

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 Literatur¹ bekannt. Dabei wurde IF als eines der chemisch instabilsten erst kürzlich in diesem Labor² gemessen. Die homöopolaren Moleküle wie I₂ oder Br₂ 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 Jaseja¹ und in einer Analyse des optischen Spektrums von Selin³ 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-

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

reichend hoch. Deswegen konnte die Substanz über ein Dosierventil unmittelbar in die Zelle eingeleitet werden, welche ständig mit einer Drehschieberpumpe (Sauggeschwindigkeit 12 m³/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 \mathbf{J} koppelt mit dem Kernspin \mathbf{I}_1 des Jods zu \mathbf{F}_1 und \mathbf{F}_1 koppelt mit dem Kernspin \mathbf{I}_2 des Broms zu \mathbf{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.⁴ benutzt. Dort ist auch der verwendete phänomenologische Hamilton-Operator angegeben.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. 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 ± 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		$5/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 3$	0,52	10392,871	10392,861	
	$1 \rightarrow 1$	0,25	9939,894		$3/2 \rightarrow 3/2$	$2 \rightarrow 3$	0,16	10405,453		
$3/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 3$	0,24	9954,314		$5/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 2$	0,20	10409,876		
	$1 \rightarrow 1$	0,30	9957,312		$3/2 \rightarrow 1/2$	$0 \rightarrow 1$	0,19	10471,213		
$1/2 \rightarrow 3/2$	$2 \rightarrow 3$	1,33	9966,726	9966,725		$3 \rightarrow 2$	0,58	10536,838	10536,826	
	$1 \rightarrow 0$	0,26	9978,126		$7/2 \rightarrow 5/2$	$2 \rightarrow 1$	0,31	10567,885		
$9/2 \rightarrow 5/2$	$4 \rightarrow 4$	0,20	9979,681			$4 \rightarrow 4$	0,19	10569,402		
$3/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	2,40	9985,511		$3/2 \rightarrow 1/2$	$1 \rightarrow 1$	0,15	10577,314		
	$1 \rightarrow 2$	0,82	9992,015	9992,044	$7/2 \rightarrow 5/2$	$5 \rightarrow 4$	0,34	10581,072	10581,042	
$5/2 \rightarrow 7/2$	$1 \rightarrow 2$	1,14	10026,688	10026,694		$3 \rightarrow 2$	0,15	10582,513		
$5/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 5$	1,33	10028,345	10028,332	$5/2 \rightarrow 3/2$	$1 \rightarrow 1$	0,16	10647,255		
$3/2 \rightarrow 5/2$	$2 \rightarrow 1$	0,12	10044,999			$2 \rightarrow 1$	0,12	10667,921		
$5/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 2$	0,18	10047,354			$4 \rightarrow 3$	0,46	10684,530	10684,519	
$3/2 \rightarrow 5/2$	$2 \rightarrow 3$	1,99	10062,710	10062,720		$1 \rightarrow 0$	0,13	10685,487		
$5/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 4$	0,67	10063,821	10063,847		$3 \rightarrow 2$	0,13	10694,026		
$3/2 \rightarrow 5/2$	$2 \rightarrow 2$	0,50	10079,702	10079,712	Schwingungszustand $v=1$					
$9/2 \rightarrow 11/2$	$4 \rightarrow 4$	0,17	10108,137		$9/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 4$	0,12	9634,930		
$5/2 \rightarrow 9/2$	$3 \rightarrow 4$	0,42	10114,918	10114,954	$9/2 \rightarrow 7/2$	$5 \rightarrow 5$	0,28	9706,697		
$7/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 3$	0,10	10153,472		$9/2 \rightarrow 9/2$	$6 \rightarrow 6$	0,34	9711,107		
$5/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 4$	3,49	10160,314	10160,321	$9/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 3$	0,13	9839,925		
	$2 \rightarrow 3$	2,59	10160,641	10160,639	$1/2 \rightarrow 3/2$	$1 \rightarrow 2$	0,13	9890,896		
	$4 \rightarrow 5$	2,45	10172,673	10172,704		$2 \rightarrow 3$	0,37	9931,204		
$7/2 \rightarrow 9/2$	$3 \rightarrow 3$	1,55	10180,788	10180,778	$3/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	0,66	9949,989	9949,988	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$0 \rightarrow 1$	0,39	10183,477	10183,484		$1 \rightarrow 2$	0,23	9956,516		
$5/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 3$	0,15	10200,160		$5/2 \rightarrow 7/2$	$1 \rightarrow 2$	0,31	9990,986		
$7/2 \rightarrow 9/2$	$2 \rightarrow 3$	2,05	10200,863	10200,865		$5/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 5$	0,37	9992,649	
$9/2 \rightarrow 11/2$	$5 \rightarrow 5$	0,38	10205,544		$3/2 \rightarrow 5/2$	$2 \rightarrow 3$	0,55	10027,258	10027,247	
$1/2 \rightarrow 1/2$	$2 \rightarrow 2$	1,44	10206,506		$5/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 4$	0,19	10028,142		
	$1 \rightarrow 2$	0,86	10207,862	10207,847		$3/2 \rightarrow 5/2$	$2 \rightarrow 2$	0,14	10044,290	
$7/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 5$	4,08	10224,764	10224,777		$5/2 \rightarrow 9/2$	$3 \rightarrow 4$	0,12	10079,258	
$1/2 \rightarrow 1/2$	$2 \rightarrow 1$	0,83	10226,273			$5/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 4$	0,96	10124,696	10124,687
	$1 \rightarrow 1$	0,59	10227,629	10227,675			$2 \rightarrow 3$	0,71	10125,083	10125,065
$9/2 \rightarrow 11/2$	$3 \rightarrow 4$	5,05	10227,651				$4 \rightarrow 5$	0,68	10137,129	10137,140
	$6 \rightarrow 7$	8,93	10231,897	10231,938	$7/2 \rightarrow 9/2$	$3 \rightarrow 3$	0,43	10145,153	10145,141	
$7/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 5$	0,83	10236,434	10236,425		$2 \rightarrow 3$	0,57	10165,215	10165,221	
$9/2 \rightarrow 11/2$	$4 \rightarrow 5$	6,07	10242,739	10242,774	$1/2 \rightarrow 1/2$	$2 \rightarrow 2$	0,40	10170,923		
$7/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 6$	6,47	10244,605	10244,625		$1 \rightarrow 2$	0,24	10172,284		
$3/2 \rightarrow 11/2$	$5 \rightarrow 6$	7,23	10244,967	10244,982	$7/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 5$	1,13	10189,151	10189,150	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$3 \rightarrow 2$	0,31	10255,457			$1/2 \rightarrow 1/2$	$2 \rightarrow 1$	0,23	10190,733	
$7/2 \rightarrow 7/2$	$3 \rightarrow 2$	0,34	10259,510			$9/2 \rightarrow 11/2$	$3 \rightarrow 4$	1,39	10192,038	10192,059
$7/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 4$	1,18	10260,239	10260,246						
$3/2 \rightarrow 3/2$	$1 \rightarrow 2$	1,01	10276,166	10276,160	$1/2 \rightarrow 1/2$	$1 \rightarrow 1$	0,16	10192,094		
$7/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 2$	1,23	10279,585	10279,569	$9/2 \rightarrow 11/2$	$6 \rightarrow 7$	2,46	10196,303	10196,336	
$7/2 \rightarrow 9/2$	$3 \rightarrow 4$	2,36	10287,555	10287,563		$7/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 5$	0,23	10200,838	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$3 \rightarrow 3$	2,09	10297,058	10297,041		$9/2 \rightarrow 11/2$	$4 \rightarrow 5$	1,67	10207,143	10207,137
$7/2 \rightarrow 7/2$	$4 \rightarrow 4$	0,35	10305,635	10305,644						
$5/2 \rightarrow 5/2$	$1 \rightarrow 1$	0,56	10314,988	10314,982						

Noch: Tabelle 1

$F_1 \rightarrow F'_1$	$F \rightarrow F'$	$I(\%)$	$\nu_{\text{ger.}} (\text{MHz})$	$\nu_{\text{gem.}} (\text{MHz})$	$F_1 \rightarrow F'_1$	$F \rightarrow F'$	$I(\%)$	$\nu_{\text{ger.}} (\text{MHz})$	$\nu_{\text{gem.}} (\text{MHz})$
7/2 → 9/2	5 → 6	1,79	10208,991	10209,020	3/2 → 1/2	3 → 2	0,16	10501,159	
9/2 → 11/2	5 → 6	2,00	10209,387	10209,401	5/2 → 3/2	4 → 3	0,13	10648,826	
7/2 → 9/2	4 → 4	0,33	10224,644		Schwingungszustand $v=2$				
3/2 → 3/2	1 → 2	0,28	10240,531		3/2 → 5/2	3 → 4	0,18	9914,301	9914,323
7/2 → 7/2	2 → 2	0,34	10244,010			2 → 3	0,15	9991,641	
7/2 → 9/2	3 → 4	0,65	10252,026	10252,010	5/2 → 7/2	3 → 4	0,27	10088,911	
3/2 → 3/2	3 → 3	0,58	10261,440	10261,418		2 → 3	0,20	10089,358	
5/2 → 5/2	1 → 1	0,15	10279,257		7/2 → 9/2	4 → 5	0,19	10101,417	10101,433
7/2 → 7/2	3 → 4	0,29	10297,464			2 → 3	0,16	10129,401	10129,377
5/2 → 5/2	1 → 2	0,14	10314,063		9/2 → 11/2	4 → 5	0,31	10153,371	10153,387
3/2 → 3/2	2 → 2	0,20	10328,305			3 → 4	0,38	10156,258	10156,292
7/2 → 7/2	4 → 5	0,38	10333,631			6 → 7	0,68	10160,543	
5/2 → 5/2	2 → 2	0,17	10334,719		7/2 → 9/2	4 → 5	0,46	10171,381	
	4 → 4	0,59	10337,376	10337,347		5 → 6	0,49	10173,210	
3/2 → 3/2	2 → 1	0,15	10341,726	10341,740	9/2 → 11/2	5 → 6	0,55	10173,640	
7/2 → 7/2	5 → 5	0,39	10345,318	10345,299	7/2 → 9/2	3 → 4	0,18	10216,329	10216,317
9/2 → 11/2	6 → 6	0,14	10350,124	10350,150	3/2 → 3/2	3 → 3	0,16	10225,655	
5/2 → 5/2	3 → 3	0,33	10357,227	10357,217	5/2 → 5/2	4 → 4	0,16	10301,601	10301,549
7/2 → 7/2	2 → 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 Jaseja¹ benutzt und ein Spektrum der stärksten Linien für beide Brom-Isotope (⁷⁹Br und ⁸¹Br 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_1 , 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:

$$e q_v Q = e q_e Q + e q_I Q (v + \frac{1}{2}),$$

$$e q_v Q(^{127}\text{I}) = -2753,77(10)$$

$$+ 0,57(30) (v + \frac{1}{2}) \text{ MHz},$$

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

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			$3/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 4$	0,19	9761,402	9761,457
	$1 \rightarrow 2$	0,13	10160,237				$2 \rightarrow 3$	0,15	9829,586	
$7/2 \rightarrow 7/2$	$4 \rightarrow 5$	0,41	10161,145	10161,157		$5/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 3$	0,19	9929,163	9929,107
$3/2 \rightarrow 3/2$	$2 \rightarrow 2$	0,20	10167,371				$3 \rightarrow 4$	0,26	9930,629	9930,602
$9/2 \rightarrow 11/2$	$6 \rightarrow 6$	0,13	10170,969				$4 \rightarrow 5$	0,18	9937,123	
$7/2 \rightarrow 7/2$	$5 \rightarrow 5$	0,42	10171,982	10171,969		$7/2 \rightarrow 9/2$	$2 \rightarrow 3$	0,16	9983,307	
$3/2 \rightarrow 3/2$	$2 \rightarrow 1$	0,16	10178,556			$9/2 \rightarrow 11/2$	$3 \rightarrow 4$	0,39	10005,303	10005,267
$5/2 \rightarrow 5/2$	$4 \rightarrow 4$	0,61	10179,325	10179,287		$7/2 \rightarrow 9/2$	$4 \rightarrow 5$	0,30	10006,239	
	$2 \rightarrow 2$	0,18	10179,884			$9/2 \rightarrow 11/2$	$6 \rightarrow 7$	0,69	10008,292	10008,291
$7/2 \rightarrow 7/2$	$2 \rightarrow 3$	0,17	10179,981				$4 \rightarrow 5$	0,47	10018,416	
$5/2 \rightarrow 5/2$	$3 \rightarrow 3$	0,34	10199,665				$5 \rightarrow 6$	0,56	10019,619	10019,659
$3/2 \rightarrow 1/2$	$3 \rightarrow 2$	0,16	10350,203			$7/2 \rightarrow 9/2$	$5 \rightarrow 6$	0,50	10022,657	10022,683
$5/2 \rightarrow 3/2$	$4 \rightarrow 3$	0,13	10492,724				$3 \rightarrow 4$	0,18	10056,682	

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

Isotop $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$		
v	$B_v + 2 Y_{02}(J+1)^2$	$e q_v Q (\text{I})$
0	1700,8359 (5)	-2753,50 (10)
1	1694,9051 (10)	-2752,93 (25)
2	1688,9464 (20)	-2752,36 (30)

Isotop $^{127}\text{I}^{81}\text{Br}$		
v	$B_v + 2 Y_{02}(J+1)^2$	$e q_v Q (\text{Br})$
0	1674,9653 (5)	-2753,48 (10)
1	1669,1688 (10)	-2752,90 (25)
2	1663,3430 (20)	-2752,33 (40)

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

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

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 King⁵:

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

ist.

In Tab. 4 sind ferner die Dunham-Koeffizienten Y_{lk} 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 ω_e aus der Arbeit von Selin³ und dem vorliegenden

	Diese Arbeit	Selin ³	Jaseja ¹	
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^{-1}
$Y_{20} \approx -\omega_e x_e$	-	-0,83	-	cm^{-1}
$e q_0 Q ({}^{127}\text{I})$	-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.⁶) 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 Selin³ 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 Jaseja¹, die aus Messungen des Mikrowellenspektrums am Übergang $J: 4 \rightarrow 5$ und $J: 5 \rightarrow 6$ gewonnen wurden, mit unseren unverträglich. Um die Discrepanzen mit den Werten von Jaseja zu klären, wurde der Übergang $J: 5 \rightarrow 6$ gerechnet; das von Jaseja¹ 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 Ergebnisse zeigen vollständige Übereinstimmung mit dem von uns vorhergesagten Spektrum. Daher sind unsere Ergebnisse als gesichert anzusehen.

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

	3,176	$(3) \cdot 10^5$	cm^{-1}
a_0			
a_1	-3,730	(5)	
a_2	7,66	(15)	
a_3	-12,4	(14)	
r_e ^a	2,4690181 (25)		\AA
μ ^b	48,65879371		amu

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

^b siehe Ref. 8.

Aufgrund der detaillierten Analyse von Selin³ sind uns genaue Werte von ω_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-Potential⁷ berechnen (vgl.⁶). 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/Gove⁸ errechnen lässt. Die gefundenen $e \cdot Q$ -Werte ordnen sich gut in die Systematik der Interhalogene ein (vgl. Zusammenstellung in²) und zeigen im Rahmen eines Townes/Dailey-Modells⁹ 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.

¹ CIF: 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. Merritt 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].

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

³ L. E. Selin, Ark. Fysik 21, 479 [1961].

⁴ B. Schenk, E. Tiemann u. J. Hoeft, Z. Naturforsch. 25a, 1827 [1970].

⁵ H. H. Brown u. J. G. King, Phys. Rev. 142, 53 [1966].

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

⁷ J. L. Dunham, Phys. Rev. 41, 721 [1932].

⁸ A. H. Wapstra u. N. B. Gove, Nuclear Data Tables 9, 265 [1971].

⁹ C. H. Townes u. B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 17, 782 [1949].