

## Elektrisches Dipolmoment von GeSe, GeTe, PbSe und PbTe

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

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 25 a, 539—541 [1970]; eingegangen am 15. Januar 1970)

Stark effect measurements on pure rotational transitions of GeSe, GeTe, PbSe and PbTe are reported. Measurements on the ground vibrational state of the most abundant molecules result in the following electric dipole moments:

$$\begin{aligned} {}^{74}\text{Ge}^{80}\text{Se}: \quad \mu_0 &= (1.648 \pm 0.050) \text{ D,} \\ {}^{74}\text{Ge}^{130}\text{Te}: \quad \mu_0 &= (1.06 \pm 0.07) \text{ D,} \\ {}^{208}\text{Pb}^{80}\text{Se}: \quad \mu_0 &= (3.28 \pm 0.10) \text{ D,} \\ {}^{208}\text{Pb}^{130}\text{Te}: \quad \mu_0 &= (2.73 \pm 0.10) \text{ D.} \end{aligned}$$

Nach unseren Berichten über Messungen des elektrischen Dipolmoments der Oxide und Sulfide von Ge, Sn und Pb sowie SiS, SnSe und SnTe<sup>1</sup> liegen nun entsprechende Untersuchungen an den Molekülen GeSe, GeTe, PbSe und PbTe vor. Wie früher beschrieben<sup>1</sup>, wurden auch diese neuen Messungen am Stark-Effekt reiner Rotationsübergänge durchgeführt. Es wurde eine heiße Absorptionszelle mit rechteckförmigem Querschnitt verwendet, in der sich zwischen den isolierten Zellenhälften ein genügend homogenes elektrisches Feld erzeugen ließ. Die Feldstärke wurde durch Messung der angelegten Spannung und des Abstandes der Zellenhälften bestimmt. Dieser Abstand ist bei einer derartigen heizbaren Anordnung nicht hinreichend reproduzierbar. Daher wurde er durch nahezu gleichzeitige und temperaturgleiche Beobachtung des Stark-Effekts der unbekannten Molekel und einer Molekel mit bekanntem Dipolmoment (TlF<sup>2</sup> oder CsF<sup>3</sup>) bei jeder Meßreihe neu bestimmt. Der angelegten Gleichspannung (Messung mit Digitalvoltmeter, Genauigkeit 0,1%) wird wie üblich zur Modulation der Absorption eine 100 kHz-Rechteckspannung überlagert.

### GeSe

Das Rotationsspektrum ist zuerst von HOEFT<sup>4</sup> beobachtet worden. Die neuen Messungen wurden bei 400 °C und einer Linienbreite von 150 kHz durchgeführt. Die früheren Messungen ergaben bei Tem-

peraturen von 430—500 °C Linienbreiten von 300 bis 600 kHz. Der Stark-Effekt wurde an den Übergängen  $J, |M| = 1,1 \rightarrow 2,2$  und  $J, |M| = 1,0 \rightarrow 2,1$  gemessen. Für den erstgenannten Übergang ergaben Spannungen zwischen 400 und 600 V Frequenzverschiebungen von 0,4 bis 0,9 MHz, für den zweiten Übergang bei 200 bis 400 V Verschiebungen von 0,4 bis 1,4 MHz gegen den ungestörten Rotationsübergang. Dieser von HOEFT<sup>4</sup> gemessene Übergang  $J = 1 \rightarrow 2, v = 0$  der Molekel <sup>74</sup>Ge<sup>80</sup>Se wurde mit größerer Genauigkeit nachgemessen, da seine Frequenz in die Berechnung des Dipolmoments aus dem Stark-Effekt eingeht:

<sup>74</sup>Ge<sup>80</sup>Se;  $J = 1 \rightarrow 2, v = 0; \nu = 11\,535,517(15)$  MHz.

Die zur Berechnung des Dipolmoments außerdem notwendige Rotationskonstante<sup>5</sup> erhält man mit genügender Genauigkeit, indem man die Übergangsfrequenz durch 4 teilt. Für die Eichung der Zelle wurde der Übergang  $J, |M| = 0,0 \rightarrow 1,1$  des <sup>205</sup>Tl<sup>19</sup>F verwendet. Die Einzelergebnisse aus mehreren Meßreihen sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Eichung der Zelle gelingt mit einer Genauigkeit von 1%; der Fehler der Frequenzverschiebungen liegt bei 3—4%. Damit ergibt sich als Fehler für das elektrische Dipolmoment 3%.

### GeTe

Erste Messungen des Rotationsspektrums von GeTe wurden von HOEFT und NOLTING<sup>6</sup> in einer

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

<sup>1</sup> Siehe J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. 24 a, 1843 [1969] und dort angegebene Literatur.

<sup>2</sup> R. V. BOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z. Phys. 179, 285 [1964] [<sup>205</sup>Tl<sup>19</sup>F:  $\mu_0 = 4.2282(8)$  D].

<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] [<sup>133</sup>Cs<sup>19</sup>F:  $\mu_0 = 7.8839(9)$  D].

<sup>4</sup> J. HOEFT, Z. Naturforsch. 21 a, 1240 [1966].

<sup>5</sup> Siehe z. B. C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Co., New York 1955.

<sup>6</sup> J. HOEFT u. H.-P. NOLTING, Z. Naturforsch. 22 a, 1121 [1967].



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.

$J,  M  \rightarrow J',  M' $	$\mu_0$ (D)
1,1 → 2,2	1,635 1,648 1,642 1,655 1,645 1,652 1,654 1,636 1,651
1,0 → 2,1	1,637 1,642 1,662 1,640 1,660 1,658
$\overline{\mu_0} = (1,648 \pm 0,050)$ D	

Tab. 1. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments und Mittelwert von  $^{74}\text{Ge}^{80}\text{Se}$  im Schwingungsgrundzustand. Eichsubstanz TlF.

koaxialen Zelle durchgeführt, die im heißen Bereich völlig mit Quarz ausgekleidet war. Es zeigte sich, daß GeTe in unserer reinen Metallzelle an den heißen Metallwänden sehr leicht zerfällt. Das führte dazu, daß die ungestörten Rotationsübergänge nur mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 5 : 1 beobachtet werden konnten. Bei  $450^\circ\text{C}$  wurden Linienbreiten von 150 kHz gemessen. Durch die große Zerfallsrate der Substanz war die Meßdauer auf etwa 20 Minuten begrenzt; bei gleichen Substanzmengen stabiler Moleküle beträgt die Meßdauer sonst einige Stunden. Eine Beigabe von Eichsubstanz war nicht möglich. Das Spektrum des GeTe war dann nicht zu beobachten. Deshalb wurde der Abstand der Zellenhälften im heißen Bereich durch ein Quarzstück festgelegt. Der Abstand konnte so im kalten Zustand gemessen werden. Bei höheren Temperaturen wurde er zusätzlich mit TlF als Eichsubstanz bestimmt. Mit der Quarzbrücke war die Reproduzierbarkeit der Zellengeometrie gut. Das beweisen die in Tab. 2 aufgeführten Einzelergebnisse der Dipolmomentmessungen.

$\mu_0$ (D)	$\mu_0$ (D)
1,08	1,08
1,05	1,03
1,05	1,08
1,07	1,06
1,08	1,05
$\overline{\mu_0} = (1,06 \pm 0,07)$ D	

Tab. 2. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments und Mittelwert von  $^{74}\text{Ge}^{130}\text{Te}$  im Schwingungsgrundzustand. Über Eichung und beobachtete Stark-Übergänge s. Text.

Für die Messungen an  $^{74}\text{Ge}^{130}\text{Te}$  im Schwingungsgrundzustand wurde der Rotationsübergang  $J = 2 \rightarrow 3$  verwendet. Im elektrischen Feld wurde

der Frequenzabstand zwischen der Stark-Komponente  $|M| = 2 \rightarrow 3$  und dem nicht aufgelösten Dublett  $|M| = 1 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 1$  gemessen. Der Einfluß der unaufgelösten Struktur auf den gemessenen Frequenzabstand wurde berücksichtigt. Aus den bekannten Formeln für den Stark-Effekt<sup>5</sup> läßt sich das elektrische Dipolmoment berechnen. Spannungen zwischen 800 und 1100 V ergaben Frequenzabstände zwischen den beiden Stark-Komponenten von 0,4 bis 0,7 MHz. Der Fehler dieser Frequenzmessungen ist wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses (2 : 1 bis 3 : 1) mit etwa 100 kHz anzusetzen. Die Abstandsmessung ist mit einem Fehler von 1% behaftet. In Tab. 2 sind die Ergebnisse von Einzelmessungen an verschiedenen Versuchstagen aufgeführt. Die Übereinstimmung der Einzelwerte ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gut. Die Streubreite der Einzelmessungen ist wesentlich kleiner als der angegebene Fehler des Mittelwertes.

$\mu_0$ (D)	$\mu_0$ (D)
3,20	3,29
3,22	3,29
3,29	3,31
3,29	3,25
3,30	3,25
3,27	3,29
3,31	3,34
3,31	
$\overline{\mu_0} = (3,28 \pm 0,10)$ D	

Tab. 3. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments und Mittelwert von  $^{208}\text{Pb}^{80}\text{Se}$  im Schwingungsgrundzustand am Übergang  $J, |M| = 2,2 \rightarrow 3,3$ . Eichsubstanz CsF.

## PbSe

Messungen am Rotationsspektrum des PbSe liegen von HOEFT und MANNS<sup>7</sup> vor. Die Beobachtung von Rotationsübergängen in einer heißen Metallzelle war ohne Schwierigkeiten möglich. Bei Temperaturen um  $630^\circ\text{C}$  wurden Linienbreiten von 150 kHz gemessen. Die Linien waren also schmäler als bei den früheren Messungen<sup>7</sup>. Für die vorliegenden Stark-Effekt-Messungen wurde ein weiterer Rotationsübergang gemessen:

$^{208}\text{Pb}^{80}\text{Se}$ ;  $J = 2 \rightarrow 3, v = 0$ :  $\nu = 9089,918(15)$  MHz.

Gleichspannungen von 450 bis 700 V ergaben an der Komponente  $J, |M| = 2,2 \rightarrow 3,3$  Verschiebungen zwischen 0,8 und 2,2 MHz gegen den ungestörten Übergang. Als Eichsubstanz diente in diesem Fall

<sup>7</sup> J. HOEFT u. K. MANNS, Z. Naturforsch. **21a**, 1884 [1966].

CsF. Die zur Berechnung des Dipolmoments benötigte Rotationskonstante erhält man wieder aus der oben angegebenen Übergangsfrequenz. Die Ergebnisse der Einzelmessungen und ihr Mittelwert sind in Tab. 3 aufgeführt.

### PbTe

Das reine Rotationsspektrum wurde von TIEMANN, HOEFT und SCHENK<sup>8</sup> gemessen. Die Stark-Effekt-Messungen wurden bei Temperaturen von 650 °C und Linienbreiten von 200 kHz durchgeführt. Die Beobachtung der Komponente  $J, |M|=4,4 \rightarrow 5,5$  lieferte bei Spannungen zwischen 700 und 1000 V Verschiebungen von 0,45 bis 0,82 MHz. Der ungestörte Übergang  $J=4 \rightarrow 5$  konnte mit der verfügbaren Modulationsspannung in der verwendeten Rechteckzelle nicht mehr durchmoduliert werden.

<sup>8</sup> E. TIEMANN, J. HOEFT u. B. SCHENK, Z. Naturforsch. **24a**, 787 [1969].

Die Übergangsfrequenz wurde deshalb aus den in<sup>8</sup> veröffentlichten Rotationskonstanten berechnet:  $^{208}\text{Pb}^{130}\text{Te}; J=4 \rightarrow 5, v=0: \nu = 9375,672(20)$  MHz. Die Einzelergebnisse verschiedener Meßreihen und ihr Mittelwert finden sich in Tab. 4. Als Eichsubstanz diente wieder CsF.

$\mu_0$ (D)	$\mu_0$ (D)
2,72	2,70
2,74	2,63
2,74	2,79
2,68	2,74
2,76	2,77
2,78	2,76
$\overline{\mu_0} = (2,73 \pm 0,10)$ D	

Tab. 4. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments und Mittelwert von  $^{208}\text{Pb}^{130}\text{Te}$  im Schwingungsgrundzustand am Übergang  $J, |M|=4,4 \rightarrow 5,5$ . Eichsubstanz CsF.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von finanziellen Mitteln. F. J. L. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.