

aus dem stoßinduzierten Prozeß



(M ist ein nicht näher genanntes neutrales Molekül) eine Linienform gefunden haben, wie sie ganz ähnlich in Abb. 2 für die aus dem spontanen Zerfall eines metastabilen CO_2^{++} -Ion stammenden CO^+ -Ionen wiedergegeben ist. Auch die von den genannten Autoren gemessene Übergangsenergie $^9 E_{\text{max}} = 5 \text{ eV}$ stimmt gut mit unseren eigenen Werten (Tab. 1) überein. Diese Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als ROURKE, SHEFFIELD, DAVIS und WHITE⁹ selektiv nur stoßinduzierte Prozesse beobachteten, während die Druckproportionalität der von

NEWTON und SCIAMANNA⁴ wie auch von uns beobachteten Seitenmaxima eindeutig auf einen spontanen Zerfall schließen läßt. Die auffällige Gleichheit der beobachteten Übergangsenergie legt die Annahme nahe, daß wiederum in beiden Fällen der gleiche instabile Zustand des CO_2^{++} -Ions für den Zerfall verantwortlich ist. Es bleibt jedoch offen, ob die stoßinduzierte Bildung der Seitenmaxima lediglich aus Intensitätsgründen nicht von uns beobachtet wurde und welche Rolle die unterschiedliche Ionenenergie bzw. -geschwindigkeit dabei spielt¹⁰.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Massenspektrometers vom Typ MS2 (AEI-Manchester).

⁹ F. M. ROURKE, J. C. SHEFFIELD, W. D. DAVIES u. F. A. WHITE, J. Chem. Phys. **31**, 193 [1959].

¹⁰ ROURKE, SHEFFIELD, DAVIS und WHITE geben leider für den Prozeß (4) keine genaue Ionenenergie an. Aus den ange-

führten Beispielen⁹ ist jedoch zu entnehmen, daß die Ionenenergie 50 keV und mehr betragen haben kann, während unsere Experimente mit 4 keV (CO_2^{++}) ausgeführt wurden.

Das Mikrowellenrotationsspektrum des GeS

J. HOEFT

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **20 a**, 826—829 [1965]; eingegangen am 1. April 1965)

Bei Temperaturen zwischen 450 und 650 °C wurden die Rotationsübergänge $J=0 \rightarrow 1$ und $J=2 \rightarrow 3$ des GeS in den Frequenzbereichen 10,7 bis 11,4 und 32,1 bis 34,1 GHz gemessen. Die insgesamt 39 Linien konnten 8 Isotopenkombinationen des GeS mit natürlichen Häufigkeiten zwischen 0,9 und 34,7% zugeordnet werden. Die aus den Linienfrequenzen berechneten Rotationskonstanten, Quadrupolkopplungskonstanten, Kernabstände und Massenverhältnisse von Isotopen werden mitgeteilt.

In der Gruppe der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen sind Rotationsübergänge im Mikrowellenbereich an den gasförmigen Verbindungen CO^{1-6} und $\text{CS}^{7,8}$ eingehend untersucht worden. Mit einem neuen Molekülstrahl-Mikrowellenspektrometer fand TÖRRING⁹ unlängst das Rotationsspektrum des PbO . Über die Untersuchung der Mikrowellenrotationsspektren des PbS^{10} und SnS^{11} haben wir kürzlich berichtet. Mit der dabei verwendeten Anordnung (100 kHz-STARK-Effekt-Spektrometer, heizbare Absorptionszelle) wurde inzwischen auch das Rotations-

spektrum des GeS gefunden, über das wir berichten wollen. Für die Messungen im 8 mm-Band verwendeten wir als Strahlungsquelle ein Klystron 55335 (Philips) und zum Nachweis Detektoren 1N26 und 1N53B.

An GeS wurden die Rotationsübergänge $J=0 \rightarrow 1$ zwischen 10,7 und 11,4 GHz und $J=2 \rightarrow 3$ zwischen 32,1 und 34,1 GHz beobachtet. Zur Kontrolle der Messungen wurden auch einige Linien des Überganges $J=1 \rightarrow 2$ aufgesucht, jedoch nicht genau gemessen. Die in den Tab. 1 bis 3 aufgeführten Linien

¹ O. R. GILLIAM, C. M. JOHNSON u. W. GORDY, Phys. Rev. **78**, 140 [1950].

² F. D. BEDARD, J. J. GALLAGHER u. C. M. JOHNSON, Phys. Rev. **92**, 1140 [1953].

³ B. ROSENBLUM u. A. H. NETHERCOT JR., J. Chem. Phys. **27**, 828 [1957].

⁴ C. A. BURRUS, J. Chem. Phys. **28**, 427 [1958].

⁵ B. ROSENBLUM, A. H. NETHERCOT JR. u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **109**, 400 [1958].

⁶ G. JONES u. W. GORDY, Phys. Rev. **135**, A 295 [1964]; Phys. Rev. Letters Abstr. **12**, No. 21, A 1 [1964].

⁷ G. R. BIRD u. R. C. MOCKLER, Phys. Rev. **91**, 222 [1953]. — R. C. MOCKLER u. G. R. BIRD, Phys. Rev. **98**, 1837 [1955].

⁸ R. KEWLEY, K. V. L. N. SASTRY, M. WINNEWISSE u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **39**, 2856 [1963].

⁹ T. TÖRRING, Z. Naturforschg. **19 a**, 1426 [1964].

¹⁰ J. HOEFT, Z. Naturforschg. **19 a**, 1134 [1964].

¹¹ J. HOEFT, Z. Naturforschg. **20 a**, 313 [1965].



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.

$J \rightarrow J+1$	v	ν (MHz)
Ge⁷⁰S³²		
$0 \rightarrow 1$	0	$11356,23 \pm 0,05$
	1	$11310,16 \pm 0,05$
	2	$11264,02 \pm 0,05$
$2 \rightarrow 3$	0	$34068,27 \pm 0,05$
	1	$33930,10 \pm 0,05$
	2	$33791,77 \pm 0,05$
Ge⁷²S³²		
$0 \rightarrow 1$	0	$11257,34 \pm 0,05$
	1	$11211,88 \pm 0,05$
	2	$11166,34 \pm 0,05$
	3	$11120,90 \pm 0,05$
$2 \rightarrow 3$	0	$33771,93 \pm 0,05$
	1	$33635,44 \pm 0,05$
	2	$33498,74 \pm 0,05$

Tab. 1.

Ge⁷³S³²			
$J \rightarrow J+1$	v	$F \rightarrow F'$	ν (MHz)
$0 \rightarrow 1$	0	$9/2 \rightarrow 9/2$	$11234,88 \pm 0,05$
	0	$9/2 \rightarrow 11/2$	$11200,45 \pm 0,05$
	0	$9/2 \rightarrow 7/2$	$11192,72 \pm 0,05$
	1	$9/2 \rightarrow 9/2$	$11189,60 \pm 0,05$
	1	$9/2 \rightarrow 11/2$	$11155,29 \pm 0,05$
	1	$9/2 \rightarrow 7/2$	$11147,53 \pm 0,05$

Tab. 2.

$J \rightarrow J+1$	v	ν (MHz)
Ge⁷⁴S³²		
$0 \rightarrow 1$	0	$11163,72 \pm 0,05$
	1	$11118,90 \pm 0,05$
	2	$11073,96 \pm 0,05$
	3	$11029,03 \pm 0,05$
$2 \rightarrow 3$	0	$33490,95 \pm 0,05$
	1	$33356,23 \pm 0,05$
	2	$33221,51 \pm 0,05$
	3	$33086,65 \pm 0,05$
Ge⁷⁶S³²		
$0 \rightarrow 1$	0	$11074,98 \pm 0,05$
	1	$11030,61 \pm 0,05$
	2	$10986,31 \pm 0,05$
$2 \rightarrow 3$	0	$33224,97 \pm 0,05$
	1	$33091,68 \pm 0,05$
	2	$32958,54 \pm 0,05$
Ge⁷⁰S³⁴		
$0 \rightarrow 1$	0	$10898,69 \pm 0,05$
$2 \rightarrow 3$	0	$32696,13 \pm 0,05$
Ge⁷²S³⁴		
$0 \rightarrow 1$	0	$10799,90 \pm 0,05$
$2 \rightarrow 3$	0	$32399,50 \pm 0,05$
Ge⁷⁴S³⁴		
$0 \rightarrow 1$	0	$10706,34 \pm 0,05$
$2 \rightarrow 3$	0	$32118,65 \pm 0,05$

Tab. 3.

sind 8 Isotopenkombinationen des GeS mit natürlichen Häufigkeiten zwischen 0,9 und 34,7% zugeordnet. Als Präparat diente pulverförmiges braunes GeS (99%) (Hersteller: Dr. Th. Schuchardt, München). Die Linienfrequenzen wurden bei Temperaturen zwischen 450 und 650 °C gemessen. Die Halbwertsbreiten der Linien waren etwa 0,5 MHz. Damit ergab sich eine Unsicherheit für die Messung der Linienfrequenzen von $\pm 0,05$ MHz. An den Rotationsübergängen des Ge⁷³S³² wurde die erwartete Quadrupol-Hyperfeinstruktur beobachtet. Der Kern des Ge⁷³ hat einen Spin $I = 9/2$. Alle übrigen Germaniumisotope, S³² und S³⁴ haben Kernspins $I = 0$. Sie verursachten erwartungsgemäß keine Quadrupol-Hyperfeinstruktur der Rotationsübergänge des GeS.

Die Frequenz eines Rotationsüberganges $J \rightarrow J+1$ einer zweiatomigen Molekel im Schwingungszustand v ist unter Annahme eines MORSE-Potentials bekanntlich durch folgende Beziehung gegeben¹²:

$$\nu = 2 B_v (J+1) - 4 D_v (J+1)^3 \quad (1)$$

mit $B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2$. (2)

Molekel	B_0 (MHz)	B_e (MHz)	α_e (MHz)	D_e (kHz)
Ge ⁷⁰ S ³⁴ (19,5%)	$5678,097 \pm 0,009$	$5689,612 \pm 0,014$	$23,030 \pm 0,013$	2,430
Ge ⁷² S ³² (26,1%)	$5628,692 \pm 0,009$	$5640,064 \pm 0,014$	$22,744 \pm 0,013$	2,388
Ge ⁷³ S ³² (7,4%)	$5604,914 \pm 0,026$	$5616,209 \pm 0,041$	$22,590 \pm 0,037$	2,368
Ge ⁷⁴ S ³² (34,7%)	$5581,867 \pm 0,009$	$5593,088 \pm 0,014$	$22,443 \pm 0,013$	2,349
Ge ⁷⁶ S ³² (7,4%)	$5537,526 \pm 0,009$	$5548,630 \pm 0,014$	$22,208 \pm 0,013$	2,311
Ge ⁷⁰ S ³⁴ (0,9%)	$5449,384 \pm 0,009$	$5460,214 \pm 0,014$	$21,660 \pm 0,013$	2,238
Ge ⁷² S ³⁴ (1,2%)	$5399,956 \pm 0,009$	$5410,639 \pm 0,014$	$21,366 \pm 0,013$	2,198
Ge ⁷⁴ S ³⁴ (1,5%)	$5353,154 \pm 0,009$	$5363,698 \pm 0,014$	$21,088 \pm 0,013$	2,160

Tab. 4.

¹² C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw Hill Book Co., London 1955.

Nach diesen Gleichungen wurden die in Tab. 4 aufgeführten Rotationskonstanten B_0 , B_e und α_e aus den Linienfrequenzen berechnet. In der ersten Spalte der Tab. 4 bedeuten die Zahlenangaben in Klammern die natürlichen Häufigkeiten der Isotopenkombinationen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit war der in v quadratische Term in Gl. (2) vernachlässigbar. Der Einfluß der Zentrifugalverzerrung, der durch den zweiten Term in Gl. (1) beschrieben wird, liegt ebenfalls noch innerhalb der Fehlergrenzen. Die Konstante D_e wurde daher für $\text{Ge}^{74}\text{S}^{32}$ nach der Beziehung¹²

$$D_e = 4 B_e^3 / \omega_e^2 \quad (3)$$

berechnet. Die Schwingungskonstante $\omega_e = 575,8 \text{ cm}^{-1}$ des $\text{Ge}^{74}\text{S}^{32}$ wurde der Arbeit von DRUMMOND und BARROW¹³ entnommen. Die Konstanten D_e der anderen Isotopenkombinationen wurden aus dem D_e -Wert des $\text{Ge}^{74}\text{S}^{32}$ nach der Beziehung¹²

$$D_e \sim 1/\mu^2 \quad (4)$$

berechnet, die für Isotopenkombinationen ein und derselben Molekel gilt. Für die Berechnung der reduzierten Massen μ wurden die von WAPSTRA¹⁴ tabellierten relativen Atommassen verwendet. Die so berechneten D_e -Werte sind in der letzten Spalte der Tab. 4 aufgeführt. Mit diesen Werten wurde der zweite Term in Gl. (1) berechnet und in die Berechnung der Rotationskonstanten B_0 einbezogen.

Im Falle des $\text{Ge}^{70}\text{S}^{34}$, $\text{Ge}^{72}\text{S}^{34}$ und $\text{Ge}^{74}\text{S}^{34}$ mit natürlichen Häufigkeiten zwischen 0,9 und 1,5% konnten nur die Rotationsübergänge im Schwingungsgrundzustand gemessen werden. Die Linien höherer Schwingungszustände waren wegen ihrer geringen Intensität nicht mehr nachweisbar. Die Konstanten α_e der Isotopenkombinationen GeS^{34} wurden daher aus den gemessenen α_e -Werten der Isotopenkombinationen GeS^{32} mit Hilfe der Beziehung¹²

$$\alpha_e \sim \sqrt{1/\mu^3} \quad (5)$$

berechnet, die wie Gl. (4) für Isotopenkombinationen ein derselben Molekel gilt.

Hat einer der beiden Kerne der zweiatomigen Molekel ein elektrisches Quadrupolmoment (Kernspin $I > 1/2$), dann beobachtet man im Rotationspektrum eine Hyperfeinstruktur. Die Molekel be-

sitzt eine zusätzliche Wechselwirkungsenergie E_Q , die dem Kernquadrupolmoment Q und dem Gradienten des elektrischen Feldes am Kernort q in Richtung der Kernverbindungsachse proportional ist. Diese Wechselwirkung verknüpft die Drehimpulse \mathbf{J} und \mathbf{I} zu einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} . Für den Fall, daß die Energie E_Q klein gegen den Abstand der beiden Rotationsenergieniveaus J und $J+1$ ist, gilt¹²:

$$E_Q = -e q Q f(J, I, F). \quad (6)$$

Hierin bedeuten e die Ladung des Protons und $f(J, I, F)$ die CASIMIRSche Funktion, deren Zahlenwerte den Tabellen von TOWNES und SCHAWLOW¹² entnommen werden können. Nach Gl. (6) wurden die in Tab. 5 aufgeführten Quadrupolkopplungskonstanten des $\text{Ge}^{73}\text{S}^{32}$ und die ungestörten Rotationsübergänge $J = 0 \rightarrow 1$ berechnet.

Molekel	v	$e q Q$ (MHz)
$\text{Ge}^{73}\text{S}^{32}$	0	$187,38 \pm 0,31$
	1	$186,98 \pm 0,31$

Tab. 5.

Mit Hilfe der Gleichung¹²

$$r_e = \sqrt{\hbar/4\pi\mu B_e} \quad (7)$$

wurden die Kernabstände r_e aus den Rotationskonstanten B_e berechnet. Dabei wurden die von COHEN, DUMOND und Mitarbeitern¹⁵ angegebenen Naturkonstanten:

$$\hbar = (1,05443 \pm 0,00004) \cdot 10^{-27} \text{ erg sec};$$

Atomare Masseneinheit:

$$(1,65979 \pm 0,00004) \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

und die von WAPSTRA¹⁴ tabellierten relativen Atommassen verwendet. Die Fehlergrenzen der in Tab. 6 angegebenen Kernabstände sind im wesentlichen durch die Fehler der Naturkonstanten bedingt. Die Streuung der Werte liegt im Rahmen unserer Meßgenauigkeit. Der Einfluß der Verteilung der Valenzelektronen liegt innerhalb unserer Fehlergrenzen.

Nach TOWNES und SCHAWLOW¹² läßt sich das Massenverhältnis zweier Isotope M_1/M_2 aus den Rotationskonstanten $B_e^{(1)}$ und $B_e^{(2)}$ zweier Isotopenkom-

¹³ G. DRUMMOND u. R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc., Lond. A **65**, 277 [1952].

¹⁴ A. H. WAPSTRA, Handbuch der Physik, Band XXXVIII, 1, Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 7 ff.

¹⁵ E. R. COHEN, J. W. M. DUMOND, W. LAYTON u. J. S. ROLLETT, Rev. Mod. Phys. **27**, 363 [1955].

Molekel	r_e (Å)	Molekel	r_e (Å)
Ge ⁷⁰ S ³²	2,012091 ± 0,000059	Ge ⁷⁶ S ³²	2,012085 ± 0,000059
Ge ⁷² S ³²	2,012085 ± 0,000059	Ge ⁷⁰ S ³⁴	2,012090 ± 0,000059
Ge ⁷³ S ³²	2,012088 ± 0,000060	Ge ⁷² S ³⁴	2,012088 ± 0,000059
Ge ⁷⁴ S ³²	2,012091 ± 0,000059	Ge ⁷⁴ S ³⁴	2,012088 ± 0,000059
GeS $\bar{r}_e = 2,012088$			

Tab. 6.

binationen (X₁Y) und (X₂Y) ein und derselben Molekel nach der Beziehung

$$M_1/M_2 = \frac{(M/M_2) (B_e^{(2)}/B_e^{(1)})}{1 + M/M_2 - B_e^{(2)}/B_e^{(1)}} \quad (8)$$

berechnen. M bedeutet die Masse des Atoms Y. Die nach Gl. (8) berechneten Massenverhältnisse von Isotopen des Germaniums und des Schwefels sind in den Tab. 7 und 8 zusammengestellt. In den letzten Spalten sind zum Vergleich Massenverhältnisse aus massenspektroskopischen Messungen nach den Tabellen von WAPSTRA¹⁴ angegeben.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danke ich herzlich für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine großzügige Unterstützung. Den Mitarbeitern unserer Institutswerkstatt unter der Leitung ihres Meisters, Herrn HAHNE, danke ich für die sorgfältige Ausführung feinmechanischer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsvorhaben.

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis	
		Diese Arbeit	WAPSTRA ¹⁴
Ge ⁷⁰ /Ge ⁷²	GeS ³²	0,972245 ± 0,000011	0,972225 ± 0,000004
Ge ⁷⁰ /Ge ⁷²	GeS ³⁴	0,972231 ± 0,000011	
Ge ⁷⁰ /Ge ⁷³	GeS ³²	0,958883 ± 0,000025	0,958873 ± 0,000003
Ge ⁷⁰ /Ge ⁷⁴	GeS ³²	0,945932 ± 0,000011	0,945930 ± 0,000003
Ge ⁷⁰ /Ge ⁷⁴	GeS ³⁴	0,945936 ± 0,000011	
Ge ⁷⁰ /Ge ⁷⁶	GeS ³²	0,921028 ± 0,000010	0,921010 ± 0,000003
Ge ⁷² /Ge ⁷³	GeS ³²	0,986256 ± 0,000025	0,986266 ± 0,000004
Ge ⁷² /Ge ⁷⁴	GeS ³²	0,972935 ± 0,000011	0,972953 ± 0,000004
Ge ⁷² /Ge ⁷⁴	GeS ³⁴	0,972953 ± 0,000011	
Ge ⁷² /Ge ⁷⁶	GeS ³²	0,947320 ± 0,000011	0,947321 ± 0,000004
Ge ⁷³ /Ge ⁷⁴	GeS ³²	0,986493 ± 0,000025	0,986502 ± 0,000002
Ge ⁷³ /Ge ⁷⁶	GeS ³²	0,960522 ± 0,000025	0,960513 ± 0,000002
Ge ⁷⁴ /Ge ⁷⁶	GeS ³²	0,973673 ± 0,000011	0,973656 ± 0,000002

Tab. 7.

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis	
		Diese Arbeit	WAPSTRA ¹⁴
S ³² /S ³⁴	Ge ⁷⁰ S	0,941246 ± 0,000005	0,941244 ± 0,000002
S ³² /S ³⁴	Ge ⁷² S	0,941240 ± 0,000005	
S ³² /S ³⁴	Ge ⁷⁴ S	0,941248 ± 0,000005	

Tab. 8.