

# Das Rotationsspektrum des IBr

E. Tiemann und Th. Möller

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 30 a, 986–991 [1975]; eingegangen am 9. Mai 1975)

## Rotational Spectrum of IBr

The microwave spectrum of IBr was measured in the low rotational transition  $J=3 \leftarrow 2$  in order to resolve the hyperfine structure as completely as possible. Rotational constants and quadrupole coupling constants were derived for both nuclei. The observation of the rotational spectrum in different vibrational states yields the vibrational dependence of the rotational constants as well as of the hyperfine parameters. The Dunham potential coefficients  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  are given.

Die Rotationsspektren der zweiatomigen Interhalogene sind in der Literatur<sup>1</sup> bekannt. Dabei wurde IF als eines der chemisch instabilsten erst kürzlich in diesem Labor<sup>2</sup> gemessen. Die homöopolaren Moleküle wie  $I_2$  oder  $Br_2$  zeigen natürlich kein üblicherweise beobachtbares Rotationsspektrum.

Bei der systematischen Analyse der Daten in der Reihe der Interhalogene zeigte sich eine unverständliche Diskrepanz in den Rotationskonstanten von IBr, wie sie in einer Arbeit über das Rotationsspektrum von Jaseja<sup>1</sup> und in einer Analyse des optischen Spektrums von Selin<sup>3</sup> enthalten sind. Deswegen schienen uns Nachmessungen am IBr erforderlich, um diese Unstimmigkeiten aufzuklären. Gleichzeitig sollte dabei eine vollständige Analyse der zweifachen Quadrupolhyperfeinstruktur im IBr durchgeführt werden, um möglichst genaue Hyperfeinparameter zu gewinnen, die bei späteren Messungen, wie die des Stark- oder Zeeman-Effekt weiter benutzt werden können. Außerdem sollte versucht werden, die Schwingungsabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten zu ermitteln.

## I. Experimentelles

Die Messungen wurden an einem konventionellen 100 kHz Stark-Effekt-Spektrometer durchgeführt. Die Absorptionszelle war ein 2,5 m langer, rechteckiger X-Band-Wellenleiter mit einer Mittelelektrode, die mit Teflonstreifen gehalten und gegenüber dem Wellenleiter isoliert war. Stark-Felder bis 4 kV/cm konnten so ohne Spannungsdurchschläge erzeugt werden. Das IBr ist kommerziell erhältlich. Der Dampfdruck von IBr ist bei Zimmertemperatur hin-

reichend hoch. Deswegen konnte die Substanz über ein Dosierventil unmittelbar in die Zelle eingeleitet werden, welche ständig mit einer Drehschieberpumpe (Sauggeschwindigkeit 12 m<sup>3</sup>/h) evakuiert wurde, so daß sich eine Strömung ausbildete. Gemessen wurde bei einem Druck von etwa  $10^{-2}$  Torr, wobei die Zelle ungekühlt blieb. Die vollen Halbwertsbreiten der beobachteten Absorptionslinien lagen bei 300 kHz, und die stärksten Linien wurden mit einem Signal-Rausch-Verhältnis größer 100 bei einer Zeitkonstante von 1 sec (6 dB/Oktave) im Lock-in-Gleichrichter beobachtet.

## II. Theorie

Das IBr-Molekül zeigt zweifache Quadrupolhyperfeinaufspaltung, da Jod einen Kernspin  $I=5/2$  und Brom einen Kernspin  $I=3/2$  besitzt. Die Jod-Kopplung ist noch als groß gegenüber der Brom-Kopplung (Verhältnis ca. 4 : 1) anzusehen, so daß wir näherungsweise den folgenden Kopplungsfall ansetzen können: Der Rotationsdrehimpuls  $J$  koppelt mit dem Kernspin  $I_1$  des Jods zu  $F_1$  und  $F_1$  koppelt mit dem Kernspin  $I_2$  des Broms zu  $F$ , dem Gesamtdrehimpuls. Die Quantenzahlen werden mit dem entsprechenden großen Buchstaben gekennzeichnet.  $F$  ist eine exakte Quantenzahl; dagegen ist  $F_1$  eine stark genäherte Quantenzahl, da die Brom-Aufspaltung doch so groß ist, daß Termgruppen, zu festem  $F_1$  gehörig, nicht mehr klar getrennt sind und die Auswahlregel  $\Delta F_1 = 0, \pm 1$  stark verletzt ist. Bei einem Übergang  $F \rightarrow F'$  lassen sich aus der Lage der Energieniveaus aber noch die dazugehörigen  $F_1$  und  $F_1'$  eindeutig zuordnen. Zur Berechnung des Hamilton-Operators und damit der Energieeigenwerte sowie der Übergangswahrscheinlichkeiten wurden die Rechenprogramme von Schenk et al.<sup>4</sup> benutzt. Dort ist auch der verwendete phänomenologische Hamilton-Operator angegeben.

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.

Tab. 1. Spektrum des Rotationsübergangs für  $J: 2 \rightarrow 3$  von  $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$ . Linien bis zu einer rel. Intensität von 0,1% sind aufgeführt. Die Meßgenauigkeit beträgt  $\pm 20$  kHz. Die Zustände  $J=2; F_1=3/2$  und  $F_1=9/2$  und  $J=3; F_1=7/2$  und  $F_1=9/2$  sind in 1. Ordnung entartet.

| $F_1 \rightarrow F_1'$   | $F \rightarrow F'$ | $I(\%)$ | $\nu_{\text{ger.}}(\text{MHz})$ | $\nu_{\text{gem.}}(\text{MHz})$ | $F_1 \rightarrow F_1'$   | $F \rightarrow F'$ | $I(\%)$ | $\nu_{\text{ger.}}(\text{MHz})$ | $\nu_{\text{gem.}}(\text{MHz})$ |
|--------------------------|--------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|
| Schwingungszustand $v=0$ |                    |         |                                 |                                 |                          |                    |         |                                 |                                 |
| $9/2 \rightarrow 9/2$    | $5 \rightarrow 5$  | 0,29    | 9597,848                        |                                 | $3/2 \rightarrow 3/2$    | $1 \rightarrow 0$  | 0,21    | 10327,811                       |                                 |
|                          | $5 \rightarrow 4$  | 0,20    | 9633,324                        |                                 | $7/2 \rightarrow 7/2$    | $3 \rightarrow 4$  | 1,06    | 10332,951                       | 10332,941                       |
|                          | $4 \rightarrow 4$  | 0,42    | 9670,518                        | 9670,499                        | $5/2 \rightarrow 5/2$    | $2 \rightarrow 1$  | 0,20    | 10335,654                       |                                 |
|                          | $3 \rightarrow 3$  | 0,14    | 9683,265                        |                                 |                          | $4 \rightarrow 3$  | 0,21    | 10341,786                       |                                 |
| $9/2 \rightarrow 7/2$    | $4 \rightarrow 4$  | 0,40    | 9715,914                        |                                 |                          | $1 \rightarrow 2$  | 0,52    | 10349,691                       | 10349,678                       |
|                          | $5 \rightarrow 5$  | 1,00    | 9742,176                        | 9742,137                        |                          | $2 \rightarrow 3$  | 0,33    | 10353,365                       |                                 |
| $9/2 \rightarrow 9/2$    | $6 \rightarrow 6$  | 1,22    | 9746,582                        | 9746,533                        | $3/2 \rightarrow 3/2$    | $2 \rightarrow 2$  | 0,72    | 10363,852                       | 10363,832                       |
| $9/2 \rightarrow 7/2$    | $4 \rightarrow 5$  | 0,11    | 9779,371                        |                                 | $7/2 \rightarrow 7/2$    | $4 \rightarrow 5$  | 1,39    | 10369,092                       | 10369,110                       |
| $3/2 \rightarrow 5/2$    | $0 \rightarrow 1$  | 0,26    | 9851,211                        |                                 | $5/2 \rightarrow 5/2$    | $2 \rightarrow 2$  | 0,63    | 10370,357                       | 10370,352                       |
| $9/2 \rightarrow 7/2$    | $3 \rightarrow 3$  | 0,48    | 9875,274                        | 9875,270                        | $7/2 \rightarrow 7/2$    | $3 \rightarrow 3$  | 0,28    | 10372,796                       |                                 |
|                          | $6 \rightarrow 5$  | 0,17    | 9882,739                        |                                 | $5/2 \rightarrow 5/2$    | $4 \rightarrow 4$  | 2,12    | 10372,983                       | 10372,963                       |
| $1/2 \rightarrow 3/2$    | $2 \rightarrow 2$  | 0,22    | 9925,124                        |                                 | $3/2 \rightarrow 3/2$    | $2 \rightarrow 1$  | 0,56    | 10377,266                       | 10377,247                       |
|                          | $1 \rightarrow 2$  | 0,49    | 9926,481                        | 9926,489                        | $7/2 \rightarrow 7/2$    | $5 \rightarrow 5$  | 1,43    | 10380,762                       | 10380,765                       |
|                          | $2 \rightarrow 1$  | 0,30    | 9938,538                        |                                 | $9/2 \rightarrow 11/2$   | $6 \rightarrow 6$  | 0,50    | 10385,530                       | 10385,542                       |
|                          | $1 \rightarrow 1$  | 0,25    | 9939,894                        |                                 | $7/2 \rightarrow 7/2$    | $2 \rightarrow 3$  | 0,52    | 10392,871                       | }10392,861                      |
| $3/2 \rightarrow 5/2$    | $3 \rightarrow 3$  | 0,24    | 9954,314                        |                                 | $5/2 \rightarrow 5/2$    | $3 \rightarrow 3$  | 1,21    | 10392,883                       |                                 |
|                          | $1 \rightarrow 1$  | 0,30    | 9957,312                        |                                 | $3/2 \rightarrow 3/2$    | $2 \rightarrow 3$  | 0,16    | 10405,453                       |                                 |
| $1/2 \rightarrow 3/2$    | $2 \rightarrow 3$  | 1,33    | 9966,726                        | 9966,725                        | $5/2 \rightarrow 5/2$    | $3 \rightarrow 2$  | 0,20    | 10409,876                       |                                 |
|                          | $1 \rightarrow 0$  | 0,26    | 9978,126                        |                                 | $3/2 \rightarrow 1/2$    | $0 \rightarrow 1$  | 0,19    | 10471,213                       |                                 |
| $9/2 \rightarrow 5/2$    | $4 \rightarrow 4$  | 0,20    | 9979,681                        |                                 |                          | $3 \rightarrow 2$  | 0,58    | 10536,838                       | 10536,826                       |
| $3/2 \rightarrow 5/2$    | $3 \rightarrow 4$  | 2,40    | 9985,511                        |                                 | $7/2 \rightarrow 5/2$    | $2 \rightarrow 1$  | 0,31    | 10567,885                       |                                 |
|                          | $1 \rightarrow 2$  | 0,82    | 9992,015                        | 9992,044                        |                          | $4 \rightarrow 4$  | 0,19    | 10569,402                       |                                 |
| $5/2 \rightarrow 7/2$    | $1 \rightarrow 2$  | 1,14    | 10026,688                       | 10026,694                       | $3/2 \rightarrow 1/2$    | $1 \rightarrow 1$  | 0,15    | 10577,314                       |                                 |
| $5/2 \rightarrow 9/2$    | $4 \rightarrow 5$  | 1,33    | 10028,345                       | 10028,332                       | $7/2 \rightarrow 5/2$    | $5 \rightarrow 4$  | 0,34    | 10581,072                       | 10581,042                       |
| $3/2 \rightarrow 5/2$    | $2 \rightarrow 1$  | 0,12    | 10044,999                       |                                 |                          | $3 \rightarrow 2$  | 0,15    | 10582,513                       |                                 |
| $5/2 \rightarrow 7/2$    | $2 \rightarrow 2$  | 0,18    | 10047,354                       |                                 | $5/2 \rightarrow 3/2$    | $1 \rightarrow 1$  | 0,16    | 10647,255                       |                                 |
| $3/2 \rightarrow 5/2$    | $2 \rightarrow 3$  | 1,99    | 10062,710                       | 10062,720                       |                          | $2 \rightarrow 1$  | 0,12    | 10667,921                       |                                 |
| $5/2 \rightarrow 9/2$    | $4 \rightarrow 4$  | 0,67    | 10063,821                       | 10063,847                       |                          | $4 \rightarrow 3$  | 0,46    | 10684,530                       | 10684,519                       |
| $3/2 \rightarrow 5/2$    | $2 \rightarrow 2$  | 0,50    | 10079,702                       | 10079,712                       |                          | $1 \rightarrow 0$  | 0,13    | 10685,487                       |                                 |
| $9/2 \rightarrow 11/2$   | $4 \rightarrow 4$  | 0,17    | 10108,137                       |                                 |                          | $3 \rightarrow 2$  | 0,13    | 10694,026                       |                                 |
| $5/2 \rightarrow 9/2$    | $3 \rightarrow 4$  | 0,42    | 10114,918                       | 10114,954                       | Schwingungszustand $v=1$ |                    |         |                                 |                                 |
| $7/2 \rightarrow 9/2$    | $4 \rightarrow 3$  | 0,10    | 10153,472                       |                                 | $9/2 \rightarrow 9/2$    | $4 \rightarrow 4$  | 0,12    | 9634,930                        |                                 |
| $5/2 \rightarrow 7/2$    | $3 \rightarrow 4$  | 3,49    | 10160,314                       | 10160,321                       | $9/2 \rightarrow 7/2$    | $5 \rightarrow 5$  | 0,28    | 9706,697                        |                                 |
|                          | $2 \rightarrow 3$  | 2,59    | 10160,641                       | 10160,639                       | $9/2 \rightarrow 9/2$    | $6 \rightarrow 6$  | 0,34    | 9711,107                        |                                 |
|                          | $4 \rightarrow 5$  | 2,45    | 10172,673                       | 10172,704                       | $9/2 \rightarrow 7/2$    | $3 \rightarrow 3$  | 0,13    | 9839,925                        |                                 |
| $7/2 \rightarrow 9/2$    | $3 \rightarrow 3$  | 1,55    | 10180,788                       | 10180,778                       | $1/2 \rightarrow 3/2$    | $1 \rightarrow 2$  | 0,13    | 9890,896                        |                                 |
| $3/2 \rightarrow 3/2$    | $0 \rightarrow 1$  | 0,39    | 10183,477                       | 10183,484                       |                          | $2 \rightarrow 3$  | 0,37    | 9931,204                        |                                 |
| $5/2 \rightarrow 7/2$    | $3 \rightarrow 3$  | 0,15    | 10200,160                       |                                 | $3/2 \rightarrow 5/2$    | $3 \rightarrow 4$  | 0,66    | 9949,989                        | 9949,988                        |
| $7/2 \rightarrow 9/2$    | $2 \rightarrow 3$  | 2,05    | 10200,863                       | 10200,865                       |                          | $1 \rightarrow 2$  | 0,23    | 9956,516                        |                                 |
| $9/2 \rightarrow 11/2$   | $5 \rightarrow 5$  | 0,38    | 10205,544                       |                                 | $5/2 \rightarrow 7/2$    | $1 \rightarrow 2$  | 0,31    | 9990,986                        |                                 |
| $1/2 \rightarrow 1/2$    | $2 \rightarrow 2$  | 1,44    | 10206,506                       |                                 | $5/2 \rightarrow 9/2$    | $4 \rightarrow 5$  | 0,37    | 9992,649                        |                                 |
|                          | $1 \rightarrow 2$  | 0,86    | 10207,862                       | 10207,847                       | $3/2 \rightarrow 5/2$    | $2 \rightarrow 3$  | 0,55    | 10027,258                       | 10027,247                       |
| $7/2 \rightarrow 9/2$    | $4 \rightarrow 5$  | 4,08    | 10224,764                       | 10224,777                       | $5/2 \rightarrow 9/2$    | $4 \rightarrow 4$  | 0,19    | 10028,142                       |                                 |
| $1/2 \rightarrow 1/2$    | $2 \rightarrow 1$  | 0,83    | 10226,273                       |                                 | $3/2 \rightarrow 5/2$    | $2 \rightarrow 2$  | 0,14    | 10044,290                       |                                 |
|                          | $1 \rightarrow 1$  | 0,59    | 10227,629                       | }10227,675                      | $5/2 \rightarrow 9/2$    | $3 \rightarrow 4$  | 0,12    | 10079,258                       |                                 |
| $9/2 \rightarrow 11/2$   | $3 \rightarrow 4$  | 5,05    | 10227,651                       |                                 | $5/2 \rightarrow 7/2$    | $3 \rightarrow 4$  | 0,96    | 10124,696                       | 10124,687                       |
|                          | $6 \rightarrow 7$  | 8,93    | 10231,897                       | 10231,938                       |                          | $2 \rightarrow 3$  | 0,71    | 10125,083                       | 10125,065                       |
| $7/2 \rightarrow 9/2$    | $5 \rightarrow 5$  | 0,83    | 10236,434                       | 10236,425                       |                          | $4 \rightarrow 5$  | 0,68    | 10137,129                       | 10137,140                       |
| $9/2 \rightarrow 11/2$   | $4 \rightarrow 5$  | 6,07    | 10242,739                       | 10242,774                       | $7/2 \rightarrow 9/2$    | $3 \rightarrow 3$  | 0,43    | 10145,153                       | 10145,141                       |
| $7/2 \rightarrow 9/2$    | $5 \rightarrow 6$  | 6,47    | 10244,605                       | 10244,625                       |                          | $2 \rightarrow 3$  | 0,57    | 10165,215                       | 10165,221                       |
| $3/2 \rightarrow 11/2$   | $5 \rightarrow 6$  | 7,23    | 10244,967                       | 10244,982                       | $1/2 \rightarrow 1/2$    | $2 \rightarrow 2$  | 0,40    | 10170,923                       |                                 |
| $3/2 \rightarrow 3/2$    | $3 \rightarrow 2$  | 0,31    | 10255,457                       |                                 |                          | $1 \rightarrow 2$  | 0,24    | 10172,284                       |                                 |
| $7/2 \rightarrow 7/2$    | $3 \rightarrow 2$  | 0,34    | 10259,510                       |                                 | $7/2 \rightarrow 9/2$    | $4 \rightarrow 5$  | 1,13    | 10189,151                       | 10189,150                       |
| $7/2 \rightarrow 9/2$    | $4 \rightarrow 4$  | 1,18    | 10260,239                       | 10260,246                       | $1/2 \rightarrow 1/2$    | $2 \rightarrow 1$  | 0,23    | 10190,733                       |                                 |
| $3/2 \rightarrow 3/2$    | $1 \rightarrow 2$  | 1,01    | 10276,166                       | 10276,160                       | $9/2 \rightarrow 11/2$   | $3 \rightarrow 4$  | 1,39    | 10192,038                       | }10192,059                      |
| $7/2 \rightarrow 7/2$    | $2 \rightarrow 2$  | 1,23    | 10279,585                       | 10279,569                       |                          |                    |         |                                 |                                 |
| $7/2 \rightarrow 9/2$    | $3 \rightarrow 4$  | 2,36    | 10287,555                       | 10287,563                       | $1/2 \rightarrow 1/2$    | $1 \rightarrow 1$  | 0,16    | 10192,094                       |                                 |
| $3/2 \rightarrow 3/2$    | $3 \rightarrow 3$  | 2,09    | 10297,058                       | 10297,041                       | $9/2 \rightarrow 11/2$   | $6 \rightarrow 7$  | 2,46    | 10196,303                       | 10196,336                       |
| $7/2 \rightarrow 7/2$    | $4 \rightarrow 4$  | 0,35    | 10305,644                       | 10305,644                       | $7/2 \rightarrow 9/2$    | $5 \rightarrow 5$  | 0,23    | 10200,838                       |                                 |
| $5/2 \rightarrow 5/2$    | $1 \rightarrow 1$  | 0,56    | 10314,988                       | 10314,982                       | $9/2 \rightarrow 11/2$   | $4 \rightarrow 5$  | 1,67    | 10207,143                       | 10207,137                       |

Noch: Tabelle 1

| $F_1 \rightarrow F_1'$ | $F \rightarrow F'$ | $I$ (%) | $\nu_{\text{ger.}}$ (MHz) | $\nu_{\text{gem.}}$ (MHz) | $F_1 \rightarrow F_1'$   | $F \rightarrow F'$ | $I$ (%) | $\nu_{\text{ger.}}$ (MHz) | $\nu_{\text{gem.}}$ (MHz) |
|------------------------|--------------------|---------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|---------|---------------------------|---------------------------|
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2  | 5 $\rightarrow$ 6  | 1,79    | 10208,991                 | 10209,020                 | 3/2 $\rightarrow$ 1/2    | 3 $\rightarrow$ 2  | 0,16    | 10501,159                 |                           |
| 9/2 $\rightarrow$ 11/2 | 5 $\rightarrow$ 6  | 2,00    | 10209,387                 | 10209,401                 | 5/2 $\rightarrow$ 3/2    | 4 $\rightarrow$ 3  | 0,13    | 10648,826                 |                           |
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2  | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,33    | 10224,644                 |                           | Schwingungszustand $v=2$ |                    |         |                           |                           |
| 3/2 $\rightarrow$ 3/2  | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,28    | 10240,531                 |                           | 3/2 $\rightarrow$ 5/2    | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,18    | 9914,301                  | 9914,323                  |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2  | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,34    | 10244,010                 |                           |                          | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,15    | 9991,641                  |                           |
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2  | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,65    | 10252,026                 | 10252,010                 | 5/2 $\rightarrow$ 7/2    | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,27    | 10088,911                 |                           |
| 3/2 $\rightarrow$ 3/2  | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,58    | 10261,440                 | 10261,418                 |                          | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,20    | 10089,358                 |                           |
| 5/2 $\rightarrow$ 5/2  | 1 $\rightarrow$ 1  | 0,15    | 10279,257                 |                           |                          | 4 $\rightarrow$ 5  | 0,19    | 10101,417                 | 10101,433                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2  | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,29    | 10297,464                 |                           | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,16    | 10129,401                 | 10129,377                 |
| 5/2 $\rightarrow$ 5/2  | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,14    | 10314,063                 |                           |                          | 4 $\rightarrow$ 5  | 0,31    | 10153,371                 | 10153,387                 |
| 3/2 $\rightarrow$ 3/2  | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,20    | 10328,305                 |                           | 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,38    | 10156,258                 | 10156,292                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2  | 4 $\rightarrow$ 5  | 0,38    | 10333,631                 |                           |                          | 6 $\rightarrow$ 7  | 0,68    | 10160,543                 |                           |
| 5/2 $\rightarrow$ 5/2  | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,17    | 10334,719                 |                           |                          | 4 $\rightarrow$ 5  | 0,46    | 10171,381                 |                           |
|                        | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,59    | 10337,376                 | 10337,347                 | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 5 $\rightarrow$ 6  | 0,49    | 10173,210                 |                           |
| 3/2 $\rightarrow$ 3/2  | 2 $\rightarrow$ 1  | 0,15    | 10341,726                 | 10341,740                 | 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 5 $\rightarrow$ 6  | 0,55    | 10173,640                 |                           |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2  | 5 $\rightarrow$ 5  | 0,39    | 10345,318                 | 10345,299                 | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,18    | 10216,329                 | 10216,317                 |
| 9/2 $\rightarrow$ 11/2 | 6 $\rightarrow$ 6  | 0,14    | 10350,124                 | 10350,150                 | 3/2 $\rightarrow$ 3/2    | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,16    | 10225,655                 |                           |
| 5/2 $\rightarrow$ 5/2  | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,33    | 10357,227                 | 10357,217                 | 5/2 $\rightarrow$ 5/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,16    | 10301,601                 | 10301,549                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2  | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,14    | 10357,452                 |                           |                          |                    |         |                           |                           |

### III. Messung und Auswertung

Die Messung wurde an einem niedrigen Übergang  $J: 2 \rightarrow 3$  vorgenommen, um die Hyperfeinstruktur voll aufzulösen. Zur ersten Vorhersage des erwarteten Spektrums wurden die Rotationskonstanten und  $e q Q$ -Werte von Jaseja<sup>1</sup> benutzt und ein Spektrum der stärksten Linien für beide Brom-Isotope (<sup>79</sup>Br und <sup>81</sup>Br jeweils etwa 50% natürliche Häufigkeit) aufgezeichnet. Ein Vergleich mit den ersten Beobachtungen des Spektrums zeigte, daß die Hyperfeinstruktur im wesentlichen richtig wiedergegeben wurde, aber die einzelnen Liniengruppen um ca. 140 MHz linear verschoben waren. Daraufhin wurde eine Anpaßrechnung mit den stärksten Linien durchgeführt, um verbesserte Molekülkonstanten zu gewinnen. Diese erlaubten dann eine eindeutige Zuordnung auch der schwächeren Linien. Gerechnet wurden Linien bis zu einer relativen Intensität von 0,1% (bezogen auf 100% für die Summe aller Linien eines Isotops im Schwingungsgrundzustand). Messen konnten wir Linien bis 0,2% Intensität. Dabei wurden auch die Schwingungszustände  $v=1$  und  $v=2$  beobachtet. Die dazu angegebenen Intensitäten sind die um den Boltzmann-Faktor für die Schwingungsbesetzung bei  $T=300$  K reduzierten Intensitäten des Schwingungsgrundzustandes.

In den Tab. 1 und 2 sind die gemessenen und gerechneten Linien mit ihren Quantenzahlen und Intensitäten aufgeführt. Die Anpassung des gemessenen Spektrums an die Molekülparameter wurde für jedes

Isotop und jeden Schwingungszustand  $v$  getrennt gerechnet. Die Anpassung wurde mit 3 Parametern durchgeführt:  $e q_v Q(I)$  die Quadrupolkopplungskonstante des Jods,  $e q_v Q(\text{Br})$  die Konstante des Broms und  $B_v' = B_v + 2 Y_{02}(J+1)^2$  die um die Zentrifugalaufweitung korrigierte Rotationskonstante. Die Korrektur ist notwendig, da nur ein Rotationsübergang gemessen wurde. Aufgrund der getrennten Anpassung sind die einzelnen Parameter unabhängig voneinander, so daß man daraus die Schwingungs- und Isotopenabhängigkeit ableiten kann. Eine Anpassung mit der magnetischen Kopplungskonstante  $C_I$ , die die skalare Kopplung des magnetischen Kernmoments mit der Rotation des Moleküls beschreibt, erwies sich als nicht notwendig.

Die Anpaßergebnisse sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Güte der Anpassung kann man im Vergleich zwischen dem aus den Parametern gerechneten und dem gemessenen Spektrum (Tab. 1 und 2) sehen; die Standardabweichung der Anpassung ist vergleichbar mit dem Fehler der Einzelmessung, den wir auf 1/10 Linienbreite schätzen. Die Fehlerangaben sind aus den Multipletts der Hyperfeinstruktur geschätzt, sie sollten im Bereich der ein- bis zweifachen Standardabweichung liegen.

Die Schwingungsabhängigkeit der  $e q Q$ -Werte wird üblicherweise als Funktion von  $(v + \frac{1}{2})$  ausgedrückt:

$$\begin{aligned}
 e q_v Q &= e q_e Q + e q_I Q (v + \tfrac{1}{2}), \\
 e q_v Q(^{127}\text{I}) &= -2753,77(10) \\
 &\quad + 0,57(30) (v + \tfrac{1}{2}) \text{ MHz},
 \end{aligned}$$

Tab. 2. Spektrum des Rotationsübergangs für  $J: 2 \rightarrow 3$  von  $^{127}\text{I}^{81}\text{Br}$ . Vgl. Angaben zu Tabelle 1.

| $F_1 \rightarrow F_1'$   | $F \rightarrow F'$ | $I(\%)$ | $\nu_{\text{ger.}}(\text{MHz})$ | $\nu_{\text{gem.}}(\text{MHz})$ | $F_1 \rightarrow F_1'$   | $F \rightarrow F'$ | $I(\%)$ | $\nu_{\text{ger.}}(\text{MHz})$ | $\nu_{\text{gem.}}(\text{MHz})$ |
|--------------------------|--------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|
| Schwingungszustand $v=0$ |                    |         |                                 |                                 |                          |                    |         |                                 |                                 |
| 9/2 $\rightarrow$ 9/2    | 5 $\rightarrow$ 5  | 0,32    | 9468,233                        |                                 | 7/2 $\rightarrow$ 7/2    | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,48    | 10195,071                       | 10195,086                       |
|                          | 5 $\rightarrow$ 4  | 0,20    | 9498,774                        |                                 |                          | 4 $\rightarrow$ 5  | 1,49    | 10195,822                       | 10195,846                       |
|                          | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,44    | 9530,431                        | 9530,457                        |                          | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,30    | 10197,173                       |                                 |
|                          | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,19    | 9541,227                        |                                 | 3/2 $\rightarrow$ 3/2    | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,72    | 10202,115                       | 10202,114                       |
| 9/2 $\rightarrow$ 7/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,40    | 9571,415                        |                                 | 5/2 $\rightarrow$ 5/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,35    | 10203,107                       |                                 |
|                          | 5 $\rightarrow$ 5  | 0,93    | 9588,040                        | 9588,004                        | 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 6 $\rightarrow$ 6  | 0,48    | 10205,601                       | 10205,586                       |
| 9/2 $\rightarrow$ 9/2    | 6 $\rightarrow$ 6  | 1,24    | 9590,096                        | 9590,031                        | 7/2 $\rightarrow$ 7/2    | 5 $\rightarrow$ 5  | 1,50    | 10206,645                       |                                 |
| 9/2 $\rightarrow$ 7/2    | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,44    | 9702,694                        |                                 | 3/2 $\rightarrow$ 3/2    | 2 $\rightarrow$ 1  | 0,58    | 10213,299                       | 10213,283                       |
|                          | 6 $\rightarrow$ 5  | 0,17    | 9704,298                        |                                 | 5/2 $\rightarrow$ 5/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 2,19    | 10214,145                       | 10214,137                       |
| 3/2 $\rightarrow$ 5/2    | 0 $\rightarrow$ 1  | 0,29    | 9723,590                        |                                 | 7/2 $\rightarrow$ 7/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,61    | 10214,624                       | 10214,636                       |
| 1/2 $\rightarrow$ 3/2    | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,25    | 9778,118                        |                                 | 5/2 $\rightarrow$ 5/2    | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,65    | 10214,725                       | 10214,736                       |
|                          | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,49    | 9779,385                        | 9779,384                        | 3/2 $\rightarrow$ 3/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,19    | 10234,068                       |                                 |
|                          | 2 $\rightarrow$ 1  | 0,28    | 9789,302                        |                                 | 5/2 $\rightarrow$ 5/2    | 3 $\rightarrow$ 3  | 1,22    | 10234,517                       | 10234,482                       |
|                          | 1 $\rightarrow$ 1  | 0,28    | 9790,569                        |                                 |                          | 3 $\rightarrow$ 2  | 0,22    | 10246,135                       |                                 |
| 3/2 $\rightarrow$ 5/2    | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,27    | 9809,495                        |                                 | 3/2 $\rightarrow$ 1/2    | 0 $\rightarrow$ 1  | 0,17    | 10326,454                       |                                 |
| 1/2 $\rightarrow$ 3/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 1,33    | 9810,072                        | 9810,065                        |                          | 3 $\rightarrow$ 2  | 0,57    | 10385,074                       | 10385,052                       |
| 3/2 $\rightarrow$ 5/2    | 1 $\rightarrow$ 1  | 0,32    | 9811,145                        | 9811,157                        | 7/2 $\rightarrow$ 5/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,16    | 10403,159                       |                                 |
| 1/2 $\rightarrow$ 3/2    | 1 $\rightarrow$ 0  | 0,24    | 9821,728                        |                                 |                          | 2 $\rightarrow$ 1  | 0,27    | 10406,404                       |                                 |
| 9/2 $\rightarrow$ 5/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,14    | 9827,033                        |                                 |                          | 3 $\rightarrow$ 2  | 0,15    | 10413,036                       |                                 |
| 3/2 $\rightarrow$ 5/2    | 3 $\rightarrow$ 4  | 2,44    | 9831,012                        | 9831,013                        |                          | 5 $\rightarrow$ 4  | 0,33    | 10413,982                       | 10413,955                       |
|                          | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,83    | 9835,229                        | 9835,237                        | 3/2 $\rightarrow$ 1/2    | 1 $\rightarrow$ 1  | 0,16    | 10414,010                       |                                 |
|                          | 2 $\rightarrow$ 1  | 0,11    | 9886,594                        |                                 | 5/2 $\rightarrow$ 3/2    | 1 $\rightarrow$ 1  | 0,14    | 10497,692                       |                                 |
| 5/2 $\rightarrow$ 9/2    | 4 $\rightarrow$ 5  | 1,48    | 9887,002                        | 9887,002                        |                          | 2 $\rightarrow$ 1  | 0,12    | 10517,347                       |                                 |
| 5/2 $\rightarrow$ 7/2    | 1 $\rightarrow$ 2  | 1,20    | 9888,203                        | 9888,192                        |                          | 4 $\rightarrow$ 3  | 0,47    | 10527,637                       | 10527,618                       |
| 3/2 $\rightarrow$ 5/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 1,93    | 9899,059                        | 9899,056                        |                          | 1 $\rightarrow$ 0  | 0,12    | 10528,851                       |                                 |
| 5/2 $\rightarrow$ 7/2    | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,21    | 9907,858                        |                                 |                          | 3 $\rightarrow$ 2  | 0,15    | 10537,573                       |                                 |
| 3/2 $\rightarrow$ 5/2    | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,50    | 9910,677                        |                                 | Schwingungszustand $v=1$ |                    |         |                                 |                                 |
| 5/2 $\rightarrow$ 9/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,57    | 9917,543                        | 9917,557                        | 9/2 $\rightarrow$ 9/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,12    | 9495,681                        |                                 |
|                          | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,46    | 9959,432                        | 9959,459                        | 9/2 $\rightarrow$ 7/2    | 5 $\rightarrow$ 5  | 0,26    | 9553,373                        |                                 |
| 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,21    | 9973,659                        |                                 | 9/2 $\rightarrow$ 9/2    | 6 $\rightarrow$ 6  | 0,34    | 9555,429                        |                                 |
| 5/2 $\rightarrow$ 7/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 2,48    | 9998,862                        | 9998,855                        | 9/2 $\rightarrow$ 7/2    | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,12    | 9668,147                        |                                 |
|                          | 3 $\rightarrow$ 4  | 3,34    | 10000,417                       | 10000,437                       | 1/2 $\rightarrow$ 3/2    | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,14    | 9744,626                        |                                 |
|                          | 4 $\rightarrow$ 5  | 2,36    | 10006,808                       | 10006,849                       |                          | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,37    | 9775,356                        |                                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 4 $\rightarrow$ 3  | 0,11    | 10015,929                       |                                 | 3/2 $\rightarrow$ 5/2    | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,68    | 9796,295                        | 9796,286                        |
| 5/2 $\rightarrow$ 7/2    | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,18    | 10030,272                       |                                 |                          | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,23    | 9800,527                        |                                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 3 $\rightarrow$ 3  | 1,47    | 10035,706                       | 10035,682                       | 5/2 $\rightarrow$ 9/2    | 4 $\rightarrow$ 5  | 0,41    | 9852,124                        |                                 |
| 3/2 $\rightarrow$ 3/2    | 0 $\rightarrow$ 1  | 0,38    | 10050,295                       |                                 | 5/2 $\rightarrow$ 7/2    | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,33    | 9853,329                        |                                 |
| 1/2 $\rightarrow$ 1/2    | 2 $\rightarrow$ 2  | 1,40    | 10050,642                       |                                 | 3/2 $\rightarrow$ 5/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,54    | 9864,411                        | 9864,413                        |
|                          | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,90    | 10051,909                       |                                 |                          | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,14    | 9876,054                        |                                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 2,05    | 10053,157                       |                                 | 5/2 $\rightarrow$ 9/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,16    | 9882,682                        |                                 |
| 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 5 $\rightarrow$ 5  | 0,39    | 10056,505                       |                                 |                          | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,13    | 9924,583                        |                                 |
| 1/2 $\rightarrow$ 1/2    | 2 $\rightarrow$ 1  | 0,88    | 10065,462                       | 10065,432                       | 5/2 $\rightarrow$ 7/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,69    | 9964,101                        | 9964,097                        |
|                          | 1 $\rightarrow$ 1  | 0,53    | 10066,729                       |                                 |                          | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,93    | 9965,611                        | 9965,612                        |
| 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 3 $\rightarrow$ 4  | 5,06    | 10075,082                       | 10075,103                       |                          | 4 $\rightarrow$ 5  | 0,65    | 9972,054                        |                                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 4 $\rightarrow$ 5  | 3,94    | 10076,015                       | 10076,016                       | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,41    | 10000,876                       |                                 |
| 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 6 $\rightarrow$ 7  | 8,93    | 10078,041                       | 10078,085                       | 1/2 $\rightarrow$ 1/2    | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,39    | 10015,864                       | 10015,837                       |
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 5 $\rightarrow$ 5  | 0,79    | 10086,839                       | 10086,814                       |                          | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,25    | 10017,136                       |                                 |
| 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 4 $\rightarrow$ 5  | 6,08    | 10088,162                       | 10088,186                       | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,57    | 10018,320                       |                                 |
|                          | 5 $\rightarrow$ 6  | 7,26    | 10089,343                       | 10089,379                       | 1/2 $\rightarrow$ 1/2    | 2 $\rightarrow$ 1  | 0,24    | 10030,718                       |                                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 5 $\rightarrow$ 6  | 6,45    | 10092,443                       | 10092,456                       |                          | 1 $\rightarrow$ 1  | 0,15    | 10031,990                       |                                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2    | 3 $\rightarrow$ 2  | 0,30    | 10106,169                       |                                 | 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 3 $\rightarrow$ 4  | 1,41    | 10040,281                       | 10040,278                       |
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 1,24    | 10106,557                       | 10106,557                       | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 4 $\rightarrow$ 5  | 1,10    | 10041,215                       | 10041,198                       |
| 3/2 $\rightarrow$ 3/2    | 3 $\rightarrow$ 2  | 0,33    | 10112,550                       | 10112,556                       | 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 6 $\rightarrow$ 7  | 2,48    | 10043,254                       | 10043,277                       |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2    | 2 $\rightarrow$ 2  | 1,19    | 10123,620                       | 10123,592                       | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 5 $\rightarrow$ 5  | 0,22    | 10052,052                       |                                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 3 $\rightarrow$ 4  | 2,34    | 10126,333                       | 10126,353                       | 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 4 $\rightarrow$ 5  | 1,69    | 10053,377                       |                                 |
| 3/2 $\rightarrow$ 3/2    | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,94    | 10126,667                       | 10126,647                       |                          | 5 $\rightarrow$ 6  | 2,02    | 10054,569                       | 10054,582                       |
|                          | 3 $\rightarrow$ 3  | 2,07    | 10144,504                       |                                 | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 5 $\rightarrow$ 6  | 1,79    | 10057,638                       | 10057,669                       |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,35    | 10147,541                       | 10147,535                       |                          | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,35    | 10071,772                       |                                 |
|                          | 3 $\rightarrow$ 4  | 1,19    | 10167,318                       | 10167,331                       | 7/2 $\rightarrow$ 7/2    | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,33    | 10088,856                       |                                 |
| 3/2 $\rightarrow$ 3/2    | 1 $\rightarrow$ 0  | 0,23    | 10169,009                       |                                 | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,65    | 10091,596                       | 10091,626                       |
| 5/2 $\rightarrow$ 5/2    | 1 $\rightarrow$ 1  | 0,57    | 10170,987                       |                                 | 3/2 $\rightarrow$ 3/2    | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,26    | 10091,843                       |                                 |
|                          | 2 $\rightarrow$ 1  | 0,21    | 10190,642                       | 10190,659                       |                          | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,57    | 10109,695                       |                                 |
|                          | 4 $\rightarrow$ 3  | 0,23    | 10192,628                       |                                 | 7/2 $\rightarrow$ 7/2    | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,33    | 10132,624                       |                                 |



Noch Tab. 2

| $F_1 \rightarrow F_1'$ | $F \rightarrow F'$ | $I(\%)$ | $\nu_{\text{ger.}}(\text{MHz})$ | $\nu_{\text{gem.}}(\text{MHz})$ | $F_1 \rightarrow F_1'$   | $F \rightarrow F'$ | $I(\%)$ | $\nu_{\text{ger.}}(\text{MHz})$ | $\nu_{\text{gem.}}(\text{MHz})$ |
|------------------------|--------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------|---------|---------------------------------|---------------------------------|
| 5/2 $\rightarrow$ 5/2  | 1 $\rightarrow$ 1  | 0,16    | 10136,080                       |                                 | Schwingungszustand $v=2$ |                    |         |                                 |                                 |
|                        | 1 $\rightarrow$ 2  | 0,13    | 10160,237                       |                                 | 3/2 $\rightarrow$ 5/2    | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,19    | 9761,402                        | 9761,457                        |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2  | 4 $\rightarrow$ 5  | 0,41    | 10161,145                       | 10161,157                       |                          | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,15    | 9829,586                        |                                 |
| 3/2 $\rightarrow$ 3/2  | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,20    | 10167,371                       |                                 | 5/2 $\rightarrow$ 7/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,19    | 9929,163                        | 9929,107                        |
| 9/2 $\rightarrow$ 11/2 | 6 $\rightarrow$ 6  | 0,13    | 10170,969                       |                                 |                          | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,26    | 9930,629                        | 9930,602                        |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2  | 5 $\rightarrow$ 5  | 0,42    | 10171,982                       | 10171,969                       |                          | 4 $\rightarrow$ 5  | 0,18    | 9937,123                        |                                 |
| 3/2 $\rightarrow$ 3/2  | 2 $\rightarrow$ 1  | 0,16    | 10178,556                       |                                 | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,16    | 9983,307                        |                                 |
| 5/2 $\rightarrow$ 5/2  | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,61    | 10179,325                       | 10179,287                       | 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,39    | 10005,303                       | 10005,267                       |
|                        | 2 $\rightarrow$ 2  | 0,18    | 10179,884                       |                                 | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 4 $\rightarrow$ 5  | 0,30    | 10006,239                       |                                 |
| 7/2 $\rightarrow$ 7/2  | 2 $\rightarrow$ 3  | 0,17    | 10179,981                       |                                 | 9/2 $\rightarrow$ 11/2   | 6 $\rightarrow$ 7  | 0,69    | 10008,292                       | 10008,291                       |
| 5/2 $\rightarrow$ 5/2  | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,34    | 10199,665                       |                                 |                          | 4 $\rightarrow$ 5  | 0,47    | 10018,416                       |                                 |
| 3/2 $\rightarrow$ 1/2  | 3 $\rightarrow$ 2  | 0,16    | 10350,203                       |                                 |                          | 5 $\rightarrow$ 6  | 0,56    | 10019,619                       | 10019,659                       |
| 5/2 $\rightarrow$ 3/2  | 4 $\rightarrow$ 3  | 0,13    | 10492,724                       |                                 | 7/2 $\rightarrow$ 9/2    | 5 $\rightarrow$ 6  | 0,50    | 10022,657                       | 10022,683                       |
|                        |                    |         |                                 |                                 |                          | 3 $\rightarrow$ 4  | 0,18    | 10056,682                       |                                 |
|                        |                    |         |                                 |                                 | 3/2 $\rightarrow$ 3/2    | 3 $\rightarrow$ 3  | 0,16    | 10074,709                       |                                 |
|                        |                    |         |                                 |                                 | 5/2 $\rightarrow$ 5/2    | 4 $\rightarrow$ 4  | 0,17    | 10144,328                       |                                 |

Tab. 3. Ergebnisse der Anpassung für die verschiedenen Isotope (Angaben in MHz).

| Isotop $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$ |                         |               |                |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------|----------------|
| $v$                                   | $B_v + 2 Y_{02}(J+1)^2$ | $e q_v Q$ (I) | $e q_v Q$ (Br) |
| 0                                     | 1700,8359 (5)           | -2753,50 (10) | 696,85 (15)    |
| 1                                     | 1694,9051 (10)          | -2752,93 (25) | 697,66 (20)    |
| 2                                     | 1688,9464 (20)          | -2752,36 (30) | 698,48 (25)    |
| Isotop $^{127}\text{I}^{81}\text{Br}$ |                         |               |                |
| 0                                     | 1674,9653 (5)           | -2753,48 (10) | 582,05 (20)    |
| 1                                     | 1669,1688 (10)          | -2752,90 (25) | 582,73 (25)    |
| 2                                     | 1663,3430 (20)          | -2752,33 (40) | 583,41 (35)    |

$$e q_v Q(^{79}\text{Br}) = 696,43(15) + 0,82(30)(v + \frac{1}{2}) \text{ MHz},$$

$$e q_v Q(^{81}\text{Br}) = 581,71(15) + 0,68(30)(v + \frac{1}{2}) \text{ MHz}.$$

Die Werte  $e q_0 Q$  und  $e q_1 Q$  sind für eine Isotopenkombination in der zusammenfassenden Tab. 4 angegeben. Das Verhältnis der Quadrupolmomente  $Q$

von  $^{79}\text{Br}$  und  $^{81}\text{Br}$  kann man aus dem Verhältnis der bestimmten  $e q Q$ -Werte im Gleichgewichtszustand bestimmen, dies liefert den Wert

$$\frac{Q(79)}{Q(81)} = 1,1972(5),$$

welcher in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus Atomstrahlexperimenten an freiem Brom von Brown und King<sup>5</sup>:

$$\frac{Q(79)}{Q(81)} = 1,1970568(15)$$

ist.

In Tab. 4 sind ferner die Dunham-Koeffizienten  $Y_{ik}$  angegeben, die sich aus:

$$B_v' = Y_{01} + Y_{11}(v + \frac{1}{2}) + Y_{21}(v + \frac{1}{2})^2 + 2 Y_{02}(J + 1)^2$$

berechnen. Die Zentrifugalkorrektur wurde mit  $\omega_e$  aus der Arbeit von Selin<sup>3</sup> und dem vorliegenden

|  | Diese Arbeit   | Selin <sup>3</sup> | Jaseja <sup>1</sup> |                  |
|--|----------------|--------------------|---------------------|------------------|
| $Y_{01}$                                     | 1703,7962 (31) | 1702,46            | 1682,22 (10)        | MHz              |
| $Y_{11}$                                     | -5,9029 (45)   | -5,97              | -10,49 (10)         | MHz              |
| $Y_{21}$                                     | -14,0 (15)     | +21                | —                   | kHz              |
| $Y_{02} \approx -\frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$ | -304,8         | -240               | —                   | Hz               |
| $Y_{10} \approx \omega_e$                    | —              | 268,71             | —                   | cm <sup>-1</sup> |
| $Y_{20} \approx -\omega_e x_e$               | —              | -0,83              | —                   | cm <sup>-1</sup> |
| $e q_0 Q(^{127}\text{I})$                    | -2753,50 (10)  | —                  | -2731 (60)          | MHz              |
| $e q_1 Q(^{127}\text{I})$                    | +0,57 (30)     | —                  | —                   | MHz              |
| $e q_0 Q(^{79}\text{Br})$                    | +696,85 (15)   | —                  | 722 (15)            | MHz              |
| $e q_1 Q(^{79}\text{Br})$                    | +0,82 (30)     | —                  | —                   | MHz              |

Tab. 4. Molekülkonstanten von  $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$ .

$B_e \approx Y_{01}$  nach der Formel:

$$Y_{02} \approx -4 B_e^3 / \omega_e^2$$

berechnet.

Die so gefundenen  $Y_{lk}$  lassen sich über bekannte Massenrelationen (vgl. <sup>6</sup>) auch auf das andere Isotop umrechnen. Der Vergleich zwischen gemessenen und so berechneten  $Y_{lk}$  für das andere Isotop zeigt Übereinstimmung innerhalb des einfachen Fehlers. In Tab. 4 sind zusätzlich die Ergebnisse anderer Autoren angegeben. Die Molekülkonstanten, wie sie Selin<sup>3</sup> aus der Deutung des optischen Spektrums von IBr gewonnen hat, sind gut verträglich mit unseren Werten. Dies gilt nicht mehr für die Konstante  $Y_{21} \approx \gamma_e$ , die im optischen Spektrum meist nicht hinreichend meßbar ist.

Dagegen sind die Rotationskonstanten  $Y_{lk}$  von Jaseja<sup>1</sup>, die aus Messungen des Mikrowellenspektrums am Übergang  $J: 4 \rightarrow 5$  und  $J: 5 \rightarrow 6$  gewonnen wurden, mit unseren unverträglich. Um die Diskrepanzen mit den Werten von Jaseja zu klären, wurde der Übergang  $J: 5 \rightarrow 6$  gerechnet; das von Jaseja<sup>1</sup> publizierte Spektrum am selben Übergang läßt sich nachträglich nicht eindeutig interpretieren. Teilstrukturen der Hyperfeinaufspaltung sind eventuell unter Annahme eines Eichfehlers in der Frequenzmessung deutbar. Die Frequenzmessungen wurden in dieser Arbeit mit einem an bekannten Moleküllinien geeichten Resonator durchgeführt und nicht mit den heute üblichen digital einstellbaren Frequenznormalen. Um die Richtigkeit unserer Rotationskonstanten zu prüfen, wurden einige Linien aus dem Übergang  $J: 5 \rightarrow 6$  gemessen. Die Ergeb-

nisse zeigten vollständige Übereinstimmung mit dem von uns vorhergesagten Spektrum. Daher sind unsere Ergebnisse als gesichert anzusehen.

Tab. 5. Potentialkonstanten von  $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$ .

|         |             |                       |                  |
|---------|-------------|-----------------------|------------------|
| $a_0$   | 3,176       | (3) · 10 <sup>5</sup> | cm <sup>-1</sup> |
| $a_1$   | -3,730      | (5)                   |                  |
| $a_2$   | 7,66        | (15)                  |                  |
| $a_3$   | -12,4       | (14)                  |                  |
| $r_e^a$ | 2,4690181   | (25)                  | Å                |
| $\mu^b$ | 48,65879371 |                       | amu              |

<sup>a</sup> Umrechnungsfaktor  $(hN)/8\pi^2 = 505390,98(350)$  MHz amu Å<sup>2</sup>, berechnet nach B. N. Taylor, W. H. Parker u. D. N. Langenberg, Rev. Mod. Phys. **41**, 375 [1969].

<sup>b</sup> siehe Ref. 8.

Aufgrund der detaillierten Analyse von Selin<sup>3</sup> sind uns genaue Werte von  $\omega_e$  und  $\omega_e x_e$  bekannt; mit denen in der vorliegenden Arbeit ermittelten  $Y_{lk}$  lassen sich dann die Potentialkonstanten  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  nach dem Dunham-Potential<sup>7</sup> berechnen (vgl. <sup>6</sup>). Diese Ergebnisse sind in Tab. 5 dargestellt, zusammen mit dem Kernabstand  $r_e$ , der sich aus  $Y_{01}$  und der reduzierten atomaren Masse für  $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$  aus Tabellen von Wapstra/Gove<sup>8</sup> errechnen läßt. Die gefundenen  $e q Q$ -Werte ordnen sich gut in die Systematik der Interhalogene ein (vgl. Zusammenstellung in <sup>2</sup>) und zeigen im Rahmen eines Townes/Dailey-Modells<sup>9</sup> den kleinen ionischen Charakter der IBr-Bindung. Messungen des elektrischen Dipolmoments sind nicht bekannt und dürften auch wegen der großen Hyperfeinstruktur als schwierig anzusehen sein. Die Arbeiten sollen in dieser Richtung fortgesetzt werden.

<sup>1</sup> ClF: D. A. Gilbert, A. Roberts u. P. A. Griswold, Phys. Rev. **76**, 1723 L [1949].

BrF: D. F. Smith, M. Tidwell u. D. V. P. Williams, Phys. Rev. **77**, 420 L [1950].

BrCl: D. F. Smith, M. Tidwell u. D. V. P. Williams, Phys. Rev. **79**, 1007 L [1950].

ICl: C. H. Townes, F. R. Merrit u. B. D. Wright, Phys. Rev. **73**, 1334 [1948]; — E. Herbst u. U. W. Steinmetz, J. Chem. Phys. **56**, 5342 [1972].

IBr: T. S. Jaseja, J. Mol. Spectr. **5**, 445 [1960].

<sup>2</sup> IF: E. Tiemann, J. Hoeft u. T. Törring, Z. Naturforsch. **28a**, 1405 [1973].

<sup>3</sup> L. E. Selin, Ark. Fysik **21**, 479 [1961].

<sup>4</sup> B. Schenk, E. Tiemann u. J. Hoeft, Z. Naturforsch. **25a**, 1827 [1970].

<sup>5</sup> H. H. Brown u. J. G. King, Phys. Rev. **142**, 53 [1966].

<sup>6</sup> C. H. Townes u. A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Corp., New York 1955.

<sup>7</sup> J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].

<sup>8</sup> A. H. Wapstra u. N. B. Gove, Nuclear Data Tables **9**, 265 [1971].

<sup>9</sup> C. H. Townes u. B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **17**, 782 [1949].