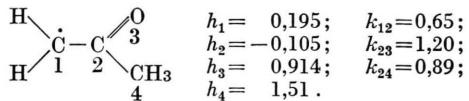


Zur HMO-Berechnung der Delokalisierungsenergie  $\Delta E$  werden die  $h$ - und  $k$ -Parameter des Moleküls benötigt. Um diese zu erhalten, wurden die Hückelschen Spindichten an die aus den Hfs-Aufspaltungen gewonnenen „experimentellen“ Spindichten angepaßt. Mit den  $Q$ -Faktoren  $Q_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 23,5$  Oe [entsprechend einem  $q_a^{\text{ex}} = (1 - 0,16)$ ] und  $Q_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 29,3$  Oe (c. ref. <sup>1</sup>) erhielten wir die folgenden Molekülparameter:



Diese Parameter liegen innerhalb der in der Literatur <sup>12</sup> genannten Grenzen.  $\Delta E$  wurde berechnet als

Differenz der Energien des  $\pi$ -Elektronensystems für  $k_{12} = 0,65$  und  $k_{12} = 0$ . Mit einem Resonanzintegral  $\beta_{\text{OC}} = -34,5$  kcal/mol ergab sich  $\Delta E = 9,5$  kcal/mol. Das gemessene Hinderungspotential  $E_a$  läßt sich also unter Verwendung des von SANDSTRÖM <sup>2</sup> ermittelten effektiven Resonanzintegrals  $\beta_{\text{OC}} \approx -30$  kcal/mol bis auf etwa 15% als Delokalisierungsenergie interpretieren.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER sind wir für hilfreiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Meßgeräten.

<sup>12</sup> A. STREITWIESER JR, Molecular Orbital Theory, John Wiley & Son, Inc., New York 1961.

## Elektrisches Dipolmoment und Mikrowellenrotationsspektrum des GeO und GeS

J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER und T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1217—1221 [1969]; eingegangen am 28. April 1969)

Stark-effect measurements on pure rotational transitions of GeO and GeS are described. Measurements on the ground vibrational state of the most abundant isotopic molecules resulted in the following electric dipole moments:

$$\begin{aligned} {}^{74}\text{Ge}^{16}\text{O} \quad \mu &= (3,28 \pm 0,10) \text{ D}; \\ {}^{74}\text{Ge}^{32}\text{S} \quad \mu &= (2,00 \pm 0,06) \text{ D}. \end{aligned}$$

Due to improved resolution and sensitivity of the spectrometer, the rotational spectra of GeS were measured in more detail and with greater accuracy than previously. The derived rotational constants,  $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$ ,  $Y_{21}$  and  $Y_{02}$ , are reported.

Unsere systematische Untersuchung von zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen mit Mikrowellen-Stark-Effekt-Spektrometern beschränkte sich bisher auf die Messung reiner Rotationsspektren der freien Moleküle <sup>1-12</sup>. Die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments von Molekülen aus dem Stark-Effekt der Rotationsübergänge war mit den bisher verwendeten Absorptionszellen nicht möglich. In den Zellen un-

serer beiden Spektrometer konnten aus konstruktiven Gründen nur inhomogene elektrische Felder erzeugt werden. Da jedoch inhomogene elektrische Felder die Stark-Komponenten unsymmetrisch machen und verbreitern, waren diese Anordnungen zur Messung elektrischer Dipolmomente ungeeignet.

Zu diesem Zweck wurde die Absorptionszelle in der Molekülstrahlapparatur von TÖRRING <sup>2</sup> abgewandelt.

<sup>8</sup> J. HOEFT u. K. MANNS, Z. Naturforsch. **21 a**, 1884 [1966] (PbSe).

<sup>9</sup> J. HOEFT u. H.-P. NOLTING, Z. Naturforsch. **22 a**, 1121 [1967] (GeTe).

<sup>10</sup> T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **22 a**, 1234 [1967] (SnO); **23 a**, 777 [1968] (SiO).

<sup>11</sup> J. HOEFT u. E. TIEMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 1034 [1968] (SnTe).

<sup>12</sup> E. TIEMANN, J. HOEFT u. B. SCHENK, Z. Naturforsch. **24 a**, 787 [1969] (PbTe).

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Dr. J. Hoeft, II. Physikal. Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstr. 20.

<sup>1</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **19 a**, 1134 [1964] (PbS).

<sup>2</sup> T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **19 a**, 1426 [1964] (PbO).

<sup>3</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 313 [1965] (SnS).

<sup>4</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 826 [1965] (GeS).

<sup>5</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 1327 [1965] (SiS); **20 a**, 1122 [1965] (SiSe).

<sup>6</sup> T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **21 a**, 287 [1966] (GeO).

<sup>7</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **21 a**, 1241 [1966] (GeSe); **21 a**, 439 [1966] (SnSe).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die drahtförmige koaxiale Elektrode wurde weggelassen, der rechteckförmige Querschnitt beibehalten (Abb. 1). Zwischen beiden nunmehr isolierten Zellenhälften lässt sich, wie Form und Breite von Stark-Komponenten ergaben, in der Umgebung der Wellenleiterachse ein nahezu homogenes elektrisches Feld erzeugen. Die elektrische Isolation der Zelle vom Wasserkühlkreislauf wurde durch eine Araldit-Kittung (Zwei-Komponenten-Kleber auf Epoxid-Harz-Basis) erreicht, deren thermische Leitfähigkeit durch die Beimengung von BeO-Pulver erhöht wurde. Der Vektor der elektrischen Komponente des Mikrowellenfeldes steht senkrecht zum äußeren Feld. Daher wird der  $\sigma$ -Stark-Effekt beobachtet, für den die Auswahlregel  $\Delta M = \pm 1$  gilt.

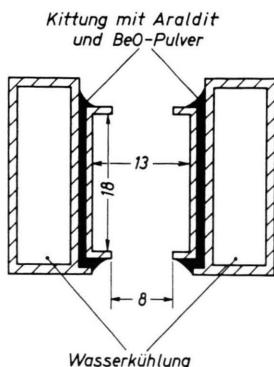


Abb. 1. Absorptionszelle im Molekülstrahlspektrometer.  
Maße in mm.

Die heizbare koaxiale Absorptionszelle von HOEFT<sup>1</sup> wird durch eine Zelle gleicher Länge ersetzt. Auf eine Auskleidung des Hohlleiters mit Quarz wird verzichtet. Wie bei TÖRRING<sup>2</sup> wird ein zweiteiliger Hohlleiter mit rechteckförmigem Querschnitt verwendet (Abb. 2). Die 130 cm langen selbsttragenden Zellenhälften sind aus 1 mm starkem hochtemperaturfestem Stahlblech geformt. Spannungszuführung und Isolationsstrecken liegen außerhalb des etwa 1 m langen Rohrfens. Die Zelle ist innerhalb des Vakuumrohrs aus Quarzgut zur elektrostatischen Abschirmung von einem dünnen Edelstahlrohr (0,2 mm Wandstärke) umgeben, um Einstreu-

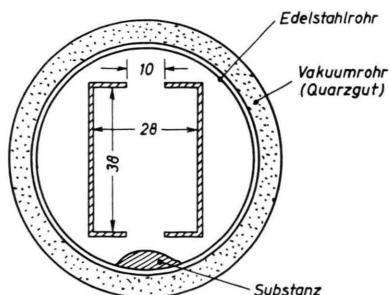


Abb. 2. Heizbare Absorptionszelle. Maße in mm.

ungen durch kapazitive Kopplung zwischen Zelle und 100 kHz-Verstärker zu verringern. In dieses Rohr wird in den mittleren Ofenbereich die zu verdampfende Substanz eingefüllt. Im Prinzip sind diese und die oben beschriebene Anordnung von TÖRRING der von LIDE<sup>13</sup> beschriebenen Absorptionszelle ähnlich.

Über das Mikrowellenrotationsspektrum des GeO ist von TÖRRING<sup>6</sup> schon berichtet worden. An 5 Isotopenkombinationen des Ge<sup>16</sup>O wurde der Rotationsübergang  $J=0 \rightarrow 1$  beobachtet. Die Auswertung lieferte die Rotationskonstanten  $B_e$  und  $\alpha_e$ . Aus den Rotationskonstanten wurden Massenverhältnisse von Germanium-Isotopen berechnet. Aus der Hyperfeinstruktur des Rotationsüberganges von <sup>73</sup>Ge<sup>16</sup>O ergaben sich die Kopplungskonstanten  $e q Q$  und  $C_1$  des <sup>73</sup>Ge.

$\mu$ (D)	$\mu$ (D)
3,31	3,26
3,37	3,30
3,22	3,26
3,23	3,35
3,26	
$\bar{\mu} = (3,28 \pm 0,10)$ D	

Tab. 1. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmomentes im Schwingungsgrundzustand des <sup>74</sup>Ge<sup>16</sup>O am Rotationsübergang  $J=0 \rightarrow 1$ .

Zur Messung des elektrischen Dipolmoments aus der Frequenzverschiebung der Stark-Komponente  $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$  wurde der Übergang der häufigsten isotopen Moleköl <sup>74</sup>Ge<sup>16</sup>O (36,5%) im Schwingungsgrundzustand verwendet. Zunächst wurde versucht, die Aufspaltung im Gleichfeld zu messen, dem zur Effektmodulation ein 110 kHz-Rechteckfeld überlagert wurde. Diese Messungen in der Anordnung Abb. 1 zeigten jedoch einen Gang der Ergebnisse mit der Meßdauer, weil an Aufdampfschichten in der Zelle im Laufe einer Meßreihe Aufladungserscheinungen das Gleichfeld änderten. Diese Schwierigkeit wurde umgangen, indem nur noch die Aufspaltung gemessen wurde, die vom 110 kHz-Rechteckfeld verursacht wird. Die Stark-Komponente mit der Frequenz  $\nu_1$  erfährt im unbekannten Gleichfeld  $E_0$  gegen den bekannten ungestörten Übergang der Frequenz  $\nu_0$  eine Frequenzverschiebung  $\nu_1 - \nu_0 = c \mu^2 E_0^2$  ( $c$ : eine Konstante,  $\mu$ : elektrisches Dipolmoment), bei zusätzlichem Modulationsfeld  $E$  die Verschiebung  $\nu_2 - \nu_0 = c \mu^2 (E_0 + E)^2$ . Eliminiert man  $E_0$ , dann folgt für das Dipolmoment

$$\mu = (\nu_2 - \nu_0)^{1/2} - (\nu_1 - \nu_0)^{1/2} / c^{1/2} \cdot E \quad (\text{l. c. } ^{14}).$$

<sup>13</sup> D. R. LIDE JR., Rev. Sci. Instr. **35**, 1226 [1964].

<sup>14</sup> Siehe z. B. C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., London 1955.

Es genügt also, bei bekanntem  $\nu_0$  und  $E$  die Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  nahezu gleichzeitig zu messen, um die in das Gleichfeld  $E_0$  eingehenden langsamem Aufladungsscheinungen zu umgehen. Tabelle 1 zeigt dazu die Reihe der Einzelwerte, über die gemittelt wurde. Die Werte streuen statistisch. Der angegebene Fehler berücksichtigt die Fehler der Spannungsmessung ( $\pm 2\%$ ), der Frequenzmessung (abhängig von der Linienverschiebung und Linienbreite) und der Zellengeometrie ( $\pm 1\%$ ). Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist unser Mittelwert in guter Übereinstimmung mit einem von MUENTER<sup>15</sup> mitgeteilten Wert aus Molekülstrahlmessungen.

Tabelle 2 enthält Einzelmessungen des Dipolmoments an  $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$  (Häufigkeit 34,7%) im Schwingungsgrundzustand. Messungen an der Stark-Kom-

$J,  M  \rightarrow J',  M' $	$\mu(\text{D})$	Eichsubstanz
0, 0 → 1, 1	1,98	CsF
	2,00	CsF
	1,99	CsF
	2,01	CsF
	1,96	CsF
	1,95	TlF
2, 2 → 3, 3	2,04	—
	2,06	—
Mittelwert	$\bar{\mu} = (2,00 \pm 0,06) \text{ D}$	

Tab. 2. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmomentes im Schwingungsgrundzustand des  $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$  an den Rotationsübergängen  $J=0 \rightarrow 1$  und  $J=2 \rightarrow 3$ .

ponente  $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$  wurden in der heizbaren Zelle (Abb. 2), am Übergang  $J, |M| = 2,2 \rightarrow 3,3$  in der Anordnung Abb. 1 durchgeführt. Auf die Anwendung von Gleichfeldern konnte verzichtet werden, da bei dieser Substanz keine Aufladungseffekte beobachtet wurden. Am unteren Übergang wurden mit Spannungen zwischen 400 und 600 V Linienverschiebungen von 0,6 bis 1,2 MHz erreicht, während am oberen Übergang bei Spannungen um 700 V Verschiebungen von etwa 0,6 MHz gemessen wurden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die Ergebnisse der Einzelmessungen in Tab. 2 konsistent. Das ist um so erstaunlicher, da die heizbare Anordnung (Abb. 2) beim Aufheizen bis zu etwa 300 °C

dazu neigt, den Abstand zwischen den Zellenhälften zu ändern. Oberhalb 300 °C ergaben Meßreihen bei Temperaturvariationen von mindestens 100 °C innerhalb der Fehlergrenzen konstante Werte für das Dipolmoment. Bei jeder Meßreihe wurde dem GeS eine Eichsubstanz beigegeben. Als Eichsubstanz diente  $^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$ , dessen elektrisches Dipolmoment nach Molekülstrahlmessungen von HEBERT, LOVAS<sup>16</sup> und Mitarbeitern im Schwingungsgrundzustand  $\mu_0 = 7,8839(9) \text{ D}$  beträgt. Wie in Tab. 2 vermerkt, wurde eine Kontrollmessung mit  $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$  durchgeführt, deren Ergebnis im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den anderen Werten übereinstimmt. Der Wert des elektrischen Dipolmoments von  $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$  im Schwingungsgrundzustand wurde einer Arbeit von BOECKH, GRÄFF und LEY<sup>17</sup> entnommen:

$$\mu_0 = 4,2282(8) \text{ D.}$$

Systematische Linienverschiebungen durch inhomogene Linienverbreiterungen des Überganges  $J=0 \rightarrow 1$  von CsF und TlF, mit dem die Eichung vorgenommen wurde, lagen innerhalb der Meßfehler. Dies gilt selbst noch für die von uns teilweise auflösbare Quadrupol-Hyperfeinstruktur (Linienabstand 240 kHz;  $e q Q_{\text{Cs}}(v=0) = 1,2370(13) \text{ MHz}$ , l. c.<sup>18</sup>), wogegen die an  $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$  erwartete magnetische Hyperfeinstruktur nach den Ergebnissen von Molekülstrahlmessungen<sup>17</sup> innerhalb der Halbwertsbreite der von uns beobachteten Linien (minimal 300 kHz) liegt.

Die mit der neuen heizbaren Absorptionszelle beobachteten Linienbreiten betragen etwa 150 kHz. Gegenüber früheren Messungen von HOEFT<sup>4</sup> an GeS mit einer koaxialen Zelle wurde damit das Auflösungsvermögen um den Faktor 4–5 erhöht. Da außerdem durch die bessere Transmission der neuen Zelle und Verbesserungen in der elektronischen Spektrometerausrüstung die Empfindlichkeit um etwa einen Faktor 7 gesteigert werden konnte, erschien uns eine Wiederholung und Erweiterung der damaligen Messungen sinnvoll. In der Regel wurde bei Temperaturen zwischen 340 und 400 °C gemessen. Zum Ende der Meßreihen, wenn der Substanzvorrat zur Neige ging, wurde die Temperatur bis

<sup>15</sup> J. S. MUENTER, private Mitteil.:  $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$   $\mu_0 = 3,2824(3) \text{ D.}$  — J. W. RAYMONDA, J. S. MUENTER u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. "Electric Dipole Moment of SiO and GeO", im Druck.

<sup>16</sup> A. J. HEBERT, J. F. LOVAS, C. A. MELENDRES, C. D. HOLLOWS, T. L. STORY JR. u. K. STREET JR., J. Chem. Phys. **48**, 2824 [1968].

<sup>17</sup> R. v. BOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z. Phys. **179**, 285 [1964].

<sup>18</sup> T. C. ENGLISH u. J. C. ZORN, J. Chem. Phys. **47**, 3896 [1967].

<sup>19</sup> E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965].

Moleköl	$J \rightarrow J+1$	$v$	$v$ (MHz)	$\Delta v$ (kHz)
$^{70}\text{Ge}^{32}\text{S}$	0 → 1	0	11356,200 ± 0,015	8
		1	11310,130 ± 0,015	-11
		2	11264,028 ± 0,015	-6
	1 → 2	0	22712,335 ± 0,015	22
		1	22620,166 ± 0,015	12
		2	22527,978 ± 0,015	6
		4	22343,525 ± 0,025	23
	2 → 3	0	34068,368 ± 0,020	18
		1	33930,125 ± 0,040	-7
$^{72}\text{Ge}^{32}\text{S}$	0 → 1	0	11257,343 ± 0,015	-13
		1	11211,853 ± 0,015	-12
		2	11166,350 ± 0,015	-4
		3	11120,863 ± 0,015	-21
	1 → 2	0	22514,583 ± 0,015	17
		1	22423,630 ± 0,015	-6
		2	22332,619 ± 0,015	14
		3	22241,628 ± 0,020	-2
		4	22150,600 ± 0,030	4
		2 → 3	33771,777 ± 0,015	-24
		1	33635,300 ± 0,030	-11
$^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$	0 → 1	0	11163,743 ± 0,015	-7
		1	11118,815 ± 0,015	0
		2	11073,890 ± 0,015	-4
	1 → 2	3	11028,965 ± 0,015	-15
		0	22327,412 ± 0,015	3
		1	22237,559 ± 0,015	13
		2	22147,717 ± 0,015	-3
	2 → 3	3	22057,843 ± 0,020	-2
		0	33490,982 ± 0,015	-4
		1	33356,204 ± 0,020	10
$^{76}\text{Ge}^{32}\text{S}$	0 → 1	0	11075,030 ± 0,015	-8
		1	11030,638 ± 0,020	-2
		2	10986,258 ± 0,020	-16
	1 → 2	0	22149,997 ± 0,015	-9
		1	22061,210 ± 0,015	5
		2	21972,430 ± 0,020	-2
		2 → 3	33224,859 ± 0,030	-19

Tab. 3. Linienfrequenzen. Die letzte Spalte enthält die Differenzen  $\Delta v$  zwischen den nach Methode II berechneten und gemessenen Linienfrequenzen.

auf 600 °C gesteigert. Der Substanzbedarf beträgt für eine Meßdauer von 6 Stunden einige Mol-Proz. Er ist damit etwa einen Faktor 5 größer als in der Koaxialzelle. Um ein Zusammenschmelzen und damit eine zu starke Verringerung der Abdampfrate oberhalb des Schmelzpunktes von GeS zu verhindern, wurde ein Gemisch von GeS-Pulver und BaS-Pulver verwendet. Aus dem gleichen Grund benutzten wir in der Molekülstrahlanordnung ein Pulvergemisch aus GeS und CaF<sub>2</sub>. BaS und CaF<sub>2</sub> erfüllen die Bedingung, daß sie bei den verwendeten Temperaturen weder mit GeS noch mit den Wandmaterialien reagieren. Außerdem ist ihre Verdampfungsrate vernachlässigbar.

Moleköl	$r_e$ (Å)
$^{70}\text{Ge}^{32}\text{S}$	2,012 079 1 (14)
$^{72}\text{Ge}^{32}\text{S}$	2,012 077 6 (15)
$^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$	2,012 077 2 (12)
$^{76}\text{Ge}^{32}\text{S}$	2,012 076 3 (20)

Mittelwert nach Methode II

$$r_e(2,012\ 077\ 6 \pm 0,000\ 000\ 022 * \pm 0,000\ 000\ 4 **) \text{ Å}.$$

\* Fehler durch Naturkonstanten, \*\* Meßfehler

Tab. 4. Gleichgewichtsabstände der Kerne. Zahlen in Klammern sind Meßfehler in Einheiten der letzten Dezimalen. Die verwendeten Naturkonstanten sind den Tabellen von COHEN und DUMOND<sup>19</sup> entnommen, die relativen atomaren Massen der Isotope den Tabellen von MATTAUCH, THIELE und WAPSTRA<sup>20</sup>.

Moleköl	Diese Arbeit	MATTAUCH <sup>20</sup>
$^{74}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$	$\text{Ge}^{32}\text{S}$	1,057 154 (6)
$^{74}\text{Ge}/^{72}\text{Ge}$	$\text{Ge}^{32}\text{S}$	1,027 794 (6)
$^{74}\text{Ge}/^{76}\text{Ge}$	$\text{Ge}^{32}\text{S}$	0,973 657 (7)
$^{70}\text{Ge}/^{72}\text{Ge}$	$\text{Ge}^{32}\text{S}$	0,972 227 (6)
$^{70}\text{Ge}/^{76}\text{Ge}$	$\text{Ge}^{32}\text{S}$	0,921 017 (7)
$^{72}\text{Ge}/^{76}\text{Ge}$	$\text{Ge}^{32}\text{S}$	0,947 327 (8)

Tab. 5. Massenverhältnisse von Germaniumisopen. Zahlen in Klammern sind Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen.

Mit der heizbaren Absorptionszelle wurde außer dem früher beobachteten Übergang  $J=0 \rightarrow 1$  der Übergang  $J=1 \rightarrow 2$ , mit der Molekülstrahlanordnung der Übergang  $J=2 \rightarrow 3$  gemessen. Die Beobachtungen wurden bis auf Schwingungszustände  $v=4$  ausgedehnt. Tabelle 3 enthält die gemessenen Linienfrequenzen. Die Auswertung folgte den von HOEFT und TIEMANN<sup>11</sup> beschriebenen Methoden. Tabelle 4 enthält die nach Methode I (Einzelauswertung der Isotopenkombinationen) ermittelten Gleichgewichtsabstände der Kerne  $r_e$ . In Tab. 5 folgen die Massenverhältnisse von Germanium-Isopen, die man aus den Rotationskonstanten  $Y_{01}$  der isotopen Molekülen gewinnt. Zum Vergleich sind Werte aus den Massentabellen von MATTAUCH<sup>20</sup> und Mitarbeitern angegeben. Aus der Konsistenz der Ergebnisse in Tab. 4 und 5 ersieht man, daß die Anwendung von Methode II (Mittelung über alle Isotopenkombinationen) zulässig ist. Sie liefert die in Tab. 6 angegebenen Rotationskonstanten der häufigsten isotopen Moleköl  $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$ . Zum Vergleich sind die Ergebnisse der früheren Messung von HOEFT<sup>4</sup> angegeben.

Aus den Rotationskonstanten in Tab. 6 erhält man die Entwicklungskoeffizienten des Potentials

<sup>20</sup> J. H. E. MATTAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **67**, 1 [1965].

	Diese Arbeit	HOEFT <sup>4</sup>
$Y_{01}$	5593,1019 (22)	5593,088 (14) MHz
$Y_{11}$	— 22,4569 (19)	— 22,443 (13) MHz
$Y_{21}$	— 0,00189 (45)	— — MHz
$Y_{02}$	— 0,00241 (11)	— — MHz

Tab. 6. Rotationskonstanten von  $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$ . Zum Vergleich sind die früheren Ergebnisse von HOEFT<sup>4</sup> angegeben.

$$\begin{array}{ll} \omega_e \approx Y_{10} & (569 \pm 13) \text{ cm}^{-1} \\ a_0 & (4,33 \pm 0,20) 10^5 \text{ cm}^{-1} \\ a_1 & -(3,039 \pm 0,046) \end{array}$$

Tab. 7. Potentialkonstanten nach DUNHAM<sup>14</sup>.

$$\begin{array}{ll} D_e & (5,81 \pm 0,41) \text{ eV} \\ a & (3,039 \pm 0,046) \\ -Y_{20}^M \approx \omega_e x_e & (1,723 \pm 0,053) \text{ cm}^{-1} \\ Y_{21}^M & -(0,0182 \pm 0,0027) \text{ MHz} \\ Y_{12}^M & -(5,1 \pm 0,8) \text{ Hz} \end{array}$$

Tab. 8. Potentialkonstanten für ein MORSE<sup>14</sup>-Potential und daraus berechnete DUNHAM<sup>14</sup>-Energiekoeffizienten.

nach DUNHAM in Tab. 7. Die Schwingungskonstante ist mit dem bandenspektroskopischen Ergebnis  $\omega_e = 575,8 \text{ cm}^{-1}$  von DRUMMOND und BARROW<sup>21</sup>

<sup>21</sup> G. DRUMMOND u. R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc. London **65 A**, 277 [1952].

in guter Übereinstimmung. Versucht man eine Anpassung der gemessenen Rotationskonstanten  $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$  und  $Y_{02}$  (Tab. 6) an ein Morse-Potential, so ergeben sich daraus die in Tab. 8 angegebenen Konstanten  $D_e$  und  $a$ . Damit sind die Dunham-Energiekoeffizienten  $Y_{20}^M$ ,  $Y_{21}^M$  und  $Y_{12}^M$  berechenbar. Die Dissoziationsenergie ist mit dem bandenspektroskopischen Wert von DRUMMOND und BARROW<sup>21</sup>  $D_e = (5,70 \pm 0,10) \text{ eV}$  in guter Übereinstimmung. Dies gilt auch für die Größe  $-Y_{20}^M \approx \omega_e x_e$ , für die von den oben genannten Autoren der Wert  $\omega_e x_e = 1,80 \text{ cm}^{-1}$  gemessen wurde. Der aus dem Morse-Potential ermittelte Wert  $Y_{21}^M$  (Tab. 8) unterscheidet sich von dem gemessenen Wert  $Y_{21}$  um den Faktor 10. Diese Diskrepanz läßt vermuten, daß der in Tab. 8 aufgeführte Wert für  $Y_{12}^M$  allenfalls die Größenordnung des zu erwartenden Wertes für  $Y_{12}$  trifft.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danken wir herzlich für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine großzügige Unterstützung. Dem Meister unserer Institutswerkstatt, Herrn HAHNE, danken wir für seine Hilfe bei der Planung, Konstruktion und Ausführung der Absorptionszellen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsvorhaben. F. J. L. dankt der National Science Foundation für die finanzielle Unterstützung durch ein NATO Postdoctoral Fellowship.