

Kompressibilität des flüssigen Äthylens ist insofern bemerkenswert, als die Modellvorstellungen für einfache Flüssigkeiten zu einer gleichmäßigen Abnahme von  $\beta_T$  mit zunehmendem Druck führen. Eine Analyse von publizierten Kompressibilitätsdaten verschiedener Flüssigkeiten hat jedoch gezeigt, daß in einer ganzen Reihe von Fällen bei der Auftragung von  $\beta_T$  gegen  $p$  ein Wendepunkt auftritt. In einigen Fällen kann man innerhalb des Bereichs, für den Messungen vorliegen, sogar mehrere derartige Wendepunkte beobachten (Abb. 2).

Im Rahmen der Gittertheorie des flüssigen Zustands kann die isotherme Kompressibilität in zwei Anteile aufgeteilt werden. Der geometrische Anteil  $\beta_{geom}$  ist durch die Verringerung der intermolekularen Abstände bedingt, während der „strukturelle Anteil“  $\beta_{str}$  Strukturumwandlungen berücksichtigt, die bei zunehmendem Druck auftreten können. Für den geometrischen Anteil ist ein Verlauf in Abhängigkeit von dem Druck zu erwarten, der im wesentlichen von der Form des intermolekularen Abstoßungs-Potentials abhängt. Die Auftragung von  $\beta_{geom}$  gegen  $p$  sollte daher monoton und ohne Wendepunkte verlaufen. Der strukturelle Anteil  $\beta_{str}$  dagegen wird in Druckbereichen, bei denen durch

Unterschreiten eines kritischen Wertes des den Molekülen zur Verfügung stehenden Volumens Strukturumwandlungen auftreten, Extremwerte oder Wendepunkte aufweisen. Hierbei kann es sich auch um den Übergang einer Translationsbewegung in eine intermolekulare Schwingung oder einer Rotationsbewegung in eine Torsionsschwingung handeln. Man würde erwarten, daß in diesen Fällen die aufgewendete molare Kompressionsarbeit in der Größenordnung von  $\frac{1}{2} N k T$  pro Freiheitsgrad liegt. Dies ist auch der Fall.

Die Existenz verschiedener flüssiger Phasen wurde bisher lediglich bei nematischen und smektischen Flüssigkeiten beobachtet. Diese Erscheinungen beschränken sich allerdings auf Flüssigkeiten, die aus größeren Molekülen mit einem ganz bestimmten Aufbau bestehen. Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, daß auch bei Flüssigkeiten, die aus relativ einfachen unpolaren Molekülen bestehen, Struktureffekte auftreten können, die sich im Kompressibilitäts-Verlauf bemerkbar machen.

Herrn Professor HAUL bin ich für die Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Mittel zu Dank verpflichtet.

### Elektrisches Dipolmoment und Mikrowellenrotationsspektrum von SiS

J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN und T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1422–1423 [1969] ; eingegangen am 15. Juli 1969)

Stark effect measurements on pure rotational transitions of SiS are described. Measurements on the ground vibrational state of the most abundant molecule resulted in the following electric dipole moment:

$$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}: \mu_0 = (1,73 \pm 0,06) \text{ D.}$$

Due to improved resolution and sensitivity of the spectrometer, the rotational spectrum was measured in more detail and with greater accuracy than previously. The derived rotational constants,  $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$ ,  $Y_{21}$ , and  $Y_{02}$ , are reported.

Zuvor haben wir über die Messungen des elektrischen Dipolmoments und des Rotationsspektrums von GeO und GeS<sup>1</sup> sowie von PbO, PbS, SnO und SnS<sup>2</sup> berichtet. Durch die vorliegende Arbeit werden die Untersuchungen in der Klasse der (IV/VI)-Verbindungen fortgesetzt. Die von uns beschriebenen Absorptionszellen<sup>1</sup> wurden wiederverwendet.

Zur Bestimmung des elektrischen Dipolmoments wurde in der heizbaren Absorptionszelle die Stark-Komponente  $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$  des  $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$  im Schwingungsgrundzustand beobachtet. Spannungen zwischen 540 und 720 V ergaben Linienverschiebungen von 0,54 bis 1,05 MHz

gegenüber dem ungestörten Übergang. Zur Eichung der Geometrie der Zelle wurde wieder der Übergang  $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$  des  $^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$  (Dipolmoment  $\mu_0 = 7,8839(9) \text{ D}^3$  benutzt.

Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Tab. 1 aufgeführt. Der angegebene Fehler des Mittelwertes enthält den Fehler der Eichung und Spannungsmessung sowie den Fehler der Frequenzmessung. Zur Kontrolle wurden auch Messungen in der Molekülstrahlanordnung<sup>1</sup> am Übergang  $J, |M| = 1,1 \rightarrow 2,2$  durchgeführt, deren Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit dem in Tab. 1 angegebenen Mittelwert sind. Nach Fertigstellung der Dipolmomentmessung wurde uns eine Arbeit von MURTY und CURL<sup>4</sup> über die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments von PbS, SnS und SiS bekannt. Zwischen ihren und unseren Resultaten für PbS und SnS bestehen — wie schon in <sup>2</sup> erwähnt —

$\mu(\text{D})$	$\mu(\text{D})$	
1,69	1,75	Tab. 1. Einzelmessungen des elektrischen Dipol- moments des $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$ im Schwingungsgrundzustand am Rotationsübergang $J,  M  = 0,0 \rightarrow 1,1$ . Als Eich- substanz diente CsF.
1,67	1,73	
1,68	1,77	
1,70	1,75	
1,78	1,69	
1,79	1,71	
1,77		
Mittelwert		
$\mu = (1,73 \pm 0,06) \text{ D}$		

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Dr. J. HOEFT, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstr. 20.

<sup>1</sup> J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER, T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24a**, im Druck.

<sup>2</sup> J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER, T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24a**, im Druck.

<sup>3</sup> A. J. HEBERT, F. J. LOVAS, C. A. MELENDRES, C. D. HOLLOWELL, T. L. STORY, JR., u. K. STREET, JR., J. Chem. Phys. **48**, 2824 [1968].



Diskrepanzen, deren mögliche Ursache wir in <sup>2</sup> angegeben haben. Deshalb erscheint uns die Veröffentlichung unserer Ergebnisse an SiS sinnvoll. Der von MURTY und CURL angegebene Wert von  $\mu_0 = 1,74 \pm 0,07$  D ist mit unserem in bemerkenswert guter Übereinstimmung.

Die mit der heizbaren Absorptionszelle beobachteten Linienbreiten betrugen etwa 150 kHz. Bei früheren Messungen von HOEFT<sup>5</sup> mit einer heizbaren coaxialen Absorptionszelle ergaben sich Halbwertsbreiten von 500 kHz. Wegen der Steigerung des Auflösungsvermögens und der inzwischen verbesserten Empfindlichkeit des Spektrometers wurden die Messungen des reinen Rotationspektrums des <sup>28</sup>Si<sup>32</sup>S wiederholt und ausgedehnt auf die Rotationsübergänge  $J = 0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 2$  und  $2 \rightarrow 3$  in den Schwingungszuständen bis  $v = 4$ . Die gemessenen Linienfrequenzen sind in Tab. 2 angegeben. Die Temperatur, bei der die Linien gemessen wurden, lag wesentlich niedriger als bei früheren Messungen (660°C; früher 700–730°C).

$J \rightarrow J+1$	$v$	$\nu$ (MHz)	$\Delta\nu$ (kHz)
$0 \rightarrow 1$	0	$18154,881 \pm 0,015$	– 4
	1	$18066,554 \pm 0,015$	– 7
	2	$17978,215 \pm 0,015$	– 10
	3	$17889,856 \pm 0,020$	– 6
	4	$17801,494 \pm 0,030$	– 11
$1 \rightarrow 2$	0	$36309,612 \pm 0,015$	9
	1	$36132,950 \pm 0,020$	12
	2	$35956,251 \pm 0,030$	26
$2 \rightarrow 3$	0	$54464,122 \pm 0,030$	– 19
	1	$54199,126 \pm 0,030$	– 12
	2	$53934,076 \pm 0,040$	11
	3	$53669,030 \pm 0,040$	– 7
	4	$53403,904 \pm 0,050$	18

Tab. 2. Linienfrequenzen von <sup>28</sup>Si<sup>32</sup>S. Die letzte Spalte enthält die Differenzen  $\Delta\nu$  zwischen den berechneten und den gemessenen Linienfrequenzen.

Die Auswertung der Linienfrequenzen wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit einem Rechenprogramm in ALGOL 60 auf der Rechenmaschine SIEMENS S 2002 durchgeführt. Die sich dabei ergebenden Rotationskonstanten sind in Tab. 3 aufgeführt. Zum Vergleich sind die früheren Ergebnisse von HOEFT<sup>5</sup> angegeben. Die letzte Spalte der Tab. 2 enthält die Differenzen  $\Delta\nu$  zwischen den mit den Rotationskonstanten in Tab. 3 berechneten und den gemessenen Linienfrequenzen.

Aus den Rotationskonstanten erhält man die Entwicklungskoeffizienten des Potentials nach DUNHAM<sup>6</sup>  $a_0$  und  $a_1$ . Außerdem wird die Schwingungskonstante  $\omega_e$  berechnet. Diese Größen finden sich in Tab. 4. Zum Vergleich ist der Wert für  $\omega_e$  aus bandenspektroskopischen Messungen von

	Diese Arbeit	HOEFT <sup>5</sup>
$Y_{01}$	9099,529 4 (50)	9099,572 MHz (20)
$Y_{11}$	– 44,158 7 (50)	– 44,177 MHz (17)
$Y_{21}$	– 0,003 1 (10)	– MHz
$Y_{02}$	– 0,005 49 (30)	– MHz

Tab. 3. Rotationskonstanten von <sup>28</sup>Si<sup>32</sup>S. Zum Vergleich sind die früheren Ergebnisse von HOEFT<sup>5</sup> angegeben.

	Diese Arbeit	BARROW <sup>7</sup>
$\omega_e \approx Y_{10}$	(782 $\pm$ 21)	749,69 cm <sup>–1</sup>
$a_0$	(5,04 $\pm$ 0,27) $\cdot 10^5$	– cm <sup>–1</sup>
$a_1$	– (3,083 $\pm$ 0,050)	–
$D_e$	(6,57 $\pm$ 0,50)	– eV
$a$	(3,083 $\pm$ 0,050)	–
$-Y_{20}^M \approx \omega_e x_e$	(2,89 $\pm$ 0,10)	2,58 cm <sup>–1</sup>
$Y_{21}^M$	– (0,0442 $\pm$ 0,0040)	– MHz
$Y_{12}^M$	– (15 $\pm$ 5)	– Hz
$r_e$	1,929 314 1 $\pm$ 0,00 022 * $\pm$ 0,000 000 5 **	Å

Tab. 4. Potentialkonstanten nach DUNHAM und MORSE und daraus berechnete Dunham-Energiekoeffizienten für <sup>28</sup>Si<sup>32</sup>S.

\* Fehler durch Naturkonstanten, \*\* Meßfehler.

BARROW<sup>7</sup> angegeben. Beim Ansatz eines Morse-Potentials<sup>6</sup> erhält man die Konstanten  $D_e$  und  $a$  (Tab. 4). Daraus lassen sich die Dunham-Energiekoeffizienten  $Y_{20}^M \approx -\omega_e x_e$ ,  $Y_{21}^M$  und  $Y_{12}^M$  (Index M deutet an, daß diese Größen unter Voraussetzung eines Morse-Potentials gewonnen wurden) berechnen, da die Konstanten  $D_e$  und  $a$  allein aus  $Y_{01}$ ,  $Y_{11}$  und  $Y_{02}$  bestimmt wurden. Der Wert von  $Y_{21}^M$  liegt um einen Faktor 10 höher als der gemessene Wert von  $Y_{21}$ .  $Y_{20}^M$  stimmt innerhalb des dreifachen Fehlers mit dem Wert von BARROW<sup>7</sup> überein.

Mit Hilfe von  $Y_{01}$  wird der Gleichgewichtsabstand der Kerne  $r_e$  ermittelt. Dazu werden die benötigten relativen Massen der Atome den Tabellen von MATTAUCH<sup>8</sup> und Mitarbeitern entnommen und die Naturkonstanten der Zusammenstellung von COHEN und DUMOND<sup>9</sup>.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danken wir herzlich für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine großzügige Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von finanziellen Mitteln. F.J.L. dankt der National Science Foundation für die finanzielle Unterstützung durch ein NATO Post Doctoral Fellowship.

<sup>4</sup> A. N. MURTY u. R. F. CURL, Jr., J. Mol. Spectr. **30**, 102 [1969].

<sup>5</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20a**, 1327 [1965].

<sup>6</sup> Siehe z. B. C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw Hill Book Co., London 1955.

<sup>7</sup> R. F. BARROW, Proc. Phys. Soc. London **78**, 1307 [1961].

<sup>8</sup> J. H. E. MATTAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **67**, 1 [1965].

<sup>9</sup> E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965].