

Hyperfeinstruktur des CsBr

J. HOEFT, E. TIEMANN und T. TÖRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

Z. Naturforsch. 27 a, 702—703 [1972]; eingegangen am 3. Februar 1972

The quadrupole hyperfine structure of $^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$ was measured on the rotational transition $J=1 \rightarrow 2$ at 4.3 GHz. The obtained quadrupole coupling constants of ^{79}Br in various vibrational states are reported.

Messungen der Hyperfeinstruktur (HFS) sind an zahlreichen Alkalihalogeniden mit den Methoden der Mikrowellenspektroskopie und der elektrischen Molekülstrahlresonanz durchgeführt worden. Bei den Cäsiumhalogeniden ist die HFS bei CsBr und CsJ nicht bekannt. Die neuesten Werte der Quadrupolkopplungskonstanten von CsF und CsCl wurden von LOVAS¹ publiziert, wobei für CsCl nur Beträge der Kopplungskonstanten angegeben wurden.

Die Quadrupolkopplungskonstanten werden zur Interpretation der ElektronendichteVerteilung benötigt. Im Rahmen eines Ionenmodells hängen diese Konstanten eng mit der Polarisation der Ionen untereinander zusammen. Von daher ist ein Überblick über die Variation dieser Größen in der genannten Gruppe der Alkalihalogenide von besonderer Bedeutung. In der Reihe der Bromide sind Werte nur von LiBr², NaBr³ und KBr⁴ bekannt.

Die genauesten Messungen der Rotationskonstanten von CsBr wurden von RUSK und GORDY⁵ publiziert. Sie beobachteten Rotationsübergänge hoher Rotationsquantenzahlen im mm-Wellenbereich. Von HONERJÄGER und TISCHER⁶ wurden die erwähnten Messungen von Rusk und Gordy unter Verwendung eigener Messungen im 8 mm-Band neu ausgewertet. Auf Grund der bekannten Kopplungskonstanten in der Gruppe der Alkalihalogenide sind für CsBr Werte von einigen MHz zu erwarten. Bei Linienbreiten von einigen 100 kHz sind dann meßbare HFS-Aufspaltungen nur an den niedrigsten Rotationsübergängen zu erwarten. Unsere Messungen wurden am Rotationsübergang $J=1 \rightarrow 2$ bei Frequenzen um 4,3 GHz vorgenommen. Sie beschränken sich auf die Isotopenkombination $^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$, die die größte HFS-Aufspaltung durch den Bromkern zeigt. Wir verwendeten die heizbare Absorptionszelle I, die in⁷ näher beschrieben ist. Wegen der geringen Absorptionskoeffizienten bei so niedrigen Frequenzen mußte mit einem „Signal-Averager“ gearbeitet werden. Bei Temperaturen um 580 °C beobachteten wir eine Gruppe von 3 Linien pro Schwingungszustand. Die volle Halbwertsbreite betrug etwa 400 kHz. Dieses Spektrum konnte hinsichtlich Intensitätsverteilung und Aufspaltung der HFS-Komponenten eindeutig nur der HFS des Bromkerns zugeordnet werden. ^{133}Cs ($I=5/2$) und ^{79}Br ($I=3/2$) unterscheiden sich durch ihren Kernspin. Aus dem systematischen Verlauf der Quadrupolkopplungskonstanten der Alkalihalogenide kann abge-

schätzt werden, daß für $^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$ eine Cs-Kopplungskonstante $e q_0 Q = 0,84$ MHz zu erwarten ist. Mit diesem Wert und einer vorläufigen Brom-Kopplungskonstanten wurde die zweifache HFS des Rotationsübergangs mit unserem Rechenprogramm⁸ berechnet. Dabei ergibt sich, daß die zusätzliche Aufspaltung durch den Cs-Kern nicht beobachtbar ist. Die unauflösbare Struktur führt zu Linienbreiten, die mit unseren gemessenen gut verträglich sind. Eine wesentlich größere Cs-Konstante ($\geq 1,5$ MHz) wäre mit unseren beobachteten Linienbreiten nicht verträglich.

In Tab. 1 sind die gemessenen Linienfrequenzen des Übergangs $J=1 \rightarrow 2$ des $^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$ angegeben. v bezeichnet den gemessenen Schwingungszustand. F_1 ist die Drehimpulsquantenzahl, die sich aus der Kopplung von \mathbf{J} und \mathbf{I}_1 (Kernspin von Brom: $I_1=3/2$) ergibt.

Tab. 1. Linienfrequenzen des Überganges $J=1 \rightarrow 2$ von $^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$.

v	$F_1 \rightarrow F_1'$	ν (MHz)	
0	$5/2 \rightarrow 7/2 \}$	4318,024	(30)
	$3/2 \rightarrow 5/2 \}$		
	$3/2 \rightarrow 3/2$	4319,190	(40)
	$5/2 \rightarrow 5/2 \}$	4316,357	(50)
	$1/2 \rightarrow 3/2 \}$		
1	$5/2 \rightarrow 7/2 \}$	4303,132	(30)
	$3/2 \rightarrow 5/2 \}$		
	$3/2 \rightarrow 3/2$	4304,130	(40)
	$5/2 \rightarrow 5/2 \}$	4301,645	(40)
	$1/2 \rightarrow 3/2 \}$		
2	$5/2 \rightarrow 7/2 \}$	4288,314	(40)
	$3/2 \rightarrow 5/2 \}$		
	$5/2 \rightarrow 5/2 \}$	4287,008	(50)
	$1/2 \rightarrow 3/2 \}$		
3	$5/2 \rightarrow 7/2 \}$	4273,510	(40)
	$3/2 \rightarrow 5/2 \}$		
4	$5/2 \rightarrow 7/2 \}$	4258,711	(40)
	$3/2 \rightarrow 5/2 \}$		
5	$5/2 \rightarrow 7/2 \}$	4243,981	(40)
	$3/2 \rightarrow 5/2 \}$		

Tab. 2. Übergangsfrequenz nach Abzug der Hyperfeinstruktur von $J=1 \rightarrow 2$ bei $^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$.

v	Diese Auswertung	ν_s (MHz)	ν_s (MHz)
		nach *	
		HONERJÄGER u. TISCHER ⁶ u. GORDY ⁵	
0	4317,903	(40)	4317,874
1	4303,012	(40)	4303,026
2	4288,206	(40)	4288,202

* Rotationskonstanten: $Y_{01}=1081,3286(13)$ MHz, $Y_{11}=-3,7179(16)$ MHz, $Y_{21}=2,97(82)$ kHz, $Y_{02}=-0,25121(9)$ kHz.

Von den gemessenen Übergangsfrequenzen wurde die Hyperfeinaufspaltung abgezogen, wobei kleine Korrekturen durch die unaufgelöste Cs-HFS berücksichtigt wurden. Man erhält so die Frequenz ν_s des hypothetischen Rotationsübergangs ohne HFS. In Tab. 2 werden diese Frequenzen mit denen, die man aus den von HONERJÄGER und TISCHER⁶ angegebenen Rotationskonstanten berechnet, verglichen. Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit befriedigend.

Tab. 3 enthält die für den Kern ^{79}Br ermittelten Quadrupolkopplungskonstanten der ersten drei Schwingungszustände. Dazu ist die übliche Entwicklung der Größe $e q_v Q$ nach der Schwingungsquantenzahl v angegeben.

v	$e q_v Q$ (MHz)
0	-6,47 (16)
1	-5,65 (16)
2	-5,02 (23)

$$e q_v Q = -6,79 + 0,73(v+1/2) \pm 0,15 \text{ MHz.}$$

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die ^{35}Cl - und ^{79}Br -Kopplungskonstanten der Alkalihalogenide. In der Chlorreihe findet ein Vorzeichenwechsel statt. Ein entsprechendes systematisches Verhalten ist mit den vorliegenden Messungen auch in der Bromreihe nachgewiesen. Daraus kann man schließen, daß entsprechend KCl bei RbBr eine sehr kleine Brom-Kopplungskonstante zu erwarten ist. Es sei darauf hingewiesen, daß KCl und RbBr gerade diejenigen Moleküle sind, die

Tab. 3.
Quadrupolkopplungskonstanten für ^{79}Br
im $^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$.

Tab. 4. Quadrupolkopplungskonstanten von Alkalichloriden und -bromiden im Schwingungsgrundzustand.

	^{35}Cl $e q_0 Q$ (MHz)	^{79}Br $e q_0 Q$ (MHz)
Li	-3,0721 (11) ^a	+38,46392 (30) ^e
Na	-5,556 (3) ^b	+58,06 (8) ^f
K	+0,0585 (8) ^c	+10,2383 (7) ^g
Rb	+0,774 (9) ^d	-
Cs	-	-6,47 (16)

^a T. L. STORY, Ph. D. Thesis, University of California, Lawrence Radiation Lab. Rep. UCLR-18484, Sept. 1968.

^b J. C. ZORN, Bull. Amer. Phys. Soc. **13**, 20 [1968].

^c R. VAN WACHEM u. A. DYMANUS, J. Chem. Phys. **46**, 3749 [1967].

^d J. W. TRISCHKA u. R. BRAUNSTEIN, Phys. Rev. **96**, 968 [1954].

^e Siehe ². ^f Siehe ³. ^g Siehe ⁴.

im Falle der ionischen Bindung am Metall und Halogen gleiche Elektronenzahl besitzen. Danach wäre für CsJ eine entsprechend kleine Jod-Kopplungskonstante zu erwarten. Eigene Messungen dazu werden z. Zt. vorgenommen.

Tabelle 3 kann man entnehmen, daß die Variation der Quadrupolkopplungskonstanten ca. 11% pro Schwingungszustand beträgt. Eine derart starke Abhängigkeit wurde im Falle besonders kleiner Halogenkopplungskonstanten mehrfach beobachtet. Die $e q Q$ -Variation mit dem Schwingungszustand hat das gleiche positive Vorzeichen wie für die übrigen Alkalibromide.

¹ F. J. LOVAS, Ph. D. Thesis, University of California, Lawrence Radiation Lab. Report UCLR-17909, Nov. 1967, s. a. T. C. ENGLISH u. J. C. ZORN, J. Chem. Phys. **47**, 3896 [1967].

² A. J. HEBERT, F. W. BREIVOGEL JR. u. K. STREET JR., J. Chem. Phys. **41**, 2368 [1964]. — A. J. HEBERT u. K. STREET JR., J. Chem. Phys. **47**, 2202 [1967].

³ C. A. MELENDRES, Ph. D. Thesis, University of California, Lawrence Radiation Lab. Report UCLR-18344, Juni 1968.

⁴ R. VAN WACHEM, F. H. DE LEEUW u. A. DYMANUS, J. Chem. Phys. **47**, 2256 [1967]. — F. H. DE LEEUW, R. VAN WACHEM u. A. DYMANUS, J. Chem. Phys. **50**, 1293 [1969].

⁵ J. R. RUSK u. W. GORDY, Phys. Rev. **127**, 817 [1962].

⁶ R. HONERJÄGER u. R. TISCHER, private Mitteilung.

⁷ J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Angew. Phys. **31**, 265 [1971].

⁸ B. SCHENK, E. TIEMANN u. J. HOEFT, Z. Naturforsch. **25 a**, 1827 [1970].

Rotationsspektrum des PN

J. HOEFT, E. TIEMANN und T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. **27 a**, 703—704 [1972]; eingegangen am 5. Februar 1972)

In den letzten Jahren haben wir über systematische Messungen an Rotationsspektren zweiatomiger IV/VI-Verbindungen berichtet (Literaturhinweise siehe ¹). In ¹ ist auch auf Ähnlichkeiten zwischen IV/VI- und III/VII-Verbindungen hingewiesen worden. Beiden Gruppen ist gemeinsam, daß sie 10 Valenzelektronen besitzen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. HOEFT, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstr. 20.

Aus diesem Grunde besteht ein Interesse an der Untersuchung von V/V-Verbindungen, da auch sie über 10 Valenzelektronen verfügen. Im letzten Jahr wurde von RAYMONDA und KLEMPERER² PN mit der Methode der elektrischen Molekülstrahlresonanz untersucht. Dabei wurden Hyperfeinstrukturkonstanten und das elektrische Dipolmoment bestimmt.

Aus der Rotationsanalyse von Elektronenübergängen ermittelten CURRY et al.³ die Rotationskonstanten Y_{01} , Y_{11} und Y_{02} des PN im Elektronengrundzustand.

In dem von uns in ⁴ beschriebenen Molekülstrahl-Mikrowellen-Spektrometer wurde PN durch Verdampfen von P_3N_5 aus einem Tantalofen erzeugt. Das Aufinden des Rotationsübergangs $J=0 \rightarrow 1$ wurde durch die Kenntnis der Rotationskonstanten aus optischen Spektren³ sehr erleichtert. Der Schwingungszustand

$v=0$ wurde im Temperaturintervall von 1000 bis 1100 °C beobachtet. Die Linien zeigten volle Halbwertsbreiten von 300–400 kHz. Das Signal-Rausch-Verhältnis betrug bei einer Zeitkonstanten von 1 s etwa 20 : 1. Der Schwingungszustand $v=1$ wurde im Temperaturbereich 1100–1400 °C bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 4 : 1 gemessen. Auf Grund der großen Zersetzungsraten bei diesen Temperaturen und dem daraus resultierenden hohen Fremdgasdruck ergaben sich Linienbreiten von 600 kHz. Tabelle 1 enthält die gemessenen Linienfrequenzen des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ für $^{31}\text{P}^{14}\text{N}$.

Tab. 1. Linienfrequenzen des Überganges $J=0 \rightarrow 1$ für $^{31}\text{P}^{14}\text{N}$.

v	$F \rightarrow F'$	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (kHz)
0	1 → 0	46992,862 (40)	-10
	1 → 2	46990,559 (15)	+10
	1 → 1	46989,017 (30)	-10
1	1 → 2	46657,845 (70)	+9
	1 → 1	46656,324 (100)	-14

senen Linienfrequenzen. Die Quadrupolhyperfeinstruktur des ^{14}N -Kerns (Spin $I=1$) wurde voll aufgelöst. Zur Auswertung der Messungen wurden jedoch die sehr genau bekannten Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten aus ² benutzt. Die so ermittelten hypothetischen Übergangsfrequenzen ν_s ohne HFS wurden nach der üblichen DUNHAM-Formel ⁵ für den Übergang $J \rightarrow J+1$ im Schwingungszustand v

$$\nu_s = 2[Y_{01} + Y_{11}(v+1/2) + Y_{21}(v+1/2)^2] (J+1) + 4Y_{02}(J+1)^3$$

ausgewertet. Die daraus ermittelten Molekülkonstanten enthält Tabelle 2. Eine Auswertung nach Y_{21} war nicht möglich, da wir nur 2 Schwingungszustände beobachten konnten. $\Delta\nu$ in Tab. 1 ist die Abweichung der aus den angegebenen Molekülkonstanten berechneten Linienfrequenz und der gemessenen. Der angegebene Fehler des Gleichgewichtsabstandes der Kerne r_e in Tab. 2 enthält auch die Unsicherheit bezüglich des unbekannten Y_{21} -Wertes. Y_{21} wird in der Größenordnung von 100 kHz liegen.

- ¹ J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, J. Chem. Phys. **53**, 2736 [1970].
- ² J. RAYMONDA u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **55**, 232 [1971]. Die angegebene Funktion Quadrupolkopplungskonstante ($e Q$)_N vom Schwingungszustand v ist nicht verträglich mit den Einzelwerten in Tabelle 1. Wir verwenden die Funktion ($e Q$)_N = -5171,8 + 60,7($v+1/2$) ± 0,5 kHz.

Tab. 2. Molekülkonstanten von $^{31}\text{P}^{14}\text{N}$.

	Diese Arbeit	CURRY ³
$Y_{01}-3/4 Y_{21}$	23578,394 (20)	23570 MHz
$Y_{11}+2 Y_{21}$	-166,356 (40)	-167 MHz
$Y_{02} \approx -\frac{4 Y_{01}^3}{\omega_e^2}$	-32,624 (10)	kHz
ω_e	—	$1337,24 \text{ cm}^{-1}$
μ_{red}^a	9,64336178	amu
r_e^b	1,49085 (3)	1,4910 Å

^a J. H. E. MATTAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **67**, 1 [1965].

^b Zur Berechnung von r_e wurde die Konstante 505 375 MHz amu Å^2 (nach E. R. COHEN u. J. W. M. DU MOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965]) benutzt.

In ² werden zur Auswertung des Stark-Effektes die Rotationskonstanten aus den optischen Spektren ³ benutzt. Mit den von uns genauer bestimmten Rotationskonstanten sind die von RAYMONDA und KLEMPERER ² angegebenen elektrischen Dipolmomente zu korrigieren (Formeln zum Stark-Effekt siehe ⁵). Tabelle 3 enthält die neu berechneten Werte des elektrischen Dipolmoments. In der Arbeit von Raymonda und Klemperer werden keine Angaben über die Zusammensetzung ihres angegebenen absoluten Fehlers gemacht.

v	$ \mu_v \text{ D}$	Tab. 3. Elektrisches Dipolmoment μ von $^{31}\text{P}^{14}\text{N}$ in verschiedenen Schwingungszuständen v .
0	2,7470 (1) *	
1	2,7385 (1) *	
2	2,7299 (1) *	

$$|\mu_v| = 2,75128 - 0,00855(v+1/2) \pm 0,0001 * \pm 0,0008 ** \text{ D.}$$

* Relativer Fehler der Werte untereinander.

** Absoluter Fehler, wie er von den Autoren ² angegeben wird.

Es ist möglich, daß mit den genauer bestimmten Rotationskonstanten dieser Fehler reduziert werden könnte.

³ J. CURRY, L. HERZBERG u. G. HERZBERG, Z. Phys. **86**, 348 [1933].

⁴ J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Angew. Phys. **31**, 337 [1971].

⁵ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., New York 1955.