

Rotationsspektrum von BaO

E. Tiemann, M. Bojaschewsky, Ch. Sauter-Servaes
und T. Törring

Institut für Molekülphysik, Freie Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1692–1694 [1974];
eingegangen am 19. September 1974)

Herrn Prof. Dr. Richard Honerjäger zum 60. Geburtstag
gewidmet

Rotational Spectrum of BaO

With the new saturation modulation the rotational spectrum of BaO was measured. The accuracy of the derived molecular constants is about an order of magnitude higher than in previous studies and some discrepancies are removed. It was demonstrated that measurements of the electric dipole moment are possible with microwave spectroscopy up to temperatures of 2000 K.

In einer früheren Arbeit¹ aus unserem Institut haben wir über Messungen des Rotationsspektrums von BaO bereits berichtet. Diese Messungen wurden mit Stark-Effekt-Modulation und Überlagerungsempfangstechnik durchgeführt, wie sie in² näher beschrieben wurde. Diese Nachweismethode wurde angewendet, um die Störmodulation durch Ladungsträger in der Zelle, die vom Ofen bei etwa 2100 K emittiert wurden, zu unterdrücken. Die Meßergebnisse konnten mit älteren Resultaten von Wharton und Klemperer³ verglichen werden, die diese bei der Messung des Rotationsspektrums von BaO mit Hilfe der elektrischen Molekülstrahlresonanz (MBER) gewonnen hatten. Die Werte beider Arbeiten waren nicht voll verträglich miteinander, und es wurde als Grund angegeben, daß unsere Messungen mit systematischen Fehlern behaftet sein könnten, da die beobachteten Linien wegen zu geringer Stark-Spannung nicht voll durchmoduliert werden konnten.

In dieser Arbeit wird nun die von Törring⁴ entwickelte Sättigungsmodulation eingesetzt, um die oben genannten systematischen Fehler auszuschließen.

Die Messungen wurden mit einer kalten Absorptionszelle und Molekülstrahllofen nach² durchgeführt. Die Verdampfungstemperaturen lagen bei 2000 K, und dabei wurden volle Halbwertsbreiten der Absorptionslinien von etwa 200 kHz beobachtet. Das S/R-Verhältnis bei diesen Messungen ist, wie erwartet, vergleichbar mit den erzielten Werten in³ mit Stark-Effekt-Modulation.

Da die hier vorliegende Messung eine der ersten Anwendungen der neuen Modulationstechnik ist, wurde sorgfältig untersucht, ob sich irgendwelche systematischen Fehler in diesen Messungen ergeben. Zur Vermeidung von Frequenzmeßfehlern durch falsche Phaseneinstellung eines der beiden Lock-in-Verstärker wurde das in⁴ angegebene Verfahren benutzt. Jede Linie wurde mehrfach gemessen, teilweise mehr als zehnmal. Die Streubreite dieser Messungen war in allen Fällen nicht größer als ± 30 kHz, also etwa ein Zehntel der Linienbreite. Die Wiederholungsmessungen wurden an verschiedenen Tagen und auch mit unterschiedlicher Modulationsspannung durchgeführt. Daraus kann man schließen, daß mit der Sättigungsmodulation trotz der Verwendung von zwei Lock-in-Verstärkern gut reproduzierbare Messungen möglich sind.

Gegenüber¹ wurden die Messungen auf zwei Rotationsübergänge ausgedehnt, um möglichst genaue Molekülkonstanten und auch die Zentrifugalkonstante Y_{02} unabhängig aus dem Rotationsspektrum zu gewinnen. Die Linienfrequenzen sind als Mittelwerte in Tab. 1 aufgeführt. Als Fehler sind

Isotop	v	$J \rightarrow J+1$	ν (MHz)	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{cal}}$ (kHz)	$F \rightarrow F'$
¹³⁸ Ba ¹⁶ O	0	1 $\rightarrow$ 2	37403,873 (8)	+ 1	
	1		37235,876 (15)	– 4	
	2		37066,880 (23)	– 2	
	3		36896,865 (40)	– 15	
	4		36725,891 (80)	+ 18	
	0	2 $\rightarrow$ 3	56105,333 (23)	+ 8	
	1		55853,349 (22)	+ 12	
	2		55599,834 (26)	– 7	
¹³⁶ Ba ¹⁶ O	3		55344,861 (50)	– 23	
	0	1 $\rightarrow$ 2	37461,041 (45)	+ 6	
¹³⁷ Ba ¹⁶ O	0	1 $\rightarrow$ 2	37432,583 (25)	+ 2	$\{ 3/2 \rightarrow 5/2$
					$\{ 5/2 \rightarrow 7/2$
					$\{ 5/2 \rightarrow 7/2$
					$\{ 7/2 \rightarrow 9/2$
					$\{ 1/2 \rightarrow 3/2$
	0	2 $\rightarrow$ 3	56148,048 (20)	+ 2	$\{ 3/2 \rightarrow 5/2$
			56146,997 (25)	± 0	

Tab. 1. Linienfrequenzen von BaO, Wert in Klammern ist der Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Tiemann, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, WE 2 – Institut

für Molekülphysik, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstr. 20, Germany.

aufgrund der Mehrfachmessung reduzierte Fehler gegenüber einer Einzelmessung angegeben. Bei der Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde aber jeder Einzelwert mit dem Gewicht aus dem Fehler der Einzelmessung benutzt. Auf diese Weise erhält man die maximale Information aus der gesamten Meßreihe. Die Messungen an verschiedenen Isotopenkombinationen wurden mit Massenrelation umgerechnet und entsprechend der in ⁵ beschriebenen Methode eingesetzt. Es wurden die Massentabellen von Wapstra und Gove⁶ benutzt.

Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tab. 2 angegeben. Der in Klammern aufgeführte Fehler entspricht der zweifachen Standardabweichung, wie sie von der Anpassung erzeugt wird. Vergleicht man diese neuen Resultate mit den Werten von Wharton

Tab. 2. Molekülkonstanten von ¹³⁸Ba¹⁶O.

	Diese Arbeit	Wharton/Klemperer ^a
Y_{01} (MHz)	9371,9371 (25)	9371,952 (10)
Y_{11} (MHz)	— 41,7468 (30)	— 41,776 (10)
Y_{21} (MHz)	— 0,1256 (10)	— 0,120 (5)
Y_{02} (kHz)	— 8,04 (10)	— 8,165 ^b

^a Vgl. Ref. 3. Über mögliche Erklärung der Diskrepanz siehe Text.

^b Berechnet mit $Y_{02} = -4 B_e^3 / \omega_e^2$ und $\omega_e = 669,81 \text{ cm}^{-1}$.

und Klemperer³, so bleiben die in ¹ schon erwähnten Diskrepanzen bestehen. Wir haben deswegen nach möglichen Fehlerquellen in ³ gesucht. Mit unseren Molekülkonstanten werden die Messungen von ³ bis auf eine Ausnahme innerhalb der angegebenen Meßfehler wiedergegeben, der Übergang $J=0 \rightarrow 1$, $v=1$ nur innerhalb des zweifachen Fehlers. Rechnet man die bei dem Meßverfahren in ³ benötigten Stark-Korrekturen nach, so sind diese mit den angegebenen elektrischen Feldstärken unverträglich; es fehlt wohl ein Eichfaktor in dieser Tabelle. Außerdem ist die Monotonie der 1. Differenzen der Stark-Effekt-Energien, wie sie in der Tabelle von ² aufgeführt sind, gerade beim Übergang $J=0 \rightarrow 1$, $v=1$ verletzt. Solch eine Monotonie ist aber nach allen Daten von ³ zu erwarten. Eine entsprechende Korrektur bringt die Messung von Wharton und Klemperer in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Deswegen kommen wir zu dem Schluß, daß die von uns nun publizierten Molekülkonstanten von BaO korrekt sind.

Die Isotope ¹³⁷Ba und ¹³⁵Ba haben beide ein Kernquadrupolmoment, so daß die entsprechenden Rotationsspektren von BaO Quadrupolhyperfeinstruktur zeigen. Diese wurde in ¹ gemessen, indem die Linienverschiebung zwischen der hypothetischen ungestörten Linie und der gemessenen als Hyper-

feinenergie gedeutet wurde. Die ungestörte Linie ergab sich mit Massenrelationen aus dem Spektrum der Isotopenkombination ¹³⁸Ba¹⁶O. Auf solche Weise ist nur eine grobe Bestimmung der HFS-Kopplung $e q Q$ möglich. In dieser Arbeit wurde am Übergang $J=2 \rightarrow 3$, $v=0$ des Isotops ¹³⁷Ba¹⁶O eine direkte HFS-Aufspaltung von etwa 1 MHz beobachtet, woraus eine genaue Bestimmung der Kopplungskonstanten möglich wurde:

$$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O} : e q_0 Q = -16,94 (50) \text{ MHz.}$$

Dieses Ergebnis ist gut verträglich mit dem Wert von ¹. Dadurch wird auch die mit der Quadrupolkopplungskonstanten geführte Diskussion des Bindungstyps in BaO¹ bestätigt.

Aus den Rotationskonstanten lassen sich die ersten Glieder a_0 bis a_3 der Reihenentwicklung des Schwingungspotentials nach Dunham⁷ berechnen. Daraus erhält man ferner die Dunham-Korrektur zu Y_{01} und damit die Rotationskonstante B_e unter der Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung. Aus B_e bestimmt man den Kernabstand r_e von BaO. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 aufgeführt. Die drei

Tab. 3. Potentialkonstanten von BaO.

a_0	$3,5879 (10) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$	^a
a_1	$-2,59069 (35)$	
a_2	$4,009 (24)$	^a
a_3	$-6,45 (20)$	
$B_e (^{138}\text{Ba}^{16}\text{O})$	$9371,909 (10) \text{ MHz}$	
r_e	$1,9397148 (80) \text{ Å}$	^b

^a Berechnet mit $\omega_e = 669,81 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e = 2,054 \text{ cm}^{-1}$ von A. Lagerqvist, E. Lind u. R. F. Barrow, Proc. Phys. Soc. London **A 63**, 1132 [1950].

^b Umrechnungsfaktor $505390,98 (350) \text{ MHz amu Å}^2$, berechnet nach B. N. Taylor, W. H. Parker u. D. N. Langenberg, Rev. Mod. Phys. **41**, 375 [1969].

Potentialkonstanten a_1 , a_2 und a_3 von BaO sind im Vergleich zu denen der isoelektronischen Molekel CsF merklich kleiner. Diese Tatsache kann als weiterer Hinweis auf die zusätzliche σ -Bindung neben der entsprechend dem CsF ionischen Bindung gewertet werden, wie sie in ¹ diskutiert wurden. Es werden weitere systematische Arbeiten in der Gruppe der (II/VI)-Verbindungen durchgeführt.

Im Zusammenhang mit den Experimenten am BaO wurde versucht, das elektrische Dipolmoment mittels des Stark-Effekts zu bestimmen. Das Ergebnis konnte mit dem sehr genauen Wert aus Messungen nach der elektrischen Molekülstrahlresonanzmethode⁸ verglichen werden und stimmt mit diesen innerhalb unseres Fehlers von 3% überein. Dadurch konnte gezeigt werden, daß Messungen des elektri-

sehen Dipolmoments bei Absorptionszellen bis zu 2000 K und entsprechend hoher Ladungsträgerkonzentration (Elektronen), wie sie von Bariumoxid leicht erzeugt werden (Verwendung in Oxidkathoden), noch mit befriedigender Genauigkeit gelingen.

So ist zu hoffen, daß man auch in der Gruppe der (II/VI)-Verbindungen eine systematische Analyse des elektrischen Dipolmoments durchführen kann, falls es gelingt, die entsprechenden Rotationsspektren zu messen.

- ¹ J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Naturforsch. **25 a**, 1750 [1970].
- ² J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann u. T. Törring, Z. Angew. Phys. **31**, 337 [1971].
- ³ L. Wharton u. W. Klemperer, J. Chem. Phys. **38**, 2705 [1963].
- ⁴ T. Törring, J. Mol. Spectr. **48**, 148 [1973].

- ⁵ J. Hoeft u. E. Tiemann, Z. Naturforsch. **23 a**, 1034 [1968].
- ⁶ A. H. Wapstra u. N. B. Gove, Nuclear Data Tables **9**, 265 [1971].
- ⁷ J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].
- ⁸ L. Wharton, M. Kaufman u. W. Klemperer, J. Chem. Phys. **37**, 621 [1962].