

chen lassen. Es genügt dann eine ganz kleine weitere Temperaturerhöhung, um die Meßpunkte auf Festkörperwerte zurückspringen zu lassen: die Probe hat den stabileren kristallinen Zustand angenommen. — Auf den T_1 -Verlauf wirkt die Entglasung weniger stark. Zwar treten auch hier Sprünge durch den Übergang von einer Phase in die andere auf, aber die Molekülbewegungen sind mit Ausnahme von DE doch im Vergleich mit der Schwingungsdauer der Untersuchungsfrequenz zu langsam, um einen starken Effekt auf die Relaxationsrate zu zei-

gen. Die Vieldeutigkeit des Überganges vom glasartigen DMM III nach DMM I hängt offenbar damit zusammen, daß sich in diesem Bereich Mischphasen zwischen I und II ausbilden.

Der erste Teil dieser Arbeit wurde im Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz, durchgeführt und durch eine Beihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der Abteilung CETIS des CCR Ispra sind wir zu besonderem Dank für die Durchführung der elektronischen Rechnungen verpflichtet.

Das Mikrowellenrotationsspektrum des GeSe

J. HOEFT

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **21 a**, 1240—1243 [1966] ; eingegangen am 22. April 1966)

Im Frequenzbereich 11—29 GHz wurden bei Temperaturen zwischen 430 und 500 °C Rotationsübergänge von 18 Isotopenkombinationen des GeSe gemessen. Es werden Rotationskonstanten, Kernabstände und Massenverhältnisse von Germanium- und Selenisotopen mitgeteilt. Für den Kernabstand des GeSe ergibt sich der Wert $r_e = (2,134632 \pm 0,000063)$ Å. Aus der Quadrupol-Hyperfeinstruktur eines Rotationsüberganges des $\text{Ge}^{73}\text{Se}^{80}$ folgt für die Kernquadrupol-Kopplungskonstante des Ge^{73} : $e q Q = (+175 \pm 3)$ MHz.

Die Untersuchung von bisher unbekannten reinen Rotationsspektren zweiatomiger (IV/VI)-Verbindungen wurde mit Messungen am GeSe weitergeführt. Die Messungen wurden mit der gleichen Anordnung (100 kHz-STARK-Effekt-Spektrometer mit heizbarer Absorptionszelle) durchgeführt, in der zuvor 4 Sulfide dieser Molekelklasse¹⁻⁴, SiSe⁵ und SnSe⁶ untersucht worden waren.

Als Substanz wurde 99-proz. GeSe verwendet (Hersteller: Dr. Th. Schuchardt, München). Im Frequenzbereich 11—29 GHz wurden insgesamt 80 Linien der Übergänge $J=1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$ und $4 \rightarrow 5$ gemessen. Die in Tab. 1 aufgeführten Linienfrequenzen sind 18 isotopen Molekeln mit Häufigkeiten zwischen 1,6 und 18,2% zugeordnet. Die Linien wurden bei Temperaturen zwischen 430 und 500 °C eingemessen. In diesem Temperaturbereich haben die Linien Halbwertsbreiten zwischen 0,3 und 0,6 MHz.

Die Rotationskonstanten in Tab. 2 wurden in gleicher Weise wie in den vorangehenden Arbeiten¹⁻⁶ aus den Linienfrequenzen berechnet. Die in

Tab. 2 aufgeführten D_e -Werte ergaben sich unmittelbar aus der Zentrifugalverschiebung der Rotationsübergänge. Da für die Konstante D_e der Zusammenhang⁷

$$D_e \sim 1/\mu^2$$

mit den reduzierten Massen μ isotoper Molekeln gilt, konnte die Zentrifugalkorrektur für sämtliche Molekeln durchgeführt werden.

Die Kernquadrupol-Hyperfeinstruktur des Rotationsüberganges $J=1 \rightarrow 2$ von $\text{Ge}^{73}\text{Se}^{80}$ ergab für Ge^{73} (Kernspin $I=9/2$) die Kopplungskonstante

$$e q Q = (+175 \pm 3) \text{ MHz.}$$

Übergänge dieser Molekel in höheren Schwingungszuständen waren wegen ihrer geringen Intensität nicht mehr meßbar. Die Konstante α_e dieser Isotopenkombination wurde daher aus den gemessenen α_e -Werten und den reduzierten Massen μ der anderen isotopen Molekeln nach der Beziehung⁷

$$\alpha_e \sim \sqrt{1/\mu^3}$$

¹⁻⁶ J. HOEFT, Z. Naturforschg. **19 a**, 1134 [1964] ; **20 a**, 313, 826, 1327, 1122 [1965] ; **21 a**, 437 [1966].

⁷ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw Hill Book Co., London 1955.



Molekel	Prozent	$J \rightarrow J+1$	v	ν (MHz)
Ge ⁷⁰ Se ⁷⁶	1,9	1 \rightarrow 2	0	12 169,35 \pm 0,06
			1	12 131,76 \pm 0,06
Ge ⁷⁰ Se ⁷⁷	1,6	1 \rightarrow 2	0	12 093,49 \pm 0,06
			1	12 056,27 \pm 0,06
			3 \rightarrow 4	24 186,91 \pm 0,06
Ge ⁷⁰ Se ⁷⁸	4,8	1 \rightarrow 2	0	12 019,85 \pm 0,03
			1	11 982,98 \pm 0,06
			2	11 946,12 \pm 0,06
		3 \rightarrow 4	0	24 039,62 \pm 0,03
			1	23 965,84 \pm 0,06
Ge ⁷² Se ⁷⁶	2,5	1 \rightarrow 2	0	11 993,52 \pm 0,06
			1	11 956,80 \pm 0,06
			3 \rightarrow 4	23 986,94 \pm 0,06
Ge ⁷² Se ⁷⁷	2,1	1 \rightarrow 2	0	11 917,68 \pm 0,06
			1	11 881,24 \pm 0,06
			3 \rightarrow 4	23 835,28 \pm 0,06
Ge ⁷⁰ Se ⁸⁰	10,2	1 \rightarrow 2	0	11 877,75 \pm 0,03
			1	11 841,54 \pm 0,03
			2	11 805,31 \pm 0,06
		3 \rightarrow 4	0	23 755,40 \pm 0,03
			1	23 682,98 \pm 0,03
			2	23 610,47 \pm 0,06
Ge ⁷² Se ⁷⁸	6,5	1 \rightarrow 2	0	11 844,05 \pm 0,03
			1	11 807,96 \pm 0,03
			2	11 771,86 \pm 0,06
		3 \rightarrow 4	0	23 687,99 \pm 0,03
			1	23 615,78 \pm 0,03
		4 \rightarrow 5	0	29 609,87 \pm 0,06
Ge ⁷⁴ Se ⁷⁶	3,3	1 \rightarrow 2	0	11 827,10 \pm 0,06
			1	11 791,11 \pm 0,06
		3 \rightarrow 4	0	23 654,11 \pm 0,06
			1	23 582,11 \pm 0,06
Ge ⁷⁴ Se ⁷⁷	2,8	3 \rightarrow 4	0	23 502,41 \pm 0,06
			1	23 431,16 \pm 0,06
Ge ⁷⁰ Se ⁸²	1,9	1 \rightarrow 2	0	11 742,51 \pm 0,06
			1	11 706,93 \pm 0,06
			3 \rightarrow 4	23 484,92 \pm 0,06
Ge ⁷² Se ⁸⁰	13,7	1 \rightarrow 2	0	11 701,95 \pm 0,03
			1	11 666,52 \pm 0,03
			2	11 631,03 \pm 0,06
			3	11 595,58 \pm 0,06

Molekel	Prozent	$J \rightarrow J+1$	v	ν (MHz)
Ge ⁷² Se ⁸⁰	13,7	2 \rightarrow 3	0	17 552,85 \pm 0,03
			1	17 499,76 \pm 0,03
		3 \rightarrow 4	0	23 403,78 \pm 0,03
			1	23 332,86 \pm 0,03
			2	23 262,01 \pm 0,06
Ge ⁷⁴ Se ⁷⁸	8,6	1 \rightarrow 2	0	11 677,60 \pm 0,03
			1	11 642,27 \pm 0,03
			2	11 606,93 \pm 0,06
		2 \rightarrow 3	0	17 516,43 \pm 0,03
			0	23 355,07 \pm 0,03
			1	23 284,47 \pm 0,03
Ge ⁷³ Se ⁸⁰	3,9	1 \rightarrow 2	0 ^a	11 608,75 \pm 0,06
			0 ^b	
			0 ^c	
Ge ⁷² Se ⁸²	2,5	1 \rightarrow 2	0	11 566,67 \pm 0,06
			0	23 133,27 \pm 0,06
			1	23 063,68 \pm 0,06
Ge ⁷⁴ Se ⁸⁰	18,2	1 \rightarrow 2	0	11 535,52 \pm 0,03
			1	11 500,83 \pm 0,03
			2	11 466,16 \pm 0,06
			3	11 431,46 \pm 0,06
			0	17 303,25 \pm 0,03
		2 \rightarrow 3	0	23 070,88 \pm 0,03
			1	23 001,56 \pm 0,03
			2	22 932,18 \pm 0,06
		3 \rightarrow 4	0	22 862,84 \pm 0,06
			0	28 838,55 \pm 0,03
			1	28 571,81 \pm 0,06
Ge ⁷⁶ Se ⁷⁸	1,8	1 \rightarrow 2	0	11 519,85 \pm 0,06
			1	11 485,23 \pm 0,06
			3 \rightarrow 4	23 039,70 \pm 0,06
Ge ⁷⁴ Se ⁸²	3,4	1 \rightarrow 2	0	11 400,25 \pm 0,06
			1	11 366,19 \pm 0,06
		3 \rightarrow 4	0	22 800,40 \pm 0,06
			0	28 500,40 \pm 0,06
Ge ⁷⁶ Se ⁸⁰	3,9	1 \rightarrow 2	0	11 377,74 \pm 0,06
			1	11 343,78 \pm 0,06
			4 \rightarrow 5	28 444,08 \pm 0,06

Tab. 1. Bei Ge⁷³Se⁸⁰ sind die Übergänge $F \rightarrow F' = 9/2 \rightarrow 11/2$ (a), $9/2 \rightarrow 9/2$ (b) und $11/2 \rightarrow 13/2$ (c) aufgeführt.

berechnet. Der α_e -Wert des Ge⁷³Se⁸⁰ in Tab. 2 ist der arithmetische Mittelwert der mit Gewichten versehenen 17 Einzelwerte. Der angegebene Fehler ist der mittlere quadratische Fehler des Mittelwertes. Die reduzierten Massen μ wurden mit Hilfe der Atommassen-Tabellen von WAPSTRA⁸ berechnet.

⁸ A. H. WAPSTRA, Handbuch der Physik, Band 38/1, Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 7 ff.

Die Gleichgewichts-Kernabstände r_e in Tab. 3 wurden in bekannter Weise aus den Rotationskonstanten B_e berechnet⁷. Die dafür notwendigen Werte der Naturkonstanten entnahmen wir einer Zusammenstellung von COHEN, DUMOND und Mitarbeitern⁹. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die Kern-

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

Molekel	B_0 (MHz)	B_e (MHz)	α_e (MHz)	D_e (kHz)
Ge ⁷⁰ Se ⁷⁶	3042,343 \pm 0,015	3047,042 \pm 0,024	9,398 \pm 0,021	
Ge ⁷⁰ Se ⁷⁷	3023,382 \pm 0,007	3028,035 \pm 0,015	9,305 \pm 0,021	0,36 \pm 0,70
Ge ⁷⁰ Se ⁷⁸	3004,971 \pm 0,004	3009,581 \pm 0,006	9,219 \pm 0,006	0,46 \pm 0,20
Ge ⁷² Se ⁷⁶	2998,387 \pm 0,007	3002,977 \pm 0,015	9,180 \pm 0,021	0,52 \pm 0,70
Ge ⁷² Se ⁷⁷	2979,429 \pm 0,007	2983,984 \pm 0,015	9,110 \pm 0,021	0,42 \pm 0,70
Ge ⁷⁰ Se ⁸⁰	2969,444 \pm 0,004	2973,973 \pm 0,005	9,057 \pm 0,004	0,55 \pm 0,20
Ge ⁷² Se ⁷⁸	2961,018 \pm 0,003	2965,531 \pm 0,004	9,025 \pm 0,005	0,65 \pm 0,10
Ge ⁷⁴ Se ⁷⁶	2956,783 \pm 0,007	2961,282 \pm 0,011	8,999 \pm 0,009	0,52 \pm 0,07
Ge ⁷⁴ Se ⁷⁷	2937,821 \pm 0,008	2942,274 \pm 0,012	8,906 \pm 0,011	
Ge ⁷⁰ Se ⁸²	2935,634 \pm 0,007	2940,082 \pm 0,015	8,895 \pm 0,021	0,52 \pm 0,70
Ge ⁷² Se ⁸⁰	2925,490 \pm 0,003	2929,920 \pm 0,004	8,860 \pm 0,003	0,73 \pm 0,50
Ge ⁷⁴ Se ⁷⁸	2919,408 \pm 0,003	2923,824 \pm 0,004	8,833 \pm 0,004	0,53 \pm 0,30
Ge ⁷³ Se ⁸⁰	2904,380 \pm 0,029	2908,761 \pm 0,029	8,762 \pm 0,001	
Ge ⁷² Se ⁸²	2891,676 \pm 0,007	2896,025 \pm 0,011	8,699 \pm 0,011	0,36 \pm 0,70
Ge ⁷⁴ Se ⁸⁰	2883,883 \pm 0,002	2888,218 \pm 0,003	8,669 \pm 0,002	0,60 \pm 0,06
Ge ⁷⁶ Se ⁷⁸	2879,977 \pm 0,007	2884,304 \pm 0,015	8,655 \pm 0,021	0,00 \pm 0,70
Ge ⁷⁴ Se ⁸²	2850,069 \pm 0,005	2854,326 \pm 0,013	8,515 \pm 0,021	0,54 \pm 0,40
Ge ⁷⁶ Se ⁸⁰	2844,438 \pm 0,006	2848,683 \pm 0,015	8,490 \pm 0,021	0,64 \pm 0,40

Tab. 2.

abstände der 18 isotopen Molekeln überein. Am Schluß der Tab. 3 ist der arithmetische Mittelwert $\overline{r_e}$ der mit Gewichten versehenen Einzelwerte angegeben. Der Fehler von $\overline{r_e}$ resultiert aus den Fehlern der Naturkonstanten. Der Beitrag der Fehler der B_e -Werte und der reduzierten Massen ist dagegen vernachlässigbar klein.

Zur Kontrolle der Konsistenz unserer Messungen wurden aus den gemessenen Rotationskonstanten B_e Massenverhältnisse von Germanium- und Selenisotopen berechnet⁷. In den Tab. 4 und 5 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Bei den Einzelwerten sind außer den Ergebnissen an GeSe auch Werte aus Messungen an GeO¹⁰ (TÖRRING), GeS³,

SiSe⁵ und SnSe⁶ aufgeführt. Die Tabellen enthalten ferner die arithmetischen Mittelwerte der gewichteten Einzelwerte. In allen Fällen ist der mittlere quadratische Fehler des Mittelwertes angegeben. Zum Vergleich sind außerdem die Massenverhältnisse nach den Tabellen von WAPSTRA⁸ angegeben. Im Rahmen der Fehlergrenzen ist die Übereinstimmung befriedigend.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danke ich herzlich für seine großzügige Förderung und sein reges Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsvorhaben.

¹⁰ T. TÖRRING, Z. Naturforschg. **21 a**, 287 [1966].

Molekel	r_e (Å)	Molekel	r_e (Å)
Ge ⁷⁰ Se ⁷⁶	2,134634	Ge ⁷⁰ Se ⁸²	2,134636
Ge ⁷⁰ Se ⁷⁷	2,134635	Ge ⁷² Se ⁸⁰	2,134632
Ge ⁷⁰ Se ⁷⁸	2,134633	Ge ⁷⁴ Se ⁷⁸	2,134631
Ge ⁷² Se ⁷⁶	2,134638	Ge ⁷³ Se ⁸⁰	2,134625
Ge ⁷² Se ⁷⁷	2,134634	Ge ⁷² Se ⁸²	2,134636
Ge ⁷⁰ Se ⁸⁰	2,134633	Ge ⁷⁴ Se ⁸⁰	2,134630
Ge ⁷² Se ⁷⁸	2,134632	Ge ⁷⁶ Se ⁷⁸	2,134628
Ge ⁷⁴ Se ⁷⁶	2,134633	Ge ⁷⁴ Se ⁸²	2,134633
Ge ⁷⁴ Se ⁷⁷	2,134634	Ge ⁷⁶ Se ⁸⁰	2,134633
GeSe: $\overline{r_e} = (2,134632 \pm 0,000063)$ Å			

Tab. 3.

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis
Ge ⁷⁰ /Ge ⁷⁴	GeSe ⁷⁶	0,945932 ± 16
	GeSe ⁷⁷	0,945931 ± 12
	GeSe ⁷⁸	0,945934 ± 4
	GeSe ⁸⁰	0,945935 ± 4
	GeSe ⁸²	0,945934 ± 12
	GeS ³²	0,945932 ± 11
	GeS ³⁴	0,945936 ± 11
	GeO ¹⁶	0,945931 ± 10
Mittelwert		0,945934 ± 1
WAPSTRA ⁸		0,945930 ± 3
Ge ⁷² /Ge ⁷⁴	GeSe ⁷⁶	0,972962 ± 12
	GeSe ⁷⁷	0,972952 ± 12
	GeSe ⁷⁸	0,972955 ± 4
	GeSe ⁸⁰	0,972957 ± 3
	GeSe ⁸²	0,972959 ± 11
	GeS ³²	0,972935 ± 11
	GeS ³⁴	0,972953 ± 11
	GeO ¹⁶	0,972949 ± 10
Mittelwert		0,972955 ± 2
WAPSTRA ⁸		0,972953 ± 4
Ge ⁷³ /Ge ⁷⁴	GeSe ⁸⁰	0,986493 ± 19
	GeS ³²	0,986493 ± 25
	GeO ¹⁶	0,986497 ± 10
Mittelwert		0,986496 ± 2
WAPSTRA ⁸		0,986501 ± 2
Ge ⁷⁴ /Ge ⁷⁶	GeSe ⁷⁸	0,973660 ± 10
	GeSe ⁸⁰	0,973650 ± 10
	GeS ³²	0,973673 ± 11
	GeO ¹⁶	0,973657 ± 10
Mittelwert		0,973660 ± 5
WAPSTRA ⁸		0,973655 ± 2

Tab. 4. Fehlerangaben in 10⁻⁶.

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis
Se ⁷⁶ /Se ⁸⁰	Ge ⁷⁰ Se	0,949983 ± 16
	Ge ⁷² Se	0,949991 ± 10
	Ge ⁷⁴ Se	0,949986 ± 7
	Sn ¹¹⁶ Se	0,949970 ± 22
	Sn ¹¹⁷ Se	0,949972 ± 20
	Sn ¹¹⁸ Se	0,949965 ± 22
	Sn ¹¹⁹ Se	0,949972 ± 17
	Sn ¹²⁰ Se	0,949967 ± 9
	Si ²⁸ Se	0,949982 ± 10
Mittelwert		0,949980 ± 3
WAPSTRA ⁸		0,949981 ± 3
Se ⁷⁷ /Se ⁸⁰	Ge ⁷⁰ Se	0,962506 ± 10
	Ge ⁷² Se	0,962505 ± 10
	Ge ⁷⁴ Se	0,962510 ± 8
	Sn ¹¹⁶ Se	0,962483 ± 22
	Sn ¹¹⁷ Se	0,962508 ± 19
	Sn ¹¹⁸ Se	0,962527 ± 15
	Sn ¹¹⁹ Se	0,962493 ± 16
	Sn ¹²⁰ Se	0,962518 ± 21
	Si ²⁸ Se	0,962502 ± 12
Mittelwert		0,962507 ± 3
WAPSTRA ⁸		0,962503 ± 3
Se ⁷⁸ /Se ⁸⁰	Ge ⁷⁰ Se	0,974984 ± 5
	Ge ⁷² Se	0,974983 ± 4
	Ge ⁷⁴ Se	0,974985 ± 3
	Ge ⁷⁶ Se	0,974975 ± 15
	Sn ¹¹⁶ Se	0,974990 ± 18
	Sn ¹¹⁷ Se	0,975003 ± 25
	Sn ¹¹⁸ Se	0,974992 ± 15
	Sn ¹¹⁹ Se	0,974992 ± 23
	Sn ¹²⁰ Se	0,974990 ± 8
	Sn ¹²² Se	0,975001 ± 19
	Sn ¹²⁴ Se	0,975002 ± 18
	Si ²⁸ Se	0,974991 ± 10
	Si ²⁹ Se	0,975024 ± 46
Mittelwert		0,974985 ± 1
WAPSTRA ⁸		0,974983 ± 3
Se ⁸⁰ /Se ⁸²	Ge ⁷⁰ Se	0,975580 ± 11
	Ge ⁷² Se	0,975577 ± 8
	Ge ⁷⁴ Se	0,975579 ± 10
	Sn ¹¹⁶ Se	0,975590 ± 15
	Sn ¹¹⁸ Se	0,975568 ± 22
	Sn ¹¹⁹ Se	0,975580 ± 17
	Sn ¹²⁰ Se	0,975587 ± 18
	Sn ¹²⁴ Se	0,975585 ± 23
	Si ²⁸ Se	0,975584 ± 12
Mittelwert		0,975581 ± 2
WAPSTRA ⁸		0,975585 ± 3

Tab. 5. Fehlerangaben in 10⁻⁶.