

n kennzeichnet den Elektronenzustand, Y_{lk} sind die Entwicklungskoeffizienten. Der Koeffizient Y_{01} ist die primär aus dem Rotationsspektrum gewonnene Meßgröße, da er den größten Beitrag zur Rotationsenergie des Moleküls bestimmt. Wegen der Kleinheit der Isotopieeffekte höherer Ordnung wird man diese im günstigsten Fall nur an Y_{01} beobachten können. Man erhält für Y_{01} :

$$Y_{01} = \frac{\hbar}{8\pi^2 \mu (r_e^{\text{ad}})^2} \left[1 + \Delta Y_{01}^D + \frac{m_e}{m_p} g_J \right]. \quad (4)$$

m_e , m_p ist die Elektronen- bzw. Protonenmasse; r_e^{ad} stellt den isotopenabhängigen Kernabstand im Minimum des adiabatischen Potentials $W_n(r) + W_n^{\text{ad}}(r)$ dar und unterscheidet sich vom isotopenunabhängigen Kernabstand r_e^{BO} im Minimum des Born-Oppenheimer-Potentials $W_n(r)$ auf folgende Weise:

$$r_e^{\text{ad}} = r_e^{\text{BO}} \cdot [1 + m_e (d_a^{\text{ad}}/M_a + d_b^{\text{ad}}/M_b)]. \quad (5)$$

M_a und M_b bedeuten hierin die beiden Atommassen. Die dimensionslosen, massenunabhängigen Parameter d_a^{ad} , bzw. d_b^{ad} sind mit der Elektronenwellenfunktion des Elektronenzustandes n und dem Impulsoperator der Kernbewegung $\mathbf{P}_{a,b}$ durch folgende Gleichung verknüpft:

$$d_i^{\text{ad}} = -\frac{1}{2m_e f r_e^{\text{BO}}} \left[\frac{d}{dr} \langle n | P_i^2 | n \rangle \right]_{r_e^{\text{BO}}}. \quad (6)$$

Sie beschreiben die adiabatische Korrektur zur Born-Oppenheimer-Näherung für den Kernabstand r_e^{BO} .

$$f = \left[\frac{d^2}{dr^2} W_n(r) \right]_{r_e^{\text{BO}}}$$

ist die Kraftkonstante des Born-Oppenheimer-Potentials an der Stelle r_e^{BO} .

Außerdem ist in Gl. (4) die Dunham-Korrektur ΔY_{01}^D enthalten, die sich innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung als eine Rotations-Schwingungswechselwirkung darstellt und durch die Entwicklungskoeffizienten a_i des Potentials für die Kernbewegung beschrieben wird.

$$\Delta Y_{01}^D = \frac{B_e^2}{2\omega_e^2} [15 + 14 a_1 - 9 a_2 + 15 a_3 - 23 a_1 a_2 + \frac{21}{2} (a_1^2 + a_1^3)]. \quad (7)$$

Der Rotations- g_J -Faktor, der sich aus Zeeman-Effekt-Messungen ergibt, bestimmt die nichtadiabatische Korrektur.

Da d_a^{ad} und d_b^{ad} voneinander unabhängig sind, ist für eine vollständige Bestimmung der adiabatischen

Korrektur Isotopensubstitution in beiden Atommassen M_a bzw. M_b notwendig. Die Massenabhängigkeit der Dunham-Korrektur geht proportional zu μ^{-1} , diejenige des g_J -Faktors kann man mit Hilfe eines Modells zweier rotierender Ladungen, wie es Townes und Schawlow⁷ angegeben haben, herleiten:

$$g_J = \frac{(\mu g_J)_b}{M_a} + \frac{(\mu g_J)_a}{M_b}, \quad (8)$$

wobei

$$(\mu g_J)_a = \mu g_J + 2 c_b m_p M_b / (M_a + M_b),$$

$$(\mu g_J)_b = \mu g_J + 2 c_a m_p M_a / (M_a + M_b). \quad (9)$$

Die formalen Ladungen der beiden Atome c_a , c_b sind durch die Relation

$$|c_a| = |c_b| = \left| \frac{D}{e r_e^{\text{BO}}} \right| (e: \text{Elementarladung}) \quad (10)$$

definiert, das Vorzeichen ergibt sich aus der Richtung des elektrischen Dipolmoments D . Kombiniert man Gl. (4), (5) und (8), so erhält man:

$$\mu Y_{01} = \mu B_e \left[1 - 2 m_e \left(\frac{d_a}{M_a} + \frac{d_b}{M_b} \right) \right] \quad (11)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} d_a &= d_a^{\text{ad}} - \frac{\mu \Delta Y_{01}^D}{2m_e} - \frac{(\mu g_J)_b}{2m_p}, \\ d_b &= d_b^{\text{ad}} - \frac{\mu \Delta Y_{01}^D}{2m_e} - \frac{(\mu g_J)_a}{2m_p}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Zur Bestimmung der drei isotopenunabhängigen Größen d_a , d_b und μB_e in Gl. (11) werden die Meßgrößen Y_{01} der verschiedenen Isotopenkombinationen des Moleküls an Gl. (11) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Aus d_a bzw. d_b lassen sich die Parameter der adiabatischen Korrektur d_a^{ad} bzw. d_b^{ad} bestimmen, falls das elektrische Dipolmoment und der molekulare g_J -Faktor aus Stark-Effekt bzw. Zeeman-Effekt-Messungen bekannt sind und die Dunham-Korrektur berechenbar ist.

II. Messungen

Für die Durchführung der Messungen wurde ein Mikrowellenspektrometer im Frequenzbereich von 65 – 105 GHz verwendet. Zur Modulation des Signals wurde nicht wie üblich der Stark-Effekt benutzt, sondern eine von Törring⁸ entwickelte Methode der Modulation des Sättigungsparameters.

An den 6 häufigsten Isotopenkombinationen des PbS wurden die Rotationsübergänge 9 → 10, 11 → 12, 12 → 13 und 14 → 15 in Schwingungszuständen bis $v = 5$ gemessen.

Molekül	Häufigkeit in %
$^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$	49.7
$^{207}\text{Pb}^{32}\text{S}$	21.5
$^{206}\text{Pb}^{32}\text{S}$	22.4
$^{204}\text{Pb}^{32}\text{S}$	1.4
$^{208}\text{Pb}^{34}\text{S}$	2.2
$^{206}\text{Pb}^{34}\text{S}$	1.0

Tab. 1. Vermessene Isotopenkombinationen des PbS und ihre natürlichen Häufigkeiten.

Tabelle 1 zeigt die verschiedenen Isotope des PbS mit den entsprechenden natürlichen Häufigkeiten, welche im Spektrometer beobachtet wurden.

Die Messungen an PbS wurden bei einer Verdampfungstemperatur von ca. $600 - 650^\circ\text{C}$ vorgenommen, dabei stellten sich Drucke von etwa 10^{-2} Torr ein. Es ergaben sich volle Halbwertsbreiten um $250 - 350$ kHz. Als Absorptionszelle wurde ein zylindrischer Wellenleiter aus Edelstahl mit einer Absorptionslänge von 16 cm und einer Querschnittsfläche von $0,75 \text{ cm}^2$ benutzt. Um die hohe relative Meßgenauigkeit von besser als 10^{-6} in Y_{01} zu er-

Tab. 2. Linienfrequenzen des PbS in verschiedenen Rotationszuständen J und Schwingungszuständen v .

Moleköl	$J \rightarrow$ $J+1$	v	ν (MHz)	$\Delta\nu =$ $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ (kHz)
$^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$	$0 \rightarrow 1$	0	6961.250(20)	13
	$1 \rightarrow 2$	0	13922.460(20)	11
		1	13870.153(20)	9
		2	13817.695(20)	-12
		3	13765.119(20)	-15
		4	13712.400(200)	-20
	$2 \rightarrow 3$	0	20883.607(20)	-5
		1	20805.166(20)	11
		2	20726.508(20)	9
		3	20647.700(100)	62
$^{208}\text{Pb}^{34}\text{S}$	$3 \rightarrow 4$	0	27844.683(20)	-18
		1	27740.083(20)	-8
		2	27635.190(40)	-26
	$4 \rightarrow 5$	0	34805.693(20)	2
		1	34674.940(20)	12
		2	34543.843(40)	10
	$9 \rightarrow 10$	0	69608.311(14)	6
		1	69346.752(16)	-15
		2	69084.562(15)	-3
		3	68821.675(21)	-7
$^{206}\text{Pb}^{32}\text{S}$	$12 \rightarrow 13$	0	68558.105(20)	6
		1	68293.832(34)	34
		2	90487.112(18)	-3
		1	90147.108(17)	7
		2	89806.227(23)	2
		3	89464.451(24)	-11
		4	89121.784(21)	-6
		5	88778.173(20)	-12
	$14 \rightarrow 15$	0	104404.765(19)	2
		1	104012.426(16)	0
		2	103619.092(19)	-1
		3	103224.754(20)	16
		4	102829.332(20)	-2
		5	102432.863(40)	10

Fortsetzung Tab. 2

Moleköl	$J \rightarrow$ $J+1$	v	ν (MHz)	$\Delta\nu =$ $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ (kHz)
$^{207}\text{Pb}^{32}\text{S}$	$1 \rightarrow 2$	0	13931.427(20)	20
		1	13879.063(20)	11
		2	13826.575(20)	11
		3	13773.900(150)	-40
	$2 \rightarrow 3$	0	20897.051(20)	2
		1	20818.526(20)	10
		2	20739.800(100)	17
	$3 \rightarrow 4$	0	27862.589(20)	-28
	$4 \rightarrow 5$	0	34828.108(20)	22
	$9 \rightarrow 10$	0	69653.086(16)	-4
$^{206}\text{Pb}^{32}\text{S}$		1	69391.300(19)	1
		2	69128.839(19)	-4
		3	68865.704(28)	-1
		4	68601.872(35)	6
	$12 \rightarrow 13$	0	90545.335(21)	4
		1	90204.981(18)	-7
		2	89863.788(23)	7
		3	89521.683(21)	-4
	$1 \rightarrow 2$	0	13940.465(20)	5
		1	13888.058(20)	5
$^{204}\text{Pb}^{32}\text{S}$		2	13835.507(20)	-7
		3	13782.860(20)	22
	$2 \rightarrow 3$	0	20910.644(20)	16
		1	20832.000(20)	-18
	$9 \rightarrow 10$	0	69698.348(14)	-1
		1	69436.311(20)	9
		2	69173.585(20)	-5
	$12 \rightarrow 13$	0	90604.154(18)	-9
		1	90263.495(24)	7
		2	89921.948(15)	1
$^{204}\text{Pb}^{34}\text{S}$	$9 \rightarrow 10$	0	69790.120(23)	-11
	$12 \rightarrow 13$	0	90723.481(26)	11
	$9 \rightarrow 10$	0	66066.926(16)	0
$^{208}\text{Pb}^{34}\text{S}$		1	65825.127(22)	1
	$13 \rightarrow 14$	0	92488.728(28)	-1
$^{206}\text{Pb}^{34}\text{S}$	$11 \rightarrow 12$	0	79386.410(26)	0

reichen — dies ist absolute Voraussetzung zum Studium der höheren Isotopieeffekte — wurden u. a. die benutzten Reflexklystrons mit einem Normalfrequenzgenerator phasensynchronisiert, der eine Kurzzeitgenauigkeit von 10^{-9} aufweist.

Tabelle 2 enthält die gemessenen Frequenzen mit ihren Meßfehlern, die als Gewichtsfaktoren in die Ausgleichsrechnung eingehen, und die Abweichungen $\Delta\nu$ zu den aus der Anpaßrechnung berechneten Frequenzen in kHz. Dabei wurden die Ergebnisse aus früheren Messungen an niederen Rotationsübergängen¹³ einbezogen. Die Linien wurden mehrfach eingemessen; Tab. 2 enthält bereits die gemittelten Werte. Die Streuung der Meßwerte liegt bis auf wenige Ausnahmen im Fehlerintervall der Einzelmessung.

III. Auswertung der gemessenen Spektren

Das Rotationsspektrum wurde mit den Auswahlregeln $\Delta J = +1$ und $\Delta \nu = 0$ nach Gl. (3) ausgewertet. Da im Fall des $^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$ ausreichend viele Meßwerte mit hochangeregten Schwingungszuständen und Rotationsübergängen bis $J = 14 \rightarrow 15$ zur Verfügung stehen, wurde eine Anpassung an insgesamt 6 Dunham-Koeffizienten unternommen. Der mittlere Fehler der Anpaßrechnung nimmt bei Erhöhung der Zahl der Anpaßparameter von 4 auf 6 drastisch ab, weswegen die ermittelten Konstanten als signifikant angesehen werden können. Dies spiegelt sich auch in den einfachen Standardabweichungen der Konstanten Y_{31} und Y_{12} wider. In Tab. 3 sind die 6 ermittelten

Tab. 3. Molekülkonstanten des $^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$ (a die Fehler in Klammern sind die einfachen Standardabweichungen).

Y_{01} (MHz)	3487.14630 (36) a
Y_{11} (MHz)	-13.04377 (39)
Y_{21} (kHz)	-15.93 (17)
Y_{02} (kHz)	-1.02393 (93)
Y_{31} (Hz)	-148.6 (200)
Y_{12} (Hz)	-3.97 (39)

Dunham-Koeffizienten des $^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$ mit ihren statistischen Fehlern aufgeführt. Die geforderte relative Genauigkeit $\Delta Y_{01}/Y_{01} = 10^{-6}$ wurde mit 10^{-7} noch unterschritten. Eine Abschätzung der Frequenzverschiebung durch den weiteren Koeffizienten Y_{03} ergab, daß dieser innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit keinen Einfluß hat. Für die übrigen Isotopenkombinationen, bei denen aus Intensitätsgründen weniger Schwingungszustände meßbar waren, wurden die Dunham-Koeffizienten Y_{11} , Y_{21} , Y_{02} , Y_{31} und Y_{12} über die Massenrelationen der Gl. (2) unter Zuhilfenahme der Massentabellen von Wapstra und Gove¹⁰ aus den entsprechenden Koeffizienten des Moleküls $^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$ berechnet. Bei diesen Koeffizienten liegen höhere Isotopeneffekte, die die Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung beschreiben, sicher innerhalb der Meßgenauigkeit.

Tab. 4. Dunham-Koeffizienten Y_{01} für die verschiedenen Isotopenkombinationen des PbS.

Molekül	Y_{01} (MHz)
$^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$	3487.14630 (36)
$^{207}\text{Pb}^{32}\text{S}$	3489.39211 (35)
$^{206}\text{Pb}^{32}\text{S}$	3491.66173 (36)
$^{204}\text{Pb}^{32}\text{S}$	3496.26433 (44)
$^{208}\text{Pb}^{34}\text{S}$	3309.56477 (37)
$^{206}\text{Pb}^{34}\text{S}$	3314.07997 (55)

Die so erhaltenen Koeffizienten Y_{01} für die verschiedenen Isotope, bei denen wir eine Abhängigkeit von beiden Atommassen gemäß Gl. (11) erwarten, sind in Tab. 4 enthalten.

IV. Analyse der Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung

Trägt man in einer grafischen Darstellung die Konstanten Y_{01} der verschiedenen Isotopenkombinationen multipliziert mit der reduzierten Masse über μ^{-1} auf, so sollte sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung eine Konstante ergeben. Wie aus Abb. 1 jedoch ersichtlich ist, liegt eine signifikante

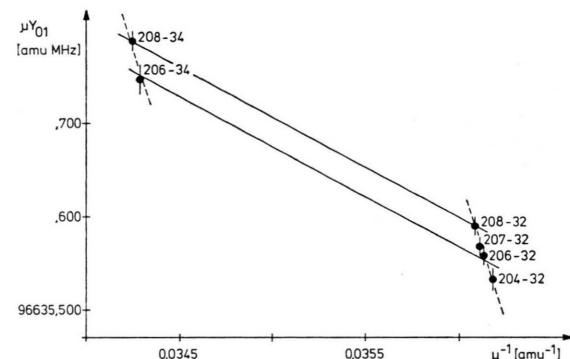


Abb. 1. Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung am PbS (Y_{01} : Rotationskonstante, μ : reduzierte Masse).

Abweichung von der Born-Oppenheimer-Näherung vor. Die 2 Geradenscharen mit stark unterschiedlicher Steigung entstehen durch Konstanthalten der Masse des Blei-Isotops 208 und 206 bzw. des Schwefelisotops 32 und 34. Eine solche Darstellung in Form zweier paralleler Geradenscharen erwartet man nach Gleichung (11). Deswegen ist es sinnvoll eine gewichtete Ausgleichsrechnung durchzuführen, die die berechneten Y_{01} -Werte der verschiedenen Isotopenkombinationen an Gl. (11) anpaßt (siehe Tabelle 5). Sie liefert die drei massenunabhängigen Größen d_S , d_{Pb} und μB_e . Der dabei benutzte Wert für m_e wurde aus den Tabellen von Cohen und Dumond¹¹ entnommen.

Tab. 5. Konstanten des PbS.

$d_S = 1.009 (30)$
$d_{\text{Pb}} = 6.03 (77)$
$\mu \Delta Y_{01}^{\text{P}}/2 m_e = 0.0046 (130)$
$(\mu g_J)_S/2 m_p = -0.5974 (86)$
$(\mu g_J)_{\text{Pb}}/2 m_p = -0.9274 (16)$
$d_S^{\text{ad}} = 0.086 (33)$
$d_{\text{Pb}}^{\text{ad}} = 5.43 (77)$
$d_{\text{Pb}}^{\text{ad}} - d_S^{\text{ad}} = 5.35 (80)$

Zur Berechnung der beiden Konstanten der adiabatischen Korrektur d_S^{ad} bzw. $d_{\text{Pb}}^{\text{ad}}$ ist außer d_S und d_{Pb} die Kenntnis der Dunham-Korrektur und der nichtadiabatischen Korrektur nach Gl. (12) erforderlich. Die erste ergibt sich unmittelbar aus den 6 Dunham-Koeffizienten des $^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$ nach Formel (7). Zur Bestimmung der nichtadiabatischen Korrektur wurde ein noch nicht veröffentlichter Wert des g_J -Faktors von Honerjäger und Tischer¹² benutzt; das Vorzeichen und der Betrag des elektrischen Dipolmoments D sind seit längerem aus Stark-Effekt-Messungen⁹ bekannt. Ohne Kenntnis des g_J -Faktors ist es lediglich möglich, die Differenz $d_a^{\text{ad}} - d_b^{\text{ad}}$ zu bestimmen, da das elektrische Dipol-

moment bei fast allen IV/VI-Verbindungen⁹ vermessen wurde.

Für die adiabatische Korrektur wird ein großer Unterschied zwischen den Werten von Blei und Schwefel beobachtet, wie er bisher noch bei keinem anderen Molekül bekannt ist. Um zu einer Deutung dieses Effektes zu gelangen, werden weitere Messungen in dieser Molekülklasse vorgenommen, über die an anderer Stelle berichtet werden wird.

Wir danken Herrn Dipl.-Phys. H. Arnst für die Hilfe beim Aufbau des Spektrometers. — Herrn Prof. Dr. Honerjäger und Herrn Dr. R. Tischer sind wir für die Überlassung des g_J -Wertes des PbS vor einer Veröffentlichung zu Dank verpflichtet.

¹ M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 457 [1927].

² J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].

³ R. M. Herman u. A. Ashgarian, J. Mol. Spectr. **19**, 305 [1966].

⁴ J. K. G. Watson, J. Mol. Spectr. **45**, 99 [1973].

⁵ A. M. Ross, R. S. Eng u. H. Kildal, Optics Comm. Vol. **12**, 433 [1974].

⁶ R. T. Pack u. J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. **49**, 4009 [1968].

⁷ C. H. Townes u. A. L. Schawlow, Microw. Spectr., McGraw-Hill Book Co., New York 1955.

⁸ T. Töring, J. Mol. Spectr. **48**, 148 [1973].

⁹ J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Töring, J. Chem. Phys. **53**, 2736 [1970].

¹⁰ A. H. Wapstra u. N. B. Gove, Nuclear Data Tables **9**, 265 [1971].

¹¹ E. R. Cohen u. J. W. Dumond, Rev. Mod. Phys. **37**, 573 [1965].

¹² R. Honerjäger u. R. Tischer, private Mitteilung; $g_J = -0.06422(6)$ für $^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$.

¹³ J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann, R. Tischer u. T. Töring, Z. Naturforsch. **24a**, 1222 [1969].