

Zum Rotationsspektrum des InBr

E. Tiemann, U. Köhler und J. Hoeft

Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 32a, 6–9 [1977]; eingegangen am 30. November 1976)

On the Rotational Spectrum of InBr

The hyperfine structure of the rotational transition $J=1 \rightarrow 2$ in the frequency range of 6.6 GHz was measured. The analysis yields the following quadrupole coupling constants:

$$\begin{aligned} e g_v Q ({}^{115}\text{In}) &= [-634.62 + 2.52 (v+1/2) \pm 0.45] \text{ MHz}, \\ e g_v Q ({}^{79}\text{Br}) &= [110.38 + 0.50 (v+1/2) \pm 0.50] \text{ MHz}, \\ e g_v Q ({}^{81}\text{Br}) &= [91.88 + 0.45 (v+1/2) \pm 0.50] \text{ MHz}. \end{aligned}$$

The new determinations are consistent with the systematic trends of the III/VII diatomic molecules and remove the discrepancies of the older measurements of Barrett and Mandel¹.

Von den zweiatomigen Molekülen aus der Gruppe der III/VII-Verbindungen sind bereits eine Vielzahl von Daten bekannt. Die meisten Moleküle dieser Gruppe zeigen im Rotationsspektrum eine doppelte Hyperfeinstruktur, deren Analyse zwei Kopplungskonstanten $e g Q$ liefert. Diese Größen beschreiben die Wechselwirkung der Kernquadrupolmomente mit dem Feldgradienten der Elektronenhülle am jeweiligen Kernort. Durch diesen Zusammenhang sind diese Kopplungskonstanten mit dem Charakter der chemischen Bindung verknüpft. Für diesbezügliche Vergleiche von Molekülen kann daher die relative Größe der $e g Q$ -Werte dienen. Die Quadrupolkopplungskonstanten der Moleküle aus der betrachteten Gruppe zeigen deutlich einen systematischen Verlauf, von dem die von Barrett und Mandel¹ ermittelten Daten des InBr eine unverständliche Abweichung aufweisen. Zur Klärung dieser Diskrepanz wurde der Rotationsübergang $J=1 \rightarrow 2$ bei 6,6 GHz gemessen und seine Hyperfeinstruktur interpretiert. Eine vorausgehende Analyse² des von Barrett und Mandel gemessenen Rotationsübergangs $J=6 \rightarrow 7$ ergab Werte für die Hyperfeinstrukturkonstanten, die im wesentlichen mit der Systematik verträglich sind.

Experimentelles

Für die Messung wurde ein konventionelles 100-kHz-Stark-Effekt-Spektrometer verwendet. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurde ein Signal Averager benutzt, mit dem bis zu 128

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

Einzelmessungen summiert wurden. Jede Einzelmessung wurde mit einer Zeitkonstante von 100 ms und einer Filtersteilheit von 12 dB/Oktave durchgeführt; dabei wurde die Absorptionslinie in etwa 20 Sekunden überfahren.

Als Absorptionsraum diente eine Zelle vom Typ I³ (ein Rechteckhohlleiter mit Mittelelektrode), die auf einer Länge von ca. 1 m durch einen Rohrofen geheizt werden kann. Die Arbeitstemperatur lag für InBr zwischen 240 und 300 °C.

Das InBr wurde durch Reaktion von InBr₃ und In hergestellt. Dazu wurden die Substanzen gemischt und unter Vakuum auf ca. 300 °C erhitzt. Danach mußte die Substanz durch Umdestillieren oder Ausheizen unter Vakuum von Fremdgasen gereinigt werden, um befriedigend schmale Linienbreiten zu erzielen. Auf diese Weise ließen sich volle Linienhalbwertsbreiten von 400 kHz erreichen. In einigen Fällen konnte die Linienbreite durch Absenken der Temperatur unter Intensitätsverlust auf 300 kHz verringert werden. Das Signal/Rausch-Verhältnis einer Einzelmessung lag für starke Linien bei etwa 10 : 1.

Zur Theorie

Die Beteiligung von drei Drehimpulsen, dem In-Kernspin \mathbf{I}_1 ($I_1=9/2$), dem Br-Kernspin \mathbf{I}_2 ($I_2=3/2$) und dem Drehimpuls des Kerngerüstes \mathbf{J} , bewirkt, daß das Kopplungsschema der Drehimpulse nicht mehr eindeutig ist. Nur der Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} ist eine Erhaltungsgröße. Die zugehörige Quantenzahl F ist damit eine gute Quantenzahl. Dies gilt nicht für die Drehimpulse $\mathbf{F}_1=\mathbf{J}+\mathbf{I}_1$ bzw. $\mathbf{F}_2=\mathbf{J}+\mathbf{I}_2$. Demzufolge können Übergänge, die die Auswahlregel $\Delta F_1=0 \pm 1$ verletzen, meßbare Intensität haben. Dieser Fall tritt vor allem dann ein, wenn die beiden Kopplungskonstanten von vergleichbarer



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.

Moleköl	<i>v</i>	<i>F</i> → <i>F'</i>	<i>F</i> ₁ → <i>F</i> _{1'}	<i>I</i> (%)	<i>v</i> _{ber.} (MHz)	<i>v</i> _{gem.} (MHz)
115/79	0	5–4	9/2– 7/2	1,6	6764,270	6764,224
		4–3	9/2– 7/2	1,2	6762,865	6762,854
		6–5	9/2– 7/2	2,0	6758,919	6758,875
		5–6	9/2–11/2	3,0	6708,505	6708,530
		4–5	9/2– 9/2	2,7	6707,687	6707,685
		6–6	9/2– 9/2	3,1	6705,567	6705,586
		5–5	9/2–11/2	2,9	6704,416	6704,426
		5–6	11/2–13/3	4,2	6698,662	6698,705
		3–3	9/2– 9/2	2,0	6696,243	6696,179
		4–4	9/2–11/2	2,2	6696,066	6696,179
		3–2	7/2– 5/2	2,4	6694,691	6694,620
		3–4	9/2– 9/2	2,3	6694,559	6694,620
		6–7	9/2–11/2	4,7	6693,330	6693,372
		2–1	7/2– 5/2	1,5	6691,758	6691,731
		4–3	7/2– 5/2	2,8	6690,506	6690,520
		6–6	9/2–11/2	1,0	6687,579	6687,244
		4–5	11/2–13/2	4,5	6687,210	6687,244
		6–7	11/2–13/2	7,1	6685,779	6685,792
		5–4	7/2– 5/2	2,9	6683,503	6683,455
	1	6–6	9/2– 9/2	1,6	6682,652	6682,660
	0	7–8	11/2–13/2	8,6	6680,512	6680,546
	1	5–6	11/2–13/2	2,3	6675,931	6675,967
		2–1	7/2– 5/2	0,8	6668,837	6668,800
		4–3	7/2– 5/2	1,5	6667,558	6667,515
115/81	0	5–4	9/2– 7/2	1,6	6665,213	6665,211
115/79	1	6–7	11/2–13/2	3,8	6662,922	6662,900
		5–4	7/2– 5/2	1,6	6660,502	6660,552
		7–8	11/2–13/2	4,6	6657,634	6657,620
	0	5–6	7/2–13/2	1,1	6631,328	6631,370
		2–2	7/2– 7/2	1,5	6628,813	6628,786
		5–5	7/2– 7/2	2,8	6612,066	6612,070
115/81	0	5–6	9/2–11/2	3,1	6609,640	6609,684
		4–5	9/2– 9/2	2,8	6609,092	6609,140
		5–5	9/2–11/2	3,0	6606,680	6606,658
115/79	0	4–4	11/2– 9/2	1,3	6605,314	6605,278
115/81	0	3–3	9/2– 9/2	2,0	6599,593	6599,433
		4–4	9/2–11/2	2,2	6599,374	6599,433
		3–4	9/2– 9/2	2,3	6598,298	6598,280
		6–7	9/2–11/2	4,6	6596,992	6597,060
115/79	0	4–4	7/2– 7/2	1,9	6595,868	6595,887
115/81	0	2–1	7/2– 5/2	1,5	6594,608	6594,606
		7–8	11/2–13/2	8,5	6583,364	6583,356
	1	3–3	9/2– 9/2	1,1	6577,122	6576,970
		4–4	9/2–11/2	1,2	6576,906	6576,906
		3–4	9/2– 9/2	1,2	6575,817	6575,786
		5–6	11/2–13/2	2,4	6575,070	6575,072
		6–7	9/2–11/2	2,5	6574,518	6574,482
		3–2	7/2– 5/2	1,3	6574,477	6574,482
115/79	0	6–6	11/2–11/2	1,5	6567,832	6567,801
	1	7–7	11/2–11/2	1,5	6566,680	6566,660
115/81	1	4–5	11/2–13/2	2,5	6565,881	6565,856
		6–7	11/2–13/2	3,8	6565,443	6565,458
		7–8	11/2–13/2	4,6	6560,984	6560,970
	0	5–6	7/2–13/2	1,7	6557,975	6558,033
		5–5	7/2– 7/2	2,8	6515,942	6515,981
		4–4	7/2– 7/2	1,9	6501,811	6501,820
	1	5–5	7/2– 7/2	1,5	6493,803	6493,789
	0	7–7	11/2–11/2	2,8	6491,124	6491,094
		5–5	11/2– 9/2	1,5	6490,749	6490,722
		6–6	11/2–11/2	1,6	6473,428	6473,325
		2–3	7/2– 9/2	0,8	6473,084	6473,325
	1	7–7	11/2–11/2	1,5	6469,175	6469,188

Tab. 1. Zuordnung der gemessenen Frequenzen *v*_{gem.} der Hyperfeinstrukturlinien des Rotationsüberganges *J*=1 → 2 der isotopen Moleküle ¹¹⁵In⁷⁹Br und ¹¹⁵In⁸¹Br in den Schwingungszuständen *v*=0 und 1 zu den mit Hilfe der Anpaßparameter berechneten Linienfrequenzen *v*_{ber.}. *I*: berechnete relative Intensitäten.

Größe sind. Beim InBr verhalten sich die Bromkopplungskonstanten zu den Indiumkonstanten wie etwa 1:6, so daß sich für jeden Übergang $F \rightarrow F'$ sicher die dazugehörigen Quantenzahlen F_1 und F_1' aus der Lage der Energieniveaus finden ließen. Die Berechnung der Energieeigenwerte und relativen Intensitäten wurde mit den Rechenprogrammen von Schenk et al.⁴ durchgeführt. Vorausrechnungen zur Deutung des gemessenen Spektrums wurden mit aus der Systematik der Molekülgruppe interpolierten Werten der Molekülparameter durchgeführt.

Messung und Auswertung

Messungen an den isotopen Molekülen des $^{113}\text{InBr}$ konnten wegen ihrer geringen natürlichen Häufigkeit nicht durchgeführt werden. Die beiden Isotope ^{79}Br und ^{81}Br haben nahezu gleiche natürliche Häufigkeit von etwa 50%. Das Spektrum besteht also im wesentlichen aus den Linien der beiden isotopen Molekülen $^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$ und $^{115}\text{In}^{81}\text{Br}$. Im Schwingungsgrundzustand überlagert das zu kleineren Frequenzen hin verschobene Spektrum des In^{81}Br teilweise das des leichteren In^{79}Br . Hinzu kommt, daß Linien der Moleküle im ersten angeregten Schwingungszustand die Spektren des Grundzustandes überlagern. Entsprechend der Boltzmann-Verteilung bei der oben genannten Arbeitstemperatur haben Linien des Schwingungszustandes $v = 1$ etwa die halbe Intensität der entsprechenden Linien des Schwingungsgrundzustandes. Um eine eindeutige Zuordnung der Linien treffen zu können, wurde zunächst der Teil des Spektrums mit den geringsten Überlagerungen analysiert. Mit den daraus gewonnenen Daten konnten dann auch alle übrigen gemessenen Linien eindeutig interpretiert werden. Es konnten Linien bis zu einer relativen Intensität von etwa 1% gemessen werden (Normierung: Die Summe der relativen Intensitäten aller Linien eines Rotationsüberganges der häufigsten Isotopenkombination ergibt im Schwingungsgrundzustand 100%). Die relative Intensität der stärksten Linie beträgt 8,6%. Die Meßgenauigkeit für die einzelne Linie wurde auf 1/10 volle Halbwertsbreite geschätzt: ± 40 kHz.

In der Auswertung wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die gemessenen Linienfrequenzen an die Parameter $e q_v Q(\text{In})$, $e q_v Q(\text{Br})$ und $B_v' = B_v + 2 Y_{02}(J+1)^2$ angepaßt.

In Tab. 1 sind die Spektren von $^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$ und $^{115}\text{In}^{81}\text{Br}$ aufgeführt. Tabelliert sind die Linien des

mit den Anpaßdaten gerechneten Spektrums, die dazugehörigen Quantenzahlen und gerechneten relativen Intensitäten sowie die Frequenzen der entsprechenden gemessenen Linien. In einigen Fällen konnten benachbarte Linien nicht aufgelöst werden. Die tabellierte Frequenz ist in diesen Fällen die Lage des Maximums der Liniengruppe. Die Anpassung ergab für $^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$ im Schwingungsgrundzustand einen mittleren Fehler von 21 kHz für die Einzellinienfrequenz. Dieser Fehler ist mit dem typischen Meßfehler von 40 kHz gut vereinbar.

Tabelle 2 enthält die aus der Anpaßrechnung unmittelbar gewonnenen Molekülkonstanten $e q_v Q$ und

Tab. 2. Ergebnisse der Anpassung der Spektren von $^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$ und $^{115}\text{In}^{81}\text{Br}$ an die Parameter $e q_v Q$ und $B_v + 2 Y_{02}(J+1)^2$. Alle Werte in MHz.

	$^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$	$^{115}\text{In}^{81}\text{Br}$
$e q_0 Q(\text{In})$	-633,50(26)	-633,20(26)
$e q_1 Q(\text{In})$	-631,12(44)	-630,55(45)
$e q_0 Q(\text{Br})$	110,63(27)	92,33(26)
$e q_1 Q(\text{Br})$	111,13(49)	92,78(53)
$B_v + 8 Y_{02}$	1667,2880(23)	1642,9037(29)
$B_v + 8 Y_{02}$	1661,5840(41)	1637,3257(41)

$B_v + 8 Y_{02}$. Die Fehlerangaben zu den Quadrupolkopplungskonstanten resultieren aus den auf die Multiplettaufspaltung bezogenen Meßfehlern der Einzellinien. Aus den Werten für $B_v + 8 Y_{02}$ wurden für $^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$ die in Tab. 3 angegebenen Duhm-Koeffizienten Y_{01} und Y_{11} nach⁵ berechnet. Die dazu erforderliche Konstante Y_{02} wurde nach der in⁵ angegebenen Relation $Y_{02} = -4 Y_{01}^3 / \omega_e^2$ berechnet. Der Wert der Schwingungskonstante $\omega_e = 222,5_5 \text{ cm}^{-1}$ wurde einer Arbeit von Wehrli und Miescher⁶ entnommen. Massenrelationen zwischen den Y_{lk} ⁵ gestatten Umrechnung und Vergleich der Resultate unabhängiger Messungen an verschiedenen isotopen Molekülen. Diese Konsistenzprüfung ergab in unserem Fall Unterschiede, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Das Verhältnis der Quadrupolkopplungskonstanten $e q_0 Q(\text{Br})/e q_0 Q(\text{Br})$ liefert in gute Näherung das Verhältnis der Kernquadrupolmomente: $Q(\text{Br})/Q(\text{Br}) = 1,1982(37)$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der sehr präzisen Bestimmung am Atomstrahl von Brown und King⁷: 1,197 056 8(15).

In Tab. 3 sind unsere Ergebnisse an $^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$ den Resultaten der Messungen von Barrett und Mandel¹

Tab. 3. Vergleich unserer Ergebnisse an $^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$ mit denen anderer Autoren.

	Diese Arbeit	Barrett und Mandel ¹	
$e q_0 Q(\text{In})$	−633,50(26)	−642,12	MHz
$e q_0 Q(\text{Br})$	110,63(27)	138(11)	MHz
Y_{01}	1670,1436(52)	1670,14(2)	MHz
Y_{11}	−5,7040(47)	−5,706(10)	MHz
Y_{02}	−0,419 ^a	−0,43	kHz
r_e	2,543 210 3(97) ^b	2,543 2(1)	Å

^a Konstante berechnet; Näheres siehe Text.

^b Für die Berechnung von r_e wurde der Konversionsfaktor $(h N/8 \pi^2) = 505\,390,98 \pm 3,5$ MHz amu Å² verwendet². Der Fehler von r_e setzt sich aus dem Meßfehler für Y_{01} und dem Fehler der in die Umrechnung eingehenden Naturkonstanten⁹ zusammen.

Die relativen Atommassen wurden¹⁰ entnommen.

gegenübergestellt. Mit unseren Messungen konnte insbesondere die für $e q Q(\text{Br})$ bestehende schlechte Übereinstimmung mit dem systematischen Verlauf dieser Größe in der Gruppe der III/VII-Verbindungen geklärt werden. Schon Lovas und Tiemann² zeigten durch eine neue Auswertung des von Barrett und Mandel¹ bei 23,3 GHz gemessenen Rotationsüberganges $J = 6 \rightarrow 7$ des $^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$, daß eine Korrektur der Zuordnung der Hyperfeinstrukturlinien $e q Q$ -Werte ergibt, die sich besser in die Systematik einfügen. Im Rahmen der von Barrett und Mandel¹

erzielten Meßgenauigkeit stimmen diese Werte: $e q_0 Q(^{115}\text{In}) = -638,9(50)$ MHz und $e q_0 Q(^{79}\text{Br}) = 119(10)$ MHz mit unseren Ergebnissen überein. Durch Wahl eines niederfrequenteren Rotationsüberganges und geringere Linienbreiten gelang uns eine wesentliche Verbesserung der Meßgenauigkeit.

Die Schwingungsabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten kann in der Form $e q_v Q = e q_e Q + e q_l Q (v + 1/2) + \dots$ dargestellt werden. Tabelle 4 enthält die Größen $e q_e Q$ und $e q_l Q$.

Tab. 4. Schwingungsabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten von $^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$ und $^{115}\text{In}^{81}\text{Br}$ nach der Beziehung $e q_v Q = e q_e Q + e q_l Q (v + 1/2) + \dots$ Alle Werte in MHz.

	$^{115}\text{In}^{79}\text{Br}$	$^{115}\text{In}^{81}\text{Br}$
$e q_e Q(\text{In})$	−634,70(44)	−634,53(45)
$e q_l Q(\text{In})$	2,40(51)	2,65(52)
$e q_e Q(\text{Br})$	110,38(48)	91,88(49)
$e q_l Q(\text{Br})$	0,50(56)	0,45(59)

Der Wert $e q_l Q(^{115}\text{In})$ ordnet sich gut in die Systematik der Indiumhalogenide ein: InF^8 : 6,728(5), InCl^4 : 4,0(5), InBr : 2,5(5), InJ^4 : 0,8(8) MHz. Entsprechendes gilt auch für die Größe $e q_l Q(\text{Br})$ im Vergleich mit entsprechenden III/VII-Verbindungen, wenn auch der große Meßfehler lediglich eine Aussage über Vorzeichen und Größenordnung zuläßt.

¹ A. H. Barrett u. M. Mandel, Phys. Rev. **109**, 1572 [1958].

² F. J. Lovas u. E. Tiemann, J. Phys. Chem. Ref. Data **3**, 609 [1974].

³ J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Töring, Z. angew. Phys. **31**, 265 [1971].

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

⁵ C. H. Townes u. A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy McGraw Hill Book Co., New York 1955.

⁶ M. Wehrli u. E. Miescher, Helv. Phys. Acta **7**, 298 [1934].

⁷ H. H. Brown u. J. G. King, Phys. Rev. **142**, 53 [1966].

⁸ R. H. Hammerle, R. Van Ausdal u. J. C. Zorn, J. Chem. Phys. **57**, 4068 [1972].

⁹ N. B. Taylor, W. H. Parker u. D. N. Langenberg, Rev. Mod. Phys. **41**, 375 [1969].

¹⁰ A. H. Wapstra u. N. B. Gove, Nuclear Data Tables **9**, 265 [1971].