

Das Mikrowellenrotationsspektrum des PbSe

J. HOEFT und K. MANNS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. 21 a, 1884—1889 [1966]; eingegangen am 8. August 1966)

Im Frequenzbereich 12—30 GHz wurden bei Temperaturen zwischen 700 und 750 °C Rotationsübergänge von 15 Isotopenkombinationen des PbSe gemessen. Es werden Rotationskonstanten, Potentialkoeffizienten, Kernabstände und Massenverhältnisse von Blei- und Selenisotopen mitgeteilt. Als Mittelwert über alle isotopen Molekülen ergibt sich ein Kernabstand $r_e = (2,402223 \pm 0,000032) \text{ Å}$. Unter Annahme eines MORSE-Potentials folgt für die Dissoziationsenergie $D = (4,17 \pm 0,05) \text{ eV}$.

Mit der Messung des bisher unbekannten reinen Rotationsspektrums des PbSe wurde die Untersuchung von zweiatomigen Seleniden der Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodischen Systems weitergeführt. Die experimentelle Anordnung war dieselbe wie bei den vorangehenden Arbeiten über SiSe¹, SnSe² und GeSe³ (100 kHz-STARK-Effekt-Spektrometer mit heizbarer Absorptionszelle).

Als Substanz wurde 99,999-proz. PbSe verwendet⁴. Im Frequenzbereich 12—30 GHz wurden insgesamt 109 Linien der Übergänge $J = 3 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 5$, $7 \rightarrow 8$, $8 \rightarrow 9$ und $9 \rightarrow 10$ gemessen. Die in Tab. 1 aufgeführten Linienfrequenzen gehören zu

15 Isotopenkombinationen mit Häufigkeiten zwischen 1,7 und 26,1%. Die Linien wurden bei Temperaturen zwischen 700 und 750 °C eingemessen. Die dabei beobachtete Linienbreite betrug etwa 0,5 MHz.

Die Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung des schwingenden Rotators liefert in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung mit dem Potentialansatz von MORSE⁵

$$U(r) = D[1 - \exp\{-a(r - r_e)\}]^2 \quad (1)$$

(D : Dissoziationsenergie, r_e : Gleichgewichtsabstand der Kerne, a : eine Konstante) bekanntlich die ersten Glieder des Ausdrucks für die Energieeigenwerte⁶

$$\begin{aligned} E_{J,v}/\hbar = & \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \\ & + [B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots] J(J+1) \\ & - [D_e + \beta_e(v + \frac{1}{2}) + \dots] J^2(J+1)^2 \\ & + [H_e + \dots] J^3(J+1)^3 \\ & + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

(J : Rotationsquantenzahl, v : Schwingungsquantenzahl, \hbar : PLANCKSches Wirkungsquantum). Nicht alle Konstanten in Gl. (2) sind voneinander unabhängig. Es gelten die Beziehungen

$$\alpha_e = 6[(\omega_e x_e B_e^3/\omega_e^2)^{1/2} - B_e^2/\omega_e], \quad (3) \quad D_e = 4 B_e^3/\omega_e^2, \quad (4)$$

$$\beta_e = D_e[(8\omega_e x_e/\omega_e) - (5\alpha_e/B_e) - (\alpha_e^2 \omega_e/24 B_e^3)], \quad (5) \quad H_e = (2D_e/3\omega_e^2)(12B_e^2 - x_e\omega_e). \quad (6)$$

Eine noch genauere Beschreibung der Potentialfunktion ist mit dem Ansatz von DUNHAM⁷ möglich:

$$V(r) = a_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots) + B_e J(J+1) (1 - 2\xi + 3\xi^2 - 4\xi^3 + \dots) \quad (7)$$

$$\text{mit } \xi = (r - r_e)/r_e \quad \text{und} \quad B_e = \hbar/8\pi^2\mu r_e^2 \quad (8)$$

(μ : reduzierte Masse).

¹⁻³ J. HOEFT, Z. Naturforschg. 20 a, 1122 [1965]; 21 a, 437 [1966]; 21 a, 1240 [1966].

⁴ Hersteller: Dr. Th. Schuchhardt, München.

⁵ P. M. MORSE, Phys. Rev. 34, 57 [1929].

⁶ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. I, D. Van Nostrand Comp., New York 1950.

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



Moleköl	Prozent	$J \rightarrow J+1$	v	ν (MHz)	Moleköl	Prozent	$J \rightarrow J+1$	v	ν (MHz)
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{76}$	2,1	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,613,11 \pm 0,10$	$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{80}$	11,8	$7 \rightarrow 8$	0	$24\,304,77 \pm 0,05$
		$7 \rightarrow 8$	0	$25\,226,05 \pm 0,10$				1	$24\,242,14 \pm 0,05$
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{76}$	2,0	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,596,62 \pm 0,10$				2	$24\,179,37 \pm 0,05$
		$7 \rightarrow 8$	1	$12\,563,63 \pm 0,10$				3	$24\,116,42 \pm 0,10$
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{76}$	4,7	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,580,40 \pm 0,05$				0	$27\,342,73 \pm 0,05$
			1	$12\,547,50 \pm 0,10$				1	$27\,272,25 \pm 0,05$
			2	$12\,514,40 \pm 0,19$	$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{80}$	11,3	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,136,17 \pm 0,05$
			3	$12\,481,31 \pm 0,10$				1	$12\,104,77 \pm 0,05$
		$7 \rightarrow 8$	0	$25\,160,68 \pm 0,05$				2	$12\,073,49 \pm 0,05$
			1	$25\,094,57 \pm 0,05$				3	$12\,042,06 \pm 0,10$
			2	$25\,028,60 \pm 0,10$				4	$12\,010,60 \pm 0,10$
			3	$24\,962,31 \pm 0,10$				5	$11\,979,20 \pm 0,10$
								6	$11\,947,65 \pm 0,10$
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{77}$	1,8	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,493,39 \pm 0,05$				0	$24\,271,91 \pm 0,05$
		$7 \rightarrow 8$	0	$24\,986,40 \pm 0,05$				1	$24\,209,45 \pm 0,05$
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{77}$	1,7	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,476,96 \pm 0,05$				2	$24\,146,66 \pm 0,10$
			1	$12\,444,27 \pm 0,10$				3	$24\,083,93 \pm 0,10$
		$7 \rightarrow 8$	0	$24\,953,55 \pm 0,05$				0	$27\,305,76 \pm 0,05$
			1	$24\,888,24 \pm 0,05$				1	$27\,235,38 \pm 0,05$
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{77}$	4,0	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,460,75 \pm 0,05$	$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{80}$	26,1	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,119,88 \pm 0,05$
			1	$12\,428,04 \pm 0,05$				1	$12\,088,61 \pm 0,05$
			2	$12\,395,47 \pm 0,10$				2	$12\,057,39 \pm 0,05$
		$7 \rightarrow 8$	0	$24\,921,11 \pm 0,05$				3	$12\,026,00 \pm 0,05$
			1	$24\,855,97 \pm 0,10$				4	$11\,994,72 \pm 0,10$
			2	$24\,790,80 \pm 0,10$				5	$11\,963,28 \pm 0,10$
			3	$24\,725,53 \pm 0,05$				6	$11\,931,81 \pm 0,10$
								7	$11\,900,20 \pm 0,10$
								8	$11\,868,49 \pm 0,10$
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{78}$	5,6	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,377,01 \pm 0,05$				9	$11\,836,76 \pm 0,10$
		$7 \rightarrow 8$	0	$24\,753,70 \pm 0,05$				0	$15\,149,83 \pm 0,05$
			1	$24\,689,25 \pm 0,10$				1	$24\,239,42 \pm 0,05$
			2	$24\,624,67 \pm 0,10$				2	$24\,177,02 \pm 0,05$
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{78}$	5,3	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,360,58 \pm 0,05$				3	$24\,051,81 \pm 0,10$
			1	$12\,328,45 \pm 0,10$				4	$23\,989,05 \pm 0,10$
		$7 \rightarrow 8$	0	$24\,720,90 \pm 0,05$				5	$23\,926,26 \pm 0,10$
			1	$24\,656,56 \pm 0,05$				6	$23\,863,28 \pm 0,10$
			2	$24\,592,16 \pm 0,05$				7	$23\,800,13 \pm 0,10$
			3	$24\,527,65 \pm 0,05$				0	$27\,269,15 \pm 0,05$
			4	$24\,462,99 \pm 0,10$				1	$27\,198,91 \pm 0,05$
								2	$27\,128,65 \pm 0,05$
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{78}$	12,3	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,344,47 \pm 0,05$				0	$30\,298,89 \pm 0,05$
			1	$12\,312,30 \pm 0,05$				1	$30\,220,75 \pm 0,10$
			2	$12\,280,16 \pm 0,05$					
			3	$12\,247,89 \pm 0,05$					
			4	$12\,215,68 \pm 0,10$					
		$7 \rightarrow 8$	0	$24\,688,44 \pm 0,05$					
			1	$24\,624,22 \pm 0,05$					
			2	$24\,560,00 \pm 0,05$					
			3	$24\,495,52 \pm 0,10$					
			4	$24\,431,00 \pm 0,10$					
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{80}$	11,8	$3 \rightarrow 4$	0	$12\,152,60 \pm 0,05$					
			1	$12\,121,20 \pm 0,10$					
			2	$12\,089,76 \pm 0,10$					
			3	$12\,058,29 \pm 0,10$					
			4	$12\,026,72 \pm 0,10$					
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{82}$	2,2	$3 \rightarrow 4$	0	$11\,938,85 \pm 0,10$					
			1	$11\,908,34 \pm 0,10$					
		$7 \rightarrow 8$	0	$23\,877,44 \pm 0,10$					
			1	$23\,816,42 \pm 0,10$					
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{82}$	2,1	$3 \rightarrow 4$	0	$11\,922,41 \pm 0,10$					
			1	$11\,891,96 \pm 0,10$					
		$7 \rightarrow 8$	0	$23\,844,62 \pm 0,10$					
			1	$23\,783,73 \pm 0,10$					
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{82}$	4,8	$3 \rightarrow 4$	0	$11\,906,20 \pm 0,05$					
			1	$11\,875,78 \pm 0,10$					
			2	$11\,845,33 \pm 0,10$					
		$7 \rightarrow 8$	0	$23\,812,11 \pm 0,05$					
			1	$23\,751,30 \pm 0,10$					

Tab. 1.

Mit Hilfe der WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN-Methode erhielt DUNHAM folgenden Ausdruck für die Energieniveaus des schwingenden Rotators:

$$\begin{aligned}
 F_{J,v}/h &= Y_{00} + Y_{10}(v + \frac{1}{2}) + Y_{20}(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \\
 &+ [Y_{01} + Y_{11}(v + \frac{1}{2}) + Y_{21}(v + \frac{1}{2})^2 + \dots] J(J+1) \\
 &+ [Y_{02} + Y_{12}(v + \frac{1}{2}) + \dots] J^2(J+1)^2 \\
 &+ [Y_{03} + \dots] J^3(J+1)^3 \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{9}$$

Die Entwicklungen Gl. (2) und (9) unterscheiden sich nur durch den Term Y_{00} , einem im Vergleich zu $\omega_e/2$ kleinen Beitrag zur Nullpunktsenergie.

Der Vergleich der Energieausdrücke Gl. (2) und (9) ergibt folgende Zuordnung der Konstanten:

$$\begin{aligned}
 Y_{00} &\cong 0, \quad Y_{10} \cong \omega_e, \quad Y_{20} \cong -\omega_e x_e, \dots \\
 Y_{01} &\cong B_e, \quad Y_{11} \cong -\alpha_e, \quad Y_{21} \cong \gamma_e \\
 Y_{02} &\cong -D_e, \quad Y_{12} \cong -\beta_e, \dots \\
 Y_{03} &\cong H_e, \dots
 \end{aligned} \tag{10}$$

In Näherung kann man die korrespondierenden Konstanten einander gleichsetzen. Bei genaueren Messungen der Rotationsübergänge ist jedoch für Y_{01} der Zusammenhang zu beachten:

$$Y_{01} = B_e(1 + \beta_{01} B_e^2/\omega_e^2) \tag{11}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \beta_{01} &= (Y_{10}^2 Y_{21}/4 Y_{01}^3) + (16 \alpha_1 Y_{20}/3 Y_{01}) \\
 &- 8 \alpha_1 - 6 \alpha_1^2 + 4 \alpha_1^3
 \end{aligned} \tag{12}$$

$$\text{und } \alpha_1 = (Y_{11} Y_{10}/6 Y_{01}^2) - 1. \tag{13}$$

Für die Auswertung sind ferner folgende Gleichungen von Bedeutung:

$$a_0 = \omega_e^2/4 B_e, \tag{14}$$

$$Y_{00} = (B_e/8)(3 a_2 - 7 a_1^2/4), \tag{15}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{21} &= (6 B_e^3/\omega_e^2)[5 + 10 a_1 - 3 a_2 + 5 a_3 - 13 a_1 a_2 \\
 &+ 15(a_1^2 + a_1^3)/2],
 \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{12} &= -(12 B_e^4/\omega_e^3)[19/2 + 9 a_1 + 9 a_1^2/2 - 4 a_2].
 \end{aligned} \tag{17}$$

Aus Gl. (16) und (17) ergeben sich die Ausdrücke für zwei weitere Potentialkoeffizienten:

$$a_2 = (Y_{12} \omega_e^3/48 B_e^4) + 19/8 + 9 a_1/4 + 9 a_1^2/8, \tag{18}$$

$$\begin{aligned}
 a_3 &= (\omega_e^2 Y_{21}/30 B_e^3) - 1 - 2 a_1 + 3 a_2/5 + 13 a_1 a_2/5 \\
 &- 3(a_1^2 + a_1^3)/2.
 \end{aligned} \tag{19}$$

Für die Frequenz reiner Rotationsübergänge in Absorption ($\Delta J = +1; \Delta v = 0$) folgt aus Gl. (9) die Beziehung

$$\begin{aligned}
 v &= (F_{J+1,v} - F_{J,v}) \\
 &= 2[Y_{01} + Y_{11}(v + \frac{1}{2}) + Y_{21}(v + \frac{1}{2})^2 + \dots](J+1) \\
 &+ 4[Y_{02} + \dots] (J+1)^3 \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{20}$$

In Tab. 2 sind die mit Gl. (20) berechneten Rotationskonstanten aufgeführt. Bei der Auswertung der

Moleköl	Y_{01} (MHz)	$-Y_{11} \cong \alpha_e$ (MHz)	$Y_{21} \cong \gamma_e$ (kHz)	$-Y_{02} \cong D_e$ (Hz)
Pb ²⁰⁶ Se ⁷⁶	$1578,7208 \pm 0,0060$	$4,1364 \pm 0,0005$	$-3,62 \pm 0,21$	227 ± 8
Pb ²⁰⁷ Se ⁷⁶	$1576,6588 \pm 0,0060$	$4,1283 \pm 0,0005$	$-3,61 \pm 0,21$	226 ± 8
Pb ²⁰⁸ Se ⁷⁶	$1574,6243 \pm 0,0036$	$4,1170 \pm 0,0025$	$-3,60 \pm 0,20$	226 ± 8
Pb ²⁰⁶ Se ⁷⁷	$1563,7172 \pm 0,0032$	$4,0775 \pm 0,0005$	$-3,55 \pm 0,20$	223 ± 8
Pb ²⁰⁷ Se ⁷⁷	$1561,6632 \pm 0,0050$	$4,0763 \pm 0,0054$	$-3,54 \pm 0,20$	222 ± 8
Pb ²⁰⁸ Se ⁷⁷	$1559,6293 \pm 0,0034$	$4,0627 \pm 0,0022$	$-3,53 \pm 0,20$	222 ± 8
Pb ²⁰⁶ Se ⁷⁸	$1549,1440 \pm 0,0039$	$4,0218 \pm 0,0034$	$-3,48 \pm 0,20$	219 ± 8
Pb ²⁰⁷ Se ⁷⁸	$1547,0878 \pm 0,0036$	$4,0121 \pm 0,0024$	$-3,47 \pm 0,20$	218 ± 8
Pb ²⁰⁸ Se ⁷⁸	$1545,0569 \pm 0,0032$	$4,0059 \pm 0,0020$	$-3,46 \pm 0,20$	217 ± 8
Pb ²⁰⁶ Se ⁸⁰	$1521,0316 \pm 0,0026$	$3,9123 \pm 0,0020$	$-3,36 \pm 0,19$	211 ± 8
Pb ²⁰⁷ Se ⁸⁰	$1518,9732 \pm 0,0026$	$3,9034 \pm 0,0018$	$-3,35 \pm 0,19$	210 ± 8
Pb ²⁰⁸ Se ⁸⁰	$1516,9358 \pm 0,0019$	$3,8952 \pm 0,0015$	$-3,34 \pm 0,19$	210 ± 8
Pb ²⁰⁶ Se ⁸²	$1494,2678 \pm 0,0093$	$3,8073 \pm 0,0083$	$-3,24 \pm 0,18$	203 ± 8
Pb ²⁰⁷ Se ⁸²	$1492,2113 \pm 0,0093$	$3,7994 \pm 0,0083$	$-3,23 \pm 0,18$	203 ± 8
Pb ²⁰⁸ Se ⁸²	$1490,1787 \pm 0,0046$	$3,7944 \pm 0,0050$	$-3,22 \pm 0,18$	202 ± 8

Tab. 2.

Größe $-Y_{02} \cong D_e$ wurden zunächst die Werte der einzelnen isotopen Molekülen berechnet und dann mit Hilfe der Beziehung

$$D_e \sim 1/\mu^2 \quad (21)$$

auf eine Isotopenkombination umgerechnet. Die Mittelung der Einzelwerte mit Gewichten ergab für diese isotope Molekül einen verbesserten Wert. Die in Tab. 2 angegebenen $-Y_{02}$ -Werte sind mit Hilfe von Gl. (21) aus diesem Mittelwert berechnet. Der angegebene Fehler ist der mittlere Fehler des Mittelwertes. Im Falle von $Y_{21} \cong \gamma_e$ wurde in gleicher Weise verfahren. Auch hier wurde mit Hilfe der Beziehung

$$\gamma_e \sim 1/\mu^2 \quad (22)$$

über alle Einzelwerte mit Gewichten gemittelt und die Einzelwerte aus dem Mittelwert einer Isotopenkombination mit Gl. (22) neu berechnet. Die in Tab. 2 aufgeführten Konstanten $-Y_{11} \cong \alpha_e$ sind Einzelwerte. Ausnahmen bilden nur die Werte von $\text{Pb}^{206}\text{Se}^{76}$, $\text{Pb}^{207}\text{Se}^{76}$ und $\text{Pb}^{206}\text{Se}^{77}$. In diesen Fällen waren Übergänge in höheren Schwingungszuständen nur zum Teil oder gar nicht beobachtbar. Mit Hilfe des Zusammenhangs

$$\alpha_e \sim 1/\mu^{3/2} \quad (23)$$

wurde für diese drei isotopen Molekülen das gleiche Verfahren wie oben durchgeführt. Die Fehler dieser drei Y_{11} -Werte sind daher der mittlere Fehler des Mittelwertes.

Tab. 3 enthält die nach den Gl. (13), (14), (18) und (19) für $\text{Pb}^{208}\text{Se}^{80}$ (häufigste Isotopenkombination) berechneten DUNHAM-Potentialkoeffizienten, ferner die nach Gl. (3), (4), (5), (6), (12) und (15) berechneten Werte für ω_e , $\omega_e x_e$, β_e , H_e , β_{01} und Y_{00} . VAGO und BARROW⁸ ermittelten aus dem UV-Absorptionsbandenspektrum des PbSe $\omega_e = 277,4 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e = 0,56 \text{ cm}^{-1}$ ohne Angabe der Isotopenkombination. Diese Werte sind mit den von uns für die häufigste isotope Molekül $\text{Pb}^{208}\text{Se}^{80}$ berechneten Werten in Tab. 3 verträglich. Der Beitrag

$a_0 = (3,66 \pm 0,15) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$	$Y_{00} = (-0,4 \pm 8,0) \text{ MHz}$
$a_1 = -3,30 \pm 0,04$	$Y_{10} \cong \omega_e = (272,3 \pm 5,0) \text{ cm}^{-1}$
$a_2 = +6,36 \pm 0,18$	$-Y_{20} \cong \omega_e x_e = (0,552 \pm 0,014) \text{ cm}^{-1}$
$a_3 = -9,66 \pm 0,50$	$-Y_{12} \cong \beta_e = (0,40 \pm 0,14) \text{ Hz}$
$\beta_{01} = -6,9$	$Y_{03} \cong H_e = (-8,8 \pm 1,8) \cdot 10^{-6} \text{ Hz}$

Tab. 3. Berechnete Konstanten der häufigsten Isotopenkombination $\text{Pb}^{208}\text{Se}^{80}$.

Moleköl	B_e (MHz)
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{76}$	$1578,7212 \pm 0,0060$
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{76}$	$1576,6592 \pm 0,0060$
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{76}$	$1574,6247 \pm 0,0036$
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{77}$	$1563,7176 \pm 0,0032$
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{77}$	$1561,6636 \pm 0,0050$
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{77}$	$1559,6297 \pm 0,0034$
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{78}$	$1549,1444 \pm 0,0039$
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{78}$	$1547,0882 \pm 0,0036$
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{78}$	$1545,0573 \pm 0,0032$
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{80}$	$1521,0320 \pm 0,0026$
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{80}$	$1518,9736 \pm 0,0026$
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{80}$	$1516,9362 \pm 0,0019$
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{82}$	$1494,2681 \pm 0,0093$
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{82}$	$1492,2116 \pm 0,0093$
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{82}$	$1490,1790 \pm 0,0046$

Tab. 4.

Y_{00} zur Nullpunktsenergie ist im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigbar klein. Mit dem Wert für β_{01} ergeben sich schließlich die in Tab. 4 zusammengestellten Rotationskonstanten B_e .

Moleköl	r_e (Å)	Moleköl	r_e (Å)
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{76}$	2,402228	$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{78}$	2,402220
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{76}$	2,402232	$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{80}$	2,402221
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{76}$	2,402231	$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{80}$	2,402222
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{77}$	2,402225	$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{80}$	2,402223
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{77}$	2,402223	$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{82}$	2,402226
$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{77}$	2,402221	$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{82}$	2,402225
$\text{Pb}^{206}\text{Se}^{78}$	2,402225	$\text{Pb}^{208}\text{Se}^{82}$	2,402222
$\text{Pb}^{207}\text{Se}^{78}$	2,402224		

$$\text{PbSe: } \bar{r}_e = (2,402223 \pm 0,000032) \text{ Å}$$

Tab. 5.

Mit der Definitionsgleichung (8) für B_e wurden die Gleichgewichtsabstände der Kerne r_e in Tab. 5 berechnet. Dazu entnahmen wir den Wert des PLANCKSchen Wirkungsquantums

$$h/2\pi = (1,054494 \pm 0,000025) \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$$

und den Wert der auf C¹² bezogenen Atomaren Masseneinheit

$$u = (1,66043 \pm 0,00002) \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

⁸ E. E. VAGO u. R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc. London **59**, 449 [1947].

einer Zusammenstellung der Naturkonstanten von COHEN und DUMOND⁹. Die reduzierten Molekelmassen wurden mit Hilfe der Atommassentabellen von MATTAUCH, THIELE und WAPSTRA¹⁰ berechnet. Die Einzelwerte r_e in Tab. 5 stimmen im Rahmen der Meßfehler überein. Die Bildung eines Mittelwertes r_e war daher zulässig. Der Fehler von r_e enthält nur noch die Fehler der Naturkonstanten. Die Fehler der B_e -Werte sind dagegen vernachlässigbar.

Zur Kontrolle der Konsistenz unserer Ergebnisse wurden aus den Rotationskonstanten B_e in bekannter Weise Massenverhältnisse von Blei- und Selenisotopen berechnet¹¹. In den Tab. 6 und 7 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Unter den Einzelwerten sind außer den Ergebnissen an PbSe auch die Werte aus den Messungen an PbO¹², PbS¹³, SiSe¹, SnSe² und GeSe³ aufgeführt. Die Tabellen enthalten ferner die arithmischen Mittelwerte aus den mit Gewichten

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis	
$\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208}$	PbSe^{76}	0,990365	$\pm 0,000016$
	PbSe^{77}	0,990385	$\pm 0,000011$
	PbSe^{78}	0,990387	$\pm 0,000012$
	PbSe^{80}	0,990367	$\pm 0,000008$
	PbSe^{82}	0,990383	$\pm 0,000024$
	PbS^{32}	0,990393	$\pm 0,000055$
	PbO^{16}	0,990378	$\pm 0,000014$
	Mittelwert	0,99037590	$\pm 0,00000370$
$\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{208}$	PbSe^{76}	0,995192	$\pm 0,000016$
	PbSe^{77}	0,995193	$\pm 0,000014$
	PbSe^{78}	0,995200	$\pm 0,000011$
	PbSe^{80}	0,995185	$\pm 0,000008$
	PbSe^{82}	0,995196	$\pm 0,000024$
	PbS^{32}	0,995190	$\pm 0,000055$
	PbO^{16}	0,995190	$\pm 0,000014$
	Mittelwert	0,99519100	$\pm 0,00000230$
MATTCHAUCH ¹⁰		0,99518818	$\pm 0,00000005$

Tab. 6.

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis	
Se ⁷⁶ /Se ⁸⁰	Pb^{206}Se	0,949989	$\pm 0,000006$
	Pb^{207}Se	0,949992	$\pm 0,000006$
	Pb^{208}Se	0,949990	$\pm 0,000003$
	Sn^{116}Se	0,949970	$\pm 0,000022$
	Sn^{117}Se	0,949972	$\pm 0,000020$
	Sn^{118}Se	0,949965	$\pm 0,000022$
	Sn^{119}Se	0,949972	$\pm 0,000017$
	Sn^{120}Se	0,949967	$\pm 0,000009$
	Ge^{70}Se	0,949983	$\pm 0,000016$
	Ge^{72}Se	0,949991	$\pm 0,000010$
	Ge^{74}Se	0,949986	$\pm 0,000007$
	Si^{28}Se	0,949982	$\pm 0,000010$
Mittelwert		0,94998720	$\pm 0,00000200$
	MATTCHAUCH ¹⁰	0,94998131	$\pm 0,00000009$

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis	
Se ⁷⁸ /Se ⁸⁰	Pb^{206}Se	0,974988	$\pm 0,000004$
	Pb^{207}Se	0,974986	$\pm 0,000004$
	Pb^{208}Se	0,974981	$\pm 0,000003$
	Sn^{116}Se	0,974990	$\pm 0,000018$
	Sn^{117}Se	0,975003	$\pm 0,000025$
	Sn^{118}Se	0,974992	$\pm 0,000015$
	Sn^{119}Se	0,974992	$\pm 0,000023$
	Sn^{120}Se	0,974990	$\pm 0,000008$
	Sn^{122}Se	0,975001	$\pm 0,000019$
	Sn^{124}Se	0,975002	$\pm 0,000018$
	Ge^{70}Se	0,974984	$\pm 0,000005$
	Ge^{72}Se	0,974983	$\pm 0,000004$
Mittelwert		0,97498490	$\pm 0,00000100$
	MATTCHAUCH ¹⁰	0,97498373	$\pm 0,00000005$

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis	
Se ⁸⁰ /Se ⁸²	Pb^{206}Se	0,975577	$\pm 0,000009$
	Pb^{207}Se	0,975579	$\pm 0,000009$
	Pb^{208}Se	0,975583	$\pm 0,000005$
	Sn^{116}Se	0,975590	$\pm 0,000015$
	Sn^{118}Se	0,975568	$\pm 0,000022$
	Sn^{119}Se	0,975580	$\pm 0,000017$
	Sn^{120}Se	0,975587	$\pm 0,000018$
	Sn^{124}Se	0,975585	$\pm 0,000023$
	Ge^{70}Se	0,975580	$\pm 0,000011$
	Ge^{72}Se	0,975577	$\pm 0,000008$
	Ge^{74}Se	0,975579	$\pm 0,000010$
	Si^{28}Se	0,975584	$\pm 0,000012$
Mittelwert		0,97558080	$\pm 0,00000110$
	MATTCHAUCH ¹⁰	0,97558276	$\pm 0,00000009$

Tab. 7.

- ⁹ E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. 37, 537 [1965].
¹⁰ J. H. E. MATTCHAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. 67, 1 [1965].

- ¹¹ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., London 1955.
¹² T. TÖRRING, Z. Naturforschg. 19 a, 1426 [1964].
¹³ J. HOEFT, Z. Naturforschg. 19 a, 1134 [1964].

versehenen Einzelwerten. Die Fehlerangaben bei den Mittelwerten sind mittlere quadratische Fehler. Zum Vergleich sind außerdem die Massenverhältnisse nach den Tabellen von MATTAUCH und Mitarbeitern¹⁰ angegeben.

Unter der Annahme eines MORSE-Potentials [Gl. (1)] läßt sich unter Berücksichtigung der Gl. (3) für die Dissoziationsenergie einer zweiatomigen Moleköl die Beziehung¹¹

$$D = h \omega_e / 4 x_e = (h/4 B_e) [(1/\omega_e) + (\alpha_e/6 B_e^2)]^2 \quad (24)$$

herleiten. Danach ergibt sich für PbSe der Wert

$$D = (4,17 \pm 0,05) \text{ eV}.$$

HERZBERG⁶ gibt in seinen Tabellen den Wert von 4,7 eV an mit dem ausdrücklichen Hinweis auf eine Angabe von GAYDON¹⁴ mit $(3,5 \pm 1,0)$ eV.

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

¹⁴ E. A. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman & Hall, London 1953.

Schwingungsspektren von Derivaten des Pentaerythrins

1. Mitteilung: Schwingungsspektren und Normalkoordinatenbehandlung der Tetrahalogenide des Pentaerythrins

G. GEISELER und L. RATZ *

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. 21 a, 1889—1898 [1966]; eingegangen am 8. Juli 1966)

Infrared absorption spectra ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) and RAMAN spectra of the pentaerythritol halides have been examined. By comparison with spectra of similar compounds and by a normal coordinate analysis with the aid of the GF-Matrix-Method of WILSON and on the basis of a modified valence force field it was possible to assign a great deal of the normal vibrations. The influence of the halogen atoms on the frequency of characteristic vibrations has been discussed.

Die Deutung des Schwingungsverhaltens der Halogenide des Methans und Äthans ist verhältnismäßig einfach. Mit zunehmender Größe des aliphatischen Grundkörpers ergeben sich hierbei jedoch erhebliche Schwierigkeiten, so daß im allgemeinen die meisten Infrarotbanden bzw. RAMAN-Streulinien gar nicht oder nur sehr unsicher zugeordnet werden können. Eine Ausnahme ist in dieser Hinsicht von den Pentaerythrittetrahalogeniden zu erwarten, da auf Grund ihres hochsymmetrischen Molekölbaues verhältnismäßig übersichtliche Schwingungsspektren vorauszusehen sind. Außerdem läßt sich infolge der gegenseitigen Behinderung der Halogenatome das Auftreten von Rotationsisomeren weitgehend ausschließen. Bisher liegen nur wenige Ergebnisse über molekülspektroskopische Untersuchungen an Pentaerythrittetrahalogeniden vor. LUMBROSO und LAURANSAN¹ studierten die Infrarotsorption des Pentaerythrittetrachlorids im Bereich der C-Cl-Banden.

Die RAMAN-Spektren wurden von BALLAUS und WAGNER² aufgenommen; ihre Zuordnungen beschränken sich jedoch auf die C-Hal- und auf die CH_2 -Schwingungen. Die vorliegende Untersuchung hatte zum Ziel, ein möglichst umfassendes Bild über das Schwingungsverhalten der Tetrahalogenide zu gewinnen. Eine Normalkoordinatenanalyse hat sehr wesentlich hierzu beigetragen.

Experimentelles

Darstellung der Substanzen

Zur Herstellung der Tetrahalogenide diente handelsüblicher durch Umkristallisieren aus Wasser und anschließende mehrfache Sublimation gereinigter Pentaerythrit; Smp. 265°C (korr.).

Pentaerythrittetrachlorid: Das Tetrahalogenid wurde nach MOORADIAN und CLOKE³ durch Einwirkung von Thionylchlorid auf den Alkohol in Gegenwart von Pyridin dargestellt. Durch wiederholtes Umkristallisieren

* Teil der Dissertation L. Ratz, Universität Leipzig 1965.

¹ H. LUMBROSO u. D. LAURANSAN, Bull. Soc. Chim. France, Mém. 1959, 513.

² O. BALLAUS u. J. WAGNER, Z. Phys. Chem. B, 45, 165 [1939].

³ A. MOORADIAN u. J. B. CLOKE, J. Am. Chem. Soc. 67, 943 [1945].