

Hyperfeinstruktur des Rotationsspektrums bei zwei vergleichbaren Quadrupolkopplungskonstanten: InJ

B. SCHENK *, E. TIEMANN und J. HOEFT

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1827—1835 [1970]; eingegangen am 10. September 1970)

Frequenzen und relative Intensitäten der Hyperfeinstrukturlinien eines Rotationsübergangs eines zweiatomigen Moleküls, dessen beide Quadrupolwechselwirkungsenergien vergleichbar mit der Rotationsenergie sind, werden exakt berechnet. Aus den Rotationsübergängen $J = 2 \rightarrow 3$, $14 \rightarrow 15$, $15 \rightarrow 16$, $16 \rightarrow 17$ und $17 \rightarrow 18$ von $^{115}\text{In}^{127}\text{J}$ wurden die Dunham-Koeffizienten und Kernquadrupolkopplungskonstanten dieses Moleküls bestimmt:

$$\begin{aligned} Y_{01} &= 1105,246(15) \text{ MHz}, & Y_{21} &= 2,4(6) \text{ kHz}, \\ Y_{11} &= -3,121(6) \text{ MHz}, & Y_{02} &= -227(13) \text{ Hz}, \\ e q_v Q(^{115}\text{In}) &= -607,5(5) + 0,8(8)(v+1/2) \text{ MHz}, \\ e q_v Q(^{127}\text{J}) &= -386,4(4) - 2,3(8)(v+1/2) \text{ MHz}. \end{aligned}$$

I. Einleitung

Reine Rotationsspektren von Molekülen liefern die bisher genauesten Informationen über die Form des Potentialminimums, in dem sich die Kerne befinden. Haben einer oder mehrere Kerne einen Spin $I > 1/2$ und damit ein Quadrupolmoment, so erhält man aus der entstehenden Aufspaltung der Rotationsübergänge Kenntnis über den Gradienten des elektrischen Feldes am Ort dieser Kerne. Die Kompliziertheit der Hyperfeinstruktur nimmt mit der Zahl der Kerne lawinenartig zu. Es ist deshalb sinnvoll, sich zunächst auf die systematische Untersuchung zweiatomiger Moleküle zu beschränken. Seit Beginn der Entwicklung heizbarer Absorptionszellen¹ sind so eine große Zahl von Rotationsspektren zweiatomiger Moleküle gemessen worden. Bereits eine der ersten Arbeiten² behandelt die Rotationsspektren der Tl-, In- und Ga-Halogenide, also von Verbindungen mit zwei Quadrupolkernen. Allerdings wurde in der folgenden Zeit durch genauere Messung, Interpretation und Anpaßrechnung am InCl^{3, 3a} gezeigt, daß die Berechnung der Molekülkonstanten dieser Verbindungsklasse noch nicht befriedigend war. Das InCl stellt insofern einen Sonderfall dar, als die Quadrupolwechselwirkung beider Kerne sehr verschieden und klein gegen die Rotationsenergie des Moleküls

ist. In dieser Arbeit wird mit dem InJ ein Molekül behandelt, bei dem alle drei Summanden des Hamilton-Operators, die Rotationsenergie und die Quadrupolwechselwirkungsenergien der beiden Kerne, etwa von derselben Größenordnung sind. Die gute Auflösbarkeit des beobachteten Spektrums machte eine genaue Anpaßrechnung erforderlich. Mit den hierzu entwickelten Rechenprogrammen können für jeweils einen Rotationsübergang in einem Schwingungszustand die Rotationskonstante und die beiden Koppungskonstanten bestimmt werden. Damit sollen auch die Rotationsspektren ähnlicher Moleküle (InBr, GaCl, GaBr, GaJ, AlCl, AlBr, AlJ, JCl u. a.) genau auswertbar werden.

II. Experimentelles

Die Messungen wurden an einem 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometer des Instituts⁴ bei 6,4—6,6 und bei 32—40 GHz durchgeführt. Das InJ wurde durch Reduktion von InJ₃ mit metallischem Indium dargestellt. In einem Reagensglas wurde unter Vakuum (ca. 1 Torr) eine Mischung von InJ₃ und In geschmolzen und etwa eine Stunde auf kleiner Bunsenbrennerflamme erhitzt. Die dabei entstehende Substanz ist in kristallinem Zustand violett-grau glänzend, zerrieben braun. Im Gegensatz zum InJ₃ ist InJ kaum merklich hygroskopisch. Es kann im Exsikkator über Wochen aufbewahrt werden. Die Messungen wurden bei 260 bis 320 °C durchge-

Sonderdruckanforderungen an Professor Dr. J. HOEFT, II. Physikal. Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.

* D 188 (gekürzt).

¹ A. HONIG, M. MANDEL, M. L. STITCH u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **93**, 953 A [1954]; **96**, 629 [1954].

² A. H. BARRETT u. M. MANDEL, Phys. Rev. **109**, 1572 [1958].

³ J. HOEFT, Z. Phys. **163**, 262 [1961].

^{3a} G. A. L. DELVIGNE u. H. W. DE WIJN, J. Chem. Phys. **45**, 3318 [1966].

⁴ H. G. FITZKY, Z. Angew. Phys. **10**, 297, 489 [1958]. — J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, zur Veröffentlichung in Z. Angew. Phys.



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 digitized 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.

führt. Es wurde keine Zersetzung in der Zelle beobachtet. Das im kalten Bereich der Absorptionszelle gefundene Sublimat kann zu erneuten Messungen verwendet werden.

III. Theorie

Das Problem der quantenmechanischen Kopplung mehrerer Drehimpulse wurde zuerst in der Theorie der Atomspektren behandelt. SLATER⁵ entwickelte eine Methode zur numerischen Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung zweier s-, p- oder d-Elektronen. Diese Rechnungen wurden auf Systeme mit drei und mehr Elektronen erweitert⁶. Die allgemeine Theorie der Kopplung von zwei oder drei Drehimpulsen wurde dann von RACAH⁷ entwickelt. Nach der Einführung der 3j- und 6j-Symbole durch WIGNER⁸ steht uns heute ein leicht zu handhabender Formalismus zur Verfügung⁹, in dem auch die folgenden Rechnungen durchgeführt sind.

Die Basis ist so gewählt, daß der zweite Summand von (1) diagonal in F_1 ist⁹.

$$\begin{aligned} \langle (J' I_1) F'_1 I_2, F M_F | H_1 | (J I_1) F_1 I_2, F M_F \rangle &= E(J J' I_1 F_1) \\ &= (-1)^{F_1 + I_1} \frac{(e q Q)_1}{4} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \frac{\begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F_1 & I_1 & J \\ 2 & J' & I_1 \end{Bmatrix}}{\begin{pmatrix} I_1 & 2 & I_1 \\ -I_1 & 0 & I_1 \end{pmatrix}} \delta F_1 F'_1. \end{aligned} \quad (3)$$

Die Symbole in runden Klammern sind die Wignerschen 3j-, die in geschweiften Klammern die 6j-Symbole. Q ist das Quadrupolmoment des Kerns mit dem Spin I_1 , q der Gradient des elektrischen Feldes am Ort desselben Kerns in Richtung der Kernverbindungsachse.

Das 3j-Symbol $\begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ verschwindet, wenn $|J' - J| > 2$ oder $J + J'$ ungerade ist. Damit ist $J' = J + 2$, $J, J - 2$ festgelegt.

Zur Berechnung des dritten Summanden von (1) entwickeln wir die Basis $| (J I_1) F_1 I_2, F M_F \rangle$ nach $| (J I_2) F_2 I_1, F M_F \rangle$:

$$| (J I_1) F_1 I_2, F M_F \rangle = \sum_{F_2} c(F_2) | (J I_2) F_2 I_1, F M_F \rangle. \quad (4)$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind bis auf einen Faktor durch die entsprechenden 6j-Symbole gegeben.

$$c(F_2) = (-1)^{F_1 + F_2 + I_1 + I_2} [(2F_1 + 1)(2F_2 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I_1 & J & F_1 \\ I_2 & F & F_2 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Das Vorzeichen der Koeffizienten wird durch die Reihenfolge, in der die Drehimpulse gekoppelt werden, festgelegt. Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten wird es nötig werden, streng auf diese Reihenfolge zu achten.

⁵ J. C. SLATER, Phys. Rev. **34**, 1293 [1929].

⁶ Vgl. E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, Theory of Atomic Spectra, University Press, Cambridge 1967.

⁷ G. RACAH, Phys. Rev. **61**, 186 [1942]; **62**, 438 [1942]; **63**, 367 [1943].

⁸ E. P. WIGNER, On Matrices which Reduce Kronecker Products of Representations of SR Groups, veröffentlicht in:

III.1. Energieniveaus

Der Hamilton-Operator unseres Systems setzt sich aus der Rotationsenergie und den Quadrupolwechselwirkungsenergien der beiden Kerne mit den Spins I_1 und I_2 zusammen.

$$H = H_r(J, v) + H_1(I_1, J) + H_2(I_2, J). \quad (1)$$

Hier bedeutet J die Rotations-, v die Schwingungsquantenzahl. Der Gesamtdrehimpuls F des Moleküls setzt sich aus J , I_1 und I_2 zusammen. Wir wählen die Basis $| (J I_1) F_1 I_2, F M_F \rangle$, in der zunächst J und I_1 zu einem Zwischenwert F_1 und anschließend F_1 und I_2 zu F gekoppelt sind. Wir berechnen nun die Matrixelemente des Hamilton-Operators (1). Der erste Summand ist diagonal in J und F_1 ¹⁰.

$$\begin{aligned} \langle (J' I_1) F'_1 I_2, F M_F | H_r | (J I_1) F_1 I_2, F M_F \rangle &= B_v' J(J+1) \delta J J' \delta F_1 F'_1, \end{aligned} \quad (2)$$

$$B_v' = Y_{01} + Y_{11}(v+1/2) + Y_{02} J(J+1) + \dots$$

Die Entwicklungskoeffizienten Y_{jl} sind die Dunham-Koeffizienten.

Quantum Theory of Angular Momentum, Ed. L. C. BIEDENHARN and H. VAN DAM, Academic Press, New York 1965.

⁹ Vgl. z. B. A. R. EDMONDS, Drehimpulse in der Quantenmechanik, Hochschultaschenbuch 53/53a, Mannheim 1964.

¹⁰ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York 1955.

Für den dritten Summanden von (1), der in F_2 diagonal ist, erhalten wir durch Einsetzen von (4)

$$\begin{aligned} & \langle (J' I_1) F_1' I_2, F M_F | H_2 | (J I_1) F_1 I_2, F M_F \rangle \\ &= \sum_{F_2 F_2'} c(J' F F_1' F_2') c(J F F_1 F_2) \langle (J' I_2) F_2' I_1, F M_F | H_2 | (J I_2) F_2 I_1, F M_F \rangle \\ &= \sum_{F_2} c(J' F F_1' F_2) c(J F F_1 F_2) E(J J' I_2 F_2). \end{aligned}$$

Die Definition von $E(J J' I_2 F_2)$ ist analog zu (3) gewählt.

Das gesamte Matrixelement des Hamilton-Operators wird damit

$$[B_v' J(J+1) \delta J J' + E(J J' I_1 F_1)] \delta F_1 F_1' + \sum_{F_2} c(J' F F_1' F_2) c(J F F_1 F_2) E(J J' I_2 F_2). \quad (6)$$

Zur Berechnung der Struktur eines Übergangs $J_0 \rightarrow J_0 + 1$ sind, da bei der Aufstellung einer F -Matrix immer nur gerade oder nur ungerade J berücksichtigt zu werden brauchen, zwei Gruppen von F -Matrizen aufzubauen. Jede F -Matrix (6) zerfällt in eine Anzahl von Untermatrizen, die wir als $(F | J J')$ bezeichnen wollen (Abb. 1). Nach der Diagonalisierung der F -Matrix stehen in der Haupt-

X versehen. Wir wollen sie als $W(J_0 F X)$ bezeichnen. Die übliche Bezeichnung $W(J_0 F F_1)$ ist rechnerisch unpraktisch und physikalisch nicht sinnvoll, da F_1 keine gute „gute“ Quantenzahl ist. Zwar ist auch J_0 keine „gute“ Quantenzahl, aber diese Zuordnung scheint immerhin solange zwanglos, wie die Eigenwerte $W(J - 2 F X)$ für alle F, F', X, X' kleiner als $W(J F' X')$ sind.

J_0-4, J_0-4	J_0-4, J_0-2	0	0	0
J_0-2, J_0-2	J_0-2, J_0	0	0	0
0	J_0, J_0-2	J_0, J_0	J_0, J_0+2	0
0	0	J_0+2, J_0	J_0+2, J_0+2	J_0+2, J_0+4
0	0	0	J_0+4, J_0+2	J_0+4, J_0+4

Abb. 1. Die Struktur einer Matrix des Hamilton-Operators $H = H_r(J v) + H_1(I_1 J) + H_2(I_2 J)$ in der Basis $|(J I_1) F_1 I_2, F M_F \rangle$ mit $J = J_0 - 4, J_0 - 2, J_0, J_0 + 2, J_0 + 4$.

diagonale die Eigenwerte in beliebiger Reihenfolge. Es ist zweckmäßig, diese Eigenwerte nach der Größe zu ordnen und dann durch Abzählen die interessierenden Eigenwerte der Untermatrix $(F | J_0 J_0)$ herauszugreifen. Diese Eigenwerte werden, beim kleinsten Wert mit 1 beginnend, mit einer Numerierung

2. Näherung

Zur Berechnung der 2. Näherung bedienen wir uns der van-Vleck-Transformation¹¹. Der Zusatzterm erhält die Form

$$\sum_{J \neq J_0} \sum_{F_1''} \frac{1}{E_{J_0} - E_J} \langle (J_0 I_1) F_1 I_2, F M_F | H_1 + H_2 | (J I_1) F_1'' I_2, F M_F \rangle \times \langle (J I_1) F_1'' I_2, F M_F | H_1 + H_2 | (J_0 I_1) F_1' I_2, F M_F \rangle.$$

III.2. Näherungsverfahren

Wenn $H_1 + H_2$ klein gegen H_r ist, dann kann auf eine vollständige Diagonalisierung des Hamilton-Operators (1) verzichtet werden. Insbesondere werden wir noch sehen, daß zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten Näherungslösungen ausreichend sind.

1. Näherung

Nach der Schrödingerschen Störungstheorie erhalten wir die Zusatzenergie W_Q zur Rotationsenergie $B_v' J(J+1)$ durch Diagonalisierung der Matrix

$$\begin{aligned} & \langle (J_0 I_1) F_1' I_2, F M_F | H_1 + H_2 | (J_0 I_1) F_1 I_2, F M_F \rangle \\ &= E(J_0 J_0 I_1 F_1) \delta F_1 F_1' + \\ &+ \sum_{F_2} c(J_0 F F_1' F_2) c(J_0 F F_1 F_2) E(J_0 J_0 I_2 F_2). \end{aligned} \quad (7)$$

Bis auf den in $(F | J_0 J_0)$ konstanten Summanden $B_v' J_0 (J_0 + 1)$ ist diese Matrix (7) gleich der Untermatrix $(F | J_0 J_0)$. Diagonalisierung und Ordnen der Eigenwerte $W_Q(J_0 F X)$ liefert die Energieniveaus

$$W(J_0 F X) = B_v' J_0 (J_0 + 1) + W_Q(J_0 F X). \quad (8)$$

¹¹ E. C. KEMBLE, The Fundamental Principles of Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York 1937, S. 390.

Ausmultiplizieren liefert unter Berücksichtigung der Definitionen in (3) und (4)

$$\begin{aligned} \sum_J \frac{1}{E_{J_0} - E_J} \{ & E^2(J_0 J I_1 F_1) \delta F_1 F_1' + \sum_{F_2} E(J_0 J I_2 F_2) [c(J F F_1 F_2) c(J_0 F F_1' F_2) E(J_0 J I_1 F_1) \\ & + c(J F F_1' F_2) c(J_0 F F_1 F_2) E(J_0 J I_1 F_1')] + \sum_{F_2} c(J_0 F F_1' F_2) c(J_0 F F_1 F_2) E^2(J_0 J I_2 F_2) \} . \\ E_J = B_v' J(J+1), \quad J = J_0 - 2, \quad J_0 + 2. \end{aligned} \quad (9)$$

Die drei Summanden in (9) sind proportional zu $(e q Q)_1^2/B_v'$, $(e q Q)_1 (e q Q)_2/B_v'$ und $(e q Q)_2^2/B_v'$. Ist H_2 klein gegen H_1 , so kann der dritte Summand, manchmal auch noch der zweite Summand vernachlässigt werden. Insgesamt erhalten wir die Quadrupolzusatzenergien in 2. Näherung durch Addition von (7) und (9).

$$\begin{aligned} \left[E(J_0 J_0 I_1 F_1) + \sum_J \frac{E^2(J_0 J I_1 F_1)}{E_{J_0} - E_J} \right] \delta F_1 F_1' + \sum_{J, F_2} \frac{E(J_0 J I_2 F_2)}{E_{J_0} - E_J} \\ \times [c(J F F_1 F_2) c(J_0 F F_1' F_2) E(J_0 J I_1 F_1) + c(J F F_1' F_2) c(J_0 F F_1 F_2) E(J_0 J I_1 F_1')] \\ + \sum_{F_2} c(J_0 F F_1' F_2) c(J_0 F F_1 F_2) \left[E(J_0 J_0 I_2 F_2) + \sum_J \frac{E^2(J_0 J I_2 F_2)}{E_{J_0} - E_J} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

III.3. Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Zuordnung der gemessenen Hyperfeinstruktur eines Rotationsübergangs $J \rightarrow J+1$ ist ohne Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten schwer möglich. Die bisher gebauten Spektrometer erlauben allerdings keine genauen Intensitätsmessungen, so daß zur Berechnung der Eigenvektoren bei fehlender Entartung die 1. störungstheoretische Näherung ausreicht. Ist aber z. B. der Eigenwert $W(J F X) = W(J F X + 1)$ zweifach entartet, so sind die bei der Diagonalisierung berechneten Eigenvektoren zu diesem Eigenwert Linearkombinationen der zugehörigen Eigenvektoren $\mathbf{a}(J F X)$ und $\mathbf{a}(J F X + 1)$. Spalten in höherer Näherung die Übergänge meßbar auf, so daß wir uns für die Einzelintensitäten interessieren müssen, dann müssen die Eigenvektoren festgelegt werden: Eigenwerte und Vektoren müssen in 2. Näherung (10) berechnet werden.

Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit für einen Übergang $J F X \rightarrow J+1 F' X'$. Der Eigenzustand

zum Eigenwert $W(J F X)$ kann in unserer Basis in folgender Form dargestellt werden:

$$|F J X M_F\rangle = \sum_{F_1} a(F J X, F_1) |(J I_1) F_1 I_2, F M_F\rangle. \quad (11)$$

Bei einer Diagonalisierung von (7) oder (10) z. B. nach dem Verfahren von JACOBI¹² können die Eigenvektoren $\mathbf{a}(F J X)$ gleichzeitig berechnet werden. Die Intensität eines elektrischen Dipolübergangs vom Zustand $|F J X M_F\rangle$ in den Zustand $|F' J' X' M'_F\rangle$ ist durch

$$J \sim |\langle F J X M_F | \mu C_m^{(1)} | F' J' X' M'_F \rangle|^2$$

gegeben⁹. Wir summieren über magnetische Quantenzahlen und Polarisationen:

$$J(J \rightarrow J+1, F \rightarrow F', X \rightarrow X')$$

$$\sim \mu^2 |\langle F J X \| C^{(1)} \| F' J' X' \rangle|^2, \quad (12)$$

wobei die Komponenten des Tensoroperators $C^{(1)}$ durch die Kugelfunktionen Y_{1m} gegeben sind:

$$C_m^{(1)} = (4 \pi/3)^{1/2} Y_{1m}(\vartheta, \varphi).$$

Einsetzen von (11) in (12) liefert

$$\begin{aligned} J(J \rightarrow J+1, F \rightarrow F', X \rightarrow X') & \sim \mu^2 \left| \sum_{F_1 F_1'} a(F J X, F_1) a(F' J+1 X', F_1') \langle (J I_1) F_1 I_2, F \| C^{(1)} \| (J+1 I_1) F_1' I_2, F' \rangle \right|^2 \\ & = \mu^2 (J+1) (2F+1) (2F'+1) \left| \sum_{F_1 F_1'} (-1)^{F_1 + F_1'} a(F J X, F_1) \right. \\ & \quad \times a(F' J+1 X', F_1') [(2F_1+1) (2F_1'+1)]^{1/2} \left. \begin{Bmatrix} F_1 & F & I_2 \\ F' & F_1' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & F_1 & I_1 \\ F_1' & J+1 & 1 \end{Bmatrix} \right|^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Der unter der Summe auftretende Phasenfaktor wird durch die Reihenfolge der Kopplung der Drehimpulse J , I_1 und I_2 festgelegt. Diese Reihenfolge ist selbstverständlich willkürlich wählbar, muß aber dieselbe sein, wie sie bei der Berechnung der Eigenvektoren, also bei der Definition der Transformations-

¹² D. MÜLLER, Programmierung elektronischer Rechenanlagen, S. 203, Hochschultaschenbuch 49 [1965].

koeffizienten (5) verwendet wurde. Die Dreiecksbedingungen für die 6 j -Symbole legen die Auswahlregeln $F'_1 = F_1 - 1$, F_1 , $F_1 + 1$ und $F' = F - 1$, F , $F + 1$ fest.

Zur Normierung der Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen wir noch die Gesamtintensität des Übergangs $J \rightarrow J + 1$:

$$\begin{aligned} J(J \rightarrow J + 1) &= \sum_{FF'XX'} J(J \rightarrow J + 1, F \rightarrow F', X \rightarrow X') \\ &\sim \mu^2 \sum_{FF'} \sum_{F_1F_1'} \sum_{F_1'F_1} \langle (I_1 J) F_1 I_2, F \parallel C^{(1)} \parallel (I_1 J + 1) F_1' I_2, F' \rangle \\ &\quad \times \langle (I_1 J) \bar{F}_1 I_2, F \parallel C^{(1)} \parallel (I_1 J + 1) \bar{F}_1' I_2, F \rangle \sum_X a(F J X, F_1) a(F J X, \bar{F}_1) \\ &\quad \times \sum_{X'} a(F' J + 1 X', F_1') a(F' J + 1 X', \bar{F}_1'). \end{aligned} \quad (14)$$

Wegen der Orthonormalität der Eigenvektoren erhalten wir

$$\begin{aligned} J(J \rightarrow J + 1) &\sim \mu^2 \sum_{FF'} \sum_{F_1F_1'} \langle (I_1 J) F_1 I_2, F \parallel C^{(1)} \parallel (I_1 J + 1) F_1' I_2, F' \rangle^2 \\ &= \mu^2 \sum_{FF'} \sum_{F_1F_1'} (2 F + 1) (2 F' + 1) \begin{Bmatrix} I_2 & F & F_1 \\ 1 & F_1' & F' \end{Bmatrix}^2 (2 F_1 + 1) (2 F_1' + 1) \begin{Bmatrix} I_1 & J & F_1 \\ 1 & F_1' & J+1 \end{Bmatrix}^2 (2 J + 1) (2 J + 3) \begin{Bmatrix} J & 1 & J+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}. \end{aligned}$$

Eine Orthogonalitätsbeziehung für die 6 j -Symbole lautet⁹

$$\sum_F (2 F + 1) (2 F' + 1) \begin{Bmatrix} I_2 & F & \bar{F}_1 \\ 1 & F_1' & F' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I_2 & F & F_1 \\ 1 & F_1' & F' \end{Bmatrix} = \delta F_1 \bar{F}_1. \quad (15)$$

Wiederholtes Einsetzen von (15) und Auswertung des 3 j -Symbols liefert schließlich für die Gesamtintensität des Rotationsübergangs den einfachen Ausdruck

$$J(J \rightarrow J + 1) \sim \mu^2 \frac{J+1}{2 J+1} \sum_{F_1=I_1-J}^{I_1+J} \sum_{F=F_1-I_2}^{F_1+I_2} (2 F + 1) = \mu^2 (J + 1) (2 I_1 + 1) (2 I_2 + 1). \quad (16)$$

Dividieren wir (13) durch (16), so erhalten wir die Intensität eines Übergangs $J F X \rightarrow J + 1 F' X'$, normiert auf die Gesamtintensität 1 des Rotationsübergangs

$$\begin{aligned} J(J \rightarrow J + 1, F \rightarrow F', X \rightarrow X') &= \frac{(2 F + 1) (2 F' + 1)}{(2 I_1 + 1) (2 I_2 + 1)} \left| \sum_{F_1F_1'} (-1)^{F_1 + F_1'} \right. \\ &\quad \cdot a(F J X, F_1) a(F' J + 1 X', F_1') [(2 F_1 + 1) (2 F_1' + 1)]^{1/2} \left. \begin{Bmatrix} F_1 & F & I_2 \\ F' & F_1' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J & F_1 & I_1 \\ F_1' & J+1 & 1 \end{Bmatrix} \right|^2. \end{aligned} \quad (17)$$

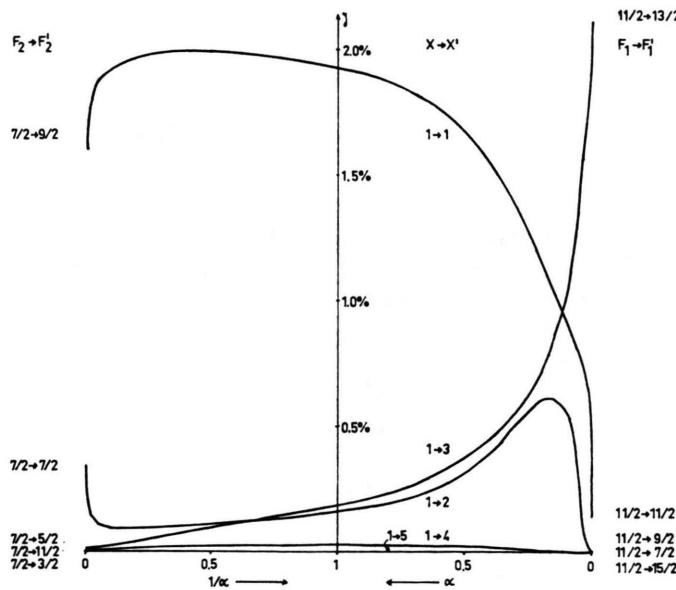


Abb. 2. Relative Intensitäten einiger Hyperfeinstrukturlinien des Rotationsübergangs $J = 2 \rightarrow 3$ eines Systems mit $I_1 = 9/2$, $I_2 = 5/2$ in Abhängigkeit vom Verhältnis der Kopplungskonstanten $\alpha = (e q Q)_2 / (e q Q)_1$. Aus dem Übergang $F = 5 \rightarrow 6$ sind die Linien $X = 1 \rightarrow X'$ ausgewählt. In den Grenzfällen $\alpha = 0$ und $1/\alpha = 0$ ist die Charakterisierung $X \rightarrow X'$ durch $F_1 \rightarrow F_1'$ bzw. $F_2 \rightarrow F_2'$ ersetzt worden.

Von TOWNES¹⁰ wurde vorgeschlagen, in intermediären Kopplungsfällen (bei Kopplungskonstanten vergleichbarer Größe) die Intensitäten durch Mittelung aus den Grenzfällen zu berechnen. Abbildung 2 zeigt als Beispiel die Übergangswahrscheinlichkeiten $J = 2 \rightarrow 3$, $F = 5 \rightarrow 6$, $X = 1 \rightarrow X'$ eines Systems mit $I_1 = 9/2$, $I_2 = 5/2$. Die Intensitäten wurden in der Basis $|I_1 J, F_1 I_2, F M_F\rangle$ in 2. Näherung nach (10) und (17) mit $B_0 = 10$, $(e q Q)_1 = 0$ bis -1 , $(e q Q)_2 = -1$, bzw. $(e q Q)_1 = -1$, $(e q Q)_2 = 0$ bis -1 berechnet. Auffallend ist die schnelle Änderung der Intensitäten in den Grenzbereichen

$$\alpha = (e q Q)_2 / (e q Q)_1 \approx 0 \quad \text{bzw. } 1/\alpha \approx 0,$$

die nur dann eintritt, wenn ein am Übergang beteiligter Zustand nahezu entartet ist, wie in unserem Fall $F_1 = 11/2$ mit $F_1 = 9/2$ oder $F_2' = 7/2$ mit $F_2' = 9/2$ ¹⁰. Das Beispiel zeigt, daß aus den einfach zu berechnenden Übergangswahrscheinlichkeiten der Grenzfälle keine Schlüsse auf die Intensitäten im intermediären Bereich gezogen werden können. Es zeigt aber vor allem auch, daß im Fall von Entartung schon im Bereich $\alpha \approx 0$ bzw. $1/\alpha \approx 0$, in dem die Eigenwerte noch gut durch Näherungslösungen gewonnen werden können, die Intensitäten nicht wie bisher üblich gleich den Intensitäten der Fälle $\alpha = 0$ bzw. $1/\alpha = 0$ gesetzt werden dürfen.

IV. Meßergebnisse und Auswertung

IV.1. Rotationsübergang $J = 2 \rightarrow 3$

Um eine möglichst weite Hyperfeinaufspaltung zu erhalten, wurde der niedrigste mit der zur Verfügung stehenden Apparatur erreichbare Übergang $J = 2 \rightarrow 3$ des $^{115}\text{In}^{127}\text{J}$ [$I(^{115}\text{In}) = 9/2$, $I(^{127}\text{J}) = 5/2$] gemessen. Von den theoretisch möglichen 405 Hyperfeinstrukturlinien dieses Übergangs im Zustand $v = 0$ hat die stärkste Linie eine Intensität von 5% (bezogen auf die Gesamtintensität des Rotationsübergangs im Zustand $v = 0$), 54 Linien haben eine Intensität, die größer ist als 5%. Diese Linien vereinigen 71% der Gesamtintensität des Übergangs auf sich und liegen im Frequenzbereich 6,5 bis 6,7 GHz. Hyperfeinstruktur und Schwingungsfeinstruktur sind überlagert. Mit einer Modulationsamplitude von ca. 700 V/cm können die Stark-Komponenten einer Linie vollständig von der ungestörten Linie getrennt werden. Bei der Messung schwächerer Linien erwiesen sich die Stark-Komponenten

benachbarter Linien oft als sehr störend, da sie deren Lage scheinbar verschieben, oder deren Intensität scheinbar verkleinern. Folglich mußte für die Messung der meisten Linien jeweils ein optimaler Wert für die Starkspannung gesucht werden. Insgesamt wurden an diesem Rotationsübergang 67 Linien in den Schwingungszuständen bis $v = 4$ gemessen. Das Signal-Rauschverhältnis lag bei den meisten Linien im Bereich 2 : 1 bis 3 : 1 (Abb. 3). BARRETT und MANDEL² geben als abgeschätzte Quadrupolkopplungskonstanten $(e q Q)_{\text{In}} \approx -650$ MHz, $(e q Q)_J \approx -450$ MHz und die Rotationskonstante $B_0 = 1103,39(45)$ MHz an.

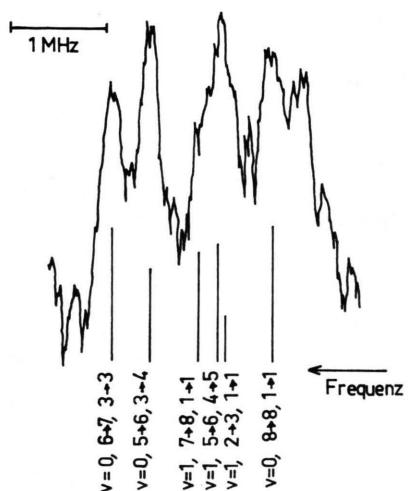


Abb. 3. Aufzeichnung einiger Hyperfeinstrukturlinien des Übergangs $J = 2 \rightarrow 3$ von $^{115}\text{In}^{127}\text{J}$ im Zustand $v = 0$ und $v = 1$. Das Signal-Rauschverhältnis ist etwa 2 : 1.

Nach ersten Interpretationsversuchen wurden in 2. störungstheoretischer Näherung nach (10) und (17) mit $B_0 = 1103,69$ MHz und $(e q Q)_1 = -700$, -650 , -600 , -550 , -500 MHz, $(e q Q)_2 = -500$, -450 , -400 , -350 , -300 MHz Spektren im Schwingungszustand $v = 0$ berechnet und mit dem gemessenen Spektrum verglichen. Eine Variation von B_0 war in diesem Stadium überflüssig, da sie in 1. Näherung nur eine lineare Verschiebung des gesamten Spektrums liefert. Abbildung 4 zeigt neben einigen Beispielen berechneter Spektren (c, d, e) das beobachtete Spektrum (a), in dem die Linien, die nicht dem Schwingungsgrundzustand zugeordnet wurden, als unterbrochene Linien gezeichnet sind. Die Zuordnung der Hyperfeinstrukturlinien erfolgte durch Vergleich mit dem mit den Parametern $(e q Q)_1 = -600$ MHz, $(e q Q)_2 = -400$ MHz

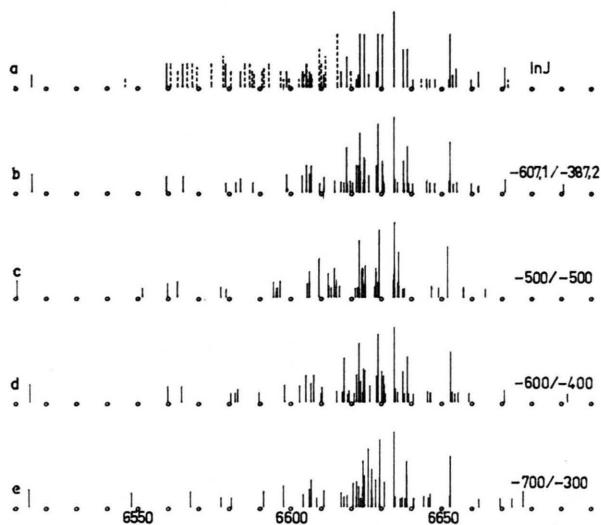


Abb. 4. a) Die Hyperfeinstruktur des Übergangs $J = 2 \rightarrow 3$ von $^{115}\text{In}^{127}\text{J}$, $v=0$ durchgezogene, $v \neq 0$ unterbrochene Linien. Die Intensitäten sind abgeschätzt. b) Mit den angepaßten Parametern bei vollständiger Diagonalisierung berechnetes Spektrum im Schwingungsgrundzustand. c), d), e) In 2. Näherung gerechnete Hyperfeinstruktur mit $B_0 = 1103,69$ und den angegebenen Kopplungskonstanten $(e q Q)_1/(e q Q)_2$ (Zahlenangaben in MHz).

berechneten Spektrum. Bei der Zuordnung der Linien zu den verschiedenen Schwingungszuständen konnte die Messung von α_e von BARRETT und MANDEL² herangezogen werden. Wegen der Schwingungsabhängigkeit der Kopplungskonstanten ergaben sich aber auch hierbei Schwierigkeiten, wo etwa gleich starke Linien verschiedener Schwingungszustände dicht beieinander liegen (Abb. 3). Die eigentliche Anpaßrechnung wurde dann unter vollständiger Diagonalisierung des Hamilton-Operators (6) in einer Basis, die die Rotationszustände $J = 0, 2, 4, 6$ und $J = 1, 3, 5, 7$ berücksichtigt, durchgeführt. Gegenüber einer Rechnung in 2. Näherung (10) ergeben sich dabei noch Frequenzverschiebungen bis zu 60 kHz. Abbildung 4 b zeigt das mit den angepaßten Parametern berechnete Spektrum im Zustand $v = 0$. Entsprechende Anpaßrechnungen wurden für die Zustände $v = 1, 2$ wiederholt. Zur Anpaßrechnung im Zustand $v = 3$ standen nur 4 Linien zur Verfügung, deshalb wurden nur die beiden $e q Q$ -Werte variiert. Die Schwingungsabhängigkeit der Kopplungskonstanten wurde nach der Formel

$$e q_v Q = e q_e Q + e q_I Q(v + 1/2)$$

ausgewertet. In Tab. 1 sind die so berechneten Rotationskonstanten und Quadrupolkopplungskonstanten

v	$(e q_v Q)_{\text{In}}$ [MHz]	$(e q_v Q)_{\text{J}}$ [MHz]	$B_v - 18 D_v$ [MHz]
0	- 607,07 (50)	- 387,68 (30)	1103,684 (2)
1	- 605,9 (8)	- 389,9 (5)	1100,576 (5)
2	- 605,8 (15)	- 392,6 (8)	1097,460 (8)
3	- 603,4 (30)	- 397,0 (30)	(1094,343)
$e q_v Q (^{115}\text{In}) = - 607,5 (5) + 0,8 (8) (v + 1/2) \text{ MHz}$			
$e q_v Q (^{127}\text{J}) = - 386,4 (4) - 2,3 (8) (v + 1/2) \text{ MHz}$			

Tab. 1. Rotations- und Kopplungskonstanten von $^{115}\text{In}^{127}\text{J}$ in verschiedenen Schwingungszuständen, berechnet aus dem Rotationsübergang $J = 2 \rightarrow 3$.

angegeben. In Tab. 2 sind die mit diesen Konstanten berechneten Frequenzen und relativen Intensitäten aller Hyperfeinstrukturlinien in allen Schwingungszuständen aufgeführt, wenn ihre Intensität 5% (bezogen auf die Gesamtintensität des Rotationsübergangs im Schwingungsgrundzustand) übersteigt. Soweit schwächere Linien gemessen werden konnten, sind sie mit angegeben. Die relativen Intensitäten in den höheren Schwingungszuständen wurden mit¹³ $\omega_e = - 177 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Die letzte Spalte von Tab. 2 enthält die gemessenen Frequenzen. Die zur Identifikation einer Hyperfeinstruktur angegebenen Quantenzahlen sind der Gesamtdrehimpuls F, F' des Moleküls im Anfangs- und Endzustand, die Numerierung X, X' der Eigenwerte im Zustand F, F' und die Schwingungsquantenzahl v .

Als Test für das Rechenprogramm wurde die Messung des Rotationsübergangs $J = 1 \rightarrow 2$ des $^{115}\text{In}^{35}\text{Cl}$ von HOEFT³ neu ausgewertet. Tabelle 3 zeigt die durch die Anpaßrechnung erhaltenen Rotations- und Kopplungskonstanten. Auf die Bestimmung von B_2 wurde zugunsten einer genaueren Berechnung der Kopplungskonstanten verzichtet. Zur Berechnung der Dunham-Koeffizienten Y_{01} und Y_{11} wurden deshalb die Ergebnisse von DELVIGNE et al.^{3a} für Y_{02} (-1,54 kHz) und Y_{21} (25,2 kHz) mit herangezogen. In Tab. 4 sind die Ergebnisse dieser Auswertung im Vergleich mit der früheren Auswertung von HOEFT³ und den Messungen von DELVIGNE^{3a} zusammengestellt.

IV.2. Rotationsübergänge bei hohen Quantenzahlen J

Zur Kontrolle der im niederfrequenten Bereich gemessenen Dunham-Koeffizienten Y_{01} und Y_{11} und zur Bestimmung von Y_{21} und Y_{02} wurden die Rota-

¹³ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Co., Princeton, New Jersey 1959.

F	F'	X	X'	v	I	ν_{ber}	ν_{exp}	F	F'	X	X'	v	I	ν_{ber}	ν_{exp}	F	F'	X	X'	v	I	ν_{ber}	ν_{exp}			
						[%]	[MHz]							[%]	[MHz]								[%]	[MHz]		
9	9	1	1	2	0,52	6477,517		8	8	1	1	1	1,18	6586,457		3	3	3	3	0	0,73	6619,592				
9	9	1	1	1	0,78	6496,525	6496,555	5	6	4	5	2	1,02	6586,798	6586,805	7	8	2	2	1	2,03	6619,961	6619,972			
9	9	1	1	0	1,17	6515,306	6515,260	7	8	1	1	2	0,94	6587,050		4	4	3	4	0	0,62	6620,374				
7	8	3	3	5	0,51	6529		5	6	3	4	1	0,81	6587,664		5	6	1	1	0	1,78	6621,535	6621,550			
8	9	2	2	5	0,60	6535		7	7	3	3	0	0,62	6587,717	6587,709	4	5	1	1	0	1,76	6622,291	6622,278			
8	8	2	2	1	0,67	6540,840		6	7	3	3	1	1,15	6588,211	6588,300	7	8	3	3	0	3,92	6622,726				
9	10	1	1	5	0,66	6441		7	7	1	1	2	0,79	6590,940	6590,898	3	4	1	1	0	1,39	6622,955	6622,813			
6	7	4	4	4	0,58	6543		8	9	2	2	2	2,01	6591,505	6591,465	3	3	2	2	0	0,60	6623,941				
5	5	5	1	1	0,69	6546,181	6546,089	4	5	2	2	1	0,65	6592,111		2	3	1	1	0	0,86	6624,109				
7	8	3	3	4	0,77	6548		4	5	5	6	2	0,93	6592,929		5	6	4	5	0	2,29	6624,206	6624,305			
8	8	1	1	3	0,52	6548,963		6	7	1	2	0,80	6593,107	6593,079	7	8	1	1	0	2,12	6624,398					
6	7	3	3	3	0,51	6551,198		5	5	3	4	2	0,49	6593,350		6	6	3	4	0	1,10	6625,777	6625,759			
8	9	2	2	4	0,89	6554		4	4	4	5	1	0,50	6595,887		7	7	1	1	0	1,78	6628,281	6628,349			
8	8	2	2	0	1,00	6559,401	6559,510	8	9	1	1	3	0,99	6596,865		8	9	2	2	0	4,52	6628,836	6628,825			
9	10	1	1	4	0,99	6560		9	10	1	1	2	2,22	6596,884	6596,921	4	5	5	6	0	2,09	6630,307				
7	7	2	2	2	0,51	6560,998	6560,975	4	3	4	4	1	0,44	6597,941	6597,895	6	7	1	2	0	1,80	6630,340	6630,385			
6	7	4	4	3	0,87	6561,748		7	7	2	2	0	1,14	6598,654	6598,676	5	5	3	4	0	1,10	6630,519				
7	8	2	2	4	0,60	6564	6563,315	6	7	4	4	1	1,96	6599,556		2	2	2	2	0	0,52	6630,861				
6	7	2	1	1	0,57	6564,837	6564,820	5	4	5	6	2	0,92	6599,925	6599,710	8	9	1	1	1	2,23	6634,141				
5	5	5	0	1,04	6564,930		7	8	2	2	2	1,35	6601,300		9	10	1	1	0	5,00	6634,184	6634,202				
5	6	1	1	3	0,53	6565,583		5	6	1	1	1	1,19	6602,912	6602,890	6	6	1	2	0	0,83	6634,466				
4	5	1	1	3	0,52	6566,297	6566,465	4	5	1	1	1	1,17	6603,658		3	3	4	5	0	0,65	6635,384				
7	8	3	3	3	1,16	6566,506		5	6	2	2	0	1,10	6603,758	6603,820	5	4	5	6	0	2,06	6637,282	6637,308			
8	8	1	1	2	0,79	6567,710		7	8	3	3	1	2,61	6604,034	6604,075	2	2	3	4	0	0,58	6637,563				
5	6	4	5	3	0,68	6568,031	6568,059	3	4	1	1	1	0,93	6604,316	6604,330	7	8	2	2	0	3,04	6638,596	6638,617			
7	8	1	1	3	0,63	6568,350		8	8	1	1	0	1,77	6605,128	6605,139	2	2	1	1	0	0,57	6639,084				
5	6	3	4	2	0,54	6568,996		2	3	1	1	1	0,57	6605,463	6605,463	4	3	4	5	0	0,55	6640,376	6640,542			
6	7	3	3	2	0,77	6569,616	6569,614	5	6	4	5	1	1,53	6605,524		4	4	2	3	1	0,27	6643,532	6643,414			
7	7	1	1	3	0,53	6572,240		7	8	1	1	1	1,41	6605,749	6605,680	5	5	1	2	0	0,72	6645,006	6644,968			
8	9	2	2	3	1,34	6572,810		5	6	3	4	0	1,21	6606,247	6606,243	6	6	2	3	0	0,60	6646,068	6646,068			
4	5	5	6	3	0,62	6574,178	6574,380	6	7	3	3	0	1,73	6606,715	6606,735	3	2	3	3	0	0,60	6647,772	6647,804			
6	7	1	2	3	0,53	6574,513		6	6	3	4	1	0,73	6607,183	6607,096	6	5	3	5	1	0,56	6652,339	6652,393			
9	10	1	1	3	1,48	6578,209		3	4	4	5	0	0,59	6609,429	6609,552	6	7	2	3	0	0,72	6652,354				
8	9	1	1	4	0,66	6578	6578,232	7	7	1	1	1	1,19	6609,633		8	9	1	1	0	3,35	6652,763	6652,775			
4	5	4	4	0	0,57	6578,859	6578,834	8	9	2	2	1	3,01	6610,191	6610,190	6	6	4	5	0	0,52	6653,812	6653,714			
7	7	2	2	1	0,76	6579,866		4	5	2	2	0	0,98	6610,872	6610,900	5	5	2	3	0	0,65	6655,039	6654,834			
6	7	4	4	2	1,31	6580,725	6580,720	4	5	5	6	1	1,39	6611,636	6611,653	4	3	3	4	0	0,55	6659,761	6659,760			
5	4	5	6	3	0,61	6581,184		6	7	1	2	1	1,20	6611,744		4	4	2	3	0	0,40	6662,109	6662,145			
4	5	3	3	0	0,62	6582,183		5	5	3	4	1	0,73	6611,957		6	5	3	5	0	0,84	6671,024	6670,936			
7	8	2	2	3	0,90	6582,617		4	4	4	5	0	0,75	6614,422		7	6	1	3	1	0,34	6672,263	6672,268			
6	7	2	1	0	0,86	6583,656	6583,692	8	9	1	1	2	1,49	6615,518	6615,526	7	6	1	3	0	0,51	6690,692				
5	6	1	1	2	0,79	6584,234		9	10	1	1	1	3,33	6615,550												
5	6	2	2	1	0,73	6584,959		6	6	1	2	1	0,55	6615,840												
4	5	1	1	2	0,78	6584,970		4	3	4	4	0	0,66	6616,457	6616,531											
7	8	3	3	2	1,74	6585,294		3	4	2	2	0	0,63	6617,472												
3	4	1	1	2	0,62	6585,624		6	7	4	4	0	2,94	6618,338												
								6	6	1	1	0	0,54	6618,548	6618,492											
								5	4	5	6	1	1,37	6618,616												

Tab. 3. Rotations- und Koppplungskonstanten von $^{115}\text{In}^{35}\text{Cl}$ in verschiedenen Schwingungszuständen, neu berechnet aus dem von HOEFT³ gemessenen Rotationsübergang $J = 1 \rightarrow 2$.

Tab. 2. Gerechnete Frequenzen und relative Intensitäten der Hyperfeinstrukturlinien des Rotationsübergangs $J = 2 \rightarrow 3$ von $^{115}\text{In}^{127}\text{J}$ im Vergleich mit den beobachteten Frequenzen. Die zur Identifikation der Linien angegebenen Quantenzahlen sind F, F' , der Gesamtdrehimpuls des Moleküls im Anfangs- und Endzustand, die Numerierung X, X' der Eigenwerte im Zustand F, F' und die Schwingungsquantenzahl v .

Die Rotationsübergänge $J = 14 \rightarrow 15, 15 \rightarrow 16, 16 \rightarrow 17$ und $17 \rightarrow 18$ gemessen, bei denen die Hyperfeinstruktur nicht mehr aufgelöst wird. Die intensivsten Hyperfeinstrukturlinien des Übergangs $J = 2 \rightarrow 3$ liegen in einem Frequenzbereich von 30 MHz, dieses Intervall schrumpft mit J^2 , so daß für den Übergang $J = 14 \rightarrow 15$ eine Linienbreite von ca. 3 MHz, für

	diese Auswertung	frühere Auswertung ³	frühere Messung ^{3a}
$(eg_0Q)_{In}$ [MHz]	-657,52 (50)	-657,26 (50)	-657,48 (20)
$(eg_1Q)_{In}$ [MHz]	+ 4,0 (5)	+ 4,0 (8)	+ 3,96 (20)
$(eg_0Q)_{Cl}$ [MHz]	- 13,63 (20)	- 13,28 (21)	- 13,71 (25)
$(eg_1Q)_{Cl}$ [MHz]	- 0,6 (3)		+ 0,4 (4)
Y_{01} [MHz]	3269,469 (8)	3269,58 (4)	3269,478 (4)
Y_{11} [MHz]	- 15,512 (8)	- 15,55 (4)	- 15,523 (4)

Tab. 4. Quadrupolkopplungskonstanten und Dunham-Koeffizienten von $^{115}\text{In}^{35}\text{Cl}$, gewonnen aus einer erneuten Auswertung der Messung von HOEFT³ am Rotationsübergang $J = 1 \rightarrow 2$ im Vergleich mit der früheren Auswertung und der Messung von DELVIGNE et al.^{3a} am Rotationsübergang $J = 3 \rightarrow 4$.

$J = 17 \rightarrow 18$ von ca. 2 MHz zu erwarten war und auch beobachtet wurde. Aus dieser Linienbreite resultiert ein Meßfehler von 0,2 bis 0,3 MHz. Zusätzliche Meßgenauigkeit entstand dadurch, daß die Modulationsamplitude nicht ausreichte, um die Stark-Komponenten vollständig von der ungestörten Linie zu trennen. Nur bei starker Reduzierung der Energiedichte in der Zelle wurden hinreichend symmetrische Linien beobachtet.

Tabelle 5 gibt die gemessenen Frequenzen in den verschiedenen Schwingungszuständen und die Abweichung von den gerechneten Werten an. Die Anpassung wurde nach der im Institut entwickelten Methode¹⁴ durchgeführt. Die Ergebnisse sind Tab. 6 zu entnehmen.

Mit den im hochfrequenten Bereich gemessenen Konstanten Y_{21} und Y_{02} wurden die am Übergang $J = 2 \rightarrow 3$ gemessenen Konstanten Y_{01} und Y_{11} korrigiert. Auch diese Werte sind in Tab. 6 aufgeführt.

$J \rightarrow J'$	v	ν_{exp} [MHz]	$\Delta \nu$ [kHz]
$14 \rightarrow 15$	0	33108,258	54
	1	33014,898	- 75
	2	32921,634	- 155
	3	35016,630	- 248
$15 \rightarrow 16$	0	35314,866	216
	1	35215,326	35
	2	35115,954	- 160
	3	34916,934	190
$16 \rightarrow 17$	0	37521,780	- 15
	1	37415,791	20
	2	37309,932	89
$17 \rightarrow 18$	0	39728,426	- 71
	1	39616,145	24
	2	39504,124	32
	3	39392,363	- 45

Tab. 5. Gemessene Frequenzen und Abweichungen von den gerechneten Werten für einige hohe Rotationsübergänge von $^{115}\text{In}^{127}\text{J}$ in verschiedenen Schwingungszuständen v .

Während die beiden Werte von Y_{11} gut übereinstimmen, zeigen die beiden Y_{01} -Werte eine deutliche Diskrepanz. Bei der gewählten Zuordnung der Hyperfeinstrukturlinien ist das Spektrum $J = 2 \rightarrow 3$ mit dem Y_{01} -Wert der hohen Rotationsübergänge nicht befriedigend anpaßbar.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. HONERJÄGER herzlich für das rege Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Für die finanzielle Unterstützung sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet. Die Rechnungen wurden an der Siemens 4004 des Hahn-Meitner-Instituts durchgeführt; Herrn KOCH und Fräulein JÄNISCH danken wir für die Beratung bei der Aufstellung der Rechenprogramme.

$J = 14 \rightarrow 15, 15 \rightarrow 16,$ $16 \rightarrow 17, 17 \rightarrow 18$	$J = 2 \rightarrow 3$	$J = 10 \rightarrow 11^2$
$Y_{01} (\approx B_e)$ [MHz]	1105,273 (20)	1104,95 (45)
$Y_{11} (-\alpha_e)$ [MHz]	- 3,121 (6)	- 3,117 (15)
$Y_{21} (\gamma_e)$ [kHz]	2,4 (6)	
$Y_{02} (-D_e)$ [Hz]	-227 (13)	
	$r_e = 2,75361 (4)$ Å	

Tab. 6. Potentialkonstanten von $^{115}\text{In}^{127}\text{J}$, berechnet aus dem Hyperfeinstrukturspektrum des Übergangs $J = 2 \rightarrow 3$ und aus den Rotationsübergängen $J = 14 \rightarrow 15 - 17 \rightarrow 18$ im Vergleich zu früheren Ergebnissen².

¹⁴ J. HOEFT u. E. TIEMANN, Z. Naturforsch. **23a**, 1034 [1968].