

# Adiabatische Korrektur der Born-Oppenheimer-Näherung beim GeS und GeSe

W. U. Stieda, E. Tiemann, T. Törring und J. Hoeft

(Z. Naturforsch. **31 a**, 374–380 [1976]; eingegangen am 10. Februar 1976)

## *Adiabatic Correction of the Born-Oppenheimer Approximation for GeS and GeSe*

The rotational spectra of GeS and GeSe were measured in the frequency range of 66 GHz to 110 GHz with high precision. The breakdown of the Born-Oppenheimer approximation was observed for the rotational constant  $Y_{01}$ . With the known molecular  $g_J$ -factor and the electric dipole moment the adiabatic part of the Born-Oppenheimer correction can be extracted from the primary observation on  $Y_{01}$ . The adiabatic correction is very similar in both molecules but differs from the results in the earlier measurements on PbS.

### I. Einleitung

In einer kürzlich publizierten Arbeit<sup>1</sup> wurde über experimentell bestimmte Abweichungen von der Born-Oppenheimer-Näherung am Beispiel der PbS berichtet. Dazu wurde das reine Rotationsspektrum der zweiatomigen Moleküle gemessen, aus dem man die Dunham-Koeffizienten  $Y_{lk}$  [vgl. Dunham-Formel (1)] ermittelte. Zum Studium dieser Korrekturen der Born-Oppenheimer-Näherung, die als adiabatische und nichtadiabatische Korrektur bezeichnet werden, ist eine relative Meßgenauigkeit in der Rotationskonstanten  $Y_{01}$  von mindestens  $10^{-6}$  erforderlich. Da  $Y_{01}$  im wesentlichen durch das Trägheitsmoment des Moleküls gegeben ist, bestimmt die Konstante  $Y_{01}$  die Energielage der Spektren und ist dadurch am genauesten meßbar.

Um die adiabatische Korrektur allein zu erhalten, ist eine Bestimmung der Dunham-Korrektur und der nichtadiabatischen Korrektur mit anderen Methoden notwendig.

Zur Berechnung der nichtadiabatischen Korrektur ist die Kenntnis des molekularen  $g_J$ -Faktors aus Zeeman-Effekt-Messungen und des elektrischen Dipolmoments aus Stark-Effekt-Messungen erforderlich. Da die adiabatische Korrektur in Zusammenhang mit der Impulsübertragung der Kernbewegung auf die Elektronenhülle steht, kann man hoffen, Aufschlüsse über die Elektronenverteilung in einem zweiatomigen Molekül und damit über den Charakter der chemischen Bindung zu gewinnen.

Zur Fortsetzung der systematischen Untersuchungen der adiabatischen Korrektur der Born-Oppenheimer-Näherung innerhalb der isoelektronischen

Gruppe der IV/VI-Verbindungen wurden die Rotationsspektren der Moleküle GeS und GeSe mit ihrer Schwingungsfreinstruktur gemessen. Im Frequenzbereich um 100 GHz waren Messungen einzelner Rotationslinien bei typischen Linienbreiten von einigen 100 kHz mit einem relativen Fehler  $<10^{-6}$  möglich. Daraus liefert die Anpassung der gemessenen Spektren beim GeS und GeSe an 6 Molekülparameter für die Rotationskonstante  $Y_{01}$  einen Relativfehler von  $10^{-7}$  und besser, so daß die Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung beobachtbar sein sollte. Bei den IV/VI-Verbindungen gelang dieses bisher nur beim leichtesten Molekül der Gruppe, dem CO<sup>2</sup>, und beim PbS<sup>1</sup>.

### II. Experimentelles

Die Messungen am GeS und GeSe wurden mit einem Mikrowellenspektrometer auf der Basis der von Törring<sup>3</sup> entwickelten Sättigungsmodulationstechnik ausgeführt. Eine wichtige Voraussetzung für die geforderte hohe Meßgenauigkeit ist die Phasensynchronisation der Mikrowellen-Strahlungsquellen mit einem kurzzeitig auf  $10^{-9}$  genauen Normalfrequenzgenerator.

Da GeS und GeSe bei Zimmertemperatur in fester Form vorliegen und keinen ausreichenden Dampfdruck für die Absorption besitzen, wurden die reinen Rotationsspektren mit ihrer Schwingungsfreinstruktur bei einer Verdampfungstemperatur von etwa 400–450 °C aufgenommen. Drucke von ca.  $10^{-2}$  Torr erwiesen sich als günstig, weil einerseits bei zu niedrigen Drucken die Absorption und damit die Empfindlichkeit des Spektrometers verringert werden und andererseits bei zu hohen Drucken das Auflösungsvermögen infolge von Linienverbreiterung gemindert wird. Bei diesen Bedingungen für Druck und Temperatur betrugen die vollen Halbwertsbreiten  $\Delta\nu$  der Rotationslinien 200–300 kHz. Das bedeutet gegenüber den genauesten älteren Messun-

Sonderdruckanforderungen an Dipl. Phys. W. U. Stieda, Institut für Molekülphysik der Freien Universität Berlin, Boltzmannstraße 20, D-1000 Berlin 33.



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 digitalized 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.

gen<sup>4, 5, 10</sup> an diesen beiden Molekülen eine Steigerung des Auflösungsvermögens  $\Delta\nu/\nu$  um den Faktor 8–10. Als Absorptionszelle diente ein zylindrischer Wellenleiter aus Edelstahl mit einer Absorptionslänge von 16 cm und einer Querschnittsfläche von 0,75 cm<sup>2</sup>. Die Substanz, die sich in einem auf die Zelle aufgeschobenen Edelstahlrohr befindet, dampft durch einen Schlitz in das Innere der Absorptionszelle.

### III. Spektren

#### GeS

In Tab. 1 sind die gemessenen Frequenzen der Rotationsübergänge des GeS mit ihren geschätzten Meßfehlern, die als Gewichtungsfaktoren in die Ausgleichsrechnung eingehen, und die Abweichungen  $\Delta\nu$  der beobachteten zur berechneten Frequenz aufgeführt. An den Isotopenkombinationen mit natürlicher Häufigkeit größer als 7,3% (<sup>74</sup>Ge<sup>32</sup>S, <sup>70</sup>Ge<sup>32</sup>S,

Tab. 1. Linienfrequenzen des GeS in verschiedenen Rotationsüberlängen und Schwingungszuständen ( $a$  aus Ref.<sup>10</sup>).

Molekel	$J \rightarrow J+1$	$\nu$	$\nu$ (MHz)	$\Delta\nu = \nu_{\text{beob}} - \nu_{\text{ber}}$ (kHz)
<sup>74</sup> Ge <sup>32</sup> S	$0 \rightarrow 1$	0	11163,743 (15)	+ 9
		1	11118,815 (15)	+ 2
		2	11073,890 (15)	+ 5
	$1 \rightarrow 2$	3	11028,965 (15)	+15
		0	22327,412 (15)	+ 1
		1	22237,559 (15)	-10
	$2 \rightarrow 3$	2	22147,717 (15)	+ 4
		3	22057,843 (20)	+ 0
		0	33490,982 (15)	+ 8
	$5 \rightarrow 6$	1	33356,204 (20)	- 7
		0	66980,413 (11)	- 3
		1	66710,880 (13)	- 8
	$6 \rightarrow 7$	2	66441,322 (14)	+ 2
		4	65902,046 (16)	+ 9
		5	65632,308 (21)	- 2
		0	78142,955 (13)	- 3
		1	77828,509 (16)	+ 1
	$7 \rightarrow 8$	2	77514,014 (17)	+ 4
		3	77199,461 (17)	+ 3
		4	76884,842 (20)	- 2
		0	89305,106 (12)	+ 4
		1	88945,721 (12)	- 9
	$8 \rightarrow 9$	2	88586,305 (10)	+ 3
		3	88226,811 (12)	- 2
		4	87867,232 (33)	-21
		0	100466,793 (13)	- 1
		1	100062,498 (13)	+ 1
	$9 \rightarrow 10$	2	99658,141 (13)	+ 2
		3	99253,715 (17)	+ 3
		1	111178,754 (27)	+ 2
		2	110729,497 (35)	+ 6
		3	110280,104 (40)	+ 6

Tab. 1 (Fortsetzung)

Molekel	$J \rightarrow J+1$	$\nu$	$\nu$ (MHz)	$\Delta\nu = \nu_{\text{beob}} - \nu_{\text{ber}}$ (kHz)	
$^{70}\text{Ge}^{32}\text{S}$	$0 \rightarrow 1$	0	11356,200 (15)	+ 2	
		1	11310,130 (15)	+20	
		2	11264,028 (15)	+14	
	$1 \rightarrow 2$	0	22712,335 (15)	- 3	
		1	22620,166 (15)	+ 5	
		2	22527,978 (15)	+ 9	
	$2 \rightarrow 3$	4	22343,525 (25)	-10	
		0	34068,368 (20)	+ 7	
		0	68135,146 (15)	+10	
	$5 \rightarrow 6$	1	67858,596 (22)	- 4	
		2	67582,012 (13)	-10	
		0	79490,115 (24)	+14	
	$6 \rightarrow 7$	1	79167,480 (24)	+ 5	
		2	78844,792 (22)	- 8	
		3	78522,074 (26)	+ 6	
	$7 \rightarrow 8$	0	90844,651 (12)	- 4	
		1	90475,934 (17)	- 4	
		2	90107,165 (16)	- 0	
$^{72}\text{Ge}^{32}\text{S}$	$0 \rightarrow 1$	0	11257,343 (15)	+19	
		1	11211,853 (15)	+17	
		2	11166,350 (15)	+ 8	
	$1 \rightarrow 2$	0	22514,583 (15)	- 7	
		1	22423,630 (15)	+15	
		2	22332,619 (15)	- 7	
		3	22241,628 (20)	+ 7	
	$2 \rightarrow 3$	4	22150,600 (30)	+ 2	
		1	33635,300 (30)	+22	
		5 $\rightarrow$ 6	0	67541,920 (10)	- 3
	$6 \rightarrow 7$	1	67268,991 (15)	- 4	
		3	66722,993 (16)	-16	
		0	78798,030 (27)	- 5	
	$7 \rightarrow 8$	1	78479,620 (27)	+ 2	
		2	78161,152 (25)	- 0	
		3	77842,626 (28)	- 6	
	$8 \rightarrow 9$	0	90053,747 (16)	+ 5	
		1	89689,841 (17)	+ 5	
3		88961,858 (21)	+ 9		
$^{76}\text{Ge}^{32}\text{S}$	$0 \rightarrow 1$	0	11075,030 (15)	+ 7	
		1	11030,638 (20)	+ 1	
		2	10986,258 (20)	+14	
	$1 \rightarrow 2$	0	22149,997 (15)	+ 7	
		1	22061,210 (15)	- 8	
		2	21972,430 (20)	- 3	
	$2 \rightarrow 3$	0	33224,859 (30)	+13	
		5 $\rightarrow$ 6	0	66448,174 (11)	- 9
		0	77522,033 (27)	- 1	
	$6 \rightarrow 7$	1	77211,316 (26)	-12	
		2	76900,577 (28)	+ 1	
		0	88595,493 (15)	+ 0	
	$7 \rightarrow 8$	1	88240,407 (17)	+ 8	
		0	99668,512 (14)	+ 7	
$^{72}\text{Ge}^{34}\text{S}$	$5 \rightarrow 6$	0	64797,600 ( 9)	- 1	
		1	64541,158 (14)	+ 3	
$^{74}\text{Ge}^{34}\text{S}$	$5 \rightarrow 6$	0	64236,056 (11)	- 3	
		1	63982,947 (14)	+ 4	
$^{70}\text{Ge}^{34}\text{S}$	$5 \rightarrow 6$	0	65390,855 (15)	- 0	
		1	65130,875 (17)	- 0	

$^{72}\text{Ge}^{32}\text{S}$  und  $^{76}\text{Ge}^{32}\text{S}$ ) des GeS wurden die Rotationsübergänge  $J=5\rightarrow 6$ ,  $J=6\rightarrow 7$ ,  $J=7\rightarrow 8$ ,  $J=8\rightarrow 9$  und  $J=9\rightarrow 10$  in Schwingungszuständen bis  $v=5$  gemessen. Die Ergebnisse der früheren Arbeiten <sup>4, 10</sup> an den niederen Rotationsübergängen  $J=0\rightarrow 1$ ,  $J=1\rightarrow 2$  und  $J=2\rightarrow 3$  sind in die Ausgleichsrechnung einbezogen worden. Die bisher noch nicht gemessenen schwachen Isotopenkombinationen  $^{70}\text{Ge}^{34}\text{S}$  (0,9%),  $^{72}\text{Ge}^{34}\text{S}$  (1,1%) und  $^{74}\text{Ge}^{34}\text{S}$  (1,6%) konnten in der vorliegenden Arbeit nur in den Schwingungszuständen  $v=0$  und  $v=1$  beobachtet werden. Da für eine vollständige Analyse der Korrekturen zur Born-Oppenheimer-Näherung jedoch Isotopensubstitution in beiden Atomen erforderlich ist, war besondere Sorgfalt auf die Messung der schwachen Isotopenkombinationen des Schwefel-Isotops der Masse 34 gelegt worden.

Fast alle Rotationslinien wurden mehrfach eingemessen; Tab. 1 enthält bereits die gemittelten Werte der Einzelmessungen. Nur wenige Abweichungen  $\Delta\nu$  der berechneten zur gemessenen Übergangsfrequenz fallen aus dem Fehlerintervall der Einzelmessung heraus, das mit 1/10 der vollen Halbwertsbreite der Linie angegeben wird.

Da beim GeS genügend genaue Meßwerte in mehreren Schwingungszuständen und Rotationsübergängen vorliegen, ist eine Anpassung der Linienfrequenzen mit insgesamt 6 Dunham-Koeffizienten an die Dunham-Formel:

$$E_{Jv} = h \sum_{l,k} Y_{lk} (v + \frac{1}{2})^l [J(J+1)]^k \quad (1)$$

unter Berücksichtigung der Auswahlregeln  $\Delta J = +1$  und  $\Delta v = 0$  sinnvoll. Die ermittelten 6 Dunham-Koeffizienten ( $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$ ,  $Y_{21}$ ,  $Y_{31}$ ,  $Y_{02}$ ,  $Y_{12}$ ) können als signifikant angesehen werden, da ihre Beträge noch außerhalb der dreifachen Standardabweichungen liegen, wie sie die Ausgleichsrechnung erzeugt. Die Hinzunahme weiterer  $Y_{lk}$  bringt keine Verbesserung des Gesamtfits. Der Dunham-Koeffizient  $Y_{03}$  hat nach einer Abschätzung trotz der Beobachtung relativ hoher Rotationsübergänge innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Anpaßrechnung.

Die Konstanten  $Y_{11}$ ,  $Y_{21}$ ,  $Y_{02}$ ,  $Y_{31}$  und  $Y_{12}$  für alle Isotopenkombinationen lassen sich aus den entsprechenden Konstanten der Hauptisotopenkombination  $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$  nach den im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung gültigen Massenrelationen berechnen. Dabei wurden die Massentabellen von Wapstra und Gove <sup>6</sup> benutzt. An diesen Koeffizien-

ten sind höhere Isotopieeffekte durch Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung bei unserer Meßgenauigkeit sicher nicht beobachtbar. Nur für die Rotationskonstante  $Y_{01}$  wird in die Anpaßrechnung keine Massenrelation zwischen den einzelnen Isotopenkombinationen eingegeben, so daß  $Y_{01}$  für jede Isotopenkombination unabhängig bestimmt wird. Der Fit variiert damit im Fall des GeS 12 unabhängige Parameter – 7 Werte von  $Y_{01}$  der verschiedenen Isotopenkombinationen und 5 Werte für höhere Parameter  $Y_{lk}$  der Hauptisotopenkombination.

Das Ergebnis der Anpaßrechnung ist in Tab. 2 aufgeführt. Als Fehler wird jeweils die einfache Standardabweichung angegeben.

Tab. 2. Anpaßparameter des GeS.

Molekül	$Y_{01}$ (MHz)
$^{76}\text{Ge}^{32}\text{S}$	5548,61157 (39)
$^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$	5593,10069 (38)
$^{72}\text{Ge}^{32}\text{S}$	5640,03745 (38)
$^{70}\text{Ge}^{32}\text{S}$	5689,62521 (39)
$^{74}\text{Ge}^{34}\text{S}$	5363,70684 (41)
$^{72}\text{Ge}^{34}\text{S}$	5410,64353 (38)
$^{70}\text{Ge}^{34}\text{S}$	5460,23152 (48)
$^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$	
$Y_{11}$ [MHz]	–22,45753 (44)
$Y_{21}$ [kHz]	–1,31 (19)
$Y_{02}$ [kHz]	–2,3632 (26)
$Y_{31}$ [Hz]	–85 (24)
$Y_{12}$ [Hz]	–3,0 (11)

## GeSe

Die gemessenen Übergangsfrequenzen des GeSe enthält Tabelle 3. Die Rotationsübergänge  $J=10\rightarrow 11$ ,  $J=11\rightarrow 12$ ,  $J=14\rightarrow 15$ ,  $J=15\rightarrow 16$  und  $J=16\rightarrow 17$  sind in Schwingungszuständen bis maximal  $v=5$  an insgesamt 12 Isotopenkombinationen des GeSe vermessen worden. Bei der Hauptisotopenkombination  $^{74}\text{Ge}^{80}\text{Se}$  sind frühere Arbeiten <sup>5</sup> an den Rotationsübergängen  $J=1\rightarrow 2$ ,  $J=2\rightarrow 3$ ,  $J=3\rightarrow 4$  und  $J=4\rightarrow 5$  bei der Anpaßrechnung berücksichtigt worden, sie haben jedoch wegen ihres geringeren Gewichts im Fit kaum einen Einfluß. Aus diesem Grunde wurden auch die älteren Meßwerte für die übrigen Isotopenkombinationen nicht in die Anpaßrechnung einbezogen.

Bei der Anpassung des Spektrums an die Parameter  $Y_{lk}$  sind gemittelte Werte aus Mehrfachmessungen der Rotationslinien berücksichtigt worden. Eine analoge Auswertung wie beim GeS liefert die

Tab. 3. Linienfrequenzen des GeSe in verschiedenen Rotationsübergängen und Schwingungszuständen (*b* aus Ref. 5).

Molekel	$J \rightarrow J+1$	$v$	$\nu$ (MHz)	$\Delta\nu = \nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ (kHz)
<sup>74</sup> Ge <sup>80</sup> Se	1 → 2	0	11535,520 (30)	+10
		1	11500,830 (30)	-11
		2	11466,160 (60)	-2
		3	11431,460 (60)	-13
	2 → 3	0	17303,250 (30)	+24
	3 → 4	0	23070,880 (30)	-14
		1	23001,560 (30)	+5
		2	22932,180 (60)	-17
		3	22862,840 (60)	+21
	4 → 5	1	28751,810 (60)	-14
	11 → 12	0	69208,612 (14)	-2
		1	69000,587 (17)	-7
		2	68792,509 (14)	-8
		3	68584,372 (16)	-7
		4	68376,178 (16)	+4
		5	68167,898 (23)	+1
	14 → 15	0	86507,550 (11)	-2
		1	86247,517 (15)	-6
	15 → 16	0	92273,409 (11)	-1
		1	91996,050 (14)	+6
		2	91718,609 (11)	-6
		3	91441,081 (16)	-0
		4	91163,462 (25)	-9
	16 → 17	0	98039,014 (12)	-3
		1	97744,309 (14)	-1
		2	97449,529 (16)	+1
		3	97154,666 (17)	+6
<sup>70</sup> Ge <sup>78</sup> Se	10 → 11	0	66927,808 (17)	-12
	14 → 15	0	91260,616 (9)	+4
		1	90978,826 (25)	-12
<sup>76</sup> Ge <sup>80</sup> Se	11 → 12	0	68262,177 (11)	-4
		1	68058,426 (17)	+10
	15 → 16	0	91011,621 (15)	-5
		1	90739,939 (14)	+3
		2	90468,189 (32)	+16
<sup>70</sup> Ge <sup>80</sup> Se	11 → 12	0	71261,945 (12)	+3
		1	71044,586 (12)	-0
		2	70827,178 (13)	+7
	14 → 15	0	89074,017 (11)	+1
		1	88802,313 (13)	-6
		2	88530,542 (14)	-4
<sup>74</sup> Ge <sup>82</sup> Se	11 → 12	0	68397,276 (17)	-1
		1	68192,897 (18)	-11
	15 → 16	0	91191,733 (15)	-3
		1	90919,252 (18)	+13
<sup>70</sup> Ge <sup>78</sup> Se	11 → 12	0	72114,462 (11)	-1
		1	71893,198 (11)	+7
	14 → 15	0	90139,582 (11)	-3
		1	89862,991 (14)	-2
<sup>74</sup> Ge <sup>76</sup> Se	14 → 15	0	88694,233 (12)	+0
<sup>72</sup> Ge <sup>80</sup> Se	11 → 12	0	70207,092 (7)	+3
		1	69994,545 (12)	-2
	14 → 15	0	87755,546 (14)	-5
		0	93604,568 (11)	-2
	15 → 16	1	93321,175 (11)	-0
		2	93037,704 (11)	+1

Tab. 3 (Fortsetzung)

Molekel	$J \rightarrow J+1$	$v$	$\nu$ (MHz)	$\Delta\nu = \nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ (kHz)
<sup>70</sup> Ge <sup>82</sup> Se	11 → 12	0	70450,644 (13)	+2
		1	70237,001 (18)	+10
	14 → 15	0	88059,963 (12)	-5
		1	87792,902 (18)	-0
<sup>74</sup> Ge <sup>78</sup> Se	11 → 12	0	70061,166 (14)	+0
		1	69849,293 (14)	+6
		2	69637,350 (13)	+2
	15 → 16	0	93410,032 (16)	+7
		2	92844,912 (16)	-15
<sup>76</sup> Ge <sup>78</sup> Se	11 → 12	0	69114,754 (16)	-2
		1	68907,163 (18)	+6
	15 → 16	0	92148,270 (18)	-4
<sup>72</sup> Ge <sup>82</sup> Se	11 → 12	0	69395,774 (13)	+5
		1	69186,898 (14)	-6
	15 → 16	0	92522,933 (17)	+11
		1	92244,419 (19)	-11

Dunham-Koeffizienten des <sup>74</sup>Ge<sup>80</sup>Se und die  $Y_{01}$ -Koeffizienten der verschiedenen Isotopenkombinationen des GeSe (siehe Tabelle 4).

Tab. 4. Anpaßparameter des GeSe.

Molekül	$Y_{01}$ (MHz)
<sup>76</sup> Ge <sup>80</sup> Se	2848,68721 (17)
<sup>76</sup> Ge <sup>78</sup> Se	2884,29559 (19)
<sup>74</sup> Ge <sup>82</sup> Se	2854,32957 (18)
<sup>74</sup> Ge <sup>80</sup> Se	2888,21578 (17)
<sup>74</sup> Ge <sup>78</sup> Se	2923,82384 (18)
<sup>74</sup> Ge <sup>76</sup> Se	2961,28589 (21)
<sup>72</sup> Ge <sup>82</sup> Se	2896,03252 (18)
<sup>72</sup> Ge <sup>80</sup> Se	2929,91861 (16)
<sup>70</sup> Ge <sup>82</sup> Se	2940,09107 (17)
<sup>70</sup> Ge <sup>80</sup> Se	2973,97697 (17)
<sup>70</sup> Ge <sup>78</sup> Se	3009,58511 (17)
<sup>70</sup> Ge <sup>76</sup> Se	3047,04708 (19)
<sup>74</sup> Ge <sup>80</sup> Se	
$Y_{11}$ [MHz]	-8,66519 (18)
$Y_{21}$ [kHz]	-1,028 (91)
$Y_{02}$ [kHz]	-0,66166 (34)
$Y_{31}$ [Hz]	-34 (12)
$Y_{12}$ [Hz]	-0,57 (20)

#### IV. Adiabatische Korrektur

Trägt man in einem Diagramm die Koeffizienten  $Y_{01}$  der verschiedenen Isotopenkombinationen multipliziert mit der reduzierten Masse  $\mu$  als Funktion von  $\mu^{-1}$  auf, so sollte sich innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung bis auf die sehr kleine Dunham-Korrektur eine Konstante ergeben. Abbildung 1 zeigt jedoch 2 parallele Geradenscharen etwas unter-



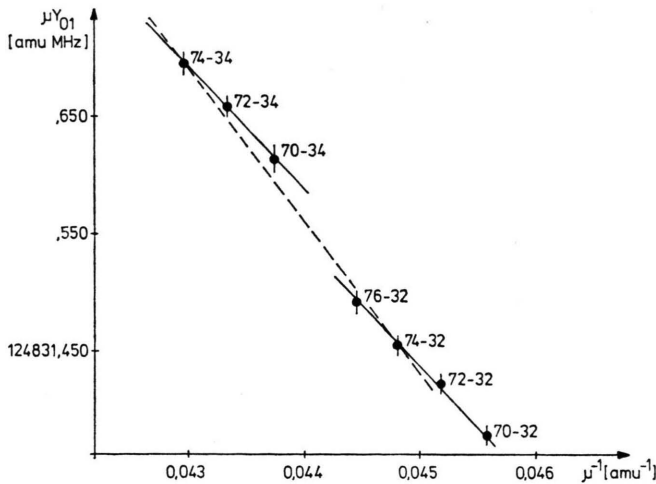


Abb. 1.  
Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung am GeS.

schiedlicher Steigung, die durch Konstanthalten der Masse der Germanium-Isotope 70, 72 und 74 (gestrichelte Gerade, Beispiel  $^{74}\text{Ge}$ ) bzw. Schwefel-Isotope 32 und 34 (durchgezogene Gerade) entstehen.

Die Deutung dieses Effektes als Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung und die Abhängigkeit der nötigen Korrektur von den reziproken Massen  $M_A$  bzw.  $M_B$  der beiden Atome im Molekül wird von Watson<sup>7</sup> angegeben:

$$(\mu Y_{01})_i = \mu B_e \left[ 1 - 2 m_e \left( \frac{d_A}{(M_A)_i} + \frac{d_B}{(M_B)_i} \right) \right]. \quad (2)$$

Der Index  $i$  bezieht sich auf die  $i$ -te Isotopenkombination des GeS.  $B_e$  ist die Rotationskonstante der Born-Oppenheimer-Näherung. Die Korrekturparameter  $d_A$  bzw.  $d_B$  spalten in einen nichtadiabatischen Anteil, der das Beimischen angeregter Elektronenzustände beinhaltet und durch den  $g_J$ -Faktor des Moleküls beschrieben wird, und einen adiabatischen Anteil  $d_A^{\text{ad}}$  bzw.  $d_B^{\text{ad}}$  auf.

Außerdem enthält  $d_A$  bzw.  $d_B$  noch die Dunham-Korrektur  $\Delta Y_{01}$ , die sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung ergibt.

$$d_{A,B} = d_{A,B}^{\text{ad}} - \mu \Delta Y_{01}^D / 2 m_e - (\mu g_J)_{B,A} / 2 m_p \quad (3)$$

mit dem isotonenabhängigen „ $g_J$ -Faktor“:

$$(\mu g_J)_{B,A} = \mu g_J + 2 C_{A,B} m_p M_{A,B} / (M_A + M_B) \quad (4)$$

und den formalen Ladungen:

$$|C_A| = |C_B| = |D / e r_e^{\text{BO}}|.$$

$m_p$ ,  $m_e$  bedeuten die Protonen- bzw. Elektronenmasse,  $e$  die Elementarladung,  $r_e^{\text{BO}}$  der Gleichgewichtskernabstand im Minimum des Born-Oppen-

heimer-Potentials, der aus  $B_e$  bestimmt wird, und  $D$  das elektrische Dipolmoment des Moleküls, dessen Vorzeichen auch diejenigen von  $C_A$  und  $C_B$  festlegt. Für eine vollständige Bestimmung der Korrektur der Born-Oppenheimer-Näherung ist Isotopensubstitution in beiden Atommassen erforderlich.

Eine gewichtete Ausgleichsrechnung, die die  $\mu Y_{01}$ -Werte der verschiedenen Isotopenkombinationen an Gl. (2) anpaßt, liefert die drei massenunabhängigen Parameter  $\mu B_e$ ,  $d_A$  und  $d_B$ . Der Wert für die Masse  $m_e$  des Elektrons wurde aus den Tabellen von Cohen und Dumond<sup>8</sup> entnommen. Aus Zeeman-Effekt-Messungen<sup>9</sup> am hiesigen Institut ist der molekulare  $g_J$ -Faktor des  $^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$  bekannt, das elektrische Dipolmoment  $D$  erhält man aus Stark-Effekt-Messungen<sup>10</sup>. Hieraus läßt sich die nichtadiabatische Korrektur bestimmen. Die adiabatischen Konstanten  $d_{\text{Ge}}^{\text{ad}}$  und  $d_{\text{S}}^{\text{ad}}$  lassen sich dann ermitteln, wenn dazu auch die Dunham-Korrektur

$$\Delta Y_{01}^D = (B_e^2 / 2 \omega_e^2) [15 + 14 a_1 + 9 a_2 + 15 a_3 - 23 a_1 a_2 + \frac{3}{2} (a_1^2 + a_1^3)] \quad (6)$$

berechnet wird;  $a_i$  sind die Entwicklungskoeffizienten des Potentials für die Kernbewegung um den Kernabstand  $r_e$  der Born-Oppenheimer-Näherung.

In Tab. 5 sind die berechneten Korrekturparameter von GeS angegeben.  $d_{\text{Ge}}$  und  $d_{\text{S}}$  konnten dabei auf etwa 2% genau bestimmt werden, so daß die Differenz  $d_{\text{Ge}} - d_{\text{S}}$  außerhalb des Fehlers liegt. Die nichtadiabatische Korrektur kompensiert auf Grund des relativ großen Dipolmoments von GeS [ $D = 2,00(06)$  Debye] die Differenz  $d_{\text{Ge}} - d_{\text{S}}$  fast vollständig, so daß die beiden adiabatischen Werte  $d_{\text{Ge}}^{\text{ad}}$  und  $d_{\text{S}}^{\text{ad}}$  innerhalb ihrer Fehler übereinstimmen.

Tab. 5. Konstanten der Korrektur zur Born-Oppenheimer-Näherung beim GeS.

$\mu B_e = 124836,875 (52) \text{ amu} \cdot \text{MHz}$
$d_{Ge} = 0,736 (18)$
$d_S = 0,947 (10)$
$\mu \Delta Y_{01}^D / 2 m_e = 0,0002 (14)$
$(\mu g_J)_{Ge} / 2 m_p = -0,8139 (23)$
$(\mu g_J)_S / 2 m_p = -0,6069 (44)$
$d_{Ge}^{ad} = 0,129 (23)$
$d_S^{ad} = 0,133 (17)$
$d_{Ge}^{ad} - d_S^{ad} = -0,004 (30)$

Tab. 6. Konstanten der Korrekturen zur Born-Oppenheimer-Näherung beim GeSe.

$\mu B_e = 110913,18 (6) \text{ amu} \cdot \text{MHz}$
$d_{Ge} = 0,788 (23)$
$d_{Se} = 0,966 (31)$
$\mu \Delta Y_{01}^D / 2 m_e = -0,004 (12)$
$(\mu g_J)_{Ge} / 2 m_p = -0,8012 (27)$
$(\mu g_J)_{Se} / 2 m_p = -0,6404 (26)$
$d_{Ge}^{ad} = 0,144 (26)$
$d_{Se}^{ad} = 0,161 (33)$
$d_{Ge}^{ad} - d_{Se}^{ad} = -0,017 (42)$

Für GeSe wurde eine entsprechende Auswertung vorgenommen. Die grafische Darstellung ( $\mu Y_{01}$ ) über  $\mu^{-1}$  ist in Abb. 2 gegeben. Auch hier ist trotz der großen Masse des GeSe und der deswegen nur geringen Massenvariation bei Isotopensubstitution die Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung eindeutig bestimmt worden. Geraden mit Variation der Ge-Isotope sind durchgezogen bzw. Geraden mit Variation der Se-Isotope gestrichelt gezeichnet. Da hier der Unterschied der Steigungen nicht so deutlich wie beim GeS oder besonders beim PbS<sup>1</sup> ist, sind nur wenige Geraden als Beispiel eingezeichnet.

Die gemessenen  $Y_{01}$ -Koeffizienten aus Tab. 4 werden mit einer gewichteten Ausgleichsrechnung an die Gl. (2) angepaßt. Die dabei ermittelten Molekülparameter der Born-Oppenheimer-Abweichung findet man in Tabelle 6. Die zur Berechnung der nicht-adiabatischen Korrektur benötigten Werte für den molekularen  $g_J$ -Faktor und das elektrische Dipolmoment des  $^{74}\text{Ge}^{80}\text{Se}$  wurden Zeeman-Effekt-Messungen<sup>11</sup> und Stark-Effekt-Messungen<sup>12</sup> entnommen.

Auch beim GeSe sind die adiabatischen Konstanten  $d_{Ge}^{ad}$  und  $d_{Se}^{ad}$  innerhalb der Fehler identisch.

Da die bestimmten Parameter  $d_A^{ad}$  bzw.  $d_B^{ad}$  sich jeweils auf die Atome beziehen, ist es sinnvoll, die aus verschiedenen Molekülen ermittelten Parameter miteinander zu vergleichen. Die aus GeS und GeSe bestimmten Ge-Werte zeigen innerhalb ihrer Fehler Übereinstimmung. Entsprechendes gilt bei den Schwefel-Werten innerhalb der zweifachen Standardabweichung, wenn man  $d_S^{ad} = 0,086 (33)$  aus der Arbeit über PbS<sup>1</sup> heranzieht. Ob die bei Schwefel beobachtete Tendenz signifikant ist, werden weitere Messungen an den Molekülen dieser Gruppe beweisen.

Die hier vorgelegten Ergebnisse könnte man zunächst so deuten, daß die adiabatischen Korrekturen für alle Atome von etwa gleicher Größe sind. Daß dieses nicht gilt, zeigt der für PbS<sup>1</sup> gefundene Wert  $d_{Pb}^{ad} = 5,43 (77)$ .

Die Arbeiten zur Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung werden in dieser Molekülklasse fortgesetzt.

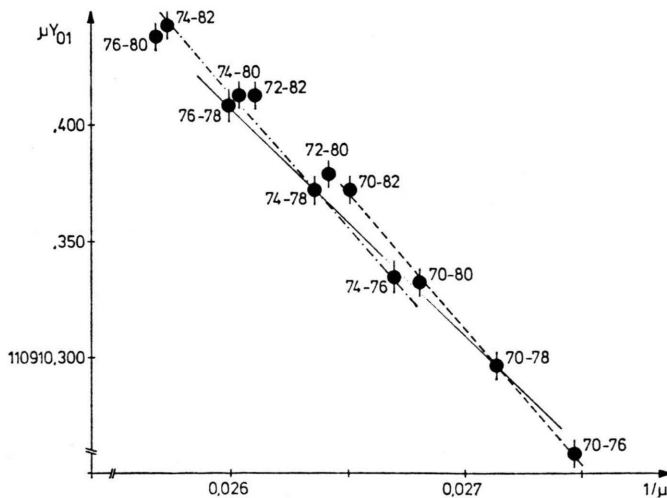


Abb. 2. Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung am GeSe.

Herrn Dipl.-Phys. H. Arnst danken wir für die Beteiligung am Aufbau des Spektrometers. — Herrn Prof. Dr. R. Honerjäger und Herrn Dr. R. Tischer

sind wir für die Mitteilung der  $g_J$ -Werte des GeS und des GeSe vor einer Veröffentlichung zu Dank verpflichtet.

- <sup>1</sup> E. Tiemann, W. U. Stieda, T. Törring u. J. Hoeft, Z. Naturforsch. **30 a**, 1606 [1975].
- <sup>2</sup> A. M. Ross, R. S. Eng u. H. Kildal, Optics Comm. Vol. **12**, 433 [1974].
- <sup>3</sup> T. Törring, J. Mol. Spectr. **48**, 148 [1973].
- <sup>4</sup> J. Hoeft, Z. Naturforsch. **20 a**, 826 [1965].
- <sup>5</sup> J. Hoeft, Z. Naturforsch. **21 a**, 1240 [1966].
- <sup>6</sup> A. H. Wapstra u. N. B. Gove, Nuclear Data Tables **9**, 265 [1971].
- <sup>7</sup> J. K. G. Watson, J. Mol. Spectr. **45**, 99 [1973].
- <sup>8</sup> E. R. Cohen u. J. W. Dumond, Rev. Mod. Phys. **37**, 573 [1965].
- <sup>9</sup> R. Honerjäger u. R. Tischer, private Mitteilung,  $g_J = -0,06828(11)$  für  $^{73}\text{Ge}^{32}\text{S}$ .
- <sup>10</sup> J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann, R. Tischer u. T. Törring, Z. Naturforsch. **24 a**, 1217 [1969].
- <sup>11</sup> R. Honerjäger u. R. Tischer, private Mitteilung,  $g_J = -0,03765(6)$  für  $^{74}\text{Ge}^{80}\text{Se}$ .
- <sup>12</sup> J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Naturforsch. **25 a**, 539 [1970].