

Molekülstrahl-Resonanz-Messungen von Hyperfeinstruktur, Zeeman- und Stark-Effekt an TlCl-Isotopen in verschiedenen Schwingungszuständen

R. LEY * und W. SCHAUER **

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 27 a, 77—91 [1972]; eingegangen am 27. September 1971)

*Molecular Beam Resonance Measurements of Hyperfine Structure, Zeeman- and Stark-Effect
of TlCl-Isotopes in Different Vibrational States*

Hyperfine structure, Stark effect and Zeeman effect of the TlCl molecule have been measured with a molecular beam apparatus using electric four poles as deflecting fields and a homogeneous electric field parallel to a superimposed magnetic field in the transition region. Electric dipole transitions were induced between the hyperfine structure levels of the first rotational state $J=1$ in both strong and weak external field.

The following quantities could be evaluated from the spectra: the electric dipole moment μ_{el} and the magnetic rotational dipole moment μ_J of the molecule, the nuclear spin-rotational interactions c_1 and c_2 ($1 \triangleq \text{Tl}$, $2 \triangleq \text{Cl}$), the scalar and tensor part of the nuclear dipole-dipole interaction d_S and d_T , the quadrupole coupling constant $e q Q$ of the Cl nucleus, the anisotropy of the magnetic susceptibility $\xi_{\perp} - \xi_{||}$, the anisotropy of the magnetic shielding of the external magnetic field at the position of both nuclei $(\sigma_{\perp} - \sigma_{||})_1$ and $(\sigma_{\perp} - \sigma_{||})_2$, the magnetic moment of the Cl nucleus multiplied by the scalar part of the magnetic shielding tensor $\mu_s \cdot (1 - \sigma_S)_2$. For the most abundant isotop $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ the vibrational dependence of most of these quantities was measured in the vibrational states $v=0, 1, 2, 3$. Isotopic effects for $^{203}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$, $^{205}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$ and $^{203}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$ were investigated in the ground vibrational state. In addition the vibrational dependence of the electric dipole moment was measured for all isotopic species.

It is pointed out that the usual connections between $(\sigma_{\perp} - \sigma_{||})_{1,2}$ and $c_{1,2}$ and between $\xi_{\perp} - \xi_{||}$ and μ_J do not hold when the excited electronic states of the molecule obey Hund's coupling case c , which occurs most probably in TlCl.

1. Einleitung

Eine Reihe vorangegangener Arbeiten befaßte sich mit der systematischen Untersuchung der Radiofrequenzspektren der zweiatomigen polaren Moleküle NaF, KF, RbF, CsF und TlF^{1–5} mit Methoden der Molekülstrahl-Resonanz-Spektroskopie. Die vorliegende Arbeit über das TlCl-Molekül und seine Isotope erweitert die bisherige Untersuchung von Fluoriden auf die schweren Metallhalogenide. Alle diese Moleküle besitzen einen elektronischen $^1\Sigma$ -Grundzustand. Sie sind leicht mit einem Oberflächenionisations-Detektor nachzuweisen, und ihre verschiedenen Rotationszustände lassen sich gut mit elektrostatischen Vierpolfeldern trennen und fokussieren.

Im Rotationszustand $J=1$ wurden bei TlCl elektrisch induzierte Hyperfeinstruktur-Übergänge beobachtet. Die Spektren lagen je nach Stark-Effekt zwischen 3 und 75 MHz. Sie konnten jeweils eindeutig einem der vier stabilen Isotope $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ (53,2%), $^{203}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ (22,2%), $^{205}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$ (17,3%) und

$^{203}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$ (7,3%) in einem definierten Schwingungszustand v zugeordnet werden.

Vor Beginn dieser Arbeit waren für TlCl lediglich Werte für das elektrische Dipolmoment μ_{el} , die Kernspin-Rotations-Wechselwirkungen c_1 und c_2 ($1 \triangleq \text{Tl}$, $2 \triangleq \text{Cl}$) und die Kernquadrupol-Wechselwirkung $(e q Q)_2$ veröffentlicht^{6,7}, außerdem die wichtigsten Konstanten des Rotations-Schwingungsspektrums⁸. Nach Abschluß unserer Messungen wurden Werte der Hyperfeinstruktur-Konstanten für alle vier TlCl-Isotope veröffentlicht⁹, die mit unseren Ergebnissen gut übereinstimmen.

Aus unseren kombinierten Messungen von Hyperfeinstruktur, Zeeman- und Stark-Effekt konnten die Konstanten nahezu aller Wechselwirkungen bestimmt werden, die sich prinzipiell mit einer Molekülstrahl-Resonanz-Apparatur messen lassen. Eine Ausnahme bildet die Anisotropie der elektrischen Polarisierbarkeit der Elektronenhülle, deren Bestimmung jedoch mit einer speziell hierfür konstruierten Apparatur begonnen wurde¹⁰. Der Umfang der vorliegenden

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. LEY, Johannes-Gutenberg-Universität, D-6500 Mainz, Jakob-Welder-Weg 11.

* Jetzt: Institut für Physik der Universität Mainz.
** Jetzt: Institut für Experimentelle Kernphysik der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) geplant, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Messungen an TlCl erlaubt eine weitgehende Prüfung und Bestätigung theoretischer Vorhersagen über Isotopie- und Schwingungseffekte. Die Vollständigkeit der Meßdaten gab darüber hinaus Hinweise auf mögliche Einschränkungen im Geltungsbereich theoretischer Verknüpfungen, falls für die angeregten elektronischen Zustände des Moleküls der Hundsche Kopplungsfall c gilt. Es konnte gezeigt werden, daß es für das TlCl-Molekül u.a. nicht zulässig ist, aus einer Verknüpfung der Kernspin-Rotations-Wechselwirkung $c_{1,2}$ mit der Anisotropie der magnetischen Abschirmung $(\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})_{1,2}$ die Größe

$$(\sum_i r_i^{-3} \cdot [3z_i^2 - r_i^2])_{1,2}$$

der elektronischen Ladungsverteilung zu berechnen. Die Abweichungen, die für diese Größe bei den ein-gangs genannten Molekülen gegenüber einfachen Modellrechnungen gefunden wurden, lassen sich ver-mutlich ebenfalls durch die Benutzung von Bezie-hungen erklären, welche ihre Gültigkeit im Hund-schen Kopplungsfall c verlieren.

2. Zur Apparatur

Prinzip und Aufbau der Molekülstrahl-Resonanz-Ap-paratur sind in vorangegangenen Arbeiten^{2, 11} ausführlich beschrieben worden.

Die Intensität der TlCl-Moleküle im Zustand $(J, m_J) = (1, 0)$ beträgt am Detektor etwa 10^{-12} A und ist ungefähr fünfmal größer als der Untergrund, der im we-sentlichen aus am Restgas gestreuten Molekülen be-steht. Die Intensität des fokussierten $(1, 0)$ -Zustandes verteilt sich auf $8 = (2I_1 + 1) \cdot (2I_2 + 1)$ Hyperfeinstruktur-Zustände sowie auf die vier Isotope und un-teren Schwingungszustände. Für das häufigste Isotop $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ im Grundschatzschwingungszustand $v=0$ ergibt sich daraus im starken elektrischen und magnetischen Feld nur eine Abnahme von etwa 4% der fokussierten Inten-sität bei einem Übergang mit $\Delta m_J = \pm 1$. Das Signal-Rausch-Verhältnis betrug hier etwa 30 : 1. Aus Intensi-tätsgründen waren für $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$, $v=3$, und $^{203}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$, $v=0$, nur Messungen ohne Magnetfeld möglich. Im schwachen elektrischen Feld wurde die elektrische Hoch-frequenz parallel zum elektrischen Gleichfeld über des-sen gesamte Länge von 20 cm eingestrahlt. Entsprechend der Flugzeit der Moleküle betrug hier die volle Halbwertsbreite der Linien $\sim 1,5$ kHz. Im starken elektrischen Feld mußte aus Gründen der Feldhomogeni-tät die Übergangsregion auf 8 cm beschränkt wer-den. Bei Einstrahlung senkrecht zum Gleichfeld wurden hier Übergänge mit einer Linienbreite von ~ 4 kHz beobachtet. Die benötigten Hochfrequenzamplituden sind umgekehrt proportional zum elektrischen Gleichfeld und lagen bei Gleichfeldstärken von einigen 100 V/cm im Millivoltbereich. Bei 10-mal wiederholter

Aufnahme eines Spektrums betrug die Unsicherheit in der Bestimmung der Liniemitten weniger als 100 Hz.

Die Aufnahme einer Einzellinie dauerte ca. 2 Minu-ten. Die Spannungen für das elektrische Gleichfeld waren digital an einem hochstabilisierten Gerät (Cohu-Electronics, Kintel, Mod. 304; Absolutgenauigkeit $3 \cdot 10^{-5}$) einstellbar und wurden zwischen zwei vergoldeten Glasplatten im Abstand von 5 mm angelegt. Obwohl die Platten auf eine Viertel-Lichtwellenlänge plan-parallel justierbar sind, ist der Plattenabstand nur auf $5 \cdot 10^{-4}$ bekannt und begrenzt damit die Genauigkeit des elektrischen Feldes.

Das hochstabilisierte Magnetfeld wurde mit einer Protonenresonanz gemessen. Aus Gründen der Feld-homogenität war nur ein Feld von maximal 6500 Gauß ausnutzbar. Seine Genauigkeit liegt wegen der Un-sicherheit der Meßprobenposition bei einigen 10^{-4} .

3. Hamilton-Operator

Der Hamilton-Operator eines zweiatomigen pola-ren Moleküls in einem elektronischen $^1\Sigma$ -Grundzu-stand mit dem Drehimpuls der Rotation \mathbf{J} und den beiden Kernspins $\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2$ hat im äußeren elektrischen Feld \mathbf{E} und magnetischen Feld \mathbf{H} folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} = & B \mathbf{J}^2 - (\mu_{\text{el}} \mathbf{E}) - \frac{\mu_1}{I_1} \mathbf{I}_1 \cdot (\mathbf{I} - \boldsymbol{\sigma}_1(J)) \cdot \mathbf{H} \\ & - \frac{\mu_2}{I_2} \mathbf{I}_2 \cdot (\mathbf{I} - \boldsymbol{\sigma}_2(J)) \cdot \mathbf{H} - \frac{\mu_J}{J} (\mathbf{J} \mathbf{H}) \\ & - \frac{1}{2} (\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\xi}(J) \cdot \mathbf{H}) + c_1 (\mathbf{I}_1 \mathbf{J}) + c_2 (\mathbf{I}_2 \mathbf{J}) \\ & + \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{d}(J) \cdot \mathbf{I}_2 - \frac{1}{4 I_2 (2 I_2 - 1)} (\mathbf{I}_2 \cdot e \mathbf{q} \mathbf{Q}(J) \cdot \mathbf{I}_2). \end{aligned} \quad (1)$$

Die Terme bedeuten der Reihe nach: Rotationsener-gie, Stark-Effekt-Energie des permanenten Dipolmo-menates, Zeeman-Effekt-Energie der Kerne 1 und 2 und der Rotation, Wechselwirkung der magnetischen Suszeptibilität, Wechselwirkung der Rotation mit dem Kernspin 1 und 2, magnetische Kerndipol-Kerndipol-Wechselwirkung und letztlich die Wech-selwirkung des elektrischen Kernquadrupolmomenates des Kerns 2 (Chlor) mit dem Gradienten des innermolekularen elektrischen Feldes. Der Hamilton-Operator (1) ist in dem Sinne vollständig, als er alle möglichen bilinearen Wechselwirkungen $\mathbf{A} \cdot \tau \cdot \mathbf{B}$ enthält, wobei \mathbf{A} und \mathbf{B} zwei der fünf Vektoren \mathbf{J} , \mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2 , \mathbf{E} und \mathbf{H} sind und τ ein Tensor zweiter Stufe ist. Vernachlässigt ist lediglich der Beitrag $-\frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E})$ der elektronischen Polarisierbarkeit, da er bei den verwendeten elektrischen Feldstärken außerhalb der Nachweisbarkeit liegt.

Elektronen- und Schwingungsenergie sind nicht mit aufgeführt, da im Rahmen dieser Arbeit nur die Aufspaltung einzelner Rotationsniveaus interessiert.

Der vollständige Hamilton-Operator

$$\mathfrak{H}' = \mathfrak{H}^{(0)} + \mathfrak{H}^{(1)} + \mathfrak{X} \quad (2)$$

enthält in $\mathfrak{H}^{(0)}$ die Energie des Moleküls ohne Hyperfeinstruktur, äußere Felder und Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen. Der Störoperator $\mathfrak{H}^{(1)}$ enthält Hyperfeinstruktur, Zeeman- und Stark-Effekt; \mathfrak{X} berücksichtigt die Spin-Bahn-Kopplung.

Ist \mathfrak{X} klein gegen $\mathfrak{H}^{(0)}$, so sind die Kopplungen der Drehimpulse durch den Hundschen Kopplungsfall a (oder b) beschreibbar, andernfalls liegt der Kopplungsfall c vor^{12,13} (Abb. 1).

Im Kopplungsfall a hat der Bahndrehimpuls \mathbf{L} in Richtung der Kernverbindungsleitung die gequantele Komponente Λ (Quantenzahl Λ). In dem mit Λ verbundenen Magnetfeld ist der resultierende Spin \mathbf{S} mit der Komponente Σ quantisiert (Quantenzahl Σ). $\Lambda + \Sigma$ bilden den Drehimpuls Ω (Quantenzahl Ω), der mit dem Drehimpuls der Kernrotation \mathbf{N} zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} koppelt. Der elektronische Zustand wird mit $|n\rangle = |^{2S+1}\Lambda_Q\rangle$ angegeben. Der Kopplungsfall a gilt im allgemeinen für die Mehrzahl der zweiatomigen Moleküle mit leichten bis mittelschweren Kernen. [Für schnell rotierende Moleküle (Hydride) und Zustände mit $\Lambda = 0$ kommt der Kopplungsfall b in Frage.]

Bei großer Spin-Bahn-Wechselwirkung im Kopplungsfall c bildet sich ein elektronischer Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}^a = \sum_i (\mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i)$ aus, der in Richtung der Kernverbindungsleitung mit der Komponente Ω (Quantenzahl Ω) quantisiert ist. S , Σ , Λ sind keine guten Quantenzahlen; der elektronische Zustand wird allein durch $|n\rangle = |\Omega\rangle$ beschrieben. Dieser Kopplungsfall tritt vornehmlich bei Molekülen mit schweren Kernen auf. Hier überwiegt bereits bei den einzelnen Atomen die (jj) -Kopplung und ein resultierender Spin \mathbf{S} ist nicht definiert.

Praktisch treten gegenüber den idealisierten Kopplungsschemata Mischungen zwischen den Fällen a, b und c auf. In einem reinen ${}^1\Sigma$ -Zustand sind alle drei Kopplungsfälle äquivalent, nicht jedoch bei den angeregten elektronischen Zuständen, die bei der Störungsrechnung ins Spiel kommen.

Unter Hinzunahme von Schwingung und Rotation wählen wir als Basis von Eigenzuständen die $|l\rangle = |n v J\rangle$, gekennzeichnet durch die elektronische Quantenzahl n und die Quantenzahlen der Schwingung und Rotation v und J . Im Kopplungsfall a sind die $|l\rangle = |^{2S+1}\Lambda_Q v J\rangle$ Eigenzustände zu $\mathfrak{H}^{(0)}$ im Hamilton-Operator (2). Im Kopplungsfall c ver-

wendet man zweckmäßig $|l\rangle = |\Omega v J\rangle$ als Eigenzustände zu $\mathfrak{H}^{(0)} + \mathfrak{X}$. Der elektronische ${}^1\Sigma$ -Grundzustand ist $|0\rangle = |n=0 v J\rangle$.

Die skalaren und richtungsabhängigen Anteile der einzelnen Wechselwirkungs-Tensoren im phänomenologischen Hamilton-Operator (1) lassen sich durch die Eigenschaften der Elektronen und Kerne ausdrücken. Hierzu berechnen wir den Beitrag der Störung $\mathfrak{H}^{(1)}$ aus (2) mit den Eigenfunktionen des jeweiligen Kopplungsfalls bis zur zweiten Näherung. Die Ergebnisse sind als „Konstantenformeln“ in Tab. 1 zusammengestellt. Hierbei sind folgende Abkürzungen benutzt: $r_0 = e^2/m c^2$ klassischer Elektronenradius; $\mu_B = e \hbar / 2 m c$ Bohrsches Magneton; M_1 , Z_1 , I_1 , μ_1 Masse, Ladung, Spin und magnetisches Moment des Kerns 1 (analog für Kern 2); R Kernabstand; R_e Gleichgewichtsabstand der Kerne; $M_{\text{red}} = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ reduzierte Masse; $B_e = \hbar^2 / 2 M_{\text{red}} R_e^2$ Rotationskonstante; $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ Ortsvektor des i -ten Elektrons bezogen auf den Massenschwerpunkt, z -Achse in Richtung der Kernverbindungsleitung; $\mathbf{r}_{1i} = (x_{1i}, y_{1i}, z_{1i})$ bezogen auf den Kern 1; $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ und $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ Spin und Bahndrehimpuls der Elektronen bezogen auf den Massenschwerpunkt, $\mathbf{L}_1 = \sum_i \mathbf{l}_{1i}$ bezogen auf den Kern 1; $L_{1x}/r_1^3 = \sum_i (l_{1i})_x/r_{1i}^3$. Mit $(\mathbf{S}; \mathbf{I})$ ist die Wechselwirkung des Spins der Elektronen mit den Kernmomenten abgekürzt, der explizite Ausdruck findet sich bei SCHLIER¹⁴. Die Konstantenformeln für c_2 und $(\sigma_\perp - \sigma_\parallel)_2$ ergeben sich durch Vertauschen der Indizes 1 und 2. Skalarer und tensorieller Anteil der Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung d_S bzw. d_T werden in ihrer expliziten Form¹⁴ nicht benötigt.

Man sieht, daß im Kopplungsfall a die Ausdrücke $\langle f_a(\mathbf{L}, \mathbf{S}) \rangle$ in μ_J/J mit $\langle g_a(\mathbf{L}, \mathbf{S}) \rangle$ in $\xi_\perp - \xi_\parallel$, sowie $\langle F_a(\mathbf{L}_1, \mathbf{S}) \rangle$ in c_1 mit $\langle G_a(\mathbf{L}_1, \mathbf{S}) \rangle$ in $(\sigma_\perp - \sigma_\parallel)_1$ identisch sind. Dies liegt daran, daß die kleine Spin-Bahn-Kopplung \mathfrak{X} mit den Eigenfunktionen zu $\mathfrak{H}^{(0)}$ des Kopplungsfalls a erst in dritter Näherung der Störungsrechnung Beiträge liefert, die jedoch vernachlässigbar sind. Bei großer Spin-Bahn-Kopplung müssen diese Beiträge berücksichtigt werden. Für diesen Fall haben wir jedoch bei der Störungsrechnung zweckmäßig gleich Eigenfunktionen zu $\mathfrak{H}^{(0)} + \mathfrak{X}$ verwendet, die des Kopplungsfalls c, mit denen schon in zweiter Näherung spinabhängige Beiträge auftreten. Dies hat zur Folge, daß die Ausdrücke $\langle f_c \rangle$ mit $\langle g_c \rangle$ bzw. $\langle F_c \rangle$ mit $\langle G_c \rangle$ nicht mehr übereinstimmen.

Tab. 1.

Konstantenformeln

$$\mu_J/J = \mu_B m M_{\text{red}} \left\{ \frac{Z_1}{M_1^2} + \frac{Z_2}{M_2^2} \right\} - 4 \mu_B B_e \langle (R/R_e)^{-2} f(\mathbf{L}, \mathbf{S}) \rangle \quad (3)$$

$$\xi_{\perp} - \xi_{||} = -\frac{1}{8} r_0 \langle 0 | \sum_i (3 z_i^2 - r_i^2) | 0 \rangle + 2 \mu_B^2 \langle g(\mathbf{L}, \mathbf{S}) \rangle \quad (4)$$

$$c_1 = -\frac{\mu_1}{I_1} \frac{Z_2}{\mu_B} \frac{r_0}{R_e} B_e \langle 0 | \left(\frac{R}{R_e} \right)^{-3} | 0 \rangle + \frac{\mu_1}{I_1} 8 \mu_B B_e \langle (R/R_e)^{-2} F(\mathbf{L}_1, \mathbf{S}) \rangle \quad (5)$$

$$(\sigma_{\perp} - \sigma_{||})_1 = \frac{1}{4} r_0 \langle 0 | \sum_i \frac{3 z_{1i}^2 - r_{1i}^2}{r_{1i}^3} | 0 \rangle - 4 \mu_B^2 \langle G(\mathbf{L}_1, \mathbf{S}) \rangle \quad (6)$$

elektronische Drehimpulsanteile:

Hundscher Kopplungsfall a, b:

$$\langle (R/R_e)^2 f_a(\mathbf{L}, \mathbf{S}) \rangle = \Re \sum_l \frac{\langle 0 | (R/R_e)^{-2} L_x | l \rangle \langle l | L_x | 0 \rangle}{W_l - W_0} \quad (7)$$

$$\langle g_a(\mathbf{L}, \mathbf{S}) \rangle = \sum_l \frac{|\langle 0 | L_x | l \rangle|^2}{W_l - W_0} \quad (8)$$

$$\langle (R/R_e)^{-2} F_a(\mathbf{L}_1, \mathbf{S}) \rangle = \Re \sum_l \frac{\langle 0 | (R/R_e)^{-2} L_{1x} | l \rangle \langle l | L_{1x}/r_1^3 | 0 \rangle}{W_l - W_0} \quad (9)$$

$$\langle G_a(\mathbf{L}_1, \mathbf{S}) \rangle = \Re \sum_l \frac{\langle 0 | L_{1x} | l \rangle \langle l | L_{1x}/r_1^3 | 0 \rangle}{W_l - W_0} \quad (10)$$

Hundscher Kopplungsfall c:

$$\langle (R/R_e)^{-2} f_c(\mathbf{L}, \mathbf{S}) \rangle = \Re \sum_l \frac{\langle 0 | (R/R_e)^{-2} J_x^a | l \rangle \langle l | J_x^a + S_x | 0 \rangle}{W_l - W_0} \quad (11)$$

$$\langle g_c(\mathbf{L}, \mathbf{S}) \rangle = \sum_l \frac{|\langle 0 | J_x^a + S_x | l \rangle|^2 - |\langle 0 | S_z | l \rangle|^2}{W_l - W_0} \quad (12)$$

$$\langle (R/R_e)^{-2} F_c(\mathbf{L}_1, \mathbf{S}) \rangle = \Re \sum_l \frac{\langle 0 | (R/R_e)^{-2} J_{1x}^a | l \rangle \langle l | L_{1x}/r_1^3 + (\mathbf{S}; \mathbf{I})_x | 0 \rangle}{W_l - W_0} \quad (13)$$

$$\langle G_c(\mathbf{L}_1, \mathbf{S}) \rangle = \Re \sum_l \frac{\langle 0 | J_{1x}^a + S_x | l \rangle \langle l | L_{1x}/r_1^3 + (\mathbf{S}; \mathbf{I})_x | 0 \rangle - \langle 0 | S_z | l \rangle \langle l | L_{1z}/r_1^3 + (\mathbf{S}; \mathbf{I})_z | 0 \rangle}{W_l - W_0} \quad (14)$$

4. Energiematrix, Terme, Spektrum

Um die gemessenen Spektren auszuwerten, muß zu dem phänomenologischen Hamilton-Operator (1) die Energiematrix in einer geeigneten Darstellung berechnet werden. Ihre Eigenwerte liefern die Termlagen des Moleküls. Als Kriterium zur Auswahl der geeigneten Darstellung dient die Größe des Stark-Effekts im Vergleich zu den inneren Wechselwirkungen, von denen die Kernquadrupolkopplung $(e q Q)_2$ überwiegt. Im starken elektrischen Feld, $(\mu_{\text{el}} E)^2/B \gg (e q Q)_2$, wählt man die entkoppelte Darstellung $|J m_J, I_1 m_1, I_2 m_2\rangle$, im schwachen elektrischen Feld, $(e q Q)_2 \gg (\mu_{\text{el}} E)^2/B \gg c_1$, die gekoppelte Darstellung $|(J I_2), F_2 m_F, I_1 m_1\rangle$.

Die Energiematrix für $J=1, I_1=3/2, I_2=1/2$ ist in der entkoppelten Darstellung in ², in der gekoppelten Darstellung in ^{14a} angegeben. In beiden Matrizen sind die Indizes 1 und 2 zu vertauschen [TlCl]:

$I_1 = I(^{205}\text{Tl}) = I(^{203}\text{Tl}) = 1/2; I_2 = I(^{35}\text{Cl}) = I(^{37}\text{Cl}) = 3/2$. Zum Aufstellen der Energiematrizen sei ergänzend auf ¹⁴ hingewiesen.

Der Stark-Effekt hat in beiden Darstellungen nur nichtdiagonale Elemente zwischen J und $J \pm 1$. Außerdem gibt es zwischen J und $J \pm 2$ Matrixelemente der Tensoren zweiter Stufe, von denen jedoch nur die von $(e q Q)_2$ berücksichtigt zu werden brauchen.

Sind elektrisches und magnetisches Feld parallel, so besteht die Energiematrix aus getrennten Untermatrizen zu gleichen Werten von

$$M = m_1 + m_2 + m_J = m_F + m_1.$$

Beim Durchfliegen des Magnetfeldes \mathbf{H} sehen die Moleküle ein zusätzliches elektrisches Feld

$$\mathbf{E} = \mathbf{v} \times \mathbf{H}/c,$$

so daß die effektiven Felder einen Winkel miteinander bilden ($\leq 1^\circ$ bei unseren Meßbedingungen).

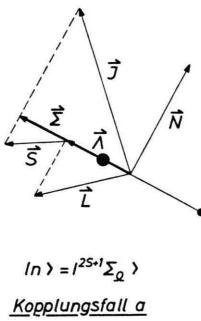
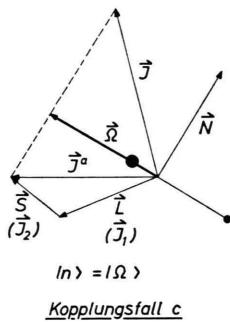


Abb. 1. Die Hundeschen Kopplungsfälle a und c.

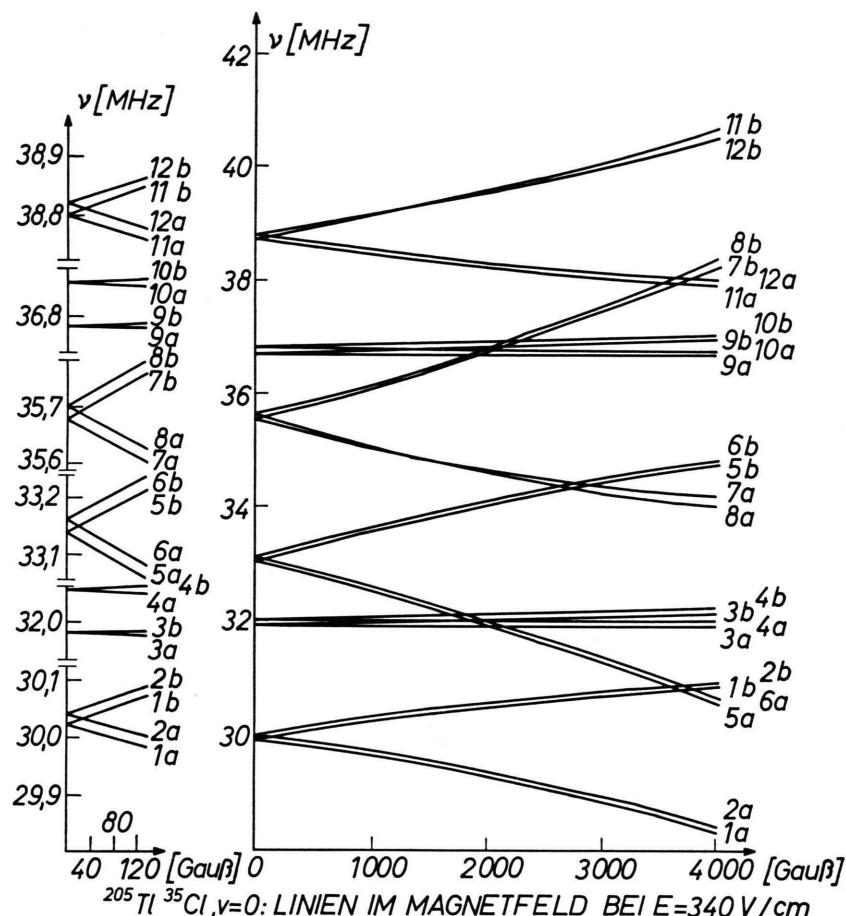


Abb. 3.

Die hierdurch auftretenden in M nichtdiagonalen Matrixelemente hatten einen meßbaren Einfluß auf das Spektrum und wurden bei der Auswertung berücksichtigt.

Entsprechend den Auswahlregeln bei Hochfrequenz-Einstrahlung senkrecht zum starken elektrischen Gleichfeld

$\Delta J = 0; \Delta m_J = \pm 1; \Delta m_1 = \Delta m_2 = 0; (\Delta m_2 = \pm 2)$
und parallel zum schwachen elektrischen Gleichfeld

$\Delta J = 0; \Delta F_2 = \pm 1, \pm 2; \Delta m_F = \Delta m_1 = 0$

konnten die in Abb. 2 eingezeichneten Übergänge beobachtet werden. Übergänge im starken elektrischen Feld mit $\Delta m_2 = \pm 2$ werden dadurch erlaubt, daß über $(e \cdot Q)_2$ zwei im Stark-Effekt entartete Terme gekoppelt werden. Ein Spektrum in Abhängigkeit vom Magnetenfeld ist in Abb. 3 wiedergegeben.

5. Messungen und Ergebnisse

5.1. Die Messungen zur Bestimmung der Wechselwirkungs-Konstanten von TlCl wurden im starken und schwachen elektrischen Feld im Rotationszustand $J = 1$ durchgeführt.

Im starken elektrischen Feld ist der Stark-Effekt für den Schwerpunkt des Spektrums maßgebend. Auf Grund ihrer unterschiedlichen Stark-Effekt-Energie sind die Spektren aller Isotope und Schwingungszustände bei einer Liniensbreite von 4–5 kHz aufgelöst. Messungen wurden durchgeführt bei Feldern von 280 V/cm, 340 V/cm und 380 V/cm in Magnetenfeldern zwischen 0 und 6000 Gauß.

Im schwachen elektrischen Feld sind die Übergangsfrequenzen im wesentlichen durch die Kernquadrupolwechselwirkung $(e \cdot Q)_2$ bestimmt. Ihre Abhängigkeit von der Masse der Thallium-Isotope ist so gering, daß die Spektren der beiden isotopen

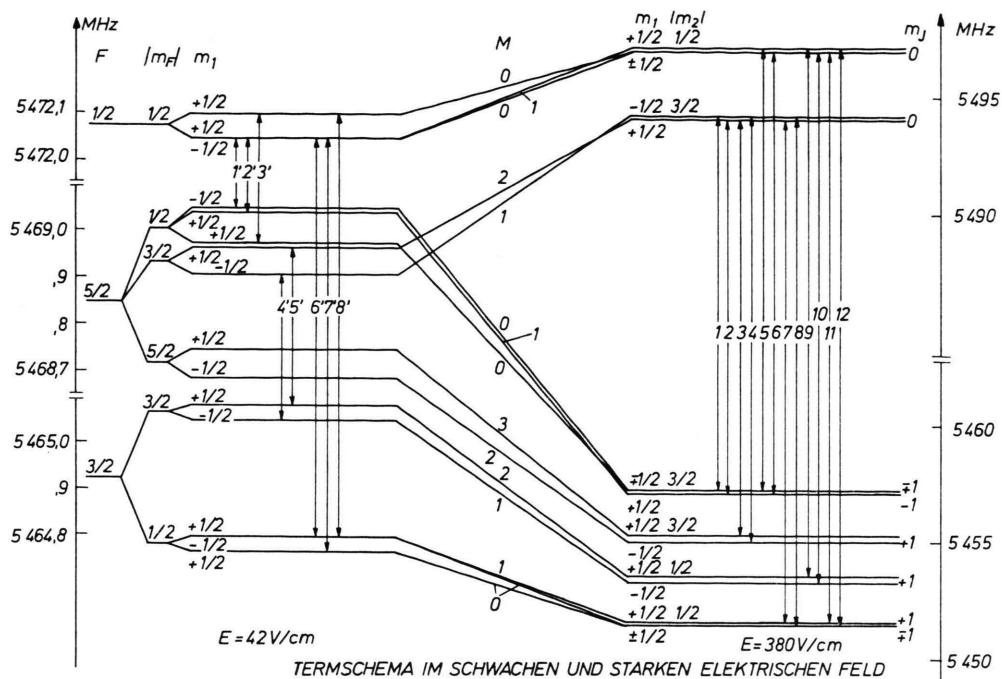


Abb. 2.

Verbindungen $^{205}\text{TlCl}$ und $^{203}\text{TlCl}$ bei einer Linienbreite von 1,5 kHz nicht aufgelöst werden konnten. Dagegen gestattet der Isotopie-Effekt bei isotoper Ersetzung des Chlorkerns und die Schwingungsabhängigkeit von $(e \cdot q \cdot Q)_2$ eine Trennung der zugehörigen Spektren. Messungen erfolgten bei $\mathbf{H} = 0$ und elektrischen Feldstärken von 12 V/cm, 30 V/cm und 42 V/cm. Die Ergebnisse für die Hyperfeinstruktur-Konstanten stimmten mit denen aus Messungen im starken elektrischen Feld innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

5.2. Bei der Auswertung der Spektren wurde im Prinzip folgendermaßen vorgegangen:

Die Elemente der Energiematrix sind lineare Funktionen der Molekülkonstanten. Sie werden mit einem plausiblen Anfangsdatensatz von einem Computer-Programm * berechnet, das anschließend als Ergebnis eines Diagonalisierungsverfahrens die Eigenwerte liefert. Die gemessenen Übergangsfrequenzen sind als Differenzen zwischen den exakten Eigenwerten der Energiematrix keine linearen Funktionen der Konstanten. Um zu ihrer Bestimmung ein lineares Gleichungssystem zu erhalten, sind an den gemessenen Frequenzen Korrekturen anzubringen, die sich aus dem Unterschied zwischen den gerechneten Eigenwerten und den Diagonalelementen

der Energiematrix ergeben. Die so korrigierten Frequenzen entsprechen Abständen zwischen Diagonalelementen und sind somit lineare Funktionen der Konstanten. Diese erhält man nun als Lösung eines linearen Gleichungssystems, das wegen der Vielzahl der gemessenen Linien überbestimmt ist. Mit dem so gewonnenen Satz von Molekülkonstanten wird das Verfahren erneut durchgeführt und im folgenden so lange iterativ wiederholt, bis gerechnete und gemessene Frequenzen hinreichend gut übereinstimmen.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse des iterativen Auswerteverfahrens zusammengestellt und nach Isotopen und Schwingungszuständen geordnet. Die angegebenen dreifachen statistischen Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen sind einerseits durch die Statistik der Ergebnisse bei verschiedenen Kombinationen des elektrischen und magnetischen Feldes gegeben, andererseits durch die statistischen Fehler der Linienmitten. Der Fehler des Magnetfeldes von 10^{-4} brauchte nur beim magnetischen Moment des Chlorkerns $\mu_2(1 - \sigma_S)_2$ berücksichtigt zu werden. Bei der Berechnung der Anisotropie der magnetischen Abschirmung aus $\mu_1(\sigma_\perp - \sigma_{||})_1$ und $\mu_2(\sigma_\perp - \sigma_{||})_2$ wurden die diagmagnetisch korrigierten Werte der Kernmomente benutzt. Den skalaren Anteil der Abschir-

Tab. 2. Meßergebnisse TICI.

| | $J=1$ | $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ | $^{205}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$ | $^{203}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ | $^{203}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$ |
|--|----------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $(e \cdot g \cdot Q)_2/h$ [kHz] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ $v=3$ | -15793,1(3) -15873,8(4) -15954,0(6) -16032,9(20) | -12445,7(4) -12507,6(9) | -15793,1(6) -15875,0(15) | -12445,2(11) |
| c_1/h [kHz] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ $v=3$ | 76,38(14) 75,98(30) 75,62(50) 75,25(120) | 72,9(3) 72,4(13) | 75,9(2) 75,4(4) | 72,6(4) |
| c_2/h [kHz] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ | 1,37(5) 1,37(6) 1,39(20) | 1,08(14) | 1,4(4) | |
| d_S/h [kHz] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ | -1,58(8) -1,58(20) -1,56(40) | -1,25(20) | -1,46(30) | |
| d_T/h [kHz] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ $v=3$ | -0,09(7) -0,14(25) -0,05(25) -0,40(80) | -0,11(14) -0,18(40) | -0,08(20) -0,04(30) | -0,19(50) |
| μ_{el}^* [deb] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ $v=3$ | 4,542948 4,598373 4,653955 4,709694 | 4,542301 4,596434 | 4,542985 4,598445 | 4,542312 |
| μ_J/J [$10^{-6} \mu_B$] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ | -15,261(21) -15,254(29) -15,183(43) | -14,490(36) | -15,240(36) | |
| $\mu_1 (\sigma_\perp - \sigma_{ })_1$ [$10^{-3} \mu_K$] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ | -13,798(20) -13,727(20) -13,664(60) | -13,775(28) | -13,700(28) | |
| $(\sigma_\perp - \sigma_{ })_1$ [10^{-3}] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ | -8,478(12) -8,436(12) -8,397(36) | -8,466(18) | -8,499(18) | |
| $\mu_2 (\sigma_\perp - \sigma_{ })_2$ [$10^{-4} \mu_K$] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ | -5,1(12) -5,5(12) -3,5(20) | -4,3(20) | -5,1(31) | |
| $(\sigma_\perp - \sigma_{ })_2$ [10^{-4}] | $v=0$ $v=1$ $v=2$ | -6,3(15) -6,6(15) -4,2(24) | -6,3(27) | -6,3(39) | |
| $\mu_2 (1 - \sigma_S)_2$ [μ_K] | $v=0$ $v=1$ | 0,82118(8) 0,82117(8) | 0,68354(9) | 0,82111(8) | |
| $(\xi_\perp - \xi_{ })$ [$10^{-30} \text{erg}/\text{G}^2$] | $v=0$ | 19(10) | | | |

* Absoluter Fehler: 500 ppm; relativer Fehler: 3 ppm.

mung des Chlorkerns kann man aus der Messung von $\mu_2(1 - \sigma_S)_2$ nur der Größenordnung nach angeben, da das freie Kernmoment von Chlor nicht genau genug bekannt ist.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse im starken und schwachen elektrischen Feld zeigt die Unabhängigkeit von der gewählten Darstellung des Hamilton-Operators (1). Ein weiterer Hinweis auf seine Vollständigkeit ist die Konsistenz der Ergebnisse bei verschiedenen Feldkombinationen.

5.3. Das elektrische Dipolmoment μ_{el} des Moleküls $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ im Schwingungsgrundzustand $v=0$ wurde bei vier Feldstärken zwischen 200 V/cm und 500 V/cm gemessen. Größere Feldstärken waren nicht zweckmäßig, da die Linienverbreiterung auf Grund von Feldinhomogenitäten keine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit erlaubte. Mit den Bestwerten der Hyperfeinstruktur-Konstanten wurden bei $\mathbf{H}=0$ und dem jeweiligen elektrischen Feld die Übergangsfrequenzen mit dem erwähnten Rechen-

programm ausgerechnet und dabei das Dipolmoment solange variiert, bis mit den experimentellen Linienlagen Übereinstimmung bestand. Die Unsicherheit des elektrischen Feldes, bedingt durch die Unsicherheit des Abstandes der Kondensatorplatten im Übergangsfeld, begrenzt die Genauigkeit des Dipolmoments auf 500 ppm. Die Konsistenz bei den verschiedenen Feldstärken ist um mehr als eine Größenordnung besser. Beim Umpolen des Feldes ergeben sich Linienverschiebungen von mehreren kHz, die mittlere Linienlage war jedoch in allen Fällen gut reproduzierbar.

Die elektrischen Dipolmomente der anderen Isotope und Schwingungszustände wurden bei 280 V/cm und 380 V/cm relativ zu $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$, $v=0$, bestimmt. Die Genauigkeit der Relativmessungen von 3 ppm war allein durch die Linienbreite begrenzt.

5.4. Die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität $\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}$ verschiebt die Lage aller Linien des Spektrums in gleicher Weise. Sie kann daher aus einer Schwerpunktsverschiebung des Spektrums in verschiedenen Magnetfeldern bei sonst gleichen Bedingungen bestimmt werden. Unsere Messungen erfolgten bei 280 V/cm in Magnetfeldern von 1000 Gauß und 6500 Gauß. Als Korrektur ist hierbei zu berücksichtigen, daß das induzierte elektrische Feld beim Flug der Moleküle durch das Magnetfeld den Schwerpunkt des Spektrums ebenfalls verschiebt¹⁵. Diese geschwindigkeitsabhängige Korrektur betrug in unserem Fall 3 bis 10%. Sie wurde berechnet und experimentell durch Variation der Molekülgeschwindigkeit bestätigt. Aus apparativen Gründen² ist für $\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}$ ein Fehler von 50% angegeben. Auf die Messung von Schwingungs- und Isotopieabhängigkeit wurde verzichtet.

Der skalare Anteil der Suszeptibilität ξ_S läßt sich prinzipiell nicht spektroskopisch bestimmen. Messungen an TiCl im Festkörper¹⁶ ergaben

$$\xi_S = 96 \cdot 10^{-30} \text{ erg/G}^2.$$

Dieser Wert unterscheidet sich wahrscheinlich nicht wesentlich von ξ_S am freien Molekül¹⁷. Die Anisotropie $\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}$ beträgt bei TiCl ähnlich wie bei TiF ⁵ etwa 20% von ξ_S im Festkörper.

6. Diskussion der Meßergebnisse

6.1. Die Schwingungsabhängigkeit der Wechselwirkungs-Konstanten

Jede Änderung des Schwingungszustandes ist mit einer Änderung des Kernabstandes R verbunden.

Es ist daher naheliegend, die Schwingungsabhängigkeit der Wechselwirkungs-Konstanten $\tau = \tau(v, J)$ nach den relativen Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage $\xi = (R - R_e)/R_e$ zu entwickeln:

$$\tau(v, J) = \tau_e + \tau_1 \langle v J | \xi | v J \rangle + \tau_2 \langle v J | \xi^2 | v J \rangle + \dots . \quad (15)$$

Die Erwartungswerte $\langle v J | \xi^n | v J \rangle$ ($n = 1, 2, \dots$) lassen sich in Form einer Reihenentwicklung nach B_e/ω_e und $(v + 1/2)$ darstellen¹⁴ (ω_e Schwingungskonstante, $B_e/\omega_e = 3,18 \cdot 10^{-4}$ für $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$). Man erhält

$$\tau(v, J) = \tau^0 + \tau^I(v + 1/2) + \tau^{II}(v + 1/2)^2 + \dots . \quad (16)$$

Durch Koeffizientenvergleich zwischen (15) und (16) bis zu Gliedern in (B_e/ω_e) folgt:

$$\tau^0 = \tau_e + O(B_e^2/\omega_e^2),$$

$$\tau^I = (B_e/\omega_e)(2\tau_2 - 3a_1\tau_1) + O(B_e^2/\omega_e^2), \quad (17)$$

$$\tau^{II} = O(B_e^2/\omega_e^2).$$

Dieser Entwicklung liegt ein Dunhamscher Potentialansatz für die Schwingung zugrunde¹⁸. Die Konstante a_1 berücksichtigt die Anharmonizität des Oszillators.

Die τ^0 , τ^I , τ^{II} sind für die jeweiligen Wechselwirkungs-Konstanten des Moleküls TiCl aus ihrer gemessenen Schwingungsabhängigkeit berechnet worden und in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Schwingungsabhängigkeit der Molekül-Konstanten für $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$.

| τ | τ^0 | τ^I | τ^{II} |
|--|-------------|-------------|--------------|
| μ_{el} [deb] | 4,515294(1) | 0,055268(8) | 0,000078(35) |
| $(e q Q)_z/h$ [kHz] | -15752,0(3) | -82,0(8) | 0,5(3) |
| c_z/h [kHz] | 76,56(14) | -0,39(6) | |
| c_z/h [kHz] | 1,373(50) | -0,006(3) * | |
| $\mu J/J$ [$10^{-6} \mu_B$] | -15,28(2) | 0,03(4) | |
| $\mu_1 (\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})_1$ [$10^{-3} \mu_K$] | -13,83(2) | 0,07(3) | |

* Theoretisch berechnet.

Die Koeffizienten der Entwicklung (15) lassen sich leider nicht getrennt angeben⁵. Dagegen gestattet ein von NEWELL¹⁹ und RAMSEY²⁰ angegebenes Verfahren, die Abhängigkeit der Wechselwirkungs-Konstanten vom Kernabstand R aus der gemesse-

nen Schwingungsabhängigkeit an Hand der Konstantenformeln (3) bis (6) zu ermitteln. Das Verfahren ist in ⁵ zusammenfassend beschrieben. Die elektronischen Anteile (7) bis (10) bzw. (11) bis (14) der Konstanten werden unabhängig vom Hundschen Kopplungsfall durch Erwartungswerte von R -Potenzen ausgedrückt:

$$\langle g(\mathbf{L}, \mathbf{S}) \rangle = A_g \langle vJ | (R/R_e)^{p_g} | vJ \rangle, \quad (18)$$

$$\langle (R/R_e)^{-2} f(\mathbf{L}, \mathbf{S}) \rangle = A_f \langle vJ | (R/R_e)^{p_f - 2} | vJ \rangle. \quad (19)$$

A und p sind von v, J und der Isotopie unabhängige Konstanten, die wir bei Kenntnis der Erwartungswerte $\langle vJ | (R/R_e)^n | vJ \rangle$ aus der gemessenen Schwingungsabhängigkeit der Konstanten berechnen können. Hierzu müssen wir allerdings die elektronischen Anteile der Wechselwirkungs-Konstanten numerisch kennen. Dies ist jedoch nur bei μ_J/J und c_1 bzw. c_2 der Fall, wo wir die Kernanteile, die jeweils ersten Summanden in (3) und (5), berechnen und an den Meßwerten in Abzug bringen können. Wegen der Übereinstimmung von f_a mit g_a und F_a mit G_a sind im Kopplungsfall a damit auch die Konstanten A und p für die Anisotropie der Suszeptibilität (4) und der Abschirmung (6) bekannt, wie aus (18) und (19) ersichtlich ist. Im Kopplungsfall c dagegen ist diese Verknüpfung nicht zulässig.

Die Erwartungswerte $\langle vJ | (R/R_e)^n | vJ \rangle$ wurden mit einem Dunham'schen Potentialansatz für den rotierenden, anharmonischen Oszillatoren nach Formeln von SCHLIER¹⁴ berechnet. Hierzu ist die Kenntnis von B_e , ω_e und den Potentialkonstanten a_1 , a_2 , a_3 erforderlich, wenn man die Entwicklung nach Gliedern $(B_e/\omega_e)^2$ abbildet. Mikrowellenspektren von TICl⁸ gestatten nicht mehr, a_3 getrennt zu bestimmen. Wir haben deshalb zusätzlich experimentelle Werte des Schwingungsspektrums für ω_e ²¹ und $\omega_e x_e$ ^{22, 23} zur Berechnung der Potentialkonstanten benutzt. Die Ergebnisse wurden ähnlich dem Vorgehen von ⁸ iterativ mit einem Rechenprogramm ermittelt und sind im Anhang zusammengestellt.

6.2. Die Abhängigkeit der Wechselwirkungs-Konstanten von der Isotopie

Die Änderung einer Wechselwirkungs-Konstanten $\tau \rightarrow \tau'$ bei isotoper Ersetzung eines Atomkerns im Molekül lässt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit genau vorhersagen. Der Unterschied zwischen τ und τ' hat im wesentlichen folgende Ursachen:

1. Änderung der magnetischen und elektrischen Kermomente; Änderung der Rotationskonstanten (Kernmassen),
2. Verschiebung des Massenschwerpunktes,
3. Änderung der Molekülschwingung.

Die Isotopie-Effekte nach 1. lassen sich unmittelbar aus den Konstantenformeln (3) bis (6) ablesen. Die Effekte nach 2. findet man, wenn man die Konstantenformeln für τ und τ' auf einen gemeinsamen Bezugspunkt im Molekül transformiert. Nach Berücksichtigung der Effekte unter 1. und 2. hängen die Entwicklungskoeffizienten τ_e , τ_1 , τ_2 aus (15) nur noch vom elektronischen Zustand des Moleküls ab und sollten demnach innerhalb der Meßgenauigkeit für alle Isotope gleich sein. Der Isotopie-Effekt nach 3. kommt folglich nur über die unterschiedlichen Erwartungswerte $\langle vJ | \xi^n | vJ \rangle$ in (15) zustande. Aus (16) und (17) findet man mit $B_e/\omega_e \sim (M_{\text{red}})^{-1/2}$ (vgl. Anm. ²⁴):

$$\tau(v) - \tau'(v) = \{\tau(v+1) - \tau(v)\} \cdot \{1 - (M_{\text{red}}/M'_{\text{red}})^{1/2}\} (v+1/2) \quad (20)$$

und speziell:

$$\frac{\tau(v=1) - \tau'(v=1)}{\tau(v=0) - \tau'(v=0)} = 3. \quad (21)$$

6.3. Die einzelnen Meßdaten

6.3.1. Das magnetische Moment der Rotation

Aus der Schwingungsabhängigkeit bis $v=2$ des elektronischen Anteils von μ_J/J erhalten wir als gewichteten Mittelwert mit dreifachem statistischen Fehler:

$$p-2 = -0,03(4); \quad A = 0,25056(3) \cdot 10^{-10} \text{ kHz}^{-1}.$$

Damit kann das magnetische Moment der Rotation für einen beliebigen Schwingungszustand eines Isotops von TICl angegeben werden. Der Fehler von $p-2$ schließt den Wert Null ein, der sich bei kugelsymmetrischer Verteilung der Elektronen um ihre Kerne ergäbe. Die Abweichung von Null ist für das schwere Molekül TICl erwartungsgemäß klein. Der Kernanteil von μ_J/J ist ebenfalls vom Kernabstand unabhängig.

Weil im Kopplungsfall a die Werte für p und A bei μ_J/J und $\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}$ übereinstimmen, können wir aus den Ergebnissen des Newell-Ramsey-Verfahrens für μ_J/J auch die Schwingungsabhängigkeit des elektronischen, paramagnetischen Anteils (8) der Anisotropie der Suszeptibilität $\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}$ angeben.

Die Isotopie-Effekte bei μ_J/J entstehen durch die Änderung der reduzierten Masse und durch eine Verschiebung des Schwerpunkts im Molekül. Man bezieht die Konstantenformel (3) statt auf den Massenschwerpunkt zweckmäßig auf den Schwerpunkt der beiden Kernladungen, der für alle Isotope gleich bleibt:

$$\frac{\mu_J}{J} = \frac{m \mu_B}{M_{\text{red}}} \left\{ \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} + 2 \langle v J | \frac{D \mu_{\text{el}}}{e R^2} | v J \rangle - \frac{2 \hbar^2}{m R_e^2} A \left\langle \left(\frac{R}{R_e} \right)^{p-2} \right\rangle \right\}. \quad (22)$$

$D = R \cdot (Z_2 M_1 - Z_1 M_2) / (M_1 + M_2) \cdot (Z_1 + Z_2)$ ist der Abstand vom Massenschwerpunkt zum Schwerpunkt der Kernladungen. Die ohnehin geringe Schwingungsabhängigkeit von μ_J/J unterscheidet sich praktisch nicht für die verschiedenen Isotope. Für den Isotopie-Effekt bleibt somit nur:

$$\left(\frac{\mu_J M_{\text{red}}}{J \mu_B m} \right) - \left(\frac{\mu_J M_{\text{red}}}{J \mu_B m} \right)' = 2 \frac{\mu_{\text{el}} (D - D')}{e R^2}. \quad (23)$$

($D - D'$) ist die Verschiebung des Massenschwerpunktes bei Übergang zu einem anderen Isotop. In Tab. 4 sind die nach (23) berechneten Werte mit den Messungen verglichen.

Tab. 4. Isotopie-Effekt bei μ_J/J .

| Isotop Tl-Cl | $v=0$ | $(\mu_J/J)' \text{ nach (23)}$ | |
|-----------------|-------|--------------------------------------|----------|
| | | [$10^{-6} \mu_B$] experimentell | erwartet |
| (205-35) | $v=0$ | -15,26 | |
| (203-35) | $v=0$ | -15,24 (4) | -15,27 |
| (205-37) | $v=0$ | -14,49 (4) | -14,46 |
| (203-37) | $v=0$ | - | -14,47 |

Aus (23) läßt sich die Richtung des elektrischen Dipolmoments μ_{el} im Molekül entnehmen. Für TlCl findet man erwartungsgemäß die Polarität Tl^+Cl^- .

6.3.2. Die magnetischen Wechselwirkungen der Kerne

Den Meßergebnissen bis $v=3$ für die Kernspin-Rotations-Wechselwirkung des Tl-Kerns c_1 entnimmt man:

$$p-2 = -2,5^{+0,8}_{-1,9}; \quad A = 0,1018(2) \cdot 10^{-8} (\text{G/kHz})^2.$$

Der unterschiedliche Fehler in positiver und negativer Richtung ist durch die Krümmung der Funktion $\langle (R/R_e)^p \rangle_{v+1} / \langle (R/R_e)^p \rangle_v = f(p)$ bestimmt (vgl. 5, Fig. 10). Er schließt wie im Falle des magnetischen Moments der Rotation die Schwingungsabhängigkeit

des Kernanteils $\sim R^{-3}$ ein. Bei kugelsymmetrischer Ladungsverteilung der Elektronen bezüglich ihrer Kerne würde der elektronische Beitrag des Magnetfeldes am Kernort ebenfalls mit R^{-3} abnehmen. Die Genauigkeit in der Bestimmung des Exponenten $p-2$ reicht jedoch nicht aus, um den Einfluß der Valenzelektronen zu erkennen.

Für c_2 haben wir experimentell keine Schwingungsabhängigkeit bestimmen können. Nehmen wir näherungsweise an, daß die R -Abhängigkeit des elektronischen Beitrags von c_2 mit der von c_1 übereinstimmt bzw. im Fehlerintervall von $p(c_1)$ liegt, so finden wir:

$$c_2(v+1) - c_2(v) = -6,5(25) \text{ Hz}.$$

Diesen berechneten Schwingungseffekt jenseits unserer Meßgenauigkeit haben wir in Tab. 3 mit aufgenommen.

Bei Gültigkeit des Kopplungsfalls a ist eine Verknüpfung des elektronischen Anteils der Kernspin-Rotations-Wechselwirkung (9) mit dem elektronischen, paramagnetischen Anteil der Abschirmungs-Anisotropie (10) möglich. Mit den Werten $p-2$ für die Konstanten c_1 , c_2 läßt sich auch die R -Abhängigkeit des paramagnetischen Anteils (10) von $\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}$ angeben.

Der Tensoranteil der Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung d_T setzt sich additiv aus einem indirekten, über die Elektronen gekoppelten Beitrag und einem Beitrag, der die direkte Wechselwirkung der Kernspins angibt,

$$d_T^{\text{dir}} = (\mu_1/I_1) (\mu_2/I_2) \langle R^{-3} \rangle,$$

zusammen. Mit 0,446 kHz für $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$, $v=0$, ist d_T^{dir} betragsmäßig etwa 5-mal größer als der Meßwert von $d_T = -0,09$ kHz, so daß direkter und indirekter Anteil von gleicher Größenordnung sind. Aus den Meßergebnissen für d_T und d_S läßt sich keine Schwingungsabhängigkeit ablesen. Theoretisch erwartet man eine Abnahme aller Beiträge mit wachsender Schwingungsanregung.

Die Isotopie-Effekte bei den magnetischen Wechselwirkungen der Atomkerne beruhen auf Punkt 1, Abschn. 6.2. Der Einfluß der Schwingung nach (20) liegt mindestens eine Größenordnung unter der Meßgenauigkeit. Nach den Konstantenformeln (Tab. 1) erwartet man:

$$\frac{c_1}{c'_1} = \frac{(\mu_1/I_1) B}{(\mu_1'/I_1') B'}, \quad \text{entspr. f\"ur } \frac{c_2}{c'_2},$$

$$\frac{d_S}{d_S'} = \frac{d_T}{d_T'} = \frac{(\mu_1/I_1) (\mu_2/I_2)}{(\mu_1'/I_1') (\mu_2'/I_2')}.$$

Die Größen $\mu_1(\sigma_{\perp} - \sigma_{||})_1$, $\mu_2(\sigma_{\perp} - \sigma_{||})_2$ und $\mu_2(1 - \sigma_S)_2$ stehen bei den verschiedenen Isotopen im gleichen Verhältnis zueinander wie die entsprechenden magnetischen Kernmomente. In Tab. 5 sind die gemessenen Isotopie-Effekte mit den gerechneten verglichen. Innerhalb der Fehlergrenzen besteht gute Übereinstimmung.

Tab. 5. Isotopie-Effekt der Hyperfeinstruktur-Konstanten und der magnetischen Abschirmung.

| τ | Isotop Tl—Cl | $\tau(205-35)/\tau'(\text{Isotop})$ experimentell erwartet |
|---|-----------------|---|
| c_1 | (203—35) $v=0$ | 1,007 (3) |
| | $v=1$ | 1,008 (6) |
| | (205—37) $v=0$ | 1,048 (5) |
| | $v=1$ | 1,049 (17) |
| c_2 | (203—37) $v=0$ | 1,052 (6) |
| | $v=0$ | 1,0571 |
| d_s | (203—35) $v=0$ | 0,98 (3) |
| | (205—37) $v=0$ | 1,27 (2) |
| d_T | (203—35) $v=0$ | 1,08 (20) |
| | (205—37) $v=0$ | 1,26 (17) |
| $\mu_1(\sigma_{\perp} - \sigma_{ })_1$ | (203—35) $v=0$ | 1,0075 (30) |
| | (205—37) $v=0$ | 1,0016 (30) |
| $\mu_2(\sigma_{\perp} - \sigma_{ })_2$ | (203—35) $v=0$ | 1,0 (8) |
| | (205—37) $v=0$ | 1,2 (⁺ ₋ 3) |
| $\mu_2(1 - \sigma_S)_2$ | (203—35) $v=0$ | 1,00008 (13) |
| | (205—37) $v=0$ | 1,20138 (10) |
| | | 1,20136 |

6.3.3. Die Quadrupol-Kopplungskonstante $(e q Q)_2$

Die gemessene Schwingungsabhängigkeit von $(e q Q)_2$

$$(e q Q)_2 = -15752,0(3) - 82,0(8) \cdot (v + 1/2) + 0,5(3) \cdot (v + 1/2)^2, \quad (24)$$

$^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$:

$$(e q Q)_2' = -12414,1(5) - 63,0(10) \cdot (v + 1/2) + 0,4(3) \cdot (v + 1/2)^2 * \quad (25)$$

gestattet, an den einzelnen Entwicklungskoeffizienten von $(v + 1/2)$ Isotopie-Effekte zu studieren. Sie setzen sich aus einer Änderung des Kernquadrupolmomentes Q beim Austausch $^{35}\text{Cl} \longleftrightarrow ^{37}\text{Cl}$ und einem reinen Schwingungsbeitrag des Feldgradianten q zusammen. Für den Gleichgewichtsabstand $R = R_e$ der Kerne ist q_e unabhängig vom Isotop,

und man erhält aus dem Verhältnis der jeweils ersten Koeffizienten in (24) und (25) :

$$(e q Q/e q' Q')_e = Q/Q' = 1,26887(7).$$

Das Verhältnis Q/Q' ist unabhängig von der chemischen Verbindung. Für das Chloratom wurde $Q/Q' = 1,2686(4)$ ²⁵, für eine Reihe chemischer Verbindungen $Q/Q' = 1,26878(6)$ ²⁶ gefunden. Aus einem unterschiedlichen Verhältnis in verschiedenen Substanzen lässt sich auf eine mögliche Polarisierbarkeit des Cl-Kerns schließen¹⁸. Jedoch geben die bisherigen Messungen noch keinen sicheren Anhalt dafür.

Für das Verhältnis der zweiten Entwicklungskoeffizienten in (24) und (25) erhält man nach (17) :

$$\frac{Q}{Q'} \cdot \frac{q(v=1) - q(v=0)}{q'(v=1) - q'(v=0)} = \frac{Q}{Q'} \cdot \frac{(B_e/\omega_e)}{(B_{e'}/\omega_{e'})} = \frac{Q}{Q'} \left(\frac{M'_{\text{red}}}{M_{\text{red}}} \right)^{1/2}. \quad (26)$$

Beim Austausch $^{35}\text{Cl} \longleftrightarrow ^{37}\text{Cl}$ errechnet man aus (26) den Wert 1,2992 in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis 1,305(22). Bei einem Austausch $^{205}\text{Tl} \longleftrightarrow ^{203}\text{Tl}$ treten wegen $Q = Q'$ nur Schwingungsbeiträge zum Isotopie-Effekt auf. Die entsprechenden Änderungen in $e q Q$ sind für $v=0$ und $v=1$ kleiner als 100 Hz und liegen am Rande unserer Meßgenauigkeit.

6.3.4. Das elektrische Dipolmoment μ_{el}

Die erwarteten Isotopie-Effekte bei μ_{el} beruhen ausschließlich auf Schwingungsbeiträgen nach (20) und (21). Die relative Genauigkeit der Dipolmomente auf 3 ppm ist für eine experimentelle Prüfung ausreichend. Der berechnete Isotopie-Effekt

Tab. 6. Isotopie-Effekt bei μ_{el} .

| | | experim. | erwartet |
|--|-------|-----------|----------|
| nach (20) : | | | |
| $\mu_{\text{el}} - \mu_{\text{el}'} [10^{-6} \text{ deb}]$ | | | |
| $(205-35) - (203-37)$ | $v=0$ | 636 (14) | 627 |
| $(205-37) - (203-37)$ | $v=0$ | -11 (14) | -20 |
| $(205-35) - (203-35)$ | $v=0$ | -37 (14) | -20 |
| | $v=1$ | -72 (14) | -60 |
| $(205-35) - (205-37)$ | $v=0$ | 647 (14) | 647 |
| | $v=1$ | 1939 (14) | 1940 |
| nach (21) : | | | |
| $(205-35, v=1) - (203-35, v=1)$ | | 2 (1) | 3,000 |
| $(205-35, v=0) - (203-35, v=0)$ | | | |
| $(205-35, v=1) - (205-37, v=1)$ | | 3,00 (6) | 3,000 |
| $(205-35, v=0) - (205-37, v=0)$ | | | |

* Das quadratische Glied in der Entwicklung (25) wurde aus der Proportionalität zu B_e^2/ω_e^2 berechnet.

beim Austausch $^{35}\text{Cl} \longleftrightarrow ^{37}\text{Cl}$ wird durch die Messungen ausgezeichnet bestätigt (Tab. 6). Beim Austausch $^{205}\text{Tl} \longleftrightarrow ^{203}\text{Tl}$ sind die Schwingungsbeiträge wesentlich geringer und daher nicht mit der gleichen Genauigkeit prüfbar.

6.4. Die Ladungsverteilung im Molekül

Die im Hundschen Kopplungsfall a möglichen Verknüpfungen der elektronischen Drehimpulsanteile in den Konstantenformeln führen zu Aussagen über die Ladungsverteilung im Molekül.

Für das Quadrupolmoment des Kerngerüsts bezüglich des Massenschwerpunktes im Gleichgewichtsabstand R_e gilt

$$Q_e^K = 2 M_{\text{red}}^2 R_e^2 [(Z_1/M_1^2) + (Z_2/M_2^2)]. \quad (27)$$

Mit (27) und der Newell-Ramseyschen Beziehung (19) lässt sich die Konstantenformel (3) für das magnetische Moment der Rotation umschreiben:

$$(\mu_J/J) = (r_0/4 \mu_B) B_e Q_e^K - 4 \mu_B B_e A_f \langle (R/R_e)^{p_f-2} \rangle. \quad (28)$$

Die Konstantenformel (4) für die Anisotropie der Suszeptibilität enthält das Quadrupolmoment der Elektronenhülle:

$$\langle Q^{\text{EL}} \rangle = \langle 0 | \sum_i (3 z_i^2 - r_i^2) | 0 \rangle. \quad (29)$$

Damit erhalten wir aus (4):

$$\langle Q^{\text{EL}} \rangle = -\frac{8}{r_0} (\xi_{\perp} - \xi_{||}) + \frac{16 \mu_B^2}{r_0} A_g \langle (R/R_e)^{p_g} \rangle. \quad (30)$$

Das Quadrupolmoment des Moleküls $\langle Q^M \rangle = \langle Q^K \rangle - \langle Q^{\text{EL}} \rangle$ mit

$$\langle Q^K \rangle = Q_e^K \langle (R/R_e)^2 \rangle \quad (31)$$

ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \langle Q^M \rangle &= \frac{\mu_J}{J} \frac{4 \mu_B}{r_0 B_e} \langle (R/R_e)^2 \rangle + \frac{8}{r_0} (\xi_{\perp} - \xi_{||}) \\ &+ \frac{16 \mu_B^2}{r_0} \left\{ A_f \left\langle \left(\frac{R}{R_e} \right)^2 \right\rangle \left\langle \left(\frac{R}{R_e} \right)^{p_f-2} \right\rangle - A_g \left\langle \left(\frac{R}{R_e} \right)^{p_g} \right\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (32)$$

Dies vereinfacht sich zu²⁷

$$Q^M = \frac{\mu_J}{J} \frac{4 \mu_B}{r_0 B} + \frac{8}{r_0} (\xi_{\perp} - \xi_{||}), \quad (33)$$

wenn der Hundsche Kopplungsfall a vorliegt ($p_g = p_f$; $A_g = A_f$) und wenn man im dritten Summanden von (32) die Erwartungswerte fortlässt. Die letztgenannte Näherung erübrigert sich bei kugelsymmetrischer Verteilung der Elektronen um ihre Kerne, d. h. bei $p_f = p_g = 2$.

Für $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$, $v = 0$, berechnen wir im Kopplungsfall a

$$\text{aus (27) und (31): } \langle Q^K \rangle = 175,0 \text{ \AA}^2,$$

$$\text{aus (30): } \langle Q^{\text{EL}} \rangle = 179,9(30) \text{ \AA}^2,$$

$$\text{als Differenz bzw. aus (32): } \langle Q^M \rangle = -4,9(30) \text{ \AA}^2.$$

Dieser Wert für $\langle Q^M \rangle$ stimmt bis auf wenige % mit Q^M aus (33) überein, da in unserem Fall $p = 1,97$ ist. Die Abweichungen zwischen (32) und (33) nehmen mit wachsender Schwingungsanregung zu.

Zum Vergleich seien für das Quadrupolmoment des Moleküls folgende Modellwerte angeführt: zwei Ionen mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung:

$$(Q^M)^{\text{Modell}} = -2 R^2 (M_1 - M_2)/(M_1 + M_2) = -8,8 \text{ \AA}^2;$$

bei Berücksichtigung plausibler Werte für die Ionenspolarisierbarkeiten erhält man $-3,3 \text{ \AA}^2$.

Eine analoge Verknüpfung zwischen der Kernspin-Rotationskonstanten c_1 und der Anisotropie der magnetischen Abschirmung $(\sigma_{\perp} - \sigma_{||})_1$ führt auf ein mit r^{-3} gewichtetes elektrisches Quadrupolmoment des Moleküls:

$$\langle (Q^M/r^3)_1 \rangle = \langle (Q^K/R^3)_1 \rangle - \langle (Q^{\text{EL}}/r^3)_1 \rangle. \quad (34)$$

Der Beitrag der Kerne

$$\langle (Q^K/R^3)_1 \rangle = (2 Z_2/R_e) \langle (R/R_e)^{-1} \rangle \quad (35)$$

ist Bestandteil des Kernanteils von c_1 [vgl. (5)].

Der Beitrag der Elektronen

$$\langle (Q^{\text{EL}}/r^3)_1 \rangle = \langle 0 | \sum_i \frac{3 z_i r_i^2 - r_i^3}{r_i^3} | 0 \rangle \quad (36)$$

ist nach (6) bis auf einen Faktor gleich dem diamagnetischen Anteil von $(\sigma_{\perp} - \sigma_{||})_1$. Man erhält:

$$\begin{aligned} \langle (Q^M/r^3)_1 \rangle &= -c_1 \frac{2 \mu_B \langle (R/R_e)^{-1} \rangle}{(\mu_1/I_1) r_0 B_e \langle (R/R_e)^{-3} \rangle} \\ &- \frac{4}{r_0} \cdot (\sigma_{\perp} - \sigma_{||})_1 \\ &+ \frac{16 \mu_B^2}{r_0} \left\{ (A_F)_1 \frac{\langle (R/R_e)^{(p_F)-2} \rangle \langle (R/R_e)^{-1} \rangle}{\langle (R/R_e)^{-3} \rangle} \right. \\ &\left. - (A_G)_1 \langle (R/R_e)^{(p_G)-1} \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (37)$$

Die Annahme: Gültigkeit des Kopplungsfalls a [$(p_F)_1 = (p_G)_1$; $(A_F)_1 = (A_G)_1$] und das Fortlassen der Erwartungswerte führen auch hier auf eine vereinfachte Form:

$$(Q^M/r^3)_1 = -c_1 \frac{2 \mu_B}{(\mu_1/I_1) r_0 B} - \frac{4}{r_0} (\sigma_{\perp} - \sigma_{||})_1. \quad (38)$$

Entsprechende Beziehungen bezogen auf den Chlorkern ergeben sich durch Vertauschen der Indizes 1 und 2.

Die für $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$, $v = 0$, berechneten Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt. Zum Vergleich sind Werte des Ionenmodells angeführt, deren Intervallgrenzen die Variationsbreite der Polarisierbarkeiten berücksichtigen.

Tab. 7. Ladungsverteilung im Molekül (gewichtete elektrische Quadrupolmomente in \AA^{-1}) bei Gültigkeit des Hundschenschen Kopplungsfalls a.

| | $\left\langle \left(\frac{Q^{\text{K}}}{R^3} \right)_i \right\rangle$ | $\left\langle \left(\frac{Q^{\text{EI}}}{r^3} \right)_i \right\rangle$ | $\left\langle \left(\frac{Q^{\text{M}}}{r^3} \right)_i \right\rangle$ | $\left(\frac{Q^{\text{M}}}{r^3} \right)_i$ | $\left(\frac{Q^{\text{M}}}{r^3} \right)_i^{\text{Modell}}$ |
|--------------------------|--|---|--|---|---|
| <i>i</i> =1 | | | | | |
| Kern 1 ^{205}Tl | 13,6 | -72,0(30) | 85,6(30) | 84,9(30) | -0,8...+2,6 |
| <i>i</i> =2 | | | | | |
| Kern 2 ^{35}Cl | 65 | 94(22) | -29(22) | -29(22) | +0,8...+14 |

Während für Q^{M} das experimentelle Ergebnis innerhalb der Modellwertgrenzen liegt, zeigt sich bei dem mit r^{-3} gewichteten Quadrupolmoment des Moleküls eine deutliche Diskrepanz. Diese könnte dadurch hervorgerufen werden, daß die berechneten Modellwerte für (Q^{M}/r^3) eine mögliche Abweichung kernnaher Elektronen von der Kugelsymmetrie nicht berücksichtigen, wie sie unter dem Einfluß von Kernquadrupolmomenten zustande kommen könnte. Dieser Effekt ist allerdings für den Thalliumkern ($I_1 = 1/2$) nicht zu erwarten. Eine unterschiedliche Asymmetrie der elektronischen Ladungsverteilung um die Chlorkerne ^{35}Cl und ^{37}Cl auf Grund ihrer verschiedenen Kernquadrupolmomente sollte sich bereits in der Anisotropie der magnetischen Abschirmung ($\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}$) widerspiegeln. Experimentell wurden jedoch für beide Chlorisotope übereinstimmende Werte gefunden, wenn auch mit großen Fehlern. Bei den Fluoriden von Thallium und den Alkalimetallen³ zeigten sich bei $(Q/r^3)_1$ ähnliche Abweichungen, die nicht systematisch mit den Kernquadrupolmomenten der Metalle korreliert sind. Einen möglichen Einfluß der Kernquadrupolmomente zur Deutung der Abweichungen heranzuziehen, erscheint uns an Hand des vorliegenden experimentellen Befundes für die Thallium- und Alkali-Halogenide unbefriedigend.

Dagegen können die auftretenden Diskrepanzen widerspruchsfrei erklärt werden, wenn der Hundschene Kopplungsfall a zur Beschreibung der betrachteten Moleküle ungeeignet ist. Dann nämlich ist die Verknüpfung (38) nicht mehr zulässig. Für das

Vorliegen des Hundschenschen Kopplungsfalls c in TlCl sprechen folgende weitere Argumente:

- Das Elektronen-Bandenspektrum von TlCl besteht aus intensiven Interkombinationslinien $^3P_0 \rightarrow ^1\Sigma_0$ (Ausbleiben des Q -Zweigs). Die Aufhebung des Interkombinationsverbotes entspricht den Kopplungsverhältnissen im Fall c (S keine gute Quantenzahl)²².
- Die Bandenspektren verwandter Moleküle, der Gallium- und Indium-Halogenide wie auch der Dihalogenide, deuten nach HERZBERG²⁸ auf den Kopplungsfall c.
- Schwere Atome, wie Thallium, und Atome mit fast abgeschlossenen Schalen, wie die Halogene, neigen zur (jj) -Kopplung.

Im Kopplungsfall c ist außer (38) auch die Verknüpfung (33) nicht mehr korrekt. Daß im Gegensatz zu den gewichteten Quadrupolmomenten (Q^{M}/r^3) der aus (33) berechnete Wert für Q^{M} trotzdem mit dem Modellwert verträglich ist, hat folgenden Grund:

Fordert man beim Übergang (32)→(33) nicht notwendig die Gültigkeit des Kopplungsfalls a, so addiert sich zu (33) ein Beitrag

$$\frac{16 \mu^2 B}{r_0} A_f \langle (R/R_e)^{p_f} \rangle \delta_{fg}$$

mit $\delta_{fg} = 1 - \frac{A_g \langle (R/R_e)^{p_g} \rangle}{A_f \langle (R/R_e)^{p_f} \rangle}$. (39)

Die analoge Korrektur zu (38) ergibt sich, wenn man in (39) f durch F und g durch G ersetzt. Die Abweichung der Größen δ von Null ist ein Maß für die Abweichung vom Kopplungsfall a. Numerisch erhalten wir:

$$Q^{\text{M}} = -4,9 + 1,9 \delta_{fg} \text{\AA}^2, \quad (40)$$

$$(Q^{\text{M}}/r^3)_1 = 84,9 + 1131,5 (\delta_{FG})_1 \text{\AA}^{-1}, \quad (41)$$

$$(Q^{\text{M}}/r^3)_2 = -29 + 184 (\delta_{FG})_2 \text{\AA}^{-1}. \quad (42)$$

Selbst wenn in (40) die Größe δ_{fg} viele Prozent beträgt, wird der Wert von $Q^{\text{M}} = -4,9 \text{\AA}^2$ nur wenig beeinflußt und bleibt innerhalb der Modellgrenzen. Dagegen genügen bereits δ_{FG} -Werte von wenigen Prozent, um in (41) und (42) die Ergebnisse für (Q^{M}/r^3) wesentlich zu verschieben. Da bei Abweichungen vom Kopplungsfall a die Werte für die δ von etwa der gleichen Größenordnung sein sollten, sind die gewichteten Quadrupolmomente daher ein empfindlicher Test, um das Vorliegen des Kopplungsfalls a oder c zu entscheiden.

An die Gültigkeit des Kopplungsfalls a ist auch eine Beziehung gebunden, die eine Korrektur zur Rotationskonstante durch den Meßwert für das magnetische Moment der Rotation ausdrückt¹⁴:

$$\Delta B = (B_e)_{\text{eff}} - (B_e)_{\text{Atome}} = B(\mu_J/J \mu_B). \quad (43)$$

$(B_e)_{\text{eff}}$ ergibt sich aus dem Rotations-Schwingungs-Spektrum und ist dem Trägheitsmoment des realen Moleküls mit dem Kernabstand R_e umgekehrt proportional. $(B_e)_{\text{Atome}}$ entspricht punktförmigen Atommassen im Abstand R_e . Für TlCl wäre $\Delta B \cong -40$ kHz entsprechend $|\Delta B/B| \cong 15 \cdot 10^{-6}$. Zum Vergleich läßt sich

$$(\Delta B)_{\text{Modell}} = (B_e)_{\text{Ionen}} - (B_e)_{\text{Atome}} \cong -36 \text{ kHz}$$

anführen.

7. Anhang

Zur Auswertung verwendete Daten: Zur Berechnung der Erwartungswerte $\langle v J | (R/R_e)^n | v J \rangle$ wurden folgende Werte verwendet:

| | $^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ | $^{203}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ | $^{205}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$ | $^{203}\text{Tl}^{37}\text{Cl}$ |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Rotationskonstante | | | | |
| B_e [kHz] | 2740008,2 | 2743944,6 | 2613554,0 | 2617492,8 |
| Schwingungskonstante | | | | |
| ω_e [kHz] | $8,618 \cdot 10^9$ | $8,624 \cdot 10^9$ | $8,417 \cdot 10^9$ | $8,423 \cdot 10^9$ |

Dunhamsche Potentialkonstanten:

$$a_1 = -3,282; \quad a_2 = +6,28; \quad a_3 = -5,92.$$

Gleichgewichts-Kernabstand:

$$R_e = 2,484807(70) \text{ \AA}.$$

Der Wert für $\omega_e = 287,5 \text{ cm}^{-1} \cong 8618 \text{ GHz}$ ²¹ ($^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$) diente zur Berechnung der ω_e für die anderen isotopen Verbindungen. B_e und die Potentialkonstanten wurden iterativ aus den Dunham-Koeffizienten Y_{ik} berechnet. Die Y_{01} , Y_{11} und Y_{21} sind Messungen von DE WIJN⁸ entnommen; für $Y_{20} \cong \omega_e x_e$ wurde mit $0,985 \text{ cm}^{-1} \cong 29,53 \text{ GHz}$ ($^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$) ein gewichteter Mittelwert zweier experimenteller Ergebnisse^{21, 22} gewählt und der Berechnung für die anderen Isotope zugrunde gelegt.

Aus den Rotationskonstanten B_e haben wir den Gleichgewichtsabstand der Kerne unter der Annahme $B_e = (B_e)_{\text{eff}} \cong (B_e)_{\text{Ionen}}$ berechnet.

Für die vier isotopen TlCl-Verbindungen stimmen die R_e -Werte auf 1 ppm überein. Der Fehler ist durch die Unsicherheit von \hbar bestimmt.

Magnetische Kernmomente:

| | ^{205}Tl | ^{203}Tl | ^{35}Cl | ^{37}Cl |
|---|-------------------|--|------------------|------------------|
| $\mu_{1,2} [\mu_K]$ (nach ²⁹) | 1,6274(5) | 1,6115(6) | 0,82183(7) | 0,68411(6) |
| $\frac{\mu(^{205}\text{Tl})}{\mu(^{203}\text{Tl})} = 1,009838(1)$ | 30 | $\frac{\mu(^{35}\text{Cl})}{\mu(^{37}\text{Cl})} = 1,201357(13)$ | 31 | |

Atomare Massen: nach³²; Naturkonstanten: nach³³.

8. Zusammenfassung

Zusätzlich zu den teilweise bereits bekannten Konstanten der Hyperfeinstruktur und des elektrischen Dipolmoments konnten für das Molekül TlCl folgende magnetischen Größen gemessen werden: Das magnetische Moment der Rotation sowie die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität und der Abschirmung des äußeren Magnetfeldes am Ort der Kerne.

Die gemessene Abhängigkeit dieser Größen vom Schwingungszustand und die gefundenen Isotopie-Effekte bestätigen die theoretischen Vorhersagen im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Die beobachteten Radiofrequenz-Spektren konnten sowohl im starken wie im schwachen elektrischen und magnetischen Feld vollständig mit dem benutzten Hamilton-Operator erklärt werden. Dies ist eine notwendige Bedingung für die Vollständigkeit dieses Hamilton-Operators und seiner Matrixelemente. Die Zuordnung der Spektren zu einem bestimmten Isotop in einem definierten Zustand von Schwingung und Rotation war bei geeigneter Wahl der äußeren Felder stets eindeutig.

Bei der Auswertung mußte berücksichtigt werden, daß effektives elektrisches und magnetisches Feld nicht streng parallel waren, weil beim Flug der Moleküle durch das angelegte Magnetfeld ein elektrisches Zusatzfeld am Ort der Moleküle induziert wird.

Die gleichzeitige Messung der inneren und äußeren Wechselwirkungen von TlCl erlaubte eine kritische Prüfung üblicher Verknüpfungsrelationen, die zu Aussagen über die Ladungsverteilung im Molekül führen. Die Anwendung dieser Verknüpfungsrelationen setzt voraus, daß die angeregten elektro-

nischen Zustände des Moleküls durch den Hundschenschen Kopplungsfall a oder b beschrieben werden können. Wenn dagegen ein Molekül, wie TiCl , eher dem Kopplungsfall c gehorcht, kann die Anwendung der üblichen Verknüpfungsrelationen zu Widersprüchen führen.

- ¹ G. GRÄFF u. G. WERTH, Z. Phys. **183**, 223 [1965].
² G. GRÄFF u. Ö. RUNOLFSSON, Z. Phys. **176**, 90 [1963].
³ G. GRÄFF, R. SCHÖNWASSER, u. M. TONUTTI, Z. Phys. **199**, 157 [1967].
⁴ G. GRÄFF u. Ö. RUNOLFSSON, Z. Phys. **187**, 140 [1965].
⁵ R. V. BOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z. Phys. **179**, 285 [1964].
⁶ R. O. CARLSON, C. A. LEE u. B. P. FABRICAND, Phys. Rev. **85**, 784 [1952].
⁷ H. J. ZEIGER u. D. I. BOLEF, Phys. Rev. **85**, 788 [1952].
⁸ H. W. DE WIJN, Physica **31**, 1193 [1965].
⁹ R. H. HAMMERLE, I. P. DICKINSON, R. G. VON AUSDAL, D. A. STEPHENSON u. J. C. ZORN, J. Chem. Phys. **50**, 2086 [1969].
¹⁰ B. MÖNTER u. W. FLEGEL, Dissertation, Bonn 1970.
¹¹ W. DRECHSLER u. G. GRÄFF, Z. Phys. **163**, 165 [1961].
¹² F. HUND, Z. Phys. **36**, 657 [1926].
¹³ R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. **3**, 89 [1931].
¹⁴ CH. SCHLIER, Fortschr. Phys. **9**, 455 [1961].
^{14a} G. WERTH, Diplomarbeit, Bonn 1964.
* IBM 7090 des Instituts für Instrumentelle Mathematik, Bonn.
¹⁵ G. GRÄFF u. M. TSCHERNER, Z. Phys. **176**, 84 [1963].
¹⁶ V. C. G. TREW, Trans. Faraday Soc. **32**, 1658 [1936].
¹⁷ G. GRÄFF u. W. SCHAUER, Z. Naturforsch. **22a**, 1636 [1967].
- ¹⁸ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, New York 1955.
¹⁹ G. F. NEWELL, Phys. Rev. **80**, 476 [1950].
²⁰ N. F. RAMSEY, Phys. Rev. **87**, 1075 [1952].
²¹ H. G. HOWELL u. N. COULSON, Proc. Roy. Soc. London A **166**, 238 [1938].
²² E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **14**, 148 [1941].
²³ C. L. PEKERIS, Phys. Rev. **45**, 98 [1934].
²⁴ CH. SCHLIER, Z. Phys. **154**, 460 [1959].
²⁵ V. JACCARINO u. J. G. KING, Phys. Rev. **83**, 471 [1951].
²⁶ T. C. WANG, C. H. TOWNES, A. L. SCHAWLOW u. A. N. HOLDEN, Phys. Rev. **86**, 809 [1952].
²⁷ W. H. FLYGARE u. R. L. SHOEMAKER, Sympos. of the Faraday Soc. **1970**, No. 3,000.
²⁸ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Company, Princeton 1950.
²⁹ G. H. FULLER u. V. W. COHEN, Appendix 1 to Nucl. Data Sheets, May 1965.
³⁰ H. S. GUTOWSKY u. B. R. McGARVEY, Phys. Rev. **91**, 81 [1953].
³¹ J. G. KING u. V. JACCARINO, Phys. Rev. **84**, 852 [1951].
³² F. EVERLING, L. A. KÖNIG u. J. H. E. MATTAUCH, Nucl. Phys. **18**, 529 [1960].
³³ B. N. TAYLOR, W. H. PARKER u. D. N. LANGENBERG, Rev. Mod. Phys. **41**, 375 [1969].

Wir danken Herrn Prof. W. PAUL für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und Herrn Professor G. GRÄFF für Anregungen, Diskussionen und aktive Unterstützung. — Herrn Dr. R. SCHÖNWASSER gebührt unser Dank für die Überlassung der Diagonalisierungsprogramme. — Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit dankenswerterweise durch die Bereitstellung von Sachmitteln.