

Das Rotationsspektrum des JF

E. Tiemann, J. Hoeft und T. Törring

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1405—1407 [1973]; eingegangen am 9. Juni 1973)

Rotational Spectrum of IF

IF was produced by microwave discharge of I_2 and $C_6F_{10}(CF_3)_2$. The rotational transitions $J = 0 \rightarrow 1$ and $1 \rightarrow 2$ in the vibrational states $v = 0, 1, 2$ were observed. The analysis of the hyperfine structure yields the following hfs constants:

$$^{127}\text{I}: e q_{\text{v}} Q = (-3440.89 + 5.47(v + 1/2) \pm 0.20) \text{ MHz}, \\ c_I = (+90 \pm 10) \text{ kHz}.$$

Die Rotationsspektren der zweiatomigen polaren Interhalogenverbindungen¹ sind bis auf JF seit längerer Zeit bekannt. Vom JF sind Elektronenübergänge² in Emission beobachtet worden, so daß die Existenz des Moleküls JF nachgewiesen war.

Die Gruppe der zweiatomigen (VII/VII)-Verbindungen ist zur Diskussion der chemischen Bindung bzw. der Elektronenverteilung im Molekül besonders interessant, da in den meisten Fällen Quadrupolhyperfeinstruktur von beiden Kernen beobachtet wird. Das JF stellt in dieser Gruppe einen Extremfall dar, weil in diesem Molekül die größte Elektro-negativitätsdifferenz auftritt und deswegen entsprechend der Vorstellung von polarer und kovalenter Bindung ein Trend zu einem mehr ionischen Molekül vorliegen könnte. Dies sollte sich in einer großen Quadrupolkopplungskonstante des Jods niederschlagen, wenn man zur Abschätzung dieses Wertes das Townes/Dailey-Modell³ zugrunde legt. Außerdem wird man ein gegenüber den anderen Molekülen dieser Klasse größeres elektrisches Dipolmoment erwarten.

In dieser Arbeit wird über die Messung des reinen Rotationsspektrums des JF und die Hyperfeinstrukturanalyse berichtet.

I. Experimentelles

Zur Darstellung des JF liegen in der chemischen Literatur mehrere Vorschläge vor; diese findet man zusammengefaßt in⁴. Die Reaktionen werden meist in Lösungen durchgeführt und führen schließlich zu einem festen JF, das nur bei Temperaturen unter

– 14 °C stabil ist. Nach⁴ läßt sich diese Substanz nicht verdampfen, sondern sie zerfällt in J_2 und JF_5 . Diese Darstellungswege sind also für spektroskopische Untersuchungen des freien Teilchens nicht brauchbar.

Für unsere Untersuchungen wurde JF zunächst durch eine Reaktion von J_2 mit CF_4 in einer Mikrowellenentladung erzeugt und dann mittels einer Pumpe (Sauggeschwindigkeit 12 m³/h) durch eine Parallelplattenzelle mit geringem Strömungswiderstand gezogen. Vor die Pumpe war eine Kühlfalle bei Temperaturen des flüssigen N_2 geschaltet, die die effektive Sauggeschwindigkeit für die Reaktionsprodukte wesentlich erhöhte. In dieser Falle schied sich im wesentlichen J_2 und Kohlenstoff ab; andere Produkte wurden nicht identifiziert.

Die Absorptionszelle hat eine Länge von 20 cm und ist aus Messing gefertigt. Eine Beschichtung mit Teflon zur eventuellen Erhöhung der Lebensdauer des Moleküls brachte keine Verbesserung des Spektrums. Während der Experimente wurden auch Darstellungen mit SF_6 und Perfluor-1,3-dimethylcyclohexan $C_6F_{10}(CF_3)_2$ an Stelle von CF_4 versucht. In beiden Fällen konnte das Spektrum von JF beobachtet werden. Die Optimierung der Reaktion mit SF_6 erwies sich als extrem schwierig und war nicht über längere Zeit stabil zu erhalten. Dagegen war die Reaktion mit $C_6F_{10}(CF_3)_2$ besonders günstig und ließ sich wesentlich leichter dosieren als selbst bei CF_4 . Deswegen wurde schließlich nur noch mit $C_6F_{10}(CF_3)_2$ gearbeitet.

Der elektronische Aufbau des Spektrometers entsprach einem konventionellen 100-kHz-Stark-Effekt-Spektrometer. Um die Störung der Stark-Modulation durch einströmende Ladungsträger aus der Gasentladung zu reduzieren, wurde zwischen Entladungsstrecke und Absorptionszelle ein Permanentmagnet angebracht. Der Abstand zwischen Entladung und Zelle betrug nur 10 cm.

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Tiemann, Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.



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.

II. Messungen und Auswertung

Zur Abschätzung der energetischen Lage der Rotationsübergänge wurde die Rotationskonstante benutzt, wie sie aus der Rotationsanalyse der in ² beobachteten Elektronenspektren folgt. Dieser Wert erwies sich als zuverlässig. Es wurde der Übergang $J=0 \rightarrow 1$ im Schwingungsgrundzustand $v=0$ und der Übergang $J=1 \rightarrow 2$ in den Schwingungszuständen $v=0, 1, 2$ gemessen.

Die vollen Halbwertsbreiten der Linien lagen bei 0,8 bis 1 MHz. Das Signal-Rausch-Verhältnis betrug für die stärksten Linien mindestens 100:1. Die gemessenen Frequenzen sind in Tab. 1 aufgeführt, als

Tab. 1. Linienfrequenzen des ¹²⁷J¹⁹F. $\Delta\nu$ ist die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Frequenzen.

v	$J \rightarrow J+1$	$F \rightarrow F'$	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (kHz)
0	$0 \rightarrow 1$	$5/2 \rightarrow 5/2$	16170,005 (40)	28
		$5/2 \rightarrow 7/2$	16891,132 (40)	16
		$5/2 \rightarrow 3/2$	17203,373 (40)	16
0	$1 \rightarrow 2$	$3/2 \rightarrow 5/2$	32710,379 (80)	1
		$7/2 \rightarrow 7/2$	32841,364 (40)	-77
		$7/2 \rightarrow 5/2$	33022,650 (80)	31
		$3/2 \rightarrow 3/2$	33194,004 (40)	9
		$7/2 \rightarrow 9/2$	33504,918 (40)	17
		$5/2 \rightarrow 7/2$	33562,583 (40)	3
		$3/2 \rightarrow 1/2$	33636,237 (80)	53
		$5/2 \rightarrow 5/2$	33743,725 (40)	-33
1	$1 \rightarrow 2$	$5/2 \rightarrow 3/2$	34227,341 (80)	-34
		$3/2 \rightarrow 5/2$	32486,253 (80)	-22
		$7/2 \rightarrow 7/2$	32617,092 (80)	-9
		$7/2 \rightarrow 5/2$	32798,092 (80)	45
		$3/2 \rightarrow 3/2$	32969,043 (80)	-45
		$7/2 \rightarrow 9/2$	33279,545 (40)	48
		$5/2 \rightarrow 7/2$	33337,071 (40)	-9
		$3/2 \rightarrow 1/2$	33410,558 (80)	-20
		$5/2 \rightarrow 5/2$	33518,038 (40)	12
		$5/2 \rightarrow 3/2$	34000,840 (80)	0
2	$1 \rightarrow 2$	$7/2 \rightarrow 9/2$	33053,463 (80)	—

Meßfehler ist für die stärksten Linien 1/20 Linienbreite und für die übrigen 1/10 Linienbreite angegeben. Aus den bisher gemessenen Quadrupolkopplungskonstanten des ¹²⁷J in der Gruppe der Interhalogenverbindungen ist ein Schätzwert für diese Größe im JF zu erhalten. Daraus sieht man, daß die Kopplungskonstante in der Größe der halben Rotationskonstante Y_{01} liegen wird. Dadurch findet mit der HFS-Wechselwirkung eine beträchtliche Mischung der Rotationszustände statt, so daß J nur eine genäherte Quantenzahl ist und die Auswertung der HFS-Energie mittels einer Störungsrechnung nicht sinnvoll erscheint. Deswegen wurden für die einzelnen „Gesamtdrehimpulse“ F , die aus der Kopplung

von J mit dem Kernspin I_1 des Jods entstehen, Energiematrizen aufgestellt, die Rotationszustände bis $J=8$ einschließen. Fluor (Spin $I_2=1/2$) trägt zur Quadrupol-HFS nichts bei und die entsprechende magnetische Spin-Rotations-HFS ist in unserem Experiment nicht auflösbar. Die Energiematrizen wurden diagonalisiert und das Spektrum mit einem iterativen Verfahren an die molekularen Konstanten $e q_v Q$ und B_v (Definition siehe ⁵) angepaßt. Die Konsistenz der Anpassung war schlecht. Erst die Berücksichtigung der magnetischen Spin-Rotations-HFS des Jodkerns ergab Anpaßabweichungen, die innerhalb unserer Meßfehler der Linien lagen. In die Anpassung wurde die Zentrifugalkonstante Y_{02} als fest eingegeben. Sie wurde aus einer vorläufigen Auswertung des Spektrums für die Rotationskonstante Y_{01} und der Schwingungskonstante ω_e aus ² nach der Formel:

$$Y_{02} \approx 4 Y_{01}^3 / \omega_e^2$$

berechnet.

Die Auswertung der Schwingungszustände $v=0$ und 1 wurde nach obigem Verfahren einzeln durchgeführt. Die daraus erhaltenen molekularen Parameter stehen in Tabelle 2. In Tab. 1 ist die Abwei-

Tab. 2. Ergebnisse der Anpaßrechnung der einzelnen Schwingungszustände am ¹²⁷J¹⁹F.

	$v=0$	$v=1$
$e q_v Q$ (MHz)	-3438,15 (20)	-3432,68 (25)
c_I (kHz)	+91 (10)	+89 (10)
B_v (MHz)	8357,4187 (50)	8301,0968 (70)

chung zwischen beobachtetem und berechnetem Spektrum als $\Delta\nu$ eingetragen. Die Messungen sind konsistent. Die Schwingungsabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten $e q_v Q$ konnte eindeutig ermittelt werden. Damit wurde ein Wert $e q_2 Q$ extrapoliert und die eine gemessene Linie im Schwingungszustand $v=2$ auf den hypothetischen ungestörten Übergang ν_s für $J=1 \rightarrow 2$, $v=2$ umgerechnet. Daraus konnte der Wert von B_2 berechnet werden:

$$J=1 \rightarrow 2, \nu=2, \nu_s = 32\,978,235(100) \text{ MHz und } B_2 = 8244,616 \text{ MHz.}$$

Aus B_0 , B_1 und B_2 wurden nach der Formel ⁵:

$$B_v = Y_{01} + Y_{11}(v+1/2) + Y_{21}(v+1/2)^2 + \dots$$

die Dunham-Koeffizienten Y_{01} , Y_{11} und Y_{21} ermittelt. Eine entsprechende Entwicklung ist auch für die

Größe $e q_v Q$ üblich:

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

Die so ermittelten Molekülkonstanten sind in Tab. 3 angegeben. Als magnetische Spin-Rotations-Konstante c_I wurde ein Mittelwert über beide Schwingungszustände eingetragen, da die Schwingungshängigkeit innerhalb unserer Meßgenauigkeit nicht zu ermitteln war.

Die zweite Spalte der Tab. 3 zeigt, wie gut die Rotationsanalyse der Elektronenübergänge in ² gelungen ist.

Tab. 3. Molekülkonstanten des ¹²⁷J¹⁹F.

	Diese Arbeit	Durie ²
Y_{01}	8385,520 (30)	8393 MHz
Y_{11}	— 56,163 (50)	— 56,6 MHz
Y_{21}	— 0,080 (20)	— MHz
Y_{02}	— 7,095	kHz
ω_e		608,1 ₉ cm ⁻¹
$e q_e Q$	— 3440,89 (30)	MHz
$e q_I Q$	+ 5,47 (40)	MHz
c_I	+ 90 (10)	kHz

Vergleicht man die Kopplungskonstanten des Jods innerhalb der (VII/VII)-Verbindungen (siehe

Tab. 4. Vergleich der Quadrupolkopplungskonstante der Jodhalogenide und des atomaren Jods.

Teilchen	$e q_0 Q$ (MHz)	
JF	— 3438,15 (20)	a siehe ¹
JCl	— 2927,87 (11) ^a	b siehe ⁶
JBr	— 2731 (60) ^a	c siehe ⁵
J ₂	— 2231 (20) ^b	
J _{atom}	— 2292,8	c

Tab. 4), so ist tatsächlich der Wert im JF extrem hoch. In Tab. 4 ist außerdem ein Wert für J₂, der aus Messungen⁶ mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie an in Edelgasmatrizen isolierten Teilchen gewonnen wurde, und der Wert für atomares Jod⁵ eingetragen. Das Verhältnis von etwa 1,5 zwischen $e q Q$ (JF)/ $e q Q$ (J) ist verträglich mit einer teilweise ionischen Bindung von J⁺ und F⁻. Eine weitere Analyse sollte hier das elektrische Dipolmoment von JF ermöglichen. Erste Messungen mit unserem Spektrometer deuten auf ein entsprechend großes Dipolmoment gegenüber den Werten der übrigen Moleküle der (VII/VII)-Verbindungen hin. Über die Analyse des Stark-Effekts wird an späterer Stelle zu berichten sein.

¹ ClF: D. A. Gilbert, A. Roberts u. P. A. Griswold, Phys. Rev. **76**, 1723 L [1949].

BrF: D. F. Smith, M. Tidwell u. D. V. P. Williams, Phys. Rev. **77**, 420 L [1950].

BrCl: D. F. Smith, M. Tidwell u. D. V. P. Williams, Phys. Rev. **79**, 1007 L [1950].

JCl: C. H. Townes, F. R. Merrit u. B. D. Wright, Phys. Rev. **73**, 1334 [1948]. — E. Herbst u. W. Steinmetz, J. Chem. Phys. **56**, 5342 [1972].

JBr: T. S. Jaseja, J. Mol. Spectr. **5**, 445 [1960].

² R.-A. Durie, Can. J. Phys. **44**, 337 [1966].

³ C. H. Townes u. B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **17**, 782 [1949].

⁴ H. Meinert, Z. Chemie **7**, 41 [1967]. — M. Schmeisser, P. Sartori u. D. Naumann, Chem. Berichte **103**, 880 [1970].

⁵ C. H. Townes u. A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Comp., New York 1955.

⁶ S. Bukshpan, C. Goldstein u. T. Sonnino, J. Chem. Phys. **49**, 5477 [1968].