

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.

$$\begin{aligned} {}^{35}\text{Cl}: \quad e g_v Q &= [-13.20 - 0.20(v+1/2) \pm 0.15] \text{ MHz}; \\ {}^{69}\text{Ga}: \quad e g_v Q &= [-92.40 + 0.68(v+1/2) \pm 0.14] \text{ MHz}. \end{aligned}$$

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 MANDEL¹ vor etlichen Jahren publiziert. Später wurden präzisere Daten aus Messungen mit Hilfe der elektrischen Molekülstrahlresonanz und der Mikrowellenspektroskopie bekannt (Literatur siehe²). Die von BARRETT und MANDEL¹ 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 InJ³ 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 anderweitig⁴ beschriebene Typ I. Der übrige Aufbau entsprach einem konventionellen Stark-Effekt-Spektrometer.

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

Aus einem Gemisch von PbCl₂ 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 Volumanteil CaF₂ 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 in⁵ 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 in⁵ 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



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.

Tab. 1. Linienfrequenzen ν der Übergänge $J = 0 \rightarrow 1$,
 $F_1 \rightarrow F'_1$ ($F_1 = 3/2$ für alle Übergänge),
 $F \rightarrow F'$ im Schwingungszustand v .

Moleköl	v	I (%)	$F \rightarrow$	F'	F'_1	ν (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
		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
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	1	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
		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
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	2	1,05	2, 3	3	3/2	8850,925	-12
		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
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	3	0,30	1, 2, 3	2	3/2	8806,390	6
		0,42	2, 3	3	3/2	8804,138	-9
		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
$^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	0	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
		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
$^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	1	1,73	2, 3	3	3/2	8820,410	-5
		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
$^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	2	0,69	2, 3	3	3/2	8773,990	-7

Moleköl	v	I (%)	$F \rightarrow$	F'	F'_1	ν (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
		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
$^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	1	0,85	2, 3	3	3/2	8579,825	11
		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
$^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	1	1,00	1, 2, 3	2	3/2	8548,008	-13
		1,34	2, 3	3	3/2	8546,335	13
		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
$^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	2	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.

Moleköl	v	$B_v + 2 Y_{02}$	$(e q_v Q)_{\text{Ga}}$	$(e q_v Q)_{\text{Cl}}$	$(C_l)_{\text{Ga}}$
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	0	4482,139(6)	-92,10(14)	-13,30(13)	0,011(7)
		1	4458,458(6)	-91,35(14)	-13,48(13)
		2	4434,880(8)	-90,77(14)	-13,70(16)
		3	4411,419(8)	-90,01(14)	-13,89(20)
		4	4393,098(8)	-57,22(10)	-13,75(16)
		5	4371,711(8)	-92,00(16)	-10,54(10)
		6	4299,288(9)	-91,34(16)	-10,63(12)
		7	4279,236(8)	-58,03(10)	-10,54(10)
		8	4257,157(9)	-57,65(10)	-10,77(12)
		9	4235,098(8)	-57,22(10)	-10,75(16)
		10	4213,035(8)	-56,80(10)	-10,73(16)
		11	4191,973(8)	-56,37(10)	-10,71(16)
$^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	0	4321,711(8)	-92,00(16)	-10,54(10)	0,008
		1	4299,288(9)	-91,34(16)	-10,63(12)
$^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	0	4279,236(8)	-58,03(10)	-10,54(10)	0,012
		1	4257,157(9)	-57,65(10)	-10,77(12)

Die Anpassung wurde für jedes isotope Moleköl 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 Y_{lk}

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 Massenrelationen⁵. Unter Benutzung der von MATTIAUCH, THIELE und WAPSTRA⁶ 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:

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

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)	$e q_I Q$ (MHz)
^{69}Ga	-92,40(15)	0,68(10)
^{71}Ga	-58,19(12)	0,38(10)
^{35}Cl	-13,20(14)	-0,20(10)
^{37}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:

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

² E. TIEMANN, Z. Naturforsch. **26a**, 1809 [1971].

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

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

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

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

[1,586904(3) : Aus Messungen am Atomstrahl⁷],

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

[1,2688773(15) : Aus Messungen am Atomstrahl⁸].

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 isotopen Moleküle. Zur Berechnung von r_e wurde $Y_{01} = B_e$ gesetzt und die notwendigen Naturkonstanten den Tabellen von COHEN und DUMOND⁹ entnommen. Zum Vergleich sind die Meßergebnisse von BARRETT und MANDEL¹ aufgeführt. Hieraus sind erhebliche Diskrepanzen mit unseren Daten erkennbar. Besonders ist zu erwähnen, daß sich der neue ($e q Q$) ^{35}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 MANDEL¹.

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

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

* Meßfehler; ** Fehler durch Naturkonstanten.

⁶ J. H. E. MATTIAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **67**, 1 [1965].

⁷ N. F. RAMSEY, Molecular Beams, Oxford University Press, London 1956.

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

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