

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 <sup>79</sup>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 <sup>79</sup>Br  
im <sup>133</sup>Cs<sup>79</sup>Br.

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

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die <sup>35</sup>Cl- und <sup>79</sup>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.

	<sup>35</sup> Cl $e q_0 Q$ (MHz)	<sup>79</sup> 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 P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 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



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.

$v=0$  wurde im Temperaturintervall von 1000 bis 1100 °C beobachtet. Die Linien zeigten volle Halbwertsbreiten von 300–400 kHz. Das Signal-Rausch-Verhältnis betrug bei einer Zeitkonstanten von 1 s etwa 20 : 1. Der Schwingungszustand  $v=1$  wurde im Temperaturbereich 1100–1400 °C bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 4 : 1 gemessen. Auf Grund der großen Zersetzungsrates bei diesen Temperaturen und dem daraus resultierenden hohen Fremdgasdruck ergaben sich Linienbreiten von 600 kHz. Tabelle 1 enthält die gemessenen

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

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

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

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

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

<sup>1</sup> J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, J. Chem. Phys. **53**, 2736 [1970].

<sup>2</sup> J. RAYMONDA u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **55**, 232 [1971]. Die angegebene Funktion Quadrupolkopplungskonstante ( $e q Q$ )<sub>N</sub> vom Schwingungszustand  $v$  ist nicht verträglich mit den Einzelwerten in Tabelle 1. Wir verwenden die Funktion ( $e q Q$ )<sub>N</sub> = –5171,8 + 60,7 ( $v+1/2$ )  $\pm$  0,5 kHz.

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

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

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

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

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

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

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

\* Relativer Fehler der Werte untereinander.

\*\* Absoluter Fehler, wie er von den Autoren<sup>2</sup> angegeben wird.

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

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

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

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