

Das Mikrowellenrotationsspektrum des PbTe

E. TIEMANN, J. HOEFT und B. SCHENK

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 24 a, 787–789 [1969]; eingegangen am 17. Februar 1969)

Im Frequenzbereich 11–15 GHz wurden bei Temperaturen um 680 °C die Rotationsübergänge $J=5 \rightarrow 6$ und $J=7 \rightarrow 8$ von 16 isotopen Molekülen des PbTe gemessen. Es werden Rotationskonstanten, Kernabstände und Koeffizienten der Potentialfunktion nach Morse sowie Massenverhältnisse von Blei- und Tellurisotopen mitgeteilt.

Mit der Messung des reinen Rotationsspektrums des PbTe wurde die systematische Untersuchung zweiatomiger (IV/VI)-Verbindungen fortgesetzt. In dieser Molekellasse sind mit unserer experimentellen Anordnung (100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometer, heizbare Absorptionszelle) bisher Rotationspektren von Sulfiden¹, Seleniden^{2, 3}, GeTe⁴ und SnTe⁵ beobachtet worden.

Als Substanz diente 99-proz. PbTe⁶ mit natürlicher Isotopenverteilung. Im Frequenzbereich 10,9 bis 11,7 GHz wurden 98 Linien des Rotationsüberganges $J=5 \rightarrow 6$ und zwischen 14,9 bis 15,2 GHz 8 Linien des Überganges $J=7 \rightarrow 8$ gemessen, die entsprechend Tab. 1 eindeutig 16 isotopen Molekülen mit Häufigkeiten zwischen 1,1 und 18,0% zugeordnet werden konnten. Da zwei verschiedene Rotationsübergänge gemessen wurden, ist die Zuordnung der Rotationsquanzenzahlen eindeutig. Die Schwingungsfeinstruktur der Rotationsübergänge konnte bis $v=13$ verfolgt werden. Für einen ausreichenden Dampfdruck wurden Temperaturen um 680 °C benötigt. Als volle Halbwertsbreite der Absorptionslinien ergaben sich dabei Werte um 600 kHz.

Die Auswertung der gemessenen Übergangsfrequenzen ν folgt den in⁵ beschriebenen Methoden. Ihnen liegen die folgenden Gleichungen^{5, 7} zugrunde:

$$\begin{aligned} \nu_{v, J \rightarrow v, J+1} = & 2 \{ Y_{01} + Y_{11}(v + \frac{1}{2}) + Y_{21}(v + \frac{1}{2})^2 + \\ & + Y_{31}(v + \frac{1}{2})^3 + \dots \} (J+1) \\ & + 4 \{ Y_{02} + Y_{12}(v + \frac{1}{2}) + \dots \} (J+1)^3 \\ & + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

¹ J. HOEFT, Z. Naturforsch. 19 a, 1134 [1964]; 20 a, 313, 826, 1327 [1965].

² J. HOEFT, Z. Naturforsch. 20 a, 1122 [1965]; 21 a, 437, 1240 [1966].

³ J. HOEFT u. K. MANNS, Z. Naturforsch. 21 a, 1884 [1966].

⁴ J. HOEFT u. H.-P. NOLTING, Z. Naturforsch. 22 a, 1121 [1967].

v : Schwingungsquanzenzahl, J : Rotationsquanzenzahl, Y_{lk} : Dunham-Energiekoeffizienten

$$\begin{aligned} Y_{01} &\sim 1/\mu; \quad Y_{11} \sim 1/\mu^{3/2}; \\ Y_{21}, Y_{02} &\sim 1/\mu^2; \quad Y_{31}, Y_{12} \sim 1/\mu^{5/2} \end{aligned} \quad (2)$$

μ : Reduzierte Masse der Moleköl.

Zur Konsistenzprüfung der Messungen und zur Rechtfertigung der Methode II (Mittelung über alle gemessenen Isotopenkombinationen) werden nach Methode I die Isotopenkombinationen, für die zwei Rotationsübergänge gemessen wurden, getrennt ausgewertet. Daraus erhält man unabhängige Werte für die Gleichgewichtsabstände der Kerne, die in Tab. 2 angegeben sind. Innerhalb der Meßfehler stimmen sie überein. Gleichzeitig erhält man Massenverhältnisse isotoper Atome; sie sind in Tab. 3 aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die Massenverhältnisse nach den Tafeln von MATTAUCH, THIELE und WAPSTRA⁹ angegeben. Im Rahmen unserer Meßgenauigkeit zeigt sich gute Übereinstimmung.

Diese Ergebnisse rechtfertigen die Anwendung von Methode II; das heißt, alle Rotationskonstanten Y_{lk} folgen den in (2) angegebenen Massenrelationen innerhalb unserer Meßgenauigkeit.

In Tab. 4 sind die Werte der Rotationskonstanten Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} , Y_{02} und Y_{31} für die häufigste Isotopenkombination $^{208}\text{Pb}^{130}\text{Te}$ angegeben, die man durch eine Ausgleichsrechnung nach Methode II erhält. Ferner findet man den mittleren quadratischen Fehler dieser Konstanten aufgeführt. Die letzte Spalte der Tab. 1 enthält die Differenzen zwischen den mit den Dunham-Koeffizienten Y_{lk} der Tab. 4

⁵ J. HOEFT u. E. TIEMANN, Z. Naturforsch. 23 a, 1034 [1968].

⁶ Hersteller: Dr. Th. Schuchardt, München.

⁷ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Co., London 1955; siehe auch⁵.

⁸ J. H. E. MATTAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. 67, 1 [1965].



Moleköl	$\%$	$J \rightarrow J+1$	v	ν MHz	$\Delta\nu$ kHz	Moleköl	$\%$	$J \rightarrow J+1$	v	ν MHz	$\Delta\nu$ kHz	
$^{208}\text{Pb}^{122}\text{Te}$	1,3	5 → 6	0	11705,14 ± 0,06	41	$^{208}\text{Pb}^{128}\text{Te}$	16,6	5 → 6	0	11359,12 ± 0,06	- 12	
			1	11679,38 ± 0,09	12				1	11334,45 ± 0,06	5	
$^{206}\text{Pb}^{124}\text{Te}$	1,1	5 → 6	0	11628,13 ± 0,06	33				2	11309,75 ± 0,06	11	
			1	11602,57 ± 0,09	59				3	11285,02 ± 0,06	3	
$^{207}\text{Pb}^{124}\text{Te}$	1,0	5 → 6	0	11607,07 ± 0,06	- 27				4	11260,23 ± 0,06	11	
			1	11581,60 ± 0,09	- 22				5	11235,40 ± 0,06	14	
$^{208}\text{Pb}^{124}\text{Te}$	2,4	5 → 6	0	11586,14 ± 0,06	0				6	11210,60 ± 0,06	- 58	
			1	11560,73 ± 0,06	14				7	11185,60 ± 0,06	23	
			2	11535,29 ± 0,06	14				8	11160,66 ± 0,06	- 3	
			3	11509,81 ± 0,09	9				9	11135,65 ± 0,09	- 8	
$^{206}\text{Pb}^{125}\text{Te}$	1,7	5 → 6	0	11570,00 ± 0,06	- 26				10	11110,46 ± 0,09	119	
			1	11544,60 ± 0,06	32				7 → 8	0	15145,44 ± 0,06	- 36
			2	11519,20 ± 0,09	45				1	15112,55 ± 0,06	- 16	
$^{207}\text{Pb}^{125}\text{Te}$	1,6	5 → 6	0	11548,78 ± 0,06	74				2	15079,60 ± 0,06	8	
			1	11523,47 ± 0,06	111	$^{206}\text{Pb}^{130}\text{Te}$	8,1	5 → 6	0	11292,83 ± 0,06	- 21	
			2	11498,17 ± 0,09	94				1	11268,37 ± 0,06	3	
$^{208}\text{Pb}^{125}\text{Te}$	3,7	5 → 6	0	11527,98 ± 0,06	- 29				2	11243,88 ± 0,06	14	
			1	11502,75 ± 0,06	- 3				3	11219,35 ± 0,06	23	
			2	11477,50 ± 0,06	- 2				4	11194,78 ± 0,06	29	
			3	11452,24 ± 0,06	- 34				5	11170,20 ± 0,06	0	
			4	11426,86 ± 0,09	7				6	11145,52 ± 0,06	26	
$^{206}\text{Pb}^{126}\text{Te}$	4,4	5 → 6	0	11512,90 ± 0,06	- 37				7	11120,89 ± 0,06	- 44	
			1	11487,75 ± 0,06	- 42				7 → 8	0	15056,96 ± 0,06	47
			2	11462,58 ± 0,06	- 71	$^{207}\text{Pb}^{130}\text{Te}$	7,8	5 → 6	0	11271,69 ± 0,06	- 2	
			3	11437,32 ± 0,06	- 54				1	11247,31 ± 0,06	10	
			4	11411,88 ± 0,06	98				2	11222,93 ± 0,06	- 19	
			5	11386,67 ± 0,09	- 26				3	11198,47 ± 0,06	- 11	
$^{207}\text{Pb}^{126}\text{Te}$	4,2	5 → 6	0	11491,76 ± 0,06	- 18				4	11173,95 ± 0,06	13	
			1	11466,67 ± 0,06	- 13				5	11149,43 ± 0,06	- 7	
			2	11441,53 ± 0,06	- 3				6	11124,87 ± 0,06	- 31	
			3	11416,39 ± 0,06	- 36				7	11100,26 ± 0,06	- 52	
			4	11391,16 ± 0,06	- 25				7 → 8	0	15028,84 ± 0,06	6
			5	11365,95 ± 0,09	- 79	$^{208}\text{Pb}^{130}\text{Te}$	18,0	5 → 6	0	11250,78 ± 0,06	5	
$^{208}\text{Pb}^{126}\text{Te}$	9,8	5 → 6	0	11470,85 ± 0,06	- 11				1	11226,47 ± 0,06	15	
			1	11445,82 ± 0,06	2				2	11202,15 ± 0,06	- 7	
			2	11420,76 ± 0,06	2				3	11177,80 ± 0,06	- 41	
			3	11395,65 ± 0,06	7				4	11153,36 ± 0,06	- 28	
			4	11370,52 ± 0,06	- 13				5	11128,87 ± 0,06	- 9	
			5	11345,30 ± 0,06	12				6	11104,34 ± 0,06	5	
			6	11320,04 ± 0,06	30				7	11079,85 ± 0,06	- 67	
			7	11294,67 ± 0,06	111				8	11055,20 ± 0,06	- 25	
$^{206}\text{Pb}^{128}\text{Te}$	7,5	5 → 6	0	11401,17 ± 0,06	- 39				9	11030,50 ± 0,06	20	
			1	11376,36 ± 0,06	- 18				10	11005,80 ± 0,09	17	
			2	11351,51 ± 0,06	0				11	10981,01 ± 0,09	55	
			3	11326,61 ± 0,06	25				12	10956,27 ± 0,09	- 9	
			4	11301,68 ± 0,06	35				13	10931,47 ± 0,09	- 58	
			5	11276,70 ± 0,06	49				7 → 8	0	15000,98 ± 0,06	- 5
$^{207}\text{Pb}^{128}\text{Te}$	7,2	5 → 6	0	11380,05 ± 0,06	- 39				1	14968,49 ± 0,06	85	
			1	11355,32 ± 0,06	- 30				2	14936,21 ± 0,06	- 91	
			2	11330,51 ± 0,06	17							
			3	11305,68 ± 0,06	41							
			4	11280,91 ± 0,06	- 39							
			5	11255,97 ± 0,06	5							
			6	11231,03 ± 0,06	4							
			7	11206,06 ± 0,06	- 15							
			8	11181,05 ± 0,09	- 40							
			9	11155,95 ± 0,09	- 24							

Tab. 1.

Tab. 1. Linienfrequenzen. Die letzte Spalte enthält die Differenzen $\Delta\nu$ zwischen den berechneten und gemessenen Linienfrequenzen.

mit Gl. (1) berechneten Linienfrequenzen und den gemessenen.

Wie in ^{5, 7} angegeben, erhält man aus den Konstanten Y_{01} , Y_{11} und Y_{02} die ersten beiden Koeffizienten a_0 und a_1 der Entwicklung des Molekül-potentials nach Dunham, die Konstanten D (Dissoziationsenergie) und a für das Morse-Potential so-

Moleköl	r_e (Å)
$^{208}\text{Pb}^{130}\text{Te}$	2,594 969 (13)
$^{207}\text{Pb}^{130}\text{Te}$	2,594 963 (18)
$^{206}\text{Pb}^{130}\text{Te}$	2,594 952 (18)
$^{208}\text{Pb}^{128}\text{Te}$	2,594 966 (13)
Mittelwert	$\bar{r}_e = 2,594\ 964\ \text{\AA}$

Tab. 2. Gleichgewichtsabstände der Kerne. Zahlen in Klammern sind Meßfehler in Einheiten der letzten Dezimalen. Die Werte der zur Umrechnung verwendeten Naturkonstanten $h/2\pi$ und der atomaren Masseneinheit sind den Tabellen von COHEN und DUMOND⁸ entnommen, die relativen atomaren Massen der Isotope den Tabellen von MATTCHAUCH, THIELE und WAPSTRA⁹.

Moleköl	Diese Arbeit	MATTCHAUCH ⁹
$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Pb^{130}Te	1,004 848 (44)
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Pb^{130}Te	1,009 755 (44)
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Pb^{130}Te	1,004 883 (50)
$^{130}\text{Te}/^{128}\text{Te}$	$^{208}\text{Pb}\text{Te}$	1,015 654 (23)
		1,015 650 4 (1)

Tab. 3. Massenverhältnisse von Blei- und Tellurisotopen. Zahlen in Klammern sind Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen.

wie die Schwingungskonstante ω_e . Unter der Annahme eines Morse-Potentials für PbTe kann man mit den gewonnenen Werten D und a die Größen Y_{21}^M , Y_{12}^M und Y_{20}^M (Index M deutet an, daß sie aus einem Morse-Potential gewonnen sind) vorhersagen. Ein Vergleich von Y_{21}^M mit Y_{21} aus der Ausgleichsrechnung zeigt, inwieweit die Annahme eines Morse-Potentials gerechtfertigt ist. Die hier erwähnten Konstanten sind in Tab. 4 angegeben. Dort findet man ebenfalls den aus der Rotationskonstanten Y_{01} gewonnenen Gleichgewichtsabstand der Kerne r_e .

$Y_{01} =$	(938,582 4 \pm 0,001 8) MHz
$Y_{11} =$	(2,021 60 \pm 0,000 72) MHz
$Y_{21} =$	(0,001 68 \pm 0,000 15) MHz
$Y_{02} =$	(0,000 080 \pm 0,000 016) MHz
$Y_{31} =$	(0,000 011 \pm 0,000 008) MHz
$a_0 =$	(3,66 \pm 0,73) $\cdot 10^5$ cm $^{-1}$
$a_1 =$	(3,46 \pm 0,26)
$\omega_e =$	(214 \pm 22) cm $^{-1}$
$D =$	(3,8 \pm 1,3) eV
$a =$	(3,46 \pm 0,26)
$Y_{21}^M =$	(0,001 09 \pm 0,000 20) MHz
$Y_{12}^M =$	(0,15 \pm 0,05) Hz
$Y_{20}^M =$	(0,374 \pm 0,055) cm $^{-1}$
$r_e =$	(2,594 964 6 \pm 0,000 030* \pm 0,000 002 5*) Å

* Fehler durch Naturkonstanten, ** Meßfehler.

Tab. 4. Konstanten für $^{208}\text{Pb}^{130}\text{Te}$.

In Tab. 5 werden unsere Ergebnisse für ω_e und $\omega_e x_e = -Y_{20}^M$ mit denen von LEBARGEY¹⁰ aus bandenspektroskopischen Messungen verglichen. Die Werte sind miteinander verträglich.

	Diese Arbeit	LEBARGEY ¹⁰
ω_e	214 \pm 22	211,96 cm $^{-1}$
$\omega_e x_e$	0,374 \pm 0,055	0,43 cm $^{-1}$

Tab. 5. Vergleich der Schwingungskonstanten mit bandenspektroskopischen Ergebnissen von LEBARGEY¹⁰.

Nimmt man an, daß die Genauigkeit von ω_e aus bandenspektroskopischen Messungen besser ist als die von uns erreichte — ein Fehler wird in der Arbeit von LEBARGEY nicht angegeben —, so kann man mit der Beziehung^{5, 7}

$$Y_{02} = -4 B_e^3 / \omega_e^2 \approx -4 Y_{01}^3 / \omega_e^2 \quad (3)$$

Y_{02} vorhersagen und damit in eine neue Ausgleichsrechnung für die Konstanten Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} und Y_{31} eingehen. Wir erhalten eine gleich gute Anpassung an die Meßwerte, wie sie in Tab. 1 angegeben wurde. Die so erhaltenen Konstanten finden sich in Tab. 6. Sie sind in guter Übereinstimmung mit den Werten von Tab. 4. Der mittlere quadratische Fehler von Y_{01} , der aus der Streuung der Meßwerte folgt, ist hier um den Faktor 2 kleiner als in Tab. 4.

$$\begin{aligned} Y_{01} &= (938,582 59 \pm 0,000 83) \text{ MHz} \\ Y_{11} &= (2,021 62 \pm 0,000 71) \text{ MHz} \\ Y_{21} &= (0,001 68 \pm 0,000 14) \text{ MHz} \\ Y_{31} &= (0,000 011 \pm 0,000 008) \text{ MHz} \end{aligned}$$

Tab. 6. Rotationskonstanten für $^{208}\text{Pb}^{130}\text{Te}$ aus einer Ausgleichsrechnung mit Eingabe von $Y_{02} = -81,908$ Hz, berechnet nach Gl. (3) mit ω_e aus den bandenspektroskopischen Messungen von LEBARGEY¹⁰.

Herr 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.

⁸ E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Modern Phys. **37**, 537 [1965].

¹⁰ R. LEBARGEY, Proc. Phys. Soc. London **82**, 332 [1963].