

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 45 (1972)
Heft: 4

Artikel: Hyperfeinstruktur des Elektronenspinresonanzspektrums von molekularem Sauerstoff in der Gasphase
Autor: Gerber, P.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-114405>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 16.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Hyperfeinstruktur des Elektronenspinresonanzspektrums von molekularem Sauerstoff in der Gasphase

von **P. Gerber**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(17. I. 72)

Summary. The hyperfine structure of the ESR-spectrum of gaseous $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ could be described using as a basis the eigenstates of the Hamiltonian for molecular rotation and electron spin in an external magnetic field. The following hyperfine coupling-operator was treated as the perturbation.

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = b(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}) + c\hat{S}_z\hat{I}_z + \frac{e^2Qq}{4I(2I-1)}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + f(\hat{\mathbf{K}} \cdot \hat{\mathbf{I}}).$$

The perturbation calculation was carried out to second and, in part, to third order. We obtained the following values for the hyperfine coupling constants.

$$b = (-101.441 \pm 0.010) \text{ MHz}$$

$$c = (140.123 \pm 0.036) \text{ MHz}$$

$$e^2Qq = (-8.42 \pm 0.18) \text{ MHz}$$

$$f = (-55 \pm 15) \text{ kHz}$$

The values of the magnetic hyperfine coupling constants b and c are compatible with the less accurate data determined from microwave spectra by Miller and Townes. The values of e^2Qq and f were previously unreported. The coupling constants were interpreted by simple MO-models, making use of approximations introduced by Miller, Townes, Dailey and Kotani. Some refinements to these approximations were made, based on the results of Kelly's calculations on the oxygen atom.

1. Einleitung

Die Rotationszustände des Sauerstoffmoleküls, das einen Triplettgrundzustand besitzt, haben aus vielfältigen Gründen besonderes Interesse gefunden. Einerseits verursachen sie in der Atmosphäre Absorptionsbanden für Mikrowellen im Millimeter- und Submillimetergebiet, was für Radar und Nachrichtenübertragung von grosser Bedeutung ist. Andererseits sind sie aus wissenschaftlicher Sicht ein interessantes Objekt, weil sie sich wegen der Kopplung des Elektronenspins an das Molekülgerüst sehr charakteristisch von den Rotationszuständen von linearen Molekülen im Singulett- oder im Dublettzustand unterscheiden.

Durch das magnetische Moment der Elektronen werden die Mikrowellenübergänge des symmetrischen Moleküls erlaubt für magnetische Dipolstrahlung. Die Struktur der Rotationszustände wurde einerseits durch Beobachtung des Mikrowellenspektrums im 60-GHz- und 130-GHz-Gebiet vor allem durch Burkhalter et al. [1] und Mizushima et al. [2, 4] studiert. Tinkham und Strandberg [3] fassten die Messwerte und bisherigen Interpretationen in einer recht vollständigen Theorie zusammen. In der eben erwähnten Arbeit sowie im Buch von Townes und Schawlow [8] finden sich die

Zitate der früheren Arbeiten, die für die vorliegende Untersuchung nicht direkt benötigt wurden. Die Theorie von Tinkham wurde durch wiederholte Messungen von West und Mizushima [5] sowie durch Beobachtung neuer Übergänge im 450-GHz-Bereich durch McKnight und Gordy [7] und durch eine erneute Analyse der Messungen durch Tischer [6] bestätigt und verfeinert.

Andererseits eignen sich die Rotationszustände wegen ihrer Verkopplung mit den Elektronenspinzuständen, die zu einem linearen Zeemaneffekt führt, für das Studium mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie. In den Arbeiten von Beringer und Castle [13] gelang durch Intensitätsmessungen bei 300 K und 85 K die Zuordnung der wichtigsten Resonanzen des linienreichen ESR-Spektrums im X-Band zu den Quantenzahlen K der Molekülrotation. Präzisere Messungen im 10-GHz- und 3-GHz-Bereich ermöglichten es Tinkham und Strandberg [10] den Zeemaneffekt der Rotationszustände und damit das komplexe ESR-Spektrum zu erklären. Nach molekularstrahl-spektroskopischen Untersuchungen von Hendry und Kusch [11] fanden Bowers, Kamper und Lustig [12] aus eigenen präzisen ESR-Messungen für die Parameter der Zeemanwechselwirkung Werte, die von Tischer [6] durch Beobachtung des 8-mm-ESR-Spektrums von anderen Übergängen ($\Delta J = 1$) verifiziert werden konnten.

Die Hyperfeinstruktur in diesem Molekül lässt sich nur am Kern ^{17}O studieren, dem einzigen stabilen Sauerstoffisotop mit nicht verschwindendem magnetischem Dipol- und elektrischem Quadrupolmoment. Miller und Townes [15] beobachteten das 60-GHz-Mikrowellenspektrum des Moleküls $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$. Es gelang ihnen, die gefundenen Übergänge durch eine magnetische Dipolkopplung zwischen Elektronenspin und Kernspin und durch eine Fermi-Kontaktkopplung zu deuten. Die kleineren Hyperfeinwechselwirkungen wie elektrische Quadrupolkopplung und Kernspinrotationsskopplung liessen sich bei der erreichten Messgenauigkeit nicht bestimmen.

Zur Ermittlung der Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten sollte sich die X-Band-ESR-Spektroskopie besonders eignen, weil bei gleicher relativer Messgenauigkeit wegen der tieferen Übergangsfrequenz noch kleinere Kopplungen beobachtbar sein sollten. Allerdings ist zu erwarten, dass bei der komplexen Struktur des Spektrums die Deutung der Hyperfeinstruktur recht aufwendige numerische Rechnungen erfordert, die ohne die Hilfe von modernen Rechenmaschinen kaum mehr zu bewältigen sind.

Die Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstante von O_2 ist aus zwei Gründen besonders lohnend. Erstens sind, wohl wegen des seltenen natürlichen Vorkommens des Isotops ^{17}O , nur für sehr wenige Moleküle in der Gasphase die Kopplungskonstanten des Sauerstoffs bekannt, nämlich für OCS [19], CO [18], H_2O [20] und H_2CO [17]. Andererseits ist das Sauerstoffmolekül wegen seines Triplettgrundzustandes von besonderem Interesse für die Quantenchemie, deren Näherungsmethoden für Open-shell-Systeme bisher nicht so weit entwickelt wurden wie für die viel häufigeren Closed-shell-Singulettgrundzustände.

Die Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten enthalten Erwartungswerte der Elektronenzustandsfunktion von Operatoren der Form $f(\vartheta)/r^3$, wo $f(\vartheta)$ eine Winkel-funktion und r den Elektronkernabstand bedeuten. Die Erwartungswerte sind teils über sämtliche Elektronen zu nehmen (Quadrupolkopplung), teils nur über die ungepaarten (magnetische Dipolkopplung). Ausserdem enthält die Fermi-Kontaktkopplung die Spindichte am Kernort als wesentlichen Faktor. Diese Eigenschaften der Elektronenzustandsfunktionen werden in zunehmendem Masse als Testgrössen für berechnete Wellenfunktionen benützt. Dabei ist der Quadrupolkopplung ein besonderes Interesse gewidmet worden [27], weil sie für Singulettgrundzustände, die bei den meisten Molekülen auftreten, nicht verschwindet. Die Interpretation dieser Konstante wurde

einerseits oft auf halb empirischem Weg unter Zuhilfenahme von gemessenen Atomkopplungskonstanten nach einem Vorschlag von Townes und Dailey [26] durchgeführt, andererseits aber auch durch strenge Berechnung des Erwartungswertes des elektrischen Feldgradienten am Kernort aus mit «ab initio»-Methoden berechneten Wellenfunktionen [27]. Wegen des Faktors r^{-3} ist dieser Erwartungswert stark von einer korrekten Beschreibung der Wellenfunktion in der nächsten Umgebung des betrachteten Kernes abhängig. Die Quantenchemie legt jedoch vor allem Wert auf eine korrekte Beschreibung der Bindungen, die zur Hauptsache durch die kernfernen Teile der Elektronenwellenfunktionen bestimmt werden. Deshalb führen die einfachen Interpretationen der Quadrupolkopplungskonstanten nach Townes und Dailey oft zu besseren Erfolgen als selbst sehr aufwendige Molekülrechnungen.

Aus diesen Gründen haben wir es unternommen, die Hyperfeinkopplungskonstanten des Sauerstoff-17 im O_2 -Molekül aus Elektronenspinresonanzmessungen zu bestimmen.

2. Theorie des Spektrums

2.1 Rotationsniveaux von O_2 [1–7]

In der Born-Oppenheimer-Näherung hat das O_2 -Molekül im elektronischen Grundzustand einen Vibrations- und zwei Rotationsfreiheitsgrade sowie einen Spinfreiheitsgrad dreifacher Multiplizität. Als Koordinate für die Vibration werde die Grösse $\xi = (R - R_e)/R_e$ gewählt (R = momentaner Kernabstand, R_e = Gleichgewichtskernabstand). Der Hamiltonoperator für diese Freiheitsgrade ist der folgende:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{v,r} &= \hat{\mathcal{H}}_v(\xi) + \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} \\ \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} &= B(\xi)\hat{\mathbf{K}}^2 + 3/2 \cdot \lambda(\xi)\{3(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\} + \mu(\hat{\mathbf{K}}, \hat{\mathbf{S}}) \\ &= \sum_{i=1}^3 c_i(\xi) \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}^i\end{aligned}\tag{1}$$

$\hbar\hat{\mathbf{K}}$ = Drehimpulsoperator für die Molekülrotation

$\hbar\hat{\mathbf{S}}$ = Operator des Gesamtelektronenspins

$\hat{\mathbf{A}}$ = Operator des Einheitsvektors in Molekülachsenrichtung

\hbar = Plancksches Wirkungsquantum/ 2π

$\hat{\mathcal{H}}_v(\xi)$ enthält die kinetische und potentielle Energie der Molekülschwingung.

$B(\xi)\hat{\mathbf{K}}^2$ ist die Energie der Molekülrotation. Die Rotationskonstante $B(\xi)$ hängt von der Vibrationskoordinate ξ ab: $B(\xi) = B_e(1 - 2\xi + 3\xi^2 + \dots)$, (B_e = Gleichgewichtsrotationskonstante).

$3/2 \cdot \lambda(\xi)\{3(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\}$ beschreibt im wesentlichen die Spin-Spin-Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen, enthält aber auch Beiträge, die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung erzeugt werden. Die ξ -Abhängigkeit von λ wird in Form einer Potenzreihe angesetzt: $\lambda(\xi) = \lambda_e + \lambda_1\xi + \lambda_2\xi^2 + \dots$

$\mu(\hat{\mathbf{K}}, \hat{\mathbf{S}})$ beschreibt eine Spinrotationskopplung, verursacht hauptsächlich durch Spin-Bahn- und Bahn-Rotationskopplung. Die ξ -Abhängigkeit des Parameters μ ist so gering, dass wir auf ihre Berücksichtigung verzichten können, da wir keine Absolutmessungen durchführen, sondern lediglich verschiedene Hyperfeinstrukturlinien des gleichen Elektronenspinübergangs miteinander vergleichen.

Zur Berechnung der Rotationsenergien befreit man sich zuerst von der Vibrationskoordinate durch Bilden eines effektiven Spinrotationshamiltonoperators. Wir

betrachten $\hat{\mathcal{H}}_v$ als Hauptenergie und $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}$ als Störoperator. Die Eigenzustände von $\hat{\mathcal{H}}_v$ seien $|v\rangle$. Der Störoperator hat dann im Raum der Spinrotationszustände für den Vibrationszustand $|v\rangle$ in erster Ordnung die Form:

$$\hat{\mathcal{H}}^1(v) = \sum_{i=1}^3 \langle v|c_i(\xi)|v\rangle \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}^i$$

Die Beiträge zweiter Ordnung werden:

$$\hat{\mathcal{H}}^2(v) = \sum_{i,j=1}^3 \sum_{v' \neq v} \langle v|c_i(\xi)|v'\rangle \langle v'|c_j(\xi)|v\rangle / (E_v^0 - E_{v'}^0) \cdot \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}^i \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}^j$$

Für unsere spezielle Form (1) führt das zu:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(v) &= \hat{\mathcal{H}}^1(v) + \hat{\mathcal{H}}^2(v) \\ &= B_v \hat{\mathbf{K}}^2 + (\Lambda_v - \eta_v) \{3(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\} + \mu(\hat{\mathbf{K}}, \hat{\mathbf{S}}) + \chi_v \hat{\mathbf{K}}^4 \\ &\quad + \sigma_v [\hat{\mathbf{K}}^2 \{3(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\} + \{3(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\} \hat{\mathbf{K}}^2], \end{aligned} \quad (2)$$

wobei die Koeffizienten die folgende Bedeutung haben:

$$\begin{aligned} B_v &= \langle v|B(\xi)|v\rangle \\ \Lambda_v &= \langle v|3/2 \cdot \lambda(\xi)|v\rangle \\ \chi_v &= \sum_{v' \neq v} \langle v|B(\xi)|v'\rangle \langle v'|B(\xi)|v\rangle / (E_v^0 - E_{v'}^0) \\ \eta_v &= \sum_{v' \neq v} \langle v|3/2 \cdot \lambda(\xi)|v'\rangle \langle v'|3/2 \cdot \lambda(\xi)|v\rangle / (E_v^0 - E_{v'}^0) \\ \sigma_v &= \sum_{v' \neq v} \langle v|3/2 \cdot \lambda(\xi)|v'\rangle \langle v'|B(\xi)|v\rangle / (E_v^0 - E_{v'}^0) \end{aligned} \quad (3)$$

Ein zum letzten Term von (2) analoger, in Form eines Kommutators, verschwindet, weil der Imaginärteil von σ_v verschwindet. Im Raum der drei Zustände eines Triplets ($S=1$) sind die Operatoren $\{3(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\}^2$ und $[2 - \{3(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\}]$ äquivalent, was sich durch direktes Berechnen der Matrixelemente leicht zeigen lässt. Deshalb müssen die Parameter Λ_v und η_v nicht einzeln bekannt sein, sondern nur in der Kombination $\Lambda_v - \eta_v$. Der konstante Term $2\eta_v$ wurde in (2) weggelassen, was einer Änderung des Nullpunkts der Energieskala entspricht. (Die hier gewählten Parameter vergleichen sich mit denjenigen von Tinkham und Strandberg [3] durch folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} B_v &= B_v, \quad \mu = \mu, \quad \sigma_v = 4/3 \cdot \epsilon^2 \lambda_1, \quad \chi_v = -4B\epsilon^2, \\ \Lambda_v - \eta_v &= 3/2 \cdot \lambda_v + 4/9 \cdot \lambda_1^2 \epsilon^2 / B. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Eigenzustände des effektiven Spinrotationshamiltonoperators $\hat{\mathcal{H}}(v)$ sind Eigenzustände des Gesamtdrehimpulses $\hat{\mathbf{J}}^2$ ($\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{K}}$). Als Basis im Zustandsraum bieten sich die Zustände $|J, K, M\rangle$ an, die dem Hundschen Kopplungsfall (b) entsprechen [8], und die Eigenzustände gut annähern. (K = Quantenzahl des Molekülrotationsdrehimpulses, J = Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses, M = magnetische Quantenzahl zu J .) Da das Problem volle Rotationssymmetrie besitzt (Erhaltung von

$\hat{\mathbf{J}}$), können nur Zustände mit gleichem J und M miteinander gemischt werden. In einem Basiszustand mit Quantenzahl K kann J nur die drei Werte $K-1$, K , $K+1$ annehmen, die ersten beiden jedoch nur für $K \neq 0$. Ausserdem mischen sich aus Paritätsgründen nur gerade oder nur ungerade K -Zustände untereinander. Deshalb reduziert sich das Eigenwertproblem auf ein zweidimensionales mit den Zuständen $|J, K=J-1, M\rangle$ und $|J, K=J+1, M\rangle$, während die Zustände $|J, K=J, M\rangle$ schon Eigenzustände sind. Im $^3\Sigma^-$ -Grundzustand der Elektronen können die Isotopenzusammensetzungen $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ nur in ungeraden K -Zuständen vorkommen, weil die Gesamtwellenfunktion symmetrisch sein muss gegenüber dem Vertauschen der Kerne [9]. Für die übrigen Isotopenkombinationen sind sämtliche K -Werte erlaubt.

2.2 Zeemaneffekt [6, 10–12]

Die Wechselwirkung des O_2 -Moleküls mit einem statischen äusseren Magnetfeld besteht zur Hauptsache aus der Energie des magnetischen Spindipols der Elektronen im Magnetfeld:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{magn}} = -g_S^e \mu_B (\mathbf{H}, \hat{\mathbf{S}})$$

g_S^e = g -Faktor des Elektronenspins

μ_B = Bohrsches Magneton

\mathbf{H} = externes Magnetfeld

Dazu kommen drei Korrekturterme:

1. Anisotropie des g -Faktors, verursacht durch Spin-Bahn-Wechselwirkung:

$$\Delta \hat{\mathcal{H}}_{\text{magn}}^1 = -g_L^e \mu_B (\{\hat{\mathbf{S}} - (\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})\hat{\mathbf{A}}\}, \mathbf{H}).$$

g_L^e berücksichtigt die Beimischung von Elektronenzuständen mit nichtverschwindendem Bahnmoment [10].

2. Energie des magnetischen Momentes der Molekülrotation im Magnetfeld [10]:

$$\Delta \hat{\mathcal{H}}_{\text{magn}}^2 = -g_R \mu_B (\mathbf{H}, \hat{\mathbf{K}}).$$

3. Der g -Faktor im Hauptbeitrag, g_S^e , kann, verursacht durch relativistische und diamagnetische Effekte, vom Wert des freien Elektrons abweichen [11, 12].

Zusammen mit $\hat{\mathbf{K}} = \hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{S}}$ und mit einem Magnetfeld \mathbf{H} parallel zur raumfesten w -Achse ergibt sich für den totalen Zeemanhamiltonoperator der Ausdruck:

$$\hat{\mathcal{H}}_z = \mu_B \{ -(g_S^e + g_L^e - g_R^e) \hat{\mathbf{S}}_w + g_L^e (\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{\mathbf{A}}_w - g_R \hat{\mathbf{J}}_w \} H. \quad (5)$$

g_R ist der einzige g -Faktor, der sich mit der Isotopenzusammensetzung ein wenig ändert. In Tabelle 1 sind die folgenden Parameterkombinationen eingetragen:

$$g_1 = -g_S^e - g_L^e, \quad g_2 = -g_L^e, \quad g_3 = -g_R. \quad (6)$$

2.3 Elektronenspinresonanzübergänge [6, 10, 12, 13]

Zur Berechnung der Energielagen der Spin-Rotations-Zustände im Magnetfeld H muss der gesamte Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}(v) + \hat{\mathcal{H}}_z$ (2), (5) diagonalisiert werden. Unter dem Einfluss des Magnetfeldes mischen nun auch Zustände mit verschiedenem J , während aus Symmetriegründen (C_∞) M eine gute Quantenzahl bleibt. Der Gesamtdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}}$ ist also im Gegensatz zum feldfreien Fall keine Erhaltungsgrösse mehr.

Tabelle 1
Parameter des Hamiltonoperators: $\hat{\mathcal{H}}(v=0) + \hat{\mathcal{H}}_z$.

Parameter	$^{16}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}_2$
B_0 (MHz)	43102,90	41833,18	39439,44	38315,40
$A_0 - \eta_0$ (MHz)	39667,73	39666,56	39664,36	39663,30
μ (MHz)	-252,67	-245,20	-231,14	-224,54
χ_0 (kHz)	-147,15	-138,60	-123,17	-116,24
σ_0 (kHz)	19,23	18,66	17,59	17,09
g_1	2,004929	2,004929	2,004929	2,004929
g_2	0,002816	0,002816	0,002816	0,002816
g_3	0,000128	0,000125	0,000121	0,000118

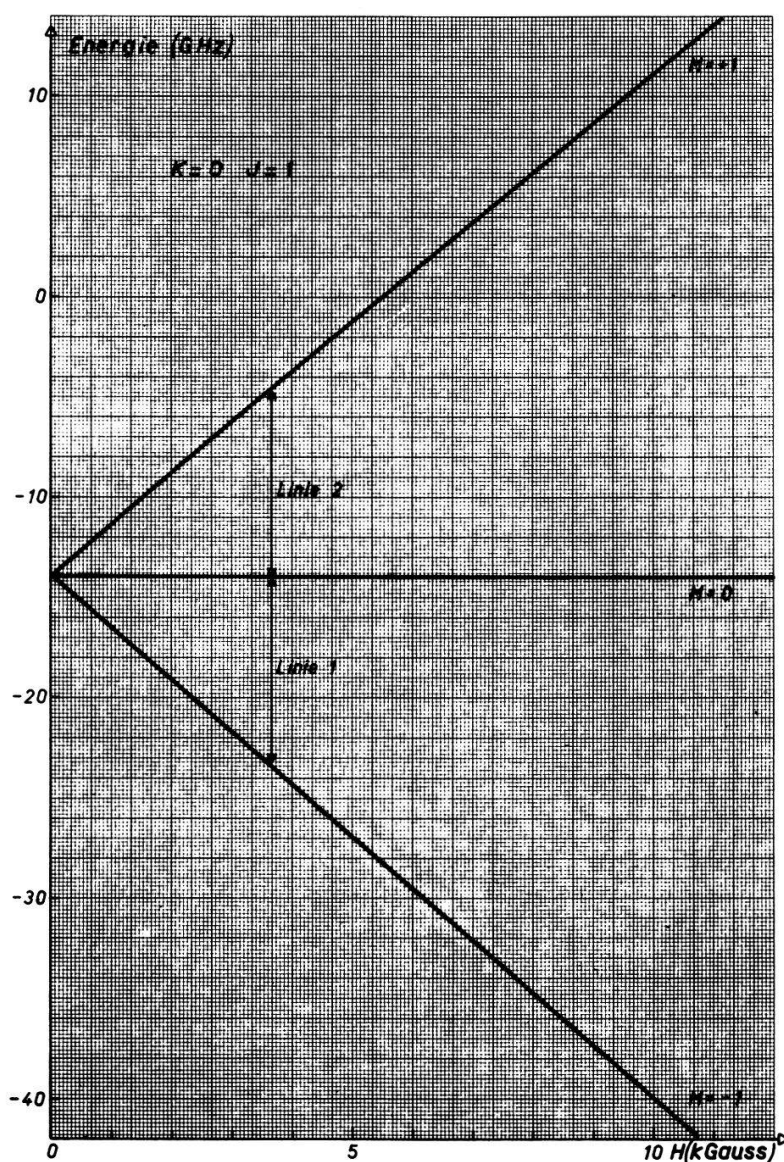


Abbildung 1

Zeemanenergien für die Gruppe von Zuständen mit $K=0, J=1$. Die Energiemasstäbe der Abbildungen 1 bis 4 haben den gleichen Nullpunkt. Von den eingezeichneten Uebergängen (9,2 GHz) wurden die Hyperfeinstrukturlinien des Moleküls $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ ausgemessen.

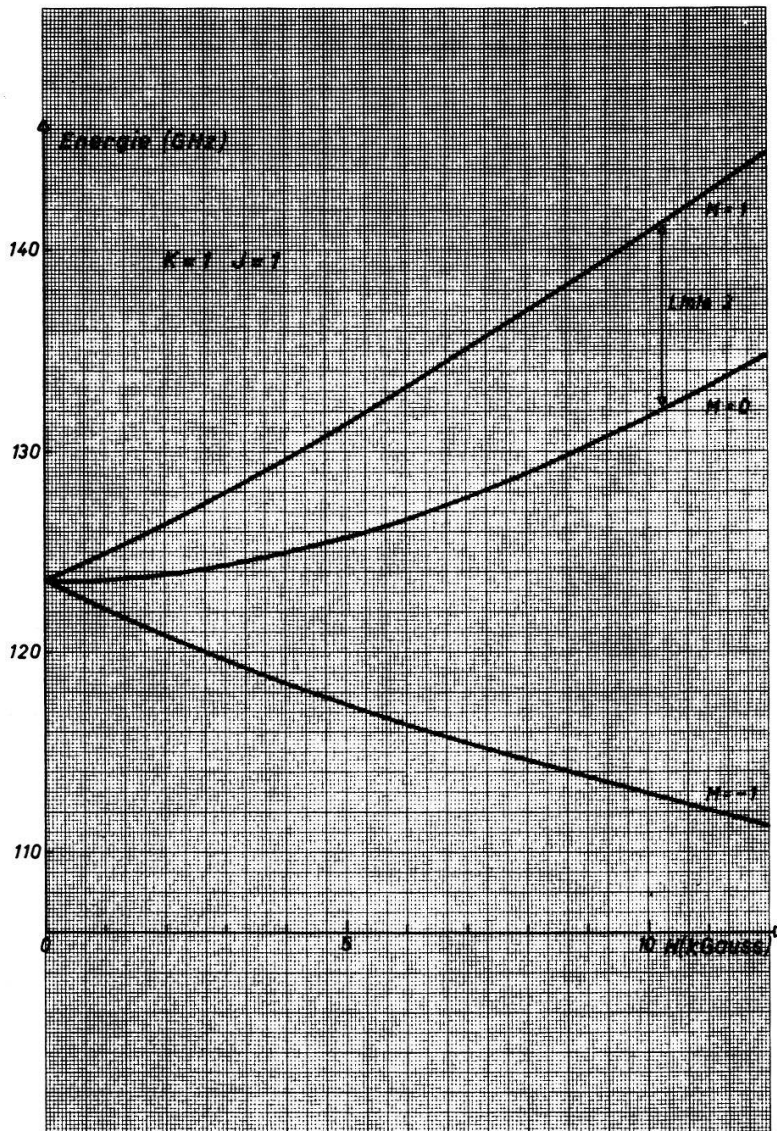


Abbildung 2

Zeemanenergien für die Zustände mit $K = 1$, $J = 1$.

Der Raum der Zustände lässt sich in eine direkte Summe von Unterräumen aufteilen, welche Eigenräume des Operators \hat{J}_w zur Quantenzahl M sind. Der Hamiltonoperator zerfällt dann in eine direkte Summe von Operatoren, die je auf einen solchen Unterraum beschränkt bleiben. In Formeln:

$$V = \bigoplus_M V_M, \quad \hat{\mathcal{H}} = \bigoplus_M \hat{\mathcal{H}}_M$$

Die Diagonalisierung von $\hat{\mathcal{H}}$ gliedert sich also in die Teildiagonalisierungen der $\hat{\mathcal{H}}_M$ in den Hilberträumen V_M auf.

Das Aufsuchen der Eigenwerte von $\hat{\mathcal{H}}_M$ wurde für verschiedene M -Werte numerisch in einem endlichen Teilraum von V_M vorgenommen: Nimmt man als Basis in V_M die Zustände $|J, K, M\rangle$, so ist leicht zu sehen, dass $\hat{\mathcal{H}}_M$ zwischen Zuständen, die sich in K um mehr als zwei unterscheiden, keine Matrixelemente mehr hat (Anh. 1). Die Zustände mit hohem K , deren Energie etwa mit K^2 anwächst, werden deshalb auf sehr indirekte Weise den Zuständen mit tiefem K beigemischt. Deshalb bietet sich für die Berechnung der Energieeigenzustände, die hauptsächlich aus Vektoren mit

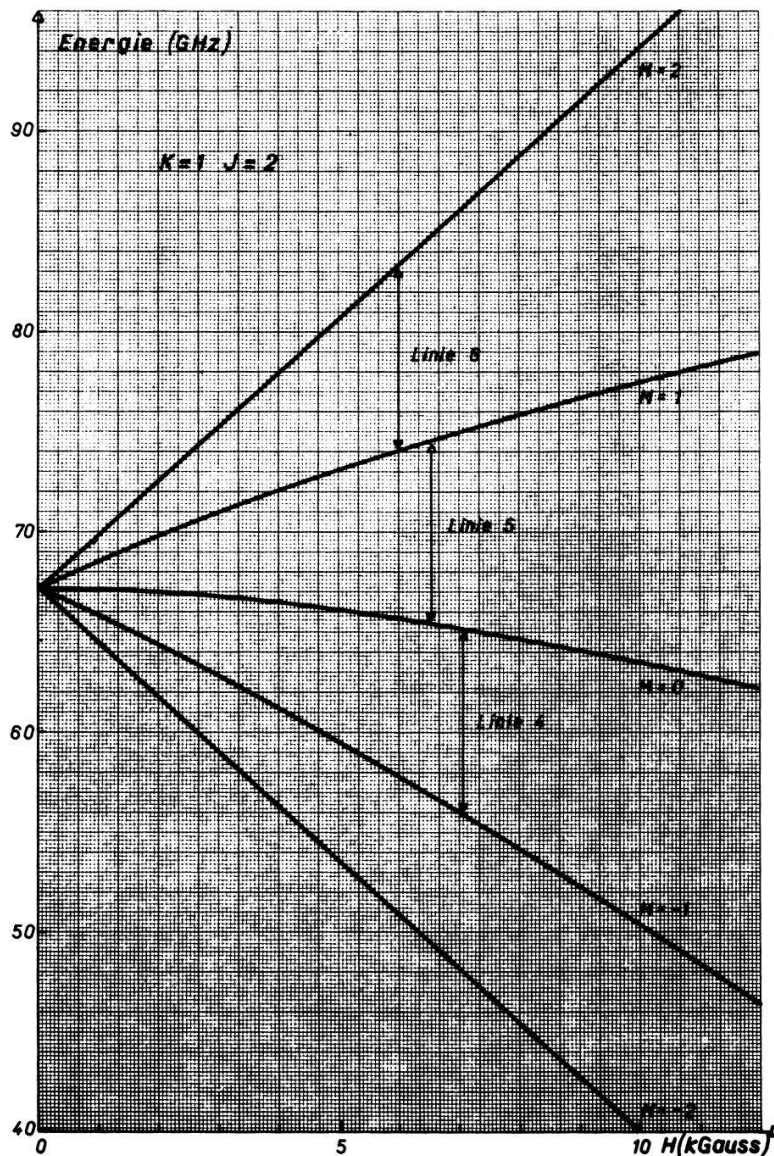


Abbildung 3
Zeemanenergien für die Zustände mit $K=1$, $J=2$.

tiefen K -Werten bestehen, die Möglichkeit, in der Basis $|J, K, M\rangle$ nur eine endliche Zahl von K -Werten zu berücksichtigen. Die Diagonalisierungen der $\hat{\mathcal{H}}_M$ in solchen endlichen Vektorräumen wurden auf einer Rechenmaschine durchgeführt und lieferten für die tiefsten Niveaus hinreichend genaue Energiewerte und Eigenzustände. Bei der verwendeten Rechengenauigkeit traten Beimischungen mit $\Delta K \geq 6$ nicht mehr auf. Als Resultat der Diagonalisierung erhält man die unitäre Transformationsmatrix R_M , welche die Energiematrix $\hat{\mathcal{H}}_M$ auf Diagonalform bringt: $R_M \hat{\mathcal{H}}_M R_M^{-1}$ ist die in der Basis der Energieeigenvektoren aufgestellte diagonale Energiematrix. Die Matrix R_M^{-1} enthält als Spalten die Eigenvektoren in der ursprünglichen Basis.

Für die numerischen Rechnungen wurden im Anschluss an die Arbeit von Bowers et al. [12] die in Tabelle 1 zusammengestellten Parameter für den Vibrationsgrundzustand benutzt. Neuere Messungen haben leicht veränderte Parameterwerte ergeben [5–7]. Für die vorliegenden Relativmessungen innerhalb von Hyperfeinstrukturmultipletts machen sich jedoch kleine Parameteränderungen nicht bemerkbar.

In den Abbildungen 1 bis 4 sind einige Energieniveaus als Funktion des Magnetfeldes dargestellt. Die Energien wurden mit den Parametern für $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ berechnet. Der

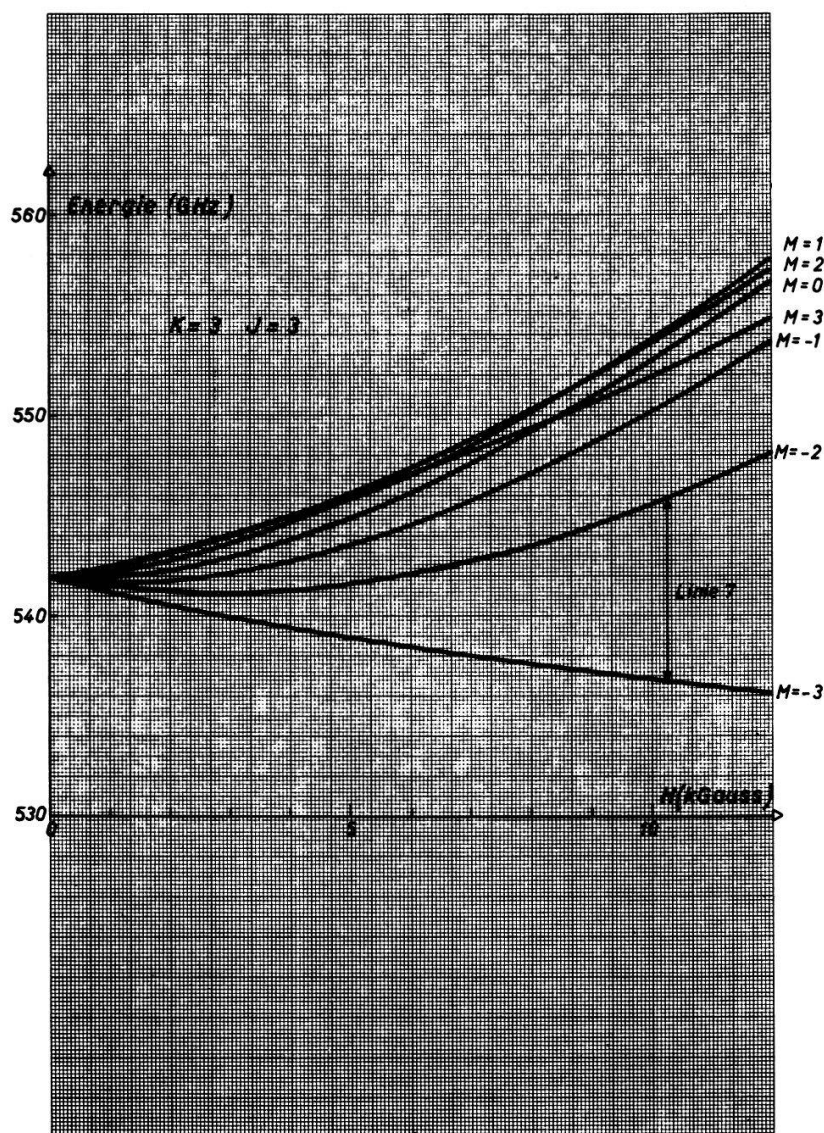


Abbildung 4

Zeemanenergien für die Zustände mit $K = 3$, $J = 3$.

Kernspin von ^{17}O ist noch vernachlässigt. Die eingetragenen Werte für K und J entsprechen den Werten des im Eigenvektor hauptsächlich vorkommenden Basisvektors $|J, K, M\rangle$. Aus der Darstellung lassen sich die zu erwartenden ESR-Übergänge direkt ablesen durch Bestimmen der Magnetfelder, bei welchen der Energieabstand zwischen zwei Niveaus, zwischen denen ein magnetischer Dipolübergang erlaubt ist ($\Delta M = 0, \pm 1$), der Mikrowellenfrequenz des Spektrometers entspricht.

2.4 Hyperfeinstruktur [14–17]

2.4.1 Der Wechselwirkungsoperator

Die Hyperfeinwechselwirkung eines ^{17}O -Kernes in einem Sauerstoffmolekül lässt sich durch einen Operator beschreiben, der aus vier Teilen besteht:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}} = b(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{I}}) + c(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})(\hat{\mathbf{I}}, \hat{\mathbf{A}}) + e^2 Qq / (8I^2 - 4I) \cdot \{3(\hat{\mathbf{I}}, \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{I}}^2\} + f(\hat{\mathbf{K}}, \hat{\mathbf{I}}). \quad (7)$$

Die Kern-Zeemanwechselwirkung $-\mu_N g_K(\hat{\mathbf{I}}, \mathbf{H})$ hat auf die hier betrachteten «erlaubten» ESR-Übergänge ($\Delta m_I = 0$) keinen Einfluss, weshalb sie für unseren Zweck weggelassen

werden kann. In (7) bedeuten $\hbar\hat{\mathbf{I}}$ den Kernspinoperator und e^2Qq die Quadupolkopplungskonstante.

Die Methode für die Behandlung der Hyperfeinwechselwirkung wird durch die Grössenverhältnisse der Kopplungskonstanten nahegelegt. Für die magnetische Kernspin-Elektronenspin-Wechselwirkung bestimmten Miller und Townes [15] aus der Hyperfeinstruktur des Mikrowellenspektrums von $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ die Grössen $b = -102$ MHz und $c = 140$ MHz. Für $|e^2Qq|$ erwartet man aufgrund der Messwerte an Formaldehyd (12,37 MHz) [17], CO (4,43 MHz) [18], OCS (-1,32 MHz) [19] und H_2O (-9,83 MHz) [20] einen Wert in der Gegend von 10 MHz. Die zu b und c analoge Kopplungskonstante $3e^2Qq/(8I^2 - 4I)$ fällt also für den Kernspin $I = 5/2$ in den Grössenbereich unter ein Megahertz. Für die Kernspin-Rotationskopplungskonstante f sind Werte um 0,1 MHz zu erwarten [17]. Beachtet man ferner, dass ein typischer Energieabstand der Spinrotationsniveaus bei etwa 10^4 MHz liegt (Abschnitt 2.3), so bietet sich die Methode an, die ersten beiden Terme mit Störungsrechnung bis zur zweiten (evtl. dritten) Ordnung zu behandeln und die beiden letzten Terme in erster Ordnung zu berücksichtigen.

Bezeichnet man das raumfeste Koordinatensystem mit (u, v, w) , so erhält der Hyperfeinwechselwirkungsoperator, in Komponenten ausgeschrieben, die folgende Gestalt ($\mathbf{H}||w$ -Achse):

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}} = & b\{\hat{S}_w\hat{I}_w + \frac{1}{2}(\hat{S}_+\hat{I}_- + \hat{S}_-\hat{I}_+)\} \\ & + c(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})\{\hat{A}_w\hat{I}_w + \frac{1}{2}(\hat{A}_+\hat{I}_- + \hat{A}_-\hat{I}_+)\} \\ & + \delta\{\hat{A}_u^2\hat{I}_u^2 + \hat{A}_v^2\hat{I}_v^2 + \hat{A}_w^2\hat{I}_w^2 + \hat{A}_u\hat{A}_v(\hat{I}_u\hat{I}_v + \hat{I}_v\hat{I}_u) \\ & + \hat{A}_u\hat{A}_w(\hat{I}_u\hat{I}_w + \hat{I}_w\hat{I}_u) + \hat{A}_v\hat{A}_w(\hat{I}_v\hat{I}_w + \hat{I}_w\hat{I}_v) - \hat{I}^2/3\} \\ & + f(\hat{K}_u\hat{I}_u + \hat{K}_v\hat{I}_v + \hat{K}_w\hat{I}_w)\end{aligned}\quad (8)$$

mit den Grössen:

$$\begin{aligned}\hat{S}_{\pm} &= \hat{S}_u \pm i\hat{S}_v, & \hat{I}_{\pm} &= \hat{I}_u \pm i\hat{I}_v, & \hat{A}_{\pm} &= \hat{A}_u + i\hat{A}_v, \\ \delta &= 3e^2Qq/(8I^2 - 4I).\end{aligned}\quad (9)$$

2.4.2 Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung

In erster Ordnung Störungsrechnung erhält man den folgenden Energiebeitrag von der Hyperfeinwechselwirkung in einem Zustand $|k, m_I\rangle$, wobei $|k\rangle$ ein Eigenzustand von $\hat{\mathcal{H}}(0) + \hat{\mathcal{H}}_z$ ist (m_I = magnetische Kernspinquantenzahl):

$$\begin{aligned}{}^1E_{\text{HF}}^k &= b\langle k|\hat{S}_w|k\rangle m_I + c\langle k|(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})\hat{A}_w|k\rangle m_I \\ &+ \delta\langle k|(3\hat{A}_w^2 - 1)/2|k\rangle\{m_I^2 - I(I+1)/3\} + f\langle k|\hat{K}_w|k\rangle m_I.\end{aligned}\quad (10)$$

Dabei wurden die folgenden Beziehungen benützt, die sich direkt aus Symmetrieargumenten ergeben:

$$\begin{aligned}\langle k|\hat{S}_{\pm}|k\rangle &= \langle k|(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})\hat{A}_{\pm}|k\rangle = \langle k|\hat{K}_u|k\rangle = \langle k|\hat{K}_v|k\rangle = 0 \\ \langle k|\hat{A}_u\hat{A}_v|k\rangle &= \langle k|\hat{A}_u\hat{A}_w|k\rangle = \langle k|\hat{A}_v\hat{A}_w|k\rangle = 0 \\ \langle k|\hat{A}_u^2|k\rangle &= \langle k|\hat{A}_v^2|k\rangle = \frac{1}{2}(1 - \langle k|\hat{A}_w^2|k\rangle) \\ \langle m_I|\hat{I}_u^2|m_I\rangle &= \langle m_I|\hat{I}_v^2|m_I\rangle = \frac{1}{2}(I^2 + I - \langle m_I|\hat{I}_w^2|m_I\rangle).\end{aligned}\quad (11)$$

Die zweite Ordnung in b und c führt zu den folgenden Beiträgen zur Hyperfeinwechselwirkungsenergie:

$$\begin{aligned}
 {}^2E_{HF}^k = & \sum_{i_M} |\langle k | b\hat{S}_w + c(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_w | i_M \rangle|^2 / (E_k - E_{i_M}) \cdot m_I^2 \\
 & + 1/4 \cdot \sum_{i_{M+1}} |\langle k | b\hat{S}_- + c(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_- | i_{M+1} \rangle|^2 / (E_k - E_{i_{M+1}}) \\
 & \cdot (I^2 + I + m_I - m_I^2) \\
 & + 1/4 \cdot \sum_{i_{M-1}} |\langle k | b\hat{S}_+ + c(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_+ | i_{M-1} \rangle|^2 / (E_k - E_{i_{M-1}}) \\
 & \cdot (I^2 + I - m_I - m_I^2)
 \end{aligned} \quad (12)$$

Mit i_M werden die Zustände in V_M indiziert.

Bei einem ESR-Übergang, bei welchem sich m_I nicht ändert, addiert sich demnach zur Energiedifferenz ν_z der ungestörten Zeemanniveaux (Abschnitt 2.3) noch die Differenz ν_{HF} der entsprechenden Hyperfeinzusatzenergien. Die beobachtete Uebergangsfrequenz ist also $\nu = \nu_z + \nu_{HF}$. ν_{HF} kann als Potenzreihe in m_I geschrieben werden

$$\nu_{HF} = A + B \cdot m_I + C \cdot m_I^2 + \dots \quad (13)$$

2.4.3 Berechnung der Koeffizienten A , B , C

Die Koeffizienten A , B , C sind linear von δ und f und quadratisch von b und c abhängig (10), (12). Da für b und c schon Werte b_0 und c_0 bekannt sind [15], lässt sich die Abhängigkeit von b und c in den Grössen $\beta = b - b_0$ und $\gamma = c - c_0$ linearisieren.

Die Koeffizienten lassen sich als Differenz von Beiträgen des energetisch höheren Niveaus und Beiträgen des tieferen Niveaus schreiben: $A = A^h - A^t$, $B = B^h - B^t$, $C = C^h - C^t$. Für ein Niveau k gilt mit (10) und (12) der folgende Ausdruck für die einzelnen Koeffizientenbeiträge A^k , B^k , C^k :

$$\begin{aligned}
 A^k = & I(I+1) [\beta \{ b_0/2 \cdot (p_+^k + p_-^k) + c_0/2 \cdot (q_+^k + q_-^k) \} \\
 & + \gamma \{ b_0/2 \cdot (q_+^k + q_-^k) + c_0/2 \cdot (r_+^k + r_-^k) \} - \delta/3 \cdot s_3^k \\
 & + b_0^2/4 \cdot (p_+^k + p_-^k) + b_0 c_0/2 \cdot (q_+^k + q_-^k) + c_0^2/4 \cdot (r_+^k + r_-^k)] \\
 B^k = & \beta \{ s_1^k + b_0/2 \cdot (p_+^k - p_-^k) + c_0/2 \cdot (q_+^k - q_-^k) \} \\
 & + \gamma \{ s_2^k + b_0/2 \cdot (q_+^k - q_-^k) + c_0/2 \cdot (r_+^k - r_-^k) \} + f s_4^k \\
 & + b_0 s_1^k + c_0 s_2^k + b_0^2/4 \cdot (p_+^k - p_-^k) + b_0 c_0/2 \cdot (q_+^k - q_-^k) + c_0^2/4 \cdot (r_+^k - r_-^k) \\
 C^k = & \beta \{ b_0/2 \cdot (4p_w^k - p_+^k - p_-^k) + c_0/2 \cdot (4q_w^k - q_+^k - q_-^k) \} \\
 & + \gamma \{ b_0/2 \cdot (4q_w^k - q_+^k - q_-^k) + c_0/2 \cdot (4r_w^k - r_+^k - r_-^k) \} + \delta s_3^k \\
 & + b_0^2/4 \cdot (4p_w^k - p_+^k - p_-^k) + b_0 c_0/2 \cdot (4q_w^k - q_+^k - q_-^k) \\
 & + c_0^2/4 \cdot (4r_w^k - r_+^k - r_-^k).
 \end{aligned} \quad (14)$$

Dabei wurden die folgenden Abkürzungen benützt:

$$\begin{aligned}
 p_+^k &= \sum_{i_{M+1}} |\langle k | \hat{S}_- | i_{M+1} \rangle|^2 / (E_k - E_{i_{M+1}}) \\
 p_w^k &= \sum'_{i_M} |\langle k | \hat{S}_w | i_M \rangle|^2 / (E_k - E_{i_M}) \\
 p_-^k &= \sum_{i_{M-1}} |\langle k | \hat{S}_+ | i_{M-1} \rangle|^2 / (E_k - E_{i_{M-1}}) \\
 q_+^k &= \sum_{i_{M+1}} \langle k | \hat{S}_- | i_{M+1} \rangle \langle i_{M+1} | (\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_+ | k \rangle / (E_k - E_{i_{M+1}}) \\
 q_w^k &= \sum'_{i_M} \langle k | \hat{S}_w | i_M \rangle \langle i_M | (\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_w | k \rangle / (E_k - E_{i_M}) \\
 q_-^k &= \sum_{i_{M-1}} \langle k | \hat{S}_+ | i_{M-1} \rangle \langle i_{M-1} | (\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_- | k \rangle / (E_k - E_{i_{M-1}}) \\
 r_+^k &= \sum_{i_{M+1}} |\langle k | (\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_- | i_{M+1} \rangle|^2 / (E_k - E_{i_{M+1}}) \\
 r_w^k &= \sum'_{i_M} |\langle k | (\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_w | i_M \rangle|^2 / (E_k - E_{i_M}) \\
 r_-^k &= \sum_{i_{M-1}} |\langle k | (\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_+ | i_{M-1} \rangle|^2 / (E_k - E_{i_{M-1}}) \\
 s_1^k &= \langle k | \hat{S}_w | k \rangle \quad s_2^k = \langle k | (\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_w | k \rangle \\
 s_3^k &= \langle k | (3\hat{A}_w^2 - 1)/2 | k \rangle \quad s_4^k = \langle k | \hat{K}_w | k \rangle.
 \end{aligned} \tag{15}$$

Für die Berechnung der Grössen p, q, r, s müssen die Matrixelemente der vorkommenden Operatoren im Basissystem der Energieeigenvektoren bekannt sein (Eigenvektoren des Operators $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}(0) + \hat{\mathcal{H}}_z$, Abschnitt 2.3). Sind die Operatoren in der Basis $|J, K, M\rangle$ gegeben (Anh. 1), so können sie durch Anwenden der Transformationen R_M (Abschnitt 2.3) auf die gewünschte Basis bezogen werden. Als Beispiel für einen Operator, der die Unterräume V_M invariant lässt, wird die Transformation für \hat{S}_w hingeschrieben:

$$\hat{S}'_w = R_M \hat{S}_w R_M^{-1}. \tag{16}$$

Der Apostroph zeigt an, dass sich die Matrix auf das System der Energieeigenvektoren bezieht. Die Operatoren \hat{S}_+ und $(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_+$ bilden die Räume V_M je auf V_{M+1} ab, und \hat{S}_- und $(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_-$ bilden die V_M je auf V_{M-1} ab. Die Matrizen dieser Abbildungen werden durch die folgenden Transformationen auf die Basis der Energieeigenvektoren bezogen:

$$\hat{S}'_+ = R_{M+1} \hat{S}_+ R_M^{-1} \quad \hat{S}'_- = R_{M-1} \hat{S}_- R_M^{-1}. \tag{16a}$$

In (16) und (16a) sind natürlich die Teiloperatoren von $\hat{\mathbf{S}}$ betrachtet, die lediglich auf den Raum V_M wirken. Die in dieser Weise transformierten Matrizen enthalten die in (15) benötigten Elemente.

Bei der Bestimmung der Koeffizienten A, B, C zeigte es sich, dass ihr Wert sich von Linie zu Linie innerhalb eines Hyperfeinmultipletts leicht ändert. Diesen Änder-

ungen wird mit genügender Genauigkeit durch die Ansätze $A = A_0 + A_1 m_I$, $B = B_0 + B_1 m_I$, $C = C_0 + C_1 m_I$ Rechnung getragen. Damit ergibt sich für ν_{HF} die Potenzreihe:

$$\nu_{HF} = A_0 + (B_0 + A_1)m_I + (C_0 + B_1)m_I^2 + \dots \quad (17)$$

2.4.4 Beiträge von der Störungsrechnung dritter Ordnung in b und c

Für die Energiekorrekturen dritter Ordnung gilt die Formel:

$${}^3E_{HF}^{\kappa} = \sum'_{\rho} \left\{ \sum'_{\tau} \langle \kappa | \hat{\mathcal{H}}_{HF} | \rho \rangle \langle \rho | \hat{\mathcal{H}}_{HF} | \tau \rangle \langle \tau | \hat{\mathcal{H}}_{HF} | \kappa \rangle / [(E_{\kappa} - E_{\rho})(E_{\kappa} - E_{\tau})] \right. \\ \left. - \langle \kappa | \hat{\mathcal{H}}_{HF} | \rho \rangle \langle \rho | \hat{\mathcal{H}}_{HF} | \kappa \rangle \langle \kappa | \hat{\mathcal{H}}_{HF} | \kappa \rangle / (E_{\kappa} - E_{\rho})^2 \right\}. \quad (18)$$

Die Zustände κ , ρ und τ in Formel (18) enthalten auch die Kernspinvariablen.

Die ausgemessenen Linien haben die Eigenschaft, dass sie je Übergänge in einer Niveaugruppe sind, in der stets nur *ein* Elektronenspin-Rotationszustand pro Wert von M vorkommt (vgl. Abb. 1 bis 4). Deshalb fallen der grossen Energienenner wegen Niveaus mit gleichen M -Werten als Störniveaus ausser Betracht. Die Summe über τ hat, weil die Störung $\hat{\mathcal{H}}_{HF}$ nur Zustände mit $|\Delta M| \leq 1$ verbindet, als einzigen namhaften Term denjenigen mit $\tau = \rho$, wobei $|\rho\rangle$ einen Zustand darstellt, der in der gleichen Niveaugruppe liegt wie $|\kappa\rangle$ und sich von diesem in der magnetischen Quantenzahl M um eins unterscheidet, während die Summe $M + m_I$ konstant bleibt. Solche Zustände $|\rho\rangle$ gibt es in einer Gruppe höchstens zwei, so dass nur vier (bzw. zwei) Terme der dritten Ordnung zu berücksichtigen sind. Da es sich hier um kleine Korrekturterme handelt, können wir in $\hat{\mathcal{H}}_{HF}$ die Näherungswerte b_0 und c_0 verwenden und β und γ vernachlässigen. Es gilt dann:

$${}^3E_{HF}^k = Y_+^k(I^2 + I + m_I - m_I^2)\{X_{i_{M+1}}(m_I - 1) - X_k m_I\} \\ + Y_-^k(I^2 + I - m_I - m_I^2)\{X_{i_{M-1}}(m_I + 1) - X_k m_I\} \quad (19)$$

mit den Ausdrücken:

$$Y_+^k = 1/4 \cdot |\langle k | b_0 \hat{S}_- + c_0(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_- | i_{M+1} \rangle|^2 / (E_k - E_{i_{M+1}})^2 \\ Y_-^k = 1/4 \cdot |\langle k | b_0 \hat{S}_+ + c_0(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_+ | i_{M-1} \rangle|^2 / (E_k - E_{i_{M-1}})^2 \\ X_j = \text{Erwartungswert des Operators } b_0 \hat{S}_w + c_0(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}}) \hat{A}_w \text{ im Zustand } |j\rangle. \quad (20)$$

Die Zustände $|i_{M+1}\rangle$ und $|i_{M-1}\rangle$ in (19), von welchen einer auch fehlen kann, gehören zur gleichen Niveaugruppe wie $|k\rangle$.

Aus (19) ergeben sich die folgenden Beiträge zu B^k und C^k (14):

$$\Delta B^k = Y_+^k\{X_{i_{M+1}}(I^2 + I - 1) - X_k(I^2 + I)\} \\ + Y_-^k\{X_{i_{M-1}}(I^2 + I - 1) - X_k(I^2 + I)\} \\ \Delta C^k = Y_+^k(2X_{i_{M+1}} - X_k + Y_-^k(X_k - 2X_{i_{M-1}})). \quad (21)$$

Die m_I -Abhängigkeit dieser kleinen Terme kann ohne weiteres vernachlässigt werden. Deshalb, und weil das konstante Glied in (17) für die Auswertung nicht benötigt wird, müssen wir ΔA^k nicht berechnen.

2.4.5 Schlussformel

Addiert man nun zu der Reihenentwicklung von ν_{HF} nach der Variablen m_I (17) die Beiträge (21), so erhält man:

1. Koeffizient von m_I

$$K_1 = B_0 + A_1 + \Delta B. \quad (22)$$

2. Koeffizient von m_I^2

$$K_2 = C_0 + B_1 + \Delta C. \quad (23)$$

Die beiden Koeffizienten K_1 und K_2 sind Linearformen in den Variablen β , γ , δ und f . In K_1 sind die Koeffizienten von β , γ und f von der Grössenordnung eins, während δ nicht vorkommt. Dagegen sind in K_2 die Koeffizienten von β und γ von der Grössenordnung 0,01, während hier δ mit einem Faktor der Grösse eins eingeht und f nicht auftritt. Deshalb liegt es auf der Hand, K_1 für die Bestimmung von β , γ und f zu benützen und K_2 , nach Einsetzen von β und γ , zur Bestimmung von δ .

3. Experimentelles

3.1 Proben

Das Sauerstoffgas wurde in Quarzröhrchen von 11 mm Aussendurchmesser und etwa 120 mm Länge eingeschmolzen. Um die nötigen Drücke von einigen 0,1 Torr einigermaßen genau herstellen zu können, wurde ein kleines bekanntes Gasvolumen, dessen Druck sich gut mit einem Quecksilbermanometer messen liess, auf das sechshundertfache expandiert. Die dazu benützte Glasapparatur ist in Abbildung 5 skizziert.

Während mit fallendem Probendruck die ESR-Linienbreite sinkt (sie ist etwa 2 MHz pro Torr), verringert sich gleichzeitig wegen Sättigungseffekten das Signal zu Rauschen-Verhältnis. Um ein Optimum an Auflösung bei noch genügender Signal-

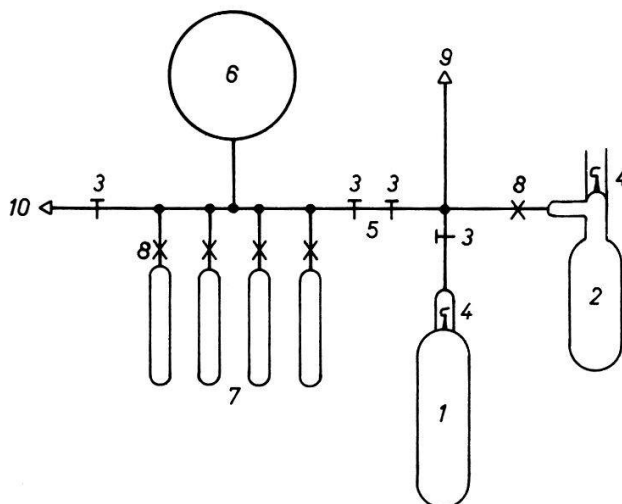


Abbildung 5

Apparatur zum Abfüllen der Gasproben. 1 alte Vorratsampulle, 2 neue Vorratsampulle, 3 Hähne, 4 Brechventile, 5 kleines Volumen (2 cm³), 6 grosses Expansionsvolumen (1200 cm³), 7 Probenampullen aus Quarz, 8 Abschmelzstellen, 9 zum Hg-Manometer, 10 zur Diffusionspumpe.

intensität auszumachen, wurde eine Reihe von Proben verschiedenen Druckes hergestellt. Es zeigte sich, dass die geeignetsten Druckwerte im Bereich von 0,2 bis 0,4 Torr lagen.

Das verwendete O₂-Gas wurde von Dr. W. Meier und Dr. W. Morf in den Jahren 1964/65 durch Thermodiffusion im Trennrohr nach Clusius und Dickel an ¹⁷O-Isotop angereichert. Es standen die in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzungen zur Verfügung.

Obwohl die Zusammensetzung 1 den grössten Gehalt an ¹⁶O¹⁷O-Molekülen aufweist, eignet sie sich nicht für die Messungen, weil die ¹⁷O₂-Konzentration recht hoch ist. Die Linien der ¹⁷O₂-Moleküle haben bei gleicher Konzentration eine bloss dreimal kleinere Intensität als diejenigen der ¹⁶O¹⁷O Molekeln. (Die Rotationszustandssumme ist näherungsweise um den Symmetriefaktor 2 kleiner, die Kernspinzustandssumme um den Faktor 6 grösser.) In der Zusammensetzung 1 können deshalb die Lagen der ¹⁷O¹⁶O Linien wegen Überlagerung von relativ intensiven ¹⁷O₂ Linien verfälscht werden. Aus diesem Grunde wurden die Messungen mit Proben der Zusammensetzungen 2 und 3 durchgeführt.

Tabelle 2
Isotopenzusammensetzungen der O₂-Proben.

Zus. Nr.	% ¹⁶ O	% ¹⁷ O	% ¹⁶ O ₂	% ¹⁶ O ¹⁷ O	% ¹⁷ O ₂
1	56,58	43,42	32,01	49,13	18,86
2	91,41	8,59	83,56	15,70	0,74
<hr/>					
	% ¹⁸ O	% ¹⁷ O	% ¹⁸ O ₂	% ¹⁸ O ¹⁷ O	% ¹⁷ O ₂
3	79,13	20,87	62,62	33,03	4,35

3.2 Messungen

Zur Messung diente ein Varian-E-9-EPR-Spektrometer sowie ein AEG Kernresonanz-Magnetfeldmessgerät. Die Frequenzen wurden mit einem Hewlett-Packard-Counter Typ 5246L mit Frequenzuntersetzer Typ 5255A gezählt.

In den Abbildungen 6 und 7 sind zwei Ausschnitte aus dem Spektrum einer Probe der Zusammensetzung 1 bei 0,3 Torr Druck dargestellt.

Für die Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstante eignen sich besonders die Linien mit tiefem *K*-Wert, weil für sie die Änderung von $\langle(3\hat{A}_w^2 - 1)/2\rangle$ beim Übergang vom einen Niveau zum andern recht gross wird. Deshalb wurden die folgenden Linien ausgemessen:

Linie 1 $K = 0, J = 1, M = -1 \leftrightarrow 0$

Linie 2 $K = 0, J = 1, M = 0 \leftrightarrow 1$

Linie 3 $K = 1, J = 1, M = 0 \leftrightarrow 1$

Linie 4 $K = 1, J = 2, M = -1 \leftrightarrow 0$

Linie 5 $K = 1, J = 2, M = 0 \leftrightarrow 1$

Linie 6 $K = 1, J = 2, M = 1 \leftrightarrow 2$

Linie 7 $K = 3, J = 3, M = -3 \leftrightarrow -2$

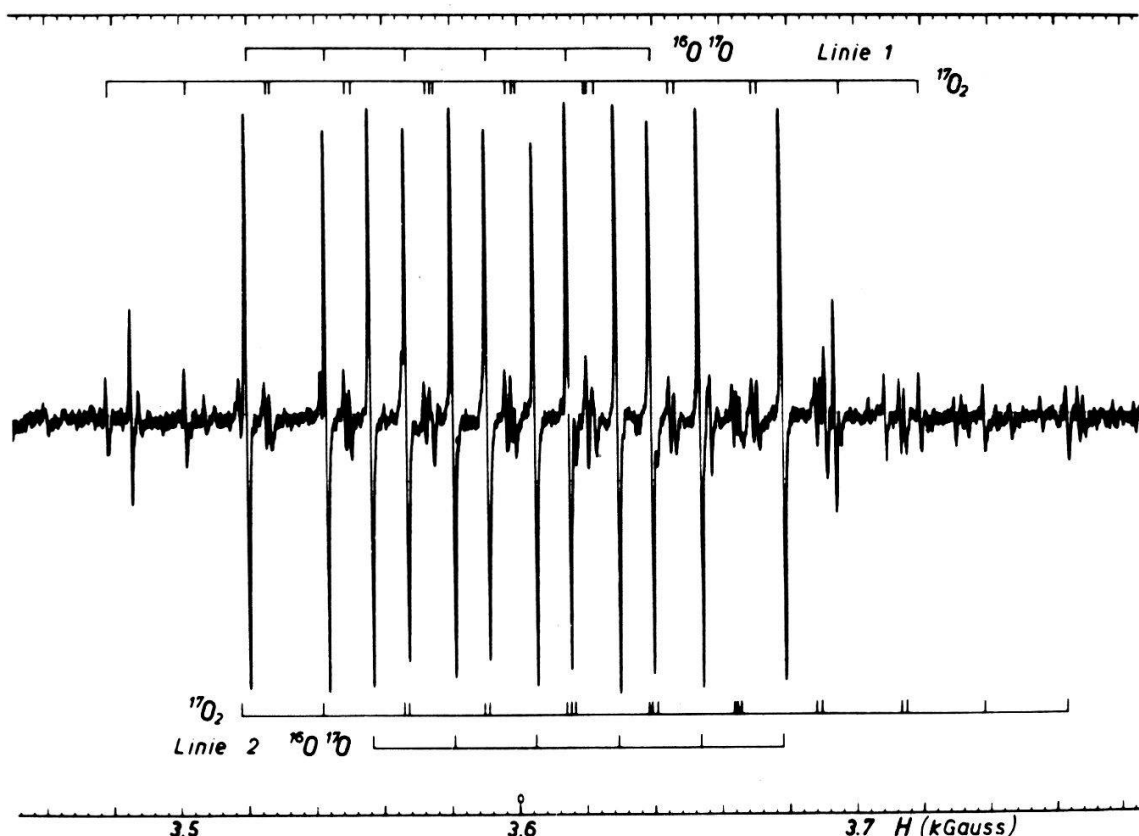


Abbildung 6

Hyperfeinstrukturlinien der Übergänge 1 und 2 ($K = 0, J = 1$). Die beiden Sextette rühren von den $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ Molekülen her. Die zwei linienreicheren Multipletts stammen von den $^{17}\text{O}_2$ Molekülen. Hier sind nur die symmetrischen Kernspinzustände erlaubt, was zu der eigenartigen Struktur führt. Für die verdeckten Linien wurden mutmassliche Positionen eingezeichnet. Für $^{16}\text{O}_2$ fehlt dieser Übergang. Das Intensitätsverhältnis entspricht der benützten Zusammensetzung 1. Probenruck 0,3 Torr, Mikrowellenfrequenz 9,2 GHz.

Die entsprechenden Übergänge sind in den Abbildungen 1 bis 4 mit der gleichen Numerierung eingetragen. Der Übergang $K = 1, J = 1, M = -1 \leftrightarrow 0$ konnte nicht berücksichtigt werden, weil die Hyperfeinlinien zufälligerweise so nahe beieinander liegen, dass sie nicht getrennt werden konnten. Der Übergang $K = 1, J = 2, M = -2 \leftrightarrow -1$ liegt bei 8,6 kGauss, wo sich eine so grosse Menge anderer Linien befindet, dass eine Messung hier unmöglich war.

Die sieben ausgewählten Übergänge wurden an einer Probe der Zusammensetzung 2 mit 0,4 Torr Druck, die Linien 4 und 5 ausserdem mit Zusammensetzung 3 (0,4 Torr) ausgemessen. Bei den Übergängen 3 bis 7 wurden die Resonanzmagnetfelder sowohl der Hyperfeinlinien als auch der entsprechenden intensiven $^{16}\text{O}_2$ (bzw. $^{18}\text{O}_2$) Linien bestimmt, die hier stets eine der Hyperfeinlinien ($m_I = \frac{1}{2}$ oder $m_I = -\frac{1}{2}$) überdeckten.

Zur Messung einer Linie wurde das Magnetfeld auf die Nullstelle des abgeleiteten Absorptionssignals eingestellt und unmittelbar nacheinander die Frequenz der Protonenresonanzprobe und die Klystronfrequenz gezählt. Dieses Procedere wurde je dreimal wiederholt.

3.3 Auswertung

Als erstes wurde jeweils mit Hilfe der entsprechenden bekannten hyperfeinstrukturfreien $^{16}\text{O}_2$ (bzw. $^{18}\text{O}_2$) Linie und den Parametern aus Tabelle 1 der Umrechnungsfaktor von der gemessenen Protonenresonanzfrequenz auf die Magnetfeldstärke in der ESR-Probe bestimmt. Da diese Faktoren für die Übergänge 3 bis 7 nur sehr wenig

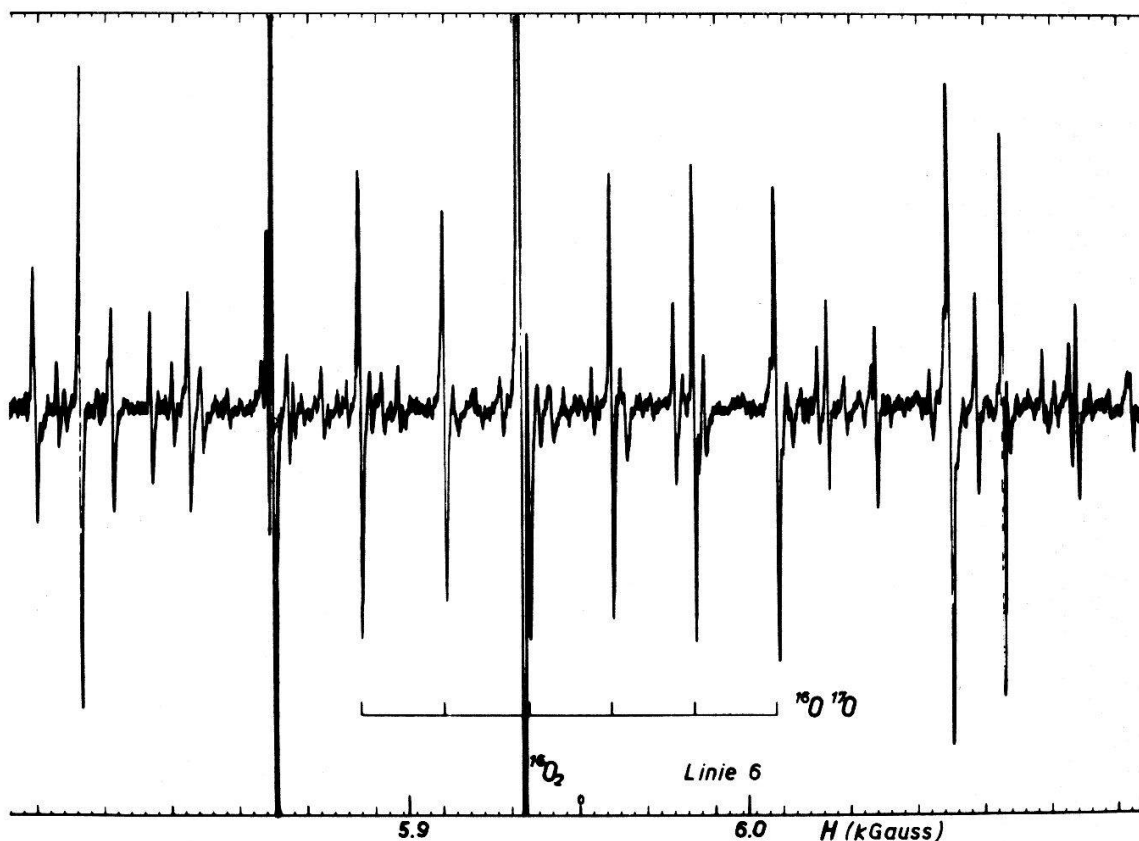


Abbildung 7

Übergang 6 ($K=1$, $J=2$, $M=1 \leftrightarrow 2$). Das bezeichnete Sextett gehört zum $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ Molekül, die intensive Zentrallinie zum $^{16}\text{O}_2$ Molekül. Zusammensetzung 1, Probendruck 0,3 Torr, Mikrowellenfrequenz 9,2 GHz.

variierten, wurde ein geeigneter Wert für die in $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ verbotenen ($K=0$) Linien 1 und 2 übernommen. Da nur die Relativlagen der Hyperfeinlinien für die Auswertung von Bedeutung sind, genügte für diesen Faktor eine Genauigkeit von einigen 10 ppm. Mit Hilfe dieses Faktors und der Parameter von Tabelle 1 wurden danach für die gemessenen Protonenresonanzfrequenzen der Hyperfeinlinien von $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ die Übergangsfrequenzen ν_z berechnet, die sich beim Fehlen der Hyperfeinwechselwirkung bei den entsprechenden Magnetfeldern ergeben würden. Die Differenzen ν_{HF} von Klystronfrequenz ν und berechnetem ν_z ($\nu_{HF} = \nu - \nu_z$) wurden als Funktion der Kernspinquantenzahl m_I durch eine Regressionsfunktion zweiten Grades angenähert. Eine Annäherung durch eine Potenzreihe dritten Grades erwies sich als unnötig, weil wegen der Schwankungen der Einzelmessungen dem Koeffizienten von m_I^3 keine Signifikanz mehr zukam. Die Koeffizienten von m_I und m_I^2 dieser Parabeln, k_1 und k_2 , wurden den Größen K_1 (22) und K_2 (23) gleichgesetzt. Dadurch ergab sich ein System von neun linearen Fehlergleichungen $K_1 = k_1$ für die Größen β , γ und f (vgl. Abschnitt 2.4.3). Durch Einsetzen der ausgeglichenen Werte für β und γ in K_2 ergaben sich dann neun Werte für δ aus den Gleichungen $K_2 = k_2$. Die Fehlergleichungen sind im Anhang 2 zusammengestellt. Für die Linien von $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ wurde der Koeffizient von f , verglichen mit $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, proportional der Rotationskonstanten B_0 erniedrigt. Als Ergebnis der Ausgleichsrechnung ergaben sich die folgenden Parameterwerte:

$$b = (-101,441 \pm 0,010) \text{ MHz}$$

$$c = (140,123 \pm 0,036) \text{ MHz}$$

$$e^2 Qq = (-8,42 \pm 0,18) \text{ MHz}$$

$$f = (-55 \pm 15) \text{ kHz (für } ^{16}\text{O}^{17}\text{O)}$$

4. Interpretation

4.1 Magnetische Hyperfeinkopplungskonstanten

Die Kopplungskonstanten b und c haben in erster Näherung die Bedeutungen [14, 21]:

$$\begin{aligned} b + c/3 &= 16\pi/3 \cdot g_K \mu_N \mu_B |\psi(0)|^2 && \text{(Kontaktwechselwirkung)} \\ c &= 3g_K \mu_N \mu_B \langle (3 \cos^2 \vartheta - 1)/r_1^3 \rangle && \text{(Dipol-Dipol-Wechselwirkung)} \end{aligned} \quad (24)$$

g_K = g -Faktor des ^{17}O -Kerns

μ_N = Kernmagneton

μ_B = Bohr'sches Magneton

$|\psi(0)|^2$ = Dichte eines ungepaarten Elektrons am Kernort

ϑ = Winkel zwischen der Kern-Elektron-Verbindungsgeraden und der Molekülachse

r_1 = Abstand Elektron-Kern 1 (^{17}O)

Der Mittelwert $\langle \rangle$ bezieht sich auf die Bahnfunktionen der ungepaarten Elektronen und ist pro Elektron zu nehmen. Zu diesen Ausdrücken kommen noch Beiträge höherer Ordnung, verursacht durch Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen und Kernspin-Elektronenbahn-Wechselwirkung [14]. Ihre Werte sind von der Grösse 0,1 bis 1 MHz. Diese Korrekturen werden wegen ihrer relativen Kleinheit bei der Interpretation von b und c vernachlässigt. Mit den gemessenen Werten für b und c ergibt sich somit:

$$\langle (3 \cos^2 \vartheta - 1)/r_1^3 \rangle = -8,72 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}, \quad |\psi(0)|^2 = 0,612 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$$

Zum Vergleich lässt sich für die Grösse $\langle (3 \cos^2 \vartheta - 1)/r_1^3 \rangle$ in einem einfachen Molekül-Orbital-Bild eine Abschätzung durchführen. Die beiden ungepaarten Elektronen sollen sich in einem π_x^g - und einem π_y^g -Orbital aufhalten von der Form:

$$|\pi^g\rangle = (2 - 2S_2)^{-1/2} (|\pi_1\rangle - |\pi_2\rangle). \quad (25)$$

$|\pi_i\rangle$ steht als Abkürzung für ein $2p_\pi$ -Orbital am Atom i . S_2 ist das Überlappungsintegral zwischen den beiden Atomorbitalen: $S_2 = \langle \pi_{1x} | \pi_{2x} \rangle = \langle \pi_{1y} | \pi_{2y} \rangle$. Damit ergibt sich:

$$\langle (3 \cos^2 \vartheta - 1)/r_1^3 \rangle = \langle u \rangle = (\langle \pi_1 | u | \pi_1 \rangle - 2\langle \pi_1 | u | \pi_2 \rangle + \langle \pi_2 | u | \pi_2 \rangle) / (2 - 2S_2). \quad (26)$$

Die Zweizentrenintegrale werden nun vernachlässigt, weil sie wegen des Faktors r_1^{-3} klein werden und weil ihre Elektronendichten ausserdem in einem Gebiet liegen, wo die Winkelfunktion $3 \cos^2 \vartheta - 1$ klein ist und ihr Vorzeichen wechselt. Mit diesen Vernachlässigungen erhält man analog zu Miller et al. [21]:

$$\langle u \rangle = \langle \pi_1 | u | \pi_1 \rangle / (2 - 2S_2) = -2/5 \cdot \langle r_1^{-3} \rangle_{\pi_1} / (2 - 2S_2), \quad (27)$$

da der Erwartungswert der Winkelfunktion in einem p -Orbital $-2/5$ ist. Nimmt man für $\langle r_1^{-3} \rangle_{\pi_1}$ nach Kelly [22] einen Wert von $35,0 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ und für das Überlappungsintegral S_2 den Wert von Sauerstoff-Slaterorbitalen ($S_2 = 0,146$), so kommt man zu dem numerischen Ergebnis:

$$\langle (3 \cos^2 \vartheta - 1)/r_1^3 \rangle = -8,2 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}.$$

Aus einer «ab initio»-Berechnung [23] ergaben sich je nach der gewählten Basis die Werte $-7,88 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ und $-10,1 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$.

Dieses einfache Orbitalbild gibt natürlich über $|\psi(0)|^2$ keine weitgehende Auskunft ($|\psi(0)|^2$ verschwindet hier). Aus Symmetriegründen verschwindet aber auch für eine restricted Hartree-Fock-Wellenfunktion, bestehend aus einer einzigen Slater-Determinante, der Wert für $\psi(0)$. Erst die Hinzunahme ausgedehnterer Konfigurationswechselwirkung für den Grundzustand ergibt Beimischung von Konfigurationen mit ungepaarten Elektronen in σ -Orbitalen. Der Wert von $|\psi(0)|^2$ aus den Messungen entspricht nach Miller et al. [21] einer 2s-Beimischung von 2,5%.

4.2 Kernspin-Rotationskopplungskonstante

Bei der von Posener [16] beschriebenen Kernspin-Rotationskopplungskonstante: $-f = \frac{1}{2}(M_{xx}^k + M_{yy}^k) = M_{xx}^k$ hat gemäss Abschätzungen von Flygare und Lowe [17] nur der folgende Term Bedeutung:

$$M_{xx}^k = 4eg_K \mu_N B / (\hbar cm) \cdot \text{Re} \left\{ \sum_{p>0} \langle 0 | \hat{L}_x | p \rangle \langle p | \hat{\Pi}_x^k | 0 \rangle / (E_0 - E_p) \right\}$$

mit $\hat{\Pi}_x^k = m \sum_i r_{ik}^{-3} [\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k] \times \mathbf{v}_i]_x$. (28)

$|p\rangle$ bezeichnet angeregte Elektronenzustände, $|0\rangle$ den Grundzustand. Der Index i bezieht sich auf die Elektronen, k indiziert den betrachteten Kern (hier $k=1$). Der Ausdruck (28) lässt sich, nach Anwenden einer Näherung, mit anderen Grössen korrelieren. Wird der Operator $\hat{\Pi}^k$ durch

$$\hat{\Pi}^k = \langle r_k^{-3} \rangle \hat{\mathbf{L}} \quad (29)$$

approximiert [14], so ergibt sich aus (28):

$$-f = 4eg_K \mu_N B / (\hbar cm) \cdot \langle r_1^{-3} \rangle \cdot \text{Re} \left\{ \sum_{p>0} |\langle 0 | \hat{L}_x | p \rangle|^2 / (E_0 - E_p) \right\}. \quad (30)$$

Vergleicht man damit den g -Faktor g_L^e in Gleichung (5), der nach Tinkham und Strandberg [10] die folgende Bedeutung hat:

$$g_L^e = -2\vartheta \hbar^{-2} \cdot \text{Re} \left\{ \sum_{p>0} \langle 0 | \hat{L}_x | p \rangle \langle p | \hat{A} \hat{L}_x | 0 \rangle / (\hat{E}_0 - E_p) \right\}, \quad (31)$$

so lässt sich, wieder durch Herausziehen einer Spin-Bahn-Kopplungskonstante A , die Summe über p aus (30) und (31) eliminieren. Für $\langle r_1^{-3} \rangle$ ergibt sich damit der folgende indirekte Näherungswert:

$$\langle r_1^{-3} \rangle = f A / (4g_K g_L^e \mu_N \mu_B B) \quad (32)$$

Mit $A = -21 \text{ cm}^{-1}$ [10] und $g_L^e = -2,81 \cdot 10^{-3}$ [12] erhält man

$$\langle r_1^{-3} \rangle = 13,7 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}.$$

Vergleicht man diesen Wert mit der aus dem Parameter c errechneten Grösse:

$$\langle r_1^{-3} \rangle \cong -5/2 \cdot \langle (3 \cos^2 \vartheta - 1) / r_1^3 \rangle = 21,8 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3},$$

so fällt auf, dass der erste Wert recht klein ist. Dass daran nicht nur die indirekte Bestimmung über angeregte Zustände $|p\rangle$ schuld sein kann, zeigt ein Vergleich mit den entsprechenden Messdaten von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ [24], wo die Werte $\langle r_N^{-3} \rangle = 14,9 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ und $\langle r_N^{-3} \rangle \cong -5/2$. $\langle (3 \cos^2 \vartheta - 1)/r_N^3 \rangle = 26,0 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$, die, im Gegensatz zu hier, beide Grundzustandserwartungswerte sind, in einem ähnlichen Verhältnis zueinander stehen. Die von Kelly [22] berechneten effektiven Werte $\langle r^{-3} \rangle_1 = 30,8 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ und $\langle r_1^{-3} \rangle_{sd} = 35,0 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ für das Sauerstoffatom scheinen bei qualitativ ähnlichem Verhalten den Unterschied nur teilweise erklären zu können. Der Einfluss der Zweizentrenintegrale ist zu klein, um die verbleibende Differenz ganz zu erklären, was durch unsere MO-Abschätzung für $\langle r_1^{-3} \rangle$ nahegelegt wird:

$$\langle r_1^{-3} \rangle = (2 - 2S_2)^{-2} (\langle r_1^{-3} \rangle_{\pi_1} - 2S_2 \cdot 8/R_e^3 + R_e^{-3}) = 17,6 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}. \quad (33)$$

R_e = Gleichgewichtsabstand der Kerne = 1,207 Å

$\langle r_1^{-3} \rangle_{\pi_1} = \langle r_1^{-3} \rangle_1$ von Kelly.

Es scheint also, dass die Approximation (29) von Frosch und Foley [14], die auch bei der Ermittlung der NO-Werte [24] verwendet wurde, für Moleküle weniger genau ist als für Atome, deren Einelektronen-Wellenfunktionen in der Zentralfeldnäherung noch in Winkel- und Radialteil faktorisiert sind. Für unseren Messwert für f sind wegen des grossen Fehlers die letzten Schlüsse allerdings nicht sehr zwingend.

4.3 Quadrupolkopplungskonstante

Die Quadrupolkopplungskonstante $e^2 Qq$ ergibt, mit einem Wert für das Quadrupolmoment von ^{17}O [22, 25] $Q = 0,0263 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, für den Mittelwert der Grösse $q = (\partial^2 V / \partial z^2)_1 / e$ (V = elektrisches Potential, z -Achse = Molekülachse):

$$\langle q \rangle = \langle (3 \cos^2 \vartheta - 1)/r_1^{-3} \rangle = 9,2 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}.$$

Als Gewicht bei der Mittelwertbildung von $(3 \cos^2 \vartheta - 1)/r_1^{-3}$ ist die Ladungsdichte zu nehmen.

Zur Interpretation dieses Feldgradienten wurde wieder die folgende einfache Elektronenstruktur angenommen:

$$2 \text{ Elektronen in } |\sigma\rangle = (2 + 2S_1)^{-\frac{1}{2}} (|\sigma_1\rangle + |\sigma_2\rangle)$$

$$\text{je } 2 \text{ Elektronen in } |\pi_i^u\rangle = (2 + 2S_2)^{-\frac{1}{2}} (|\pi_{1i}\rangle + |\pi_{2i}\rangle), \quad i = x, y$$

$$\text{je } 1 \text{ Elektron in } |\pi_i^g\rangle = (2 - 2S_2)^{-\frac{1}{2}} (|\pi_{1i}\rangle - |\pi_{2i}\rangle), \quad i = x, y$$

Die Einzentrenintegrale ergeben zum Feldgradienten den Beitrag:

$$\langle q \rangle_1 = \langle r_1^{-3} \rangle_{p_1} \cdot 2/5 \cdot \{-2/(1 + S_1) + 2/(1 + S_2) + 1/(1 - S_2)\} = 15,8 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}, \quad (34)$$

wobei für $\langle r_1^{-3} \rangle_{p_1}$ der Wert $28,5 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ [22] eingesetzt wurde. Für die Überlappungsintegrale wurden wieder Slater-Atomorbitale benützt, die die Werte $S_1 = \langle \sigma_1 | \sigma_2 \rangle = 0,307$ und $S_2 = \langle \pi_1 | \pi_2 \rangle = 0,146$ ergaben. Die Beiträge von den inneren 1s- und 2s-Elektronen von Atom 1 sind näherungsweise durch die Benützung des effektiven Wertes für $\langle r_1^{-3} \rangle_{p_1}$ mit berücksichtigt. Die kleinen Zweizentrenintegrale mit beiden Atomorbitalen am Zentrum 2 werden sich etwa gegen den Beitrag vom zweiten Kern und von seinem Elektronenrumpf aufheben. Von den Zweizentrenintegralen mit je einem Orbital an Kern 1 und an Kern 2 wird der Beitrag der p_π -Orbitale klein sein, weil die Überlappungsladungen in einem ungünstigen Winkelbereich liegen ($3 \cos^2 \vartheta - 1$

sehr klein). Deshalb bleibt einzig das Integral $\langle \sigma_1 | (3 \cos^2 \vartheta - 1) / r_1^3 | \sigma_2 \rangle$ übrig, das wir grob durch $2S_1 / (R_e/2)^3$ annähern. Damit ergibt sich als zusätzlicher Beitrag zu $\langle q \rangle$ die Grösse:

$$\langle q \rangle_2 = -2 / (1 + S_1) \cdot 2S_1 / (R_e/2)^3 = -4,3 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}. \quad (35)$$

Für den gesamten Feldgradienten führt diese grobe Abschätzung also zu:

$$\langle q \rangle = \langle q \rangle_1 + \langle q \rangle_2 = 11,5 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}.$$

Die oben erwähnte «ab initio»-Rechnung [23] ergibt je nach der gewählten Basis Werte von $\langle q \rangle$ zwischen $13,2$ und $13,6 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$.

Der Beitrag $\langle q \rangle_1$ entspricht der Berechnungsart nach Townes und Dailey [26, 27], welche die Kopplungskonstante im Molekül mit der gemessenen Konstanten im Atom in Zusammenhang bringt. Da jedoch umfangreiche Rechnungen für das Atom [22] einen Wert für das Quadrupolmoment des ^{17}O -Kernes liefern, lässt sich der Feldgradient im Molekül näherungsweise absolut bestimmen. Das führt zur Möglichkeit, auch die Beiträge von Zweizentrenintegralen zu berücksichtigen, die nicht direkt mit Atomgrössen korreliert werden können. Offensichtlich korrigiert der Beitrag $\langle q \rangle_2$ (35) den Einzentrenterm $\langle q \rangle_1$ (34) um einen respektablen Betrag in der richtigen Richtung.

Werden die Sauerstoff-Atomorbitale sp -hybridisiert, so ergibt sich eine weitere Erniedrigung des in unserer Näherung berechneten Wertes von $\langle q \rangle$. Es ist jedoch kaum sinnvoll, aus dem gemessenen $\langle q \rangle$ -Wert einen Hybridisierungsgrad zu bestimmen.

Herrn Prof. Dr. H. Labhart, an dessen Institut ich diese Untersuchungen durchführen konnte, schulde ich besonderen Dank für das Interesse und die Diskussionsbereitschaft, die er dem Verlauf der Arbeit stets widmete. Ich danke Herrn Prof. H. Fischer und Herrn H. Paul für die Überlassung von Messzeit auf der ESR-Apparatur, Herrn J. Fischer für seine selbstlose Hilfsbereitschaft bei einigen Experimenten und Herrn P. Abegg für die Beratung beim Programmieren der Rechenmaschine.

5.1 Anhang 1

Da in der Literatur verschiedene relative Phasen der Zustände $|J, K, M\rangle$ gebräuchlich sind, werden hier die Matrixelemente der benützten Operatoren für eine feste Phasenwahl zusammengestellt. Für einen Triplettzustand ($S=1$) genügen die ganzen Zahlen J, K, M den folgenden Bedingungen: $K \geq 0$, $|J-K| \leq 1$, für $K=0$ ist $J=1$, $|M| \leq J$. \hat{O} gilt als Abkürzung für den jeweils betrachteten Operator.

$\hat{\mathbf{K}}^2$

$$\hat{O}|J, K, M\rangle = K(K+1)|J, K, M\rangle$$

$\hat{\mathbf{K}}^4$

$$\hat{O}|J, K, M\rangle = K^2(K+1)^2|J, K, M\rangle$$

$(\hat{\mathbf{K}}, \hat{\mathbf{S}})$

$$\hat{O}|J, K, M\rangle = \frac{1}{2}\{J(J+1) - (K+1) - 2\}|J, K, M\rangle$$

$3(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{S}}^2$

$$\begin{aligned} \hat{O}|K+1, K, M\rangle = & \frac{3}{2K+3} \sqrt{(K+1)(K+2)} |K+1, K+2, M\rangle \\ & - \frac{K}{2K+3} |K+1, K, M\rangle \end{aligned}$$

$$\hat{O}|K, K, M\rangle = |K, K, M\rangle$$

$$\hat{O}|K-1, K, M\rangle = -\frac{K+1}{2K-1}|K-1, K, M\rangle + \frac{3}{2K-1}\sqrt{K(K-1)}|K-1, K-2, M\rangle$$

$$\hat{\mathbf{K}}^2\{3(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\} + \{3(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\}\hat{\mathbf{K}}^2$$

$$\begin{aligned}\hat{O}|K+1, K, M\rangle &= 6\frac{K^2+3K+3}{2K+3}\sqrt{(K+1)(K+2)}|K+1, K+2, M\rangle \\ &\quad - \frac{2K^2(K+1)}{2K+3}|K+1, K, M\rangle\end{aligned}$$

$$\hat{O}|K, K, M\rangle = 2K(K+1)|K, K, M\rangle$$

$$\begin{aligned}\hat{O}|K-1, K, M\rangle &= -\frac{2K(K+1)^2}{2K-1}|K-1, K, M\rangle \\ &\quad + 6\frac{K^2-K+1}{2K-1}\sqrt{K(K-1)}|K-1, K-2, M\rangle\end{aligned}$$

$$\hat{S}_w$$

$$\hat{O}|K+1, K, M\rangle = \frac{M}{K+1}|K+1, K, M\rangle - \frac{K}{K+1}\sqrt{\frac{(K+1)^2-M^2}{K(2K+1)}}|K, K, M\rangle$$

$$\begin{aligned}\hat{O}|K, K, M\rangle &= -\frac{K}{K+1}\sqrt{\frac{(K+1)^2-M^2}{K(2K+1)}}|K+1, K, M\rangle + \frac{M}{K(K+1)}|K, K, M\rangle \\ &\quad - \frac{K+1}{K}\sqrt{\frac{K^2-M^2}{(K+1)(2K+1)}}|K-1, K, M\rangle\end{aligned}$$

$$\hat{O}|K-1, K, M\rangle = -\frac{K+1}{K}\sqrt{\frac{K^2-M^2}{(K+1)(2K+1)}}|K, K, M\rangle - \frac{M}{K}|K-1, K, M\rangle$$

$$\hat{J}_w$$

$$\hat{O}|J, K, M\rangle = M|J, K, M\rangle$$

$$(\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{A}})\hat{A}_w$$

$$\begin{aligned}\hat{O}|K+1, K, M\rangle &= -\frac{1}{2K+3}\sqrt{\frac{(K+1)(K+3)}{(K+2)(2K+5)}}\sqrt{(K+2)^2-M^2}|K+2, K+2, M\rangle \\ &\quad + \frac{M}{2K+3}\sqrt{\frac{1}{(K+1)(K+2)}}|K+1, K+2, M\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{M}{(K+1)(2K+3)} |K+1, K, M\rangle \\
& - \frac{K+2}{(K+1)(2K+3)} \sqrt{\frac{K}{2K+1}} \sqrt{(K+1)^2 - M^2} |K, K, M\rangle \\
\hat{O} |K, K, M\rangle = & - \frac{1}{2K+3} \sqrt{\frac{K(K+2)}{(K+1)(2K+1)}} \sqrt{(K+1)^2 - M^2} |K+1, K+2, M\rangle \\
& - \frac{K+2}{(K+1)(2K+3)} \sqrt{\frac{K}{2K+1}} \sqrt{(K+1)^2 - M^2} |K+1, K, M\rangle \\
& + \frac{M}{K(K+1)} |K, K, M\rangle \\
& - \frac{K-1}{K(2K-1)} \sqrt{\frac{K+1}{2K+1}} \sqrt{K^2 - M^2} |K-1, K, M\rangle \\
& - \frac{1}{2K-1} \sqrt{\frac{(K+1)(K-1)}{K(2K+1)}} \sqrt{K^2 - M^2} |K-1, K-2, M\rangle \\
\hat{O} |K-1, K, M\rangle = & - \frac{K-1}{K(2K-1)} \sqrt{\frac{K+1}{2K+1}} \sqrt{K^2 - M^2} |K, K, M\rangle \\
& + \frac{M}{K(2K-1)} |K-1, K, M\rangle \\
& + \frac{M}{2K-1} \sqrt{\frac{1}{K(K-1)}} |K-1, K-2, M\rangle \\
& - \frac{1}{2K-1} \sqrt{\frac{K(K-2)}{(K-1)(2K-3)}} \sqrt{(K-1)^2 - M^2} |K-2, K-2, M\rangle
\end{aligned}$$

 \hat{S}_+

$$\begin{aligned}
\hat{O} |K+1, K, M\rangle = & \frac{1}{K+1} \sqrt{(K+M+2)(K-M+1)} |K+1, K, M+1\rangle \\
& - \frac{1}{K+1} \sqrt{\frac{K}{2K+1}} \sqrt{(K-M)(K-M+1)} |K, K, M+1\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{O}|K, K, M\rangle &= \frac{1}{K+1} \sqrt{\frac{K}{2K+1}} \sqrt{(K+M+1)(K+M+2)} |K+1, K, M+1\rangle \\ &+ \frac{1}{K(K+1)} \sqrt{(K+M+1)(K-M)} |K, K, M+1\rangle \\ &- \frac{1}{K} \sqrt{\frac{K+1}{2K+1}} \sqrt{(K-M)(K-M-1)} |K-1, K, M+1\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{O}|K-1, K, M\rangle &= \frac{1}{K} \sqrt{\frac{K+1}{2K+1}} \sqrt{(K+M)(K+M+1)} |K, K, M+1\rangle \\ &- \frac{1}{K} \sqrt{(K+M)(K-M-1)} |K-1, K, M+1\rangle\end{aligned}$$

$(\hat{S}, \hat{A}) \hat{A}_+$

$$\begin{aligned}\hat{O}|K+1, K, M\rangle &= \frac{1}{2K+3} \sqrt{\frac{(K+1)(K+3)}{(K+2)(2K+5)}} \sqrt{(K+M+2)(K+M+3)} \\ &\times |K+2, K+2, M+1\rangle + \frac{1}{2K+3} \sqrt{\frac{1}{(K+1)(K+2)}} \\ &\times \sqrt{(K+M+2)(K-M+1)} |K+1, K+2, M+1\rangle \\ &+ \frac{1}{(K+1)(2K+3)} \sqrt{(K+M+2)(K-M+1)} \\ &\times |K+1, K, M+1\rangle - \frac{K+2}{(K+1)(2K+3)} \sqrt{\frac{K}{2K+1}} \\ &\times \sqrt{(K-M)(K-M+1)} |K, K, M+1\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{O}|K, K, M\rangle &= \frac{1}{2K+3} \sqrt{\frac{K(K+2)}{(K+1)(2K+1)}} \sqrt{(K+M+1)(K+M+2)} \\ &\times |K+1, K+2, M+1\rangle + \frac{K+2}{(K+1)(2K+3)} \sqrt{\frac{K}{2K+1}} \\ &\times \sqrt{(K+M+1)(K+M+2)} |K+1, K, M+1\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{K(K+1)} \sqrt{(K+M+1)(K-M)} |K, K, M+1\rangle \\
& - \frac{K-1}{K(2K-1)} \sqrt{\frac{K+1}{2K+1}} \sqrt{(K-M)(K-M-1)} \\
& \times |K-1, K, M+1\rangle - \frac{1}{2K-1} \sqrt{\frac{(K-1)(K+1)}{K(2K+1)}} \\
& \times \sqrt{(K-M)(K-M-1)} |K-1, K-2, M+1\rangle \\
\hat{O}|K-1, K, M\rangle = & \frac{K-1}{K(2K-1)} \sqrt{\frac{K+1}{2K+1}} \sqrt{(K+M)(K+M+1)} |K, K, M+1\rangle \\
& + \frac{1}{K(2K-1)} \sqrt{(K+M)(K-M-1)} |K-1, K, M+1\rangle \\
& + \frac{1}{2K-1} \sqrt{\frac{1}{K(K-1)}} \sqrt{(K+M)(K-M-1)} \\
& \times |K-1, K-2, M+1\rangle - \frac{1}{2K-1} \sqrt{\frac{K(K-2)}{(K-1)(2K-3)}} \\
& \times \sqrt{(K-M-1)(K-M-2)} |K-2, K-2, M+1\rangle
\end{aligned}$$

$$\frac{1}{2}(3\hat{A}_w^2 - 1)$$

$$\begin{aligned}
\hat{O}|K+1, K, M\rangle = & \frac{3}{2(2K+3)(2K+5)} \sqrt{\frac{K+1}{K+3}} \sqrt{\{(K+2)^2 - M^2\}\{(K+3)^2 - M^2\}} \\
& \times |K+3, K+2, M\rangle - \frac{3M}{2K+3} \sqrt{\frac{1}{(K+1)(K+2)(K+3)(2K+5)}} \\
& \times \sqrt{(K+2)^2 - M^2} |K+2, K+2, M\rangle \\
& - \frac{3\{(K+1)(K+2) - 3M^2\}}{(2K+1)(2K+3)(2K+5)} \sqrt{\frac{1}{(K+1)(K+2)}} |K+1, K+2, M\rangle \\
& + \frac{K\{(K+1)(K+2) - 3M^2\}}{(K+1)(2K+1)(2K+3)} |K+1, K, M\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{3M}{(K+1)(2K+3)} \sqrt{\frac{1}{K(2K+1)}} \sqrt{(K+1)^2 - M^2} |K, K, M\rangle \\
& - \frac{3}{(2K-1)(2K+1)(2K+3)} \sqrt{\frac{1}{K(K+1)}} \\
& \times \sqrt{(K^2 - M^2)\{(K+1)^2 - M^2\}} |K-1, K, M\rangle \\
& + \frac{3}{2(2K-1)(2K+1)} \sqrt{\frac{K-1}{K+1}} \sqrt{(K^2 - M^2)\{(K+1)^2 - M^2\}} \\
& \times |K-1, K-2, M\rangle \\
\hat{O}|K, K, M\rangle = & \frac{3}{2(2K+3)} \sqrt{\frac{K(K+3)}{(K+1)(K+2)(2K+1)(2K+5)}} \\
& \times \sqrt{\{(K+1)^2 - M^2\}\{(K+2)^2 - M^2\}} |K+2, K+2, M\rangle \\
& - \frac{3M}{2K+3} \sqrt{\frac{1}{K(K+1)(K+2)(2K+1)}} \sqrt{(K+1)^2 - M^2} \\
& \times |K+1, K+2, M\rangle - \frac{3M}{(K+1)(2K+3)} \sqrt{\frac{1}{K(2K+1)}} \\
& \times \sqrt{(K+1)^2 - M^2} |K+1, K, M\rangle \\
& + \frac{K^2 + K - 3}{K(K+1)(2K-1)(2K+3)} \{K(K+1) - 3M^2\} |K, K, M\rangle \\
& - \frac{3M}{K(2K-1)} \sqrt{\frac{1}{(K+1)(2K+1)}} \sqrt{K^2 - M^2} |K-1, K, M\rangle \\
& - \frac{3M}{2K-1} \sqrt{\frac{1}{K(K-1)(K+1)(2K+1)}} \sqrt{K^2 - M^2} \\
& \times |K-1, K-2, M\rangle + \frac{3}{2(2K-1)} \sqrt{\frac{(K-2)(K+1)}{K(K-1)(2K-3)(2K+1)}} \\
& \times \sqrt{\{(K-1)^2 - M^2\}(K^2 - M^2)} |K-2, K-2, M\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{O}|K-1, K, M\rangle = & \frac{3}{2(2K+1)(2K+3)} \sqrt{\frac{K+2}{K}} \sqrt{(K^2-M^2)\{(K+1)^2-M^2\}} \\
& \times |K+1, K+2, M\rangle - \frac{3}{(2K-1)(2K+1)(2K+3)} \sqrt{\frac{1}{K(K+1)}} \\
& \times \sqrt{(K^2-M^2)\{(K+1)^2-M^2\}} |K+1, K, M\rangle \\
& - \frac{3M}{K(2K-1)} \sqrt{\frac{1}{(K+1)(2K+1)}} \sqrt{K^2-M^2} |K, K, M\rangle \\
& + \frac{K+1}{K(2K-1)(2K+1)} \{K(K-1)-3M^2\} |K-1, K, M\rangle \\
& - \frac{3\{(K-1)K-3M^2\}}{(2K-3)(2K-1)(2K+1)} \sqrt{\frac{1}{K(K-1)}} |K-1, K-2, M\rangle \\
& - \frac{3M}{2K-1} \sqrt{\frac{1}{K(K-2)(K-1)(2K-3)}} \sqrt{(K-1)^2-M^2} \\
& \times |K-2, K-2, M\rangle + \frac{3}{2(2K-3)(2K-1)} \sqrt{\frac{K}{K-2}} \\
& \times \sqrt{\{(K-2)^2-M^2\}\{(K-1)^2-M^2\}} |K-3, K-2, M\rangle
\end{aligned}$$

5.2 Anhang 2

Die folgenden Fehlergleichungen $K_1 = k_1$ in MHz für $b_0 = -101,58$ MHz und $c_0 = 140,76$ MHz sind in der Form aufgeschrieben: (Beitrag von B_0 und A_1) β + (Beitrag von B_0 und A_1) γ + (Beitrag von B_0) f + Beitrag von B_0 + Beitrag von A_1 + $\Delta B = k_1$. Die Beiträge von A_1 zu den Koeffizienten von β und γ beeinflussten höchstens die letzte angegebene Stelle. Vor jeder Gleichung steht die Nummer des Übergangs. Der Stern kennzeichnet die $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ -Linien.

- 1 $0,9282\beta + 0,2228\gamma + 0,0785f - 62,678 - 0,013 + 0,012 = -62,678$
- 2 $0,8957\beta + 0,2034\gamma + 0,0982f - 62,558 - 0,013 + 0,014 = -62,580$
- 3 $0,1828\beta + 0,4545\gamma + 0,8167f + 45,416 + 0,003 - 0,004 = 45,111$
- 4 $0,4649\beta + 0,0717\gamma + 0,5372f - 37,065 - 0,003 + 0,002 = -37,066$
- 4* $0,4635\beta + 0,0708\gamma + 0,5079f - 37,051 - 0,003 + 0,002 = -37,064$
- 5 $0,5066\beta + 0,1035\gamma + 0,4919f - 36,714 - 0,003 + 0,003 = -36,735$
- 5* $0,5042\beta + 0,1034\gamma + 0,4659f - 36,728 - 0,003 + 0,003 = -36,756$
- 6 $0,6100\beta + 0,1358\gamma + 0,3829f - 43,095 - 0,003 + 0,006 = -43,112$
- 7 $0,5549\beta + 0,2654\gamma + 0,4457f - 18,986 - 0,000 + 0,000 = -19,116$

Die Ausgleichsrechnung ergibt die Werte $\beta = (0,139 \pm 0,010)$ MHz, $\gamma = (-0,637 \pm 0,036)$ MHz und $f = (-0,055 \pm 0,015)$ MHz.

Die folgenden Gleichungen $K_2 = k_2$ in MHz für $b_0 = -101,58$ MHz und $c_0 = 140,76$ MHz sind in der Form aufgeschrieben: (Beitrag von C_0 und B_1) β + (Beitrag von C_0 und B_1) γ + (Beitrag von C_0) δ + Beitrag von C_0 + Beitrag von B_1 + $\Delta C = k_2$. Die Beiträge von B_1 zu den Koeffizienten von β und γ beeinflussten auch hier höchstens die letzte angegebene Stelle. Die Bezeichnung der Gleichungen ist gleich wie oben.

$$\begin{array}{ll}
 1 & 0,0063\beta + 0,0015\gamma + 0,2143\delta - 0,2144 + 0,0036 - 0,0048 = -0,3550 \\
 2 & 0,0062\beta + 0,0014\gamma - 0,2177\delta - 0,2135 - 0,0012 + 0,0044 = -0,0772 \\
 3 & 0,0006\beta - 0,0026\gamma + 0,4104\delta - 0,1502 - 0,1302 + 0,0001 = -0,5314 \\
 4 & 0,0020\beta + 0,0005\gamma + 0,0418\delta - 0,0653 - 0,0013 - 0,0001 = -0,0825 \\
 4^* & 0,0020\beta + 0,0005\gamma + 0,0443\delta - 0,0656 - 0,0014 - 0,0001 = -0,0926 \\
 5 & 0,0022\beta + 0,0007\gamma - 0,2028\delta - 0,0759 + 0,0209 + 0,0009 = 0,0722 \\
 5^* & 0,0022\beta + 0,0007\gamma - 0,2023\delta - 0,0763 + 0,0210 + 0,0009 = 0,0736 \\
 6 & 0,0028\beta + 0,0007\gamma - 0,2589\delta - 0,0799 - 0,0252 + 0,0032 = 0,0801 \\
 7 & 0,0002\beta + 0,0004\gamma + 0,1164\delta + 0,0341 - 0,0324 + 0,0000 = -0,0627
 \end{array}$$

Mit $\beta = 0,139$ MHz und $\gamma = -0,637$ MHz ergibt sich eine Quadrupolkopplungskonstante $e^2Qq = (-8,42 \pm 0,18)$ MHz.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. H. BURKHÄLTER, R. S. ANDERSON, W. V. SMITH und W. GORDY, Phys. Rev. 79, 651 (1950).
- [2] M. MIZUSHIMA und R. M. HILL, Phys. Rev. 93, 745 (1954).
- [3] M. TINKHAM und M. W. P. STRANDBERG, Phys. Rev. 97, 937 (1955).
- [4] R. W. ZIMMERER und M. MIZUSHIMA, Phys. Rev. 121, 152 (1961).
- [5] B. G. WEST und M. MIZUSHIMA, Phys. Rev. 143, 31 (1966).
- [6] R. TISCHER, Z. Naturf. 22a, 1711 (1967).
- [7] J. S. MCKNIGHT und W. GORDY, Phys. Rev. Lett. 21, 1787 (1968).
- [8] C. H. TOWNES und A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, 1955).
- [9] M. TINKHAM, *Group Theory and Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, 1964), S. 253.
- [10] M. TINKHAM und M. W. P. STRANDBERG, Phys. Rev. 97, 951 (1955).
- [11] J. M. HENDRY und P. KUSCH, Phys. Rev. 107, 716 (1957).
- [12] K. D. BOWERS, R. A. KAMPER und C. D. LUSTIG, Proc. R. Soc. Lond. 251, 565 (1959).
- [13] R. BERINGER und J. G. CASTLE, Phys. Rev. 81, 82 (1951).
- [14] R. A. FROSC und H. M. FOLEY, Phys. Rev. 88, 1337 (1952).
- [15] S. L. MILLER und C. H. TOWNES, Phys. Rev. 90, 537 (1953).
- [16] D. W. POSENER, Aust. J. Phys. 11, 1 (1958).
- [17] W. H. FLYGARE und J. T. LOWE, J. chem. Phys. 43, 3645 (1965).
- [18] B. ROSENBLUM und A. H. NETHERCOT, J. chem. Phys. 27, 828 (1957).
- [19] S. GESCHWIND, R. GUNTHER-MOHR und J. SILVEY, Phys. Rev. 85, 474 (1952).
- [20] M. J. STEVENSON und C. H. TOWNES, Phys. Rev. 107, 635 (1957).
- [21] S. L. MILLER, C. H. TOWNES und M. KOTANI, Phys. Rev. 90, 542 (1953).
- [22] H. P. KELLY, Phys. Rev. 180, 55 (1969).
- [23] T. K. HA und H. LABHART, Z. Naturf. 26a, 1939 (1971).
- [24] G. C. DOUSMANIS, Phys. Rev. 97, 967 (1955).
- [25] J. S. M. HARVEY, Proc. R. Soc. Lond. A285, 581 (1965).
- [26] C. H. TOWNES und B. P. DAILEY, J. chem. Phys. 17, 782 (1949).
- [27] E. A. C. LUCKEN, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants* (Academic Press, 1969).