

## Hyperfeinstruktur von CsJ

J. HOEFT, E. TIEMANN und T. TÖRING

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

### Hyperfine Structure of CsJ

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

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

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

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

Die beobachtete HFS konnte hinsichtlich Intensitätsverteilung und Energieaufspaltung<sup>3</sup> nur einem Kern mit Spin  $I=5/2$  zugeordnet werden. Daraus ergibt sich, daß sie vom Jodkern ( $I_1=5/2$ ) herrühren muß.  $^{133}\text{Cs}$  hat einen Kernspin  $I_2=7/2$ . Tabelle 1 enthält die Linienfrequenzen der gemessenen Übergänge in verschiedenen Schwingungszuständen  $v$ .  $F_1$  bedeutet darin die Drehimpulsquantenzahl, wie sie sich aus der Kopplung der Rotation  $\mathbf{J}$  mit dem Spin  $\mathbf{I}_1$  ergibt. Da die Cs-HFS nicht aufgelöst werden konnte, wurde eine Klassifizierung nach dem Gesamtdrehimpuls  $F$  nicht vorgenommen. Für die Auswertung der HFS wurde die Übergangsfrequenz  $\nu_s$  des hypothetischen ungestörten Überganges, wie man sie aus den von RUSK und GORDY<sup>4</sup>

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

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

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

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

$v$	$e q_v Q$ (MHz)	Quadrupolkopplungskonstanten für $^{127}\text{J}$ im $^{133}\text{Cs}^{127}\text{J}$ .
0	-15,33 (15)	
1	-17,40 (30)	
2	-19,50 (40)	
3	-21,78 (70)	

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

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

$$\begin{aligned} {}^6\text{Li}^{127}\text{J} \quad e q_0 Q(^{127}\text{J}) &= -198,780 \quad (5) \text{ MHz}^5, \\ {}^{23}\text{Na}^{127}\text{J} \quad e q_0 Q(^{127}\text{J}) &= -262,1407 \quad (10) \text{ MHz}^6, \end{aligned}$$



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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Diskussion der diffusen Laue-Streuung flüssiger Legierungen

H. RUPPERSBERG und K. GOEBBELS \*

Institut für Metallphysik und Metallkunde  
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

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

Remarks on the Diffuse Laue-Scattering of Liquid Alloys

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

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

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

Mit  $f$  sind die Atomformfaktoren, mit  $x$  die Molenbrüche bezeichnet,  $s$  ist der Betrag des Streuvektors.  $I_c$  enthält nicht den Streuanteil in Geradeausrichtung. Verglichen mit den Kurven einatomiger Metallschmelzen zeigt  $I_c$  in mehreren Fällen ein sog. Vormaximum bei kleinen  $s$ -Werten, das auf eine chemische Nahordnung zurückgeführt wird<sup>1</sup>. Dieses Vormaximum wird häufig einem der drei partiellen Strukturfaktoren zugeordnet, so im Fall von Mg–Sn-Legierungen dem  $i_{\text{MgMg}}$ , während  $i_{\text{MgMg}}$  und  $i_{\text{SnSn}}$  praktisch den gleichen Verlauf wie in den entsprechenden reinen Phasen

haben sollen<sup>2</sup>. Die Zuordnung ist jedoch nicht eindeutig möglich, im Gegensatz zu den von uns untersuchten Ag–Li-Legierungen<sup>3</sup>, Abb. 1, bei denen das Vormaximum wegen des geringen Streuvermögens des Li mit Sicherheit dem  $i_{\text{AgAg}}$  zugeschrieben werden kann. Aus dem Fehlen eines Vormaximums in  $I_c$  wird meistens auf eine statistische Verteilung der beiden Atomsorten über die möglichen Atomlagen der Flüssigkeitsstruktur geschlossen.

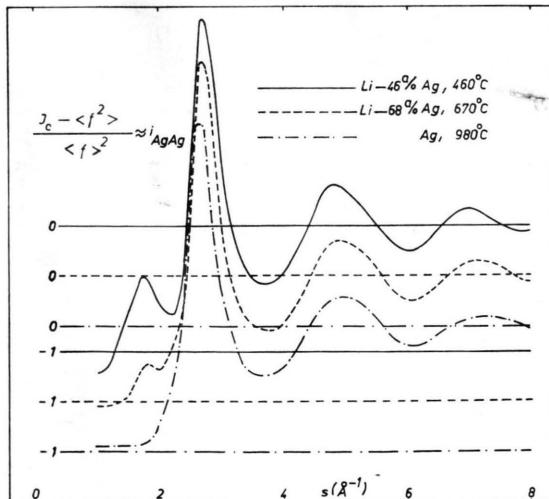


Abb. 1. Partielle Strukturfaktoren  $i_{\text{AgAg}}$  flüssiger Ag–Li-Legierungen<sup>3</sup>.

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

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