

Hyperfeinstruktur des CsBr

J. HOEFT, E. TIEMANN und T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

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

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

Messungen der Hyperfeinstruktur (HFS) sind an zahlreichen Alkalihalogeniden mit den Methoden der Mikrowellenspektroskopie und der elektrischen Molekülstrahlresonanz durchgeführt worden. Bei den Cäsiumhalogeniden ist die HFS bei CsBr und CsJ nicht bekannt. Die neuesten Werte der Quadrupolkopplungskonstanten von CsF und CsCl wurden von LOVAS<sup>1</sup> publiziert, wobei für CsCl nur Beträge der Kopplungskonstanten angegeben wurden.

Die Quadrupolkopplungskonstanten werden zur Interpretation der Elektronendichteverteilung benötigt. Im Rahmen eines Ionenmodells hängen diese Konstanten eng mit der Polarisierung der Ionen untereinander zusammen. Von daher ist ein Überblick über die Variation dieser Größen in der genannten Gruppe der Alkalihalogenide von besonderer Bedeutung. In der Reihe der Bromide sind Werte nur von LiBr<sup>2</sup>, NaBr<sup>3</sup> und KBr<sup>4</sup> bekannt.

Die genauesten Messungen der Rotationskonstanten von CsBr wurden von RUSK und GORDY<sup>5</sup> publiziert. Sie beobachteten Rotationsübergänge hoher Rotationsquantenzahlen im mm-Wellenbereich. Von HONERJÄGER und TISCHER<sup>6</sup> wurden die erwähnten Messungen von Rusk und Gordy unter Verwendung eigener Messungen im 8 mm-Band neu ausgewertet. Auf Grund der bekannten Kopplungskonstanten in der Gruppe der Alkalihalogenide sind für CsBr Werte von einigen MHz zu erwarten. Bei Linienbreiten von einigen 100 kHz sind dann meßbare HFS-Aufspaltungen nur an den niedrigsten Rotationsübergängen zu erwarten. Unsere Messungen wurden am Rotationsübergang  $J=1 \rightarrow 2$  bei Frequenzen um 4,3 GHz vorgenommen. Sie beschränken sich auf die Isotopenkombination  $^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$ , die die größte HFS-Aufspaltung durch den Bromkern zeigt. Wir verwendeten die heizbare Absorptionszelle I, die in<sup>7</sup> näher beschrieben ist. Wegen der geringen Absorptionskoeffizienten bei so niedrigen Frequenzen mußte mit einem „Signal-Averager“ gearbeitet werden. Bei Temperaturen um 580 °C beobachteten wir eine Gruppe von 3 Linien pro Schwingungszustand. Die volle Halbwertsbreite betrug etwa 400 kHz. Dieses Spektrum konnte hinsichtlich Intensitätsverteilung und Aufspaltung der HFS-Komponenten eindeutig nur der HFS des Bromkerns zugeordnet werden.  $^{133}\text{Cs}$  ( $I=5/2$ ) und  $^{79}\text{Br}$  ( $I=3/2$ ) unterscheiden sich durch ihren Kernspin. Aus dem systematischen Verlauf der Quadrupolkopplungskonstanten der Alkalihalogenide kann abge-

schätzt werden, daß für  $^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$  eine Cs-Kopplungskonstante  $e q_0 Q=0,84$  MHz zu erwarten ist. Mit diesem Wert und einer vorläufigen Brom-Kopplungskonstanten wurde die zweifache HFS des Rotationsübergangs mit unserem Rechenprogramm<sup>8</sup> berechnet. Dabei ergibt sich, daß die zusätzliche Aufspaltung durch den Cs-Kern nicht beobachtbar ist. Die unauflösbare Struktur führt zu Linienbreiten, die mit unseren gemessenen gut verträglich sind. Eine wesentlich größere Cs-Konstante ( $\geq 1,5$  MHz) wäre mit unseren beobachteten Linienbreiten nicht verträglich.

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

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

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

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

$\nu$	$\nu_s$ (MHz) Diese Auswertung	$\nu_s$ (MHz) nach * HONERJÄGER u. TISCHER <sup>6</sup> u. GORDY <sup>5</sup>
0	4317,903 (40)	4317,874 (9)
1	4303,012 (40)	4303,026 (15)
2	4288,206 (40)	4288,202 (20)

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

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



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 digitalized 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.

Von den gemessenen Übergangsfrequenzen wurde die Hyperfeinaufspaltung abgezogen, wobei kleine Korrekturen durch die unaufgelöste Cs-HFS berücksichtigt wurden. Man erhält so die Frequenz  $\nu_s$  des hypothetischen Rotationsübergangs ohne HFS. In Tab. 2 werden diese Frequenzen mit denen, die man aus den von HONERJÄGER und TISCHER<sup>6</sup> angegebenen Rotationskonstanten berechnet, verglichen. Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit befriedigend.

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

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

Tab. 3.  
Quadrupolkopplungs-  
konstanten für  $^{79}\text{Br}$   
im  $^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$ .

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

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

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

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

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

<sup>b</sup> J. C. ZORN, Bull. Amer. Phys. Soc. **13**, 20 [1968].

<sup>c</sup> R. VAN WACHEM u. A. DYMANUS, J. Chem. Phys. **46**, 3749 [1967].

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

<sup>e</sup> Siehe <sup>2</sup>. <sup>f</sup> Siehe <sup>3</sup>. <sup>g</sup> Siehe <sup>4</sup>.

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

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

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

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

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

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

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

<sup>6</sup> R. HONERJÄGER u. R. TISCHER, private Mitteilung.

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

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

## Rotationsspektrum des PN

J. HOEFT, E. TIEMANN und T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **27 a**, 703—704 [1972]; eingegangen am 5. Februar 1972)

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

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

Aus diesem Grunde besteht ein Interesse an der Untersuchung von V/V-Verbindungen, da auch sie über 10 Valenzelektronen verfügen. Im letzten Jahr wurde von RAYMONDA und KLEMPERER<sup>2</sup> PN mit der Methode der elektrischen Molekülstrahlresonanz untersucht. Dabei wurden Hyperfeinstrukturkonstanten und das elektrische Dipolmoment bestimmt.

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

In dem von uns in <sup>4</sup> beschriebenen Molekülstrahl-Mikrowellen-Spektrometer wurde PN durch Verdampfen von  $\text{P}_3\text{N}_5$  aus einem Tantalofen erzeugt. Das Auffinden des Rotationsübergangs  $J=0 \rightarrow 1$  wurde durch die Kenntnis der Rotationskonstanten aus optischen Spektren<sup>3</sup> sehr erleichtert. Der Schwingungszustand