

# Hyperfeinstruktur des RbBr

E. Tiemann, B. Hölzer und J. Hoeft

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **32a**, 123–125 [1977]; eingegangen am 5. Januar 1977)

## Hyperfine Structure of RbBr

The rotational transition  $J=2 \rightarrow 3$  of RbBr at 8.4 GHz was measured. The analysis of the hyperfine structure resulted in the quadrupole coupling constants of the isotopic species  $^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$ ,  $^{85}\text{Rb}^{81}\text{Br}$ ,  $^{87}\text{Rb}^{79}\text{Br}$ , and  $^{87}\text{Rb}^{81}\text{Br}$  in the ground vibrational state. From the observation of  $^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$  in the excited vibrational states  $v=1$  and 2 the vibrational dependence of the quadrupole coupling constants was derived:

$$\begin{aligned} e q_v Q(^{85}\text{Rb}) &= (-47.20 + 0.28(v+1/2) \pm 0.25) \text{ MHz;} \\ e q_v Q(^{79}\text{Br}) &= (3.08 + 0.75(v+1/2) \pm 0.30) \text{ MHz.} \end{aligned}$$

Diese Arbeit ist Bestandteil einer systematischen Untersuchung der Hyperfeinstruktur (HFS) der Alkalihalogenide. In der Gruppe der Rubidiumhalogenide sind  $\text{RbF}^1$  und  $\text{RbCl}^2$  mit der Methode der elektrischen Molekülstrahlresonanz untersucht worden. Über Messungen an  $\text{RbJ}^3$ , die mit einem Mikrowellenspektrometer durchgeführt wurden, haben wir kürzlich berichtet.

Bei bisherigen Untersuchungen an RbBr wurden keine meßbaren HFS-Aufspaltungen von Rotationsübergängen beobachtet. Dies gilt sowohl für die Messungen von Honig et al.<sup>4</sup> an den Rotationsübergängen  $J=7 \rightarrow 8$  und  $8 \rightarrow 9$  bei 23 bzw. 25 GHz als auch für die Beobachtungen von Rusk und Gordy<sup>5</sup> im Frequenzbereich von 140 bis 200 GHz. Uns gelang die Messung der HFS an allen vier isotopen Molekeln des RbBr in natürlicher Häufigkeit am Übergang  $J=2 \rightarrow 3$  bei 8,4 GHz.

Unsere Messungen wurden mit einem konventionellen 100 kHz-Stärkeffekt-Spektrometer durchgeführt. Als Absorptionszelle diente die in <sup>6</sup> beschriebene Anordnung III (geteilter Wellenleiter von rechteckigem Querschnitt). Das Spektrum wurde bei Temperaturen um 550 °C beobachtet. Durch sorgfältiges Entgasen der Substanz konnten volle Halbwertsbreiten von 400 kHz erreicht werden. Dazu wurde vor Beginn jeder Messung das RbBr in der Absorptionszelle mindestens 24 Stunden lang unter Vakuum bei 400 °C gehalten. Unter diesen Voraussetzungen hatte die stärkste Linie bei einer Zeitkonstanten von 100 ms und einer Filter-Flankensteilheit von 12 dB pro Oktave ein Signal/Rausch-Verhältnis von 3 : 1. Daher wurden schwächere Linien mit

einem Signal-Mittler registriert. Die Integrationszeiten betrugen bis zu 43 Minuten.

Aus der Systematik der Kernquadrupolkopplungskonstanten in der Gruppe der Alkalihalogenide war zu erwarten, daß die Kopplungskonstante  $e q Q$  des Kerns  $^{85}\text{Rb}$  etwa – 50 MHz sein sollte. Für die beiden Bromisotope ergab die Abschätzung einen Wert nahe bei 0 MHz. Nach dieser Vorhersage hätte sich eine eindeutige und vollständige Zuordnung der HFS-Linien entsprechend einem Kopplungsschema finden lassen müssen, in dem nur eine Kopplung zwischen dem Drehimpuls  $\mathbf{J}$  des Kerngerüsts und dem Kernspin des  $^{85}\text{Rb}$   $\mathbf{I}_1$  erfolgt. Die beobachtete HFS war jedoch mit dieser Annahme nicht erklärbar. Deswegen wurde die Quadrupolkopplung des Bromkerns (Spin  $\mathbf{I}_2$ ) berücksichtigt. Die notwendige Theorie der Kopplung dreier Drehimpulse ist in <sup>7</sup> zusammengestellt. In unserem Falle wird die Kopplung von zwei Konstanten sehr unterschiedlicher Größe bestimmt. Daher kann sie in guter Näherung so dargestellt werden, daß zunächst  $\mathbf{J}$  mit  $\mathbf{I}_1$  zu einem resultierenden  $\mathbf{F}_1$  koppelt, an den der Spin  $\mathbf{I}_2$  zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  addiert wird.

Die nähere Analyse des Rotationsüberganges  $J=2 \rightarrow 3$  ergab, daß sich fast alle beobachteten Linien aus einer Vielzahl nah benachbarter Einzellinien zusammensetzen.

Zur Bestimmung der Parameter in Tab. 1 wurde folgendes Anpaßverfahren angewendet. Mit der effektiven Rotationskonstanten  $B_v + 18 Y_{02}$ , die man mit den Daten aus <sup>5</sup> berechnen kann, und geschätzten Kopplungskonstanten  $e q_v Q$  wurde die HFS des Rotationsüberganges berechnet. Nicht auflösbare HFS-Komponenten wurden mit einem Liniensummenprogramm addiert. Die so errechneten Frequenzen von Linienschwerpunkten wurden den Schwerpunktfre-

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



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.

quenzen der gemessenen Linien zugeordnet. Jede gemessene Schwerpunktfrequenz wurde dann an Hand des gerechneten Spektrums auf eine bestimmte HFS-Komponente der Liniengruppe umgerechnet. Im Liniensummenprogramm wurde wegen der vorherrschenden Stoßverbreiterung als Linienform ein Lorentz-Profil mit einer vollen Halbwertsbreite von 300 kHz angenommen. Diese Halbwertsbreite entspricht der Halbwertsbreite einer einzelnen HFS-Komponente. Die Anpaßrechnung für dieses umgerechnete experimentelle Spektrum lieferte verbesserte Werte der Anpaßparameter, mit denen dann nochmals die ursprünglich gemessenen Linienschwerpunkte auf Einzelübergänge umgerechnet wurden. Das Verfahren konvergierte innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit spätestens nach einem weiteren Iterationsschritt.

Auf die Veröffentlichung der Tabelle, die die Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den mit Hilfe der ermittelten Anpaßparameter berechneten Linienfrequenzen zeigt, wurde wegen des erheblichen Umfangs dieser Tabelle verzichtet. Kopien der Tabelle können jedoch bei den Autoren unter der angegebenen Adresse angefordert werden. Die Anpaßrechnungen ergaben für die einzelnen Isotopenkombinationen und Schwingungszustände mittlere Fehler der Einzelmessung bis  $\pm 20$  kHz. Dieser Wert ist mit einem geschätzten Meßfehler von 1/10 voller Halbwertsbreite von  $\pm 40$  kHz gut vereinbar.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Anpassung an die vom Schwingungszustand  $v$  abhängigen Para-

Tab. 1. Ergebnisse der Anpassung an die Parameter  $e q_v Q$  und  $B_v + 18 Y_{02}$ .

Molekül RbBr	$v$	$B_v + 18 Y_{02}$ (MHz)	$e q_v Q$ (MHz) Rubidium	$e q_v Q$ (MHz) Brom
85/79	0	1422,0603 (18)	-47,11 (17)	3,50 (29)
85/79	1	1416,5001 (20)	-46,68 (21)	4,10 (27)
85/79	2	1410,9461 (22)	-46,56 (26)	5,00 (27)
85/81	0	1403,8811 (19)	-47,00 (17)	2,86 (27)
87/79	0	1406,3343 (29)	-22,67 (14)	3,62 (60)
87/81	0	1388,1489 (35)	-22,78 (16)	3,41 (57)

meter  $e q_v Q$  (Rb) und  $e q_v Q$  (Br), die die HFS des Rotationsüberganges beschreiben. Die Rotationskonstante  $B_v + 2 Y_{02}(J+1)^2$  setzt sich nach <sup>8</sup> aus  $B_v = Y_{01} + Y_{11}(v+1/2) + Y_{21}(v+1/2)^2 + \dots$  und dem Zentrifugal-Term  $2 Y_{02}(J+1)^2$  zusammen. Die von uns ermittelte effektive Rotationskonstante  $B_v +$

$2 Y_{02}(J+1)^2$  kann mit den Ergebnissen von Rusk und Gordy <sup>5</sup> verglichen werden, indem man deren Werte  $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$ ,  $Y_{21}$  und  $Y_{02}$  benutzt. Unverständlichlicherweise unterscheiden sich die Fehlerangaben der Autoren zu den  $Y_{lk}$ -Werten für die Molekeln  $^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$  und  $^{85}\text{Rb}^{81}\text{Br}$  erheblich, obwohl die Zahl der gemessenen Linienfrequenzen und deren Meßfehler etwa gleich ist. Deshalb wurde von uns eine Anpassung der Messungen aus <sup>5</sup> für alle Isotopenkombinationen unter Verwendung der Massenrelationen für die  $Y_{lk}$  <sup>8</sup> durchgeführt. Das Ergebnis dieser Rechnung, die auf die häufigste isotope Molekel  $^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$  bezogen wurde, ist in Tab. 2 den Ergebnissen von Rusk und Gordy <sup>5</sup> gegenübergestellt. Unsere Fehlerangaben sind einfache Standardabweichungen. Die Fehlerangaben aus <sup>5</sup> sind nicht spezifiziert.

Tab. 2. Ergebnisse unserer Anpassung der Messungen von Rusk und Gordy <sup>5</sup> an die Dunham-Koeffizienten  $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$ ,  $Y_{21}$  und  $Y_{02}$  von  $^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$ . Die Meßergebnisse an anderen isotopen Molekeln wurden dabei mit Hilfe der Massenrelationen für die  $Y_{lk}$  <sup>8</sup> in die Auswertung einbezogen. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der nach isotopen Molekeln getrennten Anpassung von Rusk und Gordy <sup>5</sup> angegeben.

	Unsere Anpassung	Rusk u. Gordy <sup>5</sup>
$Y_{01}$ (MHz)	1424,85302 (64)	1424,8523 (12)
$Y_{11}$ (MHz)	-5,57482 (73)	-5,5760 (12)
$Y_{21}$ (kHz)	6,41 (25)	6,83 (32)
$Y_{02}$ (kHz)	-0,44847 (7)	-0,44833 (16)

Über die erwähnten Massenrelationen der  $Y_{lk}$  wurden mit den Ergebnissen unserer Anpassung in Tab. 2 die Werte der Anpaßgröße  $B_v + 18 Y_{02}$  für alle entsprechenden Werte aus unserer Messung am Rotationsübergang  $J=2 \rightarrow 3$  berechnet und mit den Resultaten in Tab. 1 verglichen. Dieser Vergleich ergab im Rahmen der Meßfehler Übereinstimmung zwischen den Messungen von Rusk und Gordy und den Ergebnissen unserer Messungen. Diese Konsistenz ist ein Hinweis auf die Eindeutigkeit der HFS-Analyse.

Aus den Werten  $e q_v Q$  in Tab. 1 lassen sich in guter Näherung die Verhältnisse der Quadrupolmomente isotoper Kerne von Rb und Br bestimmen. Der Vergleich mit den sehr viel genaueren Ergebnissen aus Messungen am Atomstrahl ergab Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen.

Die Schwingungsabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten kann in der Form  $e q_v Q =$

Tab. 3. Abhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten des  $^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$  vom Schwingungszustand  $v$  nach der Beziehung  $e q_v Q = e q_e Q + e q_I Q(v+1/2) + \dots$ . Alle Werte in MHz.

	$e q_e Q$	$e q_I Q$
$^{85}\text{Rb}$	-47,20 (25)	0,28 (16)
$^{79}\text{Br}$	3,08 (39)	0,75 (20)

$e q_e Q + e q_I Q(v+1/2) + \dots$  dargestellt werden. Tabelle 3 enthält die Größen  $e q_e Q$  und  $e q_I Q$  für beide Kerne des  $^{85}\text{Rb}^{79}\text{Br}$ . Die Werte von  $e q_e Q$

ordnen sich gut in die Systematik der Rubidium-halogenide bzw. Alkalibromide ein. Entsprechendes gilt für die Konstante  $e q_I Q$ :

$e q_I Q(^{85}\text{Rb})$ :

$\text{Rb}^{19}\text{F}$ : 0,785 (3)<sup>1</sup>,  $\text{Rb}^{35}\text{Cl}$ : 0,369 (30)<sup>2</sup>,  
 $\text{Rb}^{79}\text{Br}$ : 0,28 (16) MHz;

$e q_I Q(^{79}\text{Br})$ :

$^6\text{LiBr}$ : 2,8502 (5)<sup>9</sup>,  $^{23}\text{NaBr}$ : 1,10 (14)<sup>10</sup>,  
 $^{39}\text{KBr}$ : 0,9817 (20)<sup>11</sup>,  $^{85}\text{RbBr}$ : 0,75 (20),  
 $^{133}\text{CsBr}$ : 0,73 (20)<sup>12</sup> MHz.

<sup>1</sup> P. A. Bonczyk u. V. W. Hughes, Phys. Rev. **161**, 15 [1967].

<sup>2</sup> J. W. Trischka u. R. Braunstein, Phys. Rev. **96**, 968 [1954].

<sup>3</sup> E. Tiemann u. J. Hoeft, Z. Naturforsch. **31 a**, 236 [1976].

<sup>4</sup> A. Honig, M. Mandel, M. L. Stitch u. C. H. Townes, Phys. Rev. **96**, 629 [1954].

<sup>5</sup> J. R. Rusk u. W. Gordy, Phys. Rev. **127**, 817 [1962].

<sup>6</sup> J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. angew. Phys. **31**, 265 [1971].

<sup>7</sup> B. Schenk, E. Tiemann u. J. Hoeft, Z. Naturforsch. **25 a**, 1827 [1970].

<sup>8</sup> C. H. Townes u. A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., New York 1955.

<sup>9</sup> A. J. Hebert u. K. Street, Jr., Phys. Rev. **178**, 205 [1968]; A. J. Hebert, F. W. Breivogel, Jr., u. K. Street, Jr., Chem. Phys. **41**, 2368 [1964].

<sup>10</sup> C. A. Melendres, Ph.D. Thesis, Univ. California, Lawrence Rad. Lab., Berkeley (California) 1968.

<sup>11</sup> F. H. de Leeuw, R. van Wachem u. A. Dymanus, J. Chem. Phys. **50**, 1393 [1969].

<sup>12</sup> J. Hoeft, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Naturforsch. **27 a**, 1516 [1972].