

Das Mikrowellenrotationsspektrum des GeO

T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **21 a**, 287—289 [1966]; eingegangen am 11. November 1965)

Die Empfindlichkeit des in ¹ beschriebenen Molekülstrahl-Absorptions-Spektrometers konnte um den Faktor 20 verbessert werden. Dadurch wurde es möglich, den Rotationsübergang $J=0 \rightarrow 1$ des GeO zu finden. Es wurden 11 Linien gemessen, die 5 Isotopenkombinationen zugeordnet wurden. Aus den gemessenen Linien wurden die Rotationskonstanten, α_e -Werte und Kernabstände der Moleküle sowie die Massenverhältnisse der Isotopen des Ge berechnet. Am $\text{Ge}^{73}\text{O}^{16}$ wurden Quadrupol- und magnetische Hyperfeinstruktur beobachtet. Die Koppelungskonstanten $e q Q$ und C_I werden angegeben.

In der Gruppe der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen sind die Spektren der gasförmigen Moleküle CO und CS seit längerem bekannt. Die Untersuchung aller anderen Moleküle aus dieser Gruppe erfordert Hochtemperatur-Mikrowellenspektrometer und ist erst seit kurzer Zeit in Angriff genommen worden. Über Messungen an den Sulfiden von Pb, Sn, Ge und Si sowie über das Spektrum von SiSe hat HOEFT in einer Reihe von Arbeiten berichtet ²⁻⁶. Er verwendete ein STARK-Effekt-Spektrometer mit heizbarer Absorptionszelle. Die Absorptionszelle war zur Vermeidung von chemischen Reaktionen der Substanzen mit den heißen Metallwänden der Zelle mit Quarz ausgekleidet. Mit dieser Anordnung sind jedoch die Oxide nicht meßbar, da sie bei hohen Temperaturen mit dem Quarzeinsatz reagieren. Außerdem sind einige dieser Substanzen bei hohen Temperaturen instabil, so daß sich in der Zelle kein stationärer Druck einstellen kann. Mit einem neuartigen Molekülstrahl-Absorptions-Spektrometer konnten diese Schwierigkeiten überwunden werden. Wir haben an Hand des Spektrums von PbO darüber berichtet ¹. Ein Nachteil des Molekülstrahl-Absorptions-Spektrometers liegt jedoch in seiner geringen Empfindlichkeit. Das Absuchen großer Frequenzbereiche wird dadurch außerordentlich erschwert. Diese geringe Empfindlichkeit ist durch zwei Faktoren bedingt. Im Molekülstrahl fehlen die Stöße der Moleküle untereinander, die nötig sind, um die BOLTZMANN-Verteilung aufrechtzuerhalten. Dadurch steht jedes Molekül nur einmal zur Absorption zur Verfügung. Außerdem ist die erreichbare Substanzdichte in einem Molekülstrahl erheblich geringer als

in einer heizbaren Absorptionszelle. Beide Nachteile konnten jetzt durch die Verwendung von Argon als Puffergas vermieden werden. Durch die Stöße der zu untersuchenden Moleküle mit den Argonatomen wird die BOLTZMANN-Verteilung aufrechterhalten. Durch die Stöße werden die Moleküle außerdem abgebremst, so daß sich eine höhere Substanzdichte erreichen läßt. Der Argondruck wird mit etwa 0,1 Torr so gewählt, daß noch keine merkliche Linienverbreiterung eintritt. Die Empfindlichkeit des Spektrometers wurde auf diese Weise um den Faktor 20 verbessert. Sie ist jetzt etwa gleich groß wie bei einer Anordnung mit heizbarer Absorptionszelle.

Da Germaniumoxid nicht gekauft werden konnte, mußte es selbst hergestellt werden. Die Darstellung geschah durch Erhitzen von GeO_2 und Ge in einem evakuierten Quarzrohr nach der Reaktion $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightleftharpoons 2 \text{GeO}$. GeO_2 und Ge haben einen sehr viel kleineren Dampfdruck als GeO. Beim Erhitzen destilliert also nur GeO ab und schlägt sich an den kalten Stellen des Rohres nieder. GeO wird dadurch aus der Reaktion herausgenommen, und man bekommt eine vollständige Umwandlung. Bei Temperaturen dicht oberhalb des Schmelzpunktes von Ge (958 °C) läuft die Reaktion in wenigen Minuten vollständig ab. Das so gewonnene GeO zeigte im Spektrometer bei 660 °C eine genügende Verdampfungsrate. Offenbar liegt jedoch das Gleichgewicht der Reaktion $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightleftharpoons 2 \text{GeO}$ auf der linken Seite, denn nach etwa 45 Minuten hat sich alles noch nicht verdampfte GeO wieder in GeO_2 und Ge zurückverwandelt. Das begrenzt die Meßzeit auf maximal 40 Minuten.

¹ T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **19 a**, 1426 [1964].

² J. HOEFT, Z. Naturforsch. **19 a**, 1134 [1964].

³ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 313 [1965].

⁴ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 826 [1965].

⁵ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 1327 [1965].

⁶ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 1122 [1965].



Eine Rotationsanalyse des UV-Emissionsspektrums des GeO wurde von SEN GUPTA ⁷ durchgeführt. Nach diesen Messungen sollte der Rotationsübergang $J=0 \rightarrow 1$ des $\text{Ge}^{74}\text{O}^{16}$ bei 28 120 MHz zu finden sein. Ein Vergleich mit den von BARROW et al. ⁸ angegebenen r_e -Werten von PbO, SnO und SiO sowie mit den von HOEFT ²⁻⁵ gemessenen r_e -Werten von PbS, SnS, GeS und SiS ließ vermuten, daß der gesuchte Übergang bei höheren Frequenzen zu finden sei. Es wurde deshalb von 28 120 MHz ausgehend zu höheren Frequenzen hin gesucht. Der gesuchte Übergang wurde dann bei 29 029,35 MHz gefunden. Insgesamt wurden 11 Linien gemessen, die den 5 Isotopenkombinationen des GeO^{16} mit relativen Häufigkeiten zwischen 36,54% und 7,76% zugeordnet werden konnten. Die gemessenen Linienfrequenzen sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Halbwertsbreite der Linien betrug etwa 300 kHz, so daß sie auf $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ genau eingemessen werden konnten. Außer beim $\text{Ge}^{73}\text{O}^{16}$ wurden die Rotationsübergänge in den Schwingungszuständen $v=0$ und $v=1$ gemessen. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nimmt die Intensität der Übergänge von einem Schwingungszustand zum anderen jeweils etwa um den Faktor 6 ab, so daß Übergänge mit $v > 1$ nicht mehr nachgewiesen werden können.

$J \rightarrow J+1$	$F \rightarrow F'$	v	ν [MHz]
$\text{Ge}^{74}\text{O}^{16}$ (36,54%) —			
$0 \rightarrow 1$		0	$29029,35 \pm 0,03$
$0 \rightarrow 1$		1	$28844,94 \pm 0,03$
$\text{Ge}^{76}\text{O}^{16}$ (7,76%)			
$0 \rightarrow 1$		0	$28893,52 \pm 0,03$
$0 \rightarrow 1$		1	$28710,38 \pm 0,03$
$\text{Ge}^{73}\text{O}^{16}$ (7,76%)			
$0 \rightarrow 1$	$9/2 \rightarrow 9/2$	0	$29127,71 \pm 0,03$
$0 \rightarrow 1$	$9/2 \rightarrow 11/2$	0	$29089,46 \pm 0,03$
$0 \rightarrow 1$	$9/2 \rightarrow 7/2$	0	$29080,88 \pm 0,03$
$\text{Ge}^{72}\text{O}^{16}$ (27,43%)			
$0 \rightarrow 1$		0	$29172,68 \pm 0,03$
$0 \rightarrow 1$		1	$28986,87 \pm 0,03$
$\text{Ge}^{70}\text{O}^{16}$ (20,52%)			
$0 \rightarrow 1$		0	$29324,03 \pm 0,03$
$0 \rightarrow 1$		1	$29136,77 \pm 0,03$

Tab. 1.

⁷ A. K. SEN GUPTA, Proc. Phys. Soc. London **51**, 62 [1939].

⁸ R. F. BARROW, P. W. FRY u. R. C. LE BARGY, Proc. Phys. Soc. London **81**, 697 [1963].

⁹ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw Hill Book Co., London 1955.

Alle Isotopen des Ge außer Ge^{73} haben den Kernspin $I=0$, und das Spektrum zeigt daher keine Quadrupolhyperfeinstruktur. Die Linienfrequenzen für einen Rotationsübergang $J \rightarrow J+1$ sind dann gegeben durch die Beziehung ⁹:

$$\nu = 2 B_e \cdot (J+1) - 2 \alpha_e \cdot (v+1/2) \cdot (J+1) - 4 D_e \cdot (J+1)^3 \quad (1)$$

Die Konstante D_e kann man mit hinreichender Genauigkeit aus der Beziehung

$$D_e = 4 B_e^3 / \omega_e^2 \quad (2)$$

bestimmen. Die Konstante $\omega_e = 985,5 \text{ cm}^{-1}$ wurde aus der Arbeit von DRUMMOND und BARROW ¹⁰ entnommen. Für $\text{Ge}^{73}\text{O}^{16}$, bei dem nur die Messung bei $v=0$ vorliegt, wurde α_e nach der Beziehung

$$\alpha_e \approx \sqrt{1/\mu^3} \quad (3)$$

aus dem gemessenen α_e -Wert des $\text{Ge}^{74}\text{O}^{16}$ berechnet. Für die Berechnung der reduzierten Massen μ wurden die von WAPSTRA ¹¹ tabellierten relativen Atommassen verwendet. Die Werte von B_0 , B_e und α_e für die gemessenen 5 Isotopenkombinationen sind in Tab. 2 zusammengestellt. D_e errechnet sich zu 14 kHz.

Molekel	B_0 [MHz]	B_e [MHz]	α_e [MHz]	r_e [Å]
$\text{Ge}^{76}\text{O}^{16}$	14446,788 $\pm 0,015$	14492,573 $\pm 0,019$	91,570 $\pm 0,021$	1,624647 $\pm 0,00005$
$\text{Ge}^{74}\text{O}^{16}$	14514,703 $\pm 0,015$	14560,805 $\pm 0,019$	92,205 $\pm 0,021$	1,624647 $\pm 0,00005$
$\text{Ge}^{73}\text{O}^{16}$	14549,989 $\pm 0,010$	14596,260 $\pm 0,014$	92,542 $\pm 0,021$	1,624647 $\pm 0,00005$
$\text{Ge}^{72}\text{O}^{16}$	14586,368 $\pm 0,015$	14632,820 $\pm 0,019$	92,905 $\pm 0,021$	1,624647 $\pm 0,00005$
$\text{Ge}^{70}\text{O}^{16}$	14662,043 $\pm 0,015$	14708,858 $\pm 0,019$	93,630 $\pm 0,021$	1,624648 $\pm 0,00005$

Tab. 2.

Ge^{73} hat den Kernspin $I=9/2$ und damit sowohl ein Quadrupolmoment als auch ein magnetisches Moment des Kernes. Durch magnetische und elektrische Wechselwirkung werden die Vektoren \mathbf{I} und \mathbf{J} zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} verknüpft. GeO hat einen $^1\Sigma$ -Grundzustand der Elektronenhülle, und daher überwiegt die elektrische Wechselwirkung. Sie ist dem Kernquadrupolmoment Q und dem Gradienten des elektrischen Feldes am Kernort q proportional. Jedoch ist auch die sehr viel schwächere magnetische

¹⁰ G. DRUMMOND u. R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc. London **65** A, 277 [1952].

¹¹ A. H. WAPSTRA, Handbuch der Physik, Band XXXVIII, 1, Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 7 ff.

Wechselwirkung noch nachweisbar. Die Wechselwirkungsenergie E ergibt sich zu

$$E = -e q Q \cdot f(J, I, F) + \frac{1}{2} C_I [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \quad (4)$$

mit

$$F = (I+J), (I+J-1), \dots |I-J|.$$

Darin bedeuten e die Ladung des Protons und $f(J, I, F)$ die CASIMIRSche Funktion, deren Zahlenwerte man in den Tabellen von TOWNES und SCHAWLOW⁹ findet. C_I ist die Koppelungskonstante für die magnetische Wechselwirkung. Der Rotationsübergang $J=0 \rightarrow 1$ besteht demnach aus 3 Linien, aus deren Abstand man die Werte von $e q Q$ und C_I bestimmen kann. Man erhält:

$$e q Q = (+208,33 \pm 0,19) \text{ MHz}$$

und $C_I = (-10 \pm 5) \text{ kHz}.$

Das negative Vorzeichen von C_I ist wegen des negativen magnetischen Momentes des Ge^{73} -Kernes zu erwarten. Bei den Messungen von HOEFT⁴ am $\text{Ge}^{73}\text{S}^{32}$ deutet sich eine zusätzliche Linienverschiebung durch magnetische Wechselwirkung ebenfalls an, jedoch mit größerem Fehler. Sie wurde deshalb dort bei der Auswertung vernachlässigt.

Aus den Rotationskonstanten B_e kann man die Kernabstände r_e berechnen⁹. Sie sind mit in Tab. 2 aufgeführt. Für die Rechnung wurden die von COHEN, DUMOND und Mitarbeitern¹² angegebenen Werte für das PLANCKSche Wirkungsquantum und die atomare Masseneinheit benutzt. Ihre Fehler bestimmen den Fehler von r_e . Die relativen Atommassen finden sich bei WAPSTRA¹¹.

M_1/M_2	diese Arbeit	HOEFT ⁴	WAPSTRA ¹¹
$\text{Ge}^{70}/\text{Ge}^{72}$	0,972231	0,972245	0,972225
	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000011$	$\pm 0,000004$
$\text{Ge}^{70}/\text{Ge}^{73}$	0,958879	0,958883	0,958873
	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000025$	$\pm 0,000003$
$\text{Ge}^{70}/\text{Ge}^{74}$	0,945931	0,945932	0,945930
	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000011$	$\pm 0,000003$
$\text{Ge}^{70}/\text{Ge}^{76}$	0,921013	0,921028	0,921010
	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000003$
$\text{Ge}^{72}/\text{Ge}^{73}$	0,986267	0,986256	0,986266
	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000025$	$\pm 0,000004$
$\text{Ge}^{72}/\text{Ge}^{74}$	0,972949	0,972935	0,972953
	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000011$	$\pm 0,000004$
$\text{Ge}^{72}/\text{Ge}^{76}$	0,947319	0,947320	0,947321
	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000011$	$\pm 0,000004$
$\text{Ge}^{73}/\text{Ge}^{74}$	0,986497	0,986493	0,986502
	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000025$	$\pm 0,000002$
$\text{Ge}^{73}/\text{Ge}^{76}$	0,960510	0,960522	0,960513
	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000025$	$\pm 0,000002$
$\text{Ge}^{74}/\text{Ge}^{76}$	0,973657	0,973673	0,973656
	$\pm 0,000010$	$\pm 0,000011$	$\pm 0,000002$

Tab. 3. Massenverhältnisse.

In Tab. 3 sind die aus den B_e -Werten berechneten Massenverhältnisse der Germaniumisotope zusammengestellt. Zum Vergleich sind in den letzten beiden Spalten die Werte aus dem Mikrowellenspektrum des GeS^{32} und des GeS^{34} ⁴ und Werte aus massenspektroskopischen Messungen nach den Tabellen von WAPSTRA¹¹ mit aufgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. HONERJÄGER danke ich herzlich für seine stete Förderung und Anteilnahme bei der Ausführung dieser Arbeit. Den Mitarbeitern unserer Institutswerkstatt unter Leitung ihres Meisters, Herrn HAHNE, danke ich für die sorgfältige Ausführung feinmechanischer Arbeiten. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die wesentliche Mittel für den Bau des Spektrometers zur Verfügung stellte.

¹² E. R. COHEN, J. W. M. DuMOND, W. LAYTON u. J. S. ROLLETT, Rev. Mod. Phys. 27, 363 [1955].