

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 isotypen Molekeln 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 Molekelklasse 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 isotypen Molekeln mit Häufigkeiten zwischen 1,1 und 18,0% zugeordnet werden konnten. Da zwei verschiedene Rotationsübergänge gemessen wurden, ist die Zuordnung der Rotationsquantenzahlen 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 in ⁵ beschriebenen Methoden. Ihnen liegen die folgenden Gleichungen^{5,7} zugrunde:

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

v : Schwingungsquantenzahl, J : Rotationsquantenzahl, 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 Molekel.

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 ²⁰⁸Pb¹³⁰Te 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

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].

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 auch ⁵.

⁹ J. H. E. MATTAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **67**, 1 [1965].



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

Molekel	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	$\bar{r}_e = 2,594\,964\,\text{Å}$

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 MATTAUCH, THIELE und WAPSTRA⁹.

	Molekel	Diese Arbeit	MATTAUCH ⁹
$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Pb^{130}Te	1,004 848 (44)	1,004 835 1 (1)
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Pb^{130}Te	1,009 755 (44)	1,009 720 5 (1)
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Pb^{130}Te	1,004 883 (50)	1,004 861 9 (1)
$^{130}\text{Te}/^{128}\text{Te}$	$^{208}\text{PbTe}$	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}

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

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.

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

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.

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.

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].