

Beiträge zum Stark-Effekt der Moleküle $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$ und $^{39}\text{K}^{19}\text{F}$

H. DIJKERMAN *, W. FLEGEL, G. GRÄFF und B. MÖNTER

Physikalisches Institut der Universität Bonn **

(Z. Naturforsch. 27 a, 100—110 [1972]; eingegangen am 27. September 1971)

Contributions to the Stark-Effect of the Molecules $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$ and $^{39}\text{K}^{19}\text{F}$

The dominant contribution to the Stark-effect energy of polar $^1\Sigma$ diatomic molecules can be calculated from the model of the rigid rotator. Additional terms arise from the anharmonicity of vibration, the centrifugal distortion, the vibration-rotation interaction and the electronic polarizability.

These contributions to the Stark-effect have been investigated for the molecules ^{205}TlF and ^{39}KF with a molecular beam electric resonance apparatus suitable to detect rotational transitions. Measurements have been performed at values of electrical field corresponding a) to a minimum in the frequency for the transition $(J, m_J) = (1, 0) \rightarrow (2, 0)$ for vibrational states $v=0, 1, 2$ and b) corresponding to the electrical field where the transitions $(J, m_J) = (1, 0) \rightarrow (0, 0)$ and $(1, 0) \rightarrow (2, 0)$ for $v=0$ occur at the same frequency.

Interpretation of our data requires more precise values of the Dunham coefficients than have been published to date. These coefficients therefore have been recalculated from rotational transitions measured at zero electrical field.

I. Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten wurde an Alkalifluoriden¹ sowie am TlF² gezeigt, welche Informationen über diese Moleküle durch Messung der Hyperfeinstruktur (Hfs), des Zeeman-Effektes und des Stark-Effektes mit einer Molekülstrahl-Resonanzapparatur mit elektrischen Ablenkfeldern (EMRA) gewonnen werden können. Bei diesen Messungen wurden alle Wechselwirkungen bestimmt, die sich durch bilineare skalare oder tensorielle Kombination der fünf den Zustand des Moleküls charakterisierenden Vektoren bilden lassen³. In dem hier vorliegenden Fall des zweiatomigen Moleküls im $^1\Sigma$ -Grundzustand sind dies die Vektoren \mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2 (Kernspin der Kerne 1 bzw. 2), \mathbf{J} (Drehimpuls der Rotation des Moleküls), sowie die äußeren Felder \mathbf{E} und \mathbf{H} .

Nicht bestimmt wurde bei diesen Messungen die tensorielle Kombination $\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}$, allgemein als Polarisation des Moleküls bezeichnet. Die Schwierigkeit, diese Wechselwirkung mit einer EMRA zu messen, liegt darin, daß die Wechselwirkung bei polaren Molekülen im allgemeinen um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die gleichzeitig vorhandene Wechselwirkung des permanenten elek-

trischen Dipolmomentes mit dem äußeren Feld \mathbf{E} und beide Wechselwirkungen in zweiter Näherung dem Quadrat der elektrischen Feldstärke proportional sind. Eine getrennte Bestimmung dieser Beiträge zum Stark-Effekt (und zweier weiterer) ist deshalb eher möglich, wenn man ihre unterschiedliche Abhängigkeit von den Quantenzahlen J und m_J ausnutzt. Wie die Rechnungen von SCHLIER⁴ und von WHARTON und KLEMPERER⁵ gezeigt haben, gibt es insgesamt vier Beiträge, die in zweiter Näherung proportional dem Quadrat der elektrischen Feldstärke sind, jedoch unterschiedliche Abhängigkeiten von den Quantenzahlen J und m_J haben. Die Ergebnisse der beiden Autoren stimmen jedoch nicht überein.

Bei den bisherigen Bestimmungen der permanenten elektrischen Dipolmomente polarer Moleküle mit einer EMRA wurden diese zusätzlichen Beiträge zum quadratischen Stark-Effekt nicht mit berücksichtigt. Da die angegebenen relativen Meßgenauigkeiten häufig von der Größenordnung 10^{-4} sind, erschien es uns notwendig zu prüfen, ob und in welchem Umfang diese Vernachlässigung berechtigt ist.

Im folgenden wird zunächst ausgeführt, daß die Ergebnisse der von uns durchgeführten Rechnungen mit denen von Wharton und Klemperer übereinstim-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. GRÄFF, Institut für Physik der Johannes-Gutenberg-Universität, D-6500 Mainz, Jakob-Welder-Weg 11.

* Als Gastforscher am Physikalisches Institut der Universität Bonn in der Zeit vom 1. 3. 1967 bis 30. 6. 1968.

** Gegenwärtige Anschriften der Autoren: Dr. H. DIJKERMAN, Physikal. Institut der Universität Utrecht, Utrecht, Beyl-hower Str., Niederlande. — Dr. W. FLEGEL, CERN, 1211 Genève 23, Schweiz. — Dr. B. MÖNTER, Physikal. Institut der Universität Bonn, 53 Bonn 1, Nußallee 12.



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.

men. Anschließend wird ein Verfahren beschrieben, das die getrennte Bestimmung des Stark-Effekt-Beitrages des permanenten Dipolmomentes von den übrigen Stark-Effekt-Beiträgen ermöglicht, und es werden Meßergebnisse an den Molekülen TlF und KF angegeben.

II. Theorie

1. Berechnung des Stark-Effektes des anharmonisch schwingenden gekoppelten Rotators mit permanentem Dipolmoment

Wie auch in den Arbeiten ⁴ und ⁵ wird im folgenden das Molekül durch das Modell des anharmonisch schwingenden gekoppelten Rotators ersetzt. Hierfür läßt sich der Hamilton-Operator in folgender Form darstellen ***:

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_a + B_e \mathbf{J}^2 + \mathfrak{H}_k - \boldsymbol{\mu}_{el}(\boldsymbol{\xi}) \cdot \mathbf{E}. \quad (1)$$

Hierbei bedeuten:

$$\mathfrak{H}_0 = \frac{a_0}{h} \boldsymbol{\xi}^2 = \frac{\omega_e}{4} \boldsymbol{\xi}^2$$

Operator des harmonischen Oszillators

mit $\boldsymbol{\xi} = (r - r_e)/r_e$

Entwicklung um den Gleichgewichtsabstand r_e (ω_e ist die Schwingungskonstante, a_i sind die Koeffizienten des Dunham-Potentials);

$$\mathfrak{H}_a = \frac{\omega_e}{4} (a_1 \boldsymbol{\xi}^3 + a_2 \boldsymbol{\xi}^4 + \dots)$$

Operator der Anharmonizität der Potentialfunktion;

$$B_e \mathbf{J}^2$$

Operator der Rotationsenergie des starren Rotators, B_e die zugehörige Rotationskonstante;

$$\mathfrak{H}_k = B_e \mathbf{J}^2 (-2 \boldsymbol{\xi} + 3 \boldsymbol{\xi}^2 - \dots)$$

Operator der Kopplung zwischen Rotation und Schwingung;

$$\boldsymbol{\mu}_{el}(\boldsymbol{\xi}) \cdot \mathbf{E}$$

Stark-Effekt des anharmonisch schwingenden Rotators mit dem elektrischen Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{el}(\boldsymbol{\xi})$.

Für das momentane Dipolmoment des Oszillators setzen wir die Reihenentwicklung um den Gleichgewichtsabstand r_e an:

$$\boldsymbol{\mu}_{el}(\boldsymbol{\xi}) = \boldsymbol{\mu}_e + \boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{\xi} + \boldsymbol{\mu}_2 \boldsymbol{\xi}^2 + \dots$$

In der Arbeit ⁴ wird in folgender Weise vorgegangen: Zuerst wird die Anharmonizität diagonalisiert. Die zugeordnete Transformation wird auf die übrigen Terme des Hamilton-Operators (1) angewendet. Dabei treten in der Schwingungsquantenzahl v nichtdiagonale Beiträge des Stark-Effektes und der Kopplungsenergie auf. Anschließend wird der in der Rotationsquantenzahl J nichtdiagonale Stark-Effekt des permanenten Dipolmomentes diagonalisiert und die zugeordnete Transformation auf die übrigen Terme des neuen Hamilton-Operators angewendet. Die dabei auftretenden nun in v und J nichtdiagonalen Beiträge proportional der elektrischen Feldstärke werden abschließend in Störungsrechnung zweiter Näherung berechnet.

Diese Reihenfolge der Diagonalisierung erscheint jedoch wegen der Entartung der Kopplungsenergie bezüglich m_J nicht zulässig. Vielmehr müssen die in v nichtdiagonalen Anteile der Operatoren der Anharmonizität \mathfrak{H}_a und der Kopplung \mathfrak{H}_k zuerst diagonalisiert werden und die Transformation auf den dann allein noch verbleibenden Operator des Stark-Effektes angewendet werden.

Die Lösung des Eigenwertproblems für den feldunabhängigen Teil des Hamilton-Operators (1) liefert die von DUNHAM ⁶ angegebene Reihenentwicklung der Energieniveaus des anharmonisch schwingenden gekoppelten Rotators:

$$W_{v,J} = \sum_{i,k=0}^{\infty} Y_{ik} (v + \frac{1}{2})^i J^k (J+1)^k.$$

Das Dipolmoment $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}^a + \boldsymbol{\mu}^b$ wird zerlegt in einen in v diagonalen Anteil

$$\boldsymbol{\mu}^a = \boldsymbol{\mu}^0 + \boldsymbol{\mu}^I (v + \frac{1}{2}) + \boldsymbol{\mu}^{II} (v + \frac{1}{2})^2 + \dots$$

und einen in v nichtdiagonalen Anteil $\boldsymbol{\mu}^b$.

Die Transformation, die der Diagonalisierung der Operatoren der Anharmonizität und der Kopplung zugeordnet ist, wird auf den Operator des Stark-Effektes angewendet. Dabei treten in v und J nichtdiagonale Anteile proportional der Feldstärke auf. Nunmehr wird die Wechselwirkung $\boldsymbol{\mu}^a(\boldsymbol{\xi}) \cdot \mathbf{E}$, d. h. der in v diagonale Stark-Effekt des Rotators, diagonalisiert. Die der Diagonalisierung zweiter Näherung entsprechende Transformation, angewendet auf die Ergebnisse der vorher durchgeführten Transformation, ergibt zwei diagonale Beiträge proportional E^2 . Zwei weitere Beiträge proportional E^2 ergeben sich aus der Diagonalisierung der in v nichtdiagonalen Anteile, wobei Terme kleiner als $(B_e/\omega_e)^3$ vernachlässigt sind.

Über das Modell des anharmonisch schwingenden gekoppelten Rotators hinaus muß beim Molekül noch die Wechselwirkung des in der Elektronenhülle induzierten Dipolmomentes mit dem äußeren Feld berücksichtigt werden. Diese Wechselwirkung läßt sich darstellen in der Form $-\frac{1}{2}\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{E}$, wobei $\boldsymbol{\alpha}$ der Tensor der elektronischen Polarisierbarkeit ist.

Insgesamt erhält man auf diese Weise in Übereinstimmung mit WHARTON und KLEMPERER⁵ folgende Beiträge zum Stark-Effekt, soweit sie proportional E^2 und mindestens von der Größenordnung $(B_e/\omega_e)^2$ sind:

$$W_{v,J,m_J}^E = \frac{E^2}{h\cdot B_v} (\mu^a)^2 \frac{J(J+1)-3m_J^2}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \quad (2a)$$

$$- \frac{E^2}{h\cdot B_v} \cdot \frac{D_e}{B_e} \mu_e^2 \left(1 + \frac{\mu_1}{\mu_e}\right) \frac{J(J+1)+m_J^2-1}{(2J-1)(2J+3)} \quad (2b, c)$$

$$- \frac{E^2}{h\cdot B_v} \left(\frac{B_e}{\omega_e} \cdot \mu_1\right)^2 \cdot \frac{2J(J+1)-2m_J^2-1}{(2J-1)(2J+3)} \quad (2d)$$

$$- \frac{1}{2} E^2 (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \cdot \frac{2J(J+1)-2m_J^2-1}{(2J-1)(2J+3)} \\ - \frac{1}{2} \alpha_{\perp} E^2. \quad (2e)$$

Der erste Term läßt sich als Wechselwirkung des permanenten elektrischen Dipolmomentes des Moleküls im Zustand (v, J) mit dem äußeren elektrischen Feld interpretieren. Die folgenden drei Beiträge berücksichtigen, daß das Dipolmoment und das Trägheitsmoment Funktionen des Kernabstandes sind, der seinerseits von der Zentrifugalverzerrung (b), der Kopplung von Rotation und Schwingung (c) und der Schwingung (d) abhängt. Der letzte Term (e) schließlich ist der Energiebeitrag, der durch die Polarisierung der Elektronenhülle im elektrischen Feld entsteht; $\alpha_{||}$ ist die Komponente der Polarisierbarkeit in Richtung der Molekülachse, α_{\perp} senkrecht dazu.

Betrachtet man „Polarisation“ als Hinderung von bestimmten Energien zugeordneten Bewegungen, so lassen sich die einzelnen Beiträge zum Stark-Effekt auch als Polarisierungen der Rotation (a), der Zentrifugalverzerrung (b), der Kopplungsbewegung (c), der Schwingung (d) und der Elektronenhülle (e) bezeichnen.

Alle in Gl. (2) zusammengefaßten Beiträge sind nur das Ergebnis einer Störungsrechnung zweiter Ordnung. Ferner sind Terme der Ordnung $(B_e/\omega_e)^3$ vernachlässigt. Für eine genaue Berechnung des Stark-Effektes müssen Terme höherer Ordnung proportional E^4 , E^6 usw. berücksichtigt werden. Am

wichtigsten ist zunächst die Wechselwirkung (a), d. h. die Polarisierung der Rotation. Dieser Beitrag ist bei polaren Molekülen um etwa vier Größenordnungen größer als jeder andere. Es ist jedoch wichtig zu beachten, daß mit der Störungsrechnung nicht nur Terme proportional $(\mu^a E)^4/h B_v^3$ auftreten, sondern auch solche der Art

$$[(\mu^a E)^2 \cdot (\mu_1 E)^2]/(h B_v)^3.$$

Man erhält hierfür die Beiträge:

$$- \frac{E^2}{h B_v} \left[\left(\frac{B_e}{\omega_e} \mu_1 \right)^2 + \frac{B_v}{2} (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \right] \left(\frac{\mu^a \cdot E}{h B_v} \right)^2 \cdot F(J, m_J). \quad (3)$$

Die Funktion $F(J, m_J)$ ist in der Arbeit⁷ im Zusammenhang mit den Störungsbeiträgen der Hfs tabelliert.

Schließlich ist bei der Berechnung des Stark-Effektes die Hfs des Moleküls zu berücksichtigen, vor allem die diagonalen und nichtdiagonalen Anteile der Kernquadrupol-Wechselwirkung.

2. Energiematrix und Termschema

Die Energiematrix wurde mit den Eigenfunktionen des starren Rotators als Basis für folgenden Hamilton-Operator aufgestellt:

$$\mathfrak{H} = \sum Y_{ik} (v + \frac{1}{2})^i J^k (J+1)^k \\ - \mu^a \cdot \mathbf{E} + \mathfrak{H}_{\text{Hfs}} - \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}. \quad (4)$$

Der Term $\mu^a \cdot \mathbf{E}$ enthält nur die Polarisierung der Rotation. Die Hfs-Wechselwirkungskonstanten der Moleküle KF und TlF sind in den Arbeiten^{8,9} und² angegeben. Die dort bestimmten Werte der Hfs-Konstanten wurden hier wieder verwendet. Die Matrix wurde für die Rotationsquantenzahlen $J=0$ bis $J=6$ aufgestellt. Die freien Konstanten Y_{ik} wurden näherungsweise in die Matrix eingesetzt. Mit Hilfe eines Rechenprogrammes wurde die Matrix diagonalisiert und die Konstanten Y_{ik} iterativ den bei $E=0$ V/cm gemessenen Spektren angepaßt. Der Beitrag höherer Rotationszustände auf die Energieniveaus der Moleküle in den Zuständen $J=0, 1$ und 2 erwies sich als kleiner als 5 Hz bei Feldstärkewerten von $\mu^a E/h B_v \sim 3$. Das Termschema des Moleküls TlF ($I_1=I_2=\frac{1}{2}$) ist in Abb. 1 dargestellt.

III. Meßverfahren

zur Bestimmung der Polarisationsbeiträge

Eine Abschätzung zeigt, daß bei polaren Molekülen der Stark-Effekt-Beitrag des Rotators um rund

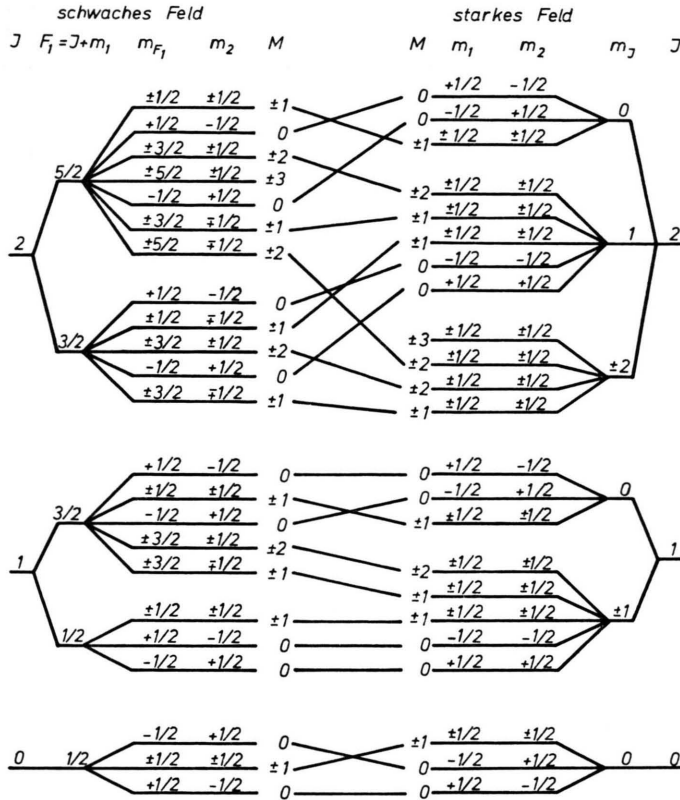


Abb. 1. Termschema für TlF mit der Zuordnung der Terme des schwachen und starken Feldes.

vier bis fünf Größenordnungen größer ist als alle anderen Beiträge. Zur getrennten Bestimmung der Anteile muß der Stark-Effekt folglich mit einer relativen Genauigkeit besser als 10^{-5} gemessen werden. Dabei tritt jedoch die Schwierigkeit auf, daß mit wachsender Feldstärke auch die absolute Inhomogenität der Übergangsfelder zunimmt, die zu einer Linienverbreiterung führt. Bei einer relativen Inhomogenität von 10^{-5} und linearem Stark-Effekt bleiben die zusätzlichen Stark-Effekt-Beiträge deshalb von der Größenordnung der Linienbreite. Das läßt sich jedoch für einige Übergänge bei bestimmten Feldstärken vermeiden.

1. Die Frequenz im Minimum des Überganges

$$(J, m_J) = (1, 0) \rightarrow (2, 0)$$

Die Diagonalisierung des Stark-Effektes des starren Rotators mit der Rotationskonstanten B_v und dem permanenten Dipolmoment μ^a liefert für die Stark-Effekt-Energie die Polynomdarstellung

$$W_{v,J,m_J}^E = h B_v \sum_{k=1}^{\infty} a_{2k}(J, m_J) \cdot \lambda^{2k} \quad (5)$$

mit

$$\lambda = \mu^a \cdot E / h B_v.$$

Die Koeffizienten a_{2k} sind bekannte Funktionen von J und m_J . Die Funktionen W_{v,J,m_J}^E und $\mu_{\text{eff}} = -\partial W^E / \partial E$ in Abhängigkeit von λ sind in Abb. 2 dargestellt. Die effektiven Dipolmomente μ_{eff} sind ein Maß für die Steigung der Termenergien als Funktion der Feldstärke. Ihr Schnittpunkt bedeutet, daß die zugehörigen Terme die gleiche Abhängigkeit von der Feldstärke haben, z. B. für $\lambda = \lambda_{\min} \sim 3$ die Terme $(J, m_J) = (2, 0)$ und $(1, 0)$. Die Übergangsfrequenz der Linie $(1, 0) \rightarrow (2, 0)$ hat daher für $\lambda = \lambda_{\min}$ einen Extremwert, in diesem Fall ein Minimum. Sie kann in einem Bereich um diesen Wert als von der Feldstärke unabhängig betrachtet werden. Die Linienbreite ist hier nicht durch Feldinhomogenitäten bedingt, sondern entspricht der natürlichen Linienbreite.

Die Funktionen $W_{v,J,m_J}^E / h B_v$ und $\mu_{\text{eff}}(v, J, m_J) / \mu^a$ sind unabhängig von speziellen Moleküleigenschaften im Rahmen des Modells eines starren Rotators. Die Werte $\lambda = \lambda_{\min}$ sowie die zugehörigen Übergangsfrequenzen, berechnet in Einheiten der Rota-

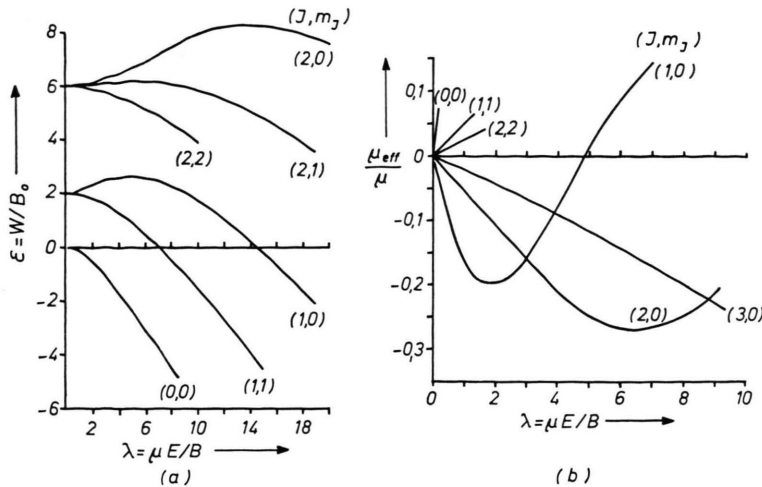


Abb. 2. (a) Normierte Energie des starren Rotators mit permanentem Dipolmoment und (b) effektive Dipolmomente im elektrischen Feld für verschiedene Rotationsquantenzahlen.

tionskonstanten B_v , sind daher für alle zweiatomigen Moleküle gleich. Unter Benutzung von Gl. (5) erhält man für die Minimumfrequenz des Überganges $(J, m_J) = (1, 0) \rightarrow (2, 0)$ für λ_{\min} die Bestimmungsgleichung:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{a_{2k}(1, 0) - a_{2k}(2, 0)}{2k} \cdot \lambda_{\min}^{2k-1} = 0.$$

Dies ergibt neben $\lambda_{\min} = 0$ den Wert $\lambda_{\min} = 3,047867$.

Setzt man die Konstanten Y_{ik} ($i, k = 0, 1, 2$ ist ausreichend) und die Hfs-Konstanten als bekannt voraus, so kann man die Minimumfrequenz durch Diagonalisierung des Hamilton-Operators (4) berechnen. Dieser Operator enthält die Rotationsenergie, die Hfs und die Stark-Effekt-Energie des starren Rotators im Schwingungszustand v .

Mißt man ν_{\min} und B_v für ein spezielles Molekül und vergleicht das Verhältnis $(W_{v,J,m_J}^E/B_v \cdot h)_{\text{exp}}$ mit $(W_{v,J,m_J}^E/B_v \cdot h)_{\text{theor}}$ unseres Modells, so ist die Differenz durch die Summe aller anderen Beiträge zum Stark-Effekt des wirklichen Moleküls gegeben. Dipolmoment und Feldstärke brauchen nicht bekannt zu sein. Dem Wert λ_{\min} entspricht bei den Molekülen TlF und KF für $v = 0$ eine Feldstärke von etwa 9500 V/cm bzw. 5900 V/cm. Die Stark-Effekt-Verschiebung ist hierbei rund 1,7 GHz bzw. 2,1 GHz. Da die Linienbreite gleich der natürlichen Linienbreite (etwa 4 kHz bzw. 9 kHz) ist, können noch relative Abweichungen der Größenordnung 10^{-6} vom Stark-Effekt des starren Rotators bestimmt werden.

2. Die Frequenz im Schnittpunkt der Übergänge $(J, m_J) = (1, 0) \rightarrow (0, 0)$ mit $(1, 0) \rightarrow (2, 0)$

Bei einer etwas größeren Feldstärke als der Minimumfeldstärke sind die Frequenzen der Übergänge $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ und $(1, 0) \rightarrow (2, 0)$ gleich. Der dem Schnittpunkt der Linien entsprechende Wert $\lambda = \lambda_s$ ist im Rahmen des Modells des starren Rotators wieder unabhängig von den speziellen Moleküleigenschaften. Die Frequenz im Schnittpunkt hängt nur von der Rotationskonstanten und der Hfs ab. Dipolmoment und Feldstärke brauchen nicht bekannt zu sein. Aus der Bestimmungsgleichung für den Schnittpunkt:

$$\sum_{k=1}^{\infty} [a_{2k}(2, 0) - 2a_{2k}(1, 0) + a_{2k}(0, 0)] \lambda_s^{2k} + 2 = 0$$

erhält man

$$\lambda_s = 3,243966.$$

Die dem Wert $\lambda = \lambda_s$ zugeordnete Übergangsfrequenz läßt sich unter denselben Voraussetzungen in gleicher Weise wie die Minimumfrequenz berechnen. Die Differenz dieses berechneten Modells mit der experimentell bestimmten Frequenz im Schnittpunkt ist wieder durch die Summe aller anderen Beiträge zum Stark-Effekt bei dieser Feldstärke gegeben.

Da die beiden diskutierten Linien im Schnittpunkt keine Extremwerte durchlaufen, ist die Linienbreite feldabhängig. Dies wirkt sich bei dem Übergang $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ wesentlich stärker aus als bei $(1, 0) \rightarrow (2, 0)$, da beim letzteren der Übergang noch in der Nähe der Minimumfrequenz liegt. Die Meßergebnisse sind deshalb in diesem Fall etwas weniger genau.

IV. Versuchsanordnung

1. Apparaturbeschreibung

Die Abb. 3 zeigt eine schematische Skizze der zur Messung der Polarisationseffekte gebauten elektrischen Molekülstrahlresonanzapparatur. Sie ist in ihrer Funktionsweise denen ähnlich, die schon in früheren Arbeiten¹ beschrieben wurden. Jedoch ergeben sich auf Grund der hohen Feldstärke und der zu messenden Rotationsübergänge einige wesentliche Unterschiede.

Diese Apparatur ist aus Cr-Ni-Stahl gebaut und ausheizbar auf etwa 350 °C. Zur Vermeidung von Verunreinigungen des C-Feldes durch Quecksilber- und Öldämpfe werden der Haupt- und der Pufferraum mit Ionengetterpumpen gepumpt. Als Molekülstrahlquelle dient ein Zweikammerofen aus Cr-Ni-Stahl, dessen beiden Kammern getrennt beheizt werden können.

Abweichend von früher beschriebenen Apparaturen wurden hier zur Geschwindigkeitsselektion geeignet dimensionierte Loch- und Zentralblenden an den Vierpolfeldern und vor dem Detektor verwendet. Dieses Blendensystem ergibt nur eine grobe Selektion, so daß neben (1,0)-Molekülen bestimmter Geschwindigkeit auch langsamere (2,0)-Moleküle den Detektor erreichen können. Der jeweilige Anteil dieser beiden Zustände im fokussierten Strahl in Abhängigkeit von der Fokussierungsspannung wird durch adiabatische Inversion an den inhomogenen statischen Gleichfeldern bestimmt, die sich vor und hinter dem C-Feld befinden¹⁰⁻¹².

Das an den Detektorflansch eingelötete Ag-Röhrchen kann beheizt werden und dient zur Oxydation des Detektorheizfadens. Dies ist erforderlich um TIF nachzuweisen. Dazu wird das Röhrchen auf 400–500 °C

erhitzt; es ist bei dieser Temperatur selektiv durchlässig für Sauerstoff. Die eingelassene Menge läßt sich durch Variation des Stromes in der Heizwicklung dosieren. Innerhalb der Apparatur leitet ein kurzes, gebogenes Röhrchen den einströmenden Sauerstoff direkt bis an den Heizfaden.

Die bei diesen Messungen nicht benötigten Kovarglasfenster sind für spätere Messungen in Ramsey-Anordnung und mit Laserstrahlen vorgesehen.

2. Die C-Feldanordnung

Das elektrische Übergangsfeld (C-Feld) wird zwischen zwei mit hoher Präzision plan geschliffenen Quarzplatten ($200 \times 80 \times 20 \text{ mm}^3$) erzeugt, auf deren Innenseiten eine optisch noch durchlässige Goldschicht aufgedampft wurde. Mit Hilfe von Haidingerschen Interferenzringen können die Platten in der Nähe des Strahlweges über eine Länge von etwa 180 mm auf besser als $1/4$ Wellenlänge der Na-D-Linie justiert werden. Der Abstand der Platten beträgt 4 mm, er wird

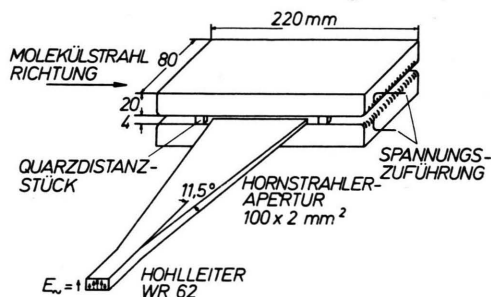


Abb. 4. Übergangsfeld mit Hornstrahler.

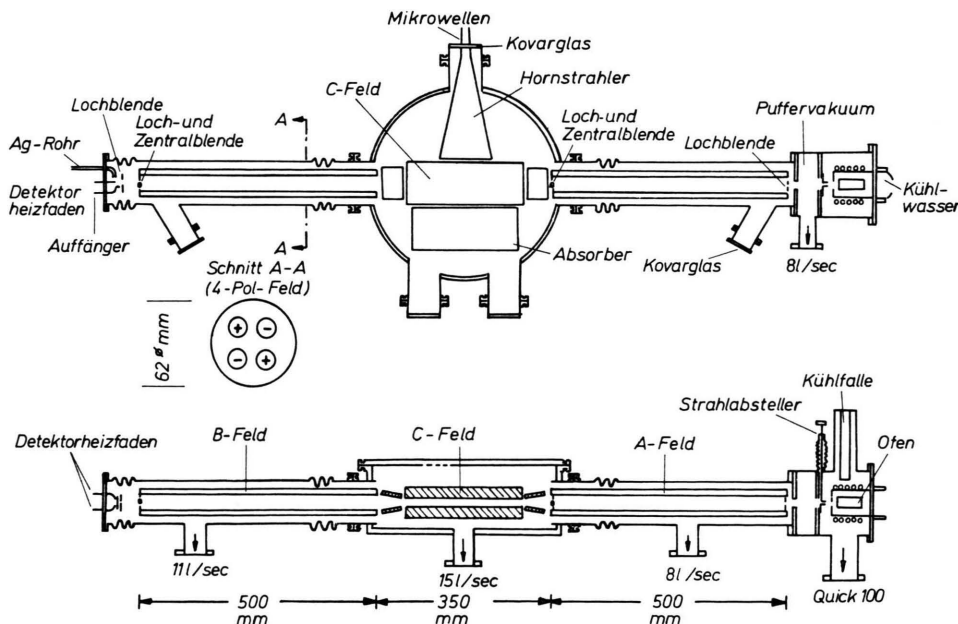


Abb. 3. Schematische Gesamtansicht der elektrischen Molekülstrahl-Resonanz-Apparatur.

durch 4 Distanzstücke festgelegt. Durch die Abrundung an den Schmalseiten der Platten werden Überschläge an den Kontaktstellen vermieden. Abbildung 4 zeigt die Anordnung.

3. Mikrowellenanlage, Frequenzstabilisierung und -vervielfachung

Ein Blockdiagramm der gesamten Mikrowellenanlage zeigt die Abb. 5. Als Mikrowellengenerator wird das Carcinotron des SHF-Senders Type SMC (R h o d e & S c h w a r z) benutzt; die Ausgangsfrequenz kann zwischen 8 und 16 GHz variiert werden. Der SHF-Sender kann mittels eines Misch- und Verzerrerkopfes und eines Synchrotrongerätes mit einem Normalfrequenzgenerator gekoppelt werden.

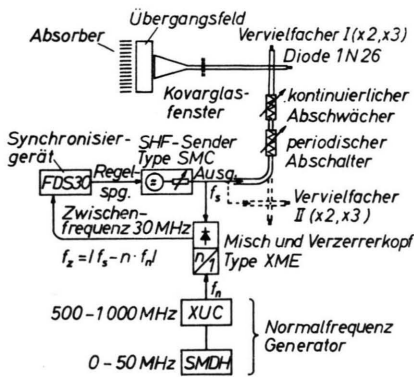


Abb. 5. Mikrowellenanlage und Frequenzstabilisierung.

Vor Beginn und am Ende der Messungen wurden die Normalfrequenzgeneratoren mit der Frequenz eines auf den Sender Rugby geeichten Generators verglichen. Die Abweichung betrug bis zu 1 Hz.

Bei diesen Messungen wurden meistens die 20. und 25. Harmonische benutzt.

Zur Erzeugung der für die Messung erforderlichen Frequenzen von ungefähr 16,7 GHz und 31,5 bis 33,4 GHz für KF, sowie von ungefähr 13,3 GHz und 24,6 bis 26,7 GHz für TIF wurden zwei Mikrowellenvervielfacher benutzt (siehe Abb. 5). Die Übertragung der Mikrowellen im H_{10} -Mode vom Carcinotron zum C-Feld geschieht mit einem Rechteckhohlleiter der Größe WR 62. Zur Anpassung der Hohlleiterwellen an die C-Felddimensionen dient ein Sektorhornstrahler mit Erweiterung in der H-Ebene; die Apertur beträgt in der H-Ebene 100 mm, in der dazu senkrechten Ebene 2 mm.

Es ist wichtig, daß die Hornstrahlerhöhe kleiner ist als der C-Feldplattenabstand von 4 mm, da sonst beim Übergang unkontrollierbare Reflexionsmoden auftreten¹³. Ebenfalls treten Störungen im Mikrowellenmode auf, wenn die Quarzdistanzstücke im Strahlungsfeld des Hornstrahlers stehen. Ähnliche Schwierigkeiten sind in der Arbeit¹⁴ erwähnt. Daher betrug im C-Feld der Abstand der Distanzstücke im Strahlungsbereich mehr als 12 cm.

Zur Verhinderung von Reflexionen an der C-Feldtopfwand befindet sich hinter dem C-Feld ein Mikrowellenabsorber. Er besteht aus angeschrägten Glimmerfolien im Abstand von 9 mm, auf die eine dünne Goldschicht mit einem Flächenwiderstand von ungefähr $300 \Omega/\square$ aufgedampft ist (vgl.¹⁵).

V. Meßergebnisse und ihre Auswertung

1. Rechenprogramme zur Auswertung der gemessenen Spektren

Zur Auswertung wurden Computer-Programme¹⁶ benutzt, welche die Energiematrix des Operators (4) in den Darstellungen des schwachen und starken elektrischen Feldes bis zu einem durch die Speicherkapazität vorgegebenen Maximalwert der Rotationsquantenzahl J aufstellen. Als Basis dienen die Eigenfunktionen des Rotators. Die Untermatrizen mit konstantem M ($M = m_J + m_1 + m_2$ bzw. $M = m_{F_1} + m_2$) werden mit einem vorgegebenen Satz von Molekülkonstanten und der elektrischen Feldstärke nach dem Jacobi-Verfahren diagonalisiert. Die Programme sind so geschrieben, daß bei der Diagonalisierung die Zuordnung zu den Quantenzahlen der Originalmatrix erhalten bleibt. Dadurch können durch Eingabe der Auswahlregeln die Frequenzen der gewünschten Übergänge direkt berechnet werden.

Bei den Rechnungen für hohe Feldstärken ($\lambda \sim 3$) wurde die Energiematrix bis einschließlich $J = 6$ aufgestellt. Die Einbeziehung des Zustandes $J = 6$ brachte bei KF für $\lambda = \lambda_{\min}$ noch $-1,7$ kHz, bei dem Übergang $(J, m_J) = (1, 0) \rightarrow (2, 0)$. Der Einfluß höherer Rotationszustände war kleiner als 5 Hz.

Zur Bestimmung der Dunham-Koeffizienten aus dem experimentell bestimmten Spektrum wurde ein Iterationsverfahren verwendet.

2. Messungen zur Bestimmung der Dunham-Koeffizienten

Bei TIF wurden 7, bei KF 11 unabhängige Linien bei der Feldstärke $E = 0$ V/cm zur Bestimmung der Koeffizienten Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} und Y_{02} gemessen. Die Linienbreiten betrugen bei TIF etwa 6 kHz, bei KF etwa 8 kHz. Die Einbeziehung höherer Dunham-Koeffizienten erwies sich innerhalb der Meßgenauigkeit als nicht notwendig. Die gemessenen Übergangsfrequenzen sind in Tab. 1 a, b zusammengefaßt, und die daraus bestimmten Dunham-Koeffizienten sind in Tab. 2 angegeben. Bei den Linien ist der dreifache statistische Fehler aufgeführt.

Tab. 1. Gemessene Übergangsfrequenzen in kHz bei $E=0$ V/cm (a) für TlF und (b) für KF.

Übergänge					Schwingungszustand			
J	F_1	m_{F_1}	m_2	\rightarrow	J'	F_1'	m_{F_1}'	m_2'
					$v=0$		$v=1$	
							$v=2$	
1	$\frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$		2	$\frac{5}{2}$	$\pm \frac{3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$
1	$\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$		2	$\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
1	$\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$		0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$

(a)

J	F_1	F	\rightarrow	J'	F_1'	F'	$v=0$	$v=1$	$v=2$
1	$\frac{1}{2}$	1		2	$\frac{3}{2}$	2	33 427 016,59 (30)	33 148 699,13 (20)	32 872 052,43 (30)
1	$\frac{1}{2}$	1		2	$\frac{1}{2}$	1	33 428 997,28 (30)	33 150 656,43 (30)	32 873 985,15 (50)
1	$\frac{1}{2}$	1		2	$\frac{1}{2}$	0	33 428 977,38 (60)	33 150 636,61 (30)	—
1	$\frac{1}{2}$	1		0	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	16 716 649,53 (20)	16 577 455,87 (20)	16 439 096,28 (30)

(b)

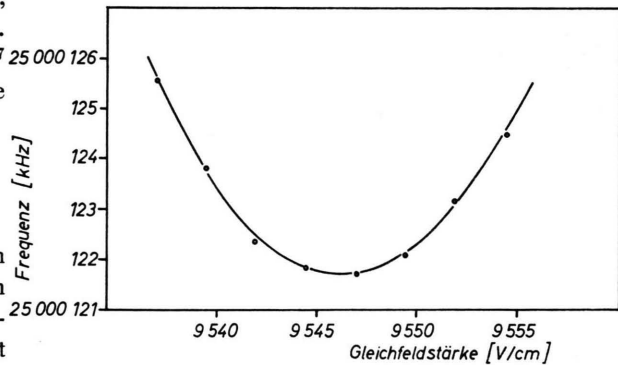
Bei KF war die Verwendung zweier Frequenzvervielfacher notwendig. Es zeigte sich, daß die zwei Vervielfacher in dem gemeinsamen Frequenzbereich nicht erklärbare Liniendifferenzen von maximal 400 Hz ergaben. Ein entsprechender systematischer Fehler ist bei KF dem dreifachen statistischen Fehler zu addieren. Die Abweichung der hiermit berechneten Dunham-Koeffizienten ist von der Größe des einfachen mittleren Fehlers. Daher sind in Tab. 2 für die Dunham-Koeffizienten von TlF der einfache, für KF der dreifache mittlere Fehler angegeben. Zum Vergleich sind die von RITCHIE und LEW¹⁷ bzw. VEAZEY und GORDY¹⁸ gefundenen Ergebnisse mit aufgeführt.

3. Meßergebnisse im Minimum der Frequenz des Überganges $(J, m_J) = (1, 0) \rightarrow (2, 0)$

Zur Ausmessung des Minimums wurden 8 Linien in Abständen von etwa 2,5 V/cm symmetrisch zum Minimum gemessen. An die Linienmitten als Funktion der Feldstärke wurde eine Parabel angefitet und ihr Minimalwert bestimmt. Abbildung 6 zeigt einen solchen Meßdurchgang für TlF im Zustand

$v=0$. Für jeden Schwingungszustand wurden etwa 8 Durchgänge gemessen. Die Linienbreite entspricht mit 4 kHz bei TlF der natürlichen Linienbreite.

In den Tab. 3 und 4 sind für beide Moleküle die nach dieser Methode gemessenen Frequenzen zusammengestellt, angegeben ist der dreifache statistische Fehler. Bei KF überlagert sich dem dreifachen statistischen Fehler ein additiver systematischer Fehler von 2,6 kHz. Er ist auf die auch hier aufgetretenen

Abb. 6. Frequenzminimum des Rotationsübergangs $(1, 0) \rightarrow (2, 0)$ im Schwingungszustand $v=0$ für TlF.Tab. 2. Dunham-Koeffizienten in kHz für TlF und KF, berechnet aus den Messungen bei $E=0$ V/cm.

TlF		KF	
Diese Arbeit	RITCHIE u. LEW ¹⁷	Diese Arbeit	VEAZEY u. GORDY ¹⁸
$B_e \sim Y_{01} = 6\,689\,873,6 \pm 0,2$	$6\,689\,874 \pm 2$	$8\,392\,312,5 \pm 0,8$	$8\,392\,313 \pm 5$
$-a_e \sim Y_{11} = -45\,084,3 \pm 0,3$	$-45\,085 \pm 4$	$-70\,002,7 \pm 0,8$	$-69\,999 \pm 8$
$\gamma_e \sim Y_{21} = 94,2 \pm 0,1$	95 ± 2	$208,74 \pm 0,30$	207 ± 2
$-D_e \sim Y_{02} = -5,84 \pm 0,02$	$-5,906$ (berechnet)	$-14,425 \pm 0,090$	$-14,493 \pm 0,016$

Differenzen bei der Verwendung verschiedener Frequenzvervielfacher zurückzuführen. Bei TIF tritt die Minimumfrequenz für $v=0$ bei etwa 9546 V/cm auf; sie beträgt 25 000 121,68 (14) kHz. Mit aufgeführt in den Tab. 3 und 4 sind die mit dem Hamilton-Operator (4) für $\alpha=0$ berechneten Frequenzen im Minimum. Angegeben ist der mit den eingesetzten Molekülkonstanten verbundene dreifache statistische Fehler. Die Differenz zwischen den gemessenen und gerechneten Frequenzen ist der Anteil der im Hamilton-Operator (1) nicht berücksichtigten Beiträge zum Stark-Effekt.

4. Meßergebnisse im Schnittpunkt der Übergänge $(1,0) \rightarrow (2,0)$ und $(1,0) \rightarrow (0,0)$

Die Bestimmung der Frequenz des Schnittpunktes der beiden Linien wurde in den Minimummessungen

entsprechender Weise durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tab. 5 und 6 zusammengefaßt. Die durch Feldinhomogenitäten bedingte Breite der Linie $(1,0) \rightarrow (0,0)$ beträgt etwa 250 kHz. Der relativ kleine Fehler der Schnittpunktfrequenz ist dadurch zu erklären, daß der Übergang $(1,0) \rightarrow (2,0)$ hier wegen der Nähe der Minimumfeldstärke eine geringe Feldabhängigkeit hat.

VI. Diskussion der Meßergebnisse

Die Differenzen zwischen gemessenen und gerechneten Frequenzen im Minimum einer Linie bzw. im Schnittpunkt zweier Linien ermöglichen, den Stark-Effekt des starren polaren Rotators einerseits und die Summe aller anderen Beiträge getrennt zu bestimmen. Bei KF stimmen gerechnete und gemessene

Tab. 3. Für TIF im Minimum des Rotationsübergangs $J=1 \rightarrow 2$ gemessene und ohne Polarisierungseffekte gerechnete Frequenzen und auf die Polarisierungseffekte zurückzuführende Frequenzdifferenzen.

Zur Linie beitragende Übergänge		$J \ m_J \ m_1 \ m_2 \rightarrow J' \ m_{J'}' \ m_1' \ m_2' $			
		1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Schwingungszustand	Minimumfeldstärke [V/cm]	gemessene Frequenz [kHz]		gerechnete Frequenz [kHz]	
$v=0$	9546,4	25 000 121,68 (14)		25 000 151,96 (120)	
$v=1$	9 329,8	24 831 779,13 (15)		24 831 807,83 (225)	
$v=2$	9 119,8	24 664 141,43 (28)		24 664 170,44 (400)	
				Frequenzdifferenz [kHz]	
				30,28 (130)	
				28,70 (240)	
				29,01 (430)	

Tab. 4. Für KF im Minimum des Rotationsübergangs $J=1 \rightarrow 2$ gemessene und ohne Polarisierungseffekte gerechnete Frequenzen.

Zur Linie beitragende Übergänge				Linie	$J \ m_J$	$ m_1 $	$ m_2 \rightarrow J' \ m_{J'}$	$ m_1' $	$ m_2' $
				α	1 0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2 0	$\frac{1}{2}$
				β	1 0	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	2 0	$\frac{3}{2}$
Schwingungs- zustand	Linie	Minimum- feldstärke [V/cm]	Mikrowellen- vervielfacher	gemessene Frequenz			gerechnete Frequenz		
				[kHz]			[kHz]		
$v=0$	α	5887,8	I	31 337 242,79 (20)			31 337 243,53 (130)		
			II	31 337 245,43 (50)					
	β	5888,6	I	31 336 460,12 (20)			31 336 460,74 (130)		
			II	31 336 462,76 (50)					
$v=1$	α	5792,4	I	31 076 316,78 (40)			31 076 317,76 (250)		
	β	5793,2	I	31 075 543,39 (30)			31 075 544,46 (250)		

Tab. 5. Für TIF im Schwingungszustand $v=0$ gemessene und ohne Polarisierungseffekte gerechnete Übergangsfrequenzen im Schnittpunkt und die auf die Polarisierungseffekte zurückzuführende Frequenzdifferenz.

Den Schnittpunkt bestimmende Übergänge		$J \ m_J \ m_1 \ m_2 \rightarrow J' \ m_{J'}' \ m_1' \ m_2' $			
		1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
		1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
		Schnittpunktfrequenz [kHz]		Frequenzdifferenz [kHz]	
		gemessen		berechnete Schnittpunktfeldstärke [V/cm]	
		25 016 710,68 (44)		39,96 (154)	
		25 016 750,64 (110)		10 160,6	

Tab. 6. Für KF im Schwingungszustand $v=0$ gemessene und ohne Polarisierungseffekte gerechnete Frequenzen in den Schnittpunkten.

Linie	J	m_J	$ m_1 $	$ m_2 $	$\rightarrow J'$	$m_{J'}$	$ m_1' $	$ m_2' $
α	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\rightarrow 2$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
β	1	0	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\rightarrow 2$	0	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
γ	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\rightarrow 0$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
δ	1	0	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\rightarrow 0$	0	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$

Schnittpunkt	Schnittpunktsfrequenz [kHz]		berechnete Schnittpunktsfeldstärke [V/cm]
	gemessen *	gerechnet	
(α, δ)	31 358 096,2 \pm 1,2	31 358 094,73 (150)	6 267,10
(α, γ)	31 358 111,6 \pm 0,9	31 358 110,90 (150)	6 267,26
(β, δ)	31 357 200,8 \pm 1,3	31 357 199,26 (150)	6 266,82
(β, γ)	31 357 216,3 \pm 1,2	31 357 215,27 (150)	6 266,98

* gemessen mit Vervielfacher I.

sene Frequenzen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der Stark-Effekt des starren Rotators ist also bei diesen Feldstärken um mindestens sechs Größenordnungen größer als die Summe aller anderen Beiträge. Bei TIF liegen die Differenzen hingegen deutlich außerhalb der Fehlergrenzen. Dies dürfte vor allem auf die größere Zahl der Elektronen zurückzuführen sein.

Die mit einer EMRA gemessenen elektrischen Dipolmomente werden gewöhnlich aus Hfs-Übergängen im Zustand $J=1$ bestimmt. Die in den Arbeiten angegebenen Fehler sind vor allem durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung der elektrischen Feldstärke bedingt. Sie sind von der relativen Größenordnung einige 10^{-5} . Die Messungen werden bei Feldstärken zwischen 250 V/cm und 700 V/cm durchgeführt, denen bei TIF Frequenzen bis zu etwa 50 MHz entsprechen. Auf Grund der obigen Meßergebnisse läßt sich abschätzen, daß bei TIF beim Übergang $\Delta m_J = \pm 1$, $\Delta J = 0$ der Beitrag aller anderen Polarisierungseffekte rund 500 Hz, der relative Beitrag also 10^{-5} beträgt. Bei KF ist er um eine Größenordnung kleiner. Damit ist gezeigt, daß bei der

Messung des Dipolmomentes μ^a polarer Moleküle innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen die Vernachlässigung der anderen Beiträge zum Stark-Effekt gerechtfertigt ist.

Zur getrennten Bestimmung der einzelnen Stark-Effekt-Beträge bzw. der vier Größen μ^a , μ_e , μ_1 und $(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})$ sind im Prinzip vier Messungen notwendig. Da bei jeder Messung die Feldstärke eingeht, muß auch diese bekannt sein. Berücksichtigt man, daß $\mu^a \sim \mu_e$ ist, kommt man mit drei Messungen aus. Die Bestimmung der Minimumfrequenz entspricht (bei bekannter Rotationskonstante) zwei Messungen. Die Schnittpunktsfrequenz liefert eine nahezu linear abhängige Information. Über eine getrennte Bestimmung der einzelnen Beiträge zum Stark-Effekt unter Ausnutzung weiterer Minima wird später berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. W. PAUL danken wir herzlich für anregende Diskussionen zu dieser Arbeit. — Dem Institut für Instrumentelle Mathematik sind wir für die Überlassung von Rechenzeit auf der IBM 7090 zu Dank verpflichtet. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung von Geräten.

Tab. 7. Die zur Auswertung benutzten Konstanten der Hfs.

Molekül	Schwingungszustand	TIF ²			KF ^{8, 9}		
		$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=0$	$v=1$	$v=2$
μ_{el}	[deb]	4,2282 (8)	1,01633 (4)	1,01612 (7)	8,592 60 (80)	8,661 51 (80)	8,730 93 (80)
			$\mu_{el}(0)$	$\mu_{el}(1)$			
$e q Q/h$	[kHz]	—	—	—	—7 933,87 (80)	—7 837,73 (90)	—7 742,80 (90)
c_1/h	[kHz]	126,03 (12)	124,99 (7)	123,89 (39)	0,35 (8)		
c_2/h	[kHz]	17,89 (15)	17,87 (7)	17,39 (39)	10,69 (7)	10,55 (10)	
d_s/h	[kHz]	—13,30 (72)	0,978 (36)	0,986 (48)	0,06 (20)		
			$d_s(0)$	$d_s(0)$			
d_τ/h	[kHz]	3,50 (15)	3,52 (8)	3,62 (65)	0,42 (6)		

- ¹ G. GRÄFF, R. SCHÖNWASSER u. M. TONUTTI, Z. Phys. **199**, 157 [1967]; dort weitere Literaturangaben.
- ² R. v. BOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z. Phys. **179**, 285 [1964].
- ³ CH. SCHLIER, Fortschr. Physik **9**, 455 [1961].
- ⁴ CH. SCHLIER, Z. Physik **154**, 460 [1961].
- ⁵ L. WHARTON u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **39**, 1881 [1963].
- *** Vektoren und Tensoren sind fett gedruckt.
- ⁶ J. L. DUNHAM, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].
- ⁷ G. GRÄFF u. G. WERTH, Z. Phys. **183**, 223 [1965].
- ⁸ R. VAN WACHEM u. A. DYMANUS, J. Chem. Phys. **46**, 3749 [1967].
- ⁹ R. VAN WACHEM, F. H. DE LEEUW u. A. DYMANUS, J. Chem. Phys. **47**, 2256 [1967].
- ¹⁰ G. GRÄFF, Z. Phys. **191**, 70 [1966].
- ¹¹ W. FLEGEL, Diplomarbeit, Universität Bonn (unveröffentlicht).
- ¹² B. MÖNTER, Diplomarbeit, Universität Bonn (unveröffentlicht).
- ¹³ S. A. MARSHALL u. J. WEBER, Rev. Sci. Instrum. **28**, 134 [1957].
- ¹⁴ R. G. STRAUCH, R. E. CUPP, V. E. DERR u. J. J. GALLACHER, Proc. IEEE **54**, 506 [1966].
- ¹⁵ E. MEYER u. H. SEVERIN, Z. Angew. Phys. **8**, 105 [1956].
- ¹⁶ Die Rechenprogramme wurden von R. SCHÖNWASSER und C. HOLLOWELL entwickelt und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Eine genaue Beschreibung findet sich in J. HEITBAUM u. R. SCHÖNWASSER, Z. Naturforsch. **27 a**, 92 [1972].
- ¹⁷ R. K. RITCHIE u. H. LEW, Can. J. Phys. **43**, 1701 [1965].
- ¹⁸ S. E. VEAZEY u. W. GORDY, Phys. Rev. **138 A**, 1303 [1965].

Die Polarisation der σ -Bindungen im Azulen

Ein Vergleich der Ergebnisse von IR-Intensitätsmessungen der CH-Valenzschwingungen und CNDO/2-Rechnung

H. H. SEYDEWITZ * und E. D. SCHMID

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **27 a**, 110—128 [1972]; eingegangen am 27. September 1971)

On the basis of a simple MO-approach a model to interpret the IR-absorption intensity of the aromatic CH-stretching vibration is developed. Accordingly the gradient of the CH-bond moment is a linear function of the ionicity of the CH-bond.

Eight azulenes, which were deuterated at various specified positions, were synthesized and out of their IR-spectra the gradients of the CH-bond moment at all positions of azulene could be determined. From these experimental data it is concluded, that in relation to benzene the electrons of the CH-bonds in azulene are displaced towards the C-atom at positions with high and towards the H-atom at positions with low π -electron density.

Such a polarisation of the CH-bonds in azulene is confirmed, although only qualitatively, by the ionicities of the CH-bonds calculated by the CNDO/2-method and is also in accordance with other experimental observations such as bond lengths and angles, $C^{13}H$ -coupling constants, and the frequencies of the CH-stretching vibrations.

It is demonstrated that experiment and calculation fail to correlate quantitatively due to inadequacies inherent in the CNDO/2-method.

Einleitung

In früheren Arbeiten^{1a-e} über die Infrarot-Absorptionsintensität der aromatischen CH-Valenzschwingung (im folgenden kurz CH-Intensität genannt) konnten wir zeigen, daß man mit dieser Observablen eine Art molekularer Sonde in der Hand hat, die Aufschluß über relative Veränderungen im σ -Elektronensystem aromatischer Verbindungen gibt.

Diese Aussage ergab sich aus der Interpretation der CH-Intensitäten von mehr als 100 verschiedenartig substituierten Benzol- und Pyridinderivaten

sowie einer Reihe höher kondensierter benzoider Aromaten unter Zugrundelegung einfacher klassischer Modellvorstellungen.

Ziel dieser Arbeit soll es zunächst sein, unsere bisherige Interpretation der CH-Intensität im Rahmen der MO-Theorie neu zu formulieren und auf das Azulen als Vertreter einer bisher von uns noch nicht untersuchten Verbindungsklasse, der nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe, anzuwenden.

Die erste Frage, die wir zu beantworten versuchen wollen, lautet demnach: Was sagt uns die CH-Intensität über die σ -Elektronenverteilung im Azulen?

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. E. D. SCHMID, Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Hebelstraße 38.

* Auszug aus der Dissertation von H. H. S.