

# Gleichzeitige Messung von Hyperfeinstruktur, Stark-Effekt und Zeeman-Effekt des $^{87}\text{RbF}$ mit einer Molekülstrahl-Resonanzapparatur

J. HEITBAUM und R. SCHÖNWASSER \*

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 27 a, 92–99 [1972]; eingegangen am 27. September 1971)

*Simultaneous Measurement of Hyperfine Structure, Stark-Effect and Zeeman-Effect of  $^{87}\text{RbF}$  with a Molecular Beam Resonance Apparatus*

The electric and magnetic properties of the molecule  $^{87}\text{RbF}$  in the rotational state  $J=1$  and the vibrational states  $v=0, 1$  were studied by a molecular beam resonance apparatus. The rotational state  $(J, m_J)$  was separated by an electric quadrupole lense as A-field and focused to the detector by a similar lense as B-field. The vibrational states could be resolved by their different Stark-effect-energies. In the transition region homogeneous electric and magnetic fields were superimposed. The observed ( $\Delta m_J = \pm 1$ ) transitions were induced electrically.

The measured spectra permitted the calculation of the following molecular constants: the electric dipole moment  $\mu_{\text{el}}$ , the rotational magnetic dipole moment  $\mu_J/J$ , the scalar and tensor nuclear dipole-dipole-interaction  $d_S$  and  $d_T$ , the nuclear spin-rotational interactions  $c_{\text{Rb}}$  and  $c_F$ , the nuclear quadrupole interaction  $e q Q_{\text{Rb}}$ , the nuclear magnetic moment  $\mu(1-\sigma_S)_{\text{Rb}}$ , the anisotropy of the diamagnetic susceptibility  $(\xi_{\perp} - \xi_{\parallel})$ , the anisotropy of the diamagnetic shielding of the external field by the electrons at the position of the nuclei  $(\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})$ .

The results were ( $J=1, v=0$ ):

$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{el}} &= 8,5453(60) \text{ deb}, & e q Q_{\text{Rb}}/h &= -34035,2(10) \text{ kHz}, \\
 \mu_J/J &= -0,04170(15) \text{ kHz/G}, & \mu(1-\sigma_S)_{\text{Rb}} &= 2,7410(5) \mu\text{K}, \\
 d_S/h &= 0,86(40) \text{ kHz}, & (\xi_{\perp} - \xi_{\parallel}) &= 2,01(101) \cdot 10^{-6} \text{ kHz/G}^2, \\
 d_T/h &= 2,45(37) \text{ kHz}, & (\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})_{\text{Rb}} &= -0,6(45) \cdot 10^{-4}, \\
 c_{\text{Rb}}/h &= 1,68(26) \text{ kHz}, & (\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})_F &= -2,91(48) \cdot 10^{-4}. \\
 c_F/h &= 10,37(14) \text{ kHz}, & &
 \end{aligned}$$

## Einleitung

In einer Molekülstrahl-Resonanzapparatur, bei der in der Übergangsregion einem homogenen elektrischen Feld ein homogenes Magnetfeld überlagert ist, können gleichzeitig die Hyperfeinstruktur, die Zeeman-Effekt-Aufspaltung und der Stark-Effekt von Rotationsspektren gemessen werden<sup>1</sup>. Aus diesen Messungen erhält man alle Wechselwirkungskonstanten der bilinearen Kombinationen der fünf Vektoren  $I_{\text{Rb}}$ ,  $I_F$ ,  $J$ ,  $E$  und  $H$ , die den Zustand eines  $^1\Sigma$ -Moleküls im magnetischen und elektrischen Feld charakterisieren<sup>2, 3</sup>.

Die Untersuchungen an RbF erstreckten sich bisher nur auf das zu etwa 77% im natürlichen Isotopengemisch enthaltene Hauptisotop  $^{85}\text{Rb}$ <sup>4</sup>. Im folgenden werden auch die Meßergebnisse für das seltener Isotop  $^{87}\text{Rb}$  vorgelegt. Ein Vergleich der Meßergebnisse für die Moleküle  $^{85}\text{RbF}$  und  $^{87}\text{RbF}$  erlaubt Aussagen über die Isotopieabhängigkeit der Molekülkonstanten. Da sämtliche Konstanten in den Schwingungszuständen  $v=0$  und  $v=1$  gemessen wurden, das elektrische Dipolmoment darüber hin-

aus noch im Zustand  $v=2$ , wird auch die Schwingungsabhängigkeit der Molekülkonstanten untersucht.

Die gemessene Zeeman-Effekt-Aufspaltung gestattet es unter gewissen Voraussetzungen, in Verbindung mit den Hyperfeinstrukturkonstanten Quadrupolmomente der elektronischen Ladungsverteilung im Molekül zu berechnen. Wie in <sup>4</sup> dargelegt wurde, konnte durch einen Vergleich dieser elektronischen Quadrupolmomente der bisher gemessenen Alkalifluoride folgendes festgestellt werden:

1. Die ungewichteten Quadrupolmomente  $\langle Q \rangle$  der elektronischen Ladungsverteilung entsprechen gut den aus dem Ionenmodell berechneten Werten.
2. Das mit  $1/r^3$  gewichtete und auf den Fluorkern bezogene elektronische Quadrupolmoment  $\langle Q/r^3 \rangle$  zeigt ebenfalls für alle Alkalifluoride gute Übereinstimmung mit dem Ionenmodell.
3. Das mit  $1/r^3$  gewichtete und auf den Alkalkern bezogene elektronische Quadrupolmoment  $\langle Q/r^3 \rangle_{\text{Alk.}}$  jedoch zeigte große Abweichungen von den Modellwerten.

\* Jetzt im Institut für Reaktorsicherheit, Köln.



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“) beabsichtigt, 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.

Die Vermutung lag nahe, daß das Kernquadrupolmoment der Alkalikerne die Elektronenverteilung in Kernnähe deformiert, so daß die Wichtung mit dem Faktor  $1/r^3$  die Abweichung von  $\langle Q/r^3 \rangle_{\text{Alk.}}$  vom Modellwert verursacht. Eine Möglichkeit, diese Frage zu untersuchen, schien gerade das Molekül  $^{87}\text{RbF}$  zu sein, da das Kernquadrupolmoment des  $^{87}\text{Rb}$  etwa um die Hälfte kleiner ist als das des  $^{85}\text{Rb}$ -Isotops. Die mit dem Meßfehler von  $\sigma_{\text{T}}^{\text{Rb}}$  verbundene Ungenauigkeit von  $\langle Q/r^3 \rangle_{\text{Rb}}$  gestattete jedoch hierüber keine Aussage. Andererseits konnten LEY und SCHAUER<sup>3</sup> zeigen, daß die Berechnung der elektronischen Quadrupolmomente nicht zulässig ist, wenn im Molekül der Hundsche Kopplungsfall c vorliegt. Eine Abweichung der elektronischen Quadrupolmomente von den Modellwerten kann folglich auch dadurch erklärt werden, daß der angenommene Kopplungsfall im Molekül nicht realisiert ist.

Die Messungen am Molekül  $^{87}\text{RbF}$  gestalteten sich wesentlich schwieriger als die an  $^{85}\text{RbF}$ . Zwar ist wegen des kleineren Kernspins  $I_{^{87}\text{Rb}} = 3/2$  gegenüber  $I_{^{85}\text{Rb}} = 5/2$  die Anzahl der Hyperfeinstrukturlinien im Zustand  $J = 1$  nur 24 statt 40 bei  $^{85}\text{RbF}$ , und auch das kleinere Kernquadrupolmoment des  $^{87}\text{Rb}$  sollte die Messungen erleichtern, da die Terme dadurch schwächer gekoppelt sind. Diese Vorteile werden jedoch dadurch mehr als ausgeglichen, daß der Anteil des  $^{87}\text{RbF}$  im natürlichen Molekülgemisch nur etwa 1/3 der Häufigkeit des  $^{85}\text{RbF}$  ist. Zweitens besitzt der Kern des  $^{87}\text{Rb}$  ein etwa doppelt so großes magnetisches Moment wie  $^{85}\text{Rb}$ , so daß die Linienaufspaltung auf Grund des Kern-Zeeman-Effektes bereits bei Feldern von 3 und 4 kG genügend groß war. Bei größeren Feldstärken wurde die durch die Inhomogenität des Magnetfeldes verursachte Linienbreite so groß, daß die Linien nicht mehr getrennt werden konnten. Gemessen wurde bei den in Tab. 1 angegebenen Feldstärkekombinationen.

Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur und des Meßprinzips befinden sich in<sup>2,5</sup>, eine zusammenfassende Darstellung in<sup>6</sup>.

## Theorie

### Der Hamilton-Operator

Der Hamilton-Operator eines zweiatomigen, polaren Moleküls im Grundzustand  $^1\Sigma$  hat, ohne die hier nicht interessierende Schwingungs- und Elektronenenergie, die Form<sup>4,7</sup>:

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

Der erste Term stellt die Rotationsenergie des Moleküls dar. Der zweite beschreibt den Stark-Effekt im äußeren Feld  $E$ . Die beiden nächsten Terme ergeben den Zeeman-Effekt der Kerne unter Berücksichtigung der Abschirmung durch die Elektronen. Der fünfte Term gibt die Wechselwirkung des magnetischen Momentes der Rotation mit dem äußeren Magnetfeld  $H$  wieder, gefolgt von der diamagnetischen Wechselwirkung. Der siebte und achte Term enthalten die Wechselwirkung der Kerne mit dem innermolekularen Magnetfeld, das sich zusammensetzt aus dem Magnetfeld, das von den Bahndrehimpulsen der Elektronen herrührt, und dem Magnetfeld, das der zweite Kern infolge der Rotation am Ort des ersten Kernes erzeugt. Der Tensor  $\mathbf{d}$  beschreibt die magnetische Wechselwirkung der beiden Kerne untereinander, der letzte Term enthält die Kopplung des Kernquadrupolmomentes  $\mathbf{Q}$  mit dem am Kernort bestehenden Gradienten  $\mathbf{q}$  des innermolekularen elektrischen Feldes. In dieser Darstellung fehlt noch ein Term der Art  $\frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E})$ , der die elektrische Polarisierbarkeit des Moleküls beschreibt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist der Hamilton-Operator in obiger Form vollständig.

Die Elemente der Energiematrix, deren Berechnung in<sup>7</sup> und<sup>8</sup> beschrieben ist, sind in allgemeiner Form im Anhang angeführt. Vernachlässigt sind dabei lediglich Elemente der Art

$$\langle J | \boldsymbol{\tau}_{\mathbf{T}} | J+2 \rangle \quad \text{für } \boldsymbol{\tau}_{\mathbf{T}} = \frac{\mu}{I} \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{T}} H, \boldsymbol{\xi}_{\mathbf{T}} H^2, d_{\mathbf{T}},$$

da sie hier keine meßbaren Beiträge liefern.

Man kann die Molekülkonstanten des phänomenologischen Hamilton-Operators in bekannter Weise<sup>8</sup> durch die Koordinaten und Impulse der Teilchen des Molekülsystems ausdrücken und in Kern- und Elektronenanteil aufspalten. Für alle Hundschenen Kopplungsfälle ist der Kernanteil derselbe, wohingegen sich die elektronischen Anteile für die Fälle a und b von dem des Falles c unterscheiden<sup>3</sup>. Die Ausdrücke für die Konstanten sind in<sup>3</sup> für die einzelnen Kopplungsfälle zu finden.

### Auswahlregeln und Linien

Da elektrische Dipol-Übergänge induziert werden, gilt  $\Delta m_l = 0$ . Die Kernquadrupolwechselwirkung hat jedoch nichtdiagonale Elemente in  $m_l$ . Deshalb werden Terme mit  $\Delta m_l = \pm 1, \pm 2$  gemischt. Im vorliegenden Fall ( $J=1$ ) erhält man wegen der großen Kernquadrupolkopplung zusätzlich Übergänge mit  $\Delta m_l = \pm 2$ . Die Auswahlregeln heißen also:

$$\Delta J = 0, \quad \Delta m_J = \pm 1, \quad \Delta m_l^{\text{Rb}} = 0, \pm 2, \\ \Delta m_l^{\text{F}} = 0, \quad \Delta M = \pm 1.$$

Daraus ergeben sich 24 Übergangsmöglichkeiten für  $(J=1, m_J=0) \rightarrow (J=1, m_J=\pm 1)$ , die alle beobachtet wurden. Die Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Übergangsfrequenzen von  $H$ ; wegen des Maßstabes ist nicht zu erkennen, daß jede der Linien in Wirklichkeit eine Doppellinie ist.

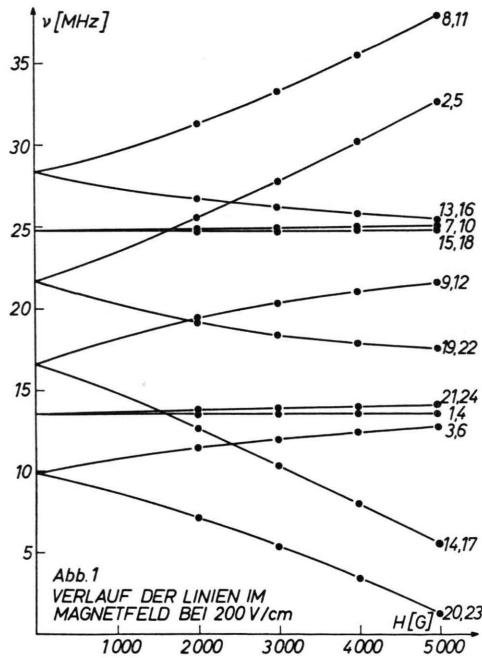


Abb. 1. Verlauf der Linien im Magnetfeld bei 200 V/cm.

### Auswerteverfahren

Die gemessene Linienform wurde mit Hilfe eines Computerprogramms an eine Normalverteilung angefittet. Alle Linienmitten konnten so bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 5/1 auf 150 – 200 Hz genau bestimmt werden; die Halbwertsbreiten liegen zwischen 4 und 5,5 kHz. Abbildung 2 zeigt eine aufgelöste Doppellinie.

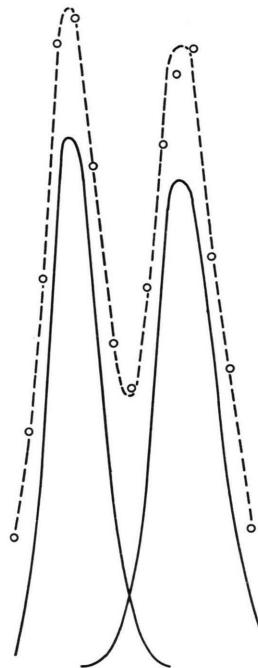


Abb. 2. Doppellinie, getrennt durch  $c_F, \frac{3}{5} d_T, \frac{12}{5} \mu_F(\sigma_F) T H$ .  
○ Meßpunkte; —— angefittete Linienform; —— aufgelöste Einzellinien.

Die Frequenzen der gemessenen Linien entsprechen den Differenzen der exakten Eigenwerte der Energiematrix. In der vorliegenden Darstellung des starken Feldes ist die Energiematrix nicht diagonal. Daher sind die Linien nicht linear abhängig von den Molekülkonstanten. Um die lineare Abhängigkeit benutzen zu können, müssen die Beiträge, die bei einer Diagonalisierung von den nichtdiagonalen Elementen herrühren, entsprechende Berücksichtigung erfahren. Dazu werden mit einem Anfangssatz für die Konstanten die Energiematrix und die Übergänge in der undiagonalisierten und in der mit dem Jacobi-Verfahren diagonalisierten Form berechnet. Die äußeren Felder  $E$  und  $H$  werden als exakt parallel angenommen. Die Energiematrix wird für die Rotationszustände  $J=0, 1, 2, 3$  berechnet. Berücksichtigt man höhere Rotationsniveaus, so ändern sich die berechneten Übergänge für  $J=0, \dots, 6$  um 10 – 30 Hz. Die Gesamtmatrix umfaßt  $128 \times 128$  Elemente und wird in Stufen mit gleichem  $M$  zerlegt. Aus dem Vergleich der Diagonalterme der Ausgangsmatrix und diagonalisierten Matrix erhält man die Beiträge der nichtdiagonalen Elemente  $K_{\text{nichtdiag.}}$ . Eine weitere Korrektur  $K_{H_x}$  berücksichtigt die nicht verschwindenden Querkomponenten  $H_x$  des äußeren

Magnetfeldes, die das Molekül infolge seiner Bewegung durch das Magnetfeld  $H_z$  sieht. Das überbestimmte Gleichungssystem wird nun gelöst. Ist  $\mathbf{A}$  die Koeffizientenmatrix und seien  $\mathbf{c}$  die gesuchten Konstanten, so ergibt sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate:

$$\begin{aligned}\mathbf{A} \mathbf{c} &= \mathbf{v}_K = \mathbf{v}_{\text{gem}} - \mathbf{K}_{\text{nicht diag.}} - \mathbf{K}_{Hx}, \\ \mathbf{A}' \mathbf{A} \mathbf{c} &= \mathbf{N} \mathbf{c} = \mathbf{A}' \mathbf{v}_K, \\ \mathbf{c} &= \mathbf{N}^{-1} \mathbf{N} \mathbf{c} = \mathbf{N}^{-1} \mathbf{A}' \mathbf{v}_K.\end{aligned}$$

Besteht zwischen den Schwerpunkten des gerechneten und des gemessenen Spektrums eine Differenz, so wird der Stark-Effekt bzw. das  $E$ -Feld entsprechend geändert und mit den so gewonnenen Größen das Verfahren so oft wiederholt, bis die Konstanten in zwei aufeinanderfolgenden Iterationen sich nicht mehr ändern. Je nach Spektrum und Meßbedingungen waren dazu 5 – 15 Iterationen nötig. Ein Computerprogramm für dieses Auswerteverfahren wurde in FORTRAN II für die IBM 7090 erstellt, es rechnet in der Darstellung des starken Feldes und benutzt doppelt genaue Arithmetik.

### Messungen und Ergebnisse

Das Spektrum des Moleküls wurde bei den in Tab. 1 angegebenen Feldstärkekombinationen jeweils neunmal in verschiedenen Richtungen durchgemessen, wobei das Magnetfeld ständig mit einer Protonenresonanz kontrolliert wurde. Mit dem oben

Tab. 1. Feldstärkekombinationen bei den einzelnen Messungen.

	E-Feld (V/cm)	H-Feld (G)	Schwingungszustand $v$
1.	200	3000	0
2.	200	3000	1
3.	200	4000	0
4.	200	4000	1
5.	186	4000	0

beschriebenen Rechenprogramm wurden die Linienmitten aller gemessenen Linien bestimmt. Nachdem die verschiedenen Korrekturen angebracht waren, wurden für jede Feldstärkekombination mit dem Iterationsprogramm die Molekülkonstanten berechnet. Die so gewonnenen Konstanten wurden mit dem Reziproken ihres statistischen Fehlers gewichtet und gemittelt. Diese Mittelwerte der gemessenen Molekülkonstanten für  $^{87}\text{RbF}$  sind in Tab. 2 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die von LOVAS<sup>8</sup> gemessenen Hyperfeinstrukturkonstanten von  $^{87}\text{RbF}$  sowie die Molekülkonstanten von  $^{85}\text{RbF}$ <sup>4</sup> ebenfalls

in Tab. 2 angegeben. Als Fehler wurde der dreifache statistische Fehler angegeben. Der Fehler von  $\mu_{\text{el}}$  wird weiter unten diskutiert.

Die Hyperfeinstrukturkonstanten sind im Rahmen der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit den von Lovas gemessenen Werten. Eine auffällige Abweichung tritt jedoch bei  $e q Q_{v=1}$  auf. Deshalb wurden mit Hilfe des Computerprogramms die in <sup>8</sup> angegebenen Linien je einmal mit den entsprechenden Werten für  $e q Q$  gerechnet. Dabei konnten die von Lovas gemessenen Linien mit dem hier angegebenen Wert für  $e q Q$  vollständig reproduziert werden, hingegen keine seiner Linien mit dem von ihm angegebenen Wert. Dies deutet auf eine falsche Linieninterpretation bei Lovas hin.

### Das elektrische Dipolmoment:

Zur Messung des elektrischen Dipolmoments wurden bei den elektrischen Feldstärken 200 V/cm und 300 V/cm für die Schwingungszustände  $v = 0, 1, 2$  bzw.  $v = 0, 1$  diejenigen Linien verwendet, die im Magnetfeld ein lineares Verhalten zeigen (vgl. Abb. 1). Bei insgesamt 24 Linien für jeden Schwingungszustand sind das vier Linienpaare, von denen jeweils zwei zur Messung herangezogen wurden. Außerdem wurde eine Messung bei 200 V/cm durchgeführt, die die Bestimmung des elektrischen Dipolmomentes von  $^{85}\text{RbF}$  im Schwingungszustand  $v=0$  relativ zum elektrischen Dipolmoment von  $^{87}\text{RbF}$  ermöglichte.

Experimentell wurde gefunden, daß die Linien nach Anlegen des elektrischen Feldes eine zeitabhängige Drift zeigen, die nach einigen Stunden verschwindet. Polt man das Feld um, zeigt sich ebenfalls diese Verschiebung. Bei beiden Polungen ergibt sich jedoch als Grenzwert der Liniendrift dieselbe absolute Linienlage. Die Drift und die Unsicherheit im Plattenabstand bestimmen den Fehler des elektrischen Dipolmomentes. Die Ergebnisse stehen in Tabelle 2.

### Die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität:

Die diamagnetische Suszeptibilität geht in alle Linien in gleicher Weise ein.  $\xi_T$  kann folglich nicht durch das Auswerteprogramm bestimmt werden. Mißt man das ganze Linienspektrum oder eine geeignet gewählte Liniengruppe bei zwei verschiedenen Magnetfeldern, so muß sich  $\xi_T$  aus der Schwerpunktsverschiebung der Linien berechnen lassen.

Tab. 2. Meßergebnisse. In Klammern ist der dreifache statistische Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen angegeben.

		Diese Arbeit	LOVAS <sup>8</sup>	<sup>85</sup> RbF <sup>4</sup>
v <sub>0</sub>	$e q Q_{\text{Rb}}$	[kHz]	-34035,2 (10)	-34034,3 (20)
	$c_{\text{Rb}}$	[kHz]	1,68 (26)	1,65 (20)
	$c_F$	[kHz]	10,37 (14)	10,50 (90)
	$d_s$	[kHz]	0,86 (40)	0,7 (7)
	$d_T$	[kHz]	2,45 (37)	2,9 (7)
	$\sigma_{T\text{Rb}} \cdot 10^4$		-0,2 (15)	
	$\sigma_{T\text{F}} \cdot 10^4$		-0,97 (16)	
	$\sigma_{s\text{Rb}} \cdot 10^3$		3,36 (10)	
	$\mu_J$	[kHz/G]	-0,04170 (15)	
	$\xi_T \cdot 10^6$	[kHz/G <sup>2</sup> ]	0,67 (34)	
v <sub>1</sub>	$e q Q_{\text{Rb}}$	[kHz]	-33655,8 (37)	-33683,8 (35)
	$c_{\text{Rb}}$	[kHz]	1,53 (31)	1,70 (25)
	$c_F$	[kHz]	10,02 (13)	9,5 (15)
	$d_s$	[kHz]	0,66 (130)	
	$d_T$	[kHz]	2,21 (81)	2,9 (10)
	$\sigma_{T\text{Rb}} \cdot 10^4$		-0,81 (53)	
	$\sigma_{T\text{F}} \cdot 10^4$		-0,67 (5)	
	$\sigma_{s\text{Rb}} \cdot 10^3$		3,49 (12)	
	$\mu_J$	[kHz/G]	-0,04153 (43)	
	$\mu_{\text{el}}$ [deb]	$v=0$	8,5453 (60)	8,5464 (5)
	$\mu_{\text{el}}$ [deb]	$v=1$	8,6132 (60)	8,6133 (7)
	$\mu_{\text{el}}$ [deb]	$v=2$	8,6822 (60)	8,6808 (9)

Bei der Auswertung ist zu berücksichtigen, daß ein Beitrag auf Grund des Lorentz-Effektes die gleiche Abhängigkeit vom Magnetfeld zeigt wie  $\xi_T$ . Dieser Beitrag kann sowohl direkt berechnet werden als auch gemessen werden. Unter Berücksichtigung dieser Lorentz-Effekt-Korrektur ergab sich der in Tab. 2 angegebene Wert. Der statistische Fehler für  $\xi_T$  ist kleiner als 5%, jedoch ist aus apparativen Gründen, die in der Arbeit<sup>9</sup> diskutiert wurden, ein Fehler von 50% angegeben.

### Diskussion der Meßergebnisse

Ersetzt man in dem Molekül <sup>85</sup>RbF das Rubidiumatom durch dessen schwereres Isotop, so müssen sich die damit verbundenen Änderungen der Molekülkonstanten durch die gegenüber <sup>85</sup>RbF anderen Kern-eigenschaften erklären lassen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit muß man zwei Hauptursachen für die Isotopieeffekte unterscheiden:

1. Die Änderungen des Kernspins sowie der elektrischen und magnetischen Kernmomente.
2. Effekte auf Grund der neuen Kernmasse. Dazu gehören: Änderung der Rotationskonstanten, Verschiebung des Massenschwerpunktes, Änderung der Molekülschwingung.

Diese Effekte sollen an den einzelnen Konstanten untersucht werden. Alle Größen, die zu <sup>87</sup>RbF gehören, sind im folgenden mit einem Strich versehen.

### 1. Die Kernspin-Rotations-Wechselwirkungen

$c_{\text{Rb}}$  und  $c_F$

Der Isotopieeffekt wird für  $c_{\text{Rb}}$  durch die Änderung des Kernspins, des Kernmomentes und der Rotationskonstanten gegeben. Man erhält für das Verhältnis  $c_{\text{Rb}}/c'_{\text{Rb}}$  theoretisch:

$$c_{\text{Rb}}/c'_{\text{Rb}} = \mu_{\text{Rb}} I'_{\text{Rb}} B / \mu'_{\text{Rb}} I_{\text{Rb}} B' = 0,295 ,$$

experimentell:

$$c_{\text{Rb}}/c'_{\text{Rb}} = 0,285 (32) .$$

Bei  $c_F$  sind die Kernmomente und Kernspins identisch, da der Fluokern ungeändert bleibt. Ein Unterschied zwischen den Konstanten sollte nur von der Massenänderung des Rb verursacht werden.

theoretisch:  $c_F/c'_{\text{F}} = B/B' = 1,004 ,$

experimentell:  $c_F/c'_{\text{F}} = 1,005 (25) .$

### 2. Die Kernspin-Kernspin-Wechselwirkungen

$d_s$  und  $d_T$

Bei der Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung werden die Isotopieeffekte durch die Änderung der Kernspins und der Kernmomente hervorgerufen. Mit  $I'_{\text{F}} = I_{\text{F}}$  und  $\mu'_{\text{F}} = \mu_{\text{F}}$  gilt theoretisch:

$$\frac{d_s}{d'_s} = \frac{d_T}{d'_T} = \frac{\mu_{\text{Rb}} \mu_{\text{F}} I'_{\text{Rb}} I'_{\text{F}}}{\mu'_{\text{Rb}} \mu'_{\text{F}} I_{\text{Rb}} I_{\text{F}}} = \frac{\mu_{\text{Rb}} I'_{\text{Rb}}}{\mu'_{\text{Rb}} I_{\text{Rb}}} = 0,294 ;$$

experimentell:

$$\frac{d_s}{d'_s} = 0,42 \text{ (32)}; \frac{d_T}{d'_T} = 0,29 \text{ (10)}.$$

### 3. Die Abschirmung $\sigma_s^{\text{Rb}}$ , $\sigma_T^{\text{Rb}}$ und $\sigma_T^F$

Die Abschirmungen  $\sigma_s^{\text{Rb}}$  und  $\sigma_T^{\text{Rb}}$  sowie  $\sigma_T^F$  sollten als nahezu reine Elektroneneigenschaften zumindest im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von Isotopieeffekten sein. Da man jedoch die Abschirmungen alleine nicht aus den Spektren ermitteln kann, sondern immer nur die Produkte  $\mu_{\text{Rb}}(1 - \sigma_s^{\text{Rb}})$ ,  $\mu_{\text{Rb}}\sigma_T^{\text{Rb}}$ ,  $\mu_F\sigma_T^F$ , müßte bei der Bildung der entsprechenden Verhältnisse als Wert der Quotient  $\mu/\mu'$  erwartet werden. Es ist nach <sup>10</sup>

$$\mu_{\text{Rb}}/\mu'_{\text{Rb}} = 0,490; \quad \mu_F/\mu'_F = 1,00000;$$

experimentell findet man:

$$\frac{\mu_{\text{Rb}}\sigma_T^{\text{Rb}}}{\mu'_{\text{Rb}}\sigma'_T{}^{\text{Rb}}} = 6 \text{ (23)}; \quad \frac{\mu_F\sigma_T^F}{\mu'_F\sigma'_T{}^F} = 0,92 \text{ (18)}; \\ \mu_{\text{Rb}}(1 - \sigma_s^{\text{Rb}})/\mu'_{\text{Rb}}(1 - \sigma'_s{}^{\text{Rb}}) = 0,4915 \text{ (20)}.$$

Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen. Die Abweichung für  $\sigma_T^{\text{Rb}}$  geht im Fehler (400%) unter.

Die Abhängigkeit der Kernquadrupol-Wechselwirkung von der Isotopie und Schwingung ist in <sup>3</sup> diskutiert. TRISCHKA <sup>11</sup> fand am RbCl mit Rotationsübergängen im sehr schwachen Feld

$$(e q Q/e q' Q')_e = Q/Q' = 2,0669(5).$$

Aus unseren Messungen ergab sich der Wert 2,0667(1). Hiermit findet man theoretisch

$$\frac{e q Q(v=1) - e q Q(v=0)}{e q' Q'(v=1) - e q' Q'(v=0)} = \frac{Q}{Q'} \left( \frac{M'_{\text{red}}}{M_{\text{red}}} \right)^{1/2} = 2,071$$

und experimentell:

$$\frac{e q Q(v=1) - e q Q(v=0)}{e q' Q'(v=1) - e q' Q'(v=0)} = 2,07 \text{ (30)}.$$

### 5. Die elektronischen Quadrupolmomente

Liegt im Molekül der Hundsche Kopplungsfall c vor, so sind die Voraussetzungen zur Berechnung der Quadrupolmomente der elektronischen Ladungsverteilung nicht gegeben. Setzt man jedoch die Fälle a oder b voraus, ergibt sich für  $^{87}\text{RbF}$ ,  $v=0$  die Tabelle 3.

Tab. 3.

(Kopplungsfall a vorausgesetzt) experimentell	Ionen-Modell
$\langle Q \rangle_{\text{RbF}} = 80,1 \text{ (35)} \text{ \AA}^2$	$77,4 \text{ \AA}^2$
$\langle Q/r^3 \rangle_{\text{Rb}} = 9,0 \text{ (295)} \text{ \AA}^{-1}$	$6,1 \text{ \AA}^{-1}$
$\langle Q/r^3 \rangle_{\text{F}} = 26,8 \text{ (40)} \text{ \AA}^{-1}$	$21,2 \text{ \AA}^{-1}$

Der große Meßfehler von  $\sigma_T^{\text{Rb}}$ , der in  $\langle Q/r^3 \rangle_{\text{Rb}}$  eingeht, läßt einen Vergleich mit dem Modellwert nicht zu und gestattet keine Aussage, welcher Kopplungsfall im RbF vorliegt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung von Geräten zu großem Dank verpflichtet.

## Anhang

### Matrixelemente in der Darstellung des starken Feldes

#### a) Stark-Effekt

$$(J, m_J | \mu \cdot E_z | J+1, m_J) = -\mu E_z \cdot \left[ \frac{(J+1)^2 - m_J^2}{(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/2},$$

$$(*) \quad (J, m_J | \mu \cdot E_x | J+1, m_J \pm 1) = \mp \left[ \frac{(J+1 \pm m_J)(J+2 \pm m_J)}{(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/2} \cdot (-\mu \cdot E_x).$$

#### b) Anisotropie der elektrischen Polarisierbarkeit

$$(J, m_J | E_z \alpha_T E_z | J, m_J) = -\frac{\alpha_T E_z^2}{2} \left[ \frac{(J+1)^2 - m_J^2}{(2J+3)(2J+1)} + \frac{J^2 - m_J^2}{(2J+1)(2J-1)} \right],$$

$$(J, m_J | E_z \alpha_T E_z | J+2, m_J) = -\frac{\alpha_T E_z^2}{2(2J+3)} \left[ \frac{(J+2)^2 - m_J^2 (J+1)^2 - m_J^2}{(2J+5)(2J+1)} \right]^{1/2}.$$

c) *Kernquadrupolmomente*

$$\begin{aligned}
(J, m_J, m_I | e q Q | J, m_J, m_I) &= \frac{-e q Q [3 m_J^2 - J(J+1)] [3 m_I^2 - I(I+1)]}{4 I(2 I-1) (2 J-1) (2 J+3)}, \\
(J, m_J, m_I | e q Q | J, m_J+1, m_I-1) &= \frac{-3 e q Q (2 m_J+1) (2 m_I-1) [(J+m_J+1) (J-m_J) (I-m_I+1) (I+m_I)]^{1/2}}{8 I(2 I-1) (2 J-1) (2 J+3)}, \\
(J, m_J, m_I | e q Q | J, m_J+2, m_I-2) &= \frac{-3 e q Q}{8 I(2 I-1) (2 J-1) (2 J+3)} \\
&\cdot [(J+m_J+2) (J+m_J+1) (J-m_J) (J-m_J-1) (I-m_I+2) (I-m_I+1) (I+m_I) (I+m_I-1)]^{1/2}, \\
(J, m_J, m_I | e q Q | J+2, m_J, m_I) &= \frac{3 e q Q (3 m_I^2 - I(I+1))}{8 I(2 I-1)} \left[ \frac{(J+m_J+2) (J+m_J+1) (J-m_J+2) (J-m_J+1)}{(2 J+1) (2 J+3)^2 (2 J+5)} \right]^{1/2}, \\
(J, m_J, m_I | e q Q | J+2, m_J+1, m_I-1) &= \frac{-3 e q Q (2 m_I-1) [(I-m_I+1) (I+m_I)]^{1/2}}{8 I(2 I-1)} \\
&\cdot \left[ \frac{(J+m_J+3) (J+m_J+2) (J+m_J+1) (J-m_J+1)}{(2 J+1) (2 J+3)^2 (2 J+5)} \right]^{1/2}, \\
(J, m_J, m_I | e q Q | J+2, m_J+2, m_I-2) &= \frac{3 e q Q}{8 I(2 I-1)} [(I-m_I+2) (I-m_I+1) (I+m_I) (I+m_I-1)]^{1/2} \\
&\cdot \left[ \frac{(J+m_J+4) (J+m_J+3) (J+m_J+2) (J+m_J+1)}{4 (2 J+1) (2 J+3)^2 (2 J+5)} \right]^{1/2}, \\
(J, m_J, m_I | e q Q | J+2, m_J-1, m_I+1) &= \frac{3 e q Q (2 m_I+1)}{8 I(2 I-1)} [(I+m_I+1) (I-m_I)]^{1/2} \\
&\cdot \left[ \frac{(J-m_J+3) (J-m_J+2) (J-m_J+1) (J+m_J+1)}{(2 J+1) (2 J+3)^2 (2 J+5)} \right]^{1/2}, \\
(J, m_J, m_I | e q Q | J+2, m_J-2, m_I+2) &= \frac{3 e q Q}{8 I(2 I-1)} [(I+m_I+2) (I+m_I+1) (I-m_I) (I-m_I-1)]^{1/2} \\
&\cdot \left[ \frac{(J-m_J+4) (J-m_J+3) (J-m_J+2) (J-m_J+1)}{4 (2 J+1) (2 J+3)^2 (2 J+5)} \right]^{1/2}.
\end{aligned}$$

d) *Spin-Rotations-Wechselwirkung*

$$\begin{aligned}
(J, m_J, m_I | c | J, m_J, m_I) &= c m_J m_I, \\
(J, m_J, m_I | c | J, m_J+1, m_I-1) &= (1/2) c [(J-m_J) (J+m_J+1) (I-m_I+1) (I+m_I)]^{1/2}.
\end{aligned}$$

e) *Tensorielle Spin-Spin-Wechselwirkung*

$$\begin{aligned}
(J, m_J, m_{I_1}, m_{I_2} | d_T | J, m_J, m_{I_1}, m_{I_2}) &= d_T (3 m_J^2 - J(J+1)) (2 m_{I_1} m_{I_2}) / (2 J-1) (2 J+3), \\
(J, m_J, m_{I_1}, m_{I_2} | d_T | J, m_J+1, m_{I_1}-1, m_{I_2}) &= \frac{d_T^{1.5} [(J-m_J) (J+m_J+1) (I_1-m_{I_1}+1) (I_1+m_{I_1})]^{1/2} (m_{I_2} \cdot m_J + m_{I_2} \cdot (m_J+1))}{(2 J-1) (2 J+3)}, \\
(J, m_J, m_{I_1}, m_{I_2} | d_T | J, m_J+1, m_{I_1}, m_{I_2}-1) &= \frac{d_T^{1.5} [(J-m_J) (J+m_J+1) (I_2-m_{I_2}+1) (I_2+m_{I_2})]^{1/2} (m_{I_1} \cdot m_J + m_{I_1} \cdot (m_J+1))}{(2 J-1) (2 J+3)}, \\
(J, m_J, m_{I_1}, m_{I_2} | d_T | J, m_J+2, m_{I_1}-1, m_{I_2}-1) &= \frac{d_T^{1.5} [(J+m_J+1) (J-m_J) (J+m_J+2) (J-m_J-1) (I_1+m_{I_1}) (I_1-m_{I_1}+1) (I_2+m_{I_2}) (I_2-m_{I_2}+1)]^{1/2}}{(2 J-1) (2 J+3)}, \\
(J, m_J, m_{I_1}, m_{I_2} | d_T | J, m_J, m_{I_1}+1, m_{I_2}-1) &= \frac{-d_T (3 m_J^2 - J(J+1)) [(I_1+m_{I_1}+1) (I_2-m_{I_1}) (I_2+m_{I_2}) (I_2-m_{I_2}+1)]}{2 (2 J-1) (2 J+3)}
\end{aligned}$$

f) *Skalare Spin-Spin-Wechselwirkung*

$$\begin{aligned}
(J, m_J, m_{I_1}, m_{I_2} | d_s | J, m_J, m_{I_1}, m_{I_2}) &= d_s m_{I_1} m_{I_2}, \\
(J, m_J, m_{I_1}, m_{I_2} | d_s | J, m_J, m_{I_1}+1, m_{I_2}-1) &= \frac{1}{2} d_s [(I_1-m_{I_1}) (I_1+m_{I_1}+1) (I_2-m_{I_2}+1) (I_2+m_{I_2})]^{1/2}.
\end{aligned}$$

g) *Magnetisches Moment der Rotation*

$$(J, m_J | \mu_J H_z | J, m_J) = -(\mu_J/J) m_J \cdot H_z,$$

$$(*) (J, m_J | \mu_J H_x | J, m_J + 1) = -\frac{\mu_J}{2J} H_x [(J - m_J)(J + m_J + 1)]^{1/2}.$$

h) *Magnetisches Kernmoment*

$$(J, m_J, m_I | \mu_I H_z | J, m_J, m_I) = -\frac{\mu_I}{I} (1 - \sigma_s) m_I H_z,$$

$$(*) (J, m_J, m_I | \mu_I H_x | J, m_J, m_I + 1) = -\frac{\mu_I}{2I} (1 - \sigma_s) H_x [(I - m_I)(I + m_I + 1)]^{1/2}.$$

i) *Anisotropie der magnetischen Abschirmung*

$$(J, m_J, m_I | \mu_I \sigma_T H_z | J, m_J, m_I) = \frac{2\mu_I \sigma_T m_I}{I} \left[ \frac{3m_J^2 - J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \right] H_z,$$

$$(J, m_J, m_I | \mu_I \sigma_T H_z | J, m_J + 1, m_I - 1) \\ = \frac{\mu_I \sigma_T}{I} \frac{3(2m_J+1)}{2(2J-1)(2J+3)} [(J - m_J)(J + m_J + 1)(I - m_I + 1)(I + m_I)]^{1/2} H_z.$$

k) *Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität*

$$(J, m_J, m_I | \xi_T H_z^2 | J, m_J, m_I) = -\xi_T \cdot \left[ \frac{3m_J^2 - J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \right] H_z^2,$$

$$(*) (J, m_J, m_I | \xi_T H_z H_x | J, m_J + 1, m_I) = \frac{3\xi_T H_x H_z (2m_J+1)}{2(2J-1)(2J+3)} [(J m_J)(J + m_J + 1)]^{1/2}.$$

(\*) Matrixelemente zwischen  $M$  und  $M+1$  ( $M = m_J + m_{I_1} + m_{I_2}$ ).

<sup>1</sup> Siehe z. B.: G. GRÄFF u. Ö. RUNOLFSSON, Z. Phys. **187**, 140 [1965].

<sup>2</sup> R. V. BOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z. Phys. **179**, 285 [1964].

<sup>3</sup> R. LEY u. W. SCHAUER, Z. Naturforsch. **27a**, 77 [1972].

<sup>4</sup> G. GRÄFF, R. SCHÖNWASSER u. M. TONUTTI, Z. Phys. **199**, 157 [1967].

<sup>5</sup> W. DRECHSLER u. G. GRÄFF, Z. Phys. **163**, 165 [1961].

<sup>6</sup> N. F. RAMSEY, Molecular Beams, Oxford University Press, Oxford 1956.

<sup>7</sup> Ch. SCHLIER, Fortschritte der Physik **9**, 455 [1961].

<sup>8</sup> F. J. LOVAS, Ph. D. Thesis, Univ. of California, Berkeley 1967.

<sup>9</sup> G. GRÄFF u. Ö. RUNOLFSSON, Z. Phys. **176**, 90 [1963].

<sup>10</sup> G. H. FULLER u. V. W. COHEN, Appendix 1 to Nucl. Data Sheets.

<sup>11</sup> J. W. TRISCHKA u. R. BRAUNSTEIN, Phys. Rev. **96**, 968 [1954].