

Hyperfeinstruktur von CsJ

J. HOEFT, E. TIEMANN und T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. 27 a, 1017—1018 [1972]; eingegangen am 26. April 1972)

Hyperfine Structure of CsJ

The quadrupole hyperfine structure of $^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}$ was measured on the rotational transition $J=2 \rightarrow 3$ at 4.2 GHz. The obtained quadrupole coupling constants of ^{127}I in various vibrational states are reported.

Messungen der Hyperfeinstruktur (HFS) an den schweren Alkalihalogeniden wie RbJ oder CsJ sind bisher nicht durchgeführt worden. Die sonst in dieser Gruppe sehr genauen Bestimmungen der HFS mit Hilfe der elektrischen Molekülstrahlresonanzmethode gelangen bei den oben genannten Molekülen nicht, da die Schwierigkeiten der Fokussierung relativ hoher Rotationszustände nicht gelöst wurden. Die sehr alten Messungen von HONIG et al.¹ mit der Mikrowellenspektroskopie wurden an so hohen Rotationsübergängen durchgeführt, daß eine Beobachtung der Quadrupol-HFS, die bei diesen Molekülen wegen ihrer ionischen Bindung als klein zu erwarten ist, nicht möglich war.

Für systematische Untersuchungen innerhalb einer Molekülgruppe wie der Alkalihalogenide ist es wünschenswert, einen möglichst vollständigen Überblick über die Variation eines molekularen Parameters zu haben. Kürzlich berichteten wir über die Bestimmung der Quadrupol-HFS von CsBr² an dem niedrigen Rotationsübergang $J=1 \rightarrow 2$ bei 4,3 GHz. Ordnete man diese neue HFS-Kopplungskonstante in die bisher vorliegenden Daten der Alkalihalogenide ein, so konnte man auf einen besonders kleinen Wert $e q Q$ der Quadrupolkopplungskonstanten von ^{127}J in CsJ schließen. Diese Aussage soll mit dem vorliegenden Bericht überprüft werden.

Die experimentelle Anordnung zur Beobachtung des Rotationsüberganges $J=2 \rightarrow 3$ bei 4,2 GHz ist in² kurz angegeben. Die Spektren wurden im Temperaturbereich von 520—580 °C gemessen, dabei wurden volle Halbwertsbreiten von 400 bis 600 kHz erreicht.

Die beobachtete HFS konnte hinsichtlich Intensitätsverteilung und Energieaufspaltung³ nur einem Kern mit Spin $I=5/2$ zugeordnet werden. Daraus ergibt sich, daß sie vom Jodkern ($I_1=5/2$) herrühren muß. ^{133}Cs hat einen Kernspin $I_2=7/2$. Tabelle 1 enthält die Linienfrequenzen der gemessenen Übergänge in verschiedenen Schwingungszuständen v . F_1 bedeutet darin die Drehimpulsquantenzahl, wie sie sich aus der Kopplung der Rotation \mathbf{J} mit dem Spin \mathbf{I}_1 ergibt. Da die Cs-HFS nicht aufgelöst werden konnte, wurde eine Klassifizierung nach dem Gesamtdrehimpuls F nicht vorgenommen. Für die Auswertung der HFS wurde die Übergangsfrequenz ν_s des hypothetischen ungestörten Überganges, wie man sie aus den von RUSK und GORDY⁴

Tab. 1. Linienfrequenzen des Überganges $J=2 \rightarrow 3$ von $^{133}\text{Cs}^{127}\text{J}$. Cs-HFS ist nicht aufgelöst.

v	$F_1 \rightarrow F'_1$	(MHz)
0	$5/2 \rightarrow 3/2$	4246,612 (30)
	$5/2 \rightarrow 5/2$	4244,823 (40)
	$9/2 \rightarrow 11/2$	
	$7/2 \rightarrow 9/2$	4244,070 (30)
	$7/2 \rightarrow 7/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	4243,422 (40)
	$3/2 \rightarrow 5/2$	4242,592 (40)
	$1/2 \rightarrow 3/2$	
	$9/2 \rightarrow 9/2$	4241,193 (30)
	$9/2 \rightarrow 11/2$	
1	$7/2 \rightarrow 9/2$	4231,856 (30)
	$7/2 \rightarrow 7/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	4231,125 (40)
	$3/2 \rightarrow 5/2$	4230,138 (30)
	$1/2 \rightarrow 3/2$	
	$9/2 \rightarrow 9/2$	4228,593 (30)
2	$9/2 \rightarrow 11/2$	
	$7/2 \rightarrow 9/2$	4219,661 (30)
	$7/2 \rightarrow 7/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	4218,855 (40)
	$3/2 \rightarrow 5/2$	4217,697 (40)
	$1/2 \rightarrow 3/2$	
3	$9/2 \rightarrow 9/2$	4216,004 (30)
	$9/2 \rightarrow 11/2$	
	$7/2 \rightarrow 9/2$	4207,482 (40)
	$7/2 \rightarrow 7/2$	
4	$3/2 \rightarrow 5/2$	4205,319 (40)
	$1/2 \rightarrow 3/2$	
	$9/2 \rightarrow 11/2$	
5	$7/2 \rightarrow 9/2$	4195,263 (40)
	$7/2 \rightarrow 7/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	

gemessenen Rotationskonstanten Y_{lk} für $^{133}\text{Cs}^{127}\text{J}$ erhält, in die Rechnung eingesetzt. In jedem Schwingungszustand wurde einzeln die Quadrupolkopplungskonstante $e q_v Q$ als gewichtetes Mittel aus den HFS-Energien jedes Überganges bezüglich ν_s berechnet. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse, zusammen mit der üblichen Entwicklungsfunktion $e q_v Q$ in Potenzen von $(v+1/2)$.

v	$e q_v Q$ (MHz)
0	-15,33 (15)
1	-17,40 (30)
2	-19,50 (40)
3	-21,78 (70)

Tab. 2.
Quadrupolkopplungskonstanten
für ^{127}J im $^{133}\text{Cs}^{127}\text{J}$.

$$e q_v Q = -14,28 - 2,10(v+1/2) \pm 0,35 \text{ MHz}$$

Vergleicht man den ermittelten Wert $e q_0 Q$ von CsJ mit bisher in der Gruppe der Alkalihalogenide gemessenen J-Kopplungskonstanten:

$$^6\text{Li}^{127}\text{J} \quad e q_0 Q(^{127}\text{J}) = -198,780 \quad (5) \text{ MHz}^5,$$

$$^{23}\text{Na}^{127}\text{J} \quad e q_0 Q(^{127}\text{J}) = -262,1407 \quad (10) \text{ MHz}^6,$$

so ist die Behauptung aus ², daß CsJ einen besonders kleinen $e q_0 Q$ -Wert hat, gut bestätigt. Diese Aussage zeigt die besondere Stellung der Moleküle, bei denen in der Elektronenhülle größtmögliche Symmetrie herrscht. Im ionischen Bindungsmodell haben ^{+}Cs und J^{-} gleichviel Elektronen und bilden jeweils eine abgeschlossene Xe-Hülle. Der $e q Q$ -Wert von Jod zeigt die für negative Ionen typische starke Schwingungsabhängigkeit.

Aus den beobachteten Linienbreiten im Rotationspektrum von CsJ kann man auf die Größe der un-

aufgelösten Cs-HFS schließen. Entsprechende Abschätzungen erhält man aus berechneten Spektren mit ange nommener Cs-Kopplungskonstante. Als obere Schranke ergibt sich

$$|e q Q(^{133}\text{Cs})| \leq 1 \text{ MHz}.$$

Zieht man Vergleiche der systematischen Variation der Metallkopplungskonstanten bei den Alkalihalogeniden, so kann man eine Cs-Kopplungskonstante in CsJ von +0,7 MHz erwarten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit unseren beobachteten Linienbreiten.

¹ A. HONIG, M. MANDEL, M. L. STITCH u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **96**, 629 [1954].

² J. HOEFT, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **27a**, 702 [1972].

³ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, New York 1955.

⁴ J. R. RUSK u. W. GORDY, Phys. Rev. **127**, 817 [1962].

⁵ F. W. BREIVOGEL JR., A. J. HEBERT u. K. STREET JR., J. Chem. Phys. **42**, 1555 [1965].

⁶ C. E. MILLER u. J. C. ZORN, J. Chem. Phys. **50**, 3748 [1969].

Diskussion der diffusen Laue-Streuung flüssiger Legierungen

H. RUPPERSBERG und K. GOEBBELS *

Institut für Metallphysik und Metallkunde
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **27a**, 1018–1019 [1972]; eingegangen am 10. Mai 1972)

Remarks on the Diffuse Laue-Scattering of Liquid Alloys

Prepeaks in the partial structure factors of liquid alloys are interpreted as a modulation in the diffuse Laue-scattering, caused by chemical short range order. It is shown and experimentally confirmed that the partial structure factors can become lower than -1. It is unlikely that a modulation appears in only one of the three partials; rather a chemical short range order should be indicated in all three partial structure factors.

In einer binären Legierung AB existieren entsprechend den vorhandenen AA-, BB- und AB-Abständen drei partielle Strukturfaktoren $i_{AA}(s)$, $i_{BB}(s)$ und $i_{AB}(s)$, die wie folgt zu der insgesamt pro Atom kohärent gestreuten Intensität (in Elektroneneinheiten) $I_c(s)$ beitragen:

$$I_c = x_A f_A^2 (1 + x_A i_{AA}) + x_B f_B^2 (1 + x_B i_{BB}) + 2 x_A x_B f_A f_B i_{AB} = I_{AA} + I_{BB} + I_{AB}. \quad (1)$$

Mit f sind die Atomformfaktoren, mit x die Molenbrüche bezeichnet, s ist der Betrag des Streuvektors. I_c enthält nicht den Streuanteil in Geradeausrichtung. Verglichen mit den Kurven einatomiger Metallschmelzen zeigt I_c in mehreren Fällen ein sog. Vormaximum bei kleinen s -Werten, das auf eine chemische Nahordnung zurückgeführt wird¹. Dieses Vormaximum wird häufig einem der drei partiellen Strukturfaktoren zugeordnet, so im Fall von Mg–Sn-Legierungen dem i_{MgMg} , während i_{MgMg} und i_{SnSn} praktisch den gleichen Verlauf wie in den entsprechenden reinen Phasen

haben sollen². Die Zuordnung ist jedoch nicht eindeutig möglich, im Gegensatz zu den von uns untersuchten Ag–Li-Legierungen³, Abb. 1, bei denen das Vormaximum wegen des geringen Streuvermögens des Li mit Sicherheit dem i_{AgAg} zugeschrieben werden kann. Aus dem Fehlen eines Vormaximums in I_c wird meistens auf eine statistische Verteilung der beiden Atomsorten über die möglichen Atomlagen der Flüssigkeitsstruktur geschlossen.

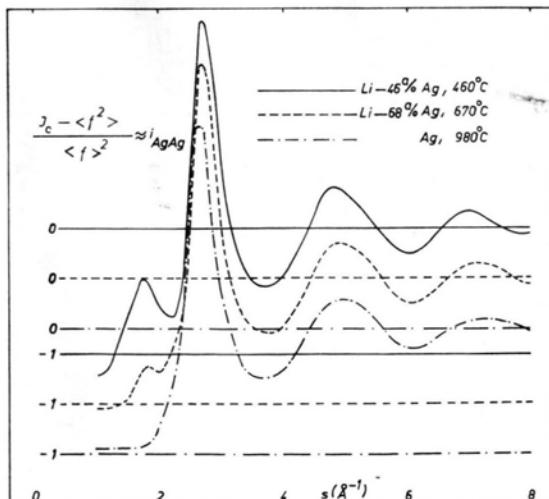


Abb. 1. Partielle Strukturfaktoren i_{AgAg} flüssiger Ag–Li-Legierungen³.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß es zur Vertiefung des Verständnisses beiträgt und zu neuen Erkenntnissen führt, wenn man die Vormaxima als Modulation in der diffusen Laue-Streuung (DLS) auffaßt. Deren Verlauf wird bei ungeordneten binären Substanzen durch den Ausdruck $x_A x_B (f_A - f_B)^2$ beschrieben. Formal können die drei Terme rechts in Gl. (1) als kohärente Streuung der AA-, BB- und AB-Paare

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. RUPPERSBERG, Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität, D-6600 Saarbrücken.

angeschen werden. I_{AA} würde sich z. B. als Streuung einer Probe ergeben, aus der bei unveränderter Lage der A-Atome alle B-Atome entfernt wurden. Das führt im ungeordneten Fall zu einer DLS in I_{AA} von $x_A x_B f_A^2$; die entsprechenden Anteile in I_{BB} und I_{AB} sind $x_A x_B f_B^2$ und $-2 x_A x_B f_A f_B$. Bei kleinem s haben die partiellen Funktionen einer ungeordneten Legierung, wie theoretisch abgeleitet⁴, im wesentlichen den gleichen Verlauf wie der Strukturfaktor einer einatomigen Schmelze, d. h. sie fallen vom ersten Maximum monoton ab und nähern sich bei kleinem s dem Wert -1 . I_{AA} und die beiden anderen partiellen Funktionen bestehen dann, wie ein Vergleich mit Gl. (1) zeigt, dort überwiegend aus DLS. Beim Vorliegen einer zusätzlichen Nahordnung in der AA-Verteilung wird die DLS in bekannter Weise moduliert. i_{AA} erhält so bei Tendenz zur Verbindungsbildung ein Vormaximum, und es wird bei kleinem s kleiner als -1 , das ist das Verhalten in Abbildung 1. Für $I_{AA}=0$ wird $i_{AA} = -1/x_A$.

Eine Nahordnung in der AA-Verteilung beeinflußt automatisch die BB-Anordnung und führt zu einem entsprechenden Verhalten von i_{BB} . Die Vermutung liegt nahe, daß unweigerlich auch i_{AB} gegenüber seiner Form bei statistischer Verteilung verändert wird. Das Ausmaß dieser Veränderung soll für „normale“ (s. u.) Legierungsschmelzen abgeschätzt werden: Es ist für einatomige Metallschmelzen kein Fall bekannt, bei dem die physikalische Nahordnung zu einem Vormaximum führt. Auch fehlen Vormaxima in den partiellen Strukturfaktoren von ungeordneten flüssigen binären Legierungen⁴. Sie wurden bisher auch noch nie in I_c gefunden, wenn das Experiment nicht zwischen A- und B-Atomen unterschieden konnte, d. h. für $f_A \approx f_B$. Bei „normalen“ Legierungsschmelzen, das sollen solche sein, in denen sich die Atomdichte und damit die Global-

struktur nicht wesentlich von derjenigen der Elementschmelzen unterscheidet, ist demnach in

$$i = x_A^2 i_{AA} + x_B^2 i_{BB} + 2 x_A x_B i_{AB} \quad (2)$$

sicher kein Vormaximum enthalten. Diese Kurve gleicht derjenigen einer einatomigen Schmelze, nur erscheint das erste Maximum bei großem Unterschied in den Atomdurchmessern aufgespalten. Es folgt aus Gl. (2), daß dort, wo in i_{AA} und/oder i_{BB} ein Vormaximum vorliegt, i_{AB} minimal sein sollte, wobei es durchaus kleiner als -1 werden kann. Umgekehrt bedingt ein Maximum in i_{AB} minimale Werte von i_{AA} und/oder i_{BB} . i_{AB} kann höchstens $(i+1)/2 x_A x_B$ werden. Das ist bei kleinem s ungefähr 0. Das Verhalten von I_c ergibt sich aus einer genaueren Betrachtung von Gl. (1) und Gl. (2). So führt ein Maximum von i_{AB} nur dann zu einem Maximum in I_c , wenn die Kompensation in Gl. (2) zum größten Teil durch den partiellen Strukturfaktor des weniger stark streuenden Anteils erfolgt. Insbesondere ist natürlich für $f_A \approx f_B$ auch im Fall einer chemischen Nahordnung kein Vormaximum zu sehen.

Die vorstehend aufgestellten Thesen, mit denen die bisher übliche Aufteilung von I_c in Frage gestellt wird, sind experimentell z. Zt. noch nicht mit Sicherheit zu bestätigen. Wenn sich die zur Diskussion gestellten Überlegungen als richtig herausstellen, dann könnte von i_{AgAg} ein berechnetes⁴ i'_{AgAg} der ungeordneten Legierung subtrahiert werden. Aus der verbleibenden Modulation der DLS könnte nach den üblichen Methoden der Verlauf des Nahordnungsparameters berechnet werden. Es ergäben sich neue Möglichkeiten zur Diskussion der Struktur flüssiger Legierungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem IRSID (Institut de Recherches de la Siderurgie) für finanzielle Unterstützung.

¹ S. STEEB u. R. HEZEL, Z. Metallkde. **57**, 374 [1966].

² H. F. BÜHNER u. S. STEEB, Z. Naturforsch. **25a**, 1862 [1970].

³ K. GOEBBELS, Dissertation, Saarbrücken 1972.

⁴ N. W. ASHCROFT u. D. C. LANGRETH, Phys. Rev. **156**, 685 [1967].