

## Isotopieeffekte im Rotationsspektrum des SiS

E. TIEMANN, E. RENWANZ, J. HOEFT und T. TÖRRING

Institut für Molekülphysik, bisher II. Phys. Institut der Freien Universität Berlin, Germany

(Z. Naturforsch. 27 a, 1566—1570 [1972]; eingegangen am 11. September 1972)

### *Isotopic Effects in the Rotational Spectrum of SiS*

Corrections resulting from the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation were obtained by a detailed discussion of the higher order isotopic effects of the rotational constant  $Y_{01}$ . This analysis yields the sign of the electric dipole moment to be positive ( ${}^2\text{SiS}^-$ ) and the sign of the molecular  $g_J$ -value to be negative. The magnitude of the adiabatic correction was evaluated.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung werden auf Grund des großen Massenunterschiedes zwischen Elektronen- und Kernmassen die Elektronen- und Kernbewegungen eines Moleküls separiert. Dann ist die Beschreibung der Rotationszustände durch das Trägheitsmoment des Moleküls leicht durchzuführen und ergibt die bekannte Dunham-Formel<sup>2</sup> für die Energiedifferenzen der Rotations-Schwingzustände eines zweiatomigen Moleküls:

$$E_{Jv} = \sum_{l,k} Y_{lk} J^k (J+1)^k \cdot (v + 1/2)^l. \quad (1)$$

$J$  ist die Rotationsquantenzahl und  $v$  die Schwingungsquantenzahl.  $Y_{lk}$  sind die Rotationsschwingungskonstanten des betreffenden Moleküls. Sie zeigen zwischen verschiedenen Isotopenkombinationen desselben Moleküls die aus<sup>2</sup> bekannten Massenrelationen. Die hierdurch bedingten Isotopieeffekte im Rotationsspektrum eines Moleküls sind leicht zu beobachten und können zur Identifizierung des Moleküls herangezogen werden.

Durch die endlichen Kernmassen treten Kopplungen zwischen der Elektronen- und Kernbewegung auf, die durch die Born-Oppenheimer-Näherung nicht beschrieben werden. Dies bewirkt Zusatzterme bei den Energiedifferenzen, die eine andere Massenabhängigkeit ergeben. Über solche Isotopieeffekte wird in dieser Arbeit vom Rotationsspektrum des SiS berichtet. Als Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung sind sie kleiner als die normalen Isotopieeffekte innerhalb der  $Y_{lk}$ , im allgemeinen etwa um den Faktor  $10^{-4}$ . Im Rahmen dieser Arbeit soll aus dem zusätzlichen Isotopieeffekt auf das Vorzeichen des elektrischen Dipolmoments des Moleküls geschlossen werden. Unseres Wissens nach ist eine solche Analyse bisher an keinem anderen Molekül

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. TIEMANN, II. Physikalisches Institut, Freie Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.

gelungen. Außerdem wird die Größe der adiabatischen Korrektur zur Born-Oppenheimer-Näherung diskutiert und schließlich das Vorzeichen des molekularen  $g$ -Faktors bestimmt.

### I. Zur Theorie

Die Theorie zur Deutung der Korrekturen der Born-Oppenheimer-Näherung ist von mehreren Autoren bereits gegeben worden. In dieser Arbeit werden wir uns auf die übersichtliche Darstellung von BUNKER<sup>3</sup> beziehen und kurz die für die Auswertung notwendigen Gleichungen zusammenstellen. Der größte Beitrag der Rotationsenergien wird durch die Konstante  $Y_{01}$  bestimmt, sie entspricht in 1. Näherung der Rotationskonstanten  $B_e$ , die proportional zum reziproken Trägheitsmoment des Moleküls ist ( $B_e = h/8 \pi^2 \mu R_e^2$ ,  $\mu$  die reduzierte Masse des Moleküls, gebildet aus Atommassen, und  $R_e$  der Gleichgewichtskernabstand). Wegen der zu erwartenden Kleinheit des Isotopieeffekts werden wir ihn nur an dieser Größe beobachten können; sie kann im günstigsten Fall mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Die Korrekturen von der aus dem Rotationspektrum primär gewonnenen Meßgröße  $Y_{01}$  zu der Rotationskonstanten  $B_e$  sind in einfacher Näherung die folgenden 3 Beiträge:

1. Die Dunham-Korrektur, die sich innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung ergibt und eine Rotations-Schwingungswchselwirkung darstellt. Deswegen wird sie durch die Potentialkonstanten  $a_i$  des Potentials für die Kernbewegung beschrieben.
2. Die adiabatische Korrektur, die die Störungstheorie 1. Ordnung des Teil-Hamilton-Operators für die Born-Oppenheimer-Abweichung enthält.
3. Die nichtadiabatische Korrektur aus der Störungstheorie 2. Ordnung der Terme, die in der 1. Ordnung keinen Beitrag liefern.



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.

Diese Korrekturen lassen sich nach<sup>3</sup> schreiben:

$$Y_{01} = B_e + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \quad (2)$$

mit

$$\delta_1 = (B_e^3/2 \omega_e^2) [15 + 14 a_1 - 9 a_2 + 15 a_3 - 23 a_1 a_2 + 21/2(a_1^2 + a_1^3)],$$

$$\delta_2 = (B_e^3/2 \omega_e^2) 8 k_1, \quad \delta_3 = (m_e/m_p) B_e g_J.$$

$\omega_e$  ist die Schwingungskonstante des Moleküls,  $k_1$  die Größe für die adiabatische Korrektur, eine massenunabhängige Konstante, und  $\delta_3$  der Summand mit dem molekularen  $g_J$ -Faktor (gemessen in Kernmagnetonen: nm) für die 3. Korrektur. Hierbei ist eine zusätzliche Näherung gemacht, indem der Faktor  $B_e^2/2 \omega_e^2$  statt mit Kernmassen mit atomaren Massen geschrieben wurde (siehe BUNKER<sup>3</sup>).

$B_e$  ist proportional der reziproken reduzierten Masse,  $B_e \sim 1/\mu$ ; das gleiche gilt auch für den Faktor  $B_e^2/2 \omega_e^2$ . Die Konstanten  $a_i$  und  $k_1$  sind massenunabhängig, damit sind  $\delta_1$  und  $\delta_2$  proportional  $1/\mu^2$ . Die Elektronenmasse  $m_e$  und die Protonenmasse  $m_p$  gehen als Konstanten in den letzten Summanden ein. Die Massenabhängigkeit des  $g_J$ -Faktors erhält man mit Hilfe eines einfachen Modells zweier rotierender Ladungen, wie es von TOWNES und SCHAWLOW<sup>4</sup> angegeben wurde. Man erhält für die  $g$ -Faktoren  $g_1$  und  $g_2$  zweier Isotopenkombinationen des gleichen Moleküls die Beziehung:

$$g_2 = \frac{B_{e2}}{B_{e1}} g_1 - \underbrace{\frac{16 \pi^2 m_p B_{e2} \Delta r_2 D}{e h}}_{\Delta g}. \quad (3)$$

Dabei ist  $D$  das elektrische Dipolmoment des Moleküls und  $\Delta r_2$  die Verschiebung des Molekülschwerpunkts auf der Kernverbindungsachse, wenn man von Isotop 1 nach 2 geht.  $\Delta r_2$  und  $D$  sind vorzeichenbehaftete Größen.  $e$  ist die Elementarladung. In den weiteren Rechnungen ist die Isotopenkombination 1 der Bezugspunkt und damit werden alle mit 1 indizierten Molekülpараметern als Konstanten angesehen, also speziell massenunabhängig. Die Korrektur  $\delta_3$  erhält mit Gl. (3) die Form:

$$\delta_3 = \underbrace{\frac{m_e g_1}{m_p B_{e1}} B_{e1}^2}_{\delta'_3} - \frac{16 \pi^2 m_e D}{e h} B_{e1}^2 \Delta r_2; \quad (4)$$

dabei ist jetzt  $\delta'_3$  proportional  $1/\mu^2$  wie die Glieder  $\delta_1$  und  $\delta_2$ . Wir schreiben Gl. (2) um in

$$\mu_i (Y_{01i} + \frac{16 \pi^2 m_e D}{e h} B_{ei}^2 \Delta r_i) = \mu_1 B_{e1} + \mu_i (\delta_{1i} + \delta_{2i} + \delta'_{3i}). \quad (5)$$

Durch entsprechende Definition der Größen  $Y_i$  und  $\Delta_i$  kann man (5) schreiben:

$$Y_i = \mu_1 B_{e1} + \Delta_i \cdot 1/\mu_i. \quad (5')$$

$Y_i$  ist also eine lineare Funktion von  $1/\mu_i$ . Zur Berechnung von  $Y_i$  benötigt man das elektrische Dipolmoment  $D$ , das dem Betrag nach aus Stark-Effekt-Messungen<sup>5</sup> bekannt ist. Das Vorzeichen von  $D$  erhält man durch Prüfung der Linearität einer Darstellung von  $Y_i$  über  $1/\mu_i$ . In der Berechnung von  $Y_i$  kann  $B_e$  näherungsweise durch  $Y_{01i}$  ersetzt werden, da die Korrektur mit dem elektrischen Dipolmoment sehr klein gegen  $Y_{01i}$  ist.

Aus der Geraudendarstellung erhält man außerdem die Größe  $B_{e1}$ , woraus sich unmittelbar der Gleichgewichtskernabstand ergibt, und die Größe  $\Delta_i$ , die die Summe der übrigen Korrekturen darstellt. Die Analyse von  $\Delta_i$  hängt von den bereits vorliegenden Daten des speziellen Moleküls ab. Kann gezeigt werden, daß  $\delta'_3$  der bestimmende Teil für  $\Delta_i$  ist, so gewinnt man mit  $\Delta_i$  das Vorzeichen des molekularen  $g_J$ -Faktors, das aus Zeeman-Effekt-Messungen meist nicht ermittelt wird.

## II. Messungen

Die Messungen wurden mit einem Mikrowellenspektrometer im Frequenzbereich von 17–54 GHz durchgeführt. Teilweise wurde zur Modulation des Signals die konventionelle Stark-Effekt-Modulation mit 100 kHz benutzt, teilweise das in<sup>6</sup> beschriebene Überlagerungsverfahren, um Sättigungsverbreiterung der Linien zu vermeiden, und außerdem ein von TÖRRING<sup>7</sup> neu entwickeltes Verfahren, das den Sättigungsparameter moduliert. Es gelangten je nach Frequenzbereich die verschiedenen in<sup>6</sup> aufgeführten Absorptionszellen zur Anwendung.

SiS wurde bei Temperaturen um 600 °C verdampft. Dieses wurde durch Reaktion von FeS mit Si vorher dargestellt<sup>8</sup>. Es ergaben sich Linienbreiten von 150 bis 200 kHz, so daß bei einem Signal-Rausch-Verhältnis besser als 5 die Linie in einer Einzelmessung auf etwa 15 kHz genau eingemessen werden konnte. Die meisten Linien wurden mehrfach gemessen, die Streuung lag dabei immer im Fehlerintervall der Einzelmessung. In Tab. 1 sind die gemessenen Linienfrequenzen, wie sie sich aus der Mittelung der Einzelwerte ergeben, aufgeführt. Das verwendete Frequenznormal wurde mehrfach mit dem Normalfrequenzsender MSF (England) auf 10 MHz verglichen. Bei guten Empfangsbedingungen ist dabei eine Eichung auf  $10^{-8}$  zu erreichen.

### III. Auswertung

Das Rotationsspektrum mit  $\Delta J = +1$ ,  $\Delta v = 0$  wurde für jede Isotopenkombination einzeln nach Gl. (1) ausgewertet.

Dabei wurde für die Isotopenkombination  $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$ , die die größte natürliche Häufigkeit besitzt, eine Anpaßrechnung für die Molekülparameter  $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$ ,  $Y_{21}$  und  $Y_{02}$  durchgeführt. Es wurde geprüft, daß eine Erweiterung auf höhere Glieder der Entwicklung nach (1) im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht sinnvoll ist. Für die übrigen Isotopenkombinationen, bei denen jeweils aus Intensitätsgründen nur die Schwingungszustände  $v = 0$  und 1 meßbar waren, wurden die Größen  $Y_{11}$ ,  $Y_{21}$  und  $Y_{02}$  mit den bekannten Massenrelationen<sup>4</sup> aus denen des Moleküls  $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$  berechnet. Höhere Isotopieeffekte, wie wir sie bei  $Y_{01}$  erwarten, sind bei diesen Konstanten noch innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit. Für die Umrechnung wurden die neuen Massentabellen von WAPSTRA und GROVE<sup>9</sup> benutzt. Dadurch wird aus den jeweils 6 Linien der schwachen Isotopenkombination allein  $Y_{01}$  durch ein gewichtetes Mittel bestimmt. Die so erhaltenen Rotationskonstanten  $Y_{lk}$  sind in Tab. 2 angegeben und Tab. 1 enthält neben den Linienfrequenzen die Differenz  $\Delta\nu$  zwischen dem Meßwert und der Anpaßfrequenz. Die Anpassung ist innerhalb der Meßfehler gut.

### IV. Vorzeichen des elektrischen Dipolmoments

Entsprechend der in Teil I angegebenen Gl. (5) soll mit den ermittelten Werten  $Y_{01}$  das Vorzeichen des elektrischen Dipolmoments bestimmt werden.

Tab. 1. Linienfrequenzen von SiS in verschiedenen Schwingungszuständen  $v$ .

Moleköl	$J \rightarrow J+1$	$v$	$\nu$ (MHz)	$\Delta\nu$ (kHz)	
$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$	0 → 1	0	18154,881 (15)	— 5	
		1	18066,554 (15)	1	
		2	17978,215 (15)	6	
		3	17889,856 (20)	2	
	1 → 2	4	17881,494 (30)	4	
		0	36309,631 (4)	3	
		1	36132,962 (5)	7	
		2	35956,270 (5)	— 4	
	2 → 3	3	35779,561 (8)	— 4	
		0	54464,081 (4)	— 2	
		1	54199,084 (7)	2	
		2	53934,052 (9)	2	
$^{29}\text{Si}^{32}\text{S}$		3	53668,993 (9)	6	
		4	53403,889 (30)	— 5	
0 → 1	0	17821,309 (20)	8		
	1	17735,403 (20)	9		
	0	35642,465 (8)	1		
	1	35470,625 (40)	— 25		
1 → 2	0	53463,348 (8)	— 1		
	1	53205,633 (30)	5		
	0	17657,718 (15)	10		
	1	17573,005 (20)	22		
$^{28}\text{Si}^{34}\text{S}$	1 → 2	0	35315,283 (7)	3	
		1	35145,796 (40)	— 33	
		0	52972,575 (8)	— 4	
		1	52718,402 (30)	0	
	2 → 3	0	17510,650 (15)	4	
		1	17426,971 (20)	— 7	
		0	35021,153 (9)	— 5	
		1	34853,818 (40)	— 4	
	2 → 3	0	52531,408 (12)	10	
		1	52280,392 (40)	— 6	

Aus früheren Stark-Effekt-Messungen<sup>5</sup> ist der Beitrag des elektrischen Dipolmoments für den Schwingungsgrundzustand  $v = 0$  bekannt:

$$|D| = 1,73(6) \text{ Debye}.$$

Tab. 2. Molekülkonstanten der verschiedenen Isotopenkombinationen von SiS.

	$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$	$^{29}\text{Si}^{32}\text{S}$	$^{28}\text{Si}^{34}\text{S}$	$^{30}\text{Si}^{32}\text{S}$
$Y_{01}$ (MHz)	9099,5365 (12)	8932,1371 (15)	8850,0448 (15)	8776,2492 (15)
$Y_{11}$ (MHz)	— 44,1616 (11)	— 42,9485	— 42,3577	— 41,8291
$Y_{21}$ (kHz)	— 2,59 (29)	— 2,50	— 2,45	— 2,41
$Y_{02}$ (kHz)	— 5,997 (59)	— 5,778	— 5,673	— 5,578

Tab. 3. Berechnung von  $Y_i$  für das elektrische Dipolmoment  $D = +1,73(6)$  Debye ( $^+\text{SiS}^-$ ), dargestellt in Abb. 1 c.

Moleköl	$\mu$ (amu)	$1/\mu$ (amu <sup>-1</sup> )	$\Delta g$ (nm)	$Y$ (MHz amu)
$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$	14,92068886 (80)	0,0670210 (1)	0	135771,3529 (180) + (74)
$^{29}\text{Si}^{32}\text{S}$	15,20033485 (80)	0,0657880 (1)	+ 0,000216 (7)	135771,4908 (230) + (71)
$^{28}\text{Si}^{34}\text{S}$	15,34134740 (120)	0,0651833 (1)	— 0,000369 (12)	135771,5744 (230) + (106)
$^{30}\text{Si}^{32}\text{S}$	15,47034553 (90)	0,0646398 (1)	+ 0,000418 (14)	135771,6385 (230) + (79)

Um die Sicherheit der Vorzeichenaussage zu zeigen, werden 3 graphische Darstellungen gebracht, die Funktion (5) ohne Korrektur über  $\Delta g$  in Abb. 1 a, die Funktion (5) mit Korrektur über  $\Delta g$ , wobei das elektrische Dipolmoment negativ angenommen wurde, in Abb. 1 b und in Abb. 1 c die dritte Möglichkeit mit positivem Dipolmoment. Das Koordinatensystem zur Berechnung von  $\Delta r_2$  und zur Vorzeichendefinition von  $D$  ist so gelegt, daß für eine Polarität  ${}^+ \text{SiS}^-$  sich ein positives  $D$  ergibt. Das Molekül  ${}^{28}\text{Si}{}^{32}\text{S}$  dient als Bezugspunkt mit der reduzierten Masse  $\mu_1$ . In Tab. 3 sind für den Fall eines positiven Dipolmoments die Werte für die graphische Darstellung angegeben, dazu findet man die Größe  $\Delta g$ . Für die Größe  $Y$  sind zwei Fehlerangaben gemacht, die erste Klammer enthält den Fehler unserer Frequenzmessung, die zweite den Massenfehler nach Ann. <sup>9</sup>.

Den drei Zeichnungen entnimmt man, daß Abb. 1 c die beste Verträglichkeit mit einer linearen Darstellung liefert und Abb. 1 b praktisch unverträglich ist mit unseren Messungen. Daraus ergibt sich ein positives Dipolmoment für SiS:

$$D = +1,73(6) \text{ Debye } {}^+ \text{SiS}^-.$$

Das gleiche Vorzeichen wurde früher aus systematischen Überlegungen der gesamten Gruppe der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen <sup>10</sup> geschlossen. Mit dem jetzt gegebenen experimentellen Beweis wird die Schlußweise aus solchen systematischen Darstellungen gesichert.

## V. Adiabatische und Nichtadiabatische Korrektur

Eine Ausgleichsrechnung für die Werte der Tab. 3 nach der Funktion (5') liefert die Werte  $\mu_1 B_{e_i}$  und  $\Delta_1$ :

$$\mu_1 B_{e_i} = 135779,427(400) \text{ MHz} \cdot \text{amu},$$

$$\Delta_1 = -120,5(120) \text{ MHz} \cdot \text{amu}^2.$$

Aus der ersten Größe erhält man unmittelbar  $B_e$  für die Hauptisotopenkombination  ${}^{28}\text{Si}{}^{32}\text{S}$  und mit dem Umrechnungsfaktor  $A = 505374 \text{ MHz} \cdot \text{amu} \text{ Å}^2$  (berechnet nach Naturkonstanten von COHEN und DU-

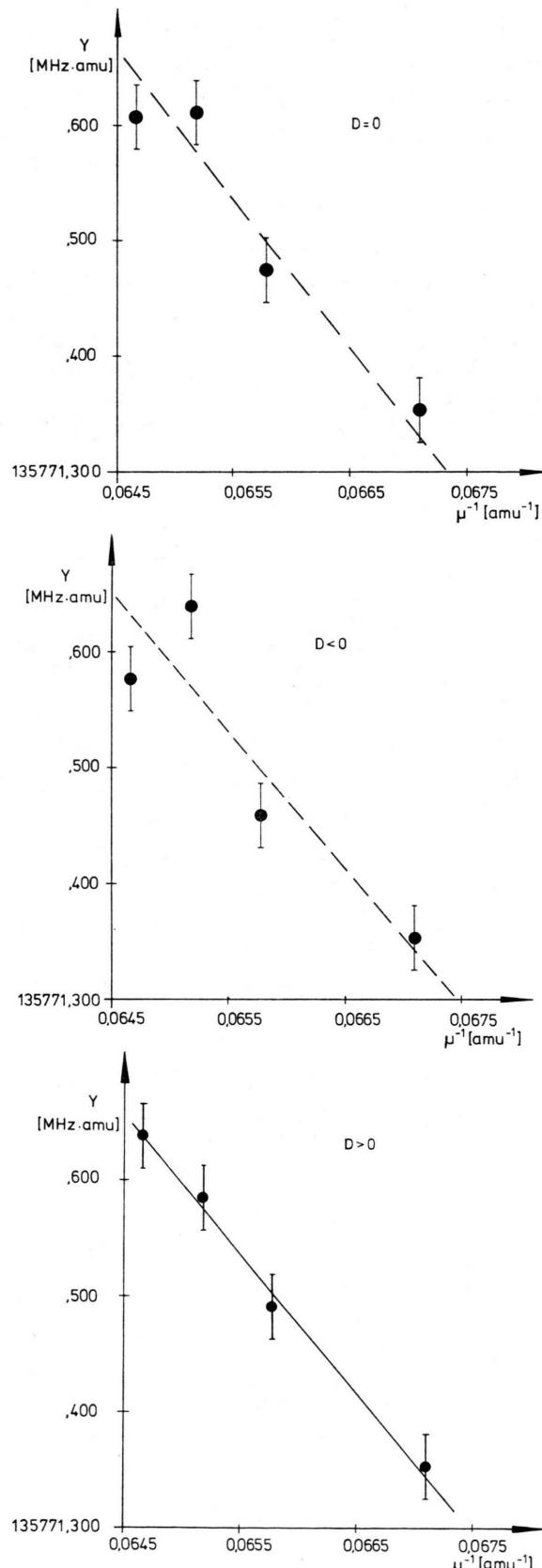


Abb. 1. Prüfung der linearen Darstellung entspr. Gleichung (5'). a) Elektrisches Dipolmoment  $D$  gleich Null, b)  $D < 0$  entsprechend  ${}^-\text{SiS}^+$  und c)  $D > 0$  entsprechend  ${}^+\text{SiS}^-$ . Der Fehler von  $Y$  ergibt sich aus der Frequenzmessung und der verwendeten reduzierten Massen  $\mu$ .

MOND<sup>11)</sup> den Gleichgewichtskernabstand  $R_e$ , der als Konstante für alle Isotopenkombinationen gilt:

$$B_e = 9100,078(28) \text{ MHz},$$

$$R_e = 1,929254(3) \text{ Å} \pm 0,000020 \text{ Å} \text{ Naturkonstantenfehler.}$$

Die Größe  $A_1$  schreibt sich nach Gleichung (5):

$$A_1 = \mu_1^2 (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3),$$

wobei  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  auf die Hauptisotopenkombination  $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$  bezogen sind. Die Dunham-Korrektur  $\delta_1$  kann mit Formeln aus<sup>4</sup> durch die bekannten Werte  $Y_{lk}$  berechnet werden, wobei die Daten für  $Y_{10} \approx \omega_e$  und  $Y_{20}$  aus einer Arbeit<sup>12</sup> über das optische Spektrum von SiS herangezogen werden. Man erhält:

$$\delta_1 = -4 \pm 3 \text{ kHz}.$$

$\delta_1$  liegt innerhalb des Fehlers der Gesamtkorrektur. Damit ergibt sich für die beiden Korrekturen der Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung:

$$\delta_2 + \delta_3 = -0,537(60) \text{ MHz}.$$

Aus Messungen des Zeeman-Effekts von HONER-JÄGER und TISCHER<sup>13</sup> ist der Betrag des molekularen  $g_J$ -Faktors bekannt:

$$|g_J| = 0,0923(3) \text{ nm für } ^{28}\text{Si}^{32}\text{S und } v=0.$$

Daraus ergibt sich als Betrag für die nichtadiabatische Korrektur:

$$|\delta_3| = 0,4575(15) \text{ MHz}.$$

Innerhalb der zweifachen Meßfehler ist also die Abweichung der Rotationskonstante  $Y_{01}$  von der Born-Oppenheimer-Näherung allein durch die nichtadiabatische Korrektur erklärbar. Dazu muß  $\delta_3$  negativ angesetzt werden und entsprechend muß auch  $g_J$  negativ werden:

$$g_J = -0,0923(3) \text{ nm für } ^{28}\text{Si}^{32}\text{S, } v=0.$$

Ein positives Vorzeichen des  $g_J$ -Faktors liefert eine adiabatische Korrektur  $\delta_2$  in der Größe von  $1,1 \cdot 10^{-4}$

<sup>1</sup> M. BORN u. R. OPPENHEIMER, Ann. Phys. **84**, 457 [1927].

<sup>2</sup> J. L. DUNHAM, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].

<sup>3</sup> P. R. BUNKER, J. Mol. Spectr. **28**, 422 [1968]; **35**, 306 [1970].

<sup>4</sup> C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., New York 1955.

<sup>5</sup> J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24a**, 1422 [1969].

<sup>6</sup> J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Angew. Phys. **31**, 265, 337 [1971].

der Rotationskonstanten  $Y_{01}$ . Dies ist nach den bisherigen Erfahrungen für ein so schweres Molekül wie SiS als zu groß anzusehen. Selbst für das leichteste zweiatomige Molekül  $\text{H}_2$  ist die adiabatische Korrektur<sup>3</sup> nur etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  der Rotationskonstanten. Mit negativem  $g_J$ -Faktor ergibt sich ein  $\delta_2$  in der Größenordnung von  $10^{-5}$ , woraus die Größe der Potentialkonstanten  $k_1$  abgeschätzt werden kann. Der Wert ist in Tab. 4 aufgeführt. Außerdem findet man dort auch die übrigen Potentialkonstanten  $a_i$ , die man mit den gemessenen  $Y_{lk}$  entsprechend den Formeln aus<sup>4</sup> berechnet. Dabei wurden wieder die Werte von BARROW<sup>12</sup> benutzt. Die in Tab. 4 aufgeschriebenen Potentialkonstanten sind unabhängig von der Isotopenkombination des Moleküls SiS, wenn man höhere Isotopieeffekte der  $Y_{lk}$  mit  $l \geq 1$  vernachlässigt.

Tab. 4.

Potentialkonstanten von SiS.	$a_0$	$4,6289(23) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$
	$a_1$	$-2,9976(40)$
	$a_2$	$5,566(70)$
	$a_3$	$-8,06(60)$
	$r_e$	$1,929254(3) \text{ Å}$
	$k_1$	$-13(10)$

Mit dieser Arbeit haben wir gezeigt, welche Information über die Elektronenhülle eines Moleküls aus der vollständigen Analyse der höheren Isotopeneffekte zu erlangen ist. Für eine solche Diskussion muß die Meßgenauigkeit des Rotationsspektrums in der Größenordnung von  $10^{-7}$  liegen. Bei entsprechender Wahl des Frequenzbereichs und bei Ausnutzung geeigneter Modulationsverfahren besonders bei der Beobachtung der weniger häufigen Isotopenkombinationen sollten entsprechende Messungen noch an weiteren Molekülen durchführbar sein. Speziell bei den sehr schweren Molekülen mit zahlreichen Isotopenkombinationen, Beispiel SnTe, kann dies der einzige Weg sein, den molekularen  $g_J$ -Faktor zu ermitteln.

<sup>7</sup> T. TÖRRING, zur Veröffentlichung vorbereitet.

<sup>8</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20a**, 1327 [1965].

<sup>9</sup> A. H. WAPSTRA u. N. B. GROVE, Nuclear Data Tables **9**, 265 [1971].

<sup>10</sup> J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, J. Chem. Phys. **53**, 2736 [1970].

<sup>11</sup> E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 573 [1965].

<sup>12</sup> R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc. London **78**, 1307 [1961].

<sup>13</sup> R. HONERJÄGER u. R. TISCHER, private Mitteilung.