie er bei HERZBERG⁴ angegeben wird, so erhält man

$$\beta_{01} = -3,2.$$

³ J. L. DUNHAM, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].

⁴ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Co., New York 1950.

⁵ J. H. E. MATTAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **67**, 1 [1965].

Berechnet man dagegen $\omega_e x_e$ aus der Beziehung⁴

$$\alpha_e = 6[(\omega_e x_e B_e^3/\omega_e^2)^{1/2} - B_e^2/\omega_e], \quad (11)$$

so erhält man

$$\omega_e x_e = 3,93 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \beta_{01} = +6,3.$$

Eine genaue Berechnung von B_e ist daher nicht möglich. Man bekommt jedoch die Abschätzung, daß B_e bis auf einen Fehler von $\pm 150 \text{ kHz}$ mit Y_{01} übereinstimmt. Für den Kernabstand r_e ergibt sich dann nach (2)

$$r_e = (1,832498 \pm 0,000038) \text{ \AA}.$$

Unter der Annahme eines MORSE-Potentials läßt sich die Dissoziationsenergie aus der Beziehung⁴

$$D = (h/4 B_e) [(1/\omega_e) + (\alpha_e/6 B_e^2)]^{-2} \quad (12)$$

berechnen. Man erhält

$$D = (5,34 \pm 0,02) \text{ eV}.$$

HERZBERG⁴ gibt einen Wert von 5,6 eV an und weist auf eine Angabe von GAYDON⁶ mit $(3,2 \pm 1) \text{ eV}$ hin.

Ich danke Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung unserer Forschungsvorhaben.

⁶ E. A. GAYDON, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, Chapman & Hall, London 1953.

Protonenspinrelaxation in kristallinem Benzol

U. HAEBERLEN und G. MAIER

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 22 a, 1236—1241 [1967]; eingegangen am 20. April 1967)

Für kristallines Benzol wird nach der halbklassischen Methode die Spingitterrelaxationszeit T_1 und — für zwei Grenzfälle — auch das 2. Moment $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ berechnet. Erstmals werden auch die intermolekularen Wechselwirkungen quantitativ (mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine) berücksichtigt. Die berechneten Verhältnisse $T_{1 \text{ intra}}/T_{1 \text{ inter}}$ und $\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{intra}}/\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{inter}}$ werden mit entsprechenden Messungen von ANDERSON¹ und von ANDREW², die berechneten T_1 -Werte selbst mit eigenen impulstechnischen Messungen bei 5 Frequenzen zwischen 22 und 88 MHz verglichen. In allen Fällen wurde Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung innerhalb der Fehlergrenzen gefunden. Die gemessene Frequenzabhängigkeit von T_1 zeigt, daß sich die Molekülbewegung — sprunghafte Drehungen um die sechszählige Symmetrieachse — durch eine einzige Korrelationszeit charakterisieren läßt.

Die Untersuchung kernmagnetischer Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 gestattet es, Aussagen über molekulare Bewegungen in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern zu machen. Man mißt dabei einerseits die Feld- und Temperaturabhängigkeit von T_1 , berechnet T_1 andererseits z. B. nach der „halbklassischen Methode“ und vergleicht dann die Ergebnisse miteinander. „Halbklassisch“ bedeutet, daß nur die Spinkoordinaten quantenmechanisch behandelt werden, während die örtlichen Bewegungen der Atome und Moleküle modellmäßig-klassisch vorgegeben werden.

Auf der meßtechnischen Seite erweist sich die Variation des magnetischen Feldes H als besonders

fruchtbar, wenn dabei der Dispersionsbereich $\gamma H \approx 1/\tau$ erfaßt werden kann³⁻⁵. τ ist die Korrelationszeit der Molekülbewegungen, γ je nach der Art der Kernrelaxationsmechanismen das gyromagnetische Verhältnis γ_S der Elektronen bzw. γ_I der Kerne.

Bei elektronen-diamagnetischen Substanzen ($\gamma = \gamma_I$) erreicht man experimentell den Dispersionsbereich nur bei hochviskosen Flüssigkeiten (z. B. Glycerin⁵) und bei Festkörpern.

Bei der Berechnung von T_1 muß eine Vielzahl von Wechselwirkungs-Partnern berücksichtigt werden. Diese werden — wie bei der Berechnung von zweiten Momenten $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ von Absorptionslinien⁶ — in *intra*- und *inter*molekulare Partner eingeteilt. Wäh-

¹ J. E. ANDERSON, J. Chem. Phys. **43**, 3575 [1965].

² E. R. ANDREW u. R. G. EADES, Proc. Roy. Soc. A **218**, 537 [1953].

³ R. HAUSSE u. F. NOACK, Z. Physik **182**, 93 [1964].

⁴ H. PFEIFER et al., Mol. Phys. **11**, 591 [1966].

⁵ F. NOACK u. G. PREISSING, XIV. Coll. Ampere, Summaries of Papers Nr. 9 [1966].

⁶ C. P. SLICHTER, Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1963.