

where the increase in kinetic energy is entirely due to the interference effect which raises the energy in the antisymmetric linear combination. However, for heteronuclear molecules this increase is also due to promotion energy which enhances the maximum of the antibonding kinetic energy curve at normal bond distances.

A generalization of the present results, of course, cannot be made without strong reservations. However, they may be taken as basis for a discussion of more complicated molecules which should include electronic repulsions. Such investigations would also have special interest in electronic spectroscopy. Since electronic transitions in particular occur between the highest occupied and the lowest

empty orbital states which are essentially antibonding in character it is important for an understanding of these transitions if these are mainly due to a change in kinetic energy of the electrons. Moreover, if destabilization due to nodes in the electronic density is the main contribution to the total energy, it would be the kinetic energy which determines the order of antibonding orbitals in the orbital energy scheme. These questions, however, can only be settled if further results on more complex molecules are available.

Acknowledgements

I am grateful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, for financial support.

Der Rotations-Zeeman-Effekt der *l*-Typ-Übergänge linearer Molekeln. OCS und HCN

W. HÜTTNER und K. MORGENSTERN

Zentrum Chemie—Physik—Mathematik der Universität Ulm *

(Z. Naturforsch. **25 a**, 547—559 [1970]; eingegangen am 21. Januar 1970)

The high-field rotational Zeeman effect has been observed in several rotational transitions of the (010) vibrational state in OCS and HCN. The magnetic-field splittings are in agreement with a simple first-order energy expression which is derived to hold for the Zeeman energies of rotation-vibrational states of a linear polyatomic molecule showing rotational *l*-type-doubling. In this way, the presence of intrinsic magnetic moments in the π -vibrational states has been shown experimentally. The g -values along the molecular axis are $g_{||}^{(010)} = +0.061 \pm 0.002$ for OCS and $g_{||}^{(010)} = \pm 0.38 \pm 0.06$ for HCN. No magnetic anisotropies could be detected within the plane perpendicular to the molecular axis. The other parameters measured are $g_{\perp}^{(010)} = -0.0285 \pm 0.0006$ and $(\chi_{\perp} - \chi_{||})^{(010)} = (8.0 \pm 1.0) \times 10^{-6}$ erg/G²/mole for OCS and $g_{\perp}^{(010)} = \mp 0.100 \pm 0.001$ for HCN which can be considered an approximate value for the vibrational ground-state. Either the upper or the lower signs hold for the g -values of HCN. The intrinsic g -values, $g_{||}^{(010)}$, are discussed in terms of nuclear and electronic contributions. A quantity measuring the slip of a rotating nuclear framework within its electronic environment is defined and also discussed.

I. Einführung

Der Rotations-Zeeman-Effekt in starken Magnetfeldern wurde bisher an einer Vielzahl von Molekülen im Schwingungsgrundzustand untersucht. Die Feldaufspaltungen führen, in Übereinstimmung mit der Theorie^{1,2}, zur Bestimmung der molekularen g -Faktoren und der Anisotropien der magnetischen Suszeptibilität. Von geringen Abweichungen abgesehen, die in einem Falle, beim Formaldehyd, ge-

funden wurden und die wahrscheinlich auf Zentrifugaleffekte zurückzuführen sind³, konnten die gemessenen Aufspaltungen im Rahmen eines starren Molekülmodells beschrieben werden. Das gilt selbst für eine Untersuchung am Acetaldehyd-Molekül, in dem eine mit 1160 cal/mol mittelstark drehgehinderte Methylgruppe vorliegt⁴.

Abweichungen sowohl vom starren Molekülmodell als auch vom Aufspaltungsbild der Rotationsüber-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. HÜTTNER, Zentrum Chemie—Physik—Mathematik der Universität Ulm, D-7500 Karlsruhe, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

¹ J. R. ESHBACH u. M. W. P. STRANDBERG, Phys. Rev. **85**, 24 [1952].

² W. HÜTTNER u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **47**, 4137 [1967].

³ W. HÜTTNER, MEI-KUO LO u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **48**, 1206 [1968].

⁴ W. HÜTTNER u. W. H. FLYGARE, Trans. Faraday Soc. **65**, 1953 [1969].



gänge des Grundzustandes sind in den Rotations-Zeeman-Spektren angeregter Schwingungszustände zu erwarten. Das gilt ganz besonders für solche Übergänge, an denen *l*-Typ-aufgespaltene Niveaus und damit parallel zur Figurenachse gerichtete innere Drehimpulse beteiligt sind^{5,6}. Es war das wesentliche Ziel dieser Untersuchung, festzustellen, ob mit solchen inneren Drehimpulsen meßbare magnetische Momente verknüpft sind.

Bei einem knickschwingenden linearen Molekül ist die ursprünglich vorhandene Isotropie seiner Eigenschaften in bezug auf die Ebenen senkrecht zur Figurenachse aufgehoben. Das gilt sowohl für die Kinetik der Gesamtrotation des Moleküls, auf deren Anisotropie das Phänomen der *l*-Typ-Aufspaltung zurückzuführen ist, als auch für die Bindungsverhältnisse. Das Vorhandensein einer nichtzyklischen Ladungsverteilung um die C–N-Bindung des Cyanwasserstoff-Moleküls, im Schwingungszustand (010), hat WHITE durch Messung und Analyse der Quadrupoleinstruktur des *Q*-Übergangs $J=10$, $l=1$ nachgewiesen⁷. Es ergibt sich die weitere Fragestellung, inwieweit sich eine solche Anisotropie in den Zeeman-Spektren knickschwingender Moleküle wiederfindet.

Für die Auswahl der Moleküle OCS und HCN als Untersuchungsobjekte waren mehrere Gründe maßgebend. Die gewünschten Rotationsübergänge sind bei beiden Molekülen verhältnismäßig stark absorbierend, so daß ihre Registrierung mit unserem – bei einer effektiven Absorptionslänge von nur 17 cm relativ unempfindlichen – Zeeman-Spektrometer möglich war. Weiterhin sind die magnetischen Konstanten des Grundzustandes des OCS einschließlich der absoluten Vorzeichen bereits sehr genau bekannt, was für einen Vergleich mit den Ergebnissen im angeregten Schwingungszustand nützlich ist^{1,8}. Schließlich bietet das HCN-Molekül den Vorteil, daß einige seiner direkten *l*-Typ-Übergänge mit relativ niedrigen Drehimpulsquantenzahlen im Mikrowellenbereich zugänglich sind⁹.

II. Theorie

Die Wechselwirkungen eines starren asymmetrischen Kreisel mit einem starken äußeren Magnet-

feld wurden von ESHBACH und STRANDBERG¹ und von HÜTTNER und FLYGARE² näher untersucht. An die dort erhaltenen Ergebnisse kann hier angeknüpft werden. Wir beschränken uns zunächst auf Moleküle, die keine Kernquadrupolkopplung aufweisen und vernachlässigen die gewöhnlich kleinen Energien der Spin-Spin- und magnetischen Spin-Rotations-Wechselwirkung. Ebenso sollen die theoretisch möglichen, mikrowellen-spektroskopisch aber kaum auflösbaren Effekte unberücksichtigt bleiben, die mit der Anisotropie der magnetischen Abschirmung von Kernspins verknüpft sind².

Der gesamte Hamilton-Operator setzt sich in dieser Näherung aus einem Schwingungsanteil (\mathcal{H}_S), einem Rotationsanteil (\mathcal{H}_R), einem Term, der die Kopplung zwischen diesen beiden Bewegungsformen beschreibt (\mathcal{H}_{RS}), und der Energie im äußeren Magnetfeld zusammen, die wir sogleich in einen rotationsinduzierten (\mathcal{H}_θ) und einen feldinduzierten (\mathcal{H}_z) Anteil² aufspalten:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_{RS} + \mathcal{H}_\theta + \mathcal{H}_z. \quad (1)$$

Mit der Lösung des feldfreien Problems, d. h. der störungstechnischen Behandlung der drei ersten Terme, beschäftigt sich ein umfangreiches Schrifttum, auf dessen Ergebnisse wir zurückgreifen können⁶.

Als Basisfunktionen werden die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators und des starren Rotators verwendet. Störoperatoren sind damit \mathcal{H}_{RS} , \mathcal{H}_θ , \mathcal{H}_z und der anharmonische Anteil des zu \mathcal{H}_S gehörigen Potentials der zwischenatomaren Kräfte, ein Sachverhalt, der durch die Schreibweise

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_{RS} + \mathcal{H}_\theta + \mathcal{H}_z \quad (2)$$

besser als durch Gl. (1) verdeutlicht wird. Der anharmonische Potentialanteil sei in \mathcal{H}'_{RS} mitenthalten. Für ein lineares Molekül lautet der diagonale Term⁶

$$\mathcal{H}_0 = \pi \hbar \left\{ \sum_s \nu_s (p_{sz}^2 + q_{sz}^2) + \sum_t \nu_t (p_{tx}^2 + p_{ty}^2 + q_{tx}^2 + q_{ty}^2) \right\} + 2 \pi \hbar B_e (P_x^2 + P_y^2), \quad (3)$$

wobei über entartete und nichtentartete Schwingungen getrennt summiert wurde. Die *z*-Achse ist identisch mit der Figurenachse. q_{ig} und p_{ig} sind die zur Schwingungsfrequenz ν_i gehörigen dimensionslosen

⁵ G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand, Princeton, New Jersey 1945.

⁶ Eine Übersicht über die Ergebnisse der Theorie der Rotationsschwingungs-Wechselwirkung gibt H. H. NIELSEN im Handbuch der Physik, Band 37/1, Springer-Verlag, Berlin 1959.

⁷ R. L. WHITE, *J. Chem. Phys.* **23**, 249 [1955].

⁸ W. H. FLYGARE, W. HÜTTNER, R. L. SHOEMAKER u. P. D. FOSTER, *J. Chem. Phys.* **50**, 1714 [1969].

⁹ T. TÖRRING, *Z. Physik* **161**, 179 [1961].

Normalkordinaten und auf \hbar normierten konjugierten Impulse, P_g ist die g -te Komponente des Gesamtdrehimpulses, ebenfalls in Einheiten von \hbar , B_e die Rotationskonstante, die sich aus den Gleichgewichtsabständen des Moleküls berechnet, und \hbar bedeutet das durch 2π dividierte Plancksche Wirkungsquantum. Da die einzelnen Summanden in (3) koordinatenfremd sind, läßt sich \mathcal{H}_0 durch einen einfachen Produktansatz diagonalisieren, in den die bekannten Eigenfunktionen des zweidimensionalen Rotators sowie des einfach und zweifach entarteten harmonischen Oszillators eingehen⁶. Da \mathcal{H}_0 und insbesondere die letzten beiden Terme in (3) mit dem Operator

$$P_z = \sum_t P_{tz} = \sum_t (q_{tx} p_{ty} - q_{ty} p_{tx}) \quad (4)$$

vertauschbar sind, haben diese Zustände die Eigenschaft, einen scharfen Drehimpuls um die z -Achse zu besitzen. Da $P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$ ebenfalls zum System der vertauschbaren Operatoren gehört, müssen die Eigenfunktionen von \mathcal{H}_0 auch gleichzeitig alle Eigenschaften der Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels besitzen. Die Eigenwerte von \mathcal{H}_0 lauten

$$E(v_s v_t J K) = 2\pi\hbar \left\{ \sum_s \nu_s (v_s + \frac{1}{2}) + \sum_t \nu_t (v_t + 1) \right\} + 2\pi\hbar B_e [J(J+1) - K^2], \quad (5)$$

$$\text{wobei} \quad K = \sum_t l_t. \quad (6)$$

l_t ist die Quantenzahl des inneren Drehimpulses, P_{tz} , der durch die Normalschwingung t im Zustand v_t induziert wird und ebenfalls scharf ist. Es gelten die Bedingungen

$$v_t \geq |l_t| \quad (7)$$

$$\text{und} \quad J \geq |K|, \quad (8)$$

wobei l_t nur die Werte

$$l_t = v_t, v_t - 2, v_t - 4, \dots, -v_t \quad (9)$$

annehmen kann.

Es interessiert im weiteren nur die Rotationsenergie, deren Magnetfeld-Aufspaltungen gemessen werden sollen. Die Berücksichtigung der Störung \mathcal{H}'_{RS} führt zunächst, in zweiter Ordnung in v_t und v_s , zur Abhängigkeit der Rotationskonstanten vom Schwingungszustand und zu einem additiven Zentrifugalverzerrungsterm. Gleichzeitig werden bei dieser Operation \mathcal{H}_g und \mathcal{H}_z zu effektiven Operatoren im betrachteten Schwingungszustand. Die K -Entartung in Gl. (5) wird durch die Existenz nichtverschwinden-

der Matrixelemente der Form

$$\langle v_t, J, l_t, K | \mathcal{H}'_{RS} | v_t, J, l_t \pm 2, K \pm 2 \rangle$$

aufgehoben⁶. Die resultierende Aufspaltung der Niveaus und der Übergänge, hier *l*-Typ-Aufspaltung genannt, ist analog der K -Aufspaltung eines leicht asymmetrischen Kreisels. Die an die Störung adaptierten Eigenfunktionen nullter Ordnung sind deshalb die symmetrisierten Linearkombinationen der Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels, hier also

$$|v J K M l_t \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|v J K M l_t\rangle \pm |v J -K M -l_t\rangle), \quad (10)$$

wobei v die Gesamtheit der Quantenzahlen v_s und v_t repräsentieren soll. M ist die magnetische Quantenzahl. In dieser Basis erfolgt zweckmäßigerweise die Störungsrechnung für den Operator der Magnetfeldenergie, der nun im folgenden aufgestellt werden soll.

Die Existenz innerer Drehimpulse zwingt zu einer Erweiterung des einfachen tensoriellen Zusammenhangs zwischen Gesamtdrehimpuls und rotationsinduziertem magnetischem Moment, wie er beim quasi-starren Molekül besteht¹. Die Vermutung, daß jeder nichtverschwindende Drehimpuls P_{tz} ebenfalls ein magnetisches Moment induziert, das im Ansatz für die Magnetfeld-Energie berücksichtigt werden muß, liegt nahe, da sich eine entartete Schwingungs-mode aus gleichfrequent rotierenden Ladungsträgern zusammensetzt. Jeder der anregbaren entarteten Schwingungen wird ein spezifischer g -Faktor, g_t^v , zu eigen sein. Das hat zur Folge, daß die z -Komponente des Gesamtmoments, μ_z^v , nicht wie beim starren Molekül proportional dem Gesamtdrehimpuls um die z -Achse ist, sondern als Linearkombination der inneren Drehimpulse,

$$\mu_z^v = \sum_t \mu_0 g_t^v P_{tz} \quad (11)$$

formuliert werden muß. μ_0 bedeutet das Kernmagneton, in dessen Einheiten molekulare magnetische Momente üblicherweise ausgedrückt werden. Hier wie auch im folgenden wird ein Index v verwendet, wenn es sich um effektive Größen eines vorgegebenen Schwingungszustandes handelt.

Auf eine zweite Besonderheit, wonach eine lineare Molekel im angeregten Schwingungszustand $v_t, l_t \neq 0$ ihrem Wesen nach asymmetrisch ist, wurde bereits hingewiesen. Setzt man deshalb Gl. (11) an ent-

sprechender Stelle in den Ausdruck für die magnetische Feldenergie des allgemeinen starren Rotators ein², so erhält man den gesuchten Operator für die Magnetfeldenergie einer knickschwingenden Molekel. Der so gebildete Ausdruck, der bei den oben verein-

barten Vernachlässigungen einfach eine Summe zweier Skalarprodukte bedeutet, nämlich dem aus Magnetfeld und rotationsinduziertem Moment sowie dem aus Magnetfeld und feldinduziertem Moment, lautet

$$\mathcal{H}_g^v + \mathcal{H}_x^v = -\mu_0 H \{g_{xx}^v \Phi_{xz} P_x + g_{yy}^v \Phi_{yz} P_y + \Phi_{zz} (\sum_i g_i^v P_{tz})\} - \frac{1}{2} H^2 \sum_g \chi_{gg}^v (\Phi_{gz}^2 - \frac{1}{3}) - \frac{1}{2} H^2 \chi^v. \quad (12)$$

Die Richtung des homogenen Magnetfeldes H fällt zusammen mit der Z -Achse des Laborsystems. Φ_{gz} ist der Richtungskosinus, der die g -te Achse des molekülfesten Systems mit der Richtung des äußeren Feldes verknüpft. g_{gg}^v und χ_{gg}^v sind die Diagonalelemente des molekularen g -Tensors und des Tensors der magnetischen Suszeptibilität, und

$$\chi^v = \frac{1}{3} (\chi_{xx}^v + \chi_{yy}^v + \chi_{zz}^v) \quad (13)$$

ist identisch mit der Substanzsuszeptibilität, die keine Rotationsabhängigkeit zeigt und daher spektrosko-

pisch nicht meßbar ist. Zukünftige Untersuchungen müssen zeigen, inwieweit g -Faktoren und Suszeptibilitäten polyatomarer Moleküle tatsächlich vom Schwingungszustand abhängig sind. Nichtdiagonale g -Faktoren und Suszeptibilitäten, $g_{gg'}^v$, $\chi_{gg'}^v$, $g \neq g'$ können im Prinzip ebenfalls in Gl. (12) auftreten, jedoch kann man zeigen, daß sie nur in zweiter Ordnung auf die Frequenzlagen Einfluß nehmen². Da sie im quasilinearen Molekül ohnehin als vernachlässigbar klein vorausgesetzt werden können, wurden sie nicht berücksichtigt.

In erster Ordnung erhalten wir für die Magnetfeld-Energie den Ausdruck

$$\begin{aligned} E_{\pm}^v(J, K, M, l_t) &= \langle J K M l_t \pm | \mathcal{H}_g^v + \mathcal{H}_x^v | J K M l_t \pm \rangle \\ &= -\mu_0 H \frac{M}{J(J+1)} \left[\frac{1}{2} (J(J+1) - K^2) (g_{xx}^v + g_{yy}^v) + K \sum_i g_i^v l_t \pm \frac{1}{4} \delta_{|K|1} J(J+1) (g_{xx}^v - g_{yy}^v) \right] \\ &\quad - H^2 \frac{3M^2 - J(J+1)}{2(2J-1)(2J+3)J(J+1)} \left[\left(\frac{1}{3} J(J+1) - K^2 \right) (\chi_{xx}^v + \chi_{yy}^v - 2\chi_{zz}^v) \right. \\ &\quad \left. \pm \frac{1}{2} \delta_{|K|1} J(J+1) (\chi_{xx}^v - \chi_{yy}^v) \right] - \frac{1}{2} H^2 \chi^v, \end{aligned} \quad (14)$$

wobei δ das Kronecker-Symbol bedeutet. Für die Ableitung dieses Ausdrucks sind neben der Beziehung⁶

$$P_{tz} |v J K M l_t\rangle = l_t |v J K M l_t\rangle \quad (15)$$

lediglich die bekannten Matrixelemente der Richtungskosinus und der Drehimpulskomponenten notwendig¹⁰.

Es ist nun zu untersuchen, inwieweit zusätzlich zu Gl. (14) möglicherweise noch Energiebeträge zweiter und höherer Ordnung berücksichtigt werden müssen. Dazu ist die Feststellung nützlich, daß der Operator (12) invariant gegen die Vierergruppe ist, was zur Folge hat, daß keine von Null verschiedenen Matrixelemente des Typs $\langle + | \mathcal{H}_g^v + \mathcal{H}_x^v | - \rangle$ existieren können. Insbesondere ist damit ausgeschlossen, daß zwei l -Typ-aufgespaltene und damit fast-entartete Niveaus magnetisch miteinander wechselwirken

können. Hier liegt ein wesentlicher Unterschied zum Rotations-Stark-Effekt vor, bei dem entsprechende Matrixelemente vorhanden sind und schon bei geringen elektrischen Feldstärken zu anomalen Aufspaltungen führen¹¹.

Die nächsten als Störsummen-Nenner in Frage kommenden Termdifferenzen liegen bereits in der Größenordnung von Wellenzahlen, während die magnetischen Aufspaltungen bestenfalls ein Zehntausendstel dieses Betrages erreichen. Dies kann nur Korrekturen von maximal einigen Kilohertz bewirken, die mikrowellenspektroskopisch zumeist vernachlässigbar sind. Weiterhin haben wir bisher unberücksichtigt gelassen, daß in Gl. (14) nicht die korrekten Eigenfunktionen des linearen knickschwingenden Moleküls, sondern symmetrisierte Funktionen des symmetrischen Kreisels benutzt wurden. Der dadurch verursachte Fehler liegt größenordnungsmäßig bei

¹⁰ H. C. ALLEN u. P. C. CROSS, *Molecular Vib-Rotors*, John Wiley, New York 1963.

¹¹ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York 1955.

$E_{\pm}^v(q^v/10 B^v)^2$, wobei q^v und B^v *l*-Typ-Aufspaltungskonstante und Rotationskonstante im betrachteten Schwingungszustand bedeuten. Da die *l*-Typ-Aufspaltungskonstanten erfahrungsgemäß weniger als 1% der Rotationskonstanten betragen, läßt sich auch hier absehen, daß die notwendigen Frequenzkorrekturen nicht in den Rahmen der mikrowellen-spektroskopischen Meßgenauigkeit fallen.

Nach diesen Überlegungen ist zu erwarten, daß sich die Rotations-Zeeman-Spektren knickschwingender Molekeln mit genügender Genauigkeit mittels Gl. (14) phänomenologisch beschreiben lassen. Überdies läßt sich das bei bekanntem Termschema im Einzelfall quantitativ leicht überprüfen, da die Matrixelemente der Drehimpulse und Richtungskosinus in aller Vollständigkeit bekannt sind¹⁰. Für ein dreiatomiges lineares Molekül, das nur eine einzige Knickschwingungsmoden besitzt, ist Gl. (14) wegen der Bedingung (7) sogar eine exakte Beziehung, solange $v=1$ ist.

Im Spezialfall des dreiatomigen Moleküls sind *K* und *l* außerdem identisch, und (14) geht in die Formel für die Zeeman-Energie eines symmetrischen Kreisel über, wenn sich die *g*-Faktoren und Suszeptibilitäten in der *x*- und *y*-Richtung nicht unterscheiden.

Die Auswahlregeln sind identisch mit den a-Dipol-Auswahlregeln eines asymmetrischen Kreisel, die sich in der hier gewählten Darstellung ausdrücken als

$$+ \longleftrightarrow -; \quad \Delta J = 0; \quad \Delta M = 0, \pm 1 \quad (16a)$$

sowie

$$+ \longleftrightarrow +; \quad - \longleftrightarrow -; \quad \Delta J = \pm 1; \quad \Delta M = 0, \pm 1. \quad (16b)$$

Die *l*-Typ-Übergänge im eigentlichen Sinne, die vielfach im Mikrowellengebiet liegen und für die wir uns hier insbesondere interessieren, folgen der zusätzlichen Auswahlregel $\Delta|K|=0$.

Wenn $|K| \neq 1$, sind etwaige Anisotropien des magnetischen Verhaltens innerhalb der (*x, y*)-Ebene nicht meßbar, da in diesem Falle die Terme aus Gl. (14) verschwinden, die $g_{xx}^v - g_{yy}^v$ und $\chi_{xx}^v - \chi_{yy}^v$ explizit enthalten. Ebenso geht aus Gl. (14) hervor, daß in Zuständen mit $K=0$ eine vorhandene Komponente des magnetischen Moments in der *z*-Richtung prinzipiell nicht gemessen werden kann. Entsprechendes ist, für die Zustände $m \neq 0, K=0$, aus dem bekannten Ausdruck für die magnetische Energie des asymmetrischen Kreisel mit frei drehbarer Methylgruppe ablesbar⁴.

III. Meßergebnisse und Auswertung

Die Messungen erfolgten mit einem Stark-Effekt-Modulationsspektrometer, das mit dem Magneten der Kernresonanz-Anlage KIS II der Firma Trübe-Teuber kombiniert wurde.

Der kleinste Abstand der Polschuhe des Magneten beträgt 30 mm und ist damit ausreichend für die Installation einer X-Band-Absorptionszelle. Die beiden möglichen transversalen Konfigurationen der Zelle relativ zum Magnetfeld erlauben dabei die Beobachtung von Zeeman-Übergängen mit den Auswahlregeln $\Delta M = \pm 1$ und $\Delta M = 0$. Erstere ist erfüllt, wenn der elektrische Strahlungsvektor senkrecht, letztere, wenn er parallel zum äußeren Magnetfeld schwingt. Die 31 cm lange X-Band-Absorptionszelle aus Messing wurde mit einer Elektrode von 17 cm Länge versehen. Die durch Stark-Effekt-Modulation erfaßten Molekeln sind dadurch auf einen Raum beschränkt, in dem das Magnetfeld einen Randfeldabfall von weniger als 0,2% erleidet. Sämtliche Messungen wurden bei einer Feldstärke von 21,139 kG durchgeführt. Dieser Wert entspricht der 90 MHz-Protonenresonanz und ist eine Standardeinstellung des dekadischen Feldwählers. Seine Zuverlässigkeit wird durch die Reproduzierbarkeit des Feldes in der dekadischen Einstellung bestimmt, da die Feldkonstanz an der Anlage KIS II durch Stromstabilisierung mit zusätzlicher Magnetflußstabilisierung ausreichend gesichert ist. Durch direkte und wiederholte Beobachtung des Protonenresonanz-Signals, vor und nach den Zeeman-Experimenten, ermittelten wir eine Reproduzierbarkeit des obigen Wertes von besser als 0,2%.

Als Strahlungsquellen wurden die Klystrons 2K25 und QK306 der Firma Raytheon und 24V10 und 33V10 der Firma Oki verwendet, die über den Synkriminator FDS 30 der Firma Schomandl mit einer Oberwelle der Frequenzdekade FD 3 der gleichen Firma phasenstarr synchronisiert waren. Die Frequenz der Klystrons wurde durch mechanisches Durchstimmen des sogenannten C-Oszillators der Dekade variiert, bei gleichzeitiger Registrierung der Spektren mit einem Gleichspannungsschreiber. Die absolute Genauigkeit der Frequenzen, die durch eingblendete Frequenzmarken fixiert wurden, ist besser als 10⁻⁷.

Die Signalnachweiskette bestand aus dem rauscharmen Transistorverstärker CR4 der Firma PAR, dem ein Übertrager vorgeschaltet wurde, sowie dem

phasenempfindlichen Gleichrichter derselben Firma. Mit dessen Referenzsignal wurde der Stark-Effekt-Modulationsgenerator angesteuert. Die Schaltung des Generators, der Rechteckspannungen bis 2000 Volt liefert, ist so gewählt, daß die Absorptionszelle als Kapazität parallel zum Anodenwiderstand der Endröhre liegt. Dadurch erübrigt sich eine Klammerdiode, jedoch muß die Modulationsfrequenz so niedrig gewählt werden, daß die Entladung der Zelle über den Anodenwiderstand innerhalb einer halben Rechteckperiode vollständig erfolgen kann. Da die *l*-Typ-Übergänge sehr „schnelle“ Stark-Effekt-Komponenten besitzen, wurde die Modulationsfrequenz auf Werte unterhalb 5 kHz beschränkt, um Linienverzerrungen zu vermeiden.

Die spektrale Empfindlichkeit des beschriebenen Aufbaus ist vergleichsweise gering. Die Kürze der Absorptionszelle, die niedrige Modulationsfrequenz und die aus Gründen der Auflösung notwendigerweise niedrigen Gasdrücke resultierten in Signal-Rausch-Verhältnissen, die je nach Rotationsübergang und Substanz die Festlegung einzelner Zeeman-Komponenten mit einer mittleren Genauigkeit von 30 bis 100 kHz ermöglichten.

Untersucht wurden die beiden *l*-Typ-Komponenten des Rotationsüberganges $J=1 \rightarrow 2$ im Schwingungszustand (010) des OCS, die bei 24 355 und 24 381 MHz liegen¹¹, und die direkten *l*-Typ-Übergänge der Rotationsniveaus $J=6, 9, 10$ und 12 des HCN, ebenfalls im Schwingungszustand (010). Letztere liegen bei 9423, 20 181, 24 660 und 34 953 MHz⁹.

Abb. 1 (a und b) zeigt zwei Registrierkurven der Zeeman-Aufspaltung der oben näher bezeichneten *l*-Typ-Komponenten des OCS in der Auswahlregel $\Delta M=0$, Abb. 2 a eine Aufzeichnung der frequenzhöheren *l*-Typ-Komponente in der Auswahlregel $\Delta M=\pm 1$. In Abb. 1 c und 2 b sind die bekannten Aufspaltungsbilder des Schwingungsgrundzustandes⁸ schematisch aber im gleichen Frequenzmaßstab dargestellt. Man ersieht aus den Abbildungen, daß keine Ähnlichkeit zwischen den Zeeman-Spektren der *l*-Typ-Komponenten und des Grundzustandes besteht. Desgleichen fällt auf, daß die $(\Delta M=0)$ -Multipletts der Übergänge $+\rightarrow +$ und $-\rightarrow -$ im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch sind. Ebenso ist das hier nicht wiedergegebene, jedoch von uns ebenfalls registrierte $(\Delta M=\pm 1)$ -Aufspaltungsbild des Überganges $-\rightarrow -$ dem in Abb. 2 a völlig gleich. Die beiden letzten Befunde erlauben zwei wichtige Schluß-

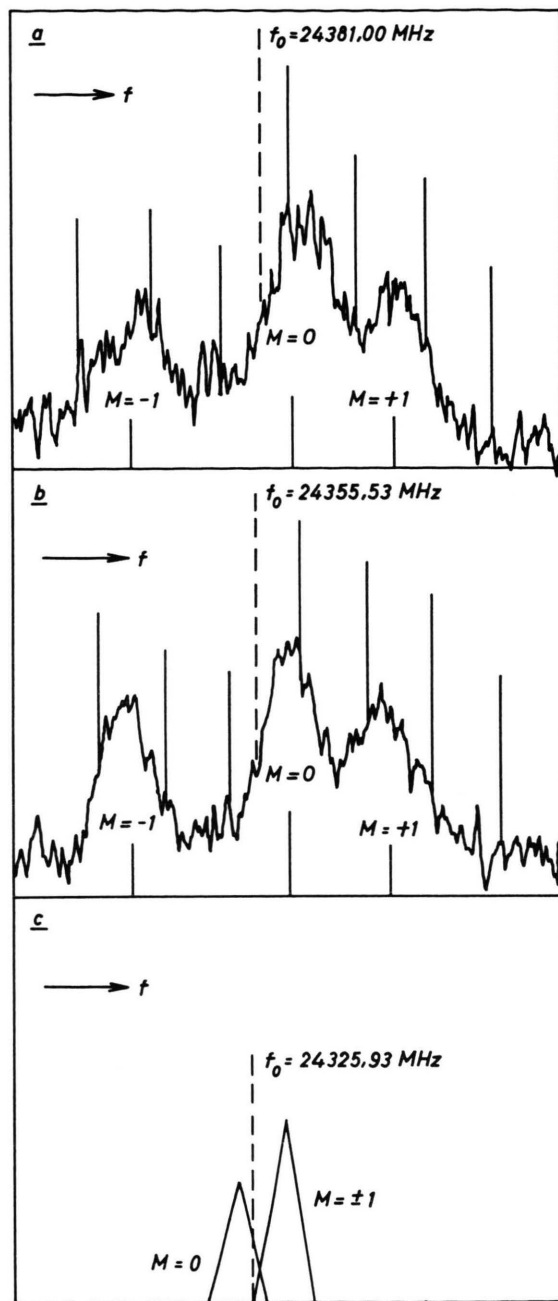


Abb. 1. a) Signalkurve der $\Delta M=0$ -Magnetfeldaufspaltung des oberen *l*-Typ-Übergangs des Rotationsübergangs $J=1 \rightarrow 2$ des OCS, im Schwingungszustand (010). b) Signalkurve der $\Delta M=0$ -Magnetfeldaufspaltung des entsprechenden unteren *l*-Typ-Übergangs. Unterhalb der Signalkurven sind jeweils die mit den Parametern in Tab. 2 berechneten Positionen der Zeeman-Übergänge eingetragen. Der Abstand der Frequenzmarken beträgt jeweils 250 kHz, die Feldstärke 21,139 kG. c) Schematische Darstellung der $(\Delta M=0)$ -Aufspaltung des Rotationsübergangs $J=1 \rightarrow 2$ des OCS im Schwingungsgrundzustand, auf die gleiche Feldstärke und Frequenzkala wie in a) und b) bezogen und berechnet mit dem Anisotropieparameter $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})^{(000)} = (9,27 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$ erg/G²Mol aus Ref. ⁸.

folgerungen, die qualitativ aus Gl. (14) hergeleitet werden können:

1. Aus der Identität der beiden ($\Delta M = 0$)-Spektren folgt die Gleichheit

$$\chi_{xx}^{(010)} = \chi_{yy}^{(010)}. \quad (17)$$

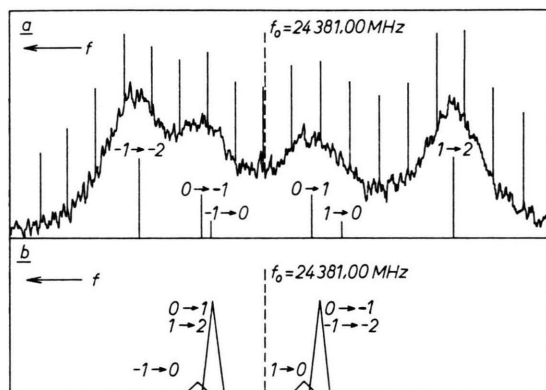


Abb. 2. a) Signalkurve der $\Delta M = \pm 1$ -Magnetfeldaufspaltung des oberen *l*-Typ-Übergangs des Rotationsübergangs $J=1 \rightarrow 2$ des OCS, im Schwingungszustand (010). Der Abstand der Frequenzmarken beträgt 250 kHz, die Feldstärke 21,139 kG. Unterhalb der Signalkurven sind die mit den Parametern in Tab. 2 berechneten Positionen der Zeeman-Übergänge mit ihren zugehörigen *M*-Quantenzahlen angegeben. b) Schematische Darstellung der ($\Delta M = \pm 1$)-Zeeman-Aufspaltung des Rotationsübergangs $J=1 \rightarrow 2$ des OCS im Schwingungsgrundzustand, berechnet mit den Konstanten $g_{\perp}^{(000)} = -0,02871$ und $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})^{(000)} = 9,27 \cdot 10^{-6}$ erg/G²Mol aus Ref. ⁸ und bezogen auf die gleiche Feldstärke und Frequenzskala wie in a).

2. Aus (17) und der Identität der ($\Delta M = \pm 1$)-Spektren folgt

$$g_{xx}^{(010)} = g_{yy}^{(010)}. \quad (18)$$

Damit verbleiben noch drei unabhängige Parameter, die aus den gemessenen Spektren bestimmbar sind, nämlich

$$\frac{1}{2} (g_{xx}^{(010)} + g_{yy}^{(010)}) = g_{\perp}^{(010)}, \quad g_{\parallel}^{(010)} = g_{\parallel}^{(010)}$$

und
$$\chi_{xx}^{(010)} - \chi_{zz}^{(010)} = \Delta \chi^{(010)}.$$

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse einer Ausgleichsrechnung, mit deren Hilfe die Werte der drei Parameter, die in Tab. 2 aufgeführt sind, ermittelt wurden. Die in Spalte 2 der ersten Tabelle angegebenen Frequenzen sind Mittelwerte aus mehreren Messungen. Die Übereinstimmung mit den berechneten Frequenzen, die auch in die Abb. 1 und 2 eingezeichnet wurden, ist gut und bestätigt die Gültigkeit der Gl. (14). Die in Tab. 2 angegebenen Fehler sind doppelte Standardabweichungen. Angesichts des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses haben wir darauf verzichtet, die Parameter durch eine direkte Anpassung an die Signalkurven, etwa durch Überlagerung von Lorentz-Kurven, zu erhalten. Ein solches Verfahren erhöht normalerweise die Genauigkeit der Auswertung von nicht vollständig aufgelösten Spektren. Im Falle der ($\Delta M = 0$)-Spektren konnten wir durch Niederspannungs-Modulation die ($M = 0$)-Komponente,

	$M \rightarrow M'$	$\nu - \nu_0$ gemessen kHz	$\nu - \nu_0$, berechnet kHz	$\nu_{\text{gem.}} - \nu_{\text{ber.}}$ kHz	Theoret. rel. Int.
+ \rightarrow + (obere <i>l</i> -Typ- Komponente)	-1 \rightarrow -1	-488 \pm 50	-489	1	3
	0 \rightarrow 0	112 \pm 50	102	10	4
	1 \rightarrow 1	462 \pm 50	473	-11	3
	-1 \rightarrow -2	-765 \pm 50	-772	7	6
	0 \rightarrow -1	-152 \pm 70	-137	-15	3
	1 \rightarrow 0	nicht aufgelöst	-250	—	1
	-1 \rightarrow 0	nicht aufgelöst	273	—	1
	0 \rightarrow 1	294 \pm 100	299	-5	3
	1 \rightarrow 2	631 \pm 70	627	4	6
	-1 \rightarrow -1	498 \pm 50	-489	-9	3
- \rightarrow - (untere <i>l</i> -Typ- Komponente)	0 \rightarrow 0	108 \pm 50	102	6	4
	1 \rightarrow 1	472 \pm 50	473	-1	3
	-1 \rightarrow -2	-768 \pm 50	-772	4	6
	0 \rightarrow -1	-143 \pm 70	-137	-6	3
	1 \rightarrow 0	(-303 \pm 100)*	-250	-53	1
	-1 \rightarrow 0	nicht aufgelöst	273	—	1
	0 \rightarrow 1	307 \pm 50	299	8	3
	1 \rightarrow 2	632 \pm 50	627	5	6
	-1 \rightarrow -1	498 \pm 50	-489	-9	3
	0 \rightarrow 0	108 \pm 50	102	6	4

* Dieser Übergang wurde, in höherer Auflösung als in Abb. 2 a, als Schulter identifiziert.

Tab. 1. Gemessene und mit den Parametern in Tab. 2 berechnete Frequenzen der ($\Delta M = 0$)- und ($\Delta M = \pm 1$)-Zeeman-Aufspaltungen der *l*-Typ-Übergänge des Rotationsübergangs $J=1 \rightarrow 2$ des OCS. Die Feldstärke betrug bei allen Messungen 21,139 kG.

die nur einen Stark-Effekt zweiter Ordnung besitzt, unterdrücken. Für das zurückbleibende und vollständig aufgelöste Dublett der Komponenten $M = +1$ und $M = -1$ ermittelten wir aus beiden l -Typ-Übergängen einen Frequenzabstand von (950 ± 25) kHz, der mit den Werten (950 ± 100) kHz und (970 ± 120) kHz, die durch Subtraktion der entsprechenden Frequenzablagen aus Tab. 1 zu entnehmen sind, ausgezeichnet übereinstimmt. Aus den gegenwärtigen Experimenten lassen sich prinzipiell nur die relativen Vorzeichen der g -Faktoren bestimmen, jedoch kann durch Vergleich mit dem g -Faktor des Grundzustandes, für den $g_{\perp}^{(000)} = -0,0287$ gemessen wurde^{1,8}, die obere Vorzeichenreihe als gesichert angesehen werden.

	g_{\parallel}^*	g_{\perp}^*	$\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ erg/G ² Mol
OCS	$\bar{+}, 0,061 \pm 0,002$	$\bar{-}, 0,0285 \pm 0,0006$	$(8,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
HCN	$\pm 0,38 \pm 0,06$	$\mp 0,100 \pm 0,001$	—

* Momente in Einheiten des Kernmagneton, $\mu_0 = 0,50504 \cdot 10^{-23}$ erg/G.

Tab. 2. Ergebnisse der Ausgleichsrechnung unter Zugrundelegung der Gl. (14), (17) und (18) beim OCS und der beiden ersten Terme der Gl. (20) beim HCN. Die angegebenen Fehler sind doppelte Standardabweichungen. Experimentell sind nur die relativen Vorzeichen der g -Faktoren festlegbar, siehe Text.

Die oben genannten Übergänge des HCN-Moleküls wurden nur in der Auswahlregel $\Delta M = \pm 1$ untersucht. Sie spalteten ausnahmslos in symmetrische Dubletts mit leicht J -abhängigen Frequenzabständen auf. Da bei den erzielten Linienbreiten die auf den Stickstoffkern zurückgehende Quadrupolstruktur⁷ nicht aufgelöst werden konnte, kann auch hier auf die einfache Formel (14) zurückgegriffen werden.

Die beobachteten Aufspaltungen lassen, im Gegensatz zu den Abb. 1 und 2, keinerlei Frequenzverschiebungen zweiter Ordnung erkennen, was wegen der hohen J -Quantenzahlen und in Anbetracht der erzielten Linienbreiten zu erwarten ist. Auf eine Diskussion des suszeptibilitätsabhängigen Terms in Gl. (14) muß deshalb verzichtet werden. Wir hoffen, sie später nachholen zu können, wenn Messungen mit einer verbesserten Apparatur vorliegen. Die auf Grund des ersten Terms in Gl. (14) zu erwartenden Multiplettstrukturen der Übergänge $- \rightarrow +$ lassen sich aus den folgenden Frequenzformeln ablesen,

die man für den Spezialfall $K = l = 1$ erhält:

$$\nu(\Delta M = 0) = -\frac{1}{2} \mu_0 H M (g_{xx} - g_{yy})^{(010)}, \quad (19a)$$

$$\begin{aligned} \nu(\Delta M = \pm 1) &= \nu(\Delta M = 0) \mp \mu_0 H \\ &\cdot \left[g_{\perp}^{(010)} + (g_{\parallel} - g_{\perp})^{(010)} \frac{1}{J(J+1)} \right. \\ &\left. + \frac{1}{4} (g_{xx} - g_{yy})^{(010)} \right]. \end{aligned} \quad (19b)$$

Gl. (19b) beschreibt einen $(\Delta M = +1)$ - und einen $(\Delta M = -1)$ -Zweig, deren Zentrenabstand durch

$$\begin{aligned} \Delta \nu &= 2 \mu_0 H \left[g_{\perp}^{(010)} + (g_{\parallel} - g_{\perp})^{(010)} \frac{1}{J(J+1)} \right. \\ &\left. + \frac{1}{4} (g_{xx} - g_{yy})^{(010)} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

gegeben ist. Jeder der beiden Zweige sollte äquidistant aufgespalten sein, wobei der Frequenzabstand benachbarter Linien gemäß Gl. (19a) durch den Asymmetrieparameter $(g_{xx}^{(010)} - g_{yy}^{(010)})$ bestimmt ist. Da eine solche Substruktur nicht beobachtet wurde, kommen wir auch beim HCN zu dem Ergebnis $g_{xx}^{(010)} = g_{yy}^{(010)}$.

In Abb. 3 sind die gemessenen Dublettstände gegen die zugehörigen Drehimpulsquantenzahlen aufgetragen, einschließlich der geschätzten mittleren Fehlerbreiten. Die eingetragene Kurve ist das Ergebnis einer Anpassung an Gl. (20) nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate. Die so erhaltenen Parameterwerte sind ebenfalls in Tab. 2 angegeben. Es ergeben sich auch hier zwei Vorzeichenmöglichkeiten, über die aber ohne zusätzliche Informationen nicht sicher entschieden werden kann. Auf Grund einer Abschätzung ist zu vermuten, daß auch beim HCN ein positiver g -Faktor entlang der Figurenachse vorliegt.

IV. Diskussion

In der vorliegenden Untersuchung wurden erstmals schwingungsinduzierte molekulare magnetische Momente nachgewiesen und gemessen. Dabei wurde in beiden untersuchten Systemen, OCS und HCN, im Rahmen der Meßgenauigkeit im Schwingungszustand (010) völlige Isotropie der magnetischen Eigenschaften in den Richtungen senkrecht zur Figurenachse festgestellt. Die wichtige Vorzeichenentscheidung, wonach ein positives, d. h. überwiegend durch die Kernbewegung bestimmtes inneres Moment vorliegt, konnte im Falle des OCS indirekt, aber zweifelsfrei getroffen werden.

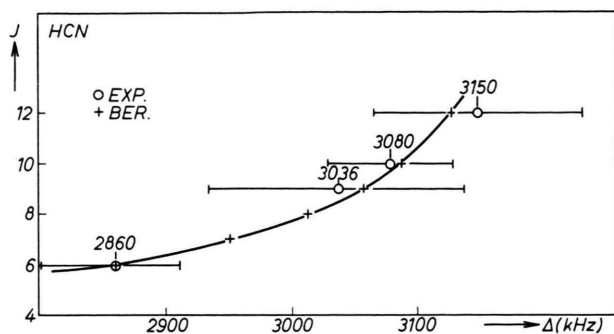


Abb. 3. Die magnetischen Dublett-Aufspaltungen verschiedener direkter *l*-Typ-Übergänge des HCN im Schwingungszustand (010). Es sind die Rotationsquantenzahlen gegen die Frequenzabstände aufgetragen. (Zu jedem Meßpunkt ist die Fehlerbreite als waagerechter Balken eingezeichnet.) Die Feldstärke betrug bei allen Messungen 21,139 kG. Die eingetragene Kurve ist berechnet mit den Parametern in Tab. 2 nach Gl. (20).

$$\begin{aligned}
 x_1 &= -(m_2 m_3 (z_2^0 - z_3^0)^2 / m_1 (m_1 + m_2 + m_3) I_{xx}^0)^{1/2} Q_x = u_{1x} Q_x, \\
 x_2 &= (m_1 m_3 (z_1^0 - z_3^0)^2 / m_2 (m_1 + m_2 + m_3) I_{xx}^0)^{1/2} Q_x = u_{2x} Q_x, \\
 x_3 &= -(m_1 m_2 (z_1^0 - z_2^0)^2 / m_3 (m_1 + m_2 + m_3) I_{xx}^0)^{1/2} Q_x = u_{3x} Q_x, \\
 y_1 &= u_{1y} Q_y, \\
 y_2 &= u_{2y} Q_y, \\
 y_3 &= u_{3y} Q_y, \\
 \sum_i m_i u_{ix}^2 &= 1.
 \end{aligned} \tag{21}$$

x_i und y_i sind die kartesischen Verrückungskordinaten, z_i^0 die Gleichgewichtskordinaten im Schwerpunktssystem, m_i die Kernmassen und I_{xx}^0 ist das Trägheitsmoment im Gleichgewichtszustand. Indem wir von der Definitionsgleichung des magnetischen Moments ausgehen und für die gemeinsame Winkelgeschwindigkeit der Kerne, ω_z , den Drehimpuls substituieren, erhalten wir mit den obigen Beziehungen für das magnetische Moment der Kernbewegung

$$\begin{aligned}
 \mu_z^n &= \frac{|e|}{2c} \sum_i Z_i (x_i^2 + y_i^2) \omega_z \\
 &= \frac{|e| \hbar}{2c} P_z \frac{\sum_i Z_i (x_i^2 + y_i^2)}{\sum_k m_k (x_k^2 + y_k^2)} \\
 &= \mu_0 P_z M_p \frac{\sum_i Z_i u_{ix}^2}{\sum_k m_k u_{kx}^2} \\
 &= \mu_0 P_z M_p \sum_i Z_i u_{ix}^2.
 \end{aligned} \tag{22}$$

Da die Ausdehnung der besetzten Molekülorbitale ein Vielfaches der Auslenkungen der Kerne aus ihren Ruhelagen beträgt, vermittelt dieses Ergebnis das Bild eines während der Schwingung innerhalb seiner Elektronenhülle schlüpfenden Kerngerüsts. Es erscheint uns interessant, eine quantitative Aussage über das Ausmaß dieses Schlupfes zu formulieren. Wir berechnen deshalb zunächst den Anteil der Kernbewegung am Gesamtmoment, für den sich im Spezialfall der dreiatomigen linearen Molekel in harmonischer Näherung ein besonders einfacher, potentialunabhängiger Ausdruck wie folgt ergibt.

Die Elimination der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade führt zu einer einparametrischen Darstellung für die Auslenkungen senkrecht zur Figurenachse, die den folgenden Gleichungen genügt¹²:

Der positive Anteil des g -Faktors entlang der Figurenachse lautet demnach

$$g_{\parallel}^n = M_p \sum_i Z_k u_{ix}^2, \tag{23}$$

wobei M_p die Protonenmasse und Z_k die Kernladungszahl des k -ten Atoms bedeuten; e und c sind die Elementarladung und die Lichtgeschwindigkeit. Mit den Kernabständen¹¹ $(z_3^0 - z_2^0) = 1,561 \text{ \AA}$ und $(z_2^0 - z_1^0) = 1,161 \text{ \AA}$ des OCS sowie $(z_3^0 - z_2^0) = 1,156 \text{ \AA}$ und $(z_2^0 - z_1^0) = 1,068 \text{ \AA}$ des HCN berechnen wir g_{\parallel}^n (OCS) = 0,09408 + 0,3815 + 0,02603 = 0,5016 und g_{\parallel}^n (HCN) = 0,7274 + 0,09762 + 0,02627 = 0,8513.

Aus der Summation können die Beiträge der einzelnen Kerne entnommen werden. Den beiden Werten aus (24) stehen die experimentell ermittelten g -Faktoren, $g_{\parallel}^{(010)}$ (OCS) = 0,061 und $g_{\parallel}^{(010)}$ (HCN) = 0,38, gegenüber, die noch den negativen Beitrag der Elektronen enthalten. Für letztere ergibt sich durch einfache Subtraktion

$$g_{\parallel}^{\text{el}} \text{ (OCS)} = -0,4406 \pm 0,002 \tag{25 a}$$

¹² A. H. NIELSEN, J. Chem. Phys. **11**, 160 [1943].

sowie

$$g_{\parallel}^{\text{el}}(\text{HCN}) = -0,471 \pm 0,06. \quad (25 \text{ b})$$

Hier wie im folgenden berücksichtigen wir nur die obere Vorzeichenreihe der g -Faktoren des HCN (vgl. Tab. 2), die uns am wahrscheinlichsten erscheint. Unter dieser Voraussetzung zeigt die Rechnung, daß die Elektronen in beiden Molekeln etwa gleich stark zum g -Faktor beitragen, wobei das durch die Rotation der Kerne induzierte Moment beim OCS wesentlich stärker kompensiert wird als beim HCN.

Eine Gegenüberstellung der Zahlenwerte in (24) und (25) liefert jedoch noch kein Maß für den weiter oben bereits qualitativ erkannten Schlupf. Eine solche Aussage ermöglicht eher der Vergleich von (25) mit den negativen g -Faktoren, die für die starr mit ihren Kerngerüsten verbunden gedachten Elektronen zu erwarten wären. Diese Werte können berechnet werden. Analog zu Gl. (22) erhalten wir für das magnetische Moment einer mit der Drehgeschwindigkeit der Kerne um die z -Achse rotierenden Elektronenverteilung den Ausdruck¹³

$$\begin{aligned} \mu_z^{\text{fcc}} &= -\frac{|e|\hbar}{2c} \langle 0 | \sum_i (\alpha_i^2 + \beta_i^2) | 0 \rangle^v \omega_z \\ &= -\mu_0 M_p \frac{4\pi}{\hbar} A^v \langle 0 | \sum_i (\alpha_i^2 + \beta_i^2) | 0 \rangle^v P_z \end{aligned} \quad (26)$$

und für den zugehörigen g -Faktor demnach, in abkürzender Schreibweise,

$$g_{\parallel}^{\text{fcc}} = -\frac{M_p}{\mu_0} \frac{4\pi}{\hbar} A^v \langle \alpha^2 + \beta^2 \rangle^v. \quad (27)$$

Hierbei bedeuten α_i und β_i die Koordinaten des i -ten Elektrons in den Richtungen senkrecht zur Drehachse, deren Quadratsumme über den elektronischen Grundzustand gemittelt wurde, und A^v die effektive Rotationskonstante im betrachteten Schwingungszustand. Alle übrigen Größen sind vorher bereits definiert worden. Für die numerische Auswertung der Gl. (27) benötigen wir die effektive Rotationskonstante und die mittlere Summe der Koordinatenquadrate der Elektronen. Für letztere können im Rahmen dieser Betrachtung näherungsweise die Werte des Schwingungsgrundzustandes verwendet werden. Während derjenige des OCS zu $2\langle \alpha^2 \rangle = (9,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ aus Ref. 8 entnommen werden kann, müssen wir für HCN einen Schätzwert verwenden, den wir aus bekannten Messungen der

Tensorkomponenten der Suszeptibilität des CH_3J und des CH_3CN erhalten können. Der diamagnetische Anteil der Suszeptibilität entlang der Figurenachse beträgt bei diesen Molekeln $\chi_{\parallel}^{\text{d}} = -74,2 \pm 5,2$ und $\chi_{\parallel}^{\text{d}} = -44,2 \pm 1,0$, in Einheiten von $10^{-6} \text{ erg/G}^2\text{Mol}$ ^{14, 15}. Durch Subtraktion der Suszeptibilität des Jodatoms erhalten wir aus dem ersten Wert mit $\chi_{\parallel}^{\text{d}} = -29,6 \pm 5,2$ einen effektiven Wert für die Methylgruppe und mit diesem und dem zweiten Wert in ähnlicher Weise mit $\chi_{\parallel}^{\text{d}} = -14,6 \pm 6,0$ einen solchen für die Nitrilgruppe, woraus näherungsweise etwa $\chi_{\parallel}^{\text{d}} = -(17,5 \pm 6,0) \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2\text{Mol}$ für den Cyanwasserstoff abgeschätzt werden kann. Aus diesem Wert berechnet sich schließlich in bekannter Weise³ $\langle \alpha^2 \rangle = (2,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ als Näherungswert für HCN.

Die effektiven Rotationskonstanten im Schwingungszustand (010) lassen sich aus den bekannten I -Typ-Aufspaltungskonstanten¹¹, die man als Differenz der Rotationskonstanten B und C interpretieren kann, berechnen, wenn man die Bedingung $\frac{1}{C} = \frac{1}{B} + \frac{1}{A}$ des ebenen Kreisels hinzuzieht. Auf diese Weise ergeben sich die Werte $A^{(010)}(\text{OCS}) = 5,81 \cdot 10^6 \text{ MHz}$ und $A^{(010)}(\text{HCN}) = 4,38 \cdot 10^6 \text{ MHz}$. Wir sind damit in der Lage, Gl. (27) auszuwerten und erhalten für den gesuchten hypothetischen g -Faktor der rotierenden Elektronenverteilung die Werte

$$\begin{aligned} g_{\parallel}^{\text{fcc}}(\text{OCS}) &= -104 \\ \text{und} \\ g_{\parallel}^{\text{fcc}}(\text{HCN}) &= -18, \end{aligned} \quad (28)$$

deren Unsicherheiten auf Grund der benutzten Näherungen schwer abzuschätzen sind. Vergleicht man nun die Werte aus (25) und (28) miteinander, so zeigt sich, daß die Elektronen des HCN, relativ gesehen, sich etwa fünfmal so stark an der Kernbewegung beteiligen wie diejenigen des OCS. Beim HCN führt das weit ausschlagende Proton offenbar zu einer stärkeren Störung der Zylindersymmetrie des Grundzustandes, als dies durch die vergleichsweise geringen Amplituden beim OCS bewirkt werden kann.

Als allgemein anwendbares Charakteristikum für den soeben diskutierten Sachverhalt erscheint uns die dimensionslose Größe

$$s_g = \frac{g_{gg}^{\text{fcc}} - g_{gg}^{\text{el}}}{g_{gg}^{\text{fcc}}} = \frac{g_{gg}^{\text{fcc}} - g_{gg} + g_{gg}^{\text{n}}}{g_{gg}^{\text{fcc}}} \quad (29)$$

¹³ fcc soll an *frozen charge cloud* erinnern.

¹⁴ D. VANDER HART u. W. H. FLYGARE, Mol. Phys. **18**, 77 [1970].

¹⁵ J. M. POCHAN, R. L. SHOEMAKER, R. G. STONE u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys., im Druck (private Mitteilung).

geeignet, die für jede der drei Rotationsachsen $g = a, b, c$ eine bis maximal eins reichende Skala für den Schlupf des Kerngerüsts relativ zur Elektronenhülle liefert. Da die meisten Zeeman-Experimente in starken Feldern auch Informationen über die Elektronenverteilung ermöglichen³ und die Kenntnis der Bindungsabstände und Winkel im Molekül ohnehin fast immer vorausgesetzt werden kann, steht der Berechnung der Parameter g_{gg}^n bzw. g_{gg}^{el} und g_{gg}^{fec} und somit der Kenntnis der Zahl s_g im allgemeinen nichts entgegen. Aus den oben ermittelten Parametern ergeben sich für OCS und HCN im Schwingungszustand (010) die Werte

$$s_{||}(\text{OCS}) = 0,996$$

und

$$s_{||}(\text{HCN}) = 0,974.$$

Im Vergleich dazu berechnet man für die Rotation des Formaldehyd-Moleküls um seine Figurenachse mit den bekannten Konstanten^{11, 3} $A^{(000)} = 2,82 \cdot 10^5$ MHz, $g_{aa}^{(000)} = -2,899$ und $\langle \alpha^2 + \beta^2 \rangle^{(000)} = (8,4 \pm 0,14) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ den Wert

$$s_a(\text{H}_2\text{CO}) = 0,153 \pm 0,001.$$

Dieser Wert am unteren Ende der s -Skala steht im Einklang mit der Vorstellung einer stark lokalisierten, nicht-zylindrischen Elektronenverteilung im Formaldehyd-Molekül, wie es sich u. a. in den ¹⁷O-Quadrupolkopplungskonstanten manifestiert¹⁶.

Interessant ist auch ein Vergleich mit Keten, das ungefähr die gleiche Rotationskonstante um die Figurenachse besitzt wie Formaldehyd. Mit dem bekannten g -Faktor von $-0,4182$ und einem geschätzten Wert von $\langle \alpha^2 + \beta^2 \rangle^{(000)} = (9,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ erhält man

$$s_a(\text{H}_2\text{CCO}) = 0,73 \pm 0,03.$$

Dieser Wert liegt überraschend hoch im Vergleich zu dem des Formaldehyd und ist Ausdruck einer vergleichsweise zylindrischen Elektronenverteilung, die bereits aus den gemessenen g -Faktoren und der gemessenen Suszeptibilitätsanisotropie geschlossen wurde¹⁷.

Neuere Zeeman-Effekt-Messungen von POCHAN, STONE und FLYGARE ermöglichen auch eine Berechnung des s -Wertes um die Achse kleinsten Trägheits-

moments beim Ozon-Molekül¹⁸. Interessanterweise fanden die genannten Autoren entlang dieser Achse mit $\chi_{aa} = +32,7 \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2\text{Mol}$ eine paramagnetische Komponente der Suszeptibilität. Mit den Werten $A = 106\,536 \text{ MHz}$, $g_{aa} = -2,968$ und $\langle \alpha^2 + \beta^2 \rangle = (8,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, die alle für den Schwingungsgrundzustand gelten, berechnen wir

$$s_a(0 \rightarrow 0_0) = -0,83 \pm 0,36,$$

also einen negativen Wert. Wir werden weiter unten zeigen, daß positive (negative) Suszeptibilitätskomponenten immer mit einem negativen (positiven) Schlupf um die entsprechende Achse verknüpft sind, sofern temperaturunabhängiger, d. h. positiver oder negativer Diamagnetismus vorliegt.

Die hier berechneten s -Werte zeigen zum einen, daß offenbar ein großer Teil der Skala überstrichen wird und somit ein nützliches Unterscheidungsmerkmal vorliegt und zum anderen, daß der Schlupf um die Figurenachse in angeregten Schwingungszuständen linearer Molekeln ungewöhnlich stark ist im Vergleich zu anderen langgestreckten, aber nicht-linearen Strukturen.

Einen störungstheoretischen Ausdruck für den in (25) numerisch ermittelten Anteil der Elektronen am schwingungsinduzierten g -Faktor kann man mit Hilfe des verallgemeinerten Larmor-Theorems herleiten, das von JEN¹⁹ bewiesen und in ähnlicher Form vorher bereits von WICK²⁰ bei der Berechnung des magnetischen Momentes des H_2 -Moleküls verwendet wurde. Nach diesem Theorem können die Elektronen in einer mit der Winkelgeschwindigkeit ω rotierenden Molekel im molekülfesten System in guter Näherung als ungestört in bezug auf den Grundzustand betrachtet werden, falls die Rotation in einem Magnetfeld der Größe

$$H_\omega = \frac{2 m c}{|e|} \omega \quad (31)$$

erfolgt. Damit ist es möglich, das magnetische Moment der Elektronen als Summe zweier leicht formulierbarer Anteile darzustellen. Der erste erscheint als das rotationsinduzierte Moment der sich starr bewegenden Ladungsverteilung des Grundzustandes, der zweite als ein feldinduziertes, d. h. auf die Suszeptibilität zurückzuführendes Moment, welches

¹⁶ W. H. FLYGARE u. J. T. LOWE, J. Chem. Phys. **43**, 3645 [1965].

¹⁷ MEI-KUO LO, P. D. FOSTER u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **48**, 948 [1968]. — W. HÜTTNER, P. D. FOSTER u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **50**, 1710 [1969].

¹⁸ J. M. POCHAN, R. G. STONE u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **51**, 4278 [1969].

¹⁹ C. K. JEN, Amer. J. Phys. **22**, 553 [1954].

²⁰ G. C. WICK, Z. Physik **85**, 25 [1933].

durch ein Feld hervorgerufen wird, das dem in Gl. (31) betragsmäßig gleich, aber entgegengerichtet ist. Mit der Van Vleck'schen Formel für die Suszeptibilität²¹,

$$\chi_{zz} = \chi_{zz}^d + \chi_{zz}^p = -\frac{e^2}{4 m c^2} \sum_i \langle 0 | \alpha_i^2 + \beta_i^2 | 0 \rangle^v + \frac{e^2}{2 m^2 c^2} \sum_n' \frac{|\langle 0 | L_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad (32)$$

die sich als Summe eines diamagnetischen (χ_{zz}^d) und eines paramagnetischen (χ_{zz}^p) Anteils darstellt, erhalten wir somit

$$\begin{aligned} \mu_z^{\text{el}} &= -\frac{|e|}{2c} \sum_i \langle 0 | \alpha_i^2 + \beta_i^2 | 0 \rangle \omega_z - \frac{2 m c}{|e|} \omega_z \chi_{zz} \\ &= -\frac{|e|}{m c} \omega_z \sum_n' \frac{|\langle 0 | L_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \\ &= -\mu_0 P_z \frac{8 \pi M_p}{\hbar m} A^v \sum_n' \frac{|\langle 0 | L_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0}, \end{aligned} \quad (33)$$

wobei m die Masse, L_z die z -Komponente des Gesamtdrehimpulses der Elektronen und E_n und E_0 die Energie des n -ten angeregten und des Grundzustandes bedeuten. Der negative Anteil des g -Faktors lautet demnach

$$g_{\parallel}^{\text{el}} = -\frac{8 \pi M_p}{\hbar m} A^v \sum_n' \frac{|\langle 0 | L_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad (34)$$

wobei A^v wieder die effektive Rotationskonstante um die z -Achse im betrachteten Schwingungszustand bedeutet. Die Anwendung des Larmor-Theorems war möglich, weil das dreiatomige lineare Molekül nach (21) eine gemeinsame Winkelgeschwindigkeit seines Kerngerüsts besitzt. Das Ergebnis, Gl. (34), stimmt deshalb auch völlig mit dem von ESHBACH und STRANDBERG auf anderem Wege erhaltenen Ausdruck für den negativen Anteil der g -Faktoren eines beliebigen starren Kreisel-moleküls überein¹. Da die linke Seite der Gl. (34), wie oben durchgeführt, experimentell bestimmbar ist, ist diese Beziehung für die theoretische Behandlung angeregter Elektronenzustände im knickschwingenden Molekül von praktischer Bedeutung.

Mittels Gl. (32) und (34), deren Gültigkeit ohne weiteres auf die anderen Achsenrichtungen ausgedehnt werden kann, sind wir nun in der Lage, den weiter oben bei einigen Molekülen gefundenen Zusammenhang zwischen Vorzeichen von s -Werten und Suszeptibilitäten zu verallgemeinern und zu begrün-

den. Verwendung dieser Gleichungen in den Definitionsgleichungen (27) und (29) führt nämlich auf den Ausdruck

$$s_g = \frac{\chi_{gg}}{\chi_{gg}^d} = \frac{\chi_{gg}^d + \chi_{gg}^p}{\chi_{gg}^d}, \quad (35)$$

wobei definitionsgemäß χ_{gg}^d immer negativ ist. Diamagnetisches Verhalten ($\chi_{gg} < 0$) ist also gleichbedeutend mit positivem, paramagnetisches Verhalten ($\chi_{gg} > 0$) mit negativem Schlupf. In dem ausgezeichneten Fall $s_g = 0$, $g_{gg}^{\text{fcc}} = g_{gg}^{\text{el}}$, $\chi_{gg} = 0$ führt das auf eine besonders einfache Interpretation des Verhaltens der Elektronen. Während in diesem Falle im rotierenden Molekül die Elektronen im Mittel der Bewegung der Kerne vollständig folgen, behindern umgekehrt die Kerne im Mittel jede Bewegung der Elektronen relativ zum Kerngerüst, wenn ein magnetisches Feld in Richtung der Drehachse angelegt wird.

Auf die gute Übereinstimmung des von uns beim OCS gemessenen Parameters $g_{\perp}^{(010)}$ mit dem entsprechenden Wert des Grundzustandes wurde bereits hingewiesen. Dieser Befund ermutigt dazu, beim HCN in analoger Weise den Wert von $|g_{\perp}^{(010)}| = 0,100$ als Näherungswert für den bisher noch unbekannten g -Faktor des Grundzustandes zu betrachten, obwohl eingeräumt werden muß, daß hier größere Abweichungen als beim OCS möglich sind.

Ein entsprechender Vergleich des Anisotropieparameters der Suszeptibilität, der auf Grund der Messungen beim OCS möglich ist, zeigt eine Abnahme von $9,27 \cdot 10^{-6}$ erg/G²Mol im Grundzustand⁸ auf $8,0 \cdot 10^{-6}$ erg/G²Mol im ersten angeregten Knickschwingungszustand. Eine Abnahme ist zu erwarten, da im angeregten Zustand gemäß Gl. (32) ein paramagnetischer Anteil zur z -Komponente der Suszeptibilität hinzutritt, der im Grundzustand fehlt. Allerdings muß diese Interpretation von der Annahme ausgehen, daß sowohl der diamagnetische Anteil der z -Komponente als auch die totale senkrechte Komponente der Suszeptibilität in beiden Schwingungszuständen nahezu gleich sind. Der Unterschied von etwa 12% erscheint unter diesen Voraussetzungen jedoch sehr hoch, da er nach Gl. (34) auf einen um eine Größenordnung niedrigeren Wert der effektiven Rotationskonstanten $A^{(010)}$ führt, als er oben aus der *l*-Typ-Aufspaltung ermittelt wurde. Leider erlaubt die Meßgenauigkeit des Anisotropieparameters, die noch zu gering ist, gegenwärtig keine tiefergehenden quantitativen Aussagen.

²¹ J. H. VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Clarendon Press, Oxford 1932.

Es ist geplant, die Messungen zunächst auf vieratomige lineare Molekeln auszudehnen, wobei mit verbesserter Apparatur die Möglichkeit der Untersuchung kombiniert angeregter Knickschwingungsmoden besteht. Es sollte dann möglich sein, den Gültigkeitsbereich des einfachen Ansatzes in Gl. (11) experimentell zu überprüfen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. ZEIL, der die ihm von der Deutschen Forschungsgemeinschaft überlassenen Geräte für die Messungen zur Verfügung stellte.

Herr K.-H. PETING war uns in dankenswerter Weise bei der Handhabung des Magnetsystems behilflich.

Herrn Dr. H. K. BODENSEH danken wir für kritische Durchsicht des Manuskripts.

On the Thermoelectric Power of Stabilized Zirconia

S. PIZZINI, C. RICCARDI, V. WAGNER

Reactor Materials Laboratory, Thermochemistry Group

and C. SINISTRI

Physical Chemistry Department, University of Pavia, Italy

(Z. Naturforsch. 25 a, 559—565 [1970] ; received 25 April 1969)

Thermoelectric power of stabilized zirconia, at different CaO and MgO concentrations within the cubic phase, has been measured.

The results show a concentration dependence of the thermoelectric power which is preliminarily discussed.

The homogeneous part of the thermoelectric power, moreover, is discussed with the classical approach of irreversible thermodynamics.

Introduction

FISCHER¹ and RUKA et al.² have recently discussed results obtained by operating a thermo-cell consisting of a doped zirconia electrolyte with two reversible oxygen electrodes.

While RUKA deals with a single ZrO_2 —CaO solid solution, FISCHER studies yttria stabilized zirconia and calcia stabilized zirconia (CSZ). Both authors operate their cells at different partial pressures of oxygen.

In this paper the dependence of the thermoelectric power on the concentration of the oxygen vacancy within the single phase field of the system ZrO_2 —

CaO—MgO is studied. The knowledge of the concentration dependence of the thermal emf is in fact important for a deeper understanding of the non-isothermal transport processes, as stabilized zirconia can be considered, to some extent, as a model system for ionic solids.

The reversibility of oxygen electrodes allows³⁻⁴ to describe unambiguously the heterogeneous part of the thermoelectric power⁵, and the defect model for CSZ as well as the isothermal transport properties are sufficiently well known to discuss the homogeneous part of the thermoelectric power.

Recent experiments⁶ demonstrated that at 1600 °C the classical model of "pure anion vacancies" is

¹ W. FISCHER, Z. Naturforsch. 22 a, 1575 [1967].

² R. RUKA, J. E. BAUERLE, and L. DYKSTRA, J. Electrochem. Soc. 115, 497 [1968].

³ B. C. H. STEELE, B. E. POWELL, and P. M. R. MOODY, Proc. Brit. Ceram. Soc. 10, 87 [1968].

⁴ M. GUILLOU, J. MILLET, and S. PALOUS, Electr. Acta 13, 1425 [1968].

⁵ M. SHIMOJI and H. HOSHINO, J. Phys. Chem. Solids 28, 1155 [1967].

⁶ A. M. DINES and R. ROY, Solid State Commun. 3, 123 [1965].