

---

## Notizen

---

### Mikrowellenrotationsspektren der Moleküle CsF, CsCl, CsBr und CsI

R. Honerjäger und R. Tischer

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin  
(Z. Naturforsch. **29a**, 819–821 [1974])

*Microwave rotational spectra of CsF, CsCl, CsBr and CsI*

Microwave rotational spectra of the cesium-halides have been measured in the 1 cm-wavelength region and could be extended to relatively high vibrational states. The results were combined with Gordy's mm-wavelengths and yield the 8 Dunham energy coefficients  $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$ ,  $Y_{21}$ ,  $Y_{31}$ ,  $Y_{02}$ ,  $Y_{12}$ ,  $Y_{03}$  and  $Y_{04}$ .

Wir haben Rotationslinien der zweiatomigen Cäsiumhalogenid-Moleküle im Gebiet um 1 cm Wellenlänge bis zu relativ hoch angeregten Schwingungszuständen gemessen. Messungen von Rotationsübergängen dieser Moleküle im mm-Wellen-Gebiet, also bei hochangeregten Rotationszuständen sind von Gordy u. a.<sup>1</sup> durchgeführt worden. Eine Auswertung unserer Meßergebnisse unter Einbeziehung der Werte von Gordy u. a.<sup>1</sup> erlaubt es, die Rotationsterme für einen entsprechend großen Bereich von Rotations- und Schwingungszuständen darzustellen und abgeleitete Molekellkonstanten mit größerer Genauigkeit als bisher zu berechnen.

Das verwendete Mikrowellenspektrometer mit heizbarer Absorptionszelle ist an anderer Stelle<sup>2</sup> beschrieben. Zur Erzeugung eines ausreichenden Dampfdrucks sind Temperaturen um etwa 600 °C erforderlich. Nimmt man für die Moleküle in der Dampfphase eine Boltzmann-Verteilung auf die Schwingungszustände an, so beträgt die Dichte der Teilchen im höchsten gerade noch beobachtbaren Schwingungszustand etwa 1% von derjenigen der Teilchen im Schwingungsgrundzustand. Fast alle Linien wurden mehrfach registriert, und zwar unter möglichst verschiedenen Bedingungen (Temperatur der Absorptionszelle, Mikrowellenstrahlungsleistung). Minimale Werte der beobachteten Linienbreiten  $\Delta\nu$  ( $2\Delta\nu$  = volle Halbwertsbreite) sind: 300 kHz (CsF), 250 kHz (CsCl), 200 kHz (CsBr), 300 kHz (CsI).

Wir benutzen die Darstellung

$$T(v, J) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} Y_{lj}(v + \frac{1}{2})^l [J(J+1)]^j \quad (1)$$

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

für die Terme des schwingenden Rotators.  $v = 0, 1, 2, \dots$  bedeutet die Schwingungs- und  $J = 0, 1, 2, \dots$  die Rotationsquantenzahl. Nach Dunham<sup>3</sup> entwickelt man die potentielle Energie der beiden Kerne nach Potenzen von  $\xi = \frac{r - r_e}{r_e}$  ( $r$  = Kernabstand,  $r_e$  = Kerngleichgewichtsabstand):

$$U(\xi) = A_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots). \quad (2)$$

$A_0$  ist durch die Beziehung

$$A_0 = \omega_e^2 / 4 B_e \quad (3)$$

mit der Schwingungskonstanten  $\omega_e$  und der Rotationskonstanten  $B_e$  verknüpft. Die Molekellkonstanten  $\omega_e$ ,  $B_e/\omega_e$ , die Potentialkoeffizienten  $A_0$ ,  $a_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) und die Anharmonizitätskonstante  $\omega_e x_e$  lassen sich in bekannter Weise (vgl. z. B.<sup>4</sup>) aus den  $Y_{lj}$  berechnen.

Durch Analyse des Rotationsspektrums ( $\Delta v = 0$ ,  $J \rightarrow J+1$ ),

$$r(v, J) = \sum_{j=1}^{\infty} \{ (J+1)^j [(J+2)^j - J^j] \sum_{l=0}^{\infty} Y_{lj}(v + \frac{1}{2})^l \} \quad (4)$$

haben wir die 8 Dunham-Energieparameter  $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$ ,  $Y_{21}$ ,  $Y_{31}$ ,  $Y_{02}$ ,  $Y_{12}$ ,  $Y_{03}$  und  $Y_{04}$  bestimmt. Nur die ersten 6 müssen direkt ermittelt werden;  $Y_{03} = f(Y_{01}, Y_{02}, Y_{11})$  und  $Y_{04} = g(Y_{01}, Y_{02}, Y_{11}, Y_{12})$  können aus den anderen berechnet werden. Wir benutzen ein Iterationsverfahren zur Lösung des Gleichungssystems. Im ersten Schritt werden die sehr kleinen Parameter  $Y_{03}$  und  $Y_{04}$  gleich Null gesetzt und aus der ersten Anpassung mittels obiger Relationen erste Näherungswerte für  $Y_{03}$  und  $Y_{04}$  berechnet. Man braucht höchstens dreimal zu iterieren, um das im Rahmen der Meßgenauigkeit richtige Ergebnis zu finden. – Bei den Molekülen CsCl und CsBr liegen Meßergebnisse für jeweils zwei Isotope vor. In diesem Falle haben wir die Parameter  $Y_{lj}$  mittels der bekannten Massenrelationen ineinander umgerechnet. Nur für  $Y_{01}$  muß man in Anbetracht der erreichten Meßgenauigkeit erwarten, daß Abweichungen von der üblichen Massenrelation auftreten. Deshalb wurde nach diesem Parameter für beide Isotope getrennt ausgewertet.

In Tab. 1 sind sämtliche zur Auswertung benutzten Rotationslinien  $J(v)$  zusammengestellt. Man entnimmt ihr für jede Molekel den jeweils höchsten Schwingungszustand  $v_{\max}$  und Rotationszustand

Moleköl	diese Arbeit *	$J(v)$	Gordy u. a. <sup>1</sup>
$^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$	2(0, 1, ..., 9)	8(0, 1, 2, 3) 9(0, 1, 2) 12(0, 1, 2) 15(0) 16(0, 1, 2)	18(0) 19(0) 20(0, 1) 27(0)
$^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$	5(0, 1, ..., 13)	35(0) 44(0, 1, 2, 3)	53(0, 1, 2) 62(1)
$^{133}\text{Cs}^{37}\text{Cl}$		42(0, 1) 46(1)	59(0, 1)
$^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$	11(0, 1, ..., 17)	53(0, 1) 71(0) 72(0, 1, 2, 4) 73(3)	83(2, 3) 90(0) 91(1)
$^{133}\text{Cs}^{81}\text{Br}$		72(0) 73(0, 1, 3) 83(0)	84(1) 91(0) 92(1)
$^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}$	19(0, 1, ..., 21, 23, 24)	103(0) 110(0, 1, 2) 127(0, 1, 2, 3) 128(1)	134(0) 138(0, 1, 2) 139(3)

Tab. 1. Gemessene Rotationsübergänge ( $J \rightarrow J+1$  im Schwingungszustand  $v$ ), die zur Auswertung nach den Dunham-Parametern  $Y_{lj}$  benutzt wurden.

\* Linienfrequenzen erhältlich auf Anfrage.

Tab. 2. Dunham-Energieparameter  $Y_{lj}$  und -Potentialkoeffizienten  $A_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  sowie die Molekölkonstanten  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  und  $B_e/\omega_e$  für zweiatomige Cäsiumhalogenid-Moleküle. In eckigen Klammern: Werte von Gordy u. a.<sup>1</sup>.

	$^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$	$^{133}\text{Cs}^{35}\text{Cl}$	$^{133}\text{Cs}^{79}\text{Br}$	$^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}$
$Y_{01}$ (MHz)	5527,2643(19) [5527,265(1)]	2161,2485(12) [2161,246(2)]	1081,32897(84) [1081,3331(20)]	708,33033(46) [708,32920(89)]
$Y_{11}$ (MHz)	-35,2443(30) [-35,247(2)]	-10,11969(93) [-10,119(2)]	-3,71777(59) [-3,72052(40)]	-2,04646(21) [-2,04638(57)]
$Y_{21}$ (kHz)	35,37(98) [38(1)]	10,25(18) [11(2)]	3,057(97) [3,234(44)]	1,467(24) [1,482(82)]
$Y_{31}$ (Hz)	532(83)	53(10)	9,7(42)	3,43(76)
$Y_{02}$ (Hz)	-6046,3(16) [-6046(1)]	-979,57(21) [-979,1(4)]	-251,229(60) [-251,775(22)]	-111,362(14) [-111,330(25)]
$Y_{12}$ (Hz)	-9,2(19) [-9(2)]	-1,15(11) [-1,5(2)]	-0,191(26) [-0,006(11)]	-0,0689(51) [-0,074(15)]
$Y_{03}$ ( $10^{-6}$ Hz)	-213,0(12) [-214(2)]	-141,335(71) [-141,3(6)]	-22,043(19) [-22]	-7,5078(39) [-7,51]
$Y_{04}$ ( $10^{-12}$ Hz)	-537(36) · 10 [-54(4) · 10 <sup>2</sup> ]	-182,1(54) [-20(2) · 10]	-12,52(47) [- -- -]	-2,661(52) [- -- -]
$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	352,556(46)	214,165(23)	149,662(18)	119,1776(76)
$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1,615(14)	0,7308(30)	-0,3740(19)	0,2505(7)
$B_e/\omega_e$ ( $10^{-3}$ )	0,522951(68)	0,336616(37)	0,241005(29)	0,198253(13)
$A_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	168542(44)	159058(34)	155248(37)	150285(19)
$a_1$	-3,03220(19)	-3,31834(19)	-3,37765(31)	-3,42882(19)
$a_2$	5,655(49)	7,006(27)	7,347(36)	7,627(20)
$a_3$	-7,32(35)	-10,92(20)	-12,05(26)	-12,97(14)

Für die gesondert ausgeglichenen  $Y_{01}$ -Werte der beiden isotopen Molekülen erhalten wir:

$$Y_{01}(^{133}\text{Cs}^{37}\text{Cl}) = \frac{2068,8129(13)}{[2068,813(2)]} \text{ MHz}, \quad Y_{01}(^{133}\text{Cs}^{81}\text{Br}) = \frac{1064,57659(91)}{[1064,5819(32)]} \text{ MHz}.$$

Tab. 3.  
Korrelationskoeffizienten  
 $r_{(l)j}(l'j') = r_{(l'j')(lj)}$   
der Fehler  $\Delta Y_{lj}$ .

oberhalb der Diagonalen:  $^{133}\text{Cs}^{18}\text{F}$

	(01)	(11)	(21)	(31)	(02)	(12)
(01)	1,00	-0,89	0,79	-0,71	-0,85	0,69
(11)	-0,78	1,00	-0,96	0,90	0,70	-0,78
(21)	0,63	-0,96	1,00	-0,98	-0,55	0,65
(31)	-0,54	0,90	-0,98	1,00	0,45	-0,54
(02)	-0,88	0,63	-0,48	0,39	1,00	-0,82
(12)	0,66	-0,75	0,66	-0,60	-0,81	1,00

unterhalb der Diagonalen:  $^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}$

oberhalb der Diagonalen:  $^{133}\text{Cs}^{35(37)}\text{Cl}$

	35	37						35
79	(01)	(01)	(11)	(21)	(31)	(02)	(12)	(01)
(01)	1,00	0,91	-0,85	0,72	-0,63	-0,84	0,73	37
81								(01)
(01)	0,90	1,00	-0,80	0,69	-0,60	-0,89	0,75	(01)
(11)	-0,81	-0,74	1,00	-0,96	0,90	0,67	-0,79	(11)
(21)	0,66	0,61	-0,95	1,00	-0,98	-0,54	0,71	(21)
(31)	-0,57	-0,53	0,89	-0,98	1,00	0,45	-0,62	(31)
(02)	-0,85	-0,90	0,60	-0,45	0,36	1,00	-0,86	(02)
(12)	0,73	0,73	-0,82	0,70	-0,60	-0,79	1,00	(12)
79	81							
(01)	(01)	(11)	(21)	(31)	(02)	(12)		

unterhalb der Diagonalen:  $^{133}\text{Cs}^{79(81)}\text{Br}$

$J_{\max}$ , bei welchem eine Rotationslinie ( $\Delta v=0$ ,  $J \rightarrow J+1$ ) gemessen worden ist. — Tabelle 2 enthält die Energieparameter  $Y_{lj}$  sowie die aus ihnen abgeleiteten Molekelkonstanten  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B_e/\omega_e$ ,  $A_0$  und die ersten drei Dunham-Potentialkoeffizienten  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ . Als Fehler sind die Standardabweichungen eingetragen. Die  $Y_{lj}$ -Werte von Gordy u. a.<sup>1</sup> sind zum Vergleich angegeben. Wir konnten die Fehler der Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten verkleinern und  $Y_{31}$  zusätzlich bestimmen. — Mit Hilfe der angegebenen Dunham-Parameter  $Y_{lj}$  kann man die Frequenz  $v(v, J)$  einer jeden gewünschten Rotationslinie nach Gl. (4) berechnen. Bei der Berechnung des Fehlers ist zu beachten, daß die Fehler  $\Delta Y_{lj}$  der  $Y_{lj}$ -Werte zum Teil

stark miteinander korreliert sind. Für den Fehler  $\Delta v$  der berechneten Frequenz  $v=F(Y_{lj})$  gilt dann

$$(\Delta v)^2 = \sum_{(j)} \sum_{(l'j')} \frac{\partial F}{\partial Y_{lj}} \cdot \frac{\partial F}{\partial Y_{l'j'}} \cdot \Delta Y_{lj} \cdot \Delta Y_{l'j'} \cdot r_{(lj)(l'j')} . \quad (5)$$

Die Korrelationsmatrizen  $r_{(lj)(l'j')} = r_{(l'j')(lj)}$  sind in Tab. 3 verzeichnet. Linienfrequenzen  $v(v, J)$  mit relativ kleinen Frequenzunsicherheiten  $\Delta v(v, J)$  können damit zumindest für die Quantenzahlbereiche  $0 \leq v \leq v_{\max}$  und  $0 \leq J \leq J_{\max}$  berechnet werden (vgl. Tab. 1).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Hilfe.

<sup>1</sup> CsF: S. E. Veazey u. W. Gordy, Phys. Rev. **138**, A 1303 [1965]; CsCl: P. L. Clouser u. W. Gordy, Phys. Rev. **134**, A 863 [1964]; CsBr u. CsI: J. R. Rusk u. W. Gordy, Phys. Rev. **127**, 817 [1962].

<sup>2</sup> R. Honerjäger u. R. Tischer, Z. Naturforsch. **28a**, 458 [1973].

<sup>3</sup> J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].

<sup>4</sup> W. Gordy u. R. L. Cook, Microwave Molecular Spectra, John Wiley and Sons, New York 1970.