

- <sup>1</sup> H. KIM, P. A. SOUDER, and H. H. CLAASEN, *J. Mol. Spectry.* **26**, 46 [1968].  
<sup>2</sup> S. N. RAI, S. N. THAKUR, and D. K. RAI, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **74 A**, 243 [1971].  
<sup>3</sup> S. N. THAKUR, D. V. R. A. RAO, and D. K. RAI, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **71 A**, 42 [1970].  
<sup>4</sup> G. M. BEGUN and A. C. RUTENBERG, *J. Inorg. Chem.* **6**, 2212 [1967].  
<sup>5</sup> G. NAGARAJAN, *Bull. Soc. Chem. Belg.* **73**, 799 [1963].  
<sup>6</sup> D. E. MANN, T. SHIMANOCHI, J. A. MEAL, and L. FANO, *J. Chem. Phys.* **27**, 43 [1957].  
<sup>7</sup> Miss D. V. R. A. RAO, Ph. D. Thesis, Banaras Hindu University 1969.

## Elektrisches Dipolmoment von InCl

E. TIEMANN, J. HOEFT, and T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **27 a**, 869–870 [1972]; received 12 April 1972)

### Electric Dipole Moment of InCl

Stark-effect measurements on the rotational transition  $J=1 \rightarrow 2$  of InCl are described. The vapour pressure in the absorption cell was chosen so that the quadrupole hyperfine structure due to the Cl-nucleus could not be resolved. Thus we neglect this coupling in the calculation of the Stark-effect. The derived electric dipole moment in the ground vibrational state is:

$$^{115}\text{In}^{35}\text{Cl} : |\mu_0| = (3.79 \pm 0.10) \text{ D.}$$

The electric dipole moment of  $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F} : |\mu_0| = 4.2282(8) \text{ D}$  was used for the calibration of the electric field.

Kürzlich haben wir über Messungen des elektrischen Dipolmoments an TlBr und TlI<sup>1</sup> berichtet. Mit dieser Arbeit soll die systematische Untersuchung an zweiatomigen (III/VII)-Verbindungen durch eine entsprechende Messung im Rotationspektrum des InCl fortgesetzt werden. Diese Experimente innerhalb einer ganzen Klasse von Molekeln haben das Ziel, Vergleiche von isoelektronischen Molekülgruppen vornehmen zu können und daraus gemeinsame Züge der molekularen Konstanten abzuleiten. Erste Hinweise dazu haben wir in einer Studie über die zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen<sup>2</sup> erhalten; die Gruppe der (III/VII)-Molekeln ist isoelektronisch dazu.

Die Experimente werden mit dem gleichen Stark-Effekt-Mikrowellenspektrometer durchgeführt, wie es schon in<sup>1</sup> benutzt wurde und näher in<sup>3</sup> beschrieben ist. In und Cl haben beide einen Kernspin  $I \geq 1$ , so daß InCl Quadrupolhyperfeinstruktur (HFS) von beiden Kernen zeigt. Diese HFS ist seit langem bekannt, die neueste Auswertung<sup>4</sup> ergibt Quadrupolkopplungskonstanten im Schwingungsgrundzustand zu:

$$\begin{aligned} ^{115}\text{In} : e q_0 Q &= -657,52(50) \text{ MHz,} \\ ^{35}\text{Cl} : e q_0 Q &= -13,63(20) \text{ MHz.} \end{aligned}$$

Da die Cl-HFS hinreichend klein ist, gelingt es durch entsprechende Wahl der Temperatur, den Dampfdruck von InCl so einzustellen, daß die Druckverbreiterung gerade die Cl-Aufspaltung verschmiert. Dadurch wird es möglich, die Auswertung des Stark-Effekt-Spektrums unter Vernachlässigung der Cl-HFS vorzunehmen. Man

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

muß nur noch dafür sorgen, daß die für die Messung verwendeten elektrischen Felder groß genug sind, um bezüglich der Cl-Hyperfeinkopplung im Fall des starken Feldes zu sein. Dann ergeben sich symmetrisch durch die nichtaufgelöste Struktur verbreiterte Absorptionslinien, und systematische Verschiebungen des Linienschwerpunktes durch die Cl-Hyperfeinenergien sind innerhalb unserer Meßgenauigkeit zu vernachlässigen.

InCl ist im festen Zustand hinreichend stabil, so daß es separat hergestellt werden kann. Bei Temperaturen von 200 °C verdampft unter Vakuum InCl aus einem Gemisch von InCl<sub>3</sub> und In und kondensiert an einem wassergekühlten Finger mit oranger Farbe. Dieses Präparat wird erneut in der Absorptionszelle verdampft.

Bei Temperaturen um 250 °C wurde der Rotationsübergang  $J=1 \rightarrow 2$ ,  $F_1=11/2 \rightarrow 13/2$  im Schwingungszustand  $v=0$  beobachtet.  $F_1$  ergibt sich aus der Kopplung des Rotationsdrehimpulses  $J$  mit dem Kernspin  $I_1=9/2$  des Indiums;  $F_1$  ist also nicht der Gesamtdrehimpuls. Entsprechend der in<sup>1</sup> beschriebenen Auswertemethode wurde der Übergang mit maximalem  $F_1$  zu jedem  $J$  gewählt und schließlich der Stark-Übergang mit maximalem  $|M_{F_1}|=I_1+J$  vermessen. Das bedeutet hier  $|M_{F_1}|=11/2 \rightarrow 13/2$ .

Die entsprechenden Eigenwerte berechnen sich aus einer eindimensionalen Matrix<sup>1</sup>. Die benötigte Rotationskonstante  $B_v$  wird der Arbeit<sup>4</sup> entnommen.

Der Schwerpunkt des Überganges  $J, F_1=1, 11/2 \rightarrow 2, 13/2$  im feldfreien Raum wurde auf zwei verschiedene Arten ermittelt. Im Fall 1 wurde ein Mittelwert aus mehrfachen Messungen des druckverbreiterten Überganges bestimmt. Die volle Halbwertsbreite betrug hier 1,1 MHz. Im Fall 2 wurde bei verminderter Temperatur die Cl-HFS dieses Überganges aufgelöst. Bei einer vollen Halbwertsbreite von etwa 150 kHz beobachtet man 4 Linien zu  $\Delta F=+1$ . Die Übergänge zu  $\Delta F=0$  oder  $\Delta F=-1$  wurden nicht gemessen, da ihre Intensität mehr als einen Faktor 20 gegenüber den Linien mit  $\Delta F=+1$  kleiner ist. Die relativen Intensitäten  $I$  dieser Übergänge wurden mit der in<sup>4</sup> angegebenen Methode bestimmt und sind so normiert, daß die Summe über alle HFS-Übergänge eines Schwingungszustandes 100% ergibt. Aus den hier gemessenen Linien und den Intensitäten wird schließlich der Schwerpunkt bestimmt. Beide Verfahren liefern das gleiche Ergebnis, wie es in Tab. 1 zusammengestellt ist. Gegenüber dieser Schwerpunktsfrequenz wird die Frequenzverschiebung  $\Delta\nu$  durch den Stark-Effekt am Übergang  $|M_{F_1}|=11/2 \rightarrow 13/2$  berechnet.

Zur Eichung des elektrischen Feldes in der heißen Zelle wird TlF benutzt, dessen Dipolmoment aus Mes-



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.

Tab. 1. Schwerpunktsfrequenzen des Überganges  $v=0$ ;  $J, F_1=1, 11/2 \rightarrow 2, 13/2$  im feldfreien Raum am  $^{115}\text{In}^{35}\text{Cl}$ .

Fall 1		$\nu_s = 13061,190$ (40) MHz	
Fall 2	$F \rightarrow F'$	$\nu$ (MHz)	$I$ (%)
	$6 \rightarrow 7$	13060,740 (15)	7,28
	$5 \rightarrow 6$	13061,044 (15)	6,11
	$7 \rightarrow 8$	13061,411 (15)	8,50
	$4 \rightarrow 5$	13061,663 (15)	5,19
		$\nu_s = 13061,196$ (20) MHz	

sungen von V. BOECKH<sup>5</sup> et al. mit Hilfe der elektrischen Molekülstrahlresonanz sehr genau bekannt ist. Es erwies sich als unmöglich, InCl und TlF gleichzeitig in der heißen Absorptionszelle zu beobachten; die Zersetzung beider Moleküle ist sehr stark. Deswegen mußte die Eichung unmittelbar nach der eigentlichen Messung an InCl vorgenommen werden. Dazu wurde die Zelle abgeheizt, die Eichsubstanz TlF ohne Demontage und größere Erschütterungen der Zelle eingefüllt und schließlich auf die Arbeitstemperatur wieder

Tab. 2. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments von  $^{115}\text{In}^{35}\text{Cl}$  im Schwingungsgrundzustand.

$ \mu_0 $ (D)	$ \mu_0 $ (D)	$ \mu_0 $ (D)	$ \mu_0 $ (D)
3,741	3,805	3,837	3,805
3,759	3,819	3,811	3,796
3,796	3,768	3,812	3,795
3,756	3,813	3,762	3,736
3,770	3,801	3,780	3,789
3,817	3,835	3,770	3,775
3,800	3,851	3,780	3,767
$ \mu_0  = (3,79 \pm 0,10) \text{ D}$			

aufgeheizt. Zur Stabilisierung der Geometrie der Zelle wurde zusätzlich im heißen Bereich ein Quarzabstandsstück eingesetzt. Die Zuverlässigkeit eines solchen Vorgehens ergibt sich aus der Konsistenz mehrerer Meßreihen, wie sie in Tab. 2 angegeben sind.

Bei Feldern zwischen 360 und 440 V/cm wurden Frequenzverschiebungen  $\Delta\nu$  gegen die Schwerpunktsfrequenz von 3,2 bis 4,9 MHz erzielt. Dabei beobachtet man keine wesentliche Verbreiterung des Stark-Überganges gegenüber der ungestörten Linie durch Feldinhomogenitäten. Das Signal-Rausch-Verhältnis der Stark-Übergänge betrug etwa 3 : 1 bei einer Zeitkonstanten des Verstärkerkanals von 1 sec. Tabelle 2 enthält auch den Mittelwert über alle Einzelmessungen des Dipolmoments, deren Fehler mit etwa 4% anzusetzen ist. Der angegebene Fehler des Mittelwerts ist wesentlich größer als der, den man aus der Streuung der Einzelwerte erhalten würde. Wir glauben, daß die Eichung des elektrischen Feldes in diesem Fall nicht die entsprechende absolute Genauigkeit erreicht, um den Fehler durch zahlreiche Einzelmessungen zu reduzieren.

Um die Vernachlässigung der Cl-HFS bei der Berechnung der Stark-Energien auch experimentell zu rechtfertigen, wurde eine Kontrollmeßreihe am  $^{115}\text{In}^{37}\text{Cl}$  durchgeführt.  $^{37}\text{Cl}$  hat einen kleineren  $eqQ$ -Wert als  $^{35}\text{Cl}$ , da die beiden Kernquadrupolmomente ein Größenverhältnis haben von:

$$Q(^{35}\text{Cl})/Q(^{37}\text{Cl}) = 1,2688773(15)^6.$$

Aus dieser Meßreihe ergab sich ein elektrisches Dipolmoment im Schwingungsgrundzustand zu:

$$^{115}\text{In}^{37}\text{Cl} : |\mu_0| = 3,84(15) \text{ D}.$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert für  $^{115}\text{In}^{35}\text{Cl}$ . Isotopieeffekt oder Einflüsse der Nullpunktschwingung sollten sich bei dieser Meßgenauigkeit noch nicht bemerkbar machen.

<sup>1</sup> E. TIEMANN, Z. Naturforsch. **26 a**, 1809 [1971].

<sup>2</sup> J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, J. Chem. Phys. **53**, 2736 [1970].

<sup>3</sup> J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Angew. Phys. **31**, 265 [1971].

<sup>4</sup> B. SCHENK, E. TIEMANN u. J. HOEFT, Z. Naturforsch. **25 a**, 1827 [1970].

<sup>5</sup> R. V. BOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z. Phys. **179**, 285 [1964].

<sup>6</sup> J. H. HOLLOWAY, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. 1956.