

Magnetische Konstanten der Moleküle CuF und GaF

R. Honerjäger und R. Tischer

Institut für Molekülpysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1919–1921 [1974]; eingegangen am 5. November 1974)

Magnetic Constants of the CuF and GaF Molecule

The Zeeman effect in the microwave rotational spectrum of $^{63}\text{Cu}^{19}\text{F}$ and $^{69}\text{Ga}^{19}\text{F}$ has been measured in the ground vibrational state $v=0$ in order to determine the g_J -factor and the molecular magnetic susceptibility anisotropy ξ_T :
 $^{63}\text{Cu}^{19}\text{F}$: $g_J = -0.0628(2)$; $\xi_T/h = 540(60) \text{ Hz}/(\text{kG})^2$;
 $^{69}\text{Ga}^{19}\text{F}$: $g_J = -0.06012(12)$; $\xi_T/h = 521(17) \text{ Hz}/(\text{kG})^2$.

The molecular quadrupole moment and its electronic part are derived from the values of g_J , ξ_T , and the rotational constant B_0 . — The hyperfine structure of the Zeeman lines enabled a more or less rough determination of the magnetic shielding anisotropy of the nuclei ^{63}Cu and ^{69}Ga respectively:

$$\begin{aligned}\sigma_T(^{63}\text{Cu}) &= -1760(830) \cdot 10^{-6}, \\ \sigma_T(^{69}\text{Ga}) &= -386(165) \cdot 10^{-6}.\end{aligned}$$

Kupfermonofluorid ist mit den Alkalihalogeniden (I a – VII a) isovalenzelektronisch und die bislang einzige magnetisch vermessene Molekel aus der Gruppe der Ib – VII a-Verbindungen. Mit der Messung am Galliummonofluorid ergänzen wir die Tabelle der molekularen magnetischen Konstanten der III a-Fluoride (AlF^1 und $\text{TiF}^{2,3}$).

Die Messungen wurden mit dem in ³ und ergänzend in ¹ beschriebenen Mikrowellenspektrometer durchgeführt. Absorptionszelle und Substanzbehälter bestanden aus Tantalblech. CuF- und GaF-Dampf wurden in bekannter Weise (vgl. ⁴ bzw. ⁵) erzeugt durch Erhitzen von CuF_2 bzw. eines Gemisches von Ga-Metall und AlF_3 -Pulver. Die schmalsten beobachteten Einzellinien waren $\Delta\nu = 150 \text{ kHz}$ (CuF) und 175 kHz (GaF) breit ($2\Delta\nu$ = volle Halbwertsbreite). Das Magnetfeld wurde von 5 bis 44 kG variiert. — In beiden Fällen wurde beim jeweils häufigsten Isotop [$^{63}\text{Cu}^{19}\text{F}$ (69,1%) und $^{69}\text{Ga}^{19}\text{F}$ (60,4%)] die Zeeman-Aufspaltung der Rotationslinie $J=0 \rightarrow 1$ der Moleküle im Schwingungsgrundzustand ($v=0$) ausgewertet. Unser Spektrometer löst die geringe vom ^{19}F -Kern ($I=1/2$) herrührende (allein magnetische) Hyperfeinstruktur (Hfs.) nicht auf. Beobachtbare Hfs. wird ausschließlich von den Kernen ^{63}Cu und ^{69}Ga verursacht, welche beide den Spin $I=3/2$ besitzen.

Zur Auswertung des gemessenen Spektrums nach den magnetischen Molekelkonstanten verwenden wir den in der Arbeit ¹ (AlF -Molekel) zitierten Hamilton-Operator. Er enthält die 3 „feldfreien Konstanten“ ν_0 (Frequenz des Rotationsüberganges ohne Hfs.

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

im Zustand $v=0$), eqQ (Kernquadrupol-Kopplungskonstante) und c_I (Kernspin-Rotations-Wechselwirkungskonstante) sowie die 4 das Verhalten der Molekel im Magnetfeld bestimmenden Konstanten g_J (molekularer g -Faktor), ξ_T (Anisotropie der Molekelmagnetsierbarkeit), $g_I(1-\sigma_S)$ (g_I = Kern- g -Faktor, σ_S = skalarer Anteil der magnetischen Kernabschirmung) und σ_T (Anisotropie der magnetischen Kernabschirmung). Alle den Kern betreffenden Größen beziehen sich auf den ^{63}Cu - bzw. ^{69}Ga -Kern.

CuF: Das reine Mikrowellenrotationsspektrum der CuF-Molekel ist von Hoeft u. a. ⁴ gemessen und analysiert worden. Bei der Auswertung haben wir die Werte für ν_0 , eqQ und c_I aus der Arbeit ⁴ einzogen. Sie haben wegen ihres kleinen Fehlers ein so hohes statistisches Gewicht, daß die Ausgleichsrechnung mit unseren Meßwerten (im Magnetfeld) sie praktisch unverändert läßt. Auch für den g_I -Faktor des ^{63}Cu -Kernes einschließlich der „chemischen Verschiebung“ σ_S benutzen wir einen Literaturwert aus ⁶. Die von uns gemessenen Linienfrequenzen hängen dann nur noch von den 3 molekularen Konstanten g_J , ξ_T und σ_T ab und werden (wie in der Arbeit ¹) durch Anpaßrechnung erhalten.

GaF: Wegen der im Vergleich zur CuF-Molekel erheblich größeren Kernquadrupol-Kopplungskonstanten des ^{69}Ga -Kernes in der GaF-Molekel liegt im gesamten hier verfügbaren Magnetfeldbereich ein „Zeeman-Effekt im schwachen Feld“ vor. Die Energieterme hängen in diesem Falle in erster Ordnung von einem g_F -Faktor ab ⁷:

$$g_F = g_I(1-\sigma_S) \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)} + g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}. \quad (1)$$

F bedeutet die Quantenzahl zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$. Im vorliegenden Falle ist $g_J \ll g_I$, und man schätzt ab, daß sich g_J aus einem gemessenen g_F -Faktor im günstigsten Falle nur mit einem rund 30-mal größeren relativen Fehler bestimmen läßt als g_I . Unter den vielen im Magnetfeld beobachtbaren Linien gibt es jedoch genau zwei, die nicht von einem g_F -Faktor abhängen, sondern bei jeder Feldstärke (vgl. ⁸) von

$$g_{\text{eff}} = g_J - \frac{2}{3} I g_I \sigma_T. \quad (2)$$

Die Frequenzen ν dieses Linienpaars [$m_F = +I \rightarrow + (I+1)$ und $m_F = -I \rightarrow - (I+1)$] im Magnetfeld H sind

$$\nu = \nu_1 \mp g_{\text{eff}} (\mu_n/h) H - \frac{1}{3} (\xi_T/h) H^2. \quad (3)$$

(ν_1 ist die Frequenz des feldfreien Hfs.-Überganges $J=0 \rightarrow 1$, $F=I \rightarrow I+1$). Wegen $\frac{2}{3} I g_I \sigma_T \ll g_J$ bestimmt man den g_J -Faktor aus diesem Linienpaar

mit fast der gleichen Genauigkeit, mit der g_{eff} gemessen werden kann. — Die relativ große Kernquadrupol-Kopplungskonstante eqQ hat des weiteren zur Folge, daß auch Matrixelemente des Hamilton-Operators mit $\Delta J = \pm 2$ berücksichtigt werden müssen. Matrixelemente dieser Art röhren her von denjenigen Termen im Hamilton-Operator, welche die Wechselwirkungskonstanten eqQ , ξ_T und σ_T enthalten. Wir haben den Einfluß dieser Matrixelemente auf die Linienfrequenzen untersucht und finden, daß (im Falle der $^{69}\text{Ga}^{19}\text{F}$ -Moleköl) nur die mit eqQ verbundenen ($\Delta J = 2$)-Matrixelemente merklich zu den Linienlagen beitragen. — Bei der Ausgleichsrechnung haben wir die Linienfrequenzen der drei Hfs.-Komponenten des feldfreien Übergangs $J = 0 \rightarrow 1$ aus der Arbeit⁵ verwertet. Für die Konstante $g_I(1 - \sigma_S)$ wurde der Literaturwert aus⁶ benutzt, so daß die Linienfrequenzen von den 6 freien Parametern v_0 , eqQ , c_I , g_J (bzw. g_{eff}), ξ_T und $g_I \sigma_T$ abhängen.

In der Tab. 1 sind unsere Meßergebnisse und die in die Ausgleichsrechnung einbezogenen Werte anderer Autoren zusammengestellt. Die in Einheiten der letzten Dezimalen angegebenen Fehler unserer Meßwerte sind die Standardabweichungen. Die Tabelle enthält ebenfalls das aus g_J und ξ_T berechenbare,

Tab. 1. Konstanten der Moleküle $^{63}\text{Cu}^{19}\text{F}$ und $^{69}\text{Ga}^{19}\text{F}$ für den Schwingungsgrundzustand $v=0$ (g_J und g_{eff} sind relativ zum Kernmagneton definiert).

	$^{63}\text{Cu}^{19}\text{F}$	$^{69}\text{Ga}^{19}\text{F}$
$v_0 (J=0 \rightarrow 1)$ [MHz]	22651,7285 (125) ^b	21470,2807 (38) ^a 21470,271 (9) ^c
eqQ [MHz]	21,953 (66) ^b	-106,485 (20) ^a -106,532 (50) ^c
c_I [kHz]	36,1 (74) ^b	15,3 (18) ^a 16,4 (55) ^c
g_J	-0,0628 (2)	-0,06012 (12)
g_{eff}	-	-0,05981 (12)
ξ_T/h [Hz/(kG) ²]	540 (60)	521 (17)
Θ/e [Å ²]	-1,26 (17)	-1,34 (5)
$\Theta^{\text{el}}(-e)$ [Å ²]	21,96 (17)	23,40 (5)
$g_I(1 - \sigma_S)$	1,4806 ^c	1,3405 ^d
$\sigma_T [10^{-6}]$	-1760 (830) ^a -660 ^f	-386 (165) ^a -348 (40) ^f

^a Diese Arbeit.

^b Berechnet aus den Frequenzen der drei Hyperfeinstrukturkomponenten $\Delta F = 0, \pm 1$ des Übergangs $J = 0 \rightarrow 1$ aus der Arbeit Hoeft und Mitarbeiter⁴.

^c Hoeft und Mitarbeiter⁵.

^d Fuller und Cohen⁶.

^e Wert aus der Kernresonanztabelle von Fuller und Cohen⁶.

^f Aus der Interrelation Gl. (4), vgl. Text!

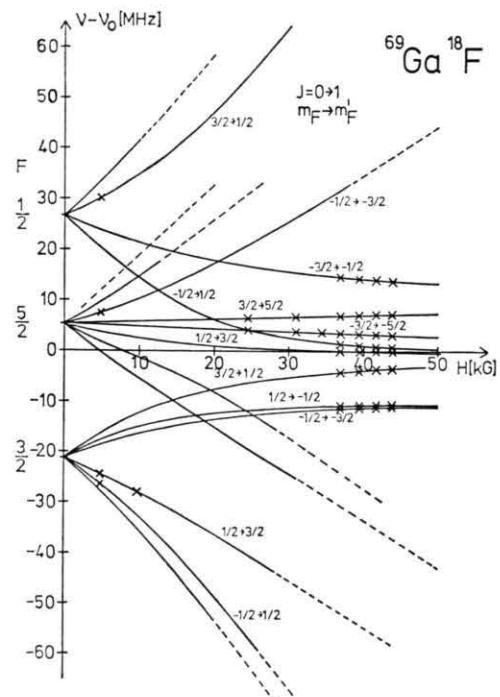
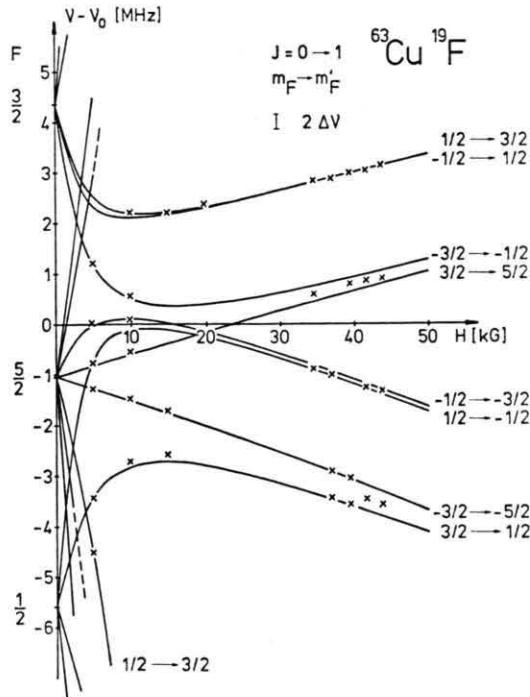


Abb. 1 a. ($^{63}\text{Cu}^{19}\text{F}$) und 1 b. ($^{69}\text{Ga}^{19}\text{F}$). Verlauf der Linienfrequenzen $v (J=0 \rightarrow 1; \Delta m_F = \pm 1)$ relativ zur Rotationslinie v_0 des Rotators ohne Hyperfeinstruktur in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Meßpunkte sind durch Kreuze markiert. $2 \Delta r$ ist die volle Halbwertsbreite der Linien (soweit Einzellinien gemessen werden konnten).

auf den Massenschwerpunkt bezogene Quadrupolmoment Θ der elektrischen Ladungsverteilung und seinen elektronischen Anteil Θ^{el} . – Sowohl bei der CuF- als auch bei der GaF-Moleköl lässt sich die Anisotropie σ_T der magnetischen Kernabschirmung nur mit geringer Genauigkeit bestimmen, doch stimmt unser Meßwert der Größenordnung nach mit dem aus der Interrelation [vgl. Gl. (6) in ¹]

$$\sigma_T = - \frac{a}{6} \frac{M_p}{m_e g_I B} c_I \quad (a = \begin{cases} 1 & \text{für CuF} \\ 1,07 & \text{für GaF} \end{cases}) \quad (4)$$

abgeschätzten überein. Es bedeuten M_p die Protonen-, m_e die Elektronenmasse und B die Rotationskonstante der Moleköl.

¹ R. Honerjäger u. R. Tischer, Z. Naturforsch. **29a**, 342 [1974].

² W. Drechsler u. G. Gräff, Z. Physik **163**, 165 [1961].

³ R. Honerjäger u. R. Tischer, Z. Naturforsch. **28a**, 458 [1973].

⁴ J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Naturforsch. **25a**, 35 [1970].

In Abb. 1 a (⁶³Cu¹⁹F) und 1 b (⁶⁹Ga¹⁹F) sind die mit den Molekölkonstanten der Tab. 1 berechneten Linienfrequenzen relativ zur Frequenz ν_0 des Rotators ohne Hfs. in Abhängigkeit vom Magnetfeld aufgetragen. Zum Vergleich sind die Meßpunkte durch Kreuze markiert. Die Kurven sind nur in demjenigen Feldbereich ausgezogen gezeichnet, in welchem die Linienintensität größer ist als 0,8% der Intensität des (hypothetischen) reinen Rotationsübergangs ν_0 (vgl. das entsprechende Verhältnis bei der isotopenreinen AlF-Moleköl in der Arbeit ¹).

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

⁵ J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Naturforsch. **25a**, 1029 [1970].

⁶ G. H. Fuller u. V. W. Cohen, Nucl. Data Tables **A 5**, 433 [1969].

⁷ W. Gordy u. R. L. Cook, Microwave Molecular Spectra, Interscience Publishers, New York 1970, S. 379.

⁸ J. J. Ewing, H. L. Tigelaar u. W. H. Flygare, J. Chem. Phys. **56**, 1957 [1972].