

Im Rahmen unserer Meßgenauigkeit ist es vernünftig, eine Mittelung der magnetischen Spin-Rotations-Kopplungskonstanten am Jodkern über die Schwingungszustände durchzuführen. Diese ergibt:

$$c_I(^{127}\text{J}) = +13,3(10) \text{ kHz}.$$

- ¹ C. H. Townes u. B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **17**, 782 [1949].
² J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, J. Chem. Phys. **53**, 2736 [1970]. — E. Tiemann, Z. Naturforsch. **26 a**, 1809 [1971]. — E. Tiemann, J. Hoeft u. T. Törring, Z. Naturforsch. **27 a**, 869 [1972].
³ D. R. Lide jr., J. Chem. Phys. **42**, 1013 [1965]. — J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Naturforsch. **25 a**, 1029 [1970]. — F. C. Wyse, W. Gordy u. E. F. Pearson, J. Chem. Phys. **52**, 3887 [1970].

Der in der Arbeit von Wyse und Gordy ⁵ angegebene Wert von $e q_0 Q(^{127}\text{J}) = -334(10) \text{ MHz}$ ist innerhalb ihres dreifachen Fehlers mit unserem Resultat verträglich.

- ⁴ D. R. Lide jr., J. Chem. Phys. **42**, 1013 [1965].
⁵ F. C. Wyse u. W. Gordy, J. Chem. Phys. **56**, 2130 [1972].
⁶ J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Angew. Phys. **31**, 265 [1971].
⁷ B. Schenk, E. Tiemann u. J. Hoeft, Z. Naturforsch. **25 a**, 1827 [1970].

Hyperfeinstruktur von AlCl und AlBr

J. Hoeft, T. Törring und E. Tiemann

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1066—1068 [1973]; eingegangen am 5. April 1973)

Hyperfine Structure of AlCl and AlBr

The quadrupole hyperfine structure of $^{27}\text{Al}^{79}\text{Br}$ of the rotational transition $J=0 \rightarrow 1$ was measured. We obtained the following quadrupole coupling constants:

$$\begin{aligned} e q_0 Q(^{27}\text{Al}) &= -27.90 (50) \text{ MHz}, \\ e q_0 Q(^{79}\text{Br}) &= +78.78 (20) \text{ MHz}. \end{aligned}$$

The hyperfine structure of the rotational transition $J=1 \rightarrow 2$ of $^{27}\text{Al}^{35}\text{Cl}$, measured by Lide, was reassigned and the fit of the spectrum resulted in the molecule parameters:

$$\begin{aligned} e q_0 Q(^{27}\text{Al}) &= -29.8 (50) \text{ MHz}, \\ e q_0 Q(^{35}\text{Cl}) &= -8.6 (10) \text{ MHz}. \end{aligned}$$

Wir haben kürzlich über die Messung der Hyperfeinstruktur (HFS) des Rotationsspektrums von AlJ ¹ berichtet. Die systematische Untersuchung zweiatomiger III/VII-Verbindungen wurde mit Messungen am AlBr fortgesetzt. Ihre Ergebnisse sollen einen Beitrag zur Analyse der Elektronenverteilung in dieser Molekülklasse liefern und Vergleiche mit anderen Molekülklassen ermöglichen.

Die Messungen wurden mit einem konventionellen 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometer durchgeführt. Die elektronische Anordnung wurde um einen „Signal Averager“ und eine Phasensynchronisation der Strahlungsquelle erweitert. Als heizbare Absorptionsquelle wurde der Typ III benutzt, wie er in ² beschrieben ist.

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

Messungen und Ergebnisse am AlBr

AlBr wurde unmittelbar in der Absorptionszelle bei Temperaturen um 620 °C aus den Elementen dargestellt. Dazu wurden die Zellenhälften mit einem Aluminiumbronze-Anstrich versehen, unter Vakuum getrocknet und bei 400 °C für einige Stunden ausgeheizt. Danach wurde die Zelle auf die Arbeitstemperatur erwärmt und gasförmiges Brom durch die Zelle gepumpt. Die Brommenge mußte sorgfältig mit einem Teflonventil dosiert werden, um ein optimales Verhältnis zwischen Linienbreite und Linienintensität zu erreichen. An den Enden des Heizbereiches schlug sich als Zersetzungsprodukt elementares Aluminium nieder, in den kalten Zonen der Zelle AlBr₃. Im Vergleich zu den in ¹ geschilderten Experimenten am AlJ gestalteten sich hier die Messungen schwieriger: Die Reaktionsrate scheint kleiner zu sein, wie man aus dem erreichten Signal-Rausch-Verhältnis schließen kann, und die Optimie-



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.

rung der Brom-Durchflußmenge mußte in Abständen von etwa 15 Min. wiederholt werden. Entsprechend wurden am AlBr nur Messungen im Schwingungsgrundzustand durchgeführt. Es wurde der Rotationsübergang $J = 0 \rightarrow 1$ beobachtet; im Mittel ergaben sich Linienbreiten von 250 kHz. Das Signal-Rausch-Verhältnis betrug in günstigen Fällen 3 : 1 bei einer Registrierzeit von 100 sec und einer Zeitkonstante von 1 sec. Die Meßgenauigkeit der Linienfrequenzen ist deswegen nur ± 50 kHz.

Zur Zuordnung der Quantenzahlen der HFS-Linien benutzen wir das folgende Kopplungsschema: Der Rotationsdrehimpuls \mathbf{J} koppelt mit dem Kernspin \mathbf{I}_1 des Brom zu \mathbf{F}_1 und \mathbf{F}_1 mit dem Kernspin \mathbf{I}_2 des Aluminium zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} . Entsprechend wird jeder Zustand durch J, F_1 und F klassifiziert, dabei wird F_1 noch als gute Quantenzahl angesehen, da das Verhältnis der Quadrupolkopplungskonstanten von ^{27}Al und ^{79}Br etwa mit

$$e q Q(^{79}\text{Br}) : e q Q(^{27}\text{Al}) = 3 : 1$$

zu erwarten ist. In Tab. 1 sind die Messungen an $^{27}\text{Al}^{79}\text{Br}$ aufgeführt. Die Isotopenkombination

Tab. 1. Spektrum des Rotationsüberganges $J = 0 \rightarrow 1$ von $^{27}\text{Al}^{79}\text{Br}$. Es sind alle gerechneten Linien mit $I > 0,1\%$ aufgeführt. Die Meßgenauigkeit für $\nu_{\text{gem.}}$ beträgt ± 50 kHz.

$F_1 \rightarrow F_1'$	$F \rightarrow F'$	$I(\%)$	$\tilde{\nu}_{\text{ger.}} (\text{MHz})$	$\nu_{\text{gem.}} (\text{MHz})$
$3/2 \rightarrow 1/2$	$4 \rightarrow 3$	5,13	9498,912	9498,894
	$2 \rightarrow 3$	0,13	9498,914	
	$3 \rightarrow 3$	4,46	9498,918	
	$1 \rightarrow 2$	1,24	9499,312	9499,319
	$2 \rightarrow 2$	3,72	9499,318	
	$3 \rightarrow 2$	1,98	9499,322	
$3/2 \rightarrow 5/2$	$4 \rightarrow 4$	4,76	9513,155	9513,165
	$3 \rightarrow 4$	7,75	9513,161	
	$4 \rightarrow 3$	1,14	9514,676	9514,690
	$2 \rightarrow 3$	6,15	9514,678	
	$3 \rightarrow 3$	2,43	9514,682	
	$1 \rightarrow 2$	3,46	9515,790	9515,790
	$2 \rightarrow 2$	2,81	9515,796	
	$3 \rightarrow 2$	0,68	9515,800	
	$4 \rightarrow 5$	15,28	9516,905	9516,921
	$1 \rightarrow 1$	3,63	9517,432	9517,439
	$2 \rightarrow 1$	0,53	9517,439	
	$1 \rightarrow 0$	1,39	9519,414	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$1 \rightarrow 1$	0,53	9532,725	9532,732
	$2 \rightarrow 1$	3,63	9532,732	
	$4 \rightarrow 4$	7,75	9534,496	9534,497
	$3 \rightarrow 4$	4,76	9534,502	
	$1 \rightarrow 2$	2,25	9536,206	9536,213
	$2 \rightarrow 2$	0,41	9536,213	
	$3 \rightarrow 2$	4,28	9536,216	
	$4 \rightarrow 3$	3,45	9537,730	9537,718
	$2 \rightarrow 3$	3,45	9537,733	
	$3 \rightarrow 3$	2,82	9537,736	

$^{27}\text{Al}^{81}\text{Br}$ wurde nicht gemessen. Diese Messungen brächten keine wesentliche Steigerung der Meßgenauigkeit, da die HFS-Aufspaltung dieses Isotopen Moleküls kleiner als bei $^{27}\text{Al}^{79}\text{Br}$ ist (Verhältnis der Kernquadrupolmomente $Q(^{79}\text{Br})/Q(^{81}\text{Br}) \approx 1,2$).

Die Auswertung des Spektrums erfolgte nach der in ¹ angegebenen Methode. Man erhält daraus die molekularen Parameter $e q_0 Q(^{79}\text{Br})$, $e q_0 Q(^{27}\text{Al})$ und $B_0 + 2 Y_{02}(J+1)^2$, wie sie in Tab. 2 angegeben sind. Zusätzlich ist dort zur Konsistenzprüfung die Rotationskonstante $B_0 + 2 Y_{02}(J+1)$ angegeben, wie man sie aus den von Wyse und Gordy ³ ermittelten Rotationskonstanten berechnen kann. Wyse und Gordy beobachteten das mm-Wellenspektrum des AlBr, konnten aber wegen der hohen J -Quantenzahlen keine Hyperfeinstruktur auflösen.

Tab. 2. Ergebnisse der Anpassung für $^{27}\text{Al}^{79}\text{Br}$. Angaben in MHz.

	Diese Arbeit	Wyse, Gordy ³
$e q_0 Q, ^{79}\text{Br}$	+78,78 (20)	
$e q_0 Q, ^{27}\text{Al}$	-27,90 (50)	
$B_0 + 2 Y_{02}$	4759,7223 (60)	4759,7204 (14)

In Tab. 1 ist neben den Meßfrequenzen $\nu_{\text{gem.}}$ das mittels der Anpassparameter berechnete Spektrum $\nu_{\text{ger.}}$ angegeben. Die Konsistenz ist gut. Hieraus ist zu schließen, daß die magnetische Spin-Rotations-Wechselwirkung beider Kerne innerhalb unserer Meßgenauigkeit keine Rolle spielt. Außerdem sind in Tab. 1 die berechneten Intensitäten I angegeben, deren Summe über alle möglichen Linien dieses Rotationsübergangs für den Schwingungszustand $v = 0$ zu 100% normiert ist.

Auswertung des Spektrums von $^{27}\text{Al}^{35}\text{Cl}$

Die Hyperfeinstruktur des AlCl wurde von Lide ⁴ am Rotationsübergang $J = 1 \rightarrow 2$ im Schwingungsgrundzustand beobachtet. Die Auswertung in ⁴ ist aber nicht befriedigend. Es wurde keine vollständige Ausgleichsrechnung durchgeführt.

Wir haben das gemessene Spektrum neu zugeordnet und eine iterative Ausgleichsrechnung ⁵, wie sie auch bei AlBr benutzt wurde, vorgenommen. Zur Klassifizierung der Linien wird die genäherte Quantenzahl F_1 , die aus der Kopplung des Rotationsdrehimpulses \mathbf{J} mit dem Kernspin \mathbf{I}_1 des Aluminiums entsteht, benutzt. \mathbf{F} ist der Gesamtdrehimpuls. Zur Deutung der nicht voll aufgelösten Liniengrup-

Tab. 3. Spektrum des Rotationsüberganges $J = 1 \rightarrow 2$, $v=0$, von $^{27}\text{Al}^{35}\text{Cl}$. Im gerechneten Spektrum $\nu_{\text{ger.}}$ sind alle Linien mit relativen Intensitäten $I > 0,3\%$ aufgeführt. Die Meßgenauigkeit beträgt ± 200 kHz.

a)					a)				
$F_1 \rightarrow F_1'$	$F \rightarrow F'$	$I(\%)$	$\nu_{\text{ger.}}(\text{MHz})$	$\nu_{\text{gem.}}(\text{MHz})$	$F_1 \rightarrow F_1'$	$F \rightarrow F'$	$I(\%)$	$\nu_{\text{ger.}}(\text{MHz})$	$\nu_{\text{gem.}}(\text{MHz})$
$3/2 \rightarrow 5/2$	$0 \rightarrow 1$	0,44	29147,137	29148,50	$7/2 \rightarrow 3/2$	$2 \rightarrow 2$	0,35	29155,525	29155,69
	$3 \rightarrow 4$	1,19	29147,534		$7/2 \rightarrow 9/2$	$3 \rightarrow 4$	4,84	29155,780	
	$3 \rightarrow 3$	0,51	29147,936		$3/2 \rightarrow 1/2$	$3 \rightarrow 2$	2,94	29155,789	
	$2 \rightarrow 2$	0,52	29148,393		$5/2 \rightarrow 7/2$	$4 \rightarrow 4$	2,84	29155,817	
$7/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 2$	1,34	29148,403		$7/2 \rightarrow 9/2$	$2 \rightarrow 3$	3,39	29155,928	
$3/2 \rightarrow 5/2$	$2 \rightarrow 3$	0,62	29148,446		$7/2 \rightarrow 3/2$	$3 \rightarrow 3$	0,40	29156,047	20156,18
$7/2 \rightarrow 7/2$	$5 \rightarrow 4$	0,52	29148,450		$3/2 \rightarrow 1/2$	$0 \rightarrow 1$	0,64	29156,105	
$3/2 \rightarrow 5/2$	$1 \rightarrow 2$	0,67	29148,561			$2 \rightarrow 1$	0,57	29156,221	
$7/2 \rightarrow 7/2$	$5 \rightarrow 5$	3,49	29148,975			$2 \rightarrow 2$	0,42	29156,298	
	$4 \rightarrow 4$	0,71	29149,490		$5/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	2,50	29156,331	
	$3 \rightarrow 4$	0,66	29149,822	29151,70	$5/2 \rightarrow 7/2$	$4 \rightarrow 5$	5,58	29156,343	29156,70
	$3 \rightarrow 3$	1,60	29149,920		$3/2 \rightarrow 1/2$	$1 \rightarrow 1$	1,12	29156,388	
$7/2 \rightarrow 5/2$	$2 \rightarrow 3$	0,91	29150,771		$5/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 2$	0,31	29156,681	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$1 \rightarrow 0$	0,52	29150,871			$3 \rightarrow 3$	2,60	29156,733	
$3/2 \rightarrow 9/2$	$3 \rightarrow 4$	1,53	29151,328		$5/2 \rightarrow 7/2$	$1 \rightarrow 2$	2,43	29156,773	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$3 \rightarrow 3$	2,46	29151,595		$7/2 \rightarrow 9/2$	$3 \rightarrow 3$	0,65	29157,545	29158,00
$7/2 \rightarrow 5/2$	$4 \rightarrow 4$	1,42	29151,653		$5/2 \rightarrow 5/2$	$2 \rightarrow 2$	1,92	29157,789	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$0 \rightarrow 1$	0,32	29151,764			$1 \rightarrow 1$	1,26	29157,948	
	$2 \rightarrow 1$	1,07	29151,880			$4 \rightarrow 4$	1,68	29157,981	
$7/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	0,52	29151,985			$4 \rightarrow 3$	0,77	29158,384	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$2 \rightarrow 3$	1,01	29152,104	29154,10	$7/2 \rightarrow 1/2$	$3 \rightarrow 2$	0,41	29160,240	29161,50
$7/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 2$	0,57	29152,336		$5/2 \rightarrow 3/2$	$3 \rightarrow 3$	0,35	29160,392	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$3 \rightarrow 2$	0,52	29152,690			$2 \rightarrow 1$	0,75	29161,276	
$3/2 \rightarrow 9/2$	$3 \rightarrow 3$	0,37	29153,093			$1 \rightarrow 0$	0,31	29161,399	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$2 \rightarrow 2$	1,27	29153,200			$3 \rightarrow 2$	0,92	29161,487	
	$1 \rightarrow 2$	0,97	29153,367			$4 \rightarrow 3$	1,30	29162,043	29162,10
$3/2 \rightarrow 9/2$	$2 \rightarrow 3$	1,24	29153,603						
$5/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 4$	2,59	29154,167						
$7/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 5$	8,99	29154,996						
$5/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 3$	3,62	29155,373	20155,33					
$7/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 6$	10,83	29155,414						
	$4 \rightarrow 4$	0,73	29155,448						

a) F_1 ist nur eine genäherte Quantenzahl. Die Zustände $J=2$, $F_1=3/2$ und $J=2$, $F_1=9/2$ sind in 1. Ordnung entartet.

pen wurden relative Intensitäten berechnet und die Linienfrequenzen entsprechend ¹ für die Ausgleichsrechnung korrigiert. Mit diesem Verfahren erhalten wir eine innerhalb der von Lide ⁴ angegebenen Feh-

ler gute Anpassung. In Tab. 3 sind die neuen Quantenzahlen, die Meßfrequenzen und das berechnete Spektrum einschließlich der relativen Intensitäten angegeben.

Mit diesem Verfahren konnten die Fehler der molekularen Konstanten $e q_0 Q(^{27}\text{Al})$ und $e q_0 Q(^{35}\text{Cl})$ gegenüber den Ergebnissen von Lide ⁴ reduziert werden. In Tab. 4 finden sich die Ergebnisse der Auswertung und zum Vergleich die Rotationskonstante $B_0 + 2 Y_{02}$, wie man sie aus den Resultaten des mm-Wellenspektrums am AlCl von Wyse und Gordy ³ berechnet.

Tab. 4. Ergebnisse der Anpassung für $^{27}\text{Al}^{35}\text{Cl}$. Angaben in MHz.

	Diese Arbeit	Wyse, Gordy ³
$e q_0 Q, ^{27}\text{Al}$	-29,8(10)	
$e q_0 Q, ^{35}\text{Cl}$	-8,6(10)	
$B_0 + 2 Y_{02}$	7288,648(20)	7288,6650(30)

¹ T. Törring, E. Tiemann u. J. Hoeft, Z. Naturforsch., zur Veröffentlichung eingereicht.

² J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Angew. Phys. 31, 265 [1971].

³ F. C. Wyse u. W. Gordy, J. Chem. Phys. 56, 2130 [1972].

⁴ D. R. Lide jr., J. Chem. Phys. 42, 1013 [1965].

⁵ B. Schenk, E. Tiemann u. J. Hoeft, Z. Naturforsch. 25 a, 1827 [1970].