

Hyperfeinstruktur des RbJ

E. Tiemann und J. Hoeft

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 31a, 236–238 [1976]; eingegangen am 30. Januar 1976)

Hyperfine Structure of RbI

The quadrupole hyperfine structure of $^{85}\text{Rb}^{127}\text{I}$ in the ground vibrational state was measured on the rotational transition $J=3 \rightarrow 4$ at 7.9 GHz. From the observed spectra the following quadrupole coupling constants were derived: $^{85}\text{Rb} : e q_0 Q = -40.40(30)$ MHz; $^{127}\text{I} : e q_0 Q = -59.89(30)$ MHz.

In der Gruppe der Rubidiumhalogenide ist mit der Methode der elektrischen Molekülstrahlresonanz die Hyperfeinstruktur (HFS) von Rotationszuständen des RbF und RbCl beobachtet worden. Als ein Ergebnis dieser Messungen enthält Tab. 1 die Qua-

Tab. 1. Quadrupolkopplungskonstanten von Rubidiumhalogeniden und Alkalihalogeniden im Schwingungsgrundzustand $v=0$.

Molekül	$^{85}\text{Rb} : e q_0 Q$ (MHz)	Molekül	$^{127}\text{I} : e q_0 Q$ (MHz)
Rb ^{19}F	-70,3405 (4) ^a	^6LiJ	-198,780 (5) ^c
Rb ^{35}Cl	-52,675 (5) ^b	^{23}NaJ	-262,1407 (10) ^d
Rb ^{79}Br	—	^{39}KJ	- 86,79 (10) ^e
Rb ^{127}J	—	^{85}RbJ	—
		^{133}CsJ	- 15,33 (15) ^f

^a P. A. Bonczyk u. V. W. Hughes, Phys. Rev. 161, 15 [1967].
^b J. W. Trischka u. R. Braunstein, Phys. Rev. 96, 968 [1954].

^c F. Breivogel jr., A. J. Hebert u. K. Street jr., J. Chem. Phys. 42, 1555 [1965].

^d C. E. Miller u. J. C. Zorn, J. Chem. Phys. 50, 3748 [1969].

^e E. Tiemann, H. El Ali, J. Hoeft u. T. Törring, Z. Naturforsch. 28a, 1058 [1973].

^f J. Hoeft, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Naturforsch. 27a, 1017 [1972].

drupolkopplungskonstanten $e q_0 Q$ des ^{85}Rb -Kerns dieser Moleküle im Schwingungsgrundzustand. Mit der gleichen Methode wurden die Alkalijodide LiJ und NaJ untersucht. Die Analyse der Spektren ergab unter anderem die in Tab. 1 aufgeführten $e q_0 Q$ -Werte des ^{127}I -Kerns. Die Werte für KJ und CsJ in Tab. 1 sind Ergebnisse eigener früherer Messungen mit der Methode der Mikrowellenspektroskopie.

Die systematischen Untersuchungen in der Gruppe der Alkalihalogenide wurden mit Messun-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Hoeft, Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin, Boltzmannstraße 20, D-1000 Berlin 33.

gen der HFS von Rotationsübergängen des RbJ fortgesetzt. Ziel solcher systematischen Untersuchungen ist ein möglichst vollständiger Überblick über die Variation der molekularen Parameter innerhalb der Gruppe der Alkalihalogenide, um Molekülstrukturen und chemische Bindung eingehender diskutieren zu können. Bekanntlich konnten Molekülparameter der Alkalihalogenide im elektronischen Grundzustand, wie elektrisches Dipolmoment und niedrigste Potentialkonstanten, mit dem Ionenmodell von Rittner¹ interpretiert werden. Die Quadrupolkopplungskonstanten lassen sich jedoch mit diesem Modell nicht deuten. Unsere HFS-Messungen an Rotationsübergängen sollen dazu beitragen, neue Modellansätze zu finden.

Anhand von Tab. 1 läßt sich die zu erwartende Größe der Kopplungskonstanten des ^{85}Rb und ^{127}I in RbJ abschätzen. Danach ist ein Rb-Wert von etwa -40 MHz zu erwarten. Für den Jodkern muß mit einem Wert von gleicher Größenordnung und gleichem Vorzeichen gerechnet werden. In diesem Falle wird die Vorhersage wegen der sehr starken Variation der Jodkonstante von Molekül zu Molekül ungenauer als bei der Rubidiumkonstante.

Ältere Messungen von Honig et al.² an Rotationsübergängen des RbJ im Frequenzbereich zwischen 21 und 26 GHz ergaben keine meßbaren HFS-Aufspaltungen. Das Gleiche gilt für die Beobachtung im Bereich der mm-Wellen bei Frequenzen zwischen 150 und 200 GHz durch Rusk und Gordy³. Bei Quadrupolkopplungskonstanten der geschätzten Größe und für Alkalihalogenide typischen Linienbreiten von 400 kHz erreicht man eine hinreichende Auflösung einer doppelten HFS nur bei den niedrigsten Rotationsübergängen.

Unsere Untersuchung am Rotationsübergang $J=3 \rightarrow 4$ bei 7,9 GHz beschränkte sich auf die Messung der HFS-Übergänge des $^{85}\text{Rb}^{127}\text{J}$ im Schwingungs-



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.

grundzustand. Diese Isotopenkombination ($^{72}\%$) hat im Vergleich zu $^{87}\text{Rb}^{127}\text{J}$ (28%) die größere relative Häufigkeit und zeigt wegen des doppelt so großen Quadrupolmoments des ^{85}Rb -Kerns gegenüber ^{87}Rb eine entsprechend größere HFS-Aufspaltung. Im übrigen läßt sich die Quadrupolkopplungskonstante des Rubidiums in ^{87}RbJ aus der am ^{85}RbJ gemessenen Konstanten über das aus Atomstrahlungsmessungen sehr genau bekannte Verhältnis der Kernquadrupolmomente der beiden Rubidiumisotope berechnen. Auf Messungen an angeregten Schwingungszuständen wurde verzichtet, zumal die charakteristischen Abhängigkeiten der $e q Q$ -Werte vom Schwingungszustand aus Messungen an mehreren anderen Alkalihalogeniden bekannt sind.

Die Messungen wurden mit einem konventionellen 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometer durchgeführt. Als Absorptionszelle diente die Anordnung III (Geteilter Wellenleiter von rechteckigem Querschnitt), die in ⁴ näher beschrieben wurde. Das Spektrum wurde bei Temperaturen um 510°C beobachtet. Durch diese im Vergleich zu früheren Arbeiten anderer Autoren niedrige Temperatur (660°C ²; 690°C ³) wurden an vollständig aufgelösten Linien volle Halbwertsbreiten von 300 kHz erreicht. Die Substanz wurde in der Absorptionszelle vor Beginn der Messungen bei Temperaturen von etwa 400°C mindestens 24 Stunden entgast, um sie weitgehend von Wasser und anderen Fremdgasen zu befreien. Diese Maßnahme war eine notwendige Voraussetzung für die erzielte Linienbreite. Die Linien wurden wegen ihrer bei der genannten Arbeitstemperatur geringen Intensität mit einem „Signal-Mittler“ registriert. Dabei ergaben sich für besonders schwache Linien Integrationszeiten von bis zu 43 Minuten bei einem beobachteten Frequenzintervall von 4 MHz.

Die für die Deutung der HFS von Rotationsübergängen zweiatomiger Moleküle, deren Kerne beide ein Quadrupolmoment haben, notwendige Theorie der Kopplung dreier Drehimpulse ist in ⁵ zusammengestellt. Der Drehimpuls des Kerngerüsts \mathbf{J} koppelt mit den beiden Kernspins \mathbf{I}_1 und \mathbf{I}_2 zu einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} . Im Falle sehr unterschiedlicher Kopplungskonstanten kann die Kopplung so dargestellt werden, daß \mathbf{J} zunächst mit einem Kernspin \mathbf{I}_1 zu einem resultierenden Drehimpuls \mathbf{F}_1 koppelt, an den der Spin \mathbf{I}_2 des zweiten Kerns mit der kleineren Kopplungskonstante zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} gekoppelt wird. Im Falle RbJ mußte das

mutmaßliche Spektrum als intermediärer Kopplungsfall gerechnet werden, da entsprechend der obigen Abschätzung nach Tab. 1 nahezu gleich große Kopplungskonstanten für beide Kerne zu erwarten waren. Wie in ⁵ erläutert, verwenden wir bei der Beschreibung intermediärer Kopplungsfälle statt der nicht mehr definierbaren Quantenzahl F_1 einen Zählparameter X , der zusammen mit den Quantenzahlen J und F ein HFS-Niveau eines Rotationszustandes J eindeutig klassifiziert. X zählt die Energieniveaus zu einem festen F , beginnend mit $X=1$ bei dem Niveau niedrigster Energie. Mit dem in ⁵ erwähnten Rechenprogramm wurden die Frequenzen und relativen Intensitäten der HFS-Übergänge berechnet. Die relativen Intensitäten sind so normiert, daß die Summe über alle HFS-Übergänge der Isotopenkombination $^{85}\text{Rb}^{127}\text{J}$ im Schwingungsgrundzustand 100% ergibt.

In der Darstellung der Tab. 2 wurden alle Linien, die relative Intensitäten von weniger als 0,2% aufwiesen, weggelassen. Mit den nach Tab. 1 abgeschätzten HFS-Kopplungskonstanten wurde ein Spektrum vorausgerechnet. Mit diesem konnte eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Spektrallinien zu HFS-Übergängen gefunden werden. Die gemessenen Linien setzten sich in den meisten Fällen aus mehreren unaufgelösten HFS-Komponenten zusammen. Daher wurden für die Anpassung die gemessenen Linienschwerpunkte auf eine unaufgelöste HFS-Komponente mit Hilfe eines Liniensummenprogramms zurückgerechnet. Als Linienform wurde wegen der überwiegenden Stoßverbreiterung der Linien ein Lorentz-Profil mit 300 kHz voller Halbwertsbreite angenommen. Diese Linienbreite entspricht der im Experiment bei vollständig aufgelösten Linien beobachteten Linienbreite. In Tab. 2 sind neben den an das gemessene Spektrum angepaßten Linienfrequenzen ν_{ger} die gemessenen Frequenzen ν_{gem} der beobachteten Linienschwerpunkte aufgeführt. Die Standardabweichung der Anpaßrechnung von beobachtetem Linienschwerpunkt zu gerechnetem beträgt 26 kHz. Dies ist verträglich mit einem primären Meßfehler von 30 kHz. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Anpassung an die Kopplungsparameter $e q_0 Q$ der beiden Kerne und die Rotationskonstante ($B_0 + 32 Y_{02}$). Dieser letzte Wert ist berechenbar aus den von Rusk und Gordy ³ bestimmten Molekülparametern Y_{lk} . Zur Konsistenzprüfung ist das Ergebnis dieser Rechnung in Tab. 3 aufgeführt. Die Übereinstimmung ist gut.

Tab. 2. Gerechnete Frequenzen und relative Intensitäten der Hyperfeinstrukturlinien des Rotationsüberganges $J=3 \rightarrow 4$ des $^{85}\text{Rb}^{127}\text{J}$ im Schwingungsgrundzustand im Vergleich zu den gemessenen Linienschwerpunkten.

$F \rightarrow F'$	$X \rightarrow X'$	I [%]	ν_{ber} [MHz]	ν_{gem} [MHz]	$F \rightarrow F'$	$X \rightarrow X'$	I [%]	ν_{ber} [MHz]	ν_{gem} [MHz]
8 \rightarrow 8	1 \rightarrow 1	0,78	7849,358	7849,365 (30)	4 \rightarrow 4	3 \rightarrow 4	0,94	7864,194	7864,167 (30)
2 \rightarrow 3	5 \rightarrow 5	0,27	7854,685	7854,797 (50)	6 \rightarrow 6	2 \rightarrow 3	0,45	7864,984	7865,016 (30)
7 \rightarrow 7	2 \rightarrow 2	0,47	7854,829		5 \rightarrow 5	4 \rightarrow 5	0,51	7864,991	
5 \rightarrow 5	3 \rightarrow 3	0,24	7855,892		3 \rightarrow 3	3 \rightarrow 4	0,44	7865,022	
3 \rightarrow 4	4 \rightarrow 4	0,85	7855,958	7856,010 (50)	5 \rightarrow 5	2 \rightarrow 3	0,98	7865,287	7865,708 (50)
4 \rightarrow 4	5 \rightarrow 4	0,31	7855,966		3 \rightarrow 2	3 \rightarrow 3	0,26	7865,501	
3 \rightarrow 3	6 \rightarrow 5	0,30	7856,158		4 \rightarrow 4	4 \rightarrow 5	0,33	7865,626	
6 \rightarrow 6	2 \rightarrow 2	0,48	7856,253	7857,354 (30)	4 \rightarrow 4	1 \rightarrow 2	0,53	7865,639	7866,520 (30)
7 \rightarrow 7	1 \rightarrow 1	1,19	7857,334		4 \rightarrow 4	2 \rightarrow 3	0,67	7865,815	
3 \rightarrow 2	2 \rightarrow 1	0,33	7857,375		3 \rightarrow 2	4 \rightarrow 4	0,67	7865,898	
3 \rightarrow 3	3 \rightarrow 2	0,34	7857,696	7857,792 (30)	4 \rightarrow 5	1 \rightarrow 3	0,22	7866,490	7870,135 (50)
4 \rightarrow 5	3 \rightarrow 3	1,64	7857,770		3 \rightarrow 3	2 \rightarrow 3	0,36	7866,510	
4 \rightarrow 4	2 \rightarrow 1	0,38	7857,778		5 \rightarrow 5	3 \rightarrow 4	0,62	7866,542	
3 \rightarrow 3	4 \rightarrow 4	0,30	7857,850	7859,365 (50)	4 \rightarrow 4	5 \rightarrow 6	0,41	7866,838	7871,727 (50)
3 \rightarrow 4	3 \rightarrow 3	1,30	7859,345		4 \rightarrow 3	3 \rightarrow 5	0,32	7870,125	
2 \rightarrow 2	3 \rightarrow 2	0,57	7859,563		5 \rightarrow 4	2 \rightarrow 4	0,23	7871,711	
2 \rightarrow 3	4 \rightarrow 4	0,71	7859,666	7860,606 (30)					
5 \rightarrow 5	2 \rightarrow 1	0,48	7859,751						
5 \rightarrow 6	2 \rightarrow 1	2,30	7859,942						
2 \rightarrow 2	4 \rightarrow 3	0,75	7860,145	7861,098 (30)					
4 \rightarrow 5	5 \rightarrow 4	2,45	7860,192						
5 \rightarrow 6	3 \rightarrow 3	3,29	7860,496						
1 \rightarrow 1	3 \rightarrow 2	0,57	7860,551	7861,639 (30)					
4 \rightarrow 5	2 \rightarrow 2	2,20	7860,645						
3 \rightarrow 4	2 \rightarrow 2	1,78	7860,655						
2 \rightarrow 3	2 \rightarrow 2	1,29	7860,896	7861,971 (40)					
4 \rightarrow 5	1 \rightarrow 1	2,68	7860,953						
1 \rightarrow 2	2 \rightarrow 2	0,70	7861,017						
1 \rightarrow 1	2 \rightarrow 1	0,44	7861,017	7862,997 (30)					
3 \rightarrow 4	6 \rightarrow 6	2,23	7861,099						
4 \rightarrow 5	4 \rightarrow 5	2,64	7861,107						
3 \rightarrow 4	1 \rightarrow 1	2,33	7861,125	7862,997 (30)					
5 \rightarrow 6	4 \rightarrow 4	3,46	7861,136						
0 \rightarrow 1	1 \rightarrow 1	0,39	7861,161						
2 \rightarrow 3	3 \rightarrow 3	1,08	7861,175	7862,997 (30)					
2 \rightarrow 3	1 \rightarrow 1	1,78	7861,327						
6 \rightarrow 7	3 \rightarrow 3	4,35	7861,355						
1 \rightarrow 0	3 \rightarrow 1	0,30	7861,557	7862,997 (30)					
3 \rightarrow 4	5 \rightarrow 5	2,39	7861,599						
7 \rightarrow 8	2 \rightarrow 2	5,21	7861,625						
1 \rightarrow 2	1 \rightarrow 1	1,15	7861,631	7862,997 (30)					
2 \rightarrow 1	4 \rightarrow 2	0,25	7861,657						
5 \rightarrow 6	1 \rightarrow 2	3,20	7861,696						
6 \rightarrow 7	2 \rightarrow 2	4,03	7861,720	7862,997 (30)					
6 \rightarrow 6	1 \rightarrow 1	1,46	7861,800						
3 \rightarrow 3	4 \rightarrow 5	0,78	7861,888						
8 \rightarrow 9	1 \rightarrow 1	5,86	7862,021	7862,997 (30)					
6 \rightarrow 7	1 \rightarrow 1	3,34	7862,044						
6 \rightarrow 6	3 \rightarrow 4	0,43	7862,834						
7 \rightarrow 8	1 \rightarrow 1	4,45	7863,024	7862,997 (30)					
5 \rightarrow 5	1 \rightarrow 2	0,85	7863,292						

Tab. 3. Molekülkonstanten des $^{85}\text{Rb}^{127}\text{J}$ (a siehe Ref. ³).

$^{85}\text{Rb} : e q_0 Q$	-40,40 (30) MHz
$^{127}\text{J} : e q_0 Q$	-59,89 (30) MHz
$B_0 + 32 Y_{02}$	982,6574 (15) MHz
	982,6596 (25) MHz ^a

Nach Tab. 1 ordnet sich der $e q_0 Q$ -Wert des Jods im RbJ gut in die Systematik der Alkalijodide ein. Entsprechendes gilt auch für den $e q_0 Q$ -Wert des ^{85}Rb . In der Reihe der Rubidiumhalogenide zeigt sich wie bei entsprechenden Alkalihalogenidreihen, daß eine Darstellung der Metallkopplungskonstanten über den Kernabständen einen linearen Zusammenhang ergibt. Dieser Sachverhalt ist eine Bestätigung für die richtige Zuordnung der gemessenen Kopplungskonstanten zu den beiden Kernen des $^{85}\text{Rb}^{127}\text{J}$. Eine Zuordnung der angepaßten $e q Q$ -Werte zu den speziellen Kernen ist ohne diese zusätzliche Information nicht möglich, da beide Kerne einen Spin $I=5/2$ besitzen. Eine unabhängige Methode der Zuordnung wäre eine Messung des Spektrums von $^{87}\text{Rb}^{127}\text{J}$, da ^{87}Rb einen Spin $I=3/2$ hat. Die Systematik der Kopplungskonstanten ist aber nach unserer Meinung eindeutig.

¹ E. S. Rittner, J. Chem. Phys. **19**, 1030 [1951].² A. Honig, M. Mandel, M. L. Stitch u. C. H. Townes, Phys. Rev. **96**, 629 [1954].³ J. R. Rusk u. W. Gordy, Phys. Rev. **127**, 817 [1962].⁴ J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Angew. Phys. **31**, 265 [1971].⁵ B. Schenk, E. Tiemann u. J. Hoeft, Z. Naturforsch. **25 a**, 1927 [1970].