

## Hyperfeinstruktur im Rotationsspektrum des GaCl

E. TIEMANN, M. GRASSHOFF und J. HOEFT

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 27 a, 753—755 [1972]; eingegangen am 16. Februar 1972)

*Hyperfine Structure in the Rotational Spectrum of GaCl*

Measurements on the rotational transition  $J=0 \rightarrow 1$  of the four isotopic species of GaCl resulted in improved rotational and hyperfine structure constants.

$$^{35}\text{Cl}: e q_v Q = [-13.20 - 0.20(v+1/2) \pm 0.15] \text{ MHz};$$

$$^{69}\text{Ga}: e q_v Q = [-92.40 + 0.68(v+1/2) \pm 0.14] \text{ MHz}.$$

Messungen der Hyperfeinstruktur (HFS) von Rotationsübergängen der  $^1\Sigma$ -Moleküle liefern im allgemeinen Quadrupolkopplungskonstanten, die die Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment und dem Gradienten des elektrischen Feldes am Kernort beschreiben. Daraus erhält man Aufschluß über die Elektronendichteverteilung im Molekül. Zur Diskussion der chemischen Bindung innerhalb einer Molekelklasse und zwischen Molekelklassen untereinander wird ein vollständiger Überblick über die Variation der Quadrupolkopplungskonstanten benötigt.

Messungen an Rotationsspektren einer Reihe von (III/VII)-Verbindungen wurden von BARRETT und MANDEL<sup>1</sup> vor etlichen Jahren publiziert. Später wurden präzisere Daten aus Messungen mit Hilfe der elektrischen Molekülstrahlresonanz und der Mikrowellenspektroskopie bekannt (Literatur siehe <sup>2</sup>). Die von BARRETT und MANDEL<sup>1</sup> an GaCl gemessenen Kopplungskonstanten ordnen sich nur schlecht in die systematischen Trends der Klasse der zweiatomigen (III/VII)-Verbindungen ein. Wie Nachmessungen und genaue Anpaßrechnungen an InCl und InJ<sup>3</sup> zeigten, sind an den alten Werten Korrekturen anzubringen, die ihre Fehlergrenzen übersteigen.

Da alle Isotope von Gallium und Chlor den Kernspin  $I=3/2$  haben, zeigt das Rotationsspektrum zweifache Quadrupol-HFS. Zur Vereinfachung der Deutung wurde der niedrigste Rotationsübergang  $J=0 \rightarrow 1$  bei 9 GHz beobachtet. Als heizbare Absorptionszelle diente der anderweitig<sup>4</sup> beschriebene Typ I. Der übrige Aufbau entsprach einem konventionellen Stark-Effekt-Spektrometer.

Aus einem Gemisch von PbCl<sub>2</sub> und Gallium verdampft bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C GaCl. Die Reaktion wurde direkt in der Absorptionszelle durchgeführt. Getrennte Darstellungsversuche im Vakuum deuten darauf hin, daß GaCl in fester Phase existiert; es zerfällt aber in wenigen Minuten unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Um die Reaktionsgeschwindigkeit in der Absorptionszelle zu steuern, wurde dem Substanzgemisch ein etwa gleicher Volumenteil CaF<sub>2</sub> als Puffer beigegeben.

Die volle Halbwertsbreite der gemessenen Absorptionslinien betrug etwa 250 kHz. Entsprechend konnten die stärksten Linien mit einer Genauigkeit von 15 kHz, die schwächsten mit einer Genauigkeit von 30 kHz gemessen werden. Tabelle 1 enthält die gemessenen Linienfrequenzen.

Die für die Zuordnung eines Rotationsspektrums mit zweifacher Quadrupol-HFS notwendige Theorie der Kopplung mehrerer Drehimpulse ist in <sup>3</sup> zusammengestellt. Da entsprechend den bisher vorliegenden Daten der Gruppe der (III/VII)-Verbindungen ein hinreichend großes Verhältnis zwischen Gallium- und Chlorkopplungskonstante zu erwarten ist, wird in einer Basis gerechnet, die den Rotationsdrehimpuls  $\mathbf{J}$  mit dem Kernspin  $\mathbf{I}_1$  des Galliums zu  $\mathbf{F}_1$ , und  $\mathbf{F}_1$  mit dem Kernspin  $\mathbf{I}_2$  des Chlors zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  koppelt. Zur Anpassung der Molekülkonstanten an das gemessene Spektrum wurde das in <sup>3</sup> erwähnte Rechenprogramm benutzt, dabei wurde die Möglichkeit der Anpassung einer Spin-Rotations-Kopplungskonstanten  $C_1$  eingefügt. Die in Tab. 1 angegebenen relativen Intensitäten sind so normiert, daß die Summe über alle HFS-Übergänge und alle 4 Isotopenkombinationen im Schwingungszustand  $v=0$  100% ergibt. Die entsprechende Summe für  $v=1, 2, \dots$  ergibt 100% multipliziert

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. TIEMANN, 1 Berlin 33, Boltzmannstr. 20, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin.



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.

Tab. 1. Linienfrequenzen  $\nu$  der Übergänge  $J = 0 \rightarrow 1$ ,  
 $F_1 \rightarrow F_1'$  ( $F_1=3/2$  für alle Übergänge),  
 $F \rightarrow F'$  im Schwingungszustand  $v$ .

Molekel	$v$	$I$ (%)	$F \rightarrow F'$	$F_1'$	$\nu$ (MHz)	$\nu - \nu_{\text{ber}}$ (kHz)	
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	0	4,74	1, 2, 3	2	1/2	8987,596	4
		2,84	0, 1, 2	1	1/2	8987,379	-5
		2,84	0, 1, 2	1	5/2	8970,903	-4
		8,53	3	4	5/2	8969,581	6
		4,74	1, 2, 3	2	5/2	8968,443	-11
		6,63	2, 3	3	5/2	8967,569	9
		4,74	1, 2, 3	2	3/2	8947,366	8
		6,63	2, 3	3	3/2	8945,202	-15
0,95	1	0	3/2	8943,211	6		
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	1	1,88	1, 2, 3	2	1/2	8940,034	-10
		1,13	0, 1, 2	1	1/2	8939,842	12
		1,13	0, 1, 2	1	5/2	8923,526	-16
		3,39	3	4	5/2	8922,194	5
		1,88	1, 2, 3	2	5/2	8921,050	0
		2,63	2, 3	3	5/2	8920,158	9
		1,88	1, 2, 3	2	3/2	8900,179	20
		2,63	2, 3	3	3/2	8897,972	-16
0,34	1	0	3/2	8895,949	-2		
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	2	0,75	1, 2, 3	2	1/2	8892,761	0
		0,45	0, 1, 2	1	5/2	8876,370	-19
		1,35	3	4	5/2	8875,036	26
		0,75	1, 2, 3	2	5/2	8873,835	-12
		1,05	2, 3	3	5/2	8872,946	7
		0,75	1, 2, 3	2	3/2	8853,155	11
		1,05	2, 3	3	3/2	8850,925	-12
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	3	0,30	1, 2, 3	2	1/2	8845,660	9
		0,18	0, 1, 2	1	1/2	8845,414	-8
		0,53	3	4	5/2	8828,062	-4
		0,30	1, 2, 3	2	5/2	8826,883	-2
		0,42	2, 3	3	5/2	8825,980	8
		0,30	1, 2, 3	2	3/2	8806,390	6
		0,42	2, 3	3	3/2	8804,138	-9
$^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	0	3,12	1, 2, 3	2	1/2	8894,291	4
		1,87	0, 1, 2	1	1/2	8893,962	-6
		1,87	0, 1, 2	1	5/2	8884,317	-11
		5,61	3	4	5/2	8882,939	10
		3,12	1, 2, 3	2	5/2	8881,695	-8
		4,36	2, 3	3	5/2	8880,991	11
		3,12	1, 2, 3	2	3/2	8869,180	4
		4,36	2, 3	3	3/2	8867,030	5
		0,62	1	0	3/2	8865,071	-7
$^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	1	1,24	1, 2, 3	2	1/2	8847,551	14
		0,74	0, 1, 2	1	1/2	8847,189	-21
		0,74	0, 1, 2	1	5/2	8837,619	-18
		2,23	3	4	5/2	8836,245	15
		1,24	1, 2, 3	2	5/2	8834,985	-9
		1,73	2, 3	3	5/2	8834,285	12
		1,24	1, 2, 3	2	3/2	8822,588	13
		1,73	2, 3	3	3/2	8820,410	-5
$^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	2	0,49	1, 2, 3	2	1/2	8800,994	4
		0,30	0, 1, 2	1	1/2	8800,646	-1
		0,89	3	4	5/2	8789,750	-12
		0,49	1, 2, 3	2	5/2	8788,473	-14
		0,69	2, 3	3	5/2	8787,785	22
		0,49	1, 2, 3	2	3/2	8776,222	9
		0,69	2, 3	3	3/2	8773,990	-7

Molekel	$v$	$I$ (%)	$F \rightarrow F'$	$F_1'$	$\nu$ (MHz)	$\nu - \nu_{\text{ber}}$ (kHz)	
$^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	0	1,53	1, 2, 3	2	1/2	8666,612	0
		0,92	0, 1, 2	1	5/2	8649,603	-5
		2,76	3	4	5/2	8648,565	-7
		0,55	1, 2, 3	2	5/2	8647,725	12
		2,14	2, 3	3	5/2	8646,952	-3
		1,53	1, 2, 3	2	3/2	8626,239	7
		2,14	2, 3	3	3/2	8624,531	-6
$^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	1	0,54	1, 2, 3	2	1/2	8621,594	0
		1,10	3	4	5/2	8603,715	13
		0,54	1, 2, 3	2	5/2	8602,835	0
		0,85	2, 3	3	5/2	8602,060	-13
		0,54	1, 2, 3	2	3/2	8581,513	-11
		0,85	2, 3	3	3/2	8579,825	11
$^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	0	1,00	1, 2, 3	2	1/2	8573,250	0
		0,60	0, 1, 2	1	5/2	8563,015	14
		1,80	3	4	5/2	8561,913	-9
		1,00	1, 2, 3	2	5/2	8561,000	1
		1,34	2, 3	3	5/2	8560,345	-5
		1,00	1, 2, 3	2	3/2	8548,008	-13
		1,34	2, 3	3	3/2	8546,335	13
$^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	1	0,40	1, 2, 3	2	1/2	8529,021	0
		0,72	3	4	5/2	8517,752	-1
		0,40	1, 2, 3	2	5/2	8516,804	0
		0,53	2, 3	3	5/2	8516,151	0
		0,40	1, 2, 3	2	3/2	8503,963	0
		0,53	2, 3	3	3/2	8502,230	1

mit dem Boltzmann-Faktor der mittleren Meßtemperatur 250 °C. Die letzte Spalte der Tab. 1 gibt die Differenz zwischen den gemessenen und den aus den angepaßten Molekülkonstanten berechneten Frequenzen an.

Tab. 2. Molekülkonstanten von GaCl; Werte in MHz.

Molekel	$v$	$B_v + 2 Y_{02}$	$(e q_v Q)_{\text{Ga}}$	$(e q_v Q)_{\text{Cl}}$	$(C_1)_{\text{Ga}}$
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	0	4482,139(6)	-92,10(14)	-13,30(13)	0,011(7)
	1	4458,458(6)	-91,35(14)	-13,48(13)	0,014
	2	4434,880(8)	-90,77(14)	-13,70(16)	0,012
	3	4411,419(8)	-90,01(14)	-13,89(20)	0,016
$^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	0	4439,672(6)	-57,97(10)	-13,34(13)	0,010
	1	4416,333(7)	-57,61(10)	-13,41(15)	0,007
	2	4393,098(8)	-57,22(10)	-13,75(16)	0,009
$^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	0	4321,711(8)	-92,00(16)	-10,54(10)	0,008
	1	4299,288(9)	-91,34(16)	-10,63(12)	0,011
$^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	0	4279,236(8)	-58,03(10)	-10,54(10)	0,012
	1	4257,157(9)	-57,65(10)	-10,77(12)	0,009

Die Anpassung wurde für jedes isotope Molekül und jeden Schwingungszustand separat durchgeführt. Tabelle 2 enthält die ermittelten Werte. Die Größe  $B_v + 2 Y_{02}$  entspricht dem halben Wert der Frequenz des hypothetischen Rotationsübergangs ohne HFS. Mit Hilfe der üblichen Dunham-Koeffizienten  $^5 Y_{ik}$

gilt

$$B_v = Y_{01} + Y_{11}(v + 1/2) + Y_{21}(v + 1/2)^2 + \dots$$

Mit dieser Beziehung kann man aus den  $B_v$ -Werten der verschiedenen Schwingungszustände auf die einzelnen in Tab. 3 angegebenen Koeffizienten zurückrechnen. Zwischen den einzelnen  $Y_{lk}$  verschiedener Isotopenkombinationen gelten im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung einfache Massenrelationen<sup>5</sup>. Unter Benutzung der von MATTAUCH, THIELE und WAPSTRA<sup>6</sup> tabellierten Massen ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit eine befriedigende Übereinstimmung der  $Y_{lk}$  zwischen den 4 Isotopenkombinationen.

Tab. 3. Dunham-Koeffizienten der verschiedenen Isotopenkombinationen.

Molekül	$Y_{01}$ (MHz)	$Y_{11}$ (MHz)	$Y_{21}$ (MHz)
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	4494,023 (9)	-23,793 (12)	0,054 (5)
$^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	4451,387 (10)	-23,443 (16)	0,052 (7)
$^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	4332,966 (13)	-22,523 (16)	—
$^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	4290,318 (13)	-22,177 (20)	—

Entsprechend der Rotationskonstanten  $B_v$  ist eine Entwicklung der Quadrupolkopplungskonstanten nach dem Schwingungszustand  $v$  gebräuchlich:

$$e q_v Q = e q_e Q + e q_1 Q(v + 1/2) + \dots$$

Tabelle 4 enthält die Konstanten, wobei über entsprechende Isotopenkombinationen gemittelt worden ist.

Tab. 4. Entwicklungskoeffizienten der Funktion  $e q_v Q$ .

	$e q_e Q$ (MHz)	$e q_1 Q$ (MHz)
$^{69}\text{Ga}$	-92,40 (15)	0,68 (10)
$^{71}\text{Ga}$	-58,19 (12)	0,38 (10)
$^{35}\text{Cl}$	-13,20 (14)	-0,20 (10)
$^{37}\text{Cl}$	-10,47 (11)	-0,16 (10)

Aus den Größen  $e q_e Q$  der verschiedenen Isotope des Galliums und des Chlors berechnen sich Verhältnisse der Kernquadrupolmomente  $Q$  zu:

$$Q_{69}/Q_{71} = 1,5878(40)$$

[1,586904(3) : Aus Messungen am Atomstrahl<sup>7</sup>],

$$Q_{35}/Q_{37} = 1,260(19)$$

[1,2688773(15) : Aus Messungen am Atomstrahl<sup>8</sup>].

Unsere Ergebnisse sind mit Daten aus der Atomstrahlspektroskopie konsistent.

In Tab. 5 sind für die häufigste Isotopenkombination  $^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$  die Molekülkonstanten zusammengestellt. Die  $Y_{lk}$  sind Mittelwerte über alle Isotopenmoleküle. Zur Berechnung von  $r_e$  wurde  $Y_{01} = B_e$  gesetzt und die notwendigen Naturkonstanten den Tabellen von COHEN und DUMOND<sup>9</sup> entnommen. Zum Vergleich sind die Meßergebnisse von BARRETT und MANDEL<sup>1</sup> aufgeführt. Hieraus sind erhebliche Diskrepanzen mit unseren Daten erkennbar. Besonders ist zu erwähnen, daß sich der neue ( $e q Q$ )<sup>35</sup>Cl-Wert besser in den monotonen Verlauf der Chlor-Kopplungskonstanten der zweiatomigen (III/VII)-Verbindungen einordnet.

Tab. 5. Molekülkonstanten des  $^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$  in MHz im Vergleich mit Ergebnissen von BARRETT und MANDEL<sup>1</sup>.

	Diese Arbeit	BARRETT, MANDEL <sup>1</sup>
$Y_{01}$	4494,024(9)	4493,73(19)
$Y_{11}$	-23,789(12)	-23,27(12)
$Y_{21}$	0,0542(50)	—
$Y_{02} \approx -\frac{4 Y_{01}^3}{\omega_e^2}$ <sup>a</sup>	-0,00303	—
$r_e$ (Å)	2,201 681(25) ** (3) *	2,201 7(1)
$(e q_0 Q)^{69}\text{Ga}$	-92,10(14)	-84,7(10)
$(e q_e Q)^{69}\text{Ga}$	-92,40(15)	—
$(e q_1 Q)^{69}\text{Ga}$	0,68(10)	—
$(e q_0 Q)^{35}\text{Cl}$	-13,30(13)	-20(2)
$(e q_e Q)^{35}\text{Cl}$	-13,20(14)	—
$(e q_1 Q)^{35}\text{Cl}$	-0,20(10)	—

<sup>a</sup>  $\omega_e = 365,0 \text{ cm}^{-1}$  aus E. MIESCHER u. M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta 7, 331 [1934].

\* Meßfehler; \*\* Fehler durch Naturkonstanten.

<sup>1</sup> A. H. BARRETT u. M. MANDEL, Phys. Rev. **109**, 1572 [1958].

<sup>2</sup> E. TIEMANN, Z. Naturforsch. **26 a**, 1809 [1971].

<sup>3</sup> B. SCHENK, E. TIEMANN u. J. HOEFT, Z. Naturforsch. **25 a**, 1827 [1970].

<sup>4</sup> J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Angew. Phys. **31**, 265 [1971].

<sup>5</sup> C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., New York 1955.

<sup>6</sup> J. H. E. MATTAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **67**, 1 [1965].

<sup>7</sup> N. F. RAMSEY, Molecular Beams, Oxford University Press, London 1956.

<sup>8</sup> J. H. HOLLOWAY, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. 1956.

<sup>9</sup> E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965].