

- <sup>4</sup> H. J. Falge u. A. Otto, Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 523 [1973].  
<sup>5</sup> K. L. Kliewer u. R. Fuchs, Phys. Rev. **144**, 495 [1966].  
<sup>6</sup> K. L. Kliewer u. R. Fuchs, Phys. Rev. **150**, 573 [1966].  
<sup>7</sup> R. Fuchs u. K. L. Kliewer, J. Opt. Soc. Amer. **58**, 319 [1968].  
<sup>8</sup> R. Englman u. R. Ruppin, J. Phys. C **1**, 614 [1968].  
<sup>9</sup> R. Ruppin u. R. Englman, J. Phys. C **1**, 630 [1968].  
<sup>10</sup> R. Englman u. R. Ruppin, J. Phys. C **2**, 1515 [1968].  
<sup>11</sup> A. A. Lucas, Phys. Rev. **162**, 801 [1967].  
<sup>12</sup> S. Y. Tong u. A. A. Maradudin, Phys. Rev. **181**, 1318 [1969].  
<sup>13</sup> R. Ruppin u. R. Englman, Rep. Prog. Phys. **33**, 149 [1970].  
<sup>14</sup> A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss u. I. P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, New York 1971, Kapitel IX.  
<sup>15</sup> Halbunendliche ein- und zweiaxiale Kristalle wurden kürzlich von V. N. Lyubimov u. D. G. Sunnikov (Sov. Phys.-Solid State **14**, 575 [1972]) sowie von A. Hartstein, E. Burstein, u. a. (Surf. Sci. **34**, 81 [1973]) theoretisch behandelt.  
<sup>16</sup> L. Merten, Z. Naturforsch. **22a**, 359 [1967].

## Hyperfeinstruktur von KJ

E. Tiemann, H. El Ali, J. Hoeft und T. Törring

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28a**, 1058–1062 [1973]; eingegangen am 24. März 1973)

### Hyperfine Structure of KI

The quadrupole hyperfine structure of  $^{39}\text{K}^{127}\text{I}$  was measured on the rotational transition  $J=1 \rightarrow 2$  at 7.2 GHz. Observations in various vibrational states resulted in the following quadrupole coupling constants:  $(eq_0Q)^{39}\text{K} = -4.12(10)$  MHz,  $(eqvQ)^{127}\text{I} = (-85.32 - 2.93(v + 1/2) \pm 0.12)$  MHz.

In letzter Zeit haben wir über Hyperfeinstrukturmessungen an den Rotationsspektren von  $\text{CsCl}^1$ ,  $\text{CsBr}^2$  und  $\text{CsJ}^3$  berichtet. Mit der vorliegenden Arbeit wurden diese systematischen Untersuchungen an schweren Alkalihalogeniden fortgesetzt. Ziel der Arbeiten ist ein möglichst vollständiger Überblick über die Variation der molekularen Parameter innerhalb dieser Gruppe, um die chemische Bindung eingehender diskutieren zu können. Bekanntlich konnten bisherige Ergebnisse am elektronischen Grundzustand, wie elektrisches Dipolmoment und niedrigste Potentialkonstanten, mit dem klassischen Ionenmodell von Rittner<sup>4</sup> interpretiert werden. Die Quadrupolkopplungskonstanten lassen sich mit diesem Modell jedoch nicht deuten. Unsere Hyperfeinstrukturmessungen sollen dazu beitragen, neue Modellansätze zu finden.

Um die Größe der Quadrupol-HFS im KJ abschätzen zu können, ist in Tab. 1 ein Überblick über die bisher bekannten Kopplungskonstanten des  $^{39}\text{K}$  und  $^{127}\text{I}$  angegeben. Danach ist für KJ eine K-Konstante  $|eqQ| < 5$  MHz und eine J-Konstante  $|eqQ| < 100$  MHz zu erwarten. Der in<sup>5</sup> angegebene Wert wurde aus einem unvollständig aufgelösten Spektrum ermittelt. Er ist deshalb als Schätzwert anzusehen. Bei den Rotationsspektren der Alkalihaloge-

nide beobachtet man typische Linienbreiten von 400 kHz. Deswegen erreicht man eine hinreichende Auflösung der zweifachen HFS nur bei den niedrigsten Rotationsübergängen. Bei den alten Messungen wurde als niedrigster Übergang  $J=4 \rightarrow 5$  bei 18 GHz beobachtet. Außerdem liegen Messungen im Bereich der mm-Wellen am KJ von Rusk und Gordy<sup>6</sup> vor. Diese lieferten sehr genaue Rotationskonstanten.

### I. Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem konventionellen 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometer ausgeführt. Als heizbare Absorptionszelle wurde der Typ III (rechteckiger Querschnitt) verwendet, wie er in<sup>7</sup> beschrieben ist. Die meisten Linien wurden wegen ihrer geringen Intensität mit einem „Signal Averager“ registriert. Dabei ergaben sich Registrierzeiten bis zu 30 Minuten. Das Spektrum des Rotationsüberganges  $J=1 \rightarrow 2$  wurde bei Temperaturen um 540 °C bis zum Schwingungszustand von  $v=3$  beobachtet. Typische Linienbreiten bei vollständig aufgelösten Linien waren etwa 300 kHz. Einen Ausschnitt des Spektrums zeigt Abbildung 1. Vor jeder Messung wurde die Ausgangssubstanz unter Vakuum bei Temperaturen von 570 °C destilliert. Anschließend wurde das Destillat in die Absorptionszelle eingefüllt und bei Temperaturen um 400 °C mehrere Tage unter Vakuum entgast. Dadurch wurden Substanz

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Tiemann, Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.



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.

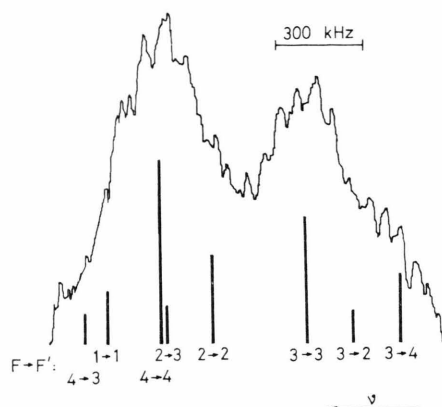


Abb. 1. Quadrupolaufspaltung des Kaliumkernes in der Liniengruppe  $F_1 \rightarrow F_1' = 5/2 \rightarrow 5/2$  beim Rotationsübergang  $J=1 \rightarrow 2$ ,  $v=0$  des  $^{39}\text{K}^{127}\text{J}$ -Moleküls.

und Zelle weitgehend von Wasser und anderen Fremdgasen befreit. Durch diese Vorbehandlung konnte die oben angegebene Linienbreite erreicht werden.

## II. Zur Theorie

Die für die Zuordnung eines Rotationsspektrums mit zweifacher Quadrupol-HFS notwendige Theorie der Kopplung dreier Drehimpulse ist in <sup>8</sup> zusammengestellt. Da entsprechend der obigen Abschätzung nach Tab. 1 ein hinreichend großes Verhältnis

Tab. 1. Quadrupolkopplungskonstanten  $e q_0 Q$  von  $^{39}\text{K}$  und  $^{127}\text{J}$ .

$^{39}\text{K}$	$^{127}\text{J}$
$\text{K}^{19}\text{F}$ — 7,93387 (80) <sup>a</sup>	$^6\text{LiJ}$ — 198,780 (5) <sup>c</sup>
$\text{K}^{35}\text{Cl}$ — 5,6684 (3) <sup>a</sup>	$^{23}\text{NaJ}$ — 262,1407 (10) <sup>d</sup>
$\text{K}^{79}\text{Br}$ — 5,015 (9) <sup>b</sup>	$^{39}\text{KJ}$ — 60 (10) <sup>e</sup>
$\text{K}^{127}\text{J}$ —	$^{85}\text{RbJ}$ —
	$^{133}\text{CsJ}$ — 15,33 (15) <sup>f</sup>

<sup>a</sup> R. van Wachem u. A. Dymanus, J. Chem. Phys. **46**, 3749 [1967].

<sup>b</sup> F. W. de Leeuw, R. van Wachem u. A. Dymanus, J. Chem. Phys. **50**, 1293 [1969].

<sup>c</sup> F. W. Breivogel jr., A. J. Hebert u. K. Street jr., J. Chem. Phys. **42**, 1555 [1965].

<sup>d</sup> C. E. Miller u. J. C. Zorn, J. Chem. Phys. **50**, 3748 [1969].

<sup>e</sup> siehe <sup>5</sup>, <sup>f</sup> siehe <sup>3</sup>.

zwischen J- und K-Kopplungskonstanten zu erwarten ist, wird in einer Basis gerechnet, die den Rotationsdrehimpuls  $\mathbf{J}$  mit Kernspin  $\mathbf{I}_1$  des Jods zu  $\mathbf{F}_1$ , und  $\mathbf{F}_1$  mit dem Kernspin  $\mathbf{I}_2$  des Kaliums zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  koppelt. Mit dem in <sup>8</sup> erwähnten Rechenprogramm werden relative Intensitäten der

HFS-Übergänge berechnet. Diese sind so normiert, daß die Summe über alle HFS-Übergänge der einen beobachteten Isotopenkombination  $^{39}\text{K}^{127}\text{J}$  im Schwingungszustand  $v=0$  100% ergibt. Die entsprechende Summe für  $v=1, 2, \dots$  ergibt 100% multipliziert mit dem Boltzmann-Faktor der mittleren Meßtemperatur 540 °C für die Besetzung der einzelnen Schwingungszustände.

## III. Messungen und Auswertung

Wegen des großen Verhältnisses  $e q Q_J : e q Q_K$  20 : 1 erhalten wir ein leicht zu deutendes Spektrum.  $F_1$  ist noch eine gute Quantenzahl. Man beobachtet mehrere Liniengruppen entsprechend der Jodhyperfeinstruktur, wobei jede einzelne einem Übergang  $F_1 \rightarrow F_1'$  mit zusätzlicher Kaliumhyperfeinstruktur entspricht.

In Tab. 2 sind die gemessenen Linienfrequenzen  $\nu_{\text{gem}}$  angegeben. Dazu findet man das mit den ermittelten Molekülkonstanten berechnete Spektrum  $\nu_{\text{ger}}$  und die zugehörigen Intensitäten  $I$  (%). Die HFS des Kaliums wurde nicht immer voll aufgelöst. Die gemessenen Linienschwerpunkte wurden in diesen Fällen für die Anpaßrechnung mit einer Linienüberlagerung auf eine Einzellinie zurückgerechnet. Die Auswertung wurde für jeden Schwingungszustand einzeln durchgeführt. Dabei wurden 3 Konstanten angepaßt:

$$e q Q_K, \quad e q Q_J \quad \text{und} \quad B_v + 2 Y_{02}(J+1)^2.$$

Eine Berücksichtigung der magnetischen Spin-Rotations-Kopplung erwies sich als nicht erforderlich. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tab. 3 aufgeführt.

Mit Hilfe der in <sup>6</sup> angegebenen Zentrifugalkorrektur  $Y_{02}$  können die Konstanten  $B_v$  berechnet werden. Tabelle 4 zeigt den Vergleich dieser Größen mit denen nach <sup>6</sup>. Die Konsistenz ist gut.

Für die J-Kopplungskonstante konnte die Schwingungsabhängigkeit eindeutig bestimmt werden. Innerhalb unserer Meßgenauigkeit ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit dem Schwingungszustand:

$e q_v Q(^{127}\text{J}) = -85,322 - 2,934(v+1/2) \pm 0,12 \text{ MHz}$ . Die Schwingungsabhängigkeit der K-Kopplungskonstanten konnte nicht ermittelt werden. Dies war nach den sehr genauen Bestimmungen der entsprechenden Konstanten bei den übrigen Kaliumhalogeniden (s. Zitate von Tab. 1) zu erwarten.

Tab. 2. Frequenzen der gerechneten bzw. gemessenen Absorptionslinien des Rotationsüberganges  $J=1 \rightarrow 2$  von  $^{39}\text{K}^{127}\text{J}$ . Im gerechneten Spektrum wurden nur Linien bis zu einer relativen Intensität von 0,45% bezüglich  $v=0$  aufgeführt.

$F_1 \rightarrow F_1'$	$F \rightarrow F'$	$\nu_{\text{ger.}} [\text{MHz}]$	$\nu_{\text{gem.}} [\text{MHz}]$	$I [\%]$	$F_1 \rightarrow F_1'$	$F \rightarrow F'$	$\nu_{\text{ger.}} [\text{MHz}]$	$\nu_{\text{gem.}} [\text{MHz}]$	$I [\%]$
Schwingungszustand $v = 0$ :					$3/2 \rightarrow 3/2$	$1 \rightarrow 0$	7244,889		0,41
$3/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	7265,318	7265,324	2,27	$0 \rightarrow 1$	7245,308	7245 478		0,38
	$1 \rightarrow 2$	7265,547		0,82	$3 \rightarrow 3$	7245,419		2,30	
	$2 \rightarrow 3$	7265,831		1,42	$2 \rightarrow 1$	7245,595		0,71	
					$2 \rightarrow 3$	7245,616		0,61	
$7/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 2$	7268,581	7268,717	1,38	$3 \rightarrow 2$	7245,991	7246,080		0,57
	$5 \rightarrow 5$	7268,798		3,13	$1 \rightarrow 2$	7246,056		0,67	
	$3 \rightarrow 3$	7269,104		1,59	$2 \rightarrow 2$	7246,187		0,89	
	$4 \rightarrow 4$	7269,208		1,99					
$3/2 \rightarrow 3/2$	$1 \rightarrow 0$	7277,108	7277,112	0,57	$7/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 5$	7253,071	7253,784	0,39
	$0 \rightarrow 1$	7277,532		0,53		$4 \rightarrow 5$	7253,637		6,20
	$3 \rightarrow 3$	7277,642		3,19		$3 \rightarrow 4$	7253,722		4,70
	$2 \rightarrow 1$	7277,822		0,99		$5 \rightarrow 6$	7253,833		7,80
	$2 \rightarrow 3$	7277,843		0,85		$2 \rightarrow 3$	7253,875		3,67
	$3 \rightarrow 2$	7278,221		0,79		$4 \rightarrow 4$	7253,877		0,59
	$1 \rightarrow 2$	7278,291		0,93		$3 \rightarrow 3$	7254,507		0,47
	$2 \rightarrow 2$	7278,422		1,23					
$7/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 5$	7285,020	7285,779	0,54	$5/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 4$	7254,655	7254 626	2,92
	$4 \rightarrow 5$	7285,594		8,63		$3 \rightarrow 3$	7254,704		0,39
	$3 \rightarrow 4$	7285,684		6,57		$2 \rightarrow 3$	7255,144		2,33
	$5 \rightarrow 6$	7285,793		10,83		$4 \rightarrow 4$	7255,405		0,63
	$2 \rightarrow 3$	7285,837		5,10		$4 \rightarrow 5$	7255,565		4,20
	$4 \rightarrow 4$	7285,837		0,82		$1 \rightarrow 2$	7255,983		1,68
	$3 \rightarrow 3$	7286,480		0,65					
$5/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 4$	7286,552	7286,522	4,05	$3/2 \rightarrow 1/2$	$0 \rightarrow 1$	7257,018	7257 155	0,33
	$3 \rightarrow 3$	7286,602		0,54		$3 \rightarrow 2$	7257,112		2,12
	$2 \rightarrow 3$	7287,054		3,24		$1 \rightarrow 1$	7257,175		0,76
	$4 \rightarrow 4$	7287,313		0,88		$2 \rightarrow 1$	7257,306		0,71
	$4 \rightarrow 5$	7287,476		5,83		$2 \rightarrow 2$	7257,308		0,70
	$1 \rightarrow 2$	7287,897		2,33					
$3/2 \rightarrow 1/2$	$0 \rightarrow 1$	7288,858	7289,027	0,46	$5/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	7259,219	7259,519	0,58
	$3 \rightarrow 2$	7288,950		2,95		$3 \rightarrow 2$	7259,376		0,43
	$1 \rightarrow 1$	7289,017		1,06		$3 \rightarrow 3$	7259,528		1,83
	$2 \rightarrow 1$	7289,148		0,98		$2 \rightarrow 2$	7259,812		1,20
	$2 \rightarrow 2$	7289,151		0,97		$2 \rightarrow 3$	7259,964		0,34
						$4 \rightarrow 4$	7259,969		2,70
$5/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	7290,966	7291,270	0,81	$5/2 \rightarrow 3/2$	$2 \rightarrow 1$	7272,389	7272,660	0,40
	$3 \rightarrow 2$	7291,126		0,60		$3 \rightarrow 2$	7272,545		0,68
	$3 \rightarrow 3$	7291,279		2,54		$4 \rightarrow 3$	7272,723		1,07
	$2 \rightarrow 2$	7291,569		1,69					
	$2 \rightarrow 3$	7291,722		0,47					
	$4 \rightarrow 4$	7291,727		3,75					
	$1 \rightarrow 1$	7291,921		1,04					
	$4 \rightarrow 3$	7292,040		0,55					
$5/2 \rightarrow 3/2$	$2 \rightarrow 1$	7303,713	7303,954	0,56	Schwingungszustand $v = 2$				
	$3 \rightarrow 2$	7303,870		0,94	$3/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	7200,148	7203,857	0,83
	$4 \rightarrow 3$	7304,052		1,48		$1 \rightarrow 2$	7200,363		0,31
						$2 \rightarrow 3$	7200,643		0,53
$7/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 2$	7236,049	7236,255	0,99	$7/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 2$	7203,648	7203,857	0,51
	$5 \rightarrow 5$	7236,262		2,25		$5 \rightarrow 5$	7203,855		1,17
	$3 \rightarrow 3$	7236,562		1,14		$3 \rightarrow 3$	7204,147		0,59
	$4 \rightarrow 4$	7236,668		1,40		$4 \rightarrow 4$	7204,255		0,73
Schwingungszustand $v = 1$									
$3/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	7232,665	7232,660	1,60	$3/2 \rightarrow 3/2$	$1 \rightarrow 0$	7212,784	7213,358	0,21
	$1 \rightarrow 2$	7232,887		0,59		$0 \rightarrow 1$	7213,194		0,20
	$2 \rightarrow 3$	7233,170		1,02		$3 \rightarrow 3$	7213,305		1,20
$7/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 2$	7236,049	7236,255	0,99		$2 \rightarrow 1$	7213,477		0,37
	$5 \rightarrow 5$	7236,262		2,25		$2 \rightarrow 3$	7213,496		0,32
	$3 \rightarrow 3$	7236,562		1,14		$3 \rightarrow 2$	7213,865		0,30
	$4 \rightarrow 4$	7236,668		1,40		$1 \rightarrow 2$	7213,927		0,35
						$2 \rightarrow 2$	7214,056		0,44

Tab. 2 (Fortsetzung)

$F_1 \rightarrow F_1'$	$F \rightarrow F'$	$\nu_{\text{ger.}} [\text{MHz}]$	$\nu_{\text{gem.}} [\text{MHz}]$	$I [\%]$
$7/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 5$	7221,217		0,20
	$4 \rightarrow 5$	7221,772		3,22
	$3 \rightarrow 4$	7221,852		2,44
	$5 \rightarrow 6$	7221,964	7221,915	4,06
	$2 \rightarrow 3$	7222,003		1,91
	$4 \rightarrow 4$	7222,007		0,31
	$3 \rightarrow 3$	7222,621		0,24
$5/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 4$	7222,850	7222,807	1,52
	$3 \rightarrow 3$	7222,898		0,20
	$2 \rightarrow 3$	7223,325	7223,334	1,21
	$4 \rightarrow 4$	7223,584	7223,746	0,33
	$4 \rightarrow 5$	7223,740		2,18
	$1 \rightarrow 2$	7224,152		0,87
$3/2 \rightarrow 1/2$	$0 \rightarrow 1$	7225,262		0,17
	$3 \rightarrow 2$	7225,358		1,10
	$1 \rightarrow 1$	7225,416	7225,436	0,40
	$2 \rightarrow 1$	7225,546		0,37
	$2 \rightarrow 2$	7225,548		0,36
$5/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	7227,553		0,30
	$3 \rightarrow 2$	7227,706		0,22
	$3 \rightarrow 3$	7227,857	7227,800	0,95
	$2 \rightarrow 2$	7228,132		0,62
	$2 \rightarrow 3$	7228,283	7228,280	0,18
	$4 \rightarrow 4$	7228,287		1,40
	$1 \rightarrow 1$	7228,478		0,39
	$4 \rightarrow 3$	7228,591		0,21
$5/2 \rightarrow 3/2$	$2 \rightarrow 1$	7241,118		0,21
	$3 \rightarrow 2$	7241,270	7241,367	0,35
	$4 \rightarrow 3$	7241,444		0,56
Schwingungszustand $v = 3$				
$3/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	7167,670		0,31
	$1 \rightarrow 2$	7167,893		0,11
	$2 \rightarrow 3$	7168,184		0,20
$7/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 2$	7171,289		0,19
	$5 \rightarrow 5$	7171,495	7171,482	0,43
	$3 \rightarrow 3$	7171,799		0,22
	$4 \rightarrow 4$	7171,910	7171,909	0,27

Tab. 3. Ergebnisse der Anpassung an die beiden Quadrupolkopplungskonstanten und die Kombination aus Rotationskonstante  $B_v$  und Zentrifugalkonstante  $Y_{02}$ . Angaben in MHz.

$v$	$(eq_v Q)_J$	$(eq_v Q)_K$	$B_v + 2 Y_{02}(J+1)^2$
0	− 86,79 (10)	− 4,12 (10)	1820,960 (5)
1	− 89,80 (10)	− 4,06 (10)	1812,954 (5)
2	− 92,62 (15)	− 3,98 (20)	1804,972 (7)
3	− 95,59 (15)	− 4,13 (30)	1797,011 (7)

Der neue Wert von  $eq_v Q_J$  ordnet sich gut in die Systematik der Alkalijodide ein. Damit kann eine Abschätzung für  $eq_v Q_J$  im RbJ erfolgen; dieser Wert sollte zwischen − 40 und − 50 MHz liegen. Entsprechende Messungen sind in Vorbereitung.

Tab. 2 (Fortsetzung)

$F_1 \rightarrow F_1'$	$F \rightarrow F'$	$\nu_{\text{ger.}} [\text{MHz}]$	$\nu_{\text{gem.}} [\text{MHz}]$	$I [\%]$
$3/2 \rightarrow 3/2$	$1 \rightarrow 0$	7180,707		0,08
	$0 \rightarrow 1$	7181,133		0,07
	$3 \rightarrow 3$	7181,248	7181,327	0,44
	$2 \rightarrow 1$	7181,427		0,14
	$2 \rightarrow 3$	7181,446		0,12
	$3 \rightarrow 2$	7181,830		0,11
	$1 \rightarrow 2$	7181,894		0,13
$7/2 \rightarrow 9/2$	$2 \rightarrow 2$	7182,028		0,16
	$5 \rightarrow 5$	7189,411		0,08
	$4 \rightarrow 5$	7189,988		1,19
	$3 \rightarrow 4$	7190,071	7190,157	0,90
	$5 \rightarrow 6$	7190,187		1,50
	$2 \rightarrow 3$	7190,228		0,71
$5/2 \rightarrow 7/2$	$4 \rightarrow 4$	7190,232		0,11
	$3 \rightarrow 3$	7190,869		0,09
	$3 \rightarrow 4$	7191,097	7191,069	0,56
	$3 \rightarrow 3$	7191,147		0,08
	$2 \rightarrow 3$	7191,590	7191,579	0,45
	$4 \rightarrow 4$	7191,859	7192,013	0,12
$3/2 \rightarrow 1/2$	$4 \rightarrow 5$	7192,021		0,81
	$1 \rightarrow 2$	7192,449		0,32
	$0 \rightarrow 1$	7193,590		0,06
	$3 \rightarrow 2$	7193,688		0,41
	$1 \rightarrow 1$	7193,749	7193,765	0,15
	$2 \rightarrow 1$	7193,884		0,14
$5/2 \rightarrow 5/2$	$2 \rightarrow 2$	7193,886		0,13
	$3 \rightarrow 4$	7195,952		0,11
	$3 \rightarrow 2$	7196,111	7196,189	0,08
	$3 \rightarrow 3$	7196,268		0,35
	$2 \rightarrow 2$	7196,554		0,13
	$2 \rightarrow 3$	7196,711	7196,719	0,07
$5/2 \rightarrow 3/2$	$4 \rightarrow 4$	7196,715		0,52
	$1 \rightarrow 1$	7196,913		0,14
	$4 \rightarrow 3$	7197,030		0,08
	$2 \rightarrow 1$	7209,954	7210,218	0,08
	$3 \rightarrow 2$	7210,112		0,13
	$4 \rightarrow 3$	7210,293		0,21

Tab. 4. Vergleich der Rotationskonstanten  $B_v$  in MHz mit Daten anderer Autoren.

	wir	Rusk, Gordy <sup>6</sup>
$B_{v=0}$	1820,966 (5)	1820,968 (2)
$B_{v=1}$	1812,960 (5)	1812,964 (3)
$B_{v=2}$	1804,978 (7)	1804,983 (3)
$B_{v=3}$	1797,017 (7)	1797,026 (4)

Trägt man die Werte  $eq_v Q_K$  über dem Kernabstand  $r_e$  auf, so erhält man einen linearen Zusammenhang. Ähnliches ist schon bei den Lithium- und Natriumhalogeniden beobachtet worden.

- <sup>1</sup> J. Hoeft, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Naturforsch. **27 a**, 1516 [1972].  
<sup>2</sup> J. Hoeft, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Naturforsch. **27 a**, 702 [1972].  
<sup>3</sup> J. Hoeft, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Naturforsch. **27 a**, 1017 [1972].  
<sup>4</sup> E. S. Rittner, J. Chem. Phys. **19**, 1030 [1951].  
<sup>5</sup> A. Honig, M. Mandel, M. L. Stitch u. C. H. Townes, Phys. Rev. **96**, 629 [1954].  
<sup>6</sup> J. R. Rusk u. W. Gordy, Phys. Rev. **127**, 817 [1962].  
<sup>7</sup> J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Angew. Phys. **31**, 265 [1971].  
<sup>8</sup> B. Schenk, E. Tiemann u. J. Hoeft, Z. Naturforsch. **25 a**, 1827 [1970].

## Hyperfeinstruktur von AlJ

T. Törring, E. Tiemann und J. Hoeft

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1062–1066 [1973]; eingegangen am 30. März 1973)

### *Hyperfine Structure of AlI*

The quadrupole hyperfine structure of  $^{27}\text{Al}^{127}\text{I}$  was measured on the rotational transition  $J=1 \rightarrow 2$  and 14 GHz. Observations in various vibrational states resulted in the following quadrupole coupling constants:

$$\begin{aligned}eq_0 Q(^{27}\text{Al}) &= -25.50(10) \text{ MHz}, \\eq_v Q(^{127}\text{I}) &= -307.407 - 4.315(v+1/2) \pm 0.100 \text{ MHz}.\end{aligned}$$

The magnetic spin-rotation-interaction of the iodine nucleus was included in the calculation. We obtained as coupling constant:

$$c_I(^{127}\text{I}) = +13.3(10) \text{ kHz}.$$

Die Gruppe der zweiatomigen III/VII-Verbindungen wird häufig mit der Gruppe der Alkalihalogenide (I/VII) verglichen. Deren experimentelle Daten lassen sich im Modell der ionischen Bindung gut verstehen. Die Kopplungskonstante der Quadrupolhyperfeinstruktur enthält den elektrischen Feldgradienten der Elektronenhülle am entsprechenden Kernort. Damit ergibt sich ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Quadrupol-HFS und Elektronenverteilung beziehungsweise chemischer Bindung im Molekül. Mit Hilfe des Townes-Dailey-Modells<sup>1</sup> versucht man, durch Vergleich der molekularen mit den entsprechenden atomaren Konstanten auf den Bindungstyp, ionisch oder kovalent, zu schließen. In der Gruppe der III/VII-Verbindungen liegen Messungen an den schweren Molekülen vor. Die dabei gewonnenen Molekülkonstanten, wie Quadrupolkopplungskonstanten und auch elektrische Dipolmomente, weisen nicht eindeutig auf eine überwiegend ionische Bindung hin. Die systematische Variation der molekularen Parameter deuten ebenso auf eine enge Verwandtschaft zu den isoelektronischen IV/VI-Verbindungen hin<sup>2</sup>.

Bei den Aluminium-Halogeniden sind HFS-Analy-

sen von  $\text{AlF}^3$  und  $\text{AlCl}^4$  bekannt. Wir berichten in dieser Arbeit über die HFS des AlJ. Aus dem mm-Wellen-Spektrum des AlJ<sup>5</sup> sind sehr genaue Rotationskonstanten bekannt. In<sup>5</sup> wird auch ein Wert für die  $^{127}\text{J}$ -Quadrupolkopplungskonstante angegeben, den die Autoren aus der unvollständig aufgelösten HFS eines hohen Rotationsüberganges ermittelten. Dabei wurde die Al-HFS vernachlässigt.

### I. Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem konventionellen 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometer durchgeführt. Die elektronische Anordnung wurde durch einen „Signal Averager“ und eine Phasensynchronisation der Strahlungsquelle erweitert. Als heizbare Absorptionzelle kam der Typ III, der in<sup>6</sup> beschrieben ist, zur Anwendung. AlJ wurde bei der Messung unmittelbar in der Zelle bei Temperaturen um 640 °C aus den Elementen dargestellt. Dazu wurden die Zellenhälften mit einem Aluminiumbronze-Anstrich versehen und gasförmiges Jod durch die Zelle gepumpt. An den Enden des heißen Bereichs schlug sich elementares Aluminium nieder. In den kälteren Zonen entstanden dicke Niederschläge von  $\text{AlJ}_3$ . Hinweise auf festes AlJ ergaben sich nicht. Über die Effektivität der Erzeugung von AlJ gegenüber  $\text{AlJ}_3$  lassen sich keine Aussagen machen.

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