

***g_J*-Faktor der Moleküle GeO und SiS und Anisotropie ihrer Magnetisierbarkeit**

R. Honerjäger und R. Tischer

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. **28a**, 1374–1375 [1973]; eingegangen am 20. Juni 1973)

Molecular g_J-Factor and Magnetic Susceptibility Anisotropy of GeO and SiS

The *g_J*-factor and the molecular magnetic susceptibility anisotropy ξ_T have been measured for ⁷⁴Ge¹⁶O and ²⁸Si³²S in the vibrational states $v=0, 1, 2$ and $v=0, 1, 2, 3$ respectively:

$$\begin{aligned} {}^{74}\text{Ge}^{16}\text{O} \quad g_J &= -0,14104(11) \quad -0,000660(6)(v+1/2), \\ \xi_T/h &= [1245,5(145) \quad +23,9(35)(v+1/2)] \text{Hz/(kG)}^2, \\ {}^{28}\text{Si}^{32}\text{S} \quad g_J &= -0,090974(65) \quad -0,000296(24)(v+1/2), \\ \xi_T/h &= [1702,3(69) \quad +27,3(39)(v+1/2)] \text{Hz/(kG)}^2. \end{aligned}$$

Having measured g_J and ξ_T as functions of v we were able to derive the molecular and electronic quadrupole moment equally as functions of the vibrational state according to the method of Newell and Ramsey.

Wir haben den g_J -Faktor der zweiatomigen IV-A-VIA-Moleküle ⁷⁴Ge¹⁶O (natürl. Häufigkeit: 36,5%) und ²⁸Si³²S (87,7%) sowie die Anisotropie $\xi_T = (1/3)(\xi_{\perp} - \xi_{\parallel})$ ihrer Magnetisierbarkeit mit dem in ¹ beschriebenen Mikrowellenspektrometer gemessen. Bei beiden Molekülen wurde die Zeeman-Aufspaltung des Rotationsüberganges $J=0 \rightarrow 1$ ausgewertet. Die Frequenz der beiden σ -Zeeman-Komponenten $m=0 \rightarrow +1$ und $m=0 \rightarrow -1$ beim Magnetfeld H beträgt 2

$$\nu_{\pm}(H) = \nu_0 \mp g_J(\mu_n/h)H - (1/5)(\xi_T/h)H^2. \quad (1)$$

Es bedeuten ν_0 die Frequenz der Rotationslinie $J=0 \rightarrow 1$ ohne H -Feld, μ_n das Kernmagneton und h die Plancksche Konstante.

Germaniummonoxid wurde aus einem innigen Gemisch von Ge- und GeO₂-Pulver abgedampft ³. Im Temperaturbereich von 760 bis 950 °C variierte die Linienbreite $\Delta\nu$ ($2\Delta\nu$ = volle Halbwertsbreite) zwischen 175 und 200 kHz. Der maximal beobachtete Frequenzabstand $\nu_+ - \nu_-$ der beiden σ -Komponenten betrug 9,4 MHz bei einem Magnetfeld von 43,7 kG. Siliciummonosulfid wurde bei Temperaturen zwischen 630 und 680 °C verdampft. Die Linienbreite $\Delta\nu$ betrug 100 bis 150 kHz und die maximal gemessene Aufspaltung $\nu_+ - \nu_- = 6,2$ MHz bei 44,2 kG. In beiden Fällen wurden eine Absorptionszelle und ein Substanzbehälter aus Tantalblech verwendet.

Unsere Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie sind nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus Einzelmessungen bestimmt. Der in Einheiten der letzten Dezimalen angegebene Fehler

folgt aus dem zu $(1/10)\Delta\nu$ angenommenen Ablesefehler für die Frequenz der einzelnen Zeeman-Komponente und der Anzahl der unabhängigen Messungen dieser Linienfrequenz. Hierzu kommt noch der systematische Fehler, der aus der Magnetfeldmessung ¹ und der Mitteilung des Feldes über den Absorptionsbereich resultiert, ferner für ξ_T/h auch noch der Fehler aus der Ungenauigkeit von ν_0 . Alles in allem sollte der absolute Fehler kleiner als der dreifache hier angegebene sein. – Die Vorzeichen der g_J -Faktoren sind negativ, da man nur dann mit g_J und ξ_T einen vernünftigen Wert für das molekulare elektrische Quadrupolmoment der Moleküle erhält. Es ist gelungen, den g_J -Faktor und erstmals auch die Anisotropie ξ_T der Magnetisierbarkeit in verschiedenen Schwingungszuständen (v) für beide Moleküle mit so kleinem Fehler zu messen, daß wir die Variation von g_J und ξ_T/h mit v in linearer Näherung formulieren können:

⁷⁴Ge¹⁶O:

$$\begin{aligned} g_J &= -0,141040(112) \quad -0,000660(6)(v+1/2), \\ \xi_T/h &= [1245,5(145) \\ &\quad +23,9(35)(v+1/2)] \text{Hz/(kG)}^2 \end{aligned}$$

²⁸Si³²S:

$$\begin{aligned} g_J &= -0,090974(65) \quad -0,000296(24)(v+1/2), \\ \xi_T/h &= [1702,3(69) +27,3(39)(v+1/2)] \text{Hz/(kG)}^2. \end{aligned}$$

Der Betrag des g_J -Faktors nimmt mit der Schwingungsquantenzahl v zu. Im Gegensatz hierzu hatten wir bei unseren Messungen ¹ am CsF und CsCl eine Abnahme von $|g_J|$ mit steigender Schwingungsanregung gefunden. Es sind also offensichtlich je

Tab. 1. Meßergebnisse.

Moleköl v	g_J	ξ_T/h [Hz/(kG) ²]	$\nu_0(J=0 \rightarrow 1)$ [MHz]
⁷⁴ Ge ¹⁶ O	0	-0,141369(151) 1254(24)	29029,403(14) 29029,35(3) ³
	1	-0,142034(203) 1289(24)	28844,958(15) 28844,94(3) ³
	2	-0,142686(292) 1300(28)	28660,680(11) (28660,529) ^{3*}
²⁸ Si ³² S	0	-0,091131(108) 1710(11)	18154,899(15) 18154,8861 ^{4*} 18154,8855 *
	1	-0,091451(132) 1763(15)	18066,542(15) 18066,5526 ^{4*} 18066,5590 *
	2	-0,091632(117) 1764(13)	17978,2086 ^{4*}
3	-0,092176(220) 1795(28)	17889,8544 ^{4*}	

^{3*} aus den B_e , α_e , D_e der Arbeit ³ berechnet.

^{4*} aus den Dunham-Parametern der Arbeit ⁴ berechnet.

* extrapoliertes Wert $\nu_{\pm}(H=0)$.

nach Bindungstyp Änderungen in beiden Richtungen möglich. — Das Vorzeichen von ξ_T folgt nach Gl. (1) eindeutig aus der gemessenen Lage der beiden σ -Komponenten im Spektrum. $\xi_T > 0$ (d. h. $\xi_{\perp} > \xi_{\parallel}$) ist Folge der in Richtung der Kernverbindungslinie gestreckten Gestalt der Molekel. Da sie bei Schwingungsanregung genau in dieser Richtung noch weiter gestreckt wird (und senkrecht dazu wahrscheinlich schrumpft), erscheint es plausibel, daß auch ξ_T mit der Schwingungsquantenzahl v wächst.

Die Tabelle enthält außerdem die von uns gemessenen Frequenzen ν_0 des feldfreien Rotationsüberganges $J=0 \rightarrow 1$ und zum Vergleich die entsprechenden Werte von Töring³ bzw. Tiemann u. a.⁴. — Beim $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$ konnten wir ν_0 auch für den Schwingungszustand $v=2$ messen. Unter Einbeziehung dieses Wertes berechnet man die drei

Dunham-Energieparameter für $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$:

$$\begin{aligned} Y_{01} &= 14560,872(16) \text{ MHz} \\ &\quad [14560,836(19)]^3 \text{ MHz}, \\ Y_{11} &= -92,306(27) \text{ MHz} \\ &\quad [-92,288(21)]^3 \text{ MHz}, \\ Y_{21} &= 0,0418(87) \text{ MHz}. \end{aligned}$$

Die mit unserem Y_{21} -Wert umgerechneten Dunham-Parameter von Töring³ sind ebenfalls aufgeführt. ξ_T/h wurde mit unseren eigenen Meßwerten für ν_0 ausgerechnet. — Im Falle der SiS-Molekel haben wir für die Schwingungszustände $v=0$ und $v=1$ außer ν_0 auch die Frequenzen $\nu_{\pm}(H)$ des σ -Komponentenpaars über einen größeren Magnetfeldbereich gemessen und gemäß Gl. (1) auf $\nu_{\pm}(H=0)$ extrapoliert. Die so erhaltenen Werte für ν_0 stimmen sehr gut mit denen überein, die man mit Hilfe der in⁴ angegebenen Dunham-Parameter berechnet (die Abweichungen betragen nur 600 Hz bzw. 4,4 kHz!). Dieser Sachverhalt beweist überdies, daß Gl. (1) die Zeeman-Aufspaltung im untersuchten H -Feldbereich mit hinreichender Genauigkeit beschreibt. Zur Berechnung von ξ_T/h der $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$ -Molekel haben wir die in der Tabelle unter^{4*} verzeichneten ν_0 -Werte verwendet.

¹ R. Honerjäger u. R. Tischer, Z. Naturforsch. **28a**, 458 [1973].

² R. Honerjäger u. R. Tischer, Z. Naturforsch. **28a**, 1372 [1973].

³ T. Töring, Z. Naturforsch. **21a**, 287 [1966].

⁴ E. Tiemann, E. Renwanz, J. Hoeft u. T. Töring, Z. Naturforsch. **27a**, 1566 [1972]. Unser von den Autoren zitiert,

g_J und ξ_T erlauben die Berechnung des molekularen elektrischen Quadrupolmoments Θ der Molekel und seines elektronischen Anteils Θ^{el} . Für eine zweiatomige Molekel mit Kernen der Ladungszahlen Z_a und Z_b gilt

$$\Theta/e = (Z_a z_a^2 + Z_b z_b^2) - \Theta^{\text{el}}/(-e), \quad (2)$$

$$\Theta^{\text{el}}/(-e) = \left\langle \sum_{i=1}^{Z_a+Z_b} (z_i^2 - \bar{x}_i^2) \right\rangle. \quad (3)$$

$e (> 0)$ ist die Elementarladung. z und x sind die Teilchenkoordinaten in einem molekelfesten (x, y, z) -Koordinatensystem mit Ursprung im Massenschwerpunkt und z -Achse parallel zur Kernverbindungslinie. Wir konnten in dieser Arbeit die Schwingungsabhängigkeit sowohl des g_J -Faktors als auch der magnetischen Anisotropie ξ_T der GeO- und SiS-Molekel messen. Mit g_J und ξ_T hängen auch Θ und Θ^{el} von der Schwingungsquantenzahl v ab. Das einzige uns bekannte Verfahren, welches den entsprechenden Zusammenhang zwischen $\Theta^{\text{el}}(v)$ einerseits und $g_J(v)$ und $\xi_T(v)$ andererseits herzustellen erlaubt, ist das von Newell⁵ und Ramsey⁶. Wir verweisen auch auf eine neuere zusammenfassende, kritische Darstellung dieses Verfahrens durch Ley und Schauer⁷. Mit unseren Meßwerten berechnet man:



$$\begin{aligned} \Theta^{\text{el}}/(-e) &= 18,192(41) + 0,190(10)(v+1/2) \text{ Å}^2, \\ \Theta/e &= -1,248(41) - 0,015(10)(v+1/2) \text{ Å}^2, \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Theta^{\text{el}}/(-e) &= 28,006(20) + 0,213(11)(v+1/2) \text{ Å}^2, \\ \Theta/e &= -0,214(20) + 0,012(11)(v+1/2) \text{ Å}^2. \end{aligned}$$

Wie erwartet, wächst $\Theta^{\text{el}}/(-e)$ (die „Asymmetrie der Elektronenverteilung“) mit v , d. h. mit wachsendem Kernabstand. Welche Änderung des gesamten molekularen Quadrupolmoments mit v resultiert, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, da der kleine Differenzeffekt aus Kern- und Elektronenverschiebung mit einem zu großen Fehler behaftet ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

vorläufiger Meßwert für den g_J -Faktor der $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$ -Molekel stimmt auf 1% mit dem in dieser Arbeit angegebenen überein. Er war aus dem (linienreicherem) Rotationsübergang $J=1 \rightarrow 2$ bei Magnetfeldern < 30 kG bestimmt worden.

⁵ G. F. Newell, Phys. Rev. **80**, 476 [1950].

⁶ N. F. Ramsey, Phys. Rev. **87**, 1075 [1952].

⁷ R. Ley u. W. Schauer, Z. Naturforsch. **27a**, 77 [1972].