

NOTIZEN

Absorption Spectra of Pure and Activated β -Zinc Thiocyanate

K. KYNEV

Department of Chemistry, Sofia University, Bulgaria
and D. GOTCHEV

Higher Institute of Mechanics and Electrical Engineering
Sofia, Bulgaria

(Z. Naturforsch. 26 a, 2061—2062 [1971]; received 13 September 1971)

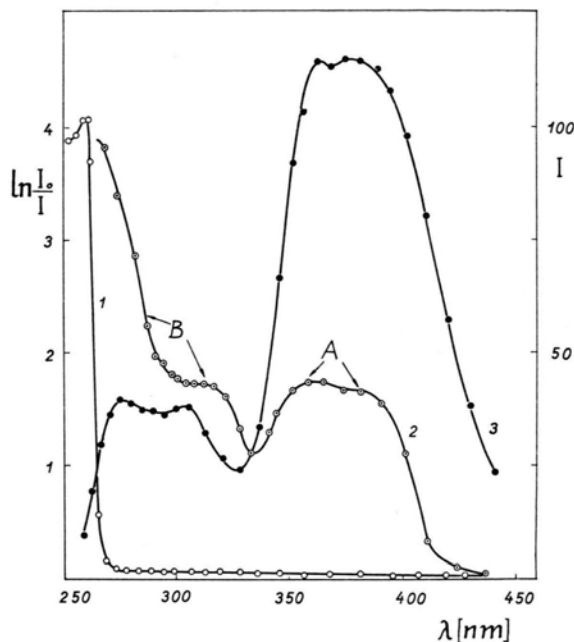
The absorption spectra of the pure and lead activated β -modification of $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ were investigated. For the width of the forbidden band, 4.7 eV as minimal value is obtained. From the experimental data the conclusion is drawn that strongly localized activator states are responsible for the luminescence. The observed absorption bands can be connected with electron transitions to the $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ and $^1\text{P}_1$ term components of the lead ion.

In previous papers^{1,2} the preparation and the luminescence spectra of lead and tin activated zinc thiocyanate phosphors were described. Later, the existence of two polymorphic modifications, designed as α - and β -zinc thiocyanate, was established, and for the phosphors obtained by their activation considerable differences in the luminescence spectra as well as in the temperature dependence of the emission were found³. Our investigations on the α - $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ phosphors were continued in a work of DOST⁴, who studied the luminescence spectra, the activator concentration and impurity ion influence and the temperature quenching of the luminescence intensity. The absorption spectra of α - $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ -Pb were measured in¹ on powders giving rather qualitative data.

In the present paper, some results are reported about the absorption spectra of pure and lead activated β -zinc thiocyanate crystals. Till now we could prepare single crystals of the β -modification only, by slowly cooling from a solution saturated at 90 °C. The lead activated single crystals were grown by adding lead thiocyanate [$3 \cdot 10^{-2}$ mol-% in respect to the $\text{Zn}(\text{SCN})_2$] to the solution. The absorption spectra were measured on plates with a thickness of ~ 1 mm, splitted from the single crystals.

Figure 1 shows the single crystal absorption spectra together with the excitation spectrum of a β - $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ -Pb powder sample. On the ordinate axis $\ln(I_0/I)$ is plotted for the absorption spectra, and the emission intensity I in arbitrary units for the excitation spectrum. As it is seen, in the absorption spectrum of Pb^{2+} containing β - $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ (curve 2) several superposed

bands appear, which are absent in the pure crystal spectrum (curve 1). Comparing the absorption spectrum of β - $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ -Pb with its excitation spectrum (curve 3) an exact correspondence is not observed.



By the assumption that the steep rise of curve 1 at ~ 265 nm corresponds to the fundamental absorption edge, one obtains for the width of the forbidden band the value ~ 4.7 eV. In fact, the forbidden band can possibly be wider, if the observed strong absorption at 265 nm is connected with exciton generation.

The absorption spectrum of β - $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ -Pb can be interpreted in a similar way as the spectra of the alkali halide phosphors. Taking into account the analogy between halides and thiocyanates it is reasonable to consider the $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ crystal lattice as ionic. The existence of activator absorption bands near the fundamental absorption edge shows that the ground activator state is close to the valence band. Then the excited state which is responsible for the green luminescence band ($\lambda_{\text{max}} = 485$ nm, $E = 2.66$ eV) should be located at least 2 eV below the bottom of the conduction band. Hence this luminescence should be due to electron transitions between strongly localized states,

Reprint requests to Dr. K. KYNEV, Chemistry Department, University of Sofia, 1 Anton Ivanov avenue, Sofia 26, Bulgaria.

¹ K. KYNEV, Z. Phys. Chem. 225, 289 [1964].

² K. KYNEV, C. R. Acad. Bulgare Sci. 20, 213 [1967].

³ K. KYNEV and R. DAFINOVA, C. R. Acad. Bulgare Sci. 20, 939 [1967].

⁴ J. DOST, Z. Phys. Chem. 236, 145 [1967].

it is an inner-centre luminescence. This is in agreement with the results from dielectric loss measurements showing that $\text{Zn}(\text{SCN})_2\text{-Pb}$ excited with the mercury line 365 nm is not photoconducting.

As known for mercury-like activator ions, a correspondence was established⁵ between the electron transition energies in the free ion and in the ion embedded in the crystal: The ion incorporation results in a contraction of the term diagram without disturbing the succession of the terms. In the same way the activator term system in $\beta\text{-Zn}(\text{SCN})_2\text{-Pb}$ could be affected, regardless of the conjecture³ that Zn-Pb-SCN -complexes are centres in this phosphor. As far as the $\beta\text{-Zn}(\text{SCN})_2$ lattice seems to have moderate symmetry according to preliminary X-ray diffraction data, there is no reason to suppose that the electron transition

$^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_0$ which is allowed by monoclinic symmetry occurs in $\beta\text{-Zn}(\text{SCN})_2\text{-Pb}$. In that case, the activator absorption in the longwave UV-region (curve 2, A) could be due to the transitions $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1^{(1,2,3)}$ when rhombic lattice symmetry is assumed. The fact that the band groups A and B are separated from each other may be connected with the relatively large distance between the terms $^3\text{P}_1$ and $^3\text{P}_2$ in comparison with the distance between the components arising by their splitting; this is known for Pb^{2+} in alkali halides^{6,7} and can be expected for Pb^{2+} in $\beta\text{-Zn}(\text{SCN})_2$ also. Thus, in the band group B the longwave elementary bands could be ascribed to transitions to three components of the splitted $^3\text{P}_2$ term. The bands superposed in the shortwave part of B can be attributed to the $^1\text{P}_1$ term components.

⁵ N. E. LUSHCHIK and CH. B. LUSHCHIK, Trudy Inst. Fiz. Astron. Akad. Nauk Est. SSR **6**, 5 [1957]; Opt. i Spekr. **8**, 6, 839 [1960].

⁶ K. S. K. REBANE, Luminescence, II, Tartu 1966.

⁷ K. TEEGARDEN, Lumin. of Inorg. Solids, edit. P. GOLDBERG, Academic Press, New York and London 1966.

Mean Amplitudes of Vibration and Coriolis Coupling Constants for Methyl Silyl Acetylene

V. DEVARAJAN

Institute of Theoretical Chemistry
Technical University of Norway, Trondheim

(Z. Naturforsch. **26 a**, 2062—2063 [1971]; received 25 September 1971)

Mean amplitudes of vibration, Bastiansen-Morino linear shrinkages and the most important first order Coriolis coupling constants have been calculated for the molecule Methyl Silyl Acetylene. The effect of torsional vibration on the non-bonded mean amplitudes has also been investigated.

Introduction

The complete vibrational frequency assignment for the molecule Methyl Silyl Acetylene was first made by ROBINSON and REEVES¹. Later DUNCAN², in the vibrational study of a series of Silicon compounds performed a normal coordinate analysis for this molecule and reported a set of F matrix elements and coriolis coupling constants. He also pointed out some errors in the vibrational assignment of Robinson and Reeves. As the spectroscopic determination of the mean amplitudes of vibration and the Bastiansen-Morino linear shrinkages³ could be of great use to future electron diffraction studies, in this paper an attempt has been made to evaluate the above mentioned quantities. Incidentally a qualitative study has also been made to determine the dependence of mean amplitudes of vibra-

tion on torsional vibration. The most important first order coriolis coupling constants have also been determined.

Normal Coordinate Analysis

The molecule $\text{H}_3\text{SiCCCH}_3$ has a staggered C_{3v} symmetry with the normal modes distributed as $7\text{A}_1 + 1\text{A}_2 + 8\text{E}$, the A_2 mode representing the torsional vibration. The A_2 mode is inactive both in Raman and I.R. spectra. The Wilson's symmetry coordinates used in the present work were the same as those given by DEVARAJAN and CYVIN⁴ for Acetonitrile-Borontrifluoride. The F matrix elements given by DUNCAN² were suitably modified for the newly defined set of symmetry coordinates and properly adjusted so that the eigenvalues of the GF product matrix agreed well with experimentally observed frequencies.

The vibrational frequencies used in these calculations were the ones given by ROBINSON and REEVES¹, with the changes suggested by DUNCAN².

Mean Amplitudes of Vibration

The mean amplitudes of vibration and Bastiansen-Morino linear shrinkages were determined by CYVIN's method³ and the values are given in Table 1. As in a previous publication⁴ the torsional symmetry coordinate was also included in the calculation with the hypothetical frequency values 50 cm^{-1} and 150 cm^{-1} . It was found that only gauche $\text{H}\dots\text{H}$ non-bonded mean amplitude was dependent on the torsional mode. The linear shrinkages remained unaffected.

¹ D. W. ROBINSON and R. B. REEVES, J. Chem. Phys. **37**, 2625 [1962].

² J. L. DUNCAN, Spectrochim. Acta **20**, 1807 [1964].

³ S. J. CYVIN, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Universitetsforlaget, Oslo, and Elsevier, Amsterdam 1968.

⁴ V. DEVARAJAN and S. J. CYVIN, Z. Naturforsch. **26 a**, 1346 [1971].

Table 1. Mean Amplitudes of Vibration (1) and Bastiansen-Morino Linear Shrinkages for $\text{SiH}_3\text{CCCH}_3$ in Å.

Atom Pair	1	
	0 °K	298 °K
C—H	0.0782	0.0782
C—C	0.0469	0.0474
C≡C	0.0365	0.0365
Si—C	0.0479	0.0508
Si—H	0.0900	0.0901
C...C	0.0503	0.0512
Si...C (short)	0.0495	0.0530
Si...C (long)	0.0575	0.0626
C...H (Methyl) (short)	0.1057	0.1069
C...H (Methyl) (long)	0.1236	0.1336
Si...H (Methyl)	0.1358	0.1628
C...H (Silyl) (short)	0.1242	0.1274
C...H (Silyl) (medium)	0.1380	0.1475
C...H (Silyl) (long)	0.1499	0.1732
H...H (Methyl)	0.1256	0.1258
H...H (Silyl)	0.1501	0.1510
trans-H...H	0.1732	0.1828
gauche-H...H	0.2250 ^a	0.3682 ^a
	0.2123 ^b	0.2726 ^b
δ C...C	0.0081	0.0134
δ Si...C (short)	0.0083	0.0155
δ Si...C (long)	0.0167	0.0376

^a at torsional frequency 50 cm⁻¹.^b at torsional frequency 150 cm⁻¹.⁵ J. H. MEAL and S. R. POLO, J. Chem. Phys. **24**, 1119, 1126 [1956].

Über die Bildung von Molekülkomplexen bei der Feldionisation organischer Moleküle

H. D. BECKEY und M. D. MIGAHEID

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **26 a**, 2063—2066 [1971]; eingeg. am 12. Oktober 1971)

Hetero-dimer ions are observed in the field ionization mass spectra of aniline-nitrobenzene mixtures, and also in mixtures of some other organic substances which yield charge-transfer complexes in solutions. It is shown that the structure of the hetero-dimer ions is different from the sandwich structure of the corresponding CT-complexes in solutions. Arguments are given for assuming hydrogen bonds between the components of the complexes, with an additional weak CT-bond.

JOB und PATTERSON¹ haben vor einigen Jahren in den Feldionisations (FI)-Massenspektren von Mischungen von Nitrobenzol und Anilin (Nb, An) hetero-Dimere der Zusammensetzung (Nb—An)⁺ gefunden, die sie als „Charge Transfer Complexes“ (CT) bezeichne-

Coriolis Coupling Constants

The most important first order Coriolis coupling constants viz. $\zeta^Z(E_a \times E_b)$ were calculated by the method of MEAL and POLO⁵ and they are given in Table 2. The calculated values of Duncan and the experimentally observed values are also given in Table 2 for comparison.

Table 2. Diagonal Elements of $\zeta^Z(E_a \times E_b)$ for $\text{SiH}_3\text{CCCH}_3$.

$\zeta^Z(E_a \times E_b)$	This work	Ref. ²	Exptl. (Ref. ¹)
ζ_{99}	0.0599	0.06	—
ζ_{1010}	0.0153	0.01	0
ζ_{1111}	—0.3161	—0.29	—
ζ_{1212}	0.4162	0.38	—
ζ_{1313}	—0.2271	—0.21	—0.23
ζ_{1414}	0.3144	0.35	0.34
ζ_{1515}	0.8423	0.83	—
ζ_{1616}	0.9135	0.88	—

Acknowledgement

The author expresses his sincere thanks to Professor S. J. CYVIN for his interest in this work. Thanks are also due to Norges Teknisk Naturvitenskapelige Forskningsråd, Oslo, for financial assistance through the award of a Post Doctorate Fellowship.

ten. In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob diese Beobachtung sich auf andere Molekülpaare mit Donator-Akzeptoreigenschaften übertragen läßt und ob die Struktur der hetero-Dimeren derjenigen von CT-Komplexen in Lösung unter normalen Bedingungen entspricht. BLOCK² fand, daß die in Lösung stabilen Donator-Akzeptor-Komplexe Naphthalin—Chinon im FI-Massenspektrum nicht nachweisbar sind. Auch deren metastabile Zerfallsprodukte waren nicht zu beobachten.

Experimentelles

Für die Untersuchungen wurde ein ATLAS-CH4-Massenspektrometer mit einer speziellen Feldionenquelle³ benutzt. Als Feldanode wurden Wolframdrähte von 10 µm Durchmesser verwandt, die mit Benzonitril aktiviert wurden⁴. Die Feldionisation erfolgte also an halbleitenden, organischen Mikronadeln (bei Feldstärken von größenordnungsmäßig 5·10⁷ V/cm). Die Sub-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. BECKEY, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Wegelerstraße 12.

¹ B. E. JOB u. W. R. PATTERSON, Some Newer Methods in Structural Chemistry, Ed. by R. BONNET and J. G. DAVIS, London 1967, p. 129.

² J. BLOCK, Z. Physikal. Chem. NF **64**, 199 [1969].

³ H. D. BECKEY u. A. HEINDRICH, Meßtechnik **78**, 212 [1970].

⁴ H. D. BECKEY, E. HILT, A. MAAS, M. D. MIGAHEID u. E. OCHTERBECK, Int. J. Mass Spectry. Ion Phys. **3**, 161 [1970].

stanzen wurden nach Verdampfung durch ein konventionelles Gaseinlaßsystem in die Ionenquelle eingeführt. Der Gasdruck in der Ionenquelle in der Umgebung der Feldanode betrug einige 10^{-4} Torr. Die Feldanoden- bzw. Kathodenspannungen waren: +4 bzw. -6 kV.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Massenspektren in den FI-Massenspektren von Anilin, Nitrobenzol und einer 1:1-Mischung dieser Substanzen bei Zimmertemperatur und bei einer Temperatur der Feldanode von etwa 150 °C (Heizung des Anodendrahtes durch einen Strom von 20 mA).

Als normales Bruchstückion wird ein einfach und ein doppelt geladenes Nitrobenzolon, aus dem ein Sauerstoffatom abgespalten wurde, gefunden. Ferner können ein oder zwei Wasserstoffatome aus dem adsorbierten Anilin abgespalten werden. Im übrigen weisen die Spektren nur metastabile Ionen auf, deren relative Intensitäten ebenso wie die der normalen Fragment-Ionen unter 1% liegen. Von den Molekülverbindungen weist das hetero-Dimere Anilin-Nitrobenzol-Ion ($\text{Nb}-\text{An}$)⁺ weitaus die größte Intensität auf ($m/e=216$, $i_{\text{rel}}=1,3$ bezogen auf $i_{\text{An}}=100,00$). Mit rasch abnehmender Intensität werden Molekülverbindungen in der Abstufung (2Nb)⁺, ($2\text{Nb}-\text{An}$)⁺, (3Nb)⁺ und (2An)⁺ gebildet.

Die aus Tab. 1 ersichtliche starke Abnahme der Intensität der Molekülkomplexe mit der Temperatur des Ionenemitters weist darauf hin, daß die Komplexe nicht in der Gasphase, sondern an der Oberfläche der Feldanode gebildet werden. Dies ist ohnehin einleuchtend, weil der Druck von einigen 10^{-4} Torr in der Ionenquelle zu niedrig für Ionen-Molekülreaktionen in der Gasphase mit nennenswerter Stoßausbeute ist. Man muß also davon ausgehen, daß die Molekülkomplexe

in der adsorbierten Schicht auf der Feldanode gebildet werden.

Die Frage ist, welcher Art der Mechanismus der Molekülkomplexbildung und wie die Struktur der Komplexe beschaffen ist.

In einer Lösung von Anilin und Nitrobenzol in einem organischen Lösungsmittel wird eine Bildung von CT-Komplexen angenommen, bei denen die Moleküle sandwichartig flach übereinanderliegen, und die Dipolmomentvektoren der beiden Substituenten NO_2 und NH_2 einander entgegengerichtet sind.

Die Verhältnisse dürften bei der Feldionisation erheblich anders sein. Sowohl Anilin als auch Nitrobenzol werden an der Feldanode adsorbiert. Dabei orientieren sich die Moleküle so, daß der Dipolmomentvektor dem elektrischen Feldvektor entgegengesetzt ist (s. Abb. 1). Beim Anilin ist die funktionelle Gruppe

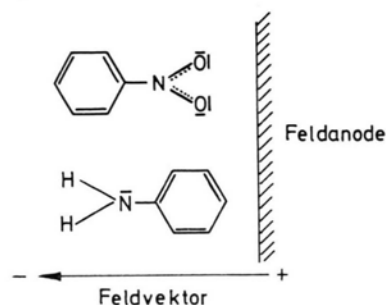


Abb. 1. Orientierung von Anilin und Nitrobenzol an der Feldanode im hohen elektrischen Feld.

von der Feldanode fort, beim Nitrobenzol zu ihr hin orientiert. Wenn die Bildung von hetero-Dimeren — wie noch begründet wird — auf Wasserstoffbrückenbindungen beruht, denen noch eine schwache CT-Bindung überlagert ist⁵, so ist im Feld die Anordnung der he-

m/e	Ion bzw. Prozeß	20 °C Anilin	20 °C Nitro- benzol	20 °C Mischung Nb—An 1 : 1	150 °C Mischung Nb—An 1 : 1
40 *	$(\text{An}-\text{Nb})^+ \rightarrow \text{An}^+ + \text{Nb}$	—	—	0,2	0,02
91	$(\text{M}-2)^+$, An	0,9	—	—	—
92	$(\text{M}-1)^+$, An	0,9	—	—	—
93	M^+ , An	100,0	—	100,0	100,0
94	$(\text{M}+1)^+$, An	7,7	—	7,9	7,5
95	$(\text{M}+2)^+$, An	0,4	—	0,5	0,4
123	M^+ , Nb	—	100,0	100,0	100,0
124	$(\text{M}+1)^+$, Nb	—	8,2	8,7	7,6
125	$(\text{M}+2)^+$, Nb	—	1,0	1,3	1,0
186	$(2\text{An})^+$	0,005	—	0,01	—
216	$(\text{An}+\text{Nb})^+$	—	—	1,3	0,02
246	$(2\text{Nb})^+$	—	0,2	0,2	—
339	$(2\text{Nb}+\text{An})^+$	—	—	0,03	—
369	$(3\text{Nb})^+$	—	—	0,03	—

Tab. 1. Relative FI-Intensitäten von Anilin und Nitrobenzol bzw. Mischungen im Verhältnis 1:1 bei Zimmertemperatur und bei 150 °C. Die zu den einzelnen Komponenten gehörigen Intensitäten sind auf die entsprechenden Molekülionenintensitäten bezogen ($i_{\text{rel}}=100$). Die Hetero-Dimeren und ihre metastabilen Zerfallsprodukte sind auf die Anilin-Ionenintensität normiert. (Metastabile Ionen sind durch * gekennzeichnet.)

⁵ H. TSUBOMURA, Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 445 [1954]. — P. G. PRANIK u. V. KUMAR, Proc. Indian Acad. Sci. **58**, 29 [1963]. — S. BRATOZ, Advances Quantum Chem. **3**, 209 [1967]. — S. SINGH, A. S. N. MURTHY u. C. N. R. RAO, Trans. Faraday Soc. **62**, 1056 [1966]. — A. S. N. MURTHY

u. C. N. R. RAO, J. Mol. Struct. **6**, 253 [1970]. — E. LIPPERT u. D. OECHSLER, Z. Physikal. Chem. NF **29**, 403 [1961]. — S. NAGAKURA, Proc. of the International Symposium of Molecular Structure and Spectroscopy, Tokio 1962, D. 114—1.

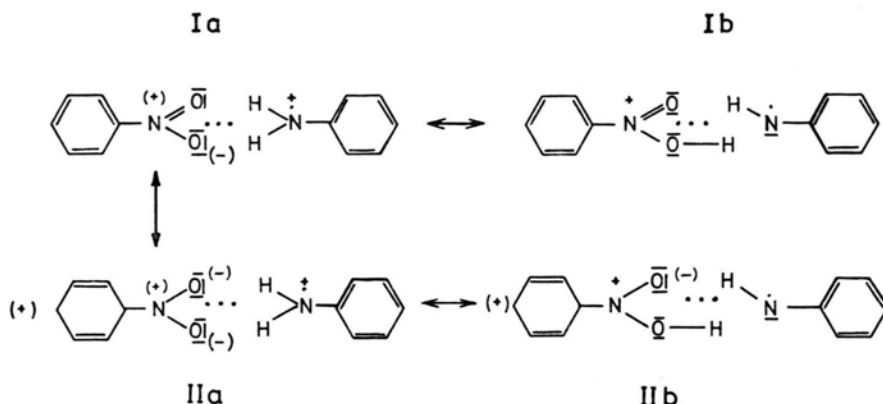


Abb. 2. Resonanzstrukturen des Molekülionenkomplexes (Nitrobenzol—Anilin)⁺ (Wasserstoffbrücken mit überlagertem CT-Prozeß. Die zu I a, b, II a, b jeweils symmetrischen Resonanzstrukturen sind nicht eingezeichnet).

tero-Dimeren nur in der in Abb. 2 gezeigten Anordnung möglich. Abbildung 2 gibt die Resonanzstrukturen wieder, die formal eine Wasserstoffbrückenbindung mit überlagertem CT-Prozeß darstellen. Die zu einer dominierenden Wasserstoffbrücke führenden Konfigurationen I und II bei den hetero-Dimeren werden durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen N⁺ und δ(−) am O^(−) begünstigt.

Der Schluß, daß der (Nb—An)⁺-Komplex vor allem durch Wasserstoffbrücken gebunden wird, kann aus folgenden zwei Beobachtungen gezogen werden.

1. Es wurden Mischungen von Anilin, N-Methylanilin (N-MAN) und N,N-Dimethylanilin (N,N-DMAN) mit Nitrobenzol untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die Zunahme der K_c-Werte der CT-Komplexe mit Nb in Lösungen ist auf die steigende Donatorstärke in Richtung vom Anilin zum N,N-Dimethylanilin zurückzuführen⁶. Die relative FI-Intensitätszunahme beim Heterokomplex des N-Methylanilins mit Nb um den Faktor 1,7 ist vermutlich auf die Abnahme der Ionisierungsenergie durch die Methylsubstituierung zurückzuführen. Infolge weiterer Abnahme der Ionisierungsenergie bei doppelter Methylsubstituierung des Anilins sollte man eine nochmalige Zunahme der Intensität der Molekülkomplexe erwarten. Tabelle 2 weist dagegen eine drastische Abnahme der Intensität des

Tab. 2. Relative FI-Intensitäten der hetero-Dimeren aus Nitrobenzol und Anilin⁺ bzw. Methyl-substituierten Anilinen⁺, bezogen auf den Nitrobenzol⁺-Molekülpeak. Gleichgewichtskonstanten K_c für die CT-Komplex-Bildung der neutralen Verbindungen in Lösungen.

Substanz	relative FI-Intensität	K _c
Anilin	1,0	3,0
N-Methylanilin	1,7	7,7
N,N-Dimethylanilin	0,09	9,7

⁶ G. BRIEGLER, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961.

(N,N-DMAN—Nb)⁺-Komplexes aus. Diese Abnahme ist darauf zurückzuführen, daß sich zwar zwischen An⁺ und N-MAN⁺ einerseits und Nb andererseits Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, nicht jedoch zwischen N,N-DMAN⁺ und Nb. Die geringe Restintensität des (N,N-DMAN—Nb)⁺-Komplexes muß demnach auf eine schwache CT-Wechselwirkung zurückzuführen sein.

2. Zwischen Anilin⁺ und Nitrobenzol bilden sich außer Dimeren (An—Nb)⁺ (1,0%) auch Trimere (An—2 Nb)⁺ mit geringer Häufigkeit (0,03%). Wenn Verknüpfungen durch Wasserstoffbrücken vorliegen, dann kann nur ein Nitrobenzolkomplex mit einem N-Methylanilin⁺ verbunden werden. In der Tat findet man im FI-Massenspektrum dieses Systems nur hetero-Dimere (N-MAN—Nb)⁺ und keine Trimeren (N-MAN—2 Nb)⁺.

Hetero-Molekülkomplexe konnten ferner zwischen Anilin als Protonendonator bzw. Nitrobenzol als Protonenakzeptor und einigen korrespondierenden anderen aromatischen Verbindungen nachgewiesen werden, die unter normalen Bedingungen im Neutralzustand in Lösung als Donator-Akzeptor-Komplexe fungieren (Tab. 3 und 4).

Substanz	rel. FI-Intensität
Benzol	—
Pyridin	0,4
Benzaldehyd	1,0
Acetophenon	1,6
Nitrobenzol	1,3
Benzonitril	3,9
O-Tolunitril	1,6
Benzylcyanid	0,3

Tab. 3. Relative FI-Intensitäten von hetero-Dimeren zwischen Anilin⁺ und einigen aromatischen Verbindungen, bezogen auf den Anilin⁺-Molekülpeak. Mischungsverhältnis 1 : 1.

Auch zwischen Benzolnitril und einer Reihe von aromatischen Verbindungen werden Molekülkomplexe gebildet (Tab. 4). Der Gang der FI-Intensitäten in der Reihenfolge An⁺, N-MAN⁺, N,N-DMAN⁺ ist derselbe wie bei den Komplexen zwischen Nitrobenzol und den

Tab. 4. Relative FI-Intensität von hetero-Dimeren zwischen Nitrobenzol⁺ bzw. Benzonitril⁺ und einigen aromatischen Verbindungen, bezogen auf den Nitrobenzol⁺- bzw. den Benzonitril⁺-Molekülpeak (Mischungsverhältnis 1:1).

Substanz	relative FI-Intensität	
	Nitrobenzol	Benzonitril
Anilin	1,0	2,0
N-Methylanilin	1,7	3,8
N,N-Methylanilin	0,09	0,1
o-Toluidin	0,7	0,7
m-Toluidin	0,6	0,7
Phenol	1,6	1,8

entsprechenden Anilinionen. Außerdem werden metastabile Zerfälle der Komplexe von einem bzw. zwei

Benzonitrilmolekülen mit Anilin⁺ beobachtet. Es wird daher sowohl bei der Komplexbildung von Nitrobenzol als auch von Benzonitril mit Anilin⁺ der gleiche Bildungsmechanismus bzw. die gleiche Bindungsart angenommen (Wasserstoffbrückenbindung mit überlagertem schwachem CT-Prozeß).

Ein systematischer Gang der FI-Intensitäten der hetero-Komplexe mit den in Lösung gemessenen CT-Gleichgewichtskonstanten K_c oder den Hammettschen Konstanten der Neutral-Komplexe kann wegen des Dominierens der Wasserstoffbrückenbindung bei den Hetero-Komplexen nicht erwartet werden und wurde auch nicht beobachtet.

Herrn Prof. Dr. G. BRIEGLEB danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen *

H. J. KELLER, D. NÖTHER und H. H. RUPP

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforsch. **26 a**, 2066—2068 [1971]; eingeg. am 26. Oktober 1971)

Spectroscopic Investigations of Coordination Compounds
XV. One-dimensional metallic properties of solid complexes crystallizing in a columnar structure

The existence of an one-dimensional metallic state in crystallized transition metal complexes with a columnar crystal structure can be identified by their linearly polarized metal-like reflection. Compounds of this type do not show a macroscopically detectable metallic conductivity.

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Darstellung und Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen, die in der sogenannten „Kolumnarstruktur“ kristallisieren, zunehmendes Interesse gefunden²⁻⁸. Bei diesen Verbindungen sind im festen Zustand weitgehend ebene Komplexein-

heiten geldrollenartig so aufeinander gestapelt, daß eine lineare Anordnung von Metallionen entsteht. Die Wechselwirkungen zwischen den in der Stapelrichtung sich ausdehnenden Elektronenwolken der Zentralmetallionen verleihen diesen Verbindungen ganz spezielle Festkörpereigenschaften, vor allem optisch⁹⁻¹¹ und elektrisch¹²⁻¹⁶ stark anisotropes Verhalten. Hinzu kommt, daß sich Komplexe dieser Art möglicherweise zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern eignen: Nach einem Modell von LITTLE¹⁷ sollte in einem System eines eindimensionalen Leitfähigkeitsstranges — isoliert umgeben von leicht polarisierbaren Molekülgruppen — die zur Supraleitfähigkeit notwendige Kopplung der delokalisierten Elektronen zu „Cooper-Paaren“ über einen auch bei höheren Temperaturen wirksamen Excitonenmechanismus möglich sein. Voraussetzung für die Verifizierung der Littleschen Hypothese ist der Nachweis eines eindimensional-metallischen Zustandes an Vertretern der obengenannten Verbindungsklasse. Die gezielte Synthese eines derartigen Festkörpers ist also erst dann möglich, wenn man eindeutig nachprüfen kann, ob die ausgewählten Komplex-Verbindungen diese Mindestforderung erfüllen.

Reprint requests to Prof. Dr. H. J. KELLER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1, Im Neuheimer Feld 7.

* XIV. Mitteilung dieser Reihe siehe Ref. ¹.

¹ H. J. KELLER, P. LAUBERAU u. D. NÖTHER, Z. Naturforsch. **24b**, 257 [1969].

² L. E. GODYCKI u. R. E. RUNDLE, Acta Cryst. **6**, 487 [1953].

³ C. V. BANKS u. D. W. BARNUM, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3579 [1958].

⁴ J. R. MILLER, J. Chem. Soc. London **1961**, 4452; Adv. Inorg. Radiochem. **4**, 133 [1962].

⁵ P. DAY, A. F. ORCHARD, A. J. THOMSON u. R. J. P. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **42**, 1973 [1965].

⁶ K. KROGMANN, Angew. Chem. **81**, 10 [1969].

⁷ L. V. INTERRANTE u. R. P. MESSMER, Inorg. Chem. **10**, 1174 [1971].

⁸ H. J. KELLER u. K. SEIBOLD, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1309 [1971].

⁹ S. YAMADA, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1579 [1951]; Bull. Chem. Soc. Japan **24**, 125 [1951].

¹⁰ DON S. MARTIN JR., R. A. JACOBSON, L. D. HUNTER u. J. E. BENSON, Inorg. Chem. **9**, 1276 [1970].

¹¹ Y. OHASHI, J. HANAZAKI u. S. NAGAKURA, Inorg. Chem. **9**, 1276 [1970].

¹² H. P. FRITZ u. H. J. KELLER, Z. Naturforsch. **20b**, 1145 [1965].

¹³ G. PITT, L. K. MONTEITH, L. F. BALLARD, J. P. COLLMAN, J. C. MORROW, W. R. ROPER u. D. ULKÜ, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4286 [1966].

¹⁴ L. ATKINSON, P. DAY u. R. J. P. WILLIAMS, Nature London **218**, 668 [1968].

¹⁵ P. S. GOMM, T. W. THOMAS u. A. E. UNDERHILL, J. Chem. Soc. Ser. A London **1971**, 2154.

¹⁶ L. V. INTERRANTE u. F. P. BUNDY, Inorg. Chem. **10**, 1169 [1971].

¹⁷ W. A. LITTLE, Phys. Rev. A **134**, 1416 [1964]; J. Polymer Sci. C **29**, 17 [1970].

2. Charakterisierung des eindimensional-metallischen Zustandes

Bisher wurden zur Erkennung eines solchen Zustands vorwiegend Leitfähigkeitsmessungen herangezogen. Für d⁸-Komplexe mit Kolumnarstruktur fanden sich meist anisotrope spezifische Leitfähigkeiten in einem Bereich $< 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ mit einem positiven Temperaturkoeffizienten, wobei die Aktivierungsenergien in der Größenordnung von 0,3 eV liegen¹²⁻¹⁶. In den meisten Fällen muß man höhere Temperaturen anwenden, um einen meßbaren Effekt zu erzielen, da bei der üblicherweise geringen Kristallgröße nur äußerst geringe Stromstärken auftreten. Diese Verbindungen verhalten sich demnach wie typische Halbleiter.

Entsprechende Komplexe mit weniger als 8 d-Elektronen pro Metallion leiten zwar den elektrischen Strom besser als die obengenannten Verbindungen¹⁸⁻²¹, jedoch konnte die von vielen Autoren erwartete metallische Leitfähigkeit bisher in keinem Fall nachgewiesen werden. Obwohl bereits früher experimentell festgestellt wurde, daß die seit vielen Jahren bekannten, teilweise oxidierten „kupferglänzenden“ Tetracyanoplatinate den elektrischen Strom nur unter Zersetzung leiten¹⁸, wurde kürzlich für diese Verbindungen eine „hohe elektrische Leitfähigkeit in einer Dimension“ ($4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) angegeben²⁰.

Nachdem uns gelang, größere Kristalle ($15 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) dieser Verbindung zu züchten, überprüften wir das Leitfähigkeitsverhalten erneut. Entgegen den bisherigen Angaben^{20, 21} stellte sich der Widerstand innerhalb der Meßgenauigkeit als *isotrop* heraus und war — wie bereits früher erwähnt²¹ — abhängig vom Zersetzungsgrad des Kristalls, der dabei eine graue, „metallische“ Färbung annahm (Endwert $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$). Auch andere, teilweise oxidierte Platinkomplexe dieses Typs, zeigen keineswegs das typische Leitfähigkeitsverhalten eines „eindimensionalen Metalls“. Diese Untersuchungsergebnisse beweisen eindeutig, daß derartige elektrische Widerstandsmessungen nicht als Kriterium für das Vorliegen eines eindimensionalen Zustands herangezogen werden können. Das bisher nicht beachtete Versagen dieser Methode läßt sich leicht verständlich machen:

Jeder reale Kristall weist bekanntlich so viele Gitterfehler auf, daß der überwiegende Teil der Metallketten der Kolumnarstruktur auf die Länge des Kristalls unterbrochen ist. Der makroskopisch meßbare Stromdurchgang beim Anlegen einer Gleichspannung wird im wesentlichen bestimmt durch den Widerstand, der den Leitfähigkeitselektronen beim Übergang von einer Metallkette auf eine benachbarte an der Störstelle entgegengesetzt wird. Da dieser „Sprung“ sicher mit einer nicht unerheblichen Aktivierungsenergie verbunden ist, scheint es somit verständlich, daß für alle bisher untersuchten Verbindungen dieses Typs „nur“ Halbleitereigenschaften gefunden wurden. Das Ergebnis von

Gleichstrom-Leitfähigkeitsmessungen an diesen Verbindungen sagt also fast ausschließlich etwas über das Verhalten der Elektronen an den Störstellen, jedoch wenig über den energetischen Zustand dieser Teilchen auf einer Metallkette innerhalb des Kristalls aus, d. h. auch eindimensional metallische Festkörper werden makroskopisch halbleitende Eigenschaften zeigen.

Es ist also in jedem Fall notwendig, an Stelle der Leitfähigkeit andere typische Eigenschaften — wie z. B. optisches oder magnetisches Verhalten — zu analysieren, um bestimmte Kristalle als eindimensionale Halbleiter bzw. eindimensionale Metalle zu identifizieren.

Die Delokalisierung der Leitungselektronen in einem Metall zeigt sich neben der guten elektrischen Leitfähigkeit vor allem an dem charakteristischen „metallischen“ Reflexionsvermögen für sichtbares Licht. Beim Übergang vom „dreidimensionalen“ zum „eindimensionalen“ Metall geht zwar die Leitfähigkeit, wie im vorstehenden Abschnitt dargelegt wurde, wegen der Kristallbaufehler weitgehend verloren. Jedoch bleibt das für Metalle typische Reflexionsvermögen erhalten, allerdings beschränkt auf eine ausgezeichnete Richtung, denn die „metallischen“ Elektronen können nur mit dem Teil des einfallenden Lichtes in Wechselwirkung treten, der in Richtung der Elektronen-Delokalisierung schwingt. Tatsächlich beobachtet man an den metallartig glänzenden Kristallen der seit langem bekannten „kupferfarbenen“ Tetracyanoplatinate^{22, 23} folgendes (vgl. Lit.¹⁹):

Betrachtet man die Prismenflächen der Kristalle durch ein Polarisationsfilter, so bleibt der starke Metallglanz *nur* sichtbar, solange die Durchlaßrichtung des Filters und die kristallographische c-Achse (identisch mit Richtung der Pt-Ketten¹⁸) in einer Ebene liegen. Liegt die Einfallsebene des Lichtes parallel dazu, so ist das reflektierte Licht *in* der Einfallsebene polarisiert, im Gegensatz zur Reflexion an nichtmetallischen Oberflächen, bei denen das Licht immer *senkrecht* zur Einfallsebene polarisiert reflektiert wird. Verdreht man den Analysator um 90° aus dieser Stellung, so erscheinen die Kristalle schwarzblau mit einem *schwachen* für Nichtmetalle bezeichnenden, d. h. *senkrecht* zur Einfallsebene polarisierten Oberflächenglanz. Somit verhalten sich diese Kristalle wie eindimensionale Metalle. Auf eine polarisierte Remission und damit verbundene eindimensional-metallische Eigenschaften dieser partiell oxidierten Tetracyano- bzw. Bisoxalatoplatinate wurde kürzlich hingewiesen⁶. Nach diesem optischen Kriterium sollten auch viele andere Übergangsmetallkomplexe mit gemischter Oxidationsstufe diesen speziellen metallischen Charakter aufweisen. Durch teilweise Oxidation, z. B. des cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂] in konzentrierter Schwefelsäure läßt sich ein feinnadeliges Produkt isolieren, das ebenso die Eigenschaft der polarisierten

¹⁸ K. KROGMANN u. H. D. HAUSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **358**, 67 [1968].

¹⁹ H. H. RUPP, Dissertation, TU München Januar 1971.

²⁰ J. H. MINOT u. M. J. PERLSTEIN, Phys. Rev. Letters **26**, 371 [1971].

²¹ P. S. GOMM u. A. E. UNDERHILL, Chem. Comm. **1971**, 511.

²² W. KNOP, Ann. **43**, 112 [1842].

²³ E. A. HADOW, Quart. J. Chem. Soc. **13**, 109 [1860].

Reflexion zeigt wie Kristalle von teilweise oxidiertem Magnus-Salz bzw. K_2PtCl_4 . Die erstere der genannten Verbindungen wurde bisher fälschlicherweise als Schwefelsäure-Addukt, anstatt als Oxidationsprodukt, aufgefaßt²⁴. Die beiden letzteren isolierten wir erstmals im Zusammenhang mit den hier diskutierten Untersuchungen^{19, 25}. Des weiteren zählen die von Malatesta erstmals dargestellten Halogenocarbonyliridate mit „gemischter“ Wertigkeit²⁶ ($K[Ir_2(CO)_4Cl_4]$) sowie ein aus dieser Verbindung von uns synthetisiertes Dimethylglyoxim-Derivat der Stöchiometrie $K[Ir_2(CO)_2(DMGH)_2Cl_2]$ ²⁷, zu dieser besonderen Klasse von Festkörpern, wovon man sich leicht beim Beobachten der metallischen Reflexion durch einen Analysator überzeugen kann. Die Reihe ließe sich z. B. mit dem von WERNER erstmals erwähnten teilweise oxidierten $K[PtPyCl_3]$ ²⁸ (py=pyridin) und „Platinblau“^{24, 29, 30} fortsetzen, wobei das „optische“ Krite-

rium im letzteren Fall durch die besondere Breite des ^{195}Pt -NMR-Signals gestützt wird³¹.

Dieses optische Erkennungsmerkmal ist insofern eindeutig, als die verschiedenen, ebenfalls eingehend untersuchten „kolumnarstrukturierten“ Komplexe der d⁸-konfigurierten Ionen Ni(II), Pd(II), Pt(II), Magnusches Salz und Analoge⁴, Bis(dioximato)metall(II)-Verbindungen², $Ir(CO)_2(acac)$, $Rh(CO)_2(acac)$, $Ir(CO)_3Cl$ zwar stark anisotrope optische Absorption zeigen, jedoch keine für einen eindimensional metallischen Zustand charakteristische in Kettenrichtung linear polarisierte Reflexion. Die untaugliche Leitfähigkeitsmethode sollte deshalb durch die wesentlich weniger aufwendige optische Methode ersetzt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die großzügige finanzielle Unterstützung dieses Vorhabens.

²⁴ R. D. GILLARD u. G. WILKINSON, J. Chem. Soc. London **1964**, 2835.

²⁵ W. GITZEL, H. J. KELLER u. H. H. RUPP, Z. Naturforsch. (Teil b), im Erscheinen.

²⁶ L. MALATESTA, L. NALDINI u. F. CARIATI, J. Chem. Soc. London **1964**, 961.

²⁷ H. J. KELLER u. K. SEIBOLD, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

²⁸ A. WERNER, Z. Anorg. Allg. Chem. **12**, 46 [1896].

²⁹ K. A. HOFFMANN u. G. BUGGE, Chem. Ber. **41**, 312 [1908].

³⁰ D. B. BROWN, R. D. BURBANK u. M. B. ROBIN, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 2895 [1969].

³¹ H. H. RUPP, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

On the Motion of a Charged Particle in an Axially Symmetric Magnetic Field

V. L. BHARADWAJ

(Z. Naturforsch. **26 a**, 2068—2070 [1971]; received 27 October 1971)

The object of this note is to study the motion of a charged particle entering the magnetic field due to a steady current inside a plasma column. Even if the particles of the plasmas stream mutually interact, their distribution across the stream can be such that the interaction forces are balanced by the transverse pressure gradient in the plasma¹. It is shown here that the test charge entering the plasma stream remains bounded to the stream between two coaxial cylindrical surfaces and further that under suitable conditions it may remain trapped inside a cylindrical box. FISSE and KIPPENHAHN² have discussed the general problem of the motion of a charged particle in an axially symmetric magnetic field in configuration space. The following is a particular case of that problem. HERTWECK³ has investigated the motion of a test charge in the magnetic field due to a line current. His results are applicable here if the test charge remains outside the plasma stream.

The Equations of Motion

If $J\hat{z}$ is the constant plasma current density in a cylindrical coordinate system (ρ, φ, z) , then the magnetic field is

$$\mathbf{B} \equiv \left(0, \frac{2\pi J}{c} \rho, 0 \right).$$

The first integrals of the equations of motion are

$$\begin{aligned} m \dot{\rho}^2 \dot{\varphi} &= h = m \dot{\rho}_0^2 \dot{\varphi}_0, \\ m \dot{z} - \frac{\pi e J}{c^2} \rho^2 &= k = m v_{||} - \frac{\pi e J}{c^2} \rho_0^2, \\ \dot{\rho} + \rho^2 \dot{\varphi}^2 + \dot{z}^2 &= v^2 \end{aligned} \quad (1)$$

where h , k and $\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = v^2$ are constants, $v_{||} = \mathbf{v} \cdot \hat{z}$ and $\rho_0 = \rho(t=0)$, $\varphi_0 = \varphi(t=0)$. For relativistic particles m is to be replaced by $m[1 - (v^2/c^2)]^{-1/2}$. We have taken $\dot{\rho} = 0$ at $\rho = \rho_0$, $t = 0$, and written $\rho_0 \varphi_0 = v_{\perp}$. Let us introduce the following substitutions,

$$\begin{aligned} j &= \pi(eJ/mc^2), & u &= z/\rho_0, \\ \tau &= j \rho_0 t, & \alpha &= v_{\perp}/j \rho_0^2, \\ x &= (\rho/\rho_0)^2, & \beta &= v_{||}/j \rho_0^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Reprint requests to Dr. V. L. BHARADWAJ, Sita Nivas 111, Shrikrishna Nagar, Borivali, Bombay 92, Indien.

¹ H. ALFVEN and C. FALTHAMMER, Cosmical Electrodynamics, Clarendon Press, Oxford 1959.

² H. FISSE and R. KIPPENHAHN, Z. Naturforsch. **14 a**, 37 [1959].

³ F. HERTWECK, Z. Naturforsch. **14 a**, 47 [1959].

Hence for Eqs. (1) we have,

$$\begin{aligned} d\varphi/d\tau &= \alpha/x, & du/d\tau &= x + \beta - 1, \\ \frac{1}{2}(dx/d\tau)^2 &= (1-x)(x-p_+)(x-p_-), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{where } p_{\pm} = \frac{1}{2} \{ (1-2\beta) \pm \sqrt{(1-2\beta)^2 + 4\alpha^2} \}. \quad (4)$$

It is clear that $v_{||}$ is the maximum velocity in the z -direction and that z may change sign between ϱ_0 and $\varrho_{\min}$. Also φ oscillates, though φ increases or decreases according as $h \gtrless 0$.

Special Cases

(i) Motion in the meridional plane. For $\alpha=0$, the trajectory of the particle will touch the z -axis if $2\beta \geq 1$, $p_+ = 0$ and will not touch the z -axis if $2\beta < 1$ (Fig. 1).

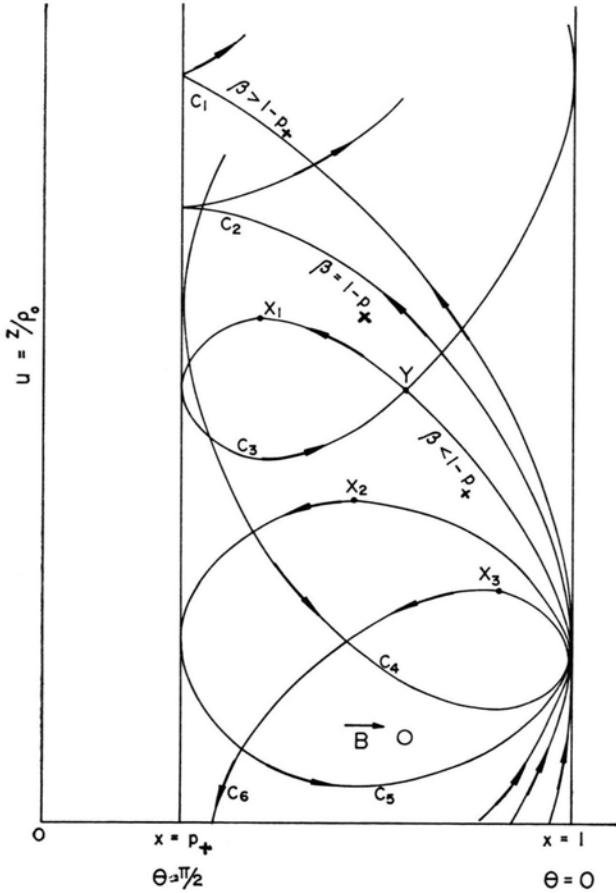


Fig. 1.

(ii) Helical motion. Since $p_+ < 1$; $2\beta > \alpha^2$. If $\tan \gamma = v_{\perp}/v_{||}$ gives the initial direction in which the particle starts out at $\varrho = \varrho_0$, $t = 0$ then for $\tan \gamma = 2/\alpha$; $\varrho = \varrho_0$, $z = v_{||}$, $\varrho_0 \dot{\varphi} = v_{\perp} = \text{constant}$. Thus the trajectory is a helix with a pitch $\varrho_0 \alpha$ and period $2\pi/j\varrho_0 \alpha$. The particle is restricted to move on a surface over which the magnetic field is constant, the centrifugal

force being balanced by the Lorentz force. We also note that $j\varrho_0/\pi$ is the cyclotron frequency in the magnetic field $(2mc/e)j\varrho_0$ on the cylindrical surface $\varrho = \varrho_0$.

The Functions $\varrho(t)$, $\varphi(t)$, and $z(t)$

(i) The solution of Eq. (3 iii) is

$$x = (\varrho/\varrho_0)^2 = 1 - (1-p_+) \sin^2 \omega \tau. \quad (5)$$

This oscillation has a period $(2/\omega) F(\frac{1}{2}\pi, k)$, where $k^2 = (1-p_+)_1(1-p_-) < 1$, $\omega^2 = 1-p_-$ and $F(\frac{1}{2}\pi, k)$ is the complete elliptic integral of the first kind.

(ii) With Eq. (5), Eq. (3 ii) has the integral

$$u - u_0 = \frac{1}{\varrho_0} (z - z_0) = \beta \tau - (1-p_+) \int \sin^2 \omega \tau d\tau_0. \quad (6)$$

This is the familiar solution in the problem of the spherical pendulum. Similarly Eq. (3 i) has the solution

$$\varphi - \varphi' = \alpha \int \{1 - (1-p_+) \sin^2 \omega \tau\}^{-1} d\tau. \quad (7)$$

The Nature of the Orbits

(i) Projection on the ϱ - z plane: From Eq. (3) and Eq. (5),

$$\frac{du}{d\theta} = \left(\frac{\beta - \omega^2}{\omega} \right) (1 - k^2 \sin^2 \theta)^{-1/2} + \omega (1 - k^2 \sin^2 \theta)^{+1/2}. \quad (8)$$

At $x=1$, $du/d\theta = \beta/\omega > 0$, and at $x=p_+$, $du/d\theta = (\beta - \omega^2 k^2)/\omega \sqrt{1-k^2}$. So if $\beta \geq \omega^2 k^2 = 1-p_+$, then u increases steadily during the time the particle travels from the outer turning point to the inner turning point (the curves C_1 and C_2 in Figure 1). For $\beta < 1-p_+$, $du/d\theta$ has a turning point at $\theta = \theta_1$, and from Eq. (8), $\theta_1 = \sin^{-1} \sqrt{\beta/\omega^2 k^2}$ (points X_1 , X_2 , X_3 in Fig. 1). Integration of Eq. (8) gives

$$u - u_0 = \left(\frac{\beta - \omega^2}{\omega} \right) F(\theta, k) + \omega E(\theta, k) \quad (9)$$

where $F(\theta, k)$ and $E(\theta, k)$ are the elliptic integrals of the first and second kind respectively.

Incidentally, the curves in Fig. 1 are similar to those given by HERTWECK³, though the magnetic field there is as $1/\varrho$ while here it is as ϱ .

(ii) Projection on the transverse plane. This is given by

$$\varphi - \varphi_0 = \Pi(\theta, k, \omega^2 k^2), \quad (10)$$

where $\Pi(\theta, k, \omega^2 k^2)$ is the elliptic integral of the third kind. At the point $x=1$, the minimum angular velocity of the particle is $\varrho_0 v_{\perp}$ and its maximum is at $x=p_+$. The angle covered as the particle goes from $x=1$ to $x=p_+$ is from Eq. (10),

$$\varphi_1 = \frac{\alpha}{\omega} \Pi(\frac{1}{2}\pi, k, \omega^2 k^2). \quad (11)$$

It can be seen that $\varphi_1 < \frac{1}{2}\pi$ and so in turning through an angle 2π , the particle oscillates more than once

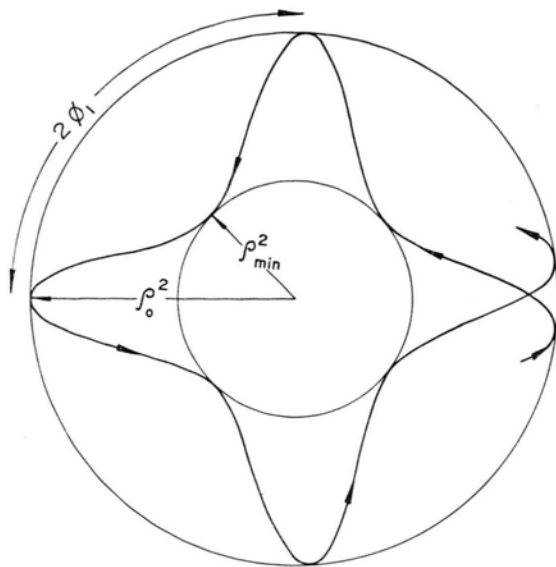


Fig. 2.

Nuclear Charge Radius Differences of ^{15}N – ^{14}N and ^{18}O – ^{16}O

W. SCHÜTZ, H. THEISSEN, K. H. SCHMIDT, and H. FRANK

Institut für Technische Kernphysik
der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **26 a**, 2070–2071 [1971]; received 5 November 1971)

The relative differences of the rms ground state nuclear charge radii of ^{15}N – ^{14}N and ^{18}O – ^{16}O have been measured by low energy elastic electron scattering to be $(1.3 \pm 0.7)\%$ and $(2.4 \pm 0.6)\%$, respectively. Both values are less than those following from an $A^{1/3}$ dependence.

The Darmstadt electron linear accelerator ($E \leq 65$ MeV) has been used to measure the differences of the rms ground state nuclear charge radii R_m of ^{15}N – ^{14}N and ^{18}O – ^{16}O by elastic electron scattering at low momentum transfer ($q^2 < 0.25 \text{ fm}^{-2}$). Measurements at low momentum transfer have the advantage that radii and radius differences can be determined in a nearly model independent way^{1,2}. The experimental arrangement was that described by GUDDEN et al.³, except for the 20-channel detector system in the focal plane of the spectrometer⁴, the quadrupole doublet behind the scattering chamber⁵, and a Faraday cage⁶

Reprint requests to Prof. Dr. H. FRANK, Institut für Technische Kernphysik der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 9.

¹ R. ENGFER, Z. Physik **192**, 29 [1966].

² H. THEISSEN, Z. Physik **202**, 190 [1967].

³ F. GUDDEN, G. FRICKE, H.-G. CLERC, and P. BRIX, Z. Physik **181**, 453 [1964].

⁴ F. GUDDEN and M. STROETZEL, Laborbericht Nr. 32, Institut für Technische Kernphysik der Technischen Hochschule Darmstadt, 1967, unpublished.

between the two turning points. Thus these projections are not closed curves. Figure 2 shows this typical curve.

Confinement of the Particle

The net u -displacement may be zero if the trajectory shows a loop in the ρ – z plane for $\beta < 1 - p_+$ and

$$(\omega^2 - \beta) F(\tfrac{1}{2}\pi, k) = \omega^2 E(\tfrac{1}{2}\pi, k). \quad (12)$$

This means that the particle moves between two coaxial cylinders and gets trapped between two transverse planes whose separation is

$$D = 2 \{ (\beta - \omega^2/\omega) F(\theta_1, k) + \omega E(\theta_1, k) \}. \quad (13)$$

The particle moves on a doughnut shaped surface whose section in the ρ – z plane is the curve C_5 .

Curve C_6 shows that the particle may travel even against the plasma current. The flux invariance is obvious as the motion has z -periodicity.

I wish to express my thanks to Mr. N. D. SEN GUPTA for helpful discussions.

instead of the old beam dump. Data were taken at a fixed incident electron energy of 50 MeV and scattering angles varying between 81° and 141° as well as at a fixed scattering angle of 93° and energies ranging from 30 to 65 MeV, giving a total of 13 data points.

The measurements were made on gaseous targets⁷. Cylindrical aluminum vessels whose walls were machined down to a thickness of about $200 \mu\text{m}$ were used as target cells. The gases were filled in through copper pipes which were pinched off after measuring the pressure. The pressure was measured by a precision quartz pressure gauge with a relative accuracy of better than 0.05%. It was chosen within the range from 0.4 to 0.8 atmospheres.

Three target cells were used in the experiment. Two of them contained either isotope, a third one was empty to determine the background. Effects due to differences ($< 5\%$) in the wall thicknesses of the two filled target cells were eliminated by repeating the measurement for each data point with the isotopes interchanged. The gas pressure in both cells was adjusted to the same value in order to avoid systematic errors. Thus, the local decrease in target gas density stemming from the heat generated by the beam along its path across the gas as well as dead time losses cancelled to a high

⁵ E. KUPHAL, Diplomarbeit, Institut für Technische Kernphysik der Technischen Hochschule Darmstadt 1966, unpublished.

⁶ D. TÜRCK, Diplomarbeit, Institut für Technische Kernphysik der Technischen Hochschule Darmstadt 1966, unpublished.

⁷ U. ERICH, H. FRANK, D. HAAS, and H. PRANGE, Z. Physik **209**, 208 [1968]. — D. CORREA-RESTREPO, H. FRANK, K. H. SCHMIDT, and W. SCHÜTZ, to be published in Z. Physik.

degree in the cross section ratio. Corrections for differences in the relative detector efficiencies were avoided by changing the spectrometer magnetic field such that the elastic peak of either isotope fell into the same detector. In case of $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$, the whole measurement was done over again with two different target cells (and partly different energies and angles) in order to obtain an independent overall check of the entire procedure. The agreement between this and the previous measurement on $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$ was very good.

Corrections on the experimental cross sections for radiative and ionization effects cancelled to less than 0.3% in the cross section ratio. The data were analysed with a partial wave code by BÜHRING^{8,9}. The evaluated radius differences are not very sensitive to the model of charge distribution chosen in the analysis. For models compatible with the results of high energy electron scattering experiments on a number of p-shell nuclei, the model dependence has been estimated by BENTZ¹⁰ to be less than 0.3% in R_m for our values of q^2 . In our analysis, harmonic oscillator shell model type charge distributions [Eqs. (2) through (4) of⁹] were used. The fraction of magnetic dipole and electric quadrupole scattering from ^{15}N and ^{14}N was calculated in plane wave Born approximation to be less than 1% for $q^2 < 0.25 \text{ fm}^{-2}$ and was taken into account.

The resulting relative radius differences

$$\Delta R_m/R_m = 2[R_m(2) - R_m(1)]/[R_m(2) + R_m(1)],$$

with (2) denoting the heavier, (1) the lighter isotope, are:

$$\Delta R_m/R_m(^{15}\text{N}-^{14}\text{N}) = (1.3 \pm 0.7)\%,$$

$$\Delta R_m/R_m(^{18}\text{O}-^{16}\text{O}) = (2.4 \pm 0.6)\%.$$

The errors include statistical as well as systematic effects. Systematic errors are mainly due to uncertainties in the background rate, in the collection losses of the Faraday cage, and in the radiative corrections. The model dependence is not included in the error.

Electron scattering experiments on ^{18}O and ^{16}O with the aim to measure differences of charge distribution parameters have been performed so far only at higher momentum transfer ($q^2 > 0.3 \text{ fm}^{-2}$)^{11,12}. Assuming harmonic oscillator shell model type charge distributions, LACOSTE and BISHOP¹¹ found for the ratio of oscillator parameters $a(^{18}\text{O})/a(^{16}\text{O}) = 1.025 \pm 0.006$. This value is equivalent to

$$\Delta R_m/R_m(^{18}\text{O}-^{16}\text{O}) = (2.5 \pm 0.6)\%.$$

SINGHAL et al.¹² measured

$$R_m(^{18}\text{O})/R_m(^{16}\text{O}) = 1.020 \pm 0.005.$$

DANIEL et al.¹³ studied muonic X-rays from ^{18}O and ^{16}O and obtained

$$\Delta R_m/R_m(^{18}\text{O}-^{16}\text{O}) = (3.5 \pm 0.8)\%.$$

All three values are in agreement with our result. Direct measurements of the $^{15}\text{N}-^{14}\text{N}$ radius differences have not been made so far. It should be noted that our measured $^{15}\text{N}-^{14}\text{N}$ and $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$ radius differences are smaller than what one would expect from an $A^{1/3}$ dependence (2.3% and 4.0%, respectively).

Combining our values of $\Delta R_m/R_m$ with the ^{14}N and ^{16}O radii obtained by BENTZ^{10,14}, one deduces

$$R_m(^{15}\text{N}) = (2.52 \pm 0.04) \text{ fm}$$

and

$$R_m(^{18}\text{O}) = (2.73 \pm 0.04) \text{ fm}.$$

A more detailed account of this work will be published by one of us (W.S.) in „Zeitschrift für Physik“.

We wish to thank Prof. Dr. P. BRIX for his continuing and encouraging interest in this study and the linac group for helpful cooperation. The numerical calculations were done at the Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt. This work was sponsored by the Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft.

⁸ W. BÜHRING, Z. Physik **187**, 180 [1965]; **192**, 13 [1966].

⁹ H. A. BENTZ, R. ENGFER, and W. BÜHRING, Nucl. Phys. A **101**, 527 [1967].

¹⁰ H. A. BENTZ, Z. Physik **243**, 138 [1971].

¹¹ F. LACOSTE and G. R. BISHOP, Nucl. Phys. **26**, 511 [1961].

¹² R. P. SINGHAL, J. R. MOREIRA, and H. S. CAPLAN, Phys. Rev. Letters **24**, 73 [1970]. — R. P. SINGHAL, Saskatchewan Accelerator Laboratory report no. 17 [1970].

¹³ H. DANIEL, G. POELZ, H. SCHMIDT, G. BACKENSTOSS, H. KOCH, and S. CHARALAMBUS, Z. Physik **205**, 472 [1967].

¹⁴ H. A. BENTZ, Z. Naturforsch. **24a**, 858 [1969].