

Notizen

Mikrowellenrotationsspektren der Molekeln CsF, CsCl, CsBr und CsI

R. Honerjäger und R. Tischer

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **29 a**, 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-Molekeln im Gebiet um 1 cm Wellenlänge bis zu relativ hoch angeregten Schwingungszuständen gemessen. Messungen von Rotationsübergängen dieser Molekeln im mm-Wellen-Gebiet, also bei hochangeregten Rotationszuständen sind von Gordy u. a.¹ durchgeführt worden. Eine Auswertung unserer Meßergebnisse unter Einbeziehung der Werte von Gordy u. a.¹ erlaubt es, die Rotations-terme für einen entsprechend großen Bereich von Rotations- und Schwingungszuständen darzustellen und abgeleitete Molekelkonstanten mit größerer Genauigkeit als bisher zu berechnen.

Das verwendete Mikrowellenspektrometer mit heizbarer Absorptionszelle ist an anderer Stelle² beschrieben. Zur Erzeugung eines ausreichenden Dampfdrucks sind Temperaturen um etwa 600 °C erforderlich. Nimmt man für die Molekeln 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

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

für die Terme des schwingenden Rotators. $v = 0, 1, 2, \dots$ bedeutet die Schwingungs- und $J = 0, 1, 2, \dots$ die Rotationsquantenzahl. Nach Dunham³ 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 ω_e und der Rotationskonstanten B_e verknüpft. Die Molekelkonstanten ω_e , B_e/ω_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.⁴) aus den Y_{lj} berechnen.

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

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

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 Molekeln 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

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

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 Molekelkonstanten $\omega_e, \omega_e x_e$ und B_e/ω_e für zweiatomige Cäsiumhalogenid-Molekeln. In eckigen Klammern: Werte von Gordy u. a. ¹.

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

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

Tab. 3.
Korrelationskoeffizienten
 $r_{(lj)(l'j')} = r_{(l'j')(lj)}$
der Fehler ΔY_{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 (01)	37 (01)	(11)	(21)	(31)	(02)	(12)	
79 (01)	1,00	0,91	-0,85	0,72	-0,63	-0,84	0,73	35 (01)
81 (01)	0,90	1,00	-0,80	0,69	-0,60	-0,89	0,75	37 (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 (01)	81 (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 ω_e , $\omega_e x_e$, B_e/ω_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.¹ 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 $\nu(v, J)$ einer jeden gewünschten Rotationslinie nach Gl. (4) berechnen. Bei der Berechnung des Fehlers ist zu beachten, daß die Fehler ΔY_{lj} der Y_{lj} -Werte zum Teil

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

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

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

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Hilfe.

¹ 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].

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

³ J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].

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