

Das Mikrowellenrotationspektrum des SiSe

J. HOEFT

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1122—1124 [1965]; eingegangen am 29. Juni 1965)

Bei Temperaturen zwischen 680 und 740 °C wurden die Rotationsübergänge $J = 0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 3$ des SiSe beobachtet. Im Frequenzbereich 10 bis 35 GHz wurden 37 Linien dieser Übergänge gemessen. Rotationskonstanten von 8 Isotopenkombinationen, Kernabstände und Massenverhältnisse von Isotopen des Selen und des Siliciums werden mitgeteilt.

Die Reihe der Untersuchungen von Rotationspektren zweiatomiger (IV/VI)-Verbindungen im Mikrowellenbereich wurde mit Messungen an Rotationsübergängen des SiSe fortgesetzt. In dieser Molekelklasse sind bisher außer den gasförmigen Verbindungen CO und CS die festen Substanzen PbS¹, PbO², SnS³ und GeS⁴ untersucht worden.

Mit dem bei der Untersuchung des PbS, SnS und GeS verwendeten Hochtemperatur-Mikrowellenspektrometer wurden an SiSe die Rotationsübergänge $J = 0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 3$ beobachtet. Als Präparat diente 99%-iges SiSe (Hersteller: Dr. Th.

Schuchardt, München). Die in den Tab. 1 und Tab. 2 aufgeführten Linienfrequenzen sind 8 Isotopenkombinationen mit natürlichen Häufigkeiten zwischen 1 und 46% zugeordnet. Die Linienfrequenzen wurden bei Temperaturen von 680 – 740 °C gemessen. Die dabei beobachteten Halbwertsbreiten der Linien waren etwa 0,5 MHz. Eine Quadrupol-Hyperfeinstruktur wurde erwartungsgemäß an keiner Linie beobachtet, da sämtliche Isotope des Siliciums und des Selen Kernspins $I \leq 1/2$ haben.

Die Rotationskonstanten B_0 , B_e und α_e (Tab. 3) wurden nach den Beziehungen⁵

$J \rightarrow J + 1$	v	ν (MHz)
Si ²⁸ Se ⁷⁶		
$0 \rightarrow 1$	0	11646,16 \pm 0,05
	1	11598,69 \pm 0,05
$1 \rightarrow 2$	0	23292,18 \pm 0,05
	1	23197,08 \pm 0,05
$2 \rightarrow 3$	0	34938,13 \pm 0,05
	1	34795,49 \pm 0,05
Si ²⁸ Se ⁷⁷		
$0 \rightarrow 1$	0	11605,37 \pm 0,05
	1	11558,04 \pm 0,05
$1 \rightarrow 2$	0	23210,66 \pm 0,05
	1	23115,98 \pm 0,05
$2 \rightarrow 3$	0	34815,79 \pm 0,05
Si ²⁸ Se ⁷⁸		
$0 \rightarrow 1$	0	11565,79 \pm 0,05
	1	11518,77 \pm 0,05
	2	11471,73 \pm 0,05
$1 \rightarrow 2$	0	23131,43 \pm 0,05
	1	23037,24 \pm 0,05
	2	23943,24 \pm 0,10
$2 \rightarrow 3$	0	34697,13 \pm 0,05
	1	34556,13 \pm 0,05

Tab. 1.

$J \rightarrow J + 1$	v	ν (MHz)
Si ²⁸ Se ⁸⁰		
$0 \rightarrow 1$	0	11489,44 \pm 0,05
	1	11442,87 \pm 0,05
	2	11396,35 \pm 0,05
$1 \rightarrow 2$	3	11349,86 \pm 0,10
	0	22978,69 \pm 0,05
	1	22885,53 \pm 0,05
$2 \rightarrow 3$	2	22792,37 \pm 0,05
	0	34468,17 \pm 0,05
	1	34328,47 \pm 0,05
Si ²⁸ Se ⁸²		
$0 \rightarrow 1$	0	11416,81 \pm 0,05
	1	11370,71 \pm 0,05
	2	11324,61 \pm 0,10
$1 \rightarrow 2$	0	22833,46 \pm 0,05
	1	22741,00 \pm 0,05
	2	34249,86 \pm 0,05
Si ²⁹ Se ⁷⁸		
$0 \rightarrow 1$	0	11272,42 \pm 0,10
Si ²⁹ Se ⁸⁰		
$0 \rightarrow 1$	0	11196,18 \pm 0,10
Si ³⁰ Se ⁸⁰		
$0 \rightarrow 1$	0	10923,08 \pm 0,10

Tab. 2.

Molekel	r_e (Å)
Si ²⁸ Se ⁷⁶	2,058326 \pm 0,000060
Si ²⁸ Se ⁷⁷	2,058325 \pm 0,000060
Si ²⁸ Se ⁷⁸	2,058328 \pm 0,000060
Si ²⁸ Se ⁸⁰	2,058326 \pm 0,000060
Si ²⁸ Se ⁸²	2,058326 \pm 0,000060
Si ²⁹ Se ⁷⁸	2,058335 \pm 0,000060
Si ²⁹ Se ⁸⁰	2,058323 \pm 0,000060
Si ³⁰ Se ⁸⁰	2,058321 \pm 0,000060
SiSe $\bar{r}_e = 2,058326$ Å	

Tab. 4.

¹ J. HOEFT, Z. Naturforschg. **19 a**, 1134 [1964].

² T. TÖRRING, Z. Naturforschg. **19 a**, 1426 [1964].

³ J. HOEFT, Z. Naturforschg. **20 a**, 313 [1965].

⁴ J. HOEFT, Z. Naturforschg. **20 a**, 826 [1965].

⁵ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw Hill Book Co., London 1955.



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

$$\text{mit} \quad B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2) \quad (2)$$

aus den Linienfrequenzen ν berechnet (ν : Schwingungsquantenzahl). In der ersten Spalte der Tab. 3 bedeuten die Zahlenangaben in Klammern die natürlichen Häufigkeiten der Isotopenkombinationen. Der

Molekel	B_0 (MHz)	B_e (MHz)	α_e (MHz)	D_e (kHz)
Si ²⁸ Se ⁷⁶ (8,3%)	5823,070 ± 0,007	5834,954 ± 0,011	23,768 ± 0,010	2,593
Si ²⁸ Se ⁷⁷ (7,0%)	5802,683 ± 0,007	5814,517 ± 0,014	23,668 ± 0,017	2,575
Si ²⁸ Se ⁷⁸ (21,7%)	5782,893 ± 0,007	5794,652 ± 0,011	23,518 ± 0,010	2,557
Si ²⁸ Se ⁸⁰ (45,9%)	5744,722 ± 0,007	5756,365 ± 0,011	23,286 ± 0,010	2,524
Si ²⁸ Se ⁸² (8,5%)	5708,374 ± 0,007	5719,921 ± 0,014	23,093 ± 0,017	2,492
Si ²⁹ Se ⁷⁸ (1,1%)	5636,215 ± 0,050	5647,533 ± 0,050	22,636 ± 0,010	2,429
Si ²⁹ Se ⁸⁰ (2,3%)	5598,095 ± 0,050	5609,298 ± 0,050	22,406 ± 0,010	2,396
Si ³⁰ Se ⁸⁰ (1,5%)	5461,545 ± 0,050	5472,340 ± 0,050	21,591 ± 0,010	2,281

Tab. 3.

Einfluß der Zentrifugalverzerrung, der durch den zweiten Term in Gl. (1) beschrieben wird, deutet sich in unseren Ergebnissen an. Aus den gemessenen Linienverschiebungen ergeben sich jedoch D_e -Werte mit relativen Fehlern von nahezu $\pm 100\%$. Eine genauere Bestimmung von D_e ist aus der Beziehung ⁵

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

möglich. Die Schwingungskonstante $\omega_e = 580,0 \text{ cm}^{-1}$ des Si²⁸Se⁸⁰ wurde den Arbeiten von BARROW und VAGO ^{6, 7} über Bandenspektren des SiSe entnommen. Die D_e -Werte der anderen Isotopenkombinationen wurden mit Hilfe der Beziehung ⁵

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

aus dem D_e -Wert des Si²⁸Se⁸⁰ berechnet. Für die Berechnung der reduzierten Massen μ wurden die von WAPSTRA ⁸ tabellierten relativen Atommassen verwendet. Die nach Gl. (3) und (4) berechneten Konstanten D_e sind in der letzten Spalte der Tab. 3

aufgeführt. Mit diesen Werten wurde der zweite Term in Gl. (1) berechnet und in die Berechnung der Rotationskonstanten B_0 und B_e einbezogen.

Im Falle der selteneren Isotopenkombinationen Si²⁹Se⁷⁸ (1,1%), Si²⁹Se⁸⁰ (2,3%) und Si³⁰Se⁸⁰ (1,5%) konnten nur die Rotationsübergänge im Schwingungsgrundzustand der Molekeln gemessen werden. Die Linien höherer Schwingungszustände waren wegen ihrer geringen Intensität nicht mehr nachweisbar. Die Konstanten α_e dieser Isotopenkombinationen wurden daher aus den gemessenen α_e -Werten der Isotopenkombinationen Si²⁸Se mit Hilfe des Zusammenhanges ⁵

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

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

Mit Hilfe der Gleichung ⁵

$$r_e = \sqrt{\hbar / (4 \pi \mu B_e)} \quad (6)$$

wurden die Kernabstände r_e aus den gemessenen Rotationskonstanten B_e berechnet. Dabei wurden die von COHEN, DUMOND und Mitarbeitern ⁹ angegebenen Naturkonstanten:

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

Atomare Masseneinheit:

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

und die von WAPSTRA ⁸ tabellierten relativen Atommassen verwendet. Die Fehler der in Tab. 4 angegebenen Kernabstände sind im wesentlichen durch die Fehler der Naturkonstanten bedingt. Die Streuung der Werte liegt im Rahmen unserer Meßgenauigkeit. Der am Schluß von Tab. 4 angegebene Mittelwert r_e ergab sich durch Mittelung der Einzelwerte mit entsprechenden statistischen Gewichten.

Nach TOWNES und SCHAWLOW ⁵ läßt sich das Massenverhältnis zweier Isotope M_1/M_2 aus den Rotationskonstanten $B_e^{(1)}$ und $B_e^{(2)}$ zweier Isotopenkombinationen X_1Y und X_2Y ein und derselben Molekel nach der Beziehung

$$M_1/M_2 = \frac{(M/M_2) (B_e^{(2)}/B_e^{(1)})}{1 + M/M_2 - B_e^{(2)}/B_e^{(1)}} \quad (7)$$

berechnen. M bedeutet die Masse des Atoms Y. Die nach Gl. (7) berechneten Massenverhältnisse von

⁶ R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc. London **51**, 267 [1939].

⁷ E. E. VAGO u. R. F. BARROW, Nature **157**, 77 [1946]; Proc. Phys. Soc. London **58**, 538 [1946].

⁸ A. H. WAPSTRA, Handbuch der Physik, Band XXXVIII, 1, Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 7 ff.

⁹ E. R. COHEN, J. W. M. DUMOND, W. LAYTON u. J. S. ROLLETT, Rev. Mod. Phys. **27**, 363 [1955].

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis	
		Diese Arbeit	WAPSTRA ⁸
Se ⁷⁶ /Se ⁷⁷	Si ²⁸ Se	0,986993 ± 0,000009	0,986990 ± 0,000002
Se ⁷⁶ /Se ⁷⁸	Si ²⁸ Se	0,974350 ± 0,000008	0,974356 ± 0,000002
Se ⁷⁶ /Se ⁸⁰	Si ²⁸ Se	0,949982 ± 0,000008	0,949981 ± 0,000003
Se ⁷⁶ /Se ⁸²	Si ²⁸ Se	0,926787 ± 0,000008	0,926787 ± 0,000002
Se ⁷⁷ /Se ⁷⁸	Si ²⁸ Se	0,987191 ± 0,000009	0,987199 ± 0,000002
Se ⁷⁷ /Se ⁸⁰	Si ²⁸ Se	0,962502 ± 0,000009	0,962503 ± 0,000003
Se ⁷⁷ /Se ⁸²	Si ²⁸ Se	0,939001 ± 0,000010	0,939003 ± 0,000002
Se ⁷⁸ /Se ⁸⁰	Si ²⁸ Se	0,974991 ± 0,000008	0,974983 ± 0,000003
Se ⁷⁸ /Se ⁸⁰	Si ²⁹ Se	0,975024 ± 0,000040	
Se ⁷⁸ /Se ⁸²	Si ²⁸ Se	0,951185 ± 0,000009	0,951179 ± 0,000002
Se ⁸⁰ /Se ⁸²	Si ²⁸ Se	0,975584 ± 0,000009	0,975585 ± 0,000003

Tab. 5.

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis	
		Diese Arbeit	WAPSTRA ⁸
Si ²⁸ /Si ²⁹	SiSe ⁷⁸	0,965495 ± 0,000009	0,965504 ± 0,000001
Si ²⁸ /Si ²⁹	SiSe ⁸⁰	0,965508 ± 0,000009	
Si ²⁸ /Si ³⁰	SiSe ⁸⁰	0,933386 ± 0,000009	0,933380 ± 0,000001
Si ²⁹ /Si ³⁰	SiSe ⁸⁰	0,966731 ± 0,000013	0,966728 ± 0,000001

Tab. 6.

Isotopen des Selen und Siliciums sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt. In den letzten Spalten sind zum Vergleich Massenverhältnisse aus massenspektrometrischen Messungen nach den Tabellen von WAPSTRA⁸ aufgeführt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen unsere Werte mit denen nach WAPSTRA überein.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danke ich herzlich für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine großzügige Unterstützung. Den Mitarbeitern unserer Werkstatt 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.

Kraftkonstanten des Trithiocarbonat-Ions¹

BERNT KREBS und ACHIM MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1124—1127 [1965]; eingegangen am 10. Juli 1965)

Mit der FG-Matrixmethode von WILSON wurden Kraftkonstanten des allgemeinen Valenzkraftsystems für das CS₃²⁻-Ion berechnet. Es ergaben sich folgende Werte:

$$f_r = 3,712 \cdot 10^5, \quad f_{rr} = 0,688 \cdot 10^5, \quad f_a - f_{aa} = 0,384 \cdot 10^5, \quad f_{ra} - f'_{ra} = 0,254 \cdot 10^5, \quad f_\gamma = 0,533 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$$

Nach der Regel von BADGER wurde aus f_r ein CS-Bindungsabstand von 1,68 Å ermittelt und nach der Produktregel von SIEBERT der CS-Bindungsgrad im CS₃²⁻ abgeschätzt. Die Werte werden diskutiert.

Frühere Versuche² zur Berechnung von Kraftkonstanten des CS₃²⁻-Ions schlugen fehl, da die von DUVAL, DUVAL und LECOMTE³ mitgeteilten IR-Messungen an verschiedenen Trithiocarbonaten Fehler

aufwiesen. Eine versuchte Zuordnung⁴ der von diesen Autoren mitgeteilten IR-Absorptionsfrequenzen erwies sich als nicht richtig. Da inzwischen einige Trithiocarbonate erneut IR-spektroskopisch unter-

¹ VIII. Mitteilung der Reihe Schwingungsspektroskopische Untersuchungen anorganischer Festkörper; VII. Mitt.: vgl. Fußn. ⁷; zugleich XVIII. Mitteilung über Chalkogenocarbonate; XVII. Mitt.: G. GATTOW u. M. DRÄGER, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

² C. W. F. T. PISTORIUS, J. Chem. Phys. **29**, 1174 [1958].

³ R. DUVAL, C. DUVAL u. J. LECOMTE, Bull. Soc. Chim. France **1943**, 517.

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Band I, Teil 4, S. 609, Springer-Verlag, Berlin 1955.