

Rotationsspektrum von BaS

E. Tiemann, Ch. Ryzlewicz und T. Törring

Institut für Molekülphysik, Freie Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 31 a, 128–130 [1976]; eingegangen am 23. Dezember 1975)

Rotational Spectrum of BaS

The rotational spectrum of BaS was measured in the frequency range from 55 to 68 GHz, with a heated absorption cell up to 2000 K and a saturation modulation technique. The derived rotational constants and potential coefficients are given.

In der Gruppe der zweiatomigen (II/VI)-Verbindungen sind bisher reine Rotationsspektren nur von BaO¹ und SrO² bekannt. Am BaS wurde von Melendres et al.³ mit Hilfe der elektrischen Molekülstrahlresonanz der Stark-Effekt des Rotationszustandes $J=1$ gemessen. Daraus wurde das elektrische Dipolmoment unter Benutzung der Rotationskonstanten B_0 berechnet. B_0 war bekannt aus der Rotationsanalyse optischer Spektren von Barrow et al.⁴

Die Gruppe der (II/VI)-Verbindungen ist besonders interessant, da sie isovalenzelektronisch zu den genau gemessenen Alkalihalogeniden ist. Der stark ionische Charakter ist in beiden Molekülgruppen gefunden worden. Unterschiede ergeben sich aber im Bindungspotential, wie man sie grob in den Kernabständen und Schwingungsfrequenzen beobachten kann. Wie schon in¹ angedeutet wurde, steht dies im Zusammenhang mit der möglichen zusätzlichen σ -Bindung der (II/VI)-Moleküle.

Die systematischen Arbeiten in dieser Molekülgruppe werden mit Messungen des Mikrowellenspektrums von BaS fortgesetzt. Dabei wird Wert gelegt auf die möglichst genaue Bestimmung des Potentials durch Messung der Schwingungsfeinstruktur im Rotationsspektrum.

Die Messungen der Spektren wurden in einer zylindrischen heizbaren Absorptionszelle durchgeführt, die gleichzeitig als Wellenleiter dient. Für das Zellenmaterial wurden Wolfram und Molybdän verwendet, wobei Molybdän etwas stabilere Verhältnisse ergab. Es wurde etwa 85% reines BaS bei 2000 K verdampft. Das Temperaturintervall, in dem die Spektren über mehrere Stunden stabil beobachtet wurden, war sehr klein, etwa nur $\Delta T = 50$ K. Geringere Temperaturen lieferten zu geringe Teilchen-

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Tiemann, Institut für Molekülphysik, Boltzmannstraße 20, Germany, D-1000 Berlin 33.

dichte, so daß die Spektren zu schwach waren, und höhere Temperaturen führten zu wachsender Zersetzung des BaS, wodurch die Linien aufgrund von Fremdgasen stark verbreitert waren.

Wie schon zu den Messungen von BaO¹ wurde auch hier wieder die Sättigungsmodulation⁵ anstelle der Stark-Effektmodulation eingesetzt, um Störmodulation durch die bei diesen hohen Verdampfungstemperaturen großen Ladungsträgerdichten zu vermindern.

Beobachtet wurden die Rotationsübergänge $J = 8 \rightarrow 9$ und $J = 10 \rightarrow 11$ in Schwingungszuständen bis $v = 5$ der Hauptisotopenkombination ¹³⁸Ba³²S. Als volle Halbwertsbreite der Spektrallinien ergab sich minimal 400 kHz. Die stärksten Linien wurden mit einem Signal-Rausch-Verhältnis $S/N \approx 15$ bei einer Zeitkonstanten des Lock in-Verstärkers von 3 s beobachtet. Damit ergab sich der Fehler der Einzelmessung jeder Linie etwa zu 40 kHz. Jeder beobachtete Rotationsübergang wurde mehrfach eingesennt. In Tab. 1 sind die Mittelwerte dieser Messungen mit entsprechend reduzierten Fehlern eingetragen. Dabei wurde darauf geachtet, daß diese Fehlerreduktion nicht unter einen möglichen systematischen Fehler wie z. B. Druckverschiebung der Spek-

Tab. 1. Linienfrequenzen von ¹³⁸Ba³²S (Wert in Klammern ist der Fehler in Einheiten der letzten Dezimalen).

$J \rightarrow J+1$	v	ν (MHz)	$\nu_{\text{gem.}} - \nu_{\text{ber.}}$ (kHz)
8 → 9	0	55 663,334 (11)	− 7
	1	55 492,837 (14)	+11
	2	55 321,824 (13)	− 4
10 → 11	0	68 031,351 (18)	+12
	1	67 822,926 (20)	− 5
	2	67 613,927 (10)	− 7
	3	67 404,348 (16)	0
	4	67 194,185 (12)	+13
	5	66 983,397 (14)	−10



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.

trallinie gelangte. Die gewichtete Anpaßrechnung des Spektrums wurde jedoch mit der Einzelmessung und den jeweiligen Einzelmeßfehlern durchgeführt. In der letzten Spalte von Tab. 1 stehen die Abweichungen dieser Rechnung von den gemittelten Meßwerten. Der Anpassung wurde die Energieeigenwertformel von Dunham⁷

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

zugrunde gelegt. Dabei wurden wegen der geringen Zahl von Meßwerten nur die 4 Hauptkonstanten Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} und Y_{02} in die Rechnung einbezogen. Eine Erweiterung auf mehr Anpaßparameter ergab keine Verkleinerung der Standardabweichung des Fits. Die berechneten Molekülkonstanten stehen in Tabelle 2. Zum Vergleich sind die Ergebnisse aus

Tab. 2. Molekül-Konstanten von $^{138}\text{Ba}^{32}\text{S}$.

	Diese Arbeit	Barrow ⁴
Y_{01} (MHz)	3097,2847 (12)	3097,2
Y_{11} (MHz)	- 9,44630 (50)	- 9,56
Y_{21} (kHz)	- 13,39 (8)	-
Y_{02} (kHz)	- 0,928 (6)	-
$Y_{10} \approx \omega_e$ (cm ⁻¹)	-	379,42
$Y_{20} \approx -\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	-	- 0,884

den optischen Spektren aufgeführt. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet.

Setzt man das Schwingungspotential als Reihenentwicklung um den Gleichgewichtsabstand r_e der Kerne an:

$$U(\xi) = \xi^2 \sum_{i=0}^{\infty} a_i \xi^i \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{r - r_e}{r_e}, \quad (2)$$

so existieren Gleichungen⁷ zwischen den Potentialkonstanten a_i und den oben eingeführten Y_{lk} .

Aus den für BaS bestimmten Rotationskonstanten Y_{lk} können die ersten vier Glieder dieser Reihenentwicklung a_0, \dots, a_3 berechnet werden. Dabei werden auch die Ergebnisse von Barrow⁴ et al. für Y_{10} und Y_{20} benutzt. Die Resultate dieser Rechnung sind in Tab. 3 aufgeführt. Zur Bestimmung von r_e wurden die relativen Massen der Atome nach Wapstra und Gove⁸ und die Naturkonstanten von Taylor et al.⁹ benutzt. Für r_e ist nur der primäre Meßfehler, aber nicht der Fehler durch die benutzten Naturkonstanten angegeben.

Zum Vergleich sind in Tab. 3 die Potentialkonstanten von CsCl aus einer Arbeit von Honerjäger und Tischer⁶ aufgeführt. CsCl ist isoelektronisch zu

Tab. 3. Potentialkonstanten von BaS und CsCl⁶.

	BaS	CsCl
a_0 (cm ⁻¹)	3,481 (10) · 10 ⁵	1,59058 (34) · 10 ⁵
a_1	- 2,8574 (30)	- 3,31834 (19)
a_2	5,120 (30)	7,006 (27)
a_3	- 9,50 (23)	- 10,92 (20)
r_e * (Å)	2,5073508 (5)	2,9063065 (9)

* Benutzer Konversionsfaktor 505 390,98 ± 3,5 MHz amu Å².

BaS. a_0 beinhaltet im wesentlichen die Kraftkonstante der Schwingung. BaS hat ein um den Faktor 2 größeres a_0 . Dies ist ein Hinweis auf die zusätzliche σ -Bindung. Einen entsprechenden Hinweis findet man im Vergleich der Kernabstände r_e . Die höheren Potentialkonstanten beschreiben die Anharmonizität der Schwingung. Für das „weicher“ gebundene CsCl ist die Anharmonizität wesentlich größer. Dies hängt damit zusammen, daß man für eine rein ionische Bindung einen Potentialauslauf $r \rightarrow \infty$ hat, der zu unendlich vielen Schwingungszuständen $v \rightarrow \infty$ führt. Dieses Verhalten kann auch im Potentialminimum $r \approx r_e$ bereits zu beachtlichen Anharmonizitäten führen.

Melendres³ et al. haben den Stark-Effekt des Rotationszustandes $J = 1$ in den Schwingungszuständen $v = 0$ bis $v = 2$ gemessen. Daraus gewinnt man die Schwingungsabhängigkeit des elektrischen Dipolmoments, wenn man die schwingungsabhängige Rotationskonstante B_v :

$$B_v = Y_{01} + Y_{11}(v + 1/2) + Y_{21}(v + 1/2)^2 + \dots$$

sehr genau kennt. Dies liegt mit dieser Arbeit vor. Deswegen haben wir die Ergebnisse aus³ ausgewertet. Die relative Genauigkeit der Stark-Effekt-Messungen untereinander wird dabei zu mindestens 10^{-3} angenommen. Dies ist abzuschätzen aus den in³ beobachteten Linienbreiten und benutzten elektrischen Feldstärken. Als phänomenologische schwingungsabhängige Dipolmomentfunktion erhält man:

$$\mu_v = \mu_e + \mu_I(v + 1/2) + \dots$$

$$\mu_e = 10.852(14) \text{ D}, \quad \mu_I = +0.022(5) \text{ D},$$

μ_I hat etwa die gleiche Größe und das gleiche Vorzeichen wie beim BaO¹.

Für die Diskussion der chemischen Bindung wäre es sehr hilfreich, die Quadrupol-Hyperfeinstruktur von ^{137}Ba oder ^{135}Ba zu bestimmen, wie es für BaO¹ geschehen ist. Die hier vorliegenden Messungen wurden an so hohen Rotationszuständen J durchgeführt,

bei denen mit Sicherheit die als klein zu erwartende HFS nicht mehr aufgelöst werden kann. Das erreichte S/N-Verhältnis des Spektrums von $^{138}\text{Ba}^{32}\text{S}$ (natürliche Häufigkeit 70%) zeigt aber, daß das Spektrum des weniger häufigen Isotops $^{137}\text{Ba}^{32}\text{S}$ (11%) bei wesentlich niedrigeren Frequenzen und damit auch kleineren J -Quantenzahlen mit den hier

eingesetzten Mitteln praktisch nicht beobachtbar ist; denn der Absorptionskoeffizient fällt mit der 3. Potenz der Frequenz. Entsprechendes gilt auch für die Quadrupol-HFS des Isotops ^{33}S .

Die systematischen Messungen in der Gruppe der (II/VI)-Verbindung sollen mit den angegebenen Methoden fortgesetzt werden.

- ¹ L. Wharton u. W. Klemperer, J. Chem. Phys. **38**, 2705 [1963]. — L. Wharton, M. Kaufman u. W. Klemperer, J. Chem. Phys. **37**, 621 [1962]. — E. Tiemann, M. Bojaschewsky, Ch. Sauter-Servaes u. T. Töring, Z. Naturforsch. **29 a**, 1692 [1974].
- ² M. Kaufmann, L. Wharton u. W. Klemperer, J. Chem. Phys. **43**, 943 [1965].
- ³ C. A. Melendres, A. J. Hebert u. K. Street jr., J. Chem. Phys. **51**, 855 [1969].
- ⁴ R. F. Barrow, W. G. Barton u. P. A. Jones in International Tables of Selected Constants, Vol. **17**, Spectroscopic Data Diatomic Molecules, Ed. B. Rosen, Pergamon Press 1970.
- ⁵ T. Töring, J. Mol. Spectr. **48**, 148 [1973].
- ⁶ R. Honerjäger u. R. Tischer, Z. Naturforsch. **29 a**, 819 [1974].
- ⁷ Siehe z. B. C. H. Townes u. A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., London 1955.
- ⁸ A. H. Wapstra u. N. B. Gove, Nuclear Data Tables **9**, 265 [1971].
- ⁹ B. N. Taylor, W. H. Parker u. D. N. Langenberg, Rev. Mod. Phys. **41**, 375 [1969].