

Zeeman-Effekt im Mikrowellenrotationsspektrum der AlF-Moleköl

R. Honerjäger und R. Tischer

Institut für Molekölphysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **29a**, 342–345 [1974]; eingegangen am 21. Dezember 1973)

Zeeman Effect in the Microwave Rotational Spectrum of the AlF Molecule

The Zeeman effect in the microwave rotational spectrum of $^{27}\text{Al}^{19}\text{F}$ has been measured in the ground vibrational state $v=0$ in order to determine the g_J -factor and the molecular magnetic susceptibility anisotropy ξ_T :

$$g_J = -0.08051(8); \quad \xi_T/h = 434(38) \text{ Hz/(kG)}^2.$$

The molecular quadrupole moment and its electronic part are derived from the values of g_J , ξ_T , and the rotational constant B_0 . — The spectrum obtained in the magnetic field exhibits resolvable hyperfine structure from the ^{27}Al nucleus with spin $I = 5/2$ and enabled us to determine the magnetic shielding anisotropy of this nucleus:

$$\sigma_T = -224(71) \cdot 10^{-6}.$$

This value agrees reasonably well with an estimated one obtained from an interrelation with the spin-rotation interaction constant c_I .

In vorangehenden Arbeiten^{1–3} haben wir magnetische Konstanten von zweiatomigen IV a–VI a-Molekeln (GeO, SnO, PbO, SiS) und einer III a–VII a-Moleköl (TlF) gemessen. Die Molekeln beider Klassen besitzen die gleiche Anzahl (10) von Valenzelektronen, unterscheiden sich aber durch die Differenz der beiden Valenzelektronenzahlen, welche die zwei Atome zur chemischen Bindung beitragen. Der üblichen Vorstellung entsprechend, erwartet man eine stärker „ionische“ Bindung bei den III a–VII a- und eine mehr „homöopolare“ bei den IV a–VI a-Molekeln. Man darf vermuten, daß dieser Unterschied im Bindungstyp sich auch in den Werten für die magnetischen Molekellkonstanten in charakteristischer Weise widerspiegelt. Um zur Klärung dieser Frage beizutragen, haben wir eine weitere Moleköl aus der Klasse der III a–VII a-Verbindungen untersucht: das Aluminiummonofluorid.

Im Gegensatz zu fast allen natürlichen Isotopen der Elemente der Gruppen IV a und VI a haben sämtliche (natürliche) III a- und VII a-Elemente von Null verschiedene Kernspinwerte. Daher sind die Rotationsspektren der III a–VII a-Molekeln infolge von Hyperfeinstruktur wesentlich linienreicher als die der IV a–VI a-Verbindungen. Entsprechend größer wird auch der notwendige mathematische Aufwand für die Berechnung der Molekellkonstanten aus dem Spektrum. Andererseits erhält man zusätzliche Information über die Moleköl in Gestalt der Hyperfeinstrukturkonstanten. Das von uns verwendete

Spektrometer löst die geringe vom ^{19}F -Kern ($I = \frac{1}{2}$) herrührende (allein magnetische) Hyperfeinstruktur aufspaltung nicht auf. Deshalb sind insbesondere alle III a-Fluoride vom Typ einer zweiatomigen Moleköl, bei der (aufgelöste) Hyperfeinstruktur nur von einem der beiden Kerne, nämlich dem der III a-Elemente, verursacht wird.

Das reine Mikrowellenrotationsspektrum der AlF-Moleköl ist von Lide⁴, Hoeft u. a.⁵ und Wyse u. a.⁶ gemessen und analysiert worden. Wir haben die Zeeman-Effekt-Messungen mit dem in¹ beschriebenen Mikrowellenspektrometer durchgeführt. Auf Grund von früher⁷ im hiesigen Institut gewonnenen Erfahrungen wurde das Aluminiummonofluorid (natürliche Isotop: 100% $^{27}\text{Al}^{19}\text{F}$) aus einem Gemisch von Al- und AlF₃-Pulver abgedampft. Substanzbehälter und Absorptionszelle bestanden aus 0,1 mm dickem Tantalblech. Bei einer Temperatur von ca. 625 °C betrug die Linienbreite $\Delta\nu = 100$ kHz (2 $\Delta\nu$ = volle Halbwertsbreite). Die Messungen erstreckten sich über den Magnetfeldbereich von 5 bis 44 kG. Der Strom durch das supraleitende Solenoid wurde auf 10^{-4} genau gemessen, so daß der gesamte Meßfehler für das Magnetfeld nunmehr allein von der Ungenauigkeit der Mittelwertbildung des Feldes über den Absorptionsbereich herrührt. Alles in allem ist 10^{-3} eine obere Schranke für den relativen Fehler des Magnetfeldes. — Sämtliche Messungen wurden am Rotationsübergang $J = 0 \rightarrow 1$ (und im Schwingungsgrundzustand $v = 0$) durchgeführt, da hier das Spektrum am wenigsten dicht, die Einzellinie relativ am intensivsten und ihre Modulierbarkeit durch Stark-Effekt am größten ist.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Honerjäger, D-1000 Berlin 45, Karwendelstraße 27 c.



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.

Die Theorie des Zeeman-Effektes von zweiatomigen Molekülen mit Hyperfeinstruktur in $^1\Sigma$ -Elektronenzuständen ist von Schlier⁸ und Hüttnér und Flygare⁹ zusammenfassend dargestellt. Wir benutzen hier diejenige Darstellung des Hamilton-Operators \mathbf{H} von Schlier⁸, welche nur die Matrixelemente liefert, die diagonal in der Drehimpulskoeffizienten J sind. Die außerdem allein noch möglichen Matrixelemente mit $\Delta J = \pm 2$ geben Anlaß zu Term- und Linienverschiebungen, die wesentlich kleiner als der Meßfehler

$$\mathbf{H}_0 = -g_J \mu_n (\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}) - \xi_T \frac{3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{J})^2 - \mathbf{J}^2 \mathbf{J}^2}{(2J-1)(2J+3)} - g_I (1 - \sigma_S) \mu_n (\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}) + g_I \sigma_T \mu_n \frac{3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{J})(\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}) + 3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{J})(\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}) - 2\mathbf{J}^2(\mathbf{J} \cdot \mathbf{J})}{(2J-1)(2J+3)}. \quad (3)$$

Es bedeuten $\mathbf{H}_{\text{rot, vib}}$ den Hamilton-Operator des schwingenden Rotators, \mathbf{J} den Operator des Rotatordrehimpulses und \mathbf{I} den des Kernspins, J bzw. I die zugehörigen Quantenzahlen, eqQ die Kernquadrupolkopplungskonstante, c_I die Kernspin-Rotations-Wechselwirkungskonstante, ξ das angelegte Magnetfeld, g_J und g_I den molekularen bzw. Kern- g -Faktor (beide relativ zum Kernmagneton μ_n), $\xi_T = \frac{1}{2}(\xi_{\perp} - \xi_{\parallel})$ die Anisotropie der Magnetisierbarkeit der Molekel (ξ_{\perp} und ξ_{\parallel} sind die Magnetisierbar-

$$E_0 = \sum_{i,k}^{0 \dots \infty} Y_{ik} (v + \frac{1}{2})^i J^k (J+1)^k - e q Q \frac{\frac{3}{4} C (C+1) - I(I+1) J(J+1)}{2 I (2I-1) (2J-1) (2J+3)} + \frac{c_I}{2} C, \quad (4)$$

$$C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1).$$

Y_{ik} sind die Dunham-Energieparameter des schwingenden Rotators, v ist die Schwingungsquantenzahl und F die Quantenzahl zum Gesamtdrehimpulsoperator $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$. Die Eigenwerte des Operators \mathbf{H} sind (mit Ausnahme einiger Spezialfälle) nicht geschlossen angebarbar. Wir lösen das Eigenwertproblem durch Diagonalisieren der Matrix von \mathbf{H} in dem Vektorraum, der durch die Eigenfunktionen von \mathbf{H}_0 aufgespannt wird. Diese Funktionen der gekoppelten Darstellung sind $|vJIFm_F\rangle$. m_F ist die magnetische Quantenzahl von \mathbf{F} in Richtung von ξ . Die Matrixelemente können mit den Formeln von Condon und Shortley¹¹ berechnet oder der Arbeit von Hüttnér und Flygare⁹ entnommen werden. Im Falle von Rotationsübergängen $J=0 \rightarrow 1$ ist die zu diagonalisierende Matrix maximal von der Ordnung drei. Wir haben diese Diagonalisierungen mittels der Rechenanlage CD Cyber 72 des Rechenzentrums der Universität mit einem Fortran-Programm durchgeführt.

sind. Mit \mathbf{H}_0 werde der Hamilton-Operator der Molekel bei Abwesenheit eines äußeren Feldes bezeichnet und mit \mathbf{H}_{ξ} der zusätzliche Hamilton-Operator beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes. Dann gilt

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\xi}, \quad (1)$$

$$\mathbf{H}_0 = \mathbf{H}_{\text{rot, vib}} - e q Q \frac{3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{J})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}) - \mathbf{J}^2 \mathbf{J}^2}{2 I (2I-1) (2J-1) (2J+3)} + c_I (\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}), \quad (2)$$

keiten senkrecht bzw. parallel zur Kernverbindungsline), $\sigma_S = \frac{1}{2}(2\sigma_{\perp} + \sigma_{\parallel})$ den skalaren Anteil der magnetischen Abschirmung des Kernes („chemische Verschiebung“) und $\sigma_T = \frac{1}{2}(\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})$ die Anisotropie der magnetischen Abschirmung des Kernes (σ_{\perp} und σ_{\parallel} sind die magnetischen Abschirmkonstanten senkrecht bzw. parallel zur Kernverbindung). Alle den Kern betreffenden Größen beziehen sich auf den ^{27}Al -Kern ($I = \frac{5}{2}$). — Die Eigenwerte des Operators \mathbf{H}_0 sind (vgl. z. B. ¹⁰):

Die Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta m_F = \pm 1$ (σ -Zeeman-Effekt) liefern insgesamt $12I$, also 30 Linien für Übergänge $J=0 \rightarrow 1$ im äußeren Magnetfeld. Mit wachsender Feldstärke sterben eine Reihe dieser Linien aus bis auf $2(2I+1)$ (hier also 12) im Grenzfall des starken Feldes. Die Linienfrequenzen hängen entsprechend dem angegebenen Hamilton-Operator ab von den 7 Molekelkonstanten eqQ , c_I , g_J , ξ_T , $g_I(1 - \sigma_S)$, $g_I \sigma_T$ und der Frequenz ν_0 des reinen Rotationsüberganges im Schwingungsgrundzustand $v=0$. Insbesondere bestimmen die Konstanten g_J , ξ_T , $g_I(1 - \sigma_S)$ und $g_I \sigma_T$ die Variation der Linienfrequenzen mit dem Magnetfeld.

Wir haben mit unserem Rechenprogramm auch die Linienintensität ausrechnen lassen. Das Aufsuchen und Identifizieren eines bestimmten Überganges, der von 7 freien Parametern abhängt, wird erheblich erleichtert, wenn man die zu erwartende Linienintensität kennt. Des weiteren hängen die Fre-

quenzen der verschiedenen möglichen Übergänge nicht alle „gleich stark“ von einer Molekölkonstanten ab. Zum Beispiel variieren gerade diejenigen Linien, welche im starken Magnetfeld aussterben, besonders empfindlich mit $g_I(1 - \sigma_S)$, während man aus diesen Linien g_J nur schlecht und ξ_T gar nicht bestimmen kann. Meßbar sind also bestimmte Molekölkonstanten überhaupt nur dann, wenn die Intensität ganz bestimmter Linien ausreichend ist. Schließlich kommt es häufig vor, daß benachbarte Linien einander überlappen, so daß nur eine „Summenlinie“ registriert wird. Nur bei Kenntnis der relativen Intensitäten (und der Linienform) der Einzellinien ist es möglich, das Maximum oder die Maxima der Summenlinie aus den Einzellinien zu rekonstruieren, von deren Lage die betreffenden Molekölkonstanten abhängen. Soweit im Spektrum überlappende Linien gemessen wurden, haben wir – ausgehend von Einzellinien mit Lorentz-Profil – Summenlinien gebildet, deren Maxima bestimmt und diese durch Variation der Molekölkonstanten an die experimentell gemessenen angepaßt.

Das nichtlineare Gleichungssystem zwischen (zu bestimmenden) Molekölkonstanten und (gemessenen) Linienfrequenzen wurde vom Rechner iterativ gelöst. In einer ersten Anpaßrechnung haben wir sämtliche genannten 7 Molekölkonstanten, von denen die Linienfrequenzen abhängen, variiert. Wir wollen zwei Molekölkonstanten gesondert diskutieren: $g_I(1 - \sigma_S)$ und $g_I \sigma_T$. – Die erste Anpaßrechnung liefert die Konstante $g_I(1 - \sigma_S)$ auf 10^{-3} genau. Der Meßwert stimmt innerhalb der dreifachen Standardabweichung mit dem von Fuller und Cohen¹² verzeichneten Literaturwert überein, dessen Fehler mit 10^{-4} angegeben ist. – Aus den von uns ermittelten Werten für $g_I \sigma_T$ und $g_I(1 - \sigma_S)$ folgt (mit Rücksicht auf $\sigma_S \ll 1$) $\sigma_T = -224(71) \cdot 10^{-6}$. Der Wert für die Anisotropie der magnetischen Abschirmung ist also gerade so groß wie die dreifache Standardabweichung. Daß σ_T auf die beschriebene Weise nur mit großem Fehler bestimmt werden kann, leuchtet ein, wenn man die von σ_T hervorgerufene Linienverschiebung $\Delta\nu \approx g_I \sigma_T (\mu_n/h) \xi$ ($= 11$ kHz für 44 kG) vergleicht mit der Meßunsicherheit der Einzellinie ($1/10$ Linienbreite = 10 kHz). Es erscheint daher sinnvoller, für die endgültige Auswertung einen genaueren halbempirischen Wert für σ_T zu benutzen, der auf folgende Weise gewonnen wurde. Es sei $\langle \Theta/r^3 \rangle$ das mit $1/r^3$ gewichtete molekulare elektrische Quadrupolmoment bezogen auf denjenigen

Kern der Moleköl, welcher die Spin-Rotations-Wechselwirkungskonstante c_I produziert und dessen magnetisches Moment um $\sigma_{S,T}$ abgeschirmt wird. Die Interrelation¹³

$$\left\langle \frac{\Theta}{r^3} \right\rangle = - \frac{m_e c^2}{e} \left(6 \sigma_T + \frac{M_p}{m_e} \frac{c_I}{g_I B} \right) \quad (5)$$

verknüpft $\langle \Theta/r^3 \rangle$ mit σ_T , c_I , g_I und der Rotationskonstanten B der Moleköl. Es bedeuten $e (> 0)$ die Elementarladung, c die Lichtgeschwindigkeit und $M_p (m_e)$ die Protonen-(Elektronen-)Masse. Ein Vergleich mit bislang bekannten Daten der III a – VII a-Verbindungen BF¹⁴, TlF¹⁵ und TlCl¹³ zeigt, daß sich die beiden Beiträge zu $\langle \Theta/r^3 \rangle$ auf der rechten Seite von Gl. (5) bis auf wenige Prozent ihres Wertes nahezu aufheben. Wenn man annimmt, daß dieser Sachverhalt auch für die III a – VII a-Moleköl AlF gilt, dann sollte die Beziehung

$$\sigma_T^* = - \frac{1}{6} \frac{M_p c_I}{m_e g_I B} \quad (6)$$

einen bis auf einige Prozent genauen Wert für σ_T liefern. Man kann diese „erste Näherung“ sogar noch ein wenig verbessern. Bildet man nämlich mit den σ_T -Werten für BF, TlF und TlCl die Quotienten σ_T/σ_T^* , so findet man, daß σ_T/σ_T^* fast konstant ist (BF: 1,0575; TlF: 1,084; TlCl: 1,078). Mit $\sigma_T = 1,07 \sigma_T^*$ erhalten wir $\sigma_T = -111(22) \cdot 10^{-6}$ für die AlF-Moleköl. Dieser Wert ist etwa um den Faktor 1/2 kleiner als unser aus der ersten Anpaßrechnung gewonnener direkter Meßwert, aber in Anbetracht des großen Fehlers des Meßwertes durchaus mit ihm verträglich.

Mit diesem halbempirischen Wert für σ_T und dem Literaturwert¹² für $g_I(1 - \sigma_S)$ haben wir eine zweite Anpaßrechnung durchgeführt, bei der nur noch die verbleibenden 5 Parameter eqQ , c_I , g_J , ξ_T und ν_0 variiert wurden. Um die Berechtigung eines solchen Vorgehens zu prüfen, haben wir die gemessenen Linienfrequenzen mit den zurückgeredneten verglichen. Es zeigte sich, daß die Ergebnisse beider Anpaßrechnungen miteinander verträglich bleiben, wenn $1/10$ Linienbreite als Frequenzfehler der jeweiligen Linie angenommen wird. In Tab. I sind die nach der zweiten Anpaßrechnung bestimmten Molekölkonstanten zusammen mit Literaturwerten aufgeführt. Die in Einheiten der letzten Dezimalen angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen. Nur für ν_0 und ξ_T/h geben wir die doppelte Standardabweichung an, da die Korrelation dieser bei-

Tab. 1. Konstanten der Moleköl $^{27}\text{Al}^{19}\text{F}$ für den Schwingungsgrundzustand $v=0$.

$\nu_0 (J=0 \rightarrow 1) [\text{MHz}]$	32976,581 (10) ^a 32976,60 (22) ^b 32976,604 (35) ^c 32976,572 (15) ^d
$e g Q (^{27}\text{Al}) [\text{MHz}]$	-37,487 (43) ^a -37,6 (10) ^b -37,53 (12) ^c -37,59 (25) ^d
$c_I (^{27}\text{Al}) [\text{kHz}]$	8,2 (13) ^a 8 (6) ^c
g_J	-0,08051 (8)
$\xi_T/h [\text{Hz}/(\text{kG})^2]$	434 (37)
$\Theta/e [\text{\AA}^2]$	-1,23 (10)
$\Theta^{\text{el}}/(-e) [\text{\AA}^2]$	15,85 (10)
$g_I (1-\sigma_S)$	1,4554 ^e
σ_T	$-224(71) \cdot 10^{-6}$ ^f $-111(22) \cdot 10^{-6}$ ^g

^a Diese Arbeit.^b Lide⁴.^c Hoeft u. a.⁵.^d Wyse u. a.⁶.^e Fuller und Cohen¹².^f Meßwert aus der ersten Anpaßrechnung.^g Aus der Interrelation Gleichung (5).

den Molekölkonstanten groß ist und ν_0 durch die Wahl von $g_I(1-\sigma_S)$ weitgehend festgelegt wird. Innerhalb der so angegebenen Fehler überdecken sich auch die Lösungen aus den beiden Anpaßrechnungen. Die Tabelle enthält ebenfalls das aus g_J und ξ_T berechenbare (vgl. z. B. ¹), auf den Massenschwerpunkt bezogene Quadrupolmoment Θ der elektrischen Ladungsverteilung und seinen elektronischen Anteil Θ^{el} . — In Abb. 1 sind die mit den Molekölkonstanten der Tab. 1 berechneten Linienfrequenzen relativ zur reinen Rotationslinie ν_0 (des Rotators ohne Hyperfeinstruktur) in Abhängigkeit vom Magnetfeld aufgetragen. Zum Vergleich sind die Meßpunkte durch Kreuze markiert. Die theoretischen Kurven sind nur in demjenigen Feldbereich ausgezogen gezeichnet, in welchem die Linienintensität größer als 0,5% der Intensität des (hypothetischen) reinen Rotationsüberganges ist. Dies ent-

spricht auch ungefähr der Grenzempfindlichkeit unseres Spektrometers. — Wir werden die Meßresultate diskutieren, sobald die Ergebnisse für eine weitere III a – VII a-Moleköl vorliegen. Entsprechende Untersuchungen an der GaF-Moleköl sind in Arbeit.

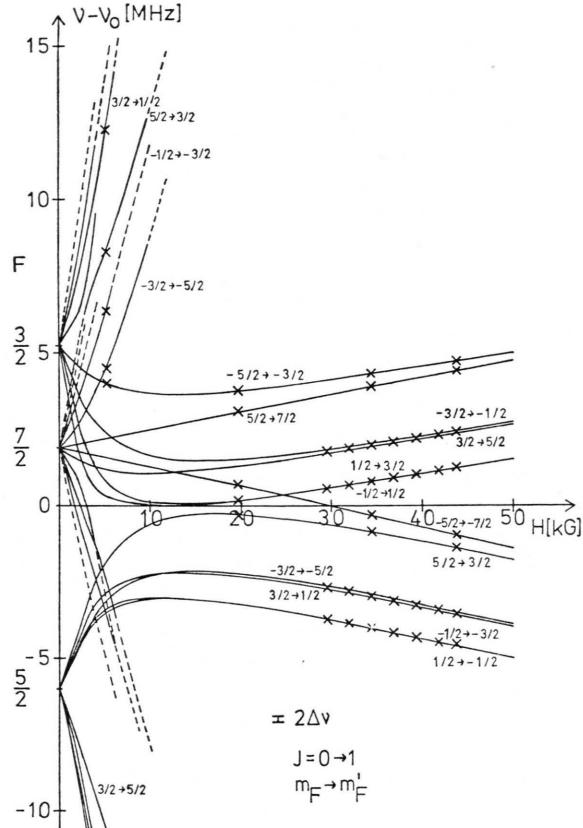


Abb. 1. Verlauf der Linienfrequenzen $\nu(J=0 \rightarrow 1; \Delta m_F = \pm 1)$ relativ zur Rotationslinie ν_0 des Rotators ohne Hyperfeinstruktur in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Meßpunkte sind durch Kreuze markiert. $2 \Delta v$ ist die volle Halbwertsbreite der Linien.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ R. Honerjäger u. R. Tischer, Z. Naturforsch. **28 a**, 458 [1973].² R. Honerjäger u. R. Tischer, Z. Naturforsch. **28 a**, 1372 [1973].³ R. Honerjäger u. R. Tischer, Z. Naturforsch. **28 a**, 1974 [1973].⁴ D. R. Lide, Jr., J. Chem. Phys. **38**, 2027 [1963]; **42**, 1013 [1965].⁵ J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Töring, Z. Naturforsch. **25 a**, 1029 [1970].⁶ F. C. Wyse, W. Gordy u. E. F. Pearson, J. Chem. Phys. **52**, 3887 [1970].⁷ J. Hoeft, F. J. Lovas u. T. Töring, Z. Naturforsch. **25 b**, 901 [1970].⁸ C. Schlier, Fortschritte Phys. **9**, 455 [1961].⁹ W. Hüttner u. W. H. Flygare, J. Chem. Phys. **47**, 4137 [1967].¹⁰ C. H. Townes u. A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Co., New York 1955.¹¹ E. U. Condon u. G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, University Press, 1967, S. 59–67.¹² G. H. Fuller u. V. W. Cohen, Nucl. Data Tables **5 A**, 433 [1969].¹³ R. Ley u. W. Schauer, Z. Naturforsch. **27 a**, 77 [1972].¹⁴ R. A. Hegstrom u. W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **48**, 809 [1968].¹⁵ R. v. Boeckh, G. Gräff u. R. Ley, Z. Phys. **179**, 285 [1964].