

- ⁶ N. BEVERINI, P. MINGUZZI u. F. STRUMIA, Phys. Rev. **A 4**, 350 [1971].
⁷ W. HAPPER, Rev. Mod. Phys. **44**, 169 [1972].
⁸ S. J. DAVIS, J. J. WRIGHT u. L. C. BALLING, Phys. Rev. A **3**, 1220 [1971].
⁹ A. ASSFALG, J. FRICKE, J. HAAS, R. TILGNER u. E. LÜSCHER, Z. Naturforsch. **26 a**, 1567 [1971].
¹⁰ R. TILGNER, J. FRICKE u. J. HAAS, Helv. Phys. Acta **42**, 337 [1969].
¹¹ M. A. BOUCHIAT, J. Phys. Radium **24**, 379 [1963]; **24**, 611 [1963].
¹² M. A. BOUCHIAT, Publ. Sci. Techn. Ministère de L'Air, Nr. N. T. **146**, Paris [1965].
¹³ B. R. BULOS u. W. HAPPER, Phys. Rev. A **4**, 849 [1971].
¹⁴ C. C. BOUCHIAT, M. A. BOUCHIAT u. L. C. POTTIER, Phys. Rev. **181**, 144 [1969].
¹⁵ M. A. BOUCHIAT, J. BROSSEL u. C. POTTIER, J. Chem. Phys. **56**, 3703 [1972].
¹⁶ V. A. KOMAROVSKII, N. P. PENKIN u. L. N. SHABANOVA, Opt. Spectr. **25**, 81 [1968].
¹⁷ E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1964.
¹⁸ J. KUHL, Z. Physik **242**, 66 [1971].
¹⁹ J. E. HANSEN, A. STEUDEL u. H. WALTHER, Z. Phys. **203**, 296 [1967].
²⁰ A. ASSFALG, J. FRICKE, J. HAAS u. E. LÜSCHER, Z. Naturforsch. **26 a**, 1571 [1971].
²¹ J. K. MITCHELL u. E. N. FORTSON, Phys. Rev. Lett. **28**, 5 [1972].
²² W. FRANZEN, Phys. Rev. **115**, 850 [1959].
²³ P. MINGUZZI, F. STRUMIA u. P. VIOLINO, Nuovo Cim. **46 B**, 145 [1966].
²⁴ L. C. BALLING, R. M. LAMBERT, J. J. WRIGHT u. R. E. WEISS, Phys. Rev. Lett. **22**, 161 [1969].
²⁵ E. A. MASON u. T. R. MARRERO, Advances in Atomic and Molecular Physics **6**, 155, London 1970.
²⁶ P. VIOLINO, Suppl. Nuovo Cim. **6**, 440 [1968].

Hochtemperatur-Mikrowellenspektrometer für Zeeman-Effekt-Messungen an diamagnetischen Molekülen

g_J -Faktor von TlF, CsF, CsCl, CsBr, CsI und Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität von TlF, CsF und CsCl

R. HONERJÄGER und R. TISCHER

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D 1 Berlin 33, Boltzmannstraße 20

(Z. Naturforsch. **28 a**, 458–463 [1973]; eingegangen am 17. Dezember 1972)

A High-Temperature Microwave Spectrometer for Measurements of Zeeman Effect in diamagnetic Molecules. — g_J -Factor of TlF, CsF, CsCl, CsBr, CsI and Magnetic Susceptibility Anisotropy of TlF, CsF and CsCl

A high-temperature microwave spectrometer has been developed for Zeeman effect measurements in strong magnetic fields up to 50 kG. The absorption cell is placed in a superconducting solenoid and can be heated as high as 1200 °C. The g_J -factor and the magnetic susceptibility anisotropy of TlF, CsF and CsCl, the g_J -factor of CsBr, and an upper limit for the value of the g_J -factor of CsI have been measured. The molecules CsF and CsCl were also studied in higher vibrational states.

Zur Untersuchung des Rotations-Zeeman-Effektes diamagnetischer Moleküle werden im wesentlichen zwei Typen von hochauflösenden Spektrometern benutzt: elektrische und magnetische Molekularstrahlresonanz-Apparaturen und Mikrowellenspektrometer mit einer Absorptionszelle im Magnetfeld. Zeeman-Effekt-Messungen an kleinen anorganischen Molekülen, die durch Verdampfen der entsprechenden festen Stoffe erst bei höherer Temperatur in ausreichender Konzentration entstehen, sind bislang nur mit Spektrometern vom Molekularstrahl-Typ durchgeführt worden. Die Zahl der auf diese Weise untersuchten Moleküle ist gering. In dieser Arbeit wird ein einfaches und weitgehend universell verwend-

bares Mikrowellenspektrometer mit heizbarer Absorptionszelle beschrieben, welches für Zeeman-Effekt-Messungen in starken Magnetfeldern geeignet ist. Messungen am TlF und den Cs-Halogeniden dienten in erster Linie der Erprobung des neuen Spektrometers. Einige dieser Moleküle sind bereits von GRÄFF u. a.¹ (TlF, CsF) und RAMSEY u. a.² (CsF, CsCl) mit der Methode der elektrischen bzw. magnetischen Molekularstrahlresonanz untersucht worden, so daß unsere Meßergebnisse mit ihren verglichen werden können.

Die wesentlichen Elemente der heizbaren Absorptionszelle sind in Abb. 1 a und 1 b dargestellt. Die Absorptionszelle des im übrigen konventionellen Mikrowellenspektrometers mit Stark-Effekt-Modulation besteht aus Tantalblech von 0,1 mm Dicke, wel-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. HONERJÄGER,
D-1000 Berlin 45, Karwendelstr. 27 c.



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.

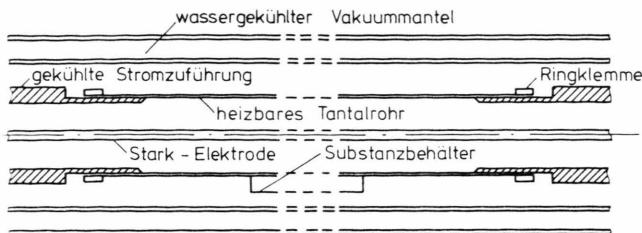
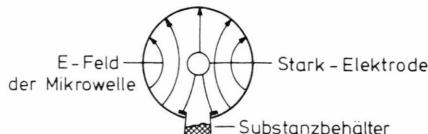


Abb. 1 a. Achsschnitt durch die Absorptionszelle.

Abb. 1 b. Querschnitt durch das Tantalrohr mit 5 mm breitem Längsschlitz und eingehängtem Substanzbehälter. Das Mikrowellen-E-Feld der angeregten H_{11} -Welle verläuft ganz in der Querschnittsebene.

ches bis auf einen verbleibenden Längsschlitz von 5 mm Breite zu einem kreiszylindrischen Rohr von 17 mm Durchmesser und 280 mm Länge gebogen ist. Es wird direkt durch Stromfluß (50 Hz Wechselstrom) erhitzt. Für eine Temperatur von 600 °C werden etwa 70 A (bei ca. 100 W) benötigt, für 1200 °C etwa 180 A (bei ca. 1 kW). Im Schlitz hängt der aus Tantalblech geformte, oben offene Substanzbehälter. Die beiderseits anschließende, ebenfalls kreiszylindrische Mikrowellenleitung dient als Stromzuführung. Sie wird in der Nähe der heißen Zelle gekühlt. Die Temperatur der Zelle – und damit der Dampfdruck der erhitzen Substanz – ist über einen mittleren Bereich von $L = 180$ mm Länge annähernd konstant; L stellt also auch die ungefährre wirksame Absorptionsstrecke dar. Die koaxiale Stark-Elektrode besteht aus einem Edelstahlrohr von 3 mm Durchmesser; ein Keramikstab im Rohrinnern verhüttet ein Durchbiegen des Rohres beim Erwärmen. Die heizbare Zelle nebst einem Teil der beiderseits anschließenden Mikrowellenleitung befindet sich innerhalb eines evakuierbaren, kreiszylindrischen und wassergekühlten Messingrohers. Das Innere des Tantalrohres wird ausschließlich durch den nicht abgedeckten Teil des Längsschlitzes evakuiert.

Die gesamte Zellenanordnung hat einen äußeren Durchmesser von 50 mm und läßt sich zentriert in die horizontale Raumtemperatur-Bohrung (60 mm Durchmesser) eines supraleitenden Magneten einfahren. Der Kryomagnet vom U-Boot-Typ (Hersteller: The Oxford Instrument Company Ltd., Oxford, England) enthält ein vierteiliges Solenoid (Niob-

Titan-Multifilamentleiter) von insgesamt 280 mm Länge und an den Enden erhöhter Wicklungsdichte. Die maximal erreichbare Feldstärke beträgt 50 kG. Das Feld ist über den Absorptionsraum (Kreiszylinder von 180 mm Länge und 17 mm Durchmesser) auf 1% homogen. Magnetfeld und Heizstrom durch die Mikrowellenabsorptionszelle verlaufen also weitgehend parallel zueinander. Die Erfahrung hat gezeigt, daß Lorentz-Kräfte auf die stromdurchflossene Zelle im Magnetfeld bis zu den höchsten Feldstärken so klein bleiben, daß Störungen durch Verformungen der Zelle nicht auftreten. Im Absorptionsraum stehen Magnetfeld und elektrischer Vektor eines linear polarisierten Mikrowellenfeldes vom H_{11} -Typ senkrecht aufeinander; d. h. in dieser Anordnung werden σ -Zeeman-Linien beobachtet. Messung mit einer um das Magnetfeld zirkular polarisierten H_{11} -Welle erlaubt, das Vorzeichen von g_J zu bestimmen.

Die Magnetfeldstärke wird durch den Solenoidstrom gemessen. Geeicht wurde bei verschiedenen Feldstärken (bis zu 25 kG) mittels der Elektronenspinresonanz von gepulvertem Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) (isotroper g -Faktor: 2,00366). Bei einem Meßfehler von 10^{-3} fanden wir keine Abweichung von der Proportionalität zwischen der Stromstärke durch das Solenoid und der magnetischen Feldstärke. Wegen der Kleinheit der DPPH-Sonde konnten wir den Verlauf des H -Feldes längs der Solenoidachse „punktweise“ ausmessen. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die Meßwerte mit den aus der Solenoidgeometrie berechneten Daten überein. Bei der Auswertung einer zur Feldstärke H proportionalen Linienaufspaltung wird der über die Absorptionsstrecke gemittelte H -Wert benutzt; er ist um 4,6% größer als im Solenoidmittelpunkt.

Die Frequenz der σ -Zeeman-Komponenten ($m \rightarrow m \pm 1$) von Rotationslinien ($J \rightarrow J+1$) einer zweiatomigen Moleköl mit den Kernspins $I_1 = I_2 = 0$ beträgt³

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

Oberes (unteres) Vorzeichen gilt für den Übergang $m \rightarrow m+1$ ($m \rightarrow m-1$). Es bedeuten H das angelegte Magnetfeld, h die Plancksche Konstante, g_J das molekulare gyromagnetische Verhältnis relativ zum Kernmagneton μ_n , $\xi_T = (1/3)(\xi_{\perp} - \xi_{\parallel})$ die Anisotropie der Magnetisierbarkeit der Moleköl (ξ_{\perp} und ξ_{\parallel} sind die Magnetisierbarkeiten senkrecht bzw.

parallel zur Kernverbindungslien) und

$$f^\pm(J, m) = \frac{3(m \pm 1)^2 - (J+1)(J+2)}{(2J+1)(2J+5)} - \frac{3m^2 - J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \quad (2)$$

Eine Rotationslien der Frequenz $\nu_0(J)$ spaltet im Magnetfeld in $2(2J+1)$ σ -Komponenten auf, die wegen des Gliedes mit ξ_T in charakteristischer Weise unsymmetrisch zur feldfreien Linie ν_0 liegen. In Abb. 2 ist das nach Gl. (1) berechnete Spektrum

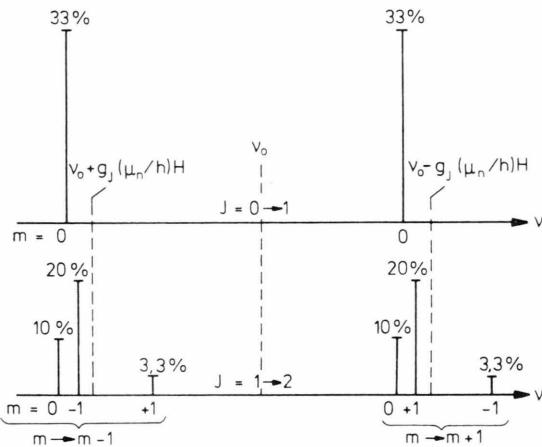


Abb. 2. Intensität und charakteristische Lage der σ -Zeeman-Komponenten im Falle $g_J < 0$ und $\xi_T > 0$.

der σ -Komponenten für die beiden tiefsten Rotationsübergänge $J=0 \rightarrow 1$ und $J=1 \rightarrow 2$ dargestellt. Die Linienintensitäten $I^\pm(J, m)$ bezogen auf die Intensität $I_0(J)$ der nicht aufgespaltenen Rotationslien sind berechnet nach⁴

$$\frac{I^\pm(J, m)}{I_0(J)} = \frac{(J+2 \pm m)(J+1 \pm m)}{2(J+1)(2J+1)(2J+3)}. \quad (3)$$

Es gilt

$$\sum_{m=-J}^{+J} I^+(J, m) = \sum_{m=-J}^{+J} I^-(J, m) = (1/3) I_0(J). \quad (4)$$

Die charakteristische Verteilung von Lage und Intensität der Linien über das Spektrum ist Folge der Relationen

$$f^-(J, m) = f^+(J, -m), \quad (5)$$

$$I^-(J, m) = I^+(J, -m). \quad (6)$$

Diejenigen Linien, die infolge der Anisotropie der Magnetisierbarkeit im Magnetfeld am meisten verschoben werden und deshalb am besten zur Messung von ξ_T/h geeignet sind, haben leider die kleinste relative Intensität.

Wir betrachten fortan einen festen Rotationsübergang $J \rightarrow J+1$ und unterdrücken J überall dort, wo dies unmißverständlich möglich ist. Zunächst werde angenommen, daß zumindest einzelne Paare „korrespondierender“ Linien $m \rightarrow m+1$ und $-m \rightarrow -m-1$ vom Spektrometer aufgelöst, ihre Frequenzen $\nu_+(m, H)$ bzw. $\nu_-(-m, H)$ also meßbar sind. Aus den Gln. (1) und (5) folgt der Frequenzabstand

$$\nu_+(m, H) - \nu_-(-m, H) = -2g_J(\mu_0/h)H. \quad (7)$$

Er ist unabhängig von m und ξ_T . Aus den gemessenen Frequenzen ν_+ und ν_- bei unterschiedlichen Feldstärken (und gegebenenfalls verschiedenen Rotationsübergängen) wird durch Ausgleich und Mitteilung ein Bestwert \bar{g}_J gewonnen. Mit diesem Bestwert für g_J erhält man aus Gl. (1)

$$\nu_\pm(m, H) \pm \bar{g}_J(\mu_0/h)H = \nu_0 - (\xi_T/h)f^\pm(m)H^2. \quad (8)$$

Zur Auswertung nach ξ_T werden die „Meßwerte“ $\nu_\pm \pm \bar{g}_J(\mu_0/h)H$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an den theoretischen Kurvenverlauf $\nu_0 - (\xi_T/h)f^\pm(m)H^2$ angepaßt.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen beobachtet man auch für Übergänge ($J \geq 1 \rightarrow J+1$) bis zum höchsten hier benutzten Magnetfeld eine Aufspaltung der Rotationslien in nur zwei „ σ -Liniien“: ξ_T ist so klein, daß bei der experimentell vorgegebenen Liniendichte die Aufspaltung nach m nur noch zum Teil aufgelöst wird⁵. Von den $2J+1$ σ -Komponenten der Gruppe $m \rightarrow m+1$ erscheinen die intensitätsstärkeren als eine mehr oder minder unsymmetrische „Linie“, während die restlichen zwar aufgelöst sind, aber infolge zu geringer Intensität unbeobachtbar bleiben. Das gleiche gilt entsprechend für die σ -Komponenten der Gruppe $m \rightarrow m-1$. In diesem Falle wird auf folgende Weise nach g_J und ξ_T ausgewertet. $I_\nu^+(\nu, H)$ sei die beim Felde H registrierte spektrale Intensität der Liniengruppe $m \rightarrow m+1$:

$$\int_{\nu=0}^{\infty} I_\nu^+(\nu, H) d\nu = \sum_{m=-J}^{+J} I^+(m). \quad (9)$$

Unter der Annahme, daß die $2J+1$ Einzellinen dieser Liniengruppe Lorentz-Form und gleiche Liniendichte ($2\Delta\nu$ = volle Halbwertsbreite) haben, erhält man

$$I_\nu^+(\nu, H) = \sum_{m=-J}^{+J} \frac{I^+(m)}{\pi} \frac{\Delta\nu}{[\nu - \nu_+(m, H)]^2 + (\Delta\nu)^2}, \quad (10)$$

somit

$$I_\nu^+ [\nu - g_J(\mu_n/h)H, H] = \sum_{m=-J}^{+J} \frac{I^+(m)}{\pi} \frac{\Delta\nu}{[\nu - \nu_0 + (\xi_T/h) f^+(m) H^2]^2 + (\Delta\nu)^2} \quad (11)$$

und entsprechend

$$I_\nu^- [\nu + g_J(\mu_n/h)H, H] = \sum_{m=-J}^{+J} \frac{I^-(m)}{\pi} \frac{\Delta\nu}{[\nu - \nu_0 + (\xi_T/h) f^-(m) H^2]^2 + (\Delta\nu)^2} \quad (12)$$

Mit Rücksicht auf die Relationen (5) und (6) folgt

$$I_\nu^+ [\nu - g_J(\mu_n/h)H, H] \equiv I_\nu^- [\nu + g_J(\mu_n/h)H, H], \quad (13)$$

d. h. beide Linienprofile werden durch Wechselwirkung des Magnetfeldes mit der Anisotropie der Magnetisierbarkeit in genau gleicher Weise verformt. Dieser Sachverhalt gilt auch dann, wenn die Linien sättigungsverbreitert sind und daher unterschiedliche Linienbreiten besitzen. In jedem Falle liefert also der Frequenzabstand zweier „korrespondierender“ Stellen auf den Linienprofilen den g_J -Faktor. Bedeuten ν_+ (max) und ν_- (max) die beim Felde H gemessenen Frequenzen am Orte des Maximums von I_ν^+ bzw. I_ν^- , so gilt

$$\nu_+ (\text{max}) - \nu_- (\text{max}) = -2 g_J(\mu_n/h)H, \quad (14)$$

woraus wiederum durch Ausgleich und Mittelung der Bestwert \bar{g}_J erhalten wird. Gleichung (14) bestimmt auch den kleinsten mit dem Spektrometer meßbaren g_J -Faktor, wenn maximal verfügbares Magnetfeld und Breite der „Linien“ $I_\nu^+(\nu)$ und $I_\nu^-(\nu)$ vorgegeben sind. — Zur Auswertung nach ξ_T wird die Funktion $I_\nu^+(\nu, H)$ [$I_\nu^-(\nu, H)$] unter Vorgabe von $\Delta\nu$ (gemessen bei $H=0$), ν_0 , $g_J = \bar{g}_J$ und eines geschätzten Wertes für ξ_T in Abhängigkeit von ν in der Umgebung ihres Maximums für jede einzelne Feldstärke H einer Meßreihe berechnet und die Frequenz ν_+ (max)_{ber} [bzw. ν_- (max)_{ber}] ihres Maximums bestimmt. ξ_T wird so lange variiert, bis eine im Mittel beste Anpassung der berechneten Frequenzen ν_\pm (max)_{ber} an die gemessenen ν_\pm (max) erreicht ist. Bei fast aufgelösten Linien ist beste Anpassung an die Form des registrierten Linienprofils ein zusätzliches Kriterium.

Eine Messung von g_J und ξ_T liefert nicht nur das „magnetische Dipolmoment“ $g_J \mu_n J$ der Molekel im Rotationszustand J und die Anisotropie der molaren Suszeptibilität

$$\chi_\perp - \chi_\parallel = N_A (\xi_\perp - \xi_\parallel) = 3 N_A \xi_T \quad (15)$$

(N_A = Avogadrosche Zahl), sondern über die Interrelation⁶

$$\frac{Q}{e} = \frac{I g_J}{M_p} + \frac{12 m_e c^2}{e^2} \xi_T \quad (16)$$

auch das auf den Massenschwerpunkt bezogene Quadrupolmoment Q der elektrischen Ladungsverteilung in der Molekel. Es bedeuten $e (> 0)$ die Elementarladung, I das molekulare Trägheitsmoment, M_p und m_e die Protonen- bzw. Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit. Für eine zweiatomige Molekel mit Kernen der Ladungszahlen Z_a und Z_b gilt insbesondere

$$Q/e = (Z_a z_a^2 + Z_b z_b^2) - \left\langle \sum_{i=1}^{Z_a+Z_b} (z_i^2 - x_i^2) \right\rangle. \quad (17)$$

z und x sind die Teilchenkoordinaten in einem molekelfesten (x, y, z) -Koordinatensystem mit Ursprung im Massenschwerpunkt und z -Achse parallel zur Kernverbindungsleitung. $\langle \sum_i (z_i^2 - x_i^2) \rangle$ ist ein Maß für die Asymmetrie der Elektronenverteilung.

Die hier spektroskopierten Molekeln haben Kerne mit von Null verschiedenen Spins I_1 und I_2 . Die resultierende Hyperfeinstrukturauflösung der Rotationslinien kann bis zum höchsten uns zugänglichen Magnetfeld vom Spektrometer nicht aufgelöst werden. Wir haben den Einfluß der Hyperfeinstruktur auf die Lage der Linien und die Form der gemessenen Linienprofile in Abhängigkeit vom Magnetfeld untersucht. Für die Cs-Halogenide ist nur die Hyperfeinstruktur infolge elektrischen Quadrupolmoments von Belang. In diesem Falle bleibt die zur Auswertung nach g_J benutzte Gl. (14) gültig. Eine Korrektur für ξ_T/h bleibt innerhalb der Meßunsicherheit. — Beim TlF dagegen ist die magnetische Hyperfeinstruktur infolge der Wechselwirkung des magnetischen Kerndipolments mit dem von der Molekelrotation am Kernort erzeugten Magnetfeld und der Anisotropie der magnetischen Abschirmung (beides für den ^{205}Tl -Kern) so groß, daß unsere nach den Gleichungen für den kernspinlosen Fall ausgewerteten Meßergebnisse für g_J und ξ_T/h korrigiert werden müssen. Eine Rekonstruktion des Spektrums ohne und mit Hyperfeinstruktur (Molekelparameter aus⁷) ergibt, daß die Aufspaltung ν_+ (max) - ν_- (max) um 3,8% zu klein gemessen wird, d. h. der g_J -Faktor um 0,00020 vergrößert werden muß. Diese Korrektur ist nur wenig größer als die Meßunsicherheit. Der Einfluß der Hyperfeinstruktur auf die Bestimmung von ξ_T/h wurde nur qualitativ untersucht mit dem Ergebnis, daß der Fehler kleiner als 10% sein muß. Unsere Bestimmung von ξ_T/h hat einen Fehler von 17%. Da wir ξ_T/h nur aus der Linienschwerpunktsvariation bestimmen konnten und den etwaigen systematischen Fehler dieses Verfahrens nicht genau abschätzen können, verdoppeln wir das Fehlerintervall.

Moleköl	%	I_1	I_2	$J \rightarrow J+1$	v	$^{\circ}\text{C}$
$^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$	70,5	1/2	1/2	1 → 2	0	400
$^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$	100	7/2	1/2	2 → 3	0, 1, 2, 3, 4	600
$^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$	75,4	7/2	3/2	5 → 6	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6	600
$^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$	50,5	7/2	3/2	11 → 12	0	600
$^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}$	100	7/2	5/2	17 → 18	0	600

Tab. 1. Die spektroskopierten Moleküle, ihre (natürliche) Häufigkeit (%), die Spins (I_1 und I_2) der beiden Kerne, die vermessenen Rotationsübergänge ($J \rightarrow J+1$) bei den jeweiligen Schwingungszuständen (v) und die ungefähre Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) der Absorptionszelle.

H (kG)	$\tilde{\Delta}v$ (kHz)	$r_+ - r_-$ (MHz)	$ g_J $	Δg_J (10^{-5})	A_1 (kHz)	r_{2+} (kHz)	r_{2-} (kHz)	A_{2+} (kHz)	A_{2-} (kHz)
16,09	200	1,306	0,05324	81,5	6	180	187	32	25
17,86	200	1,445	0,05307	73,5	12	207	219	1	-11
19,66	250	1,585	0,05288	83,4	19	189	207	15	-3
22,19	250	1,802	0,05327	73,9	8	210	219	-14	-23
24,75	290	1,998	0,05295	76,9	21	173	194	13	-8
26,55	300	2,186	0,05401	74,1	-21	195	175	-19	1
29,47	300	2,410	0,05364	66,8	-6	161	155	-1	5
31,38	300	2,546	0,05322	62,7	13	168	182	-20	-32
36,51	350	2,984	0,05361	62,9	-6	152	145	-36	-29
38,33	350	3,163	0,05413	59,9	-37	129	92	-23	14
40,74	350	3,341	0,05379	56,3	-18	92	73	-4	15

Tab. 3. g_J -Faktor und Anisotropie der Magnetisierbarkeit.

Moleköl	v	$ g_J $	ξ_T/h [Hz/(kG) 2]
$^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$	0	0,05370(15)	600(200)
		0,053530(40) (a)	450(200) (b)
$^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$	0	0,06413(18)	805(60)
		0,064200(26) (c)	740(300) (c)
		0,0621(55) (d)	
	1	0,06444(30)	880(150)
		0,063939(52) (c)	
	2	0,06384(22)	860(200)
	3	0,06355(21)	735(150)
	4	0,06421(88)	750(300)
$^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$	0	0,02803(7)	1200(200)
		0,0212(11) (d)	
	1	0,02756(17)	—
	2	0,02699(25)	—
	3	0,02699(23)	—
	4	0,02669(26)	—
	5	0,02648(28)	—
	6	0,02630(23)	—
$^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$	0	0,0099(10)	—
$^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}$	0	$<0,0036$	—

- (a) W. DRECHSLER u. G. GRÄFF, Z. Physik **163**, 165 [1961].
 (b) R. VON BOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z. Physik **179**, 285 [1964].
 (c) G. GRÄFF u. Ö. RUNÓLSSON, Z. Physik **187**, 140 [1965].
 (d) F. MEHRAN, R. A. BROOKS u. N. F. RAMSEY, Phys. Rev. **141**, 93 [1966].

Mit dem beschriebenen Spektrometer wurden die in Tab. 1 aufgeführten Moleküle untersucht. Aus Intensitätsgründen wurde die jeweils häufigste Isotopenkombination ausgewählt. In Tab. 2 ist als Beispiel eine Meßreihe zur Auswertung nach g_J und

Tab. 2. Meßreihe zur Auswertung nach g_J und ξ_T/h für $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$.

$r_{\pm} = r_{\pm}(\text{max})$;
 $r_{2\pm} = r_{\pm} \pm \bar{g}_J(\mu_n/h)H$
 $- 26669,000 \text{ MHz}$;
 $A_1 = 2 |\bar{g}_J|(\mu_n/h)H$
 $- (r_+ - r_-)$ und
 $A_{2\pm} = r_+ (\text{max}) - r_{\pm}(\text{max})$
 sind die Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Frequenzen.

Tab. 4. Mit den Bestwerten von g_J und ξ_T/h für $v=0$ berechnete Molekölkonstanten: Anisotropie $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ der molaren Suszeptibilität, auf den Massenschwerpunkt bezogenes Quadrupolmoment Q/e der elektrischen Ladungsverteilung und Asymmetrie $\langle \sum (z_i^2 - x_i^2) \rangle$ der Elektronenverteilung in der Moleköl.

Moleköl	$\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ [$10^{-6} \text{ erg}/(\text{G}^2 \text{ mol})$]	Q/e [\AA^2]	$\langle \sum (z_i^2 - x_i^2) \rangle$ [\AA^2]
$^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$	7,2(24)	-2,34(57)	37,76(57)
$^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$	9,64(72)	-3,57(17)	46,37(17)
$^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$	14,4(24)	-3,15(58)	113,89(58)

ξ_T/h für die $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$ -Moleköl dargestellt. Tabelle 3 enthält unsere Meßergebnisse und zum Vergleich diejenigen anderer Autoren. Mit den Bestwerten von g_J und ξ_T/h berechnete Molekölkonstanten [Gln. (15), (16) und (17)] sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Vorzeichen der g_J -Faktoren haben wir nicht bestimmt; sie sind zweifelsfrei sämtlich negativ. Zur Berechnung des g_J -Faktors wurde $\mu_n/h = 0,76227 \text{ MHz}/\text{kG}$ benutzt. Der angegebene Wert für $|g_J|$ ist der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmte Mittelwert aus den Einzelmessungen bei verschiedenen Feldstärken unter Berücksichtigung des Gewichtes p der Einzelmessung. $2 \tilde{\Delta}v(H)$ sei die volle Halbwertsbreite einer unaufgelösten Liniengruppe. Bei ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis wird $(1/10) \tilde{\Delta}v(H)$ als Ableseunsicherheit der Linienvonzen $r_{\pm}(\text{max})$ angenommen. Dann ist der Ablesefehler einer Einzel-

messung von g_J

$$\Delta g_J = \frac{(1/10) \tilde{\Delta}v(H)}{\nu_+(\text{max}) - \nu_-(\text{max})} g_J \quad (18)$$

und $p \sim 1/(\Delta g_J)^2$ das Gewicht der Einzelmessung. Δg_J sei das arithmetische Mittel der Ablesefahler von g_J , n die Anzahl der Einzelmessungen und σ_m die Standardabweichung des Mittelwertes von g_J . Der in Einheiten der letzten Stelle angegebene Fehler von g_J ist σ_m , wenn $\Delta g_J/\sqrt{n}$ und σ_m von annähernd gleicher Größe sind. Übersteigt $\Delta g_J/\sqrt{n}$ den statistischen Fehler σ_m um mehr als das dreifache, so ist $\Delta g_J/\sqrt{n}$ notiert.

Bei dem beschriebenen Anpaßverfahren zur Auswertung nach ξ_T/h wurden die Einzelmessungen entsprechend mit

$$p' \sim \left[\frac{\nu_+(\text{max}) - \nu_-(\text{max}) \pm \bar{g}_J(\mu_n/h) H}{(1/10) \tilde{\Delta}v(H)} \right]^2$$

gewogen. Eine zu g_J analoge Fehlerrechnung ist für ξ_T/h nicht angebracht, da hier durch Variation von ν_0 und Δv in Gl. (10) weit größere Fehlergrenzen resultieren. Deshalb wird in diesem Falle von der Unsicherheit in ν_0 (± 10 kHz) und Δv (± 50 kHz) ausgegangen und die hieraus folgende Schwankungsbreite des ausgeglichenen Wertes für ξ_T/h als Fehler angegeben.

Die von uns gemessenen g_J -Faktoren der Moleküle TlF, CsF und CsCl im Schwingungsgrundzustand ($v=0$) sind auf etwa 3% genau. $g_J(\text{TlF})$ und $g_J(\text{CsF})$ stimmen mit den von GRÄFF u. a.¹ gemessenen Werten überein. Keine Übereinstimmung besteht mit dem von RAMSEY u. a.² angegebenen g_J -Faktor („ $g_{J(\text{corrected})}$ “) für $^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$; dagegen ist die Abweichung von RAMSEY's nicht korrigiertem Meßwert „ $g_{\text{exp peak}}$ “ = $-0,026698(71)$ geringer. Wir haben den g_J -Faktor für die Moleküle CsF und CsCl auch in höheren Schwingungszuständen ($v>0$) gemessen. Beim CsF sind die Fehlergrenzen noch zu groß, um eine Variation von g_J mit v quantitativ zu formulieren. Dagegen finden wir für $^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$:

$$g_J(v) = -0,02815(7) + 0,00031(8) (v + 1/2). \quad (19)$$

Bei den Messungen am CsBr ergaben sich Schwierigkeiten mit der Stark-Modulation. Es war nicht mög-

¹ TIF: W. DRECHSLER u. G. GRÄFF, Z. Physik **163**, 165 [1961], CsF: G. GRÄFF u. Ö. RUNOLFSSON, Z. Physik **187**, 140 [1965].

² F. MEHRAN, R. A. BROOKS u. N. F. RAMSEY, Phys. Rev. **141**, 93 [1966].

³ W. HÜTTNER u. W. H. FLYGARE, J. Chem. Phys. **47**, 4137 [1967]. Obgleich Magnetfelder bis fast 50 kG angelegt werden, braucht in Gl. (1) ein weiteres Glied proportional zu H^3 noch nicht berücksichtigt zu werden. Vgl. hierzu: W. H. FLYGARE u. R. C. BENSON, Mol. Phys. **20**, 225 [1971].

⁴ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., New York 1955, S. 23.

⁵ Bei hinreichend kleinem H -Feld werden sämtliche $2J+1$ σ -Komponenten einer jeden Gruppe $m \rightarrow m+1$ und $m \rightarrow m-1$ im Vergleich zu ihrer Linienbreite nur wenig unter-

lich, die Rotationslinie $J=11 \rightarrow 12$ bei einem Magnetfeld von 45 kG durch Stark-Effekt zu modulieren, da schon bei verhältnismäßig kleinen Stark-Spannungen eine Gasentladung in der Zelle einsetzte. Die Linie wurde deshalb mit frequenzmodulierter Klystronstrahlung nachgewiesen (wodurch allerdings ein Verlust an Empfindlichkeit um etwa den Faktor 10 in Kauf genommen werden mußte). Die Modulationsfrequenz betrug 1/3 der Empfangsfrequenz (100 kHz) des phasenempfindlichen Gleichrichters. Die beiden Liniengruppen $m \rightarrow m+1$ und $m \rightarrow m-1$ spalten selbst bei einer Feldstärke von 45 kG noch nicht vollständig auf. Unser in Tab. 3 angegebener Meßwert für g_J ist mit einem größeren Fehler behaftet, weil die Messung des Frequenzabstandes $\nu_+(\text{max}) - \nu_-(\text{max})$ bei frequenzmodulierter Strahlung nur mit geringerer Genauigkeit möglich war. Wir haben versucht, eine Aufspaltung der Linie $J=17 \rightarrow 18$ der $^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}$ -Molekel bei 44 kG zu messen. Es wurde keine Einsattelung, geschweige denn eine Aufspaltung, sondern nur eine Verbreiterung der Linie um etwa den Faktor 4/3 beobachtet. Hieraus errechnet man die in Tab. 3 verzeichnete obere Schranke für $|g_J|$.

Unsere Meßwerte für die magnetische Anisotropie ξ_T/h stimmen ebenfalls mit denen von GRÄFF u. a.^{7,1} überein. Beim CsF im Schwingungsgrundzustand deutet sich bei hohen Magnetfeldern eine Auflösung der Summenlinien nach der m -Unterstruktur an. Durch diese zusätzliche Information im registrierten Linienprofil konnte der Fehler unseres ξ_T/h -Wertes merklich verringert werden.

Wir danken Herrn Dr. M. PLATO für Hilfe bei der Aufstellung einiger Rechenprogramme, den Herren Prof. Dr. T. TÖRING und K. PIETRASZYK für die Bereitstellung des Stark-Generators und dem Leiter der Institutswerkstatt, Herrn H. HAHNE, sowie seinem Mitarbeiter, Herrn F. BÖRNER, für Beratung beim Bau des Spektrometers. Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

schiedlich verschoben, so daß das Anisotropieglied nur eine Verschiebung des jeweiligen Linienschwerpunktes $\nu_{\pm}(S)$ bewirkt. Es gilt

$$\nu_{\pm}(S) = \nu_0 \mp g_J(\mu_n/h) H - (\xi_T/h) \frac{3}{5} \frac{J+1}{(2J+1)(2J+3)} H^2,$$

d. h. für höhere J -Werte nimmt diese Verschiebung wie $1/J$ ab.

⁶ W. GORDY u. R. L. COOK, Microwave Molecular Spectra, John Wiley & Sons, New York 1970, S. 396. Über die Problematik der Anwendbarkeit von Gl. (16) auf schwere Moleküle (TlCl) vgl. R. LEY u. W. SCHAUER, Z. Naturforsch. **27a**, 77 [1972].

⁷ R. VON BOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z. Physik **179**, 285 [1964].