

6. Zusammenfassung

Die Sandwich-Gitter-Diode ist ein neues Instrument zur Erzeugung starker elektrischer Felder. Sie bietet, neben der Möglichkeit an einem relativ großflächigen System langsame Ionen und Elektronen, deren kinetische Energie < 5 eV ist, zu emittieren, neue Aspekte hinsichtlich der Untersuchung von Molekülparametern wie z. B. der Feldabhängigkeit des Dipolmoments bzw. der Polarisierbarkeit im extrem starken E -Feld unter Normalbedingungen. Vielleicht ist die SGD auch geeignet als Instrument zur Simulation der elektrostatischen Wirkung auf chemische Reaktionssysteme in biologischen Membranen, weil die in diesem Zusammenhang diskutierten Feldstärken in den Membranen mit der SGD

leicht zugänglich sind. Die Tatsache, daß die Polarisationsenergie im elektrischen Feld $W = (1/2) \alpha F^2$ (α = Polarisierbarkeit) für viele zwei- und mehratomige Moleküle bei den mit der SGD erreichbaren Feldstärken 1 eV und mehr beträgt, ist im Hinblick auf eine Feldaktivierung chemischer Reaktionen²² bemerkenswert. Hierüber soll am Beispiel der „feldaktivierten“ Desorption von chemisorbiertem Wasser unter makroskopisch-chemischen Bedingungen (1 atm, 20 C) an der Sandwich-Gitter-Diode in einer anderen Arbeit berichtet werden.

Für Personal- und Sachbeihilfen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

²² H. D. BECKEY u. F. W. RÖLLGEN, Naturwiss. **58**, 23 [1971].

Untersuchung des $5p^2P_{3/2}$ -Terms im Silber I-Spektrum durch Resonanzstreuung von Licht in elektrischen und magnetischen Feldern

H. BUCKA, D. EINFELD *, J. NEY und J. WILKEN

Institut für Kernphysik der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1016—1020 [1971]; eingegangen am 3. März 1971)

Hyperfine Structure Investigation of the $5p^2P_{3/2}$ -state in Ag I-Spectrum by Resonance Scattering of Light in electric and magnetic Fields

Using separated isotopes the hyperfine structure of the $5p^2P_{3/2}$ -state in Ag I-spectrum was investigated by scattering the resonance line on an atomic beam in parallel magnetic and electric fields. With the theoretical positive sign of the Stark-constant β , the shift of the Heydenburg- and level-crossing-signals with electric fields can be explained by the following parameters:

$$\begin{aligned} \text{Ag (107)} : \quad A &= -(32,4 \pm 0,5) \text{ Mc/sec} , \\ \text{Ag (109)} : \quad A &= -(37,3 \pm 0,8) \text{ Mc/sec} , \\ \beta(^2P_{3/2}) &= (5,15 \pm 0,15) (\text{kc/sec}) (\text{kV/cm})^{-2} , \\ \tau(^2P_{3/2}) &= (6,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-9} \text{ sec} . \end{aligned}$$

I. Problemstellung und Untersuchungsverfahren

Die Hyperfeinstrukturaufspaltung des $5p^2P_{3/2}$ -Terms im Ag I-Spektrum (Abb. 1) ist so gering, daß aus optischen Untersuchungen keine genauen Werte für die Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten gewonnen werden können. Von Interesse ist dabei das Vorzeichen des A -Faktors, welches experimentell bisher nicht bestimmt werden konnte¹. Bei

Untersuchungen der Resonanzstreuintensität in Abhängigkeit vom elektrischen und magnetischen Feld ergibt sich die Möglichkeit der Bestimmung des Vorzeichens der Hyperfeinstrukturkonstanten, wenn man das Vorzeichen der Stark-Konstante β des $5p^2P_{3/2}$ -Terms anderweitig als bekannt voraussetzen kann².

Die Resonanzstreuung von Licht an freien Atomen ist durch die Dipolmatrixelemente $M_{fi} = \langle \Psi_f | e \mathbf{r} \mathbf{E} | \Psi_i \rangle$ zwischen den Niveaus des Grund-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. BUCKA, Institut für Kernphysik der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 37, Rondellstr. 5.

* Jetzige Anschrift: Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 1 Berlin 10, Abbestr. 2—12.

¹ B. BUDICK u. L. A. LEWIN, in: La Structure Hyperfine Magnétique des Atomes et des Molecules, Colloqu. Internation. Centre Nat. Recherche Sci., Paris, No. 164 [1966]. — H. BUCKA, J. NEY u. G. HEPPKE, Z. Angew. Phys. **20**, 354 [1966].

² D. EINFELD, Y. NEY u. J. WILKEN, Z. Naturforsch. **26 a**, 668 [1971].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

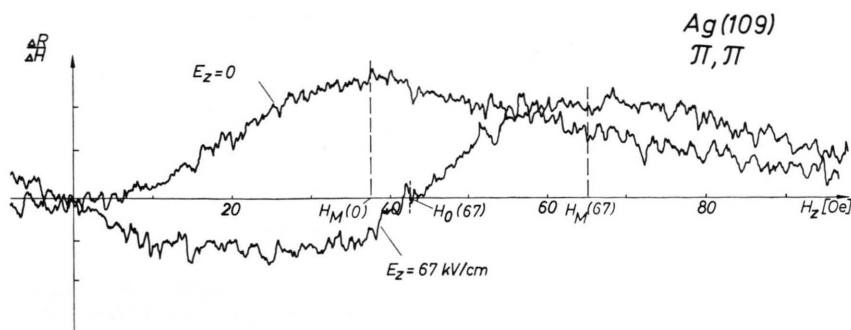


Abb. 2. Änderung der Resonanzstreuintensität $\Delta R/\Delta H$ als Funktion des Magnetfeldes H_z bei elektrischer Feldstärke $E_z=0$ und $E_z=67 \text{ kV/cm}$ für π -Lichteinstrahlung und π -Lichtbeobachtung (Modulationshub $\Delta H=2 \text{ Oe}$).

sätzlichen elektrischen Feld parallel zum Magnetfeld durchgeführt, so ergibt sich die größte Steigung für die Resonanzstreuintensität erst bei größeren Magnetfeldern, während bei kleinen Magnetfeldern die Intensität sogar zunächst abnimmt. Abb. 2 zeigt die beobachtete Änderung der Resonanzstreuintensität in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei elektrischen Feldstärken $E_z=0$ und $E_z=67 \text{ kV/cm}$. Zum Verständnis dieses verschiedenen Verhaltens sei die berechnete Energieabhängigkeit der Niveaus als Funktion der elektrischen Feldstärke für positive und negative Werte von A betrachtet (Abb. 3). Durch die Umkehrung des Vorzeichens von A ergibt sich eine Änderung der Termreihenfolge. Bei größeren elektrischen Feldstärken sind für die beiden Fälle beispielsweise die Abstände der Niveaus $M = \pm 1$,

welche in einem zusätzlichen Magnetfeld H_z gemischt werden, verschieden groß. Betrachtet man jetzt die Hinzunahme eines Magnetfeldes, so resultiert eine unterschiedlich starke Mischung der einzelnen Terme je nachdem ob βA größer oder kleiner als 0 ist. Insbesondere ist die Wirkung des Magnetfeldes für den Fall, daß der Aufspaltungsfaktor A negativ ist (positives β vorausgesetzt), für Magnetfeldstärken in der Nähe von $H=0$ kleiner in Bezug auf Termmischungen als für den Fall mit positiver Wechselwirkungskonstanten A . Zum Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten wurden die exakten Zustandsvektoren für die einzelnen Niveaus aus einer Diagonalisierung des Hamilton-Operators gewonnen. Die aus der Zusammensetzung der Eigenfunktionen resultierenden gerechneten Änderungen der Resonanzstreuintensitäten für π -Lichteinstrahlung und π -Lichtbeobachtung sind in Abb. 4

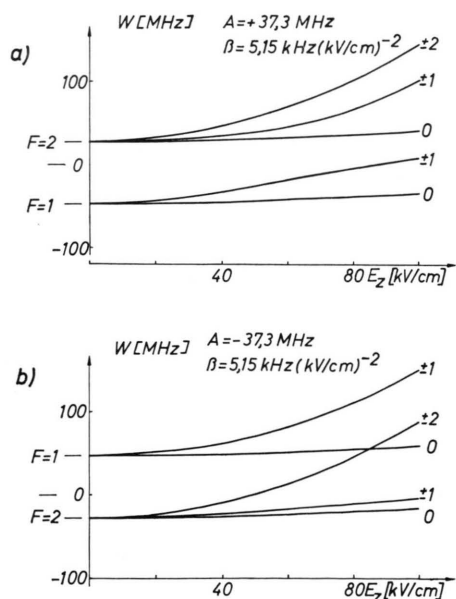
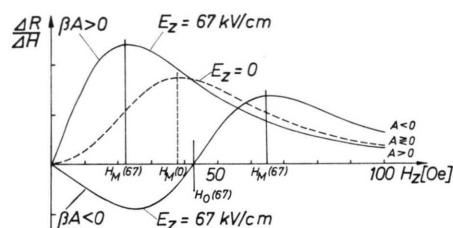


Abb. 3. Niveauenergien in Abhängigkeit vom elektrischen Feld für positive Stark-Konstante a) bei normaler Termordnung ($A > 0$) und b) für umgekehrte Termordnung ($A < 0$). Die magnetischen Quantenzahlen M sind rechts eingetragen.



$$|A| = 37,3 \text{ MHz}; \beta = 5,15 \text{ kHz/(kV/cm)}^{-2}; \tau = 6,4 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$$

Abb. 4. Berechnete Änderung der Resonanzstreuintensität $\Delta R/\Delta H$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld für $E_z=0$ und $E_z=67 \text{ kV/cm}$ bei π -Lichteinstrahlung und π -Lichtbeobachtung. Für $\beta A > 0$ wird die maximale Änderung bei kleineren Magnetfeldstärken, für $\beta A < 0$ erst bei größeren Magnetfeldstärken erreicht, bezogen auf den Fall $E_z=0$. Für $\beta A < 0$ ergibt sich zunächst ein Minimum.

für den Fall $A\beta > 0$ und $A\beta < 0$ wiedergegeben. Für die Berechnung ist eine konstante spektrale Intensitätsverteilung des anregenden Lichts angenommen worden. Durch unterschiedliche Einstrahlungsrichtung konnte die relative Frequenzlage der

Schwerpunkte von Anregungs- und Absorptionslinie geändert werden. Das Experiment ergab eine Abhängigkeit der differentiellen Resonanzstreuintensität $\Delta R/\Delta H$ von der Einstrahlungsrichtung, wenn mit σ -Licht angeregt wurde, womit auf eine nicht ganz konstante spektrale Intensitätsverteilung geschlossen werden kann. Bei π -Einstrahlung konnte innerhalb der Fehlergrenze keine Abhängigkeit festgestellt werden. Der Vergleich mit den Messungen (Abb. 2) ergibt das Resultat $\beta A < 0$.

Wird anstelle der π -Einstrahlung σ -Strahlung für die Anregung der Atome verwendet, so enthält der Zustandsvektor des angeregten Terms kohärente Anteile mit $M_t = M_i \pm 1$. Für ein Magnetfeld, bei welchem die beiden kohärent zugemischten Anteile dieselbe Energie aufweisen (Level-crossing⁸) ergibt sich innerhalb der Strahlungsbreite eine deutlich meßbare Intensitätsänderung der beobachteten σ -Resonanzstrahlung. Befinden sich die Atome gleichzeitig in einem elektrischen Feld, so ist die Lage dieser Niveauekreuzungen wiederum verschieden für den Fall $\beta A < 0$ und $\beta A > 0$. Insbesondere ergibt sich in beiden Fällen wegen der großen Strahlungsbreite eine Überlappung von zwei Level-crossing-Signalen, wobei die Lage des Schwerpunkts jedoch verschieden für die beiden diskutierten Vorzeichen von βA (Abb. 5) ist. Die gemessene differentielle Resonanzstreuintensität in Abhängigkeit vom Magnetfeld ist bei σ -

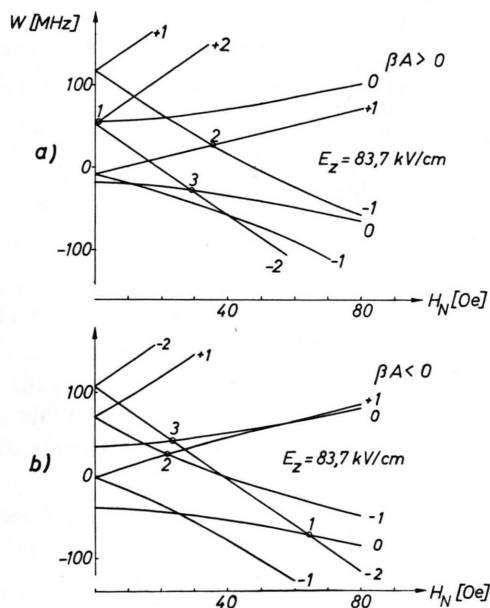


Abb. 5. Niveauenergien in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei $E_z = 83,7 \text{ kV/cm}$. a) $\beta A > 0$ und b) $\beta A < 0$.

Einstrahlung in Abb. 6 für verschiedene elektrische Feldstärken dargestellt. Das Signal der beobachteten Änderung für $E_z = 83,7 \text{ kV/cm}$ ist in Übereinstimmung mit $\beta A < 0$, wenn man für $|A|$ denjenigen Wert nimmt, welcher aus den Untersuchungen mit π -Einstrahlung und π -Beobachtung abgeleitet wird. Würde βA positiv sein, so müßte dieses Maximum nicht

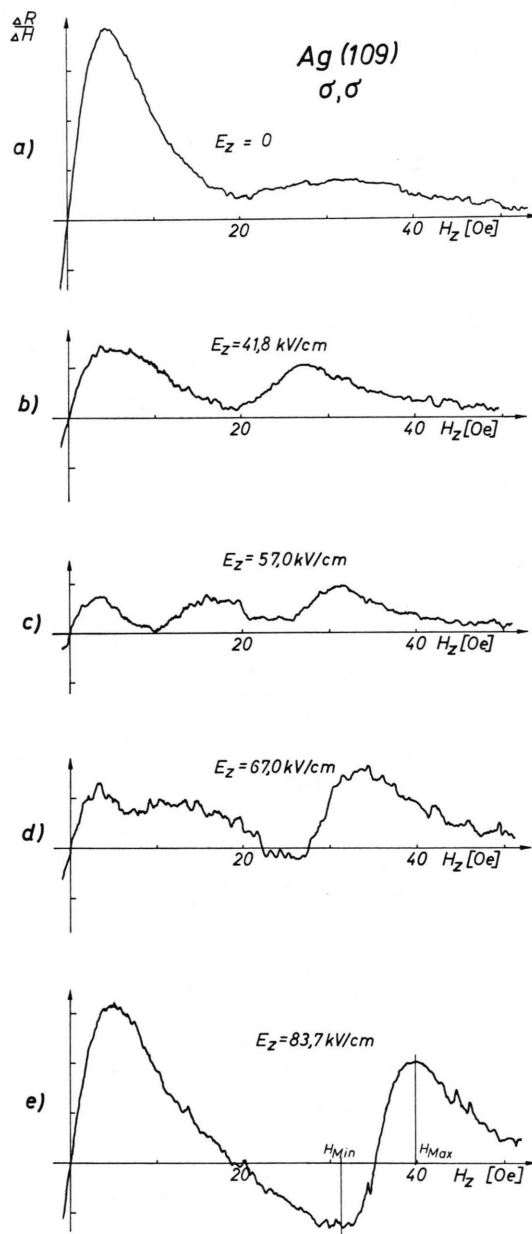


Abb. 6. Gemessene Änderungen der Resonanzstreuintensität $\Delta R/\Delta H$ bei σ -Lichteinstrahlung und σ -Lichtbeobachtung für verschiedene Werte von E_z .

nur sehr viel schwächer nachgewiesen werden, sondern insbesondere auch bei einer Feldstärke von $H_z \approx 20$ Oe liegen.

III. Ergebnisse

Aus dem Maximum der Intensitätsänderungen in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei π -Einstrahlung und π -Beobachtung ergeben sich die Beträge der A -Faktoren und der Stark-Konstante β . Die Messungen wurden für verschiedene elektrische Feldstärken durchgeführt und die Abhängigkeit in Hinsicht auf A und β analysiert. Zur Bestimmung des Vorzeichens von β wurde dieser Wert mit Hilfe von Radialfunktionen aus der Coulomb-Approximation zu

$\beta = +4,6 \text{ kHz}/(\text{kV}/\text{cm})^2$ abgeschätzt, wobei der Hauptbeitrag der Störung durch das elektrische Feld von dem $6^2S_{1/2}$ -Term verursacht wird. Die Beiträge der anderen störenden Terme sind in Abb. 1 an den Verbindungslinien zwischen den Termen angegeben. Unter Zugrundelegung des positiven Vorzeichens von β folgt

$$A(107) = -(32,4 \pm 0,5) \text{ MHz},$$

$$A(109) = -(37,3 \pm 0,8) \text{ MHz},$$

$$\beta = (5,15 \pm 0,15) \text{ kHz}/(\text{kV}/\text{cm})^{-2}.$$

Die Lebensdauer wurde aus der Breite ($H_{\text{Max}} - H_{\text{Min}}$) des zweiten Signals in Abb. 6 e zu

$$\tau = (6,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$$

ermittelt.

⁸ F. D. COLEGROVE, P. A. FRANKEN, R. R. LEWIS u. R. H. SANDS, Phys. Rev. Letters **3**, 420 [1959].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Bereitstellung von Forschungsgeräten auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Anwendung der SCF-MO-P(LCGO)-Methode auf einige Kohlenwasserstoffe

H. PREUSS

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1020—1027 [1971]; eingegangen am 5. März 1971)

Nach einer kurzen Einführung wird das SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren auf die Verbindungen Methan, Äthan, Propan, Isobutan, Tetramethylmethan und Methyl-Cyclohexan angewendet und gezeigt, daß auf diese Weise qualitative Aussagen über die Elektronenverteilungen erhalten werden können, die sogar zu einer guten Proportionalität bezüglich der exakten Werte führen. Andererseits erlaubt die Analyse der Elektronenverteilungen, „effektive Atomladungszahlen“ einzuführen, deren Verlauf innerhalb eines Moleküls Anhaltspunkte für die Ladungsverteilung liefert.

1. Einleitung

Die Verwendung von Gauß-Funktionen vom Typ

$$\chi_m = x^m y^n z^p e^{-\eta r^2} \quad (1)$$

für Molekülrechnungen hat zuerst BOYS¹ vorgeschlagen. Um die Integrationsschwierigkeiten bei den wellenmechanischen Rechnungen weiter zu vereinfachen, empfahl einige Jahre später der Autor², sogen. *reine Gauß-Funktionen*

$$\chi_p(r, \eta, r_p) = e^{-\eta_p(r-r_p)^2} \quad (2)$$

zur Beschreibung der Elektronendichten heranzuzie-

hen, die an beliebigen Punkten

$$r_p = \{x_p, y_p, z_p\} \quad (2a)$$

lokalisiert sein können. Jedes χ_p ist somit durch vier Parameter η_p, x_p, y_p, z_p fixiert, die vorerst noch frei gewählt werden können.

Auf diese Weise wird der Ausgangspunkt für die Behandlung größerer Moleküle aufgezeigt, da das Integralproblem sehr vereinfacht und schematisiert werden konnte.

Die Wellenfunktion Ψ , aus der sich die Energie und die Elektronenverteilung (Elektronendichte)

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. PREUSS, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Relenbergstraße 32.

¹ S. A. BOYS, Proc. Roy. Soc. London A **200**, 542 [1950].

² H. PREUSS, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956].