

Die Hyperfeinstruktur der BiH- und BiD-Banden

HINREK NEUHAUS

Physikalisches Institut der Universität Stockholm, Schweden  
(Z. Naturforschg. 21 a, 2113—2114 [1966] ; eingeg. am 30. November 1966)

Das Spektrum des Wismuthydrids und -deuterids enthält im roten Gebiet ein Bandensystem von besonderem Interesse. Es handelt sich um ein System  $[B(0) \rightarrow A(1)]$ , in welchem die Existenz einer Hyperfeinstruktur (Hfs) der Bandenlinien zum ersten Mal bei den Molekülspektren mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Die Hfs wurde von HULTHÉN<sup>1</sup> bzw. HULTHÉN und HEIMER<sup>2</sup> als eine geringe aber deutliche Verbreiterung gewisser BiH-Linien beobachtet und sogleich als ein Effekt des magnetischen Wismutkerns gedeutet. An eine vollständige Auflösung der Hfs konnte mit den damals zugänglichen Spektrographen nicht gedacht werden.

Unter den sechs Elektronentermen, die heute in dem BiH-Molekül bekannt sind, gibt es nur einen einzigen  $[A(1)]$ , wo die für die Entstehung der kernmagnetischen Hfs so wichtige Bedingung  $\Omega > 0$  erfüllt ist. Der  $A(1)$ -Term ist von HERZBERG<sup>3</sup> mit der ( $\Omega=1$ )-Komponente des Grundzustandes ( $X^3\Sigma^-$ ) des NH-Moleküls in Analogie gestellt worden. Daß der am tiefsten liegende Term in BiH, der  $X(0)$ -Term, tatsächlich der Grundzustand ist, ist erst vor kurzem von KHAN und KHAN<sup>4</sup> durch einen Absorptionsversuch gezeigt worden.

In einer weiteren Arbeit von HULTHÉN und NEUHAUS<sup>5</sup> wurden die Untersuchungen mit dem hochauflösenden Immersionsgitter<sup>6</sup> fortgesetzt. Die mit Hf-Verbreiterung behafteten Linien der  $(0-0)$ -Bande konnten jetzt ganz oder teilweise in diskrete Hf-Komponenten zerlegt werden. Das Spektrum, welches in Abb. 1 \* reproduziert ist, wurde mit einem wismutgefüllten Ausladerohr aus Quarz bei einem  $H_2$ - bzw.  $D_2$ -Druck von 3 bis 5 Torr erzeugt. Das Spektrum wurde mit einem lichtstarken Immersionsgitter-Spektrographen in LITTROWScher Aufstellung photographiert. Daten des Spektrographen: Fokalweite 3,6 m, Höhe bzw. Breite des Plangitters 106 und 163 mm, Blaze  $\approx 60^\circ$ , 300 Striche pro mm, Dispersion 4 mm/Å bei 6100 Å. Das Rohr wurde mit Wechselstrom von 3–8 Amp. und 1000–3000 Volt gespeist. Die Belichtungszeit bei Anwendung von Ilford Thin Film Half Tone-Platten variierte im allgemeinen von 8 bis 12 Stunden.

Zur Beschreibung der Hfs des BiH-Spektrums sei bemerkt, daß für die Linien Q(1), Q(2) und Q(3) die Hfs-Aufspaltung im Verhältnis zu den Linienabständen so groß ist, daß die Linienkomplexe sich überlagern, wodurch eine einwandfreie Analyse der Hfs erheblich erschwert ist. Die Linie Q(4), d. h. eigentlich der ent-

J	Q	R	P
1	163 41,22 b	163 51,75 b	163 35,93 b
2	41,32 b	57,11 b	30,75 b
3	41,45 b	62,47 b	25,57 b
4	41,65 b	67,89 b	20,47 b
5	41,89 b	73,36 b	15,43 b
6	42,23	78,91	10,43
7	42,61	84,47 ?	05,58
8	43,06	90,04	00,60
9	43,56	95,67	—
10	44,12	4 01,35	2 91,12
11	44,73	07,01	86,41
12	45,39	12,72	81,74
13	46,11	18,48	77,15
14	46,88	24,26	72,59
15	47,71	30,08	68,13
16	48,58	35,90	63,71
17	49,50	41,75	59,35
18	50,46	47,66	55,06
19	51,47	53,56	50,83
20	52,51		46,70
21	53,61		42,58
22	54,76		38,52
23	55,93		34,51
24	57,14		
25	58,38		

Tab. 1. Die in der Tabelle angegebenen Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  der  $(0-0)$ ,  $B(0) \rightarrow A(1)$ -Bande von BiD beziehen sich auf die Linienzentren. Die berechneten Wellenzahlen sind mit b bezeichnet. Diese Linien konnten wegen der sehr schwachen Emission bzw. gegenseitigen Überlagerung der Hfs-Komplexe nur ungenau oder überhaupt nicht gemessen werden.

sprechende untere ( $J=4$ )-Term, muß nach der  $(2J+1)$ -Regel in 9 Hfs-Komponenten aufgespalten sein ( $I=9/2$ ,  $I > J$ ), tritt aber als ein Triplett auf. Die Abstände in  $\text{cm}^{-1}$  zwischen den Triplett-Komponenten vom Roten nach dem Violetten gemessen sind 0,113 und 0,100. Ferner läßt sich unter günstigen Bedingungen erkennen, daß die langwellige Komponente des Triplett selbst noch aus zwei Komponenten (Abst. 0,031) besteht. Die höheren Linien weisen eine abnehmende Verbreiterung auf, während die Linien Q(5) und Q(6) sich durch eine ungleichmäßige Intensitätsverteilung innerhalb der Linienbreite auszeichnen. Leider ist es nicht möglich, sich hinsichtlich der Hfs der R- und P-

	A(1), $v=0$			B(0), $v=0$	
	$B_c$	$B_d$	$D \cdot 10^5$	$B$	$D \cdot 10^5$
BiD	2,6084	2,6133	5,00	2,6370	5,28
BiH	5,1615	5,1815	18,8	5,2150	20,0

Tab. 2. Bandenkonstanten.

<sup>1</sup> E. HULTHÉN, Nature **129**, 56 [1932].  
<sup>2</sup> E. HULTHÉN u. A. HEIMER, Nature **129**, 399 [1932].  
<sup>3</sup> G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand, New York 1950.

<sup>4</sup> M. A. KHAN u. Z. M. KHAN, Proc. Phys. Soc. London **88**, 211 [1966].  
<sup>5</sup> E. HULTHÉN u. H. NEUHAUS, Phys. Rev. **102**, 1415 [1956].  
<sup>6</sup> E. HULTHÉN u. H. NEUHAUS, Arkiv Fysik **8**, 343 [1954].  
\* Abb. 1 auf Tafel S. 2112 b.



Nr.	BiH	BiD
1	163 41,135	163 41,148
2	41,347	41,275
3	41,427	41,340
4	41,533	41,396
5	41,570	41,539
6	41,696	41,735
7	41,731	41,822
8	41,819	41,898
9	41,901	41,989
10	42,011	42,030
11	42,049	
12	42,141	
13	42,191	
14	42,278	
15	42,327	
16	42,403	
a	163 42,545	
b	42,576	
c	42,673	
	42,773	

Tab. 3. Die Wellenzahlen der Hfs der ersten Q-Linien. Die Bedeutung der Numerierung geht aus Abb. 1 hervor. Es muß damit gerechnet werden, daß einige Linien zu dem Bi<sub>2</sub>-Spektrum gehören können. Die Meßgenauigkeit ist auf  $\pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$  geschätzt worden.

Linien dieser Bande zu äußern. Die ersten R- und P-Linien haben eine viel schwächere Intensität als die Q-Linien und verlieren sich in dem Liniengewirr, das vermutlich zum Bi<sub>2</sub>-Spektrum gehört. In dem BiD-Spektrum ist die Überlagerung infolge der noch engeren Abstände zwischen den Bandenlinien so groß, daß die Linienkomplexe der fünf ersten Q-Linien nicht mehr von einander getrennt beobachtet werden können.

Die von HULTHÉN und NEUHAUS<sup>5</sup> vertretene Analyse der Q-Linien wurde unter der Annahme ausgeführt, daß die Kopplungsverhältnisse in BiH dem FROSCH-FOLEYSchen<sup>7</sup> Fall ( $a_\beta$ ) entsprechen und demzufolge die

Lagen der Hf-Komponente in einem bestimmten Rotationsterm durch

$$T = A[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]/J(J+1) \quad (1)$$

wiedergegeben werden; die Abstände zwischen den Hf-Komponenten verändern sich also monoton von Komponente zu Komponente. Auf Grund der durch die Hfs-Untersuchungen der InH-Banden<sup>8,9</sup> erworbenen Erfahrungen könnte man auch bei den BiH- und BiD-Banden vermuten, daß außer dem Einfluß des magnetischen Wismutkerns andere Wirkungen ihre Beiträge zu der Hfs liefern, weshalb die gemäß der Gl. (1) berechneten Aufspaltungen nicht unbedingt mit den experimentell bestimmten Aufspaltungen übereinstimmen müssen. Es sei hier auf die interessante theoretische Untersuchung von FREED<sup>10</sup> hingewiesen, wonach an der Seite des magnetischen Momentes auch das elektrische Quadrupolmoment des Kerns für die Entstehung der Hfs bei InH verantwortlich ist. Berücksichtigt man dies, muß die erwähnte Hfs-Analyse des BiH-Spektrums mit Vorbehalt angenommen werden; die Analyse soll nur als ein Vorschlag gelten, der sich am besten der Gl. (1) anschließt.

Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten mit BiH und BiD sind noch nicht zufriedenstellend, obwohl die Versuche außerordentlich sorgfältig ausgeführt wurden und mit großem Zeitaufwand verbunden waren. Der Anlaß der Schwierigkeiten ist hauptsächlich die sehr schwache Intensität des B(0) → A(1)-Systems.

Um die Hfs anderer mit BiH verwandter Verbindungen zu entdecken, ist ein Versuch mit Antimon-Metall in dem Ausladerrohr ausgeführt worden. Das Spektralgebiet von 2500 bis 9000 Å wurde aufgenommen, ohne daß irgendwelche Spur des SbH-Spektrums zu finden war.

Das B(0) → A(1)-Spektrum des BiD-Moleküls ist von HEIMER<sup>11</sup> nicht beobachtet worden. Die vorliegenden Meßergebnisse in BiH weisen eine systematische Abweichung gegenüber den Messungen von HEIMER<sup>12</sup> auf.

<sup>7</sup> R. A. FROSCH u. H. M. FOLEY, Phys. Rev. **88**, 1337 [1952].

<sup>8</sup> H. NEUHAUS, Z. Phys. **150**, 4 [1958].

<sup>9</sup> H. NEUHAUS, Z. Phys. **152**, 402 [1958].

<sup>10</sup> K. FREED, J. Chem. Phys. **45**, 1714 [1966].

<sup>11</sup> A. HEIMER, Z. Phys. **103**, 621 [1936].

<sup>12</sup> A. HEIMER, Z. Phys. **95**, 328 [1935].