

NOTIZEN

Hyperfeinstruktur von CsCl

J. HOEFT, E. TIEMANN und T. TÖRING

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin

bisher: II. Physikal. Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 27 a, 1516–1517 [1972]; eingeg. am 25. August 1972)

Hyperfine Structure of CsCl

The quadrupole hyperfine structure of $^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$ was measured on the rotational transition $J=1 \rightarrow 2$ at 8.6 GHz. The calculated quadrupole coupling constants of ^{35}Cl in various vibrational states are reported. The observed line width of the rotational transitions yields an upper limit of the quadrupole coupling constant of ^{133}Cs .

In letzter Zeit haben wir über Hyperfeinstrukturmessungen im Rotationspektrum des CsBr ¹ und CsJ ² berichtet. Mit der vorliegenden Arbeit wurden die systematischen Untersuchungen in der Reihe der Cäsiumhalogenide vervollständigt. Durch die Messung der Quadrupolhyperfeinstruktur (HFS) soll es ermöglicht werden, die chemische Bindung in der Gruppe der Alkalihalogenide genauer zu diskutieren. Die bisherigen Ergebnisse am elektronischen Grundzustand, wie elektrisches Dipolmoment und niedrigste Potentialkonstanten, konnten mit dem klassischen Ionenmodell von RITTNER³ gedeutet werden. Die Quadrupolkopplungskonstanten ordnen sich hier nicht ein. Durch einen vollständigen systematischen Überblick werden neue Modellansätze erleichtert.

Die HFS des CsCl wurde schon mit der elektrischen Molekülstrahlresonanz⁴ beobachtet. Dabei lieferte die Auswertung aber nur die Beträge der beiden Quadrupolkopplungskonstanten mit relativ großem Fehler:

$$e q Q(^{35}\text{Cl}) = |1,5 \pm 1,0| \text{ MHz}; \quad I_1 = 3/2, \\ e q Q(^{133}\text{Cs}) = |2,5 \pm 1,0| \text{ MHz}; \quad I_2 = 7/2.$$

Hier scheint der Wert für Cäsium zweifelhaft zu sein, da er gegenüber dem entsprechenden im CsF [$e q_0 Q = +1,2370$ (13) MHz⁵] zu groß ist. Nach der Systematik innerhalb der übrigen Alkalihalogenide sollte der $e q Q$ -Wert des Metalls im Chlorid kleiner als im Fluorid sein.

Die Messungen werden mit einem konventionellen 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometer durchgeführt; als heizbare Absorptionszelle wird der rechteckige Typ III, wie er in⁶ beschrieben ist, verwendet. Zur Beobachtung der teilweise sehr schwachen Absorptionslinien wird ein „Signal averager“ eingesetzt, wobei Registrierzeiten bis zu 40 Min. benutzt wurden. Das Spektrum des Rotationsüberganges $J=1 \rightarrow 2$ wurde bei Temperaturen um 500 °C an der Isotopenkombination $^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$ bis zum Schwingungszustand $v=5$ beobachtet. Dabei ergaben sich typische Linienbreiten von 250 kHz.

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

In Tab. 1 sind die gemessenen Linien angegeben. Das Spektrum jedes Schwingungszustandes ist deutbar

Tab. 1. Linienfrequenzen des Überganges $J=1 \rightarrow 2$ von $^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$. Cs-HFS ist nicht aufgelöst.

	$F_1 \rightarrow F_1'$	ν (MHz)
0	$3/2 \rightarrow 1/2$	8623,933 (30)
	$3/2 \rightarrow 3/2$	8624,360 (40)
	$5/2 \rightarrow 7/2$	
	$3/2 \rightarrow 5/2$	8624,695 (25)
	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	8625,158 (25)
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$3/2 \rightarrow 1/2$	8583,603 (40)
	$5/2 \rightarrow 7/2$	
	$3/2 \rightarrow 5/2$	8584,299 (25)
1	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	8584,730 (25)
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	8543,984 (30)
	$3/2 \rightarrow 5/2$	
	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	8544,372 (30)
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	8503,778 (30)
	$3/2 \rightarrow 5/2$	
2	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	8504,142 (30)
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	8463,622 (35)
	$3/2 \rightarrow 5/2$	
	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	8463,963 (35)
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	8423,567 (40)
	$3/2 \rightarrow 5/2$	
3	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	8423,896 (40)
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	
	$3/2 \rightarrow 5/2$	
	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	
	$3/2 \rightarrow 5/2$	
4	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	
	$3/2 \rightarrow 5/2$	
	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	
	$3/2 \rightarrow 5/2$	
5	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	
	$3/2 \rightarrow 5/2$	
	$1/2 \rightarrow 1/2$	
	$1/2 \rightarrow 3/2$	
	$5/2 \rightarrow 5/2$	
	$5/2 \rightarrow 7/2$	
	$3/2 \rightarrow 5/2$	

als einfache HFS eines Kernspins $I=3/2$, so daß eine Interpretation als Cl-HFS allein in Frage kommt. Entsprechend werden die Übergänge mit der Quantenzahl F_1 , die sich aus der Kopplung der Rotation J mit dem Kernspin I_1 ergibt, klassifiziert. Messungen am Isotop ^{37}Cl wurden nicht durchgeführt, da auf Grund des bekannten Quadrupolmomentverhältnisses der beiden Cl-Isotope der $e q Q$ -Wert für ^{37}Cl kleiner als für ^{35}Cl erwartet wird und damit eine bessere Meßgenauigkeit nicht erreicht werden kann.

Die Auswertung der HFS geschieht mit den Formeln aus⁷ und reicht innerhalb der 1. Näherung. Da für die Schwingungszustände $v=0$ und $v=1$ die meisten Linien gemessen wurden, ist für diese Zustände eine Einzel-



angabe der $e q Q$ -Werte sinnvoll. Die übrigen Zustände wurden nur zur Bestimmung der Schwingungsabhängigkeit des $e q Q$ -Wertes herangezogen, indem das Aufspaltungsintervall zwischen

$$F_1 = \begin{cases} 1/2 \rightarrow 3/2 \\ 5/2 \rightarrow 5/2 \end{cases} \quad \text{und} \quad F_1 = \begin{cases} 5/2 \rightarrow 7/2 \\ 3/2 \rightarrow 5/2 \\ 1/2 \rightarrow 1/2 \end{cases}$$

als Funktion des Schwingungszustandes v dargestellt und ein linearer Ausgleich entsprechend des üblichen Ansatzes:

$$e q_v Q = e q_e Q + e q_I Q (v + 1/2)$$

durchgeführt wurde. Die so ermittelten Werte sind in Tab. 2 aufgeführt. Zur Konsistenzprüfung der Auswer-

Tab. 2. Quadrupolkonstanten für ^{35}Cl im $^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$.

v	$e q_v Q$ (MHz)
0	1,778 (70)
1	1,636 (75)

$$e q_v Q = +1,830 - 0,118(v + 1/2) \pm 0,150 \text{ MHz}$$

tung werden aus den beobachteten Linien durch Reduktion der HFS die ungestörten Rotationsübergangsfrequenzen bestimmt und mit entsprechenden Frequenzen verglichen, die man aus den Rotationskonstanten berechnet, welche aus Messungen hoher Rotationsüber-

Tab. 3. Übergangsfrequenz nach Abzug der Hyperfeinstruktur von $J=1 \rightarrow 2$ bei $^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$.

	ν_s (MHz) Diese Arbeit	ν_s (MHz) HONERJÄGER, TISCHER ⁸
0	8624,728 (20)	8624,733 (5)
1	8584,336 (25)	8584,337 (10)
2	8544,013 (40)	8544,022 (15)
3	8503,805 (40)	8503,789 (20)
4	8463,647 (50)	8463,638 (25)
5	8423,589 (50)	8423,570 (35)

¹ J. HOEFT, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **27a**, 702 [1972].

² J. HOEFT, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **27a**, 1017 [1972].

³ E. S. RITTNER, J. Chem. Phys. **19**, 1030 [1951], s. auch ⁴.

⁴ F. J. LOVAS, Ph. D. Thesis, University of California, Lawrence, Radiation Lab. Report UCRL-17909, Nov. 1967.

⁵ T. C. ENGLISH u. J. C. ZORN, J. Chem. Phys. **47**, 3896 [1967].

gänge ⁸ mit großer Genauigkeit gewonnenen werden. Der entsprechende Vergleich ist in Tab. 3 angegeben, die Übereinstimmung ist sehr gut.

Der gefundene Wert der Quadrupolkopplungskonstanten von ^{35}Cl ordnet sich gut in die Reihe der übrigen Alkalichloride ein (siehe Zusammenstellung in ¹), besonders ist das positive Vorzeichen zu beachten. Die Konstante $e q_I Q$ für die Schwingungsabhängigkeit hat das gleiche Vorzeichen wie bei allen übrigen Halogenkonstanten der Alkalihalogenide und auch die typische Größenordnung für negative Ionen.

Mit Hilfe angenommener Kopplungskonstanten für ^{133}Cs wurde das Spektrum mit zweifacher HFS berechnet. Grundsätzlich wurde dabei angesetzt, daß

$$e q Q (^{133}\text{Cs}) < e q Q (^{35}\text{Cl})$$

ist, da das Spektrum mit Hilfe eines Kernspins $I_1 = 3/2$ allein gedeutet werden kann. Die Cs-HFS liegt also innerhalb der beobachteten Linienbreiten von 250 kHz. Aus Vergleichen der zusätzlichen Cs-Aufspaltung mit diesen Linienbreiten erhält man eine obere Schranke für die Cs-Kopplungskonstante von:

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

Diese Abschätzung für die Cs-Konstante ordnet sich gut in die bisherige Systematik der Metallkopplungskonstanten bei den Alkalihalogeniden ein. Der Wert, wie er in ⁴ angegeben wird, ist unverträglich mit unseren beobachteten Linienbreiten.

Für höhere Schwingungszustände v wird man ein Umkoppeln der Kernspins beobachten, da schließlich $e q Q (^{133}\text{Cs}) > e q Q (^{35}\text{Cl})$ wird (Die Schwingungsabhängigkeit der Metallkopplungskonstanten ist erfahrungsgemäß klein). Das bedeutet, daß die beobachtete Schwingungsabhängigkeit der Cl-Konstanten bei $v=4$ bzw. $v=5$ bereits durch die beginnende Umkopplung etwas verfälscht sein kann. Dann ergibt sich, daß der angegebene Wert von $e q_I Q$ in Tab. 2 dem Betrage nach eher etwas zu vergrößern wäre. Aus den Messungen für $v=0$ und $v=1$ allein würde man erhalten $e q_I Q = -0,142$ (120) MHz. Eine genauere Analyse ist nur durch Auflösung der Cs-HFS zu erreichen.

⁶ J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Angew. Phys. **31**, 265 [1971].

⁷ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., London 1955.

⁸ R. HONERJÄGER u. R. TISCHER, private Mitteilung: Es wurden die Messungen von CLOUSER und GORDY (Phys. Rev. **134**, A 863 [1964]) mit neuen Messungen im 8 mm-Band ausgewertet und damit verbesserte Rotationskonstanten gewonnen.