

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- und Schwingungszustände 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

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

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 Dunham³ entwickelt man die potentielle Energie der beiden Kerne nach Potenzen von $\xi = \frac{r-r_e}{r_e}$ (r = Kernabstand, r_e = Kerneleichgewichtsabstand):

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

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



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.

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.