

Elektrisches Dipolmoment von SnSe und SnTe

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

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1843—1844 [1969]; eingeg. am 4. September 1969)

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

$$^{120}\text{Sn}^{80}\text{Se}: \mu_0 = 2.82 \pm 0.09 \text{ D},$$

$$^{120}\text{Sn}^{130}\text{Te}: \mu_0 = 2.19 \pm 0.09 \text{ D}.$$

Nach unseren Messungen der elektrischen Dipolmomente von GeO, GeS¹ und PbO, PbS, SnO und SnS² sowie SiS³ setzten wir die Untersuchungen an zweiatomigen (IV—VI)-Verbindungen mit SnSe und SnTe fort. Das elektrische Dipolmoment wurde durch Beobachtung des Stark-Effekts an reinen Rotationsübergängen bestimmt. Die Messungen konnten nur in der heizbaren Absorptionszelle¹ durchgeführt werden und nicht auch zur Kontrolle in der Molekülstrahl-anordnung¹, da die dort zu beobachtenden höheren Rotationsübergänge nicht mehr mit der vorhandenen Rechteck-Stark-Spannung durchmoduliert werden konnten. Für die Messungen an SnSe wurde eine gegenüber¹ leicht geänderte Zelle benutzt. Die Breite wurde von 28 mm auf 14 mm verringert, dabei aber die Höhe belassen. Dadurch erreicht man bei gleichen Stark-Spannungen wesentlich höhere Felder und gleichzeitig eine bessere Homogenität in der Mitte der Zelle, wo die Hauptabsorption geschieht. Damit wird die unsymmetrische Linienverbreiterung der Stark-Übergänge sehr reduziert. Für SnTe konnte diese neue Zelle nicht benutzt werden, da die Grenzfrequenz (10,7 GHz) oberhalb des zu beobachtenden Rotationsüberganges ($J=3 \rightarrow 4$, $\nu \approx 10,2$ GHz) liegt. Die Messungen in^{1, 2} und³ wurden mit Rechteckspannungen durchgeführt, so daß die Modulationsspannung gleichzeitig das elektrische Feld für die Stark-Übergänge bestimmte. Diese Spannung wurde mit einem Oszillographen gemessen, wodurch die Genauigkeit auf bestens 1% beschränkt ist. Außerdem ist die Rechteckspannung durch Isolationsfehler meist um etwa 1% abgeschrägt, wodurch die Linie zusätzlich zur Inhomogenität des Feldes verbreitert wird.

Bei den Messungen an SnSe und SnTe wurden zur Verkleinerung dieser Fehlerquellen Gleichspannungen an die Zelle gelegt, denen die Rechteckmodulations-spannung überlagert wurde. Die Gleichspannung wurde mit einem Digitalvoltmeter (Genauigkeit 0,1%) bestimmt. Es wurde sorgfältig untersucht, ob durch die Gleichfelder irgendwelche statischen Aufladungen verursacht wurden. Dies hätte sich bemerkbar machen müssen in einem zeitlichen Gang der Größe des ge-

messenen Dipolmoments während einer Meßreihe oder in einer Verschiebung des ungestörten Rotationsüberganges beim Abschalten des äußeren Gleichfeldes. Wir konnten innerhalb unserer Meßgenauigkeit dafür keine Anzeichen finden. Außerdem wurden an verschiedenen Tagen Meßreihen durchgeführt, die untereinander konsistent sind.

μ_0 (D)	μ_0 (D)
2,82	2,82
2,83	2,84
2,87	2,82
2,79	2,79
2,86	2,80
$\bar{\mu}_0 = (2,82 \pm 0,09) \text{ D}$	

Tab. 1. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments von ¹²⁰Sn⁸⁰Se im Schwingungsgrundzustand am Übergang $J, |M|=3,3 \rightarrow 4,4$. Eichsubstanz CsF.

Das Rotationsspektrum von SnSe ist aus Messungen von HOEFT⁴ bekannt. Unsere Messungen am SnSe wurden bei Temperaturen um 600 °C (früher 650 bis 700 °C) durchgeführt. Dabei wurden Linienbreiten von 300 kHz beobachtet gegenüber den Messungen von HOEFT⁴ 600—1000 kHz. Auf eine erneute, genauere Messung des Rotationsspektrums wurde zunächst verzichtet. Die Stark-Effekt-Messungen wurden am Rotationsübergang $J=3 \rightarrow 4$ durchgeführt. Der ungestörte Übergang im Schwingungsgrundzustand wurde an der häufigsten Isotopenkombination ¹²⁰Sn⁸⁰Se (16,4%) mehrmals genau gemessen; als Mittelwert erhielten wir:

$$^{120}\text{Sn}^{80}\text{Se}: \nu = 0, J = 3 \rightarrow 4: \nu = 15568,130 \pm 0,020 \text{ MHz}.$$

Die Zellengeometrie wurde bei der Arbeitstemperatur mit CsF geeicht, dessen Dipolmoment aus der Arbeit von HEBERT⁵ et al. bekannt ist. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Tab. 1 aufgeführt. Der zur Berechnung des Dipolmoments benötigte Wert B_0 der Rotationskonstante im Schwingungsgrundzustand ergibt sich mit hinreichender Genauigkeit aus der Frequenz des Überganges $J=3 \rightarrow 4$, indem man diese durch 8 teilt. Bei den Stark-Effekt-Messungen wurden Verschiebungen der Komponente $J, |M|=3, 3 \rightarrow 4, 4$ zwischen 0,6 und 2,1 MHz gemessen, woraus mit der erreichten Linienbreite zwischen 300 und 400 kHz ein mittlerer Frequenzmeßfehler von 4% erreicht wird. Die

μ_0 (D)	μ_0 (D)
2,15	2,15
2,18	2,21
2,21	2,18
2,22	
$\bar{\mu}_0 = (2,19 \pm 0,09) \text{ D}$	

Tab. 2. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments von ¹²⁰Sn¹³⁰Te im Schwingungsgrundzustand am Übergang $J, |M|=3, 3 \rightarrow -4, 4$. Eichsubstanz CsF.

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

¹ J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24 a**, 1217 [1969].

² J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24 a**, 1222 [1969].

³ J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24 a**, 1422 [1969].

⁴ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **21 a**, 437 [1966].

⁵ A. J. HEBERT, F. J. LOVAS, C. A. MELENDRES, C. D. HOLOWELL, T. L. STORY JR. u. K. STREET JR., J. Chem. Phys. **48**, 2824 [1968].



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.

Eichung ist mit einem Fehler von 1% behaftet. Der Fehler des angegebenen Dipolmoments liegt also bei 3%. Dieser umfaßt auch die Streubreite aller Einzelmessungen.

Die Messungen des Dipolmoments von SnTe wurden ebenfalls am Übergang $J=3 \rightarrow 4$ der häufigsten Isotopenkombination $^{120}\text{Sn}^{130}\text{Te}$ im Schwingungsgrundzustand durchgeführt. Die Frequenz des ungestörten Überganges wurde aus den Messungen des reinen Rotations-Spektrums von SnTe von HOEFT und TIEMANN⁶ berechnet:

$^{120}\text{Sn}^{130}\text{Te}$: $\nu=0$, $J=3 \rightarrow 4$: $\nu=10176,460 \pm 0,015$ MHz.

Die Messungen wurden bei 650 °C durchgeführt. Die Linienbreite betrug etwa 250 kHz. Die Eichung der

⁶ J. HOEFT u. E. TIEMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 1034 [1968].

Strukturbestimmung von Molekülen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y}$ mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen

3. Mitteilung: Die Struktur des $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

JOACHIM HAASE und WERNER ZEIL

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm *

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1844—1846 [1969]; eingeg. am 17. September 1969)

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Moleküle des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Y}$ ^{1,2} haben wir eine Bestimmung der Struktur des Tertiärbutylacetyls mit Hilfe der Methode der Elektronenbeugung an Gasen durchgeführt. Für dieses Molekül liegt eine ausführliche Strukturbestimmung von NUGENT, MANN und LIDE³ aus den Rotationsspektren vor. Bereits vorher war von ZEIL, WINNEWISER, BODENSEH und BUCHERT⁴ über die Rotationsspektren der beiden Isotopenkombinationen $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}$ berichtet worden.

Tabelle 1 gibt die von LIDE und Mitarb.³ angegebenen Strukturparameter wieder. Der bindungstheoretisch interessanteste Abstand zwischen dem sp^3 -hybridisierten tertiären C-Atom und dem benachbarten sp -hybridisierten C-Atom wird von den genannten Autoren³ mit etwa 1,5 Å mit einer relativ großen Fehlergrenze von 0,02 Å angegeben. Dies rührt daher, daß die Isotopenkombination mit ^{13}C -Substitution am tertiären C-Atom nicht spektroskopisch beobachtet und damit die r_s -Koordinate nicht festgelegt werden konnte. Der so bestimmte C—C-Abstand, der der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung benachbart ist, ist um etwa 0,03 Å größer als alle bisher bekannten analogen Abstände, worauf schon LIDE und Mitarb.³ hinweisen.

* Derzeitige Anschrift: Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm, D-7500 Karlsruhe-21, Hertzstraße 16, Bau 35.

¹ J. HAASE, W. STEINGROSS u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **22 a**, 195 [1967].

² W. ZEIL, J. HAASE u. M. DAKKOURI, Discuss. Faraday Soc. **1969**, im Druck.

Zellengeometrie erfolgte wieder mit CsF ⁵. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Tab. 2 aufgeführt. An der Stark-Komponente $J, |M|=3, 3 \rightarrow 4, 4$ wurden Verschiebungen zwischen 500 und 700 kHz gemessen, woraus mit der angegebenen Linienbreite und der Genauigkeit der Nulllinie ein mittlerer Frequenzmeßfehler von 6% folgt. Berücksichtigt man noch den Eichfehler, erhält man für den angegebenen Wert des Dipolmoments als Fehler 4%. Die Streuung der Einzelmessungen ist wesentlich kleiner.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danken wir 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 Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

Abstand	r_{ij} (Å)
C_m-C_t	$1,532 \pm 0,007$
$\text{C}_t-\text{C}\equiv$	$1,496 \pm 0,02^*$
	$1,506^*$
$\text{C}\equiv\text{C}$	$1,209 \pm 0,001$
$\equiv\text{C}-\text{H}$	$1,056 \pm 0,001$
$\angle(\text{C}_m\text{C}_t\text{C}_m)$	$110^\circ 48' \pm 30'$
$\angle(\text{HC}_m\text{H})$	$108^\circ 12'$

* Nach verschiedenen Auswerteverfahren erhaltene Werte.

Tab. 1. Strukturparameter des Tertiärbutylacetyls nach NUGENT, MANN und LIDE³.

Ein Vergleich mit der Struktur des Tertiärbutylchloracetyls, die von uns sowohl aus mikrowellenspektroskopischen Messungen⁵ als auch durch Elektronenbeugungsmessungen⁶ bestimmt worden ist, zeigt, daß die der Acetylenbindung benachbarte C—C-Bindung im Tertiärbutylacetylen um 0,03 Å länger ist, als die entsprechende Bindung im Tertiärbutylchloracetylen. Unter Verwendung einer von ZEIL⁷ angegebenen Beziehung zwischen den Bindungswinkeln und den kovalenten Radien am tertiären C-Atom konnte zwar eine Erklärung für die Verlängerung des C—C-Abstandes im Tertiärbutylacetylen gegenüber dem Tertiärbutylchloracetylen auf Grund des größeren $\text{C}-\text{C}_t-\text{C}\equiv$ -Winkels im Tertiärbutylacetylen gegeben werden. Es erschien uns jedoch trotzdem notwendig, eine neue Strukturbestimmung am Tertiärbutylacetylen durch Elektronenbeugungsmessungen durchzuführen mit dem speziellen Ziel, den von LIDE und Mitarb.³ mit einem großen Fehler angegebenen Abstand der C—C-Bindung neben der Acetylenbindung zu bestimmen.

Das zur Untersuchung verwendete Tertiärbutylacetylen wurde von uns synthetisiert. Die Messungen wurden

³ L. J. NUGENT, D. E. MANN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **36**, 965 [1962].

⁴ W. ZEIL, M. WINNEWISER, H.-K. BODENSEH u. H. BUCHERT, Z. Naturforsch. **15 a**, 1011 [1960].

⁵ H.-K. BODENSEH, R. GEGENHEIMER, J. MENNICKE u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **22 a**, 523 [1967].

⁶ loc. cit.¹.

⁷ W. ZEIL, Angew. Chem. **73**, 751 [1961].