

Absorption von Mikrowellen in Gasen und Flüssigkeiten

Von GERHARD KLAGES, Mainz¹

Die sprunghaft rasche Entwicklung der Mikrowellen-technik während des Krieges hat der Physik ein wertvolles Instrument in die Hand gegeben, die Absorptionsspektren von Molekülen im gasförmigen wie auch im flüssigen Zustand zu untersuchen. Derartige Messungen bringen beträchtliche Fortschritte bei der Ermittlung exakter Konstanten der Molekülstruktur, für den Versuch, über die Art der Molekülzusammenstöße in Gasen und die intermolekularen Kräfte in Flüssigkeiten etwas auszusagen, und schließlich sogar bei der Bestimmung von Konstanten des Atomkerns. Das liegt im wesentlichen daran, daß man dabei sehr kleine Energiebeträge, wie sie der Quantenenergie $h\nu$ dieser Mikrowellen entsprechen, mit spektroskopischer Genauigkeit bestimmen kann.

I. Gase

a) Rotationsspektren

In Gasen geben die Messungen natürlich immer die Moleküleigenschaften am klarsten wieder, da besonders bei niedrigen Drucken Störungen des Moleküls durch Zusammenstöße mit einem anderen oder der Gefäßwand relativ selten sind. In das Wellengebiet um 1 cm Wellenlänge fallen nun bei vielen Molekülen einige Linien des Rotationsspektrums, das bekanntlich dadurch entsteht, daß sich der nach der Quantenmechanik erlaubte Rotationszustand des Moleküls sprungweise ändert und dabei ein Quant der elektromagnetischen Strahlung zur Lieferung des Energieunterschiedsabsorbiert wird. Damit diese elektromagnetische Wechselwirkung zwischen Molekülrotation und Strahlungsquant erfolgen kann, muß das Molekül dabei ein elektrisches oder magnetisches Dipolmoment besitzen mit einer Komponente senkrecht zur Rotationsachse. Schon die klassische Maxwellsche Theorie zeigt ja, daß vornehmlich nur sich ändernde, z. B. rotierende Dipole elektromagnetische Wellen emittieren oder absorbieren können. Die Mikrowellenspektroskopie² muß sich daher grundsätzlich auf derartige polare Moleküle beschränken.

Sehr viele Moleküle kann man als symmetrische Kreisel auffassen, bei denen alle Trägheitsmomente bezogen auf Drehachsen senkrecht zur Figurennachse gleich sind. Nach den Gesetzen der Mechanik ist die allgemeinste

stabile Bewegung eines solchen Kreisels eine Rotation um die Figurennachse, wobei diese noch eine Präzessionsbewegung um eine beliebige Achse vollführen kann, die räumlich festliegt und in der der gesamte konstante Drehimpulsvektor liegt (Abb. 1).

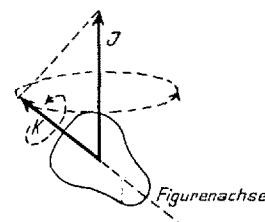


Abb. 1. Rotationszustand des symmetrischen Kreisels.

Aus den unendlich vielen klassischen Möglichkeiten sondert die Quantenmechanik nur die als stationär aus, bei denen der Gesamtdrehimpuls in der Einheit $h/2\pi$ ganzzahlig ist (Quantenzahl J). Ebenso muß seine Projektion auf die Figurennachse ganzzahlig sein (Quantenzahl K), so daß nur diskrete Winkel zwischen raumfester Achse und Figurennachse möglich sind. Die Energie der einzelnen Rotationszustände, charakterisiert durch die Quantenzahlen J und K , ist dann

$$E_{JK} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[\frac{J(J+1)}{I_B} + \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) K^2 \right]$$

(I_A Trägheitsmoment in der Figurennachse, I_B Trägheitsmoment senkrecht dazu). Liegt das elektrische Moment in der Figurennachse, was meistens der Fall sein wird, so ändert sich seine Rotation um eine Achse senkrecht zu seiner Richtung nur bei einer Variation von J , nicht von K . Nur dann tritt also eine Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung ein. Zur Absorption eines $h\nu$ -Quants muß sich dabei nach den Gesetzen der Quantenmechanik J um 1 ändern, woraus die Absorptionsfrequenz zu errechnen ist. Dazu ist aber zu berücksichtigen, daß das Molekül nicht absolut starr ist, sondern mit wachsender Rotationsgeschwindigkeit wegen der Zentrifugalkräfte sich verformt, so daß mit der Änderung des Drehimpulses J auch die Trägheitsmomente sich ändern.

Aus den Frequenzen der Rotationslinien kann man die Trägheitsmomente der Moleküle berechnen mit einer Genauigkeit, die im wesentlichen durch unsere Kenntnis des Wertes des Planckschen Wirkungsquantums \hbar begrenzt ist. Sie ist auf jeden Fall wesentlich größer als beim Rotationsschwingungsspektrum im Ultravioletten, da sich das Trägheitsmoment dort nur aus kleinen Frequenzdifferenzen ergibt. In komplizierteren Fällen muß das Ultrarotspektrum allerdings

¹ Physikalisches Institut der Universität Mainz.

² W. GORDY, Rev. Mod. Phys. 20, 668 (1948).

zur Auswertung mit herangezogen werden. Mit Hilfe der sehr genau bekannten Massen der Atome lassen sich dann die Atomabstände und Valenzwinkel ermitteln. In Tabelle I sind einige Ergebnisse dieser Molekülstrukturbestimmung mit Mikrowellen angeführt. Die Genauigkeit ist ausreichend, um zu zeigen, daß mit steigender Größe des Halogens die Abstände innerhalb der Gruppen CN und CH₃ kleiner werden.

Tabelle I

Cyanhalogenide XCN nach A. G. SMITH, H. RING, W. V. SMITH, W. GORDY, Phys. Rev. 74, 370 (1948).

X	J-Übergang	Frequenz (MHz)	CX-Abstand (Å)	CN-Abstand (Å)
Cl	2→3	35 825,95	1,630	1,163
Br	3→4	32 961,79	1,789	1,160
J	4→5	32 255,55	1,995	1,159

Methylhalogenide XCH₃ nach W. GORDY, J. W. SIMMONS, A. G. SMITH, Phys. Rev. 74, 243 (1948).

X	J-Übergang	Frequenz (MHz)	CX-Abstand (Å)	CH-Abstand (Å)
F			1,384	1,112
Cl	0→1	26 585,77	1,779	1,109
Br	1→2	38 272,40	1,936	1,104
J	1→2	30 005,00	2,139	1,100

Beim Vergleich ähnlicher Moleküle zeigen sich mit dieser bisher unbekannten Meßgenauigkeit Differenzen, die auf unterschiedliche Bindungsart der einzelnen Atome, d. h. auf verschiedenen Aufbau der die chemische Bindung herstellenden Elektronenhülle des Moleküls schließen lassen¹. So ist z. B. der CF-Abstand im CH₃F 1,385 Å gegen 1,326 Å im CHF₃, oder bei den ähnlichen Molekülen CH₃Cl und SiH₃Cl der Valenzwinkel CH 110°0', SiH nur 103°57'. Verkürzter Atomabstand ist dabei in Richtung einer teilweise vorhandenen Doppelbindung oder heteropolaren Bindung zu deuten.

Die Rotationslinien zeigen nun alle eine Feinstruktur, die sehr genau aufzulösen und auszumessen ist. Dieses Auftreten mehrerer Komponenten einer Linie ist dabei hauptsächlich auf drei Ursachen zurückzuführen.

Einmal macht sich, wie auch in der Hyperfeinstruktur der Spektrallinien im Sichtbaren, der *Isotopieeffekt* bemerkbar. Isotope desselben Elements haben bekanntlich verschiedene Masse, Moleküle mit verschiedenen Isotopen daher verschiedene Trägheitsmomente. Aus dem Frequenzunterschied ihrer Absorptionslinien kann man dann das Verhältnis der Isotopengewichte bestimmen und damit eine wertvolle Ergänzung zu

¹ A. H. SHARBAUGH, Phys. Rev. 74, 1870 (1948). – O. R. GILLIAM, H. D. EDWARDS und W. GORDY, Phys. Rev. 75, 1014 (1949).

entsprechenden massenspektroskopischen Messungen geben. So wurden z. B. Cl³⁵ und Cl³⁷ im ClJ¹ und im CH₃Cl², Br⁷⁹ und Br⁸¹ im CH₃Br² untersucht oder im OCS³ die Isotope S³², S³³, S³⁴.

Andere Komponenten haben ihre Ursache darin, daß sich ein Teil der Moleküle in höheren *Schwingungszuständen* befindet. Diese ändern sich bei der Absorption nicht; aber in ihnen hat das Molekül andere mittlere Atomabstände und damit andere Trägheitsmomente als im Grundzustand. Derartige Nebenlinien beobachtet man z. B. bei den Cyanhalogeniden (Abb. 2). Die Streckschwingung vergrößert dabei das Trägheitsmoment und verursacht langwellige Nebenlinien, während die Knickschwingung es verkleinert und somit kurzwellige hervorruft².

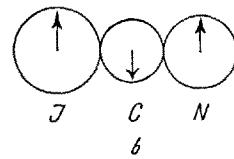
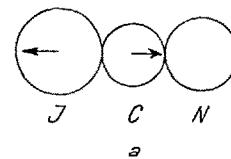


Abb. 2. Streckschwingung *a* und Knickschwingung *b* von Jodcyan.

Die dritte Ursache, die zur Aufspaltung der einzelnen Komponenten führt, ist von noch größerer Tragweite, da sie die Möglichkeit bietet, eine Konstante des Atomkerns, das *Quadrupolmoment*, zu messen. Dieses enthält eine quantitative Aussage, wie weit sich die Ladungsverteilung im Kern von der Kugelsymmetrie entfernt.

Exakt ist das Quadrupolmoment definiert durch den Ausdruck

$$Q = \frac{1}{2} \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau,$$

wobei ρ die Ladungsdichte im Kern, abhängig von r und θ , ist (Abb. 3). Löst man den Kern in einzelne Punktladungen e_i auf (Protonen), so kann man auch schreiben

$$Q = \sum_i e_i (z_i^2 - x_i^2).$$

Aus dieser Darstellung ergibt sich unmittelbar, daß Q positiv ist, wenn die Ladungsverteilung einem ver-

¹ C. H. TOWNES und WRIGHT, Phys. Rev. 73, 1248 (1948). – R. T. WEIDNER, Phys. Rev. 72, 1268 (1947).

² W. GORDY, J. W. SIMMONS und A. G. SMITH, Phys. Rev. 72, 344 (1947).

³ C. H. TOWNES, A. H. HOLDEN und F. R. MERRITT, Phys. Rev. 72, 513 (1947). – T. W. DARKIN, W. E. GOOD und D. K. COLES, Phys. Rev. 71, 640 (1947).

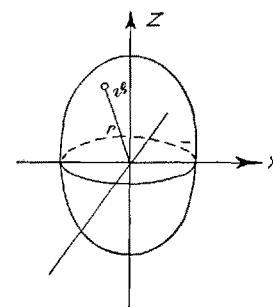


Abb. 3. Zur Berechnung des Quadrupolmoments.

längerten Rotationsellipsoid entspricht, negativ bei einem abgeplatteten.

Die verschiedenen Energiestufen, die zur Aufspaltung einer Linie führen, kommen nun folgendermaßen zu stande. Voraussetzung ist, daß der Kern einen Spin hat, der in der Z -Richtung liegt. Dieser Spinvektor I kann sich nur unter solchen Winkeln zum Gesamtdrehimpulsvektor J einstellen, daß ihre geometrische Summe wieder ganzzahlig ist (bzw. halbzahlig bei halbzahligem Spin). Damit sind auch ganz bestimmte Lagen der «ellipsoidförmigen» Kernladung festgelegt, in denen das Ellipsoid verschiedene potentielle Energie in dem elektrischen Felde hat, das durch die Elektronenhülle an seinem Ort erzeugt wird. Maßgebend für die Energie ist, außer Q , die Änderung der elektrischen Feldstärke in der Z -Richtung, also die Größe $\frac{\delta^2 V}{\delta z^2}$, wenn V das elektrische Potential ist. Beim Absorptionsprozeß kann sich nun zusätzlich zur Rotationsänderung auch noch die Einstellung des Spins ändern, so daß je nach der Änderungsrichtung potentielle elektrische Energie gewonnen oder verloren wird, die von dem absorbierten Strahlungsquant aufgebracht werden muß oder abzuziehen ist. Es entstehen dann kurzwellige oder auch langwellige Nebenlinien. Aus dem Spektrum direkt ergibt sich nur die sogenannte Quadrupolkopplung $\frac{Q}{\hbar} \frac{\delta^2 V}{\delta z^2}$, die direkt in Frequenzen (MHz) auszudrücken ist. Zur Berechnung von Q muß man theoretisch aus der Ladungsverteilung der Elektronenhülle erst $\frac{\delta^2 V}{\delta z^2}$ bestimmen, was in einfachen Fällen in guter Näherung gelungen ist.

Als Beispiel für die Quadrupolmomentaufspaltung einer Rotationslinie sei die Linie des $\text{Cl}^{35}\text{C}^{12}\text{N}^{14}$ bei 23885 MHz (1,253 cm Wellenlänge) betrachtet, die einem Übergang von $J = 1$ nach $J = 2$ entspricht, also die zweite Linie des Rotationsspektrums ist. Hierbei überlagern sich gleich zwei Aufspaltungen, da sowohl der Cl^{35} - als auch der N^{14} -Kern Spin und Quadrupolmoment besitzen. Die Quadrupolkopplung, in die, wie wir sahen, noch der Verlauf des elektrischen Feldes der Elektronen am Ort des Kerns eingeht, ist nun aber für den Cl-Kern etwa 20mal so groß wie für den N-Kern. Erstere gibt daher zu großen Aufspal-

tungen Anlaß, die in der Abb. 4a zu sehen sind, während der N-Kern die sehr eng zusammenliegenden Komponenten der Abb. 4b verursacht, die vergrößert die mittlere Liniengruppe darstellt. Die Auflösung der einzelnen Linien geht dabei bis auf 140 kHz herunter¹. Aus der Zahl der auftretenden Komponenten ergibt sich übrigens auch der Kernspin, so daß danit bereits mit anderen Methoden gewonnene Werte korrigiert werden konnten.

Die Ergebnisse der Auswertung der Feinstruktur einiger Linien sind in Tab. II zusammengestellt². Nach dem Vorzeichen der Quadrupolkopplung sind die Ladungen in den Cl-, J- und N-Isotopen in Form eines abgeplatteten Rotationsellipsoids verteilt, während sie in den Br-Isotopen ein verlängertes Rotationsellipsoid darstellen.

Tabelle II

X	Quadrupolkopplung (MHz) in			$\text{cm}^2 \cdot 10^{-24}$
	CH_3X	CNX	JCl	
Cl^{35}	- 75,13	- 83,5	- 82,5	- 0,067
Cl^{37}	- 59,03	- 65,0		- 0,051
Br^{79}	577,0	686		+ 0,21
Br^{81}	482,0	573		+ 0,16
J^{127}	- 1934	- 2420	- 2930	
N^{14}		- 3,80		

Das Verhältnis der Quadrupolmomente zweier Isotope läßt sich direkt aus der Quadrupolkopplung berechnen. So kann man aus den Werten unmittelbar entnehmen, daß bei Cl und Br das schwerere Isotop, das zwei Neutronen mehr enthält, sich der kugelförmigen Ladungsverteilung mehr annähert als das leichte. Die Werte für Q selbst sind nur angenähert, da noch größere Ungenauigkeiten in der Berechnung des elektrischen Potentials stecken.

b) Ammoniakinversionsspektrum

Das bereits seit 1934 bekannte und vielleicht am genauesten untersuchte Mikrowellenspektrum ist das sogenannte Inversionsspektrum des Ammoniaks³. Dieses verdankt seine Entstehung nicht Änderungen des Rotationszustandes des Moleküls, sondern einem Vorgang, den man mit dem Durchschwingen des N-Atomes durch die Ebene der drei H-Atome in Verbindung bringen kann.

Die Atome im NH_3 -Molekül sind in Form einer Pyramide angeordnet. Anschaulich ist dabei die Existenz von zwei verschiedenen Energieniveaus nicht ohne weiteres verständlich, aber die Quantenmechanik

¹ C. H. TOWNES, A. N. HOLDEN, J. BARDEEN, F. R. MERRITT, Phys. Rev. 71, 644 (1947).

² W. GORDY, J. W. SIMMONS, A. G. SMITH, Phys. Rev. 74, 243 (1948). — C. H. TOWNES, A. H. HOLDEN, F. R. MERRITT, Phys. Rev. 72, 513, 1947. — T. W. DARKIN, W. E. COOD, D. K. COLES, Phys. Rev. 71, 640, 1947.

³ C. E. CLEETON und N. H. WILLIAMS, Phys. Rev. 45, 235 (1934).

Abb. 4. Quadrupolmomentaufspaltung beim CICN : a Aufspaltung durch das Quadrupolmoment des Cl-Kerns; b Hyperfeinstruktur der Hauptlinie, Aufspaltung durch N-Kern.

zeigt, daß eine solche Energiedifferenz auftreten muß, die mit Erhöhung des Potentialwalls kleiner wird, den das N-Atom beim Durchschwingen überwinden muß – genauer den es in einem «Tunneleffekt» durchdringt –, ebenso wie das α -Teilchen beim radioaktiven Zerfall den Kernpotentialwall. Die Höhe dieses Walles ist vom Rotationszustand des Moleküls abhängig, der sich bei der Absorption selbst nicht ändert, also von den Quantenzahlen J und K . So entsteht statt einer Linie ein ganzes Spektrum, von dem inzwischen etwa 50 Linien im Bereich von 1,15 bis 1,58 cm Wellenlänge mit einer Genauigkeit von ± 20 kHz (10^{-6}) gemessen sind. In Abb. 5 ist ein großer Teil des gemessenen

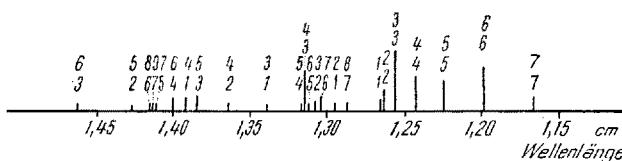


Abb. 5. NH_3 -Inversionsspektrum nach Good.
Obere Zahl J , untere Zahl K .

Spektrums dargestellt, mit Indizierung der einzelnen Linien nach J und K ¹. Dabei ist zu bedenken, daß größeres K bei konstantem J den Pyramidenwinkel spreizt, den Potentialwall erniedrigt und damit die Absorptionsfrequenz vergrößert, während umgekehrt größeres J bei konstantem K die Pyramide verlängert und entgegengesetzte Wirkungen hat. Diese allgemeinen Gesetzmäßigkeiten sind leicht aus der Darstellung abzulesen.

Besonders sorgfältig wurde beim NH_3 -Inversionsspektrum die *Druckverbreiterung* der Linien gemessen. Mit steigendem Druck stößt das Molekül öfter mit anderen Molekülen zusammen. Dabei wird durch Energieaustausch sein Rotationszustand geändert, was sich nach der Quantenmechanik so auswirkt, daß der Energieinhalt eine bestimmte Ungenauigkeit erhält. Die Unbestimmtheit der Energie ist dabei umgekehrt proportional der mittleren Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, d. h. etwa proportional dem Druck². So erfolgt Absorption nicht bei einer exakten Frequenz, sondern in einem bestimmten Frequenzbereich, etwa in Form einer Glockenkurve, deren Halbwertsbreite ein Maß für die Häufigkeit von Zusammenstößen im Gas ist.

Die Untersuchungen³ zeigen nun, daß diese Verbreiterung bei gleichem Druck (10 mm Hg) in reinem NH_3 etwa 10mal größer ist als in einer Mischung von 95% Argon und 5% NH_3 . Man kann daraus schließen, daß 10mal mehr wirksame Stöße zwischen NH_3 -Molekülen

erfolgen als Stöße Ar gegen NH_3 . Rein geometrisch ist die Stoßzahl natürlich dieselbe, aber infolge der weitreichenden Dipol/Dipol-Wechselwirkung ist ein «Stoß» zwischen den NH_3 -Molekülen schon bei größerem Molekülabstand wirksam, während das unpolare Ar-Atom viel näher an das NH_3 -Molekül herankommen muß, um dessen Rotationszustand beeinflussen zu können. Es scheint so, als ob hier, bei der Übertragung von Rotationsenergie, der Querschnitt der NH_3 -Moleküle 14mal größer ist, als er sich aus Messungen der inneren Reibung, bei der nur Translationsenergie übertragen wird, ergibt. Derselbe Effekt tritt auch bei Wasserdampf auf.

Weiter beobachtet man hier zum erstenmal *Sättigungserscheinungen*¹, d. h. der absorbierte Anteil der Strahlung ist bei hohen Strahlungsintensitäten (hohe Zahl der $h\nu$ -Quanten) nicht mehr der eingestrahlten Intensität proportional, sondern er steigt langsamer an. Es werden dann nämlich so viel Moleküle durch die Absorption in den höheren Energiezustand gebracht, daß sie nicht schnell genug durch Energieabgabe bei einem Zusammenstoß in den tieferen zurückkehren können. Als Folge sind zu wenig Moleküle im Grundzustand, in dem sie absorptionsfähig sind, so daß die Absorption proportional kleiner wird. Diesen Effekt kann man hier demonstrieren, da man bei den Mikrowellen erstens eine viel größere Intensität einer Frequenz erzeugen kann als im sichtbaren oder ultraroten Spektralgebiet; dazu ist wegen der sehr viel kleineren Quantenergie $h\nu$ die Zahl der Quanten bei gleicher Gesamtintensität noch einmal erheblich vergrößert.

c) Absorption der atmosphärischen Luft

Für die praktische Anwendung der Mikrowellen für Nachrichtenübermittlung und Radar ist die Absorption der atmosphärischen Luft entscheidend. Von ihren Bestandteilen haben Wasserdampf und Sauerstoff in diesem Frequenzbereich Absorptionslinien.

H_2O ist wegen des Valenzwinkels des O ein elektrisch polares Molekül; es ist aber ein asymmetrischer Rotor, dessen Hauptträgheitsmomente alle verschieden sind. Die Rotationszustände bilden dann, nach ihrer Energie geordnet, keine einfache Folge, sondern sind sehr unregelmäßig verteilt². Untersucht ist die längste Linie dieses Rotationsspektrums bei 1,3481 cm, die allerdings noch ziemlich schwach ist³. Die folgenden sind aus dem Ultrarotspektrum theoretisch ermittelt, sie sind wesentlich stärker und liegen bei 0,16, 0,094, 0,078 cm usw.

Das O_2 -Molekül hat ein magnetisches Dipolmoment der Elektronenhülle, das sich in drei verschiedenen Einstellungen zum Drehimpulsvektor J befinden kann, die sich in ihrer potentiellen magnetischen Energie

¹ W. E. GOOD, Phys. Rev. 70, 213 (1946). – D. K. COLES und W. E. GOOD, Phys. Rev. 71, 383 (1947). – M. W. P. STRANDBERG, R. KYHL, T. WENTINK jr. und E. R. HILLGER, Phys. Rev. 71, 326 (1947).

² J. H. VAN VLECK und V. F. WEISSKOPF, Rev. Mod. Phys. 17, 229 (1945).

³ C. H. TOWNES, Phys. Rev. 70, 665 (1946). – B. BLEANEY und R. P. PENROSE, Phys. Rev. 70, 775 (1946).

¹ C. H. TOWNES, Phys. Rev. 70, 665 (1946). – T. H. POND und W. F. CANNON, Phys. Rev. 72, 1121 (1946). – R. L. CARTER, W. V. SMITH, Phys. Rev. 73, 1053 (1948).

² J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. 71, 425 (1947). – G. W. KING, R. H. HAINER und P. C. CROSS, Phys. Rev. 71, 433 (1947).

³ G. E. BECKER und S. H. AUTLER, Phys. Rev. 70, 301 (1946). – C. H. TOWNES und F. R. MERRITT, Phys. Rev. 70, 558 (1946).

unterscheiden. Übergänge zwischen diesen Zuständen können wieder durch elektromagnetische Strahlung mit damit verbundener Energieabsorption, diesmal durch magnetische – nicht elektrische – Wechselwirkung eintreten.

Eine große Folge von Linien liegt im Gebiet zwischen 0,46 und 0,56 cm, sie ist experimentell untersucht worden¹, wobei bisher 16 einzelne Linien identifiziert werden konnten. Eine einzelne Linie müßte sich noch bei 0,25 cm befinden.

Wichtig ist zur Übertragung der Laboratoriumsmessungen bei niedrigen Drucken auf die Verhältnisse der freien Atmosphäre das Studium der Druckverbreiterung der O₂-Absorptionslinien. Es zeigt sich nämlich, daß die Linienbreite bei gleichem Gesamtdruck in theoretisch zunächst schwer verständlicher Weise von Stickstoffbeimengungen abhängt². In reinem Sauerstoff ist sie im Gegensatz zu den geschilderten Ergebnissen beim NH₃ und H₂O um 40 % kleiner, als man es nach den gaskinetischen Daten der inneren Reibung u. ä. erwarten sollte. Nicht jeder gaskinetische Zusammenstoß von Molekülen ist also wirksam bei der Unterbrechung des Absorptionsvorgangs.

Wenn man von der längsten Wasserdampflinie absieht, so kann man sagen, daß das Gebiet der cm-Wellen für Zwecke der Fernübertragung geeignet ist, während das der mm-Wellen wegen der Absorption der atmosphärischen Luft dafür ausscheidet, zumal wenn man bedenkt, daß alle Absorptionslinien bei Atmosphärendruck ziemlich breit sind.

d) Experimentelle Methoden

Schließlich sei noch einiges über die experimentellen Methoden der Aufnahme von Molekülspektren in Gasen bei Mikrowellen hinzugefügt. Im allgemeinen läßt man die Wellen durch ein Hohlrohr laufen, das mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist, und mißt am Ende mit einem Detektor die durchgelassene Strahlung. Sind die Linien sehr scharf, so ist aber ihre exakte Lage nur schwer zu bestimmen, da die Frequenz des Senders über längere Zeiträume nicht konstant genug bleibt. Man variiert daher durch Anlegen einer zusätzlichen Sägezahnspannung von etwa 30 Hz an die Senderöhre rhythmisch die Sendefrequenz mit etwa 20 MHz Frequenzhub, so daß sie dauernd durch die Absorptionslinie hindurchstreicht. Legt man dann an das waagrechte Plattenpaar eines Kathodenstrahl-oscillographen diese Sägezahnspannung und an das senkrechte die Spannung des Detektors, so wird der Elektronenstrahl zunächst waagrecht abgelenkt und in dem Augenblick, wo Absorption auftritt und sich also der Detektorstrom verkleinert, zusätzlich in senkrechter Richtung, um dann in die alte Lage zurückzu-

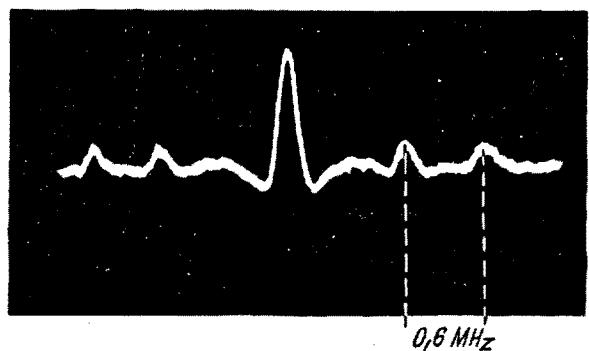


Abb. 6. NH₃-Inversionsspektrum. 3,3-Linie bei einem Druck von 10⁻⁵ mm Hg, 23870,11 MHz. Aus W. GORDY und M. KESSLER, Phys. Rev. 71, 640 (1947).

kehren, wenn die Absorptionslinie durchschritten ist. Auf dem Schirm des Oszillographen entsteht so das Bild eines Spektrums, in dem die waagrechte Achse (Sägezahnspannung) die Frequenz, die senkrechte (Detektorspannung) die Absorption anzeigt. Ein solches Oszillogramm einer NH₃-Linie mit Quadrupolkomponenten zeigt Abb. 6. Es entspricht genau dem Bild, das man erhält, wenn man mit einem Photometer die Schwärzungskurve einer photographischen Platte aufnimmt, auf der ein Spektrogramm im Sichtbaren aufgenommen ist.

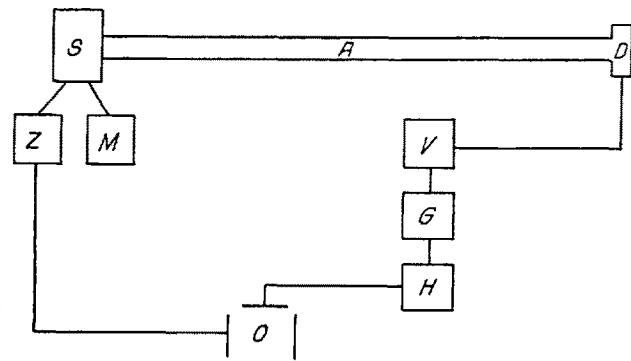


Abb. 7. Blockschema eines Mikrowellenspektrographen für Gase. S Sender, A Hohlrohr mit absorbierendem Gas, D Detektor, Z Generator für Sägezahnspannung 30 Hz, M Generator für Sinusspannung 100 kHz, V Verstärker, G Gleichrichter, H Hochpaßfilter zum Aussieben von 30 Hz, O Plattenpaare des Kathoden-oscillographen.

Ein technischer Kniff muß allerdings noch angewandt werden, um die Detektorströme bequemer verstärken zu können, damit sie auf dem Oszillographen angezeigt werden. Der Sender wird noch zusätzlich mit einer sehr kleinen Sinus- oder Rechteckspannung von 100 kHz frequenzmoduliert¹. Beim langsamem Durchgang (Sägezahn) durch die Absorptionslinie schwankt die Frequenz dann im 100-kHz-Rhythmus in die Linie hinein und wieder heraus, so daß sie eine Amplitudenmodulation von 100 kHz an dieser Stelle erhält. Diese Wechselspannung von 100 kHz wird am Detektor abgegriffen,

¹ R. H. Dicke und R. Beringer, Phys. Rev. 70, 340 (1946). – J. H. van Vleck, Phys. Rev. 71, 413 (1947). – J. H. Burkhalter, R. S. Anderson, W. V. Smith, W. Gordy, Phys. Rev. 77, 152 (1950).

² M. W. P. Strandberg, C. Y. Meng und J. G. Ingersoll, Phys. Rev. 75, 1524 (1949).

¹ W. Gordy und H. Kessler, Phys. Rev. 72, 644 (1947). – R. J. Watts und D. Williams, Phys. Rev. 72, 1122 (1947).

kann in einem Zwischenfrequenzverstärker verstärkt werden und ergibt dann, wenn man sie anschließend gleichrichtet, eine hinreichend große Ablenkung des Elektronenstrahls im Oszillographen. Abb. 7 zeigt das Blockschema eines derartigen Mikrowellenspektrographen.

Statt der Sendefrequenz kann man auch «die Absorptionsfrequenz der Moleküle modulieren»¹, indem man durch ein elektrisches Wechselfeld im Hohlrohr einen periodisch wechselnden Starkeffekt der Absorptionslinie erzeugt, so daß sich die Starkkomponenten rhythmisch relativ zur Sendefrequenz bewegen und damit eine ähnliche Amplitudenmodulation beim Durchstreichen hervorrufen.

Der Fortschritt der Technik dokumentiert sich am klarsten wohl durch die Tatsache, daß es gelungen ist, Sender auf die Frequenz einer Absorptionslinie zu stabilisieren² und sie zur Kontrolle von Uhren zu verwenden, so daß man damit von den Frequenznormalien künstlich geschliffener Quarzplatten, die immer temperaturabhängig sind, zu den natürlichen, überall reproduzierbaren Frequenznormalien von Molekülen übergegangen ist.

II. Flüssigkeiten

Während in Gasen die Moleküle, abgesehen von ihren gelegentlichen Zusammenstößen, frei sind, ist das wegen der sehr viel dichteren Packung in der Flüssigkeit nicht mehr der Fall. Die dauernde Störung durch die Nachbarmoleküle macht hier eine Ausbildung von definierten Rotationszuständen unmöglich, so daß auch keine Resonanzabsorption beim Übergang zwischen zwei diskreten Energieniveaus wie bei Gasen auftreten kann. Der Absorptionsmechanismus in Flüssigkeiten ist daher anderer Art und wird auch als Nichtresonanzabsorption bezeichnet.

Die Erscheinung der Absorption von kurzen Hertzischen Wellen, wie man damals sagte, in Flüssigkeiten, ist schon Ende des vergangenen Jahrhunderts durch DRUDE entdeckt worden. Die Aufklärung der physikalischen Zusammenhänge erfolgte 1912 durch DEBYE, der die Absorption mit dem polaren Charakter der Moleküle in Zusammenhang brachte³. Ohne angelegte elektrische Felder sind die Dipole völlig ungeordnet, so daß ihre Wirkung makroskopisch nicht in Erscheinung tritt. Im elektrischen Feld aber richten sie sich teilweise aus, so daß in der Volumeneinheit jetzt ein resultierendes Dipolmoment entsteht von der Größe

$$m = \frac{4 \pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) E = m_i + m_\mu \quad (1)$$

wobei α die sogenannte Polarisierbarkeit, N die Loschmidttsche Zahl, μ das elektrische Moment, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und E die elektrische Feldstärke ist. Der Betrag m_i

führt von der Verschiebung der Ladungen im Molekül her (induziertes Dipolmoment), m_μ von dieser teilweisen Orientierung der permanenten Dipole. Bei letzterer stellt sich ein stationäres Gleichgewicht zwischen der Orientierungswirkung des elektrischen Feldes und der Brownschen Molekularbewegung ein, was man aus Gleichung (1) ablesen kann, da steigende Temperatur eine Herabsetzung von m_μ bewirkt. Bei plötzlichem Abschalten des Feldes verschwindet das induzierte Dipolmoment sofort, während die Größe m_μ , also der Orientierungsanteil nach einer e -Funktion

$$m_\mu = m_{\mu 0} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

abklingt, da die Brownsche Bewegung eine gewisse Zeit braucht, um die Ordnung der orientierten Dipole wieder zu zerstören. Die charakteristische Zeit τ ist die Relaxationszeit. Verwendet man als Modell für das Molekül eine Kugel vom Radius a , die in einem Medium rotiert, das die makroskopische Viskosität η der Flüssigkeit besitzt, so ergibt sich nach DEBYE für τ die Größe

$$\tau = \frac{8 \pi \eta a^3}{2 k T} \quad (3)$$

d. h. die Ordnung verschwindet um so rascher, je höher die thermische Bewegung und je kleiner das Molekül ist.

Bei elektrischen Wechselspannungen, deren Schwingungsdauer mit der Relaxationszeit etwa übereinstimmt, treten nun Besonderheiten auf, da das resultierende Moment wegen der endlichen Zeit, die zur Zerstörung der Orientierung verstreichen muß, der elektrischen Feldstärke nachhinkt. Das führt zu einer Energieabsorption, die durch die Dämpfungsgröße

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - n^2) \frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2} \omega \tau}{1 + (\frac{\epsilon_0 + 2}{n^2 + 2} \omega \tau)^2} \quad (4)$$

charakterisiert werden kann. Dabei sind ϵ_0 die statische Dielektrizitätskonstante und n der Brechungsindex der Flüssigkeit, ω ist die Kreisfrequenz der elektrischen Spannung bzw. elektromagnetischen Welle. Wie man aus der Formel sieht, erstreckt sich bei dieser Nichtresonanzabsorption das Absorptionsgebiet kontinuierlich ohne Linienstruktur über mehrere Oktaven der Frequenz (Abb. 9).

Es sei bemerkt, daß der eben beschriebene Effekt auch in Gasen auftritt, wobei nur Moleküle ohne Rotation beteiligt sind. Die Desorientierung erfolgt dort durch die Zusammenstöße der Moleküle. Diese Erscheinung tritt aber gegenüber der Resonanzabsorption im allgemeinen zurück.

Das Absorptionsgebiet liegt bei den meisten Flüssigkeiten im cm-Wellengebiet, bei Alkoholen im dm- und m-Wellengebiet. Die besprochene Meßtechnik der Mikrowellenspektroskopie ist hier wegen der sehr breiten Absorptionsgebiete nicht direkt anwendbar. Man mißt vielmehr mit einzelnen diskreten Wellen-

¹ R. H. HUGHES und E. B. WILSON jr., Phys. Rev. 71, 562 (1947).

² J. L. GARCIA QUEVEDO und W. F. SMITH, Phys. Rev. 74, 123 (1948).

³ Siehe z. B. P. DEBYE, *Polare Moleküle* (S. Hirzel, Leipzig 1929).

längen entweder in der freien Strahlung oder in Hohlrohren bzw. konzentrischen Leitungen den Absorptionsindex der Flüssigkeit oder beobachtet bei m-Wellen direkt ihre Erwärmung in einem Kondensator.

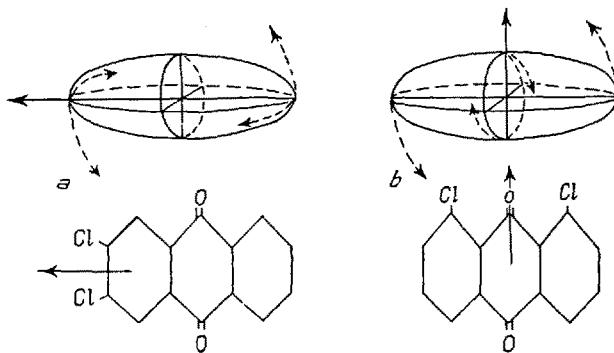


Abb. 8. Rotation ellipsoidförmiger Moleküle zur Einstellung des Dipolmoments. Dichloranthracinone mit verschiedener Dipollage.

An physikalischen Ergebnissen allgemeiner Natur versprechen diese Untersuchungen zweierlei: 1. Aussagen über Molekülstruktur und freie Drehbarkeit von Molekülgruppen, 2. Erkenntnisse über die zwischenmolekularen Kräfte der Flüssigkeit, ihre Assoziation und quasikristalline Struktur. Die Untersuchungen zielen alle darauf hin, die Relaxationszeit τ zu bestimmen und ihre Größe mit Hilfe der aus der Modellvorstellung des Kugelmoleküls gewonnenen Formel (3) zu diskutieren.

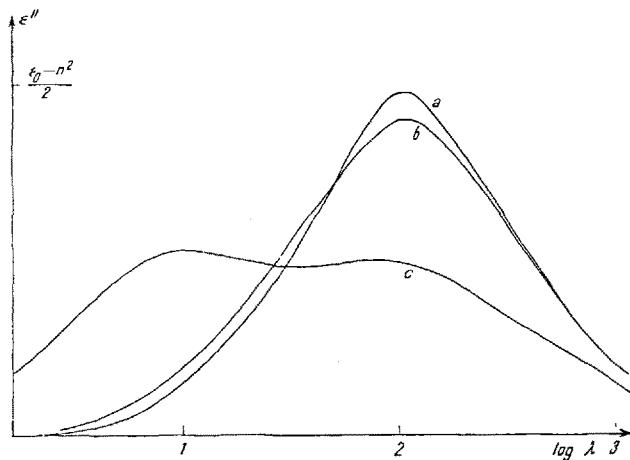


Abb. 9. Absorptionskurve polarer Flüssigkeiten: *a* eine Relaxationszeit; *b* zwei Relaxationszeiten 1:2; *c* zwei Relaxationszeiten 1:10.

PERRIN hat theoretisch gezeigt¹, daß eine Abweichung von der Kugelgestalt die Relaxationszeit beeinflußt. Dabei ist entscheidend die Lage des Dipolmoments zu den Achsen des jetzt als Ellipsoid (Abb. 8) angenäherten Moleküls. Aus Abb. 8 ist anschaulich klar, daß das Molekül *a* eine größere Relaxationszeit haben muß, da der Dipol nur durch die gezeichneten Rotatio-

nen in der Brownschen Bewegung aus der Feldrichtung gedreht werden kann, Rotationen, bei denen das Molekül einen großen Reibungswiderstand überwinden muß. Bei Molekül *b* dagegen ist auch eine Rotation um die große Achse mit kleinerer Reibung möglich, so daß τ kleiner ausfällt. Liegt der Dipol schräg zu den Achsen, so treten zwei verschiedene Relaxationszeiten auf. Das führt zu einer Verformung der Absorptionskurve, wie sie in Abb. 9 gezeigt ist. Es entspricht dem breiten Nichtresonanzcharakter der Absorption, daß sich erst dann getrennte Maxima zeigen, wenn die Relaxationszeiten großenteils verschieden sind. Sonst ist nur eine Verbreiterung und Erniedrigung der Absorptionskurve zu erwarten.

Ähnliche Verhältnisse liegen vor, wenn das Dipolmoment in einer frei drehbaren Gruppe¹ des Moleküls lokalisiert ist, da die Drehung der Gruppe allein wieder eine kleinere Reibung bedingt als die des ganzen Moleküls (Abb. 10). Bei einer Dipollage schräg zur Rota-

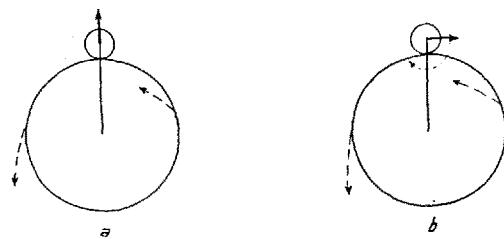


Abb. 10. Moleküle mit frei drehbarer Gruppe. *a* Einstellung nur durch Rotation des ganzen Moleküls; *b* Einstellung auch durch Rotation der Gruppe allein.

tionsachse sind auch hier zwei Relaxationszeiten vorhanden. Handelt es sich um ein aliphatisches Kettenmolekül wie $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, so ist Drehung um jede CC-Bindung möglich, wodurch auch die Form des ganzen Moleküls sich ändert (von der gestreckten Kette bis zum Knäuel). Molekülform und freie Drehbarkeit rufen hier ein ganzes Kontinuum von Relaxationszeiten hervor. Experimentell ist das Auftreten mehrerer Relaxationszeiten durch Messungen im dm- und cm-Wellengebiet an aliphatischen Chloriden, m-Chlor-diphenyl und Anilin, gezeigt².

Mißt man am langwelligen Ende des Absorptionsgebietes – meist bei m-Wellen –, so errechnet sich bei Anwendung der Formel (4) formal eine effektive Relaxationszeit, die so etwa ein Mittel aller Relaxationszeiten darstellt. Vergleicht man dann diese Werte bei Molekülen ähnlichen Volumens oder in homologen Reihen, so kann man Rückschlüsse auf Molekülform oder Existenz von frei drehbaren Gruppen ziehen. Um noch zu besprechende Wechselwirkungen der Dipolmoleküle untereinander dabei auszuschalten, untersucht man sie dazu meist in verdünnter Lösung in einem nicht polaren Lösungsmittel wie Benzol. Zur

¹ A. BUDÓ, Phys. Z. 39, 706 (1938).

² G. KLAGES, Phys. Z. 43, 151 (1942).

Erläuterung seien einzelne Ergebnisse der Messungen angeführt.

Bei Untersuchung der Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Kettenlänge¹ ergibt sich, daß aliphatische Chloride in der Lösung eine gestreckte Form annehmen und nicht wesentlich geknäult sind, was auf Grund der freien Drehbarkeit geometrisch möglich wäre. Der in Abb. 8 angedeutete Effekt ist an den Dichloranthrachinonen untersucht und eine Vergrößerung der Relaxationszeit am Molekül *a* gegenüber dem Molekül *b* um 46% gefunden worden². Über Moleküle mit freier Drehbarkeit gibt Tabelle III³ einen kleinen Überblick, in der die gemessene Relaxationszeit in Vergleich zu derjenigen gestellt ist, die man für ein starres Molekül nach Formel (3) unter Berücksichti-

ergeben sich die Werte der reinen Flüssigkeit als zu klein. Anschaulich kann man sich das so vorstellen¹, daß die Dipolmoleküle der Nachbarschaft ein inneres elektrisches Feld erzeugen, das die Brownsche Bewegung des betreffenden Moleküls bei der Herausdrehung aus der Richtung des von außen angelegten Feldes unterstützt und so die Relaxationszeit verkleinert. Tabelle IV² zeigt einige Beispiele für diese Erniedrigung der Relaxationszeit; die angegebenen Werte *R* sind also ein Maß für die Wechselwirkung des Dipolmoleküls mit seiner Umgebung in der reinen Flüssigkeit. Bei aliphatischen Chloriden zeigt sich noch ein besonderer Effekt, der als Anzeichen einer bevorzugten Parallelagerung der Ketten gedeutet werden kann, also auf eine Struktur der Flüssigkeit hinweist.

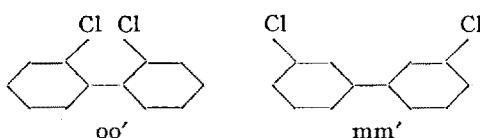
Tabelle III

Substanz	τ gemessen 10^{-11} sec.	τ berechnet für starres Molekül 10^{-11} sec.
o-Dichlorbenzol	1,04	1,02
Aceton	0,33	0,36
p-Xylylendichlorid	0,50	1,31
Anilin	0,67	0,90
p-Toluidin	0,58	1,15
p-Phenyldiamin	0,15	0,97

Tabelle IV

Substanz	$R = \left(\frac{\tau}{\eta}\right)$ Lösung : $\left(\frac{\tau}{\eta}\right)$ reine Flüssigkeit
Aceton	3,9
Monochlorbenzol	2,2
Nitrobenzol	7,2
o-Dichlorbenzol	2,3
Anilin	5,1

gung der Molekülform nach PERRIN berechnen kann. Die ersten beiden Moleküle sind starr, so daß beide Werte übereinstimmen, während sich bei den anderen die freie Drehbarkeit in einer Verkleinerung von τ bemerkbar macht. Besonders auffällig beim p-Phenyldiamin, bei dem sich die Momentkomponenten in Richtung der Drehachse kompensieren und nur die senkrecht dazu mit der kleinen Relaxationszeit übrigbleiben. Sterische Behinderung der freien Rotation muß sich in einer Erhöhung der Relaxationszeit zeigen; eine Andeutung dazu liegt z. B. beim oo'-Chlordiphenyl vor mit einem τ von $4,68 \cdot 10^{-11}$ sec gegen mm'-Chlordiphenyl mit $3,94 \cdot 10^{-11}$ sec⁴, wobei in der oo'-Verbindung die Rotation der beiden Benzolringe gegeneinander behindert sein dürfte.



Den Absorptionsmessungen von kurzen elektrischen Wellen an Gasen und Flüssigkeiten ist gemeinsam die Möglichkeit, aus ihnen Aufschlüsse über die Molekülstruktur und über intermolekulare Wechselwirkungen zu erhalten. Aus experimentellen Gründen sind größere Moleküle in Flüssigkeiten bzw. Lösungen leichter zugänglich, ihre Rotationsspektren im gasförmigen Zustand wären auch für eine theoretische Auswertung zu kompliziert. In Gasen handelt es sich um eine Resonanzabsorption, bei der die Feinstruktur der Linie bestimmt werden muß, während in Flüssigkeiten die Lage und die Form der breiten Absorptionskurve der Nichtresonanzabsorption zu messen ist, so daß die Experimentiertechnik in beiden Fällen eine andere ist.

Allgemein sind bezüglich der Molekülform in Gasen sehr exakte Werte erhältlich, wo hingegen in Flüssig-

¹ E. FISCHER, Phys. Z. 40, 645 (1939).

² A. BUDÓ, E. FISCHER und S. MIYAMOTO, Phys. Z. 40, 337 (1939).

³ Aus E. FISCHER, Z. Naturf. 4a, 707 (1949).

⁴ E. FISCHER, Phys. Z. 40, 645 (1939).

¹ P. DEBYE und W. RAMM, Ann. Phys. (5) 28, 28 (1937).

² E. FISCHER und G. KLAGES, Phys. Z. 40, 721 (1939). — E. FISCHER, Z. Phys. 127, 49 (1949).

keiten nur allgemeinere Aussagen möglich sind, da spezifische Resonanzeffekte fehlen und außerdem die sehr viel stärkere Wechselwirkung der Moleküle untereinander vieles überdeckt. Durch geschickte Kombination von Messungen in verdünnten Lösungen und reinen Flüssigkeiten muß man bei letzteren die Einflüsse der Molekülstruktur und die der zwischenmolekularen Kräfte zu trennen suchen, was bei Gasen durch Druckvariation relativ sehr einfach ist. Die verdünnte Lösung kann in erster Näherung immer wie ein Gas behandelt werden, aber auch hier zeigen sich Einflüsse der Art des Lösungsmittels, die wieder auf die Wirkung von intermolekularen Kräften hindeuten.

Summary

Experimental investigations on the absorption of microwaves in gases and fluids with polar molecules, such as are now possible with the aid of modern microwave technique, have the aim of determining exact constants of the molecular structure and of studying the reciprocal effects of the molecules on each other in both states of aggregation.

A special microwave spectroscopy has been developed for gases which permits of analyzing the rotational line spectra occurring therein with great exactitude. From the absorption frequencies follow the moments of inertia for the molecules in question. In the case of not too complicated molecules, the atomic distances and valence angles can be calculated therefrom, since the atomic masses are already known with sufficient exactness from

mass-spectroscopic measurements. Small differences in atomic distances between similar molecules provide information about the type of linkage between the single atoms. The fine structure of the lines makes possible the analysis of states of vibration in the molecule, in which the mean-position of the atoms is altered, as well as the calculation of atomic nuclear constants such as spin and distribution of electric charge (quadrupole moment). The breadth of the absorption lines is related to the collisions of the absorbing molecule with other molecules. Through the addition of other gases one can study the reciprocal effects between single molecules in the gas.

In fluids the sharp absorption lines vanish because of the continual disturbance of the molecules by their neighbours, and a broad area of absorption arises. The experimenter's task consists in measuring the exact course of this absorption curve. Its position in the frequency spectrum depends upon the rotatory mobility of the molecules in the fluid, and thus essentially on their size, form, and frictional resistance against their neighbours. Through a comparison of measurements on pure dipole fluids and on diluted solutions in a nonpolar solvent one can thus gain information concerning the reciprocal effects of the dipole molecules on each other. This can consist in an association of the molecules to stoichiometric complexes of larger volume or only in an influence of the resulting electric field of all the neighbouring dipole molecules on the molecule in question. Exact analysis permits conclusions regarding the degree of association and the size of the inner field. Conclusions can be drawn from the form of the absorption curve as to the form of the molecule, approximated by an ellipsoid, or as to the free rotability of polar atomic groups in the molecule.

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Etat chimique des atomes issus de U^{238} au cours de la réaction (η, γ) et de la désintégration naturelle α

Un travail de HAISSINSKY et COTTIN¹, publié en 1948 et dont nous venons de prendre connaissance, nous incite à mentionner les résultats d'une étude analogue faite à la même époque.

Dans le but d'obtenir des éclaircissements sur les phénomènes chimiques qui accompagnent la désintégration α et de UI, les auteurs cités étudierent la rétention manifestée dans diverses conditions physicochimiques lors de la désintégration de l'uranium complexé sous

forme de benzoylacétionate d'uranyle et de dibenzoylméthane d'uranyle.

Nous avons poursuivi le même but, mais en étudiant le comportement dans un champ électrique des atomes libérés, lors de la réaction (n, γ) et de la désintégration naturelle α , de la salicylaldéhyde —O— phénylène diimine d'uranyle en solution dans la pyridine¹.

Nous avons observé ce qui suit:

1° L'UX₁ formé par désintégration naturelle se dépose aux électrodes, 90 % allant à la cathode et 10 % à l'anode.

¹ L. MELANDER fut le premier à utiliser ce complexe pour concentrer U^{239} par effet Szilard. Cf. Acta chem. Scand. 1, 169 (1947).

¹ M. HAISSINSKY et M. COTTIN, J. Chim. phys. 45, 271 (1948).