

Elektrisches Dipolmoment von TlBr und TlJ

E. TIEMANN

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 26 a, 1809—1812 [1971]; eingegangen am 20. August 1971)

Stark-effect measurements on pure rotational transitions of TlBr and TlJ are described. The derived electric dipole moments of the most abundant isotopic molecules on the ground vibrational state are:

$$^{205}\text{Tl}^{79}\text{Br}: |\mu_0| = (4.493 \pm 0.050) \text{ D},$$

$$^{205}\text{Tl}^{127}\text{I}: |\mu_0| = (4.607 \pm 0.070) \text{ D}.$$

The electric dipole moment of $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$ $|\mu_0| = 4.2282(8)$ D was used as standard.

I. Einleitung

Rotationsspektren der meisten zweiatomigen (IIa/VIIa)-Moleküle sind seit längerer Zeit bekannt¹. Diese systematischen Untersuchungen konnten in den letzten Jahren durch die Beobachtung der Spektren von GaF², InF² und BF³ sowie genaueren Messungen von InJ⁴ vervollständigt werden, so daß bis heute nur die Rotationsspektren der Moleküle BCl, BBr, BJ, AlBr und AlJ unbekannt geblieben sind.

An einigen Molekülen (TlCl⁵, TlBr⁶, TlJ⁷ und InF⁸) gelang es mit Hilfe der elektrischen Molekülstahlresonanzmethode die Quadrupolhyperfeinstruktur sehr genau zu messen. Um systematische Vergleiche zwischen Molekelklassen durchführen zu können, ist die Kenntnis des elektrischen Dipolmoments der Moleküle sehr hilfreich [siehe z. B. Vergleich (IV/VI)-Moleküle mit (I/VII)-Molekülen in⁹]. Messungen des elektrischen Dipolmoments sind in der Klasse (IIa/VIIa) bisher nur selten durchgeführt worden, wofür der Grund wohl in der großen Quadrupolhyperfeinstruktur zu suchen ist. Es sind Werte bekannt von allen Fluoriden^{1–3, 10} und von TlCl⁵. Diese Moleküle haben alle nur einen

Kern mit Spin $I \geq 1$, der zu Quadrupolhyperfeinstruktur führt, bzw. TlF zeigt eine solche HFS nicht. Bis auf TlBr und TlJ haben bei den übrigen Molekülen dieser Klasse beide Kerne Quadrupolmomente. In der vorliegenden Arbeit wird nun über Messungen des elektrischen Dipolmoments von TlBr und TlJ berichtet.

II. Experimentelle Angaben

Die Dipolmomente werden durch Messung des Stark-Effekts von reinen Rotationsübergängen bestimmt. Als heizbare Absorptionszelle dient der Typ III, wie er in¹¹ näher beschrieben ist. Es ist ein zweiteiliger Hohlleiter mit rechteckförmigem Querschnitt von 28 mm Breite und 38 mm Höhe; die Absorptionslänge beträgt etwa 70 cm. Die beiden Zellenhälften sind gegeneinander isoliert, und ihr gegenseitiger Abstand wird in der Mitte der Absorptionsstrecke mit einem Quarzstück stabilisiert. Das statische elektrische Feld in der Zelle wird durch Beobachtung des Stark-Effekts von $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$ [Dipolmoment $|\mu_0| = 4.2282(8)$ D¹⁰] unmittelbar nach der eigentlichen Messung bestimmt. Dazu ist jeweils TlF neben der Meßsubstanz in der Zelle, so daß nur

⁵ R. H. HAMMERLE, J. TH. DICKINSON, R. G. VAN AUSDAL, D. A. STEPHENSON u. J. C. ZORN, J. Chem. Phys. **50**, 2086 [1968]. — G. GRÄFF, private Mitteilung ($^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}$ $|\mu_0| = 4.5429(23)$ D).

⁶ J. TH. DICKINSON, D. A. STEPHENSON u. J. C. ZORN, J. Chem. Phys. **53**, 1525 [1970].

⁷ D. A. STEPHENSON, J. TH. DICKINSON u. J. C. ZORN, J. Chem. Phys. **53**, 1529 [1970].

⁸ J. C. ZORN, private Mitteilung.

⁹ J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, J. Chem. Phys. **53**, 2736 [1970].

¹⁰ R. V. BOECKH, G. GRÄFF u. R. LEY, Z. Phys. **179**, 285 [1964].

¹¹ J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Angew. Phys. **31**, 265 [1971].

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

¹ A. H. BARRETT u. M. MANDEL, Phys. Rev. **109**, 1572 [1958]. — H. G. FITZKY, Z. Physik **151**, 351 [1958]. — J. HOEFT, Z. Physik **163**, 262 [1961]. — D. R. LIDE JR., J. Chem. Phys. **42**, 1013 [1965]. — G. A. L. DELVIGNE u. H. W. DE WIJN, J. Chem. Phys. **45**, 3318 [1966].

² F. J. LOVAS u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **24a**, 634 [1969]. — J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **25a**, 1029 [1970].

³ F. J. LOVAS u. D. R. JOHNSON, J. Chem. Phys. **55**, 41 [1971].

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

die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz zur Beobachtung des anderen Spektrums gewechselt werden muß. Die Dampfdrucke von TlF, TlBr und TlJ liegen gerade so günstig, daß für alle drei Substanzen die Temperatur konstant auf etwa 310 °C gehalten werden kann. Somit sind Veränderungen der Zellengeometrie durch Variation der Temperatur auszuschließen. Die Messung des elektrischen Feldes bekommt dadurch eine Genauigkeit von 1%. Bemerkenswert ist, daß die drei Substanzen, befinden sie sich allein in der Zelle, praktisch unzersetzt verdampfen. Ist TlF mit einer der anderen gleichzeitig vorhanden, ohne daß sie mechanisch gemischt sind, so findet man nach dem Experiment reichlich Thalliumkügelchen an den Zellenwänden. Die Zersetzungsraten der Substanzen ist in diesem Fall merklich; außerdem ist die Intensität der Spektren reduziert.

III. Zur Theorie

Die theoretische Behandlung des Stark-Effekts von Rotationsspektren mit Hyperfeinstruktur beim zweiatomigen Molekül ist von FANO¹² gegeben worden. Der Hamilton-Operator setzt sich aus drei Teilen zusammen:

$$H = H_{\text{rot}} + H_{\text{el}} + H_Q. \quad (1)$$

H_{rot} ist die kinetische Energie des starren Rotators, H_{el} die potentielle Energie des elektrischen Dipolmoments des Rotators im äußeren elektrischen Feld und H_Q ist die Wechselwirkungsenergie des Kernquadrupols mit dem Feldgradienten der Elektronenhülle am Kernort. Die Rechnung kann ausgeführt werden in einer Basis, in der der Teil-Hamilton-Operator ($H_{\text{rot}} + H_{\text{el}}$) diagonal ist

$$\psi = |I, m_I, m, n\rangle = |I, m_I\rangle |m, n\rangle. \quad (2)$$

Dabei ist I der Kernspin des Teilchens, das die HFS verursacht; m_I die Projektion des Kernspins auf die Feldachse. $|m, n\rangle$ sind die Eigenfunktionen des polaren Rotators im homogenen elektrischen Feld, m die Drehimpulskomponente des Rotators in Feldrichtung. n ist eine Durchnumerierung der möglichen Eigenzustände zu gleichem m und kann bei hinreichend kleiner Energie von H_{el} gegenüber H_{rot} – das ist im allgemeinen gegeben – als Rotationsquantenzahl J geschrieben werden.

¹² U. FANO, J. Res. Natl. Bur. Standards **40**, 215 [1948], siehe auch C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, McGraw-Hill Book Comp., New York 1955.

Die möglichen Termwerte erhält man dann aus der Diagonalisierung der Matrix:

$$\langle I, m_I, m, J | H | I, m'_I, m', J' \rangle \quad \text{für festes } M = m_I + m = m'_I + m'. \quad (3)$$

Bei der in den hier zu beschreibenden Messungen erreichbaren Genauigkeit und bei den benutzten elektrischen Feldstärken ist es gerechtfertigt, Matrixelemente mit $J \neq J'$ bei der Auswertung des Stark-Effekts zu vernachlässigen. (Für Größenvergleich siehe Teil V in ¹². $|m, J\rangle$ ist keine Eigenfunktion zum Rotationsdrehimpuls J , sondern enthält Beimischungen von $J \pm 1$.) Dadurch ist jeder Term nach I und angenähert auch nach J klassifizierbar. Wählt man M maximal, d. h. $|M| = I + J$, so ist die Matrix in (3) für $M < 0$ und $M > 0$ eindimensional. Man erhält damit unmittelbar als Termwerte:

$$E_{|M|=I+J}^{IJ} = \frac{\hbar^2}{2A} \left\{ J(J+1) + \frac{\frac{1}{4} h e q Q}{\hbar^2/2A} \frac{J}{2J+3} - \frac{\mu^2 E^2}{(\hbar^2/2A)^2} \frac{1}{2(J+1)(2J+3)} \right\}. \quad (4)$$

A ist das Trägheitsmoment des Moleküls, $e q Q$ die Quadrupolkopplungskonstante des betreffenden Kerns, μ das elektrische Dipolmoment und E die elektrische Feldstärke in der Absorptionszelle. Verläßt man das Modell des starren Rotators, so ist natürlich für A dessen Schwingungsabhängigkeit in Rechnung zu stellen und gegebenenfalls im ersten Term in (4) noch die Zentrifugalkorrektur anzu bringen. Interessanterweise ist (4) unabhängig vom Kernspin I . Der zweite Term in (4) entspricht der Hyperfeinenergie des Niveaus mit Gesamtdrehimpuls $F = I + J$.

Gleichung (4) reicht zur Auswertung des gemessenen Stark-Effekts aus, wenn es gelingt, im Spektrum den Übergang $J, F = I + J, |M| = F \rightarrow J + 1, F' = I + J + 1, |M'| = F'$ eindeutig zu identifizieren. Dieser Übergang tritt in der hier benutzten Absorptionszelle auf, da das statische elektrische Feld senkrecht zum eingestrahlten Mikrowellenfeld ist. Die Identifizierung des speziellen Überganges wird im schwachen elektrischen Feld [$1/4 h e q Q \gg \mu^2 E^2 / (\hbar^2/2A)$] durchgeführt. In dieser Näherung existieren einfache analytische Ausdrücke für Hyperfein- und Stark-Energie¹².

Entsprechende Spektren sind unten zu beiden Molekülen angegeben. Im Verlauf des Experiments wird die Frequenzverschiebung des speziellen Übergangs mit der Variation des elektrischen Feldes verfolgt, so daß die Identifizierung eindeutig bleibt.

IV. Messungen

TlBr

Das Spektrum wurde im Temperaturbereich von 250 – 310 °C beobachtet. Dabei ergaben sich Halbwertsbreiten für die Absorptionslinien im feldfreien Raum von 200 bis 250 kHz. Gemessen wurde an den Linien

$$J = 2 \rightarrow 3, \quad F = \begin{cases} 7/2 \rightarrow 9/2 \\ 5/2 \rightarrow 7/2 \end{cases} \quad \text{und} \quad F = \begin{cases} 3/2 \rightarrow 5/2 \\ 1/2 \rightarrow 3/2 \end{cases}$$

der Isotopenkombination $^{205}\text{Tl}^{79}\text{Br}$ im Schwingungsgrundzustand. Der Übergang mit den kleinsten Rotationsquantenzahlen, der in der Absorptionszelle (Grenzfrequenz 5,4 GHz) noch beobachtet werden kann, wurde gewählt, um Hyperfeinstruktur und Stark-Effektaufspaltung möglichst einfach zu halten.

Da die ungestörten Linien als Bezugspunkt für die Energieverschiebungen durch den Stark-Effekt benutzt werden, mußten diese Übergänge sehr genau vermessen werden; sie sind von anderen Autoren bisher nicht beobachtet worden. Aus mehreren Meßreihen ergaben sich als Mittelwerte:

$$\begin{aligned} & ^{205}\text{Tl}^{79}\text{Br} \quad J = 2 \rightarrow 3, \quad v = 0 \\ & F = \begin{cases} 7/2 \rightarrow 9/2 \\ 5/2 \rightarrow 7/2 \end{cases} \quad 7750,009(10) \text{ MHz}, \\ & F = \begin{cases} 3/2 \rightarrow 5/2 \\ 1/2 \rightarrow 3/2 \end{cases} \quad 7757,789(20) \text{ MHz}. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der in ⁶ angegebenen Hyperfeinkopplungskonstanten kann man aus den gemessenen Frequenzen die Rotationskonstante B_0 sehr genau ermitteln, dabei wird die von FITZKY¹ angegebene Zentrifugalkorrektur $Y_{02} = -0,256$ kHz benutzt. Wir erhalten:

$$B_0 = Y_{01} + 1/2 Y_{11} + 1/4 Y_{21} + \dots \quad (\text{TOWNES } ^{12})$$

für $^{205}\text{Tl}^{79}\text{Br}$:

$$B_0 = 1291,9213(30) \text{ MHz}$$

[FITZKY¹: $B_0 = 1291,912(6)$ MHz].

Die Übereinstimmung beider Werte ist befriedigend.

Wie in Teil III beschrieben, sollen die Stark-Effektmessungen am Übergang mit maximalem M durchgeführt werden, d. h. hier

$$J, F, |M| = 2, 7/2, 7/2 \rightarrow 3, 9/2, 9/2.$$

Um diesen eindeutig zu identifizieren, wurde das gesamte Stark-Spektrum des Dubletts $F = \begin{cases} 7/2 \rightarrow 9/2 \\ 5/2 \rightarrow 7/2 \end{cases}$ im „praktisch noch schwachen“ elektrischen Feld aufgenommen, wie es Abb. 1 zeigt. Als Quantenzahlen der Übergänge ist $|M|$ angegeben. Man sieht,

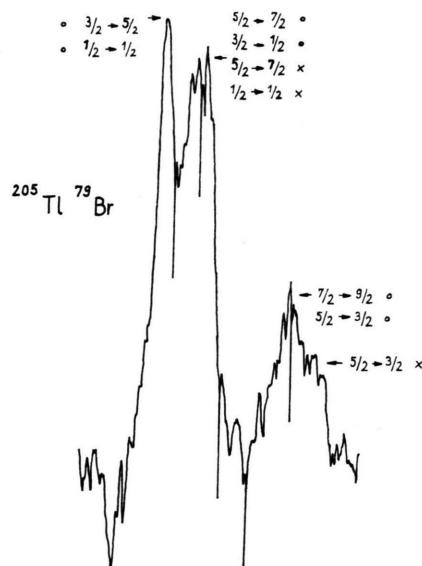


Abb. 1. Stark-Effekt von $^{205}\text{Tl}^{79}\text{Br}$ am Übergang $J, F = 2, 7/2 \rightarrow 3, 9/2$ (Zeichen o) und $J, F = 2, 5/2 \rightarrow 3, 7/2$ (x) im Schwingungsgrundzustand. Feldstärke 200 V/cm, Frequenzmarkenabstand 600 kHz.

dass bereits bei Feldern von etwa 200 V/cm die Komponente $|M| = 7/2 \rightarrow 9/2$ von den übrigen Linien weit genug getrennt ist. Die schwächere Komponente $|M| = 5/2 \rightarrow 3/2$ stört nicht; anderenfalls würde man sonst eine scheinbare Variation des elektrischen Dipolmoments mit dem angelegten Feld beobachten. Zur Konsistenzprüfung wurde auch der Stark-Effekt des Überganges $F = \begin{cases} 3/2 \rightarrow 5/2 \\ 1/2 \rightarrow 3/2 \end{cases}$ mit dem unten angegebenen Dipolmoment analysiert. Gemessen wurde bei elektrischen Feldern zwischen 200 und 300 V/cm, wodurch Frequenzverschiebungen von 1,7 bis 3,6 MHz erzielt wurden. Die Frequenzmeßgenauigkeit betrug bei dem erreichten Signal-Rausch-Verhältnis im Mittel ± 55 kHz. Mit dem Eichfehler des elektrischen Feldes erhält man dann eine Un-

Tab. 1. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments von $^{205}\text{Tl}^{79}\text{Br}$ im Schwingungsgrundzustand am Übergang $J, F, |M| = 2, 7/2, 7/2 \rightarrow 3, 9/2, 9/2$. Eichsubstanz TlF.

μ_0 (D)	μ_0 (D)	μ_0 (D)	μ_0 (D)
4,507	4,486	4,474	4,496
4,497	4,527	4,491	4,508
4,502	4,485	4,479	4,495
4,497	4,489	4,473	4,476
4,513	4,493	4,500	4,464
$ \bar{\mu}_0 = 4,493 \pm 0,050$ D			

sicherheit in der Einzelmessung des elektrischen Dipolmoments von etwa 1,7%. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Einzelmessungen aus mehreren Versuchsreihen angegeben. Gleichzeitig ist dort der gewichtete Mittelwert zu finden. Der angegebene Fehler überdeckt die gesamte Streubreite der Einzelmessungen. Auf Grund des quadratischen Stark-Effekts kann natürlich das Vorzeichen des Dipolmoments mit dieser Methode nicht bestimmt werden.

TlJ

Das Spektrum wurde bei Temperaturen zwischen 290 und 310 °C gemessen. Die Absorptionslinien hatten dabei eine Halbwertsbreite von 250 bis 300 kHz. Die Übergangsfrequenzen im feldfreien Raum wurden in mehreren Messungen gewonnen:

$$\begin{aligned} {}^{205}\text{Tl}^{127}\text{J}: \quad J &= 3 \rightarrow 4, \nu = 0 \\ F = 11/2 \rightarrow 13/2, & \quad 6511,137 (10) \text{ MHz}, \\ F = 9/2 \rightarrow 11/2, & \quad 6513,775 (15) \text{ MHz}. \end{aligned}$$

Wie bei TlBr kann man mit Hilfe der aus ⁷ bekannten Hyperfeinkopplungskonstanten auf die Rotationskonstante B_0 schließen, die sich hier auf Grund der sehr genauen Frequenzmessung mit kleinerem Fehler als aus den früheren Messungen von FITZKY ¹ ergibt. Wir erhalten (benutzte Zentrifugalkorrektur $Y_{02} = -0,107$ kHz aus ¹) für ²⁰⁵Tl¹²⁷J:

$$\begin{aligned} B_0 &= 813,4699 (13) \text{ MHz} \\ [\text{FITZKY } 1]: \quad B_0 &= 813,466 (3) \text{ MHz}. \end{aligned}$$

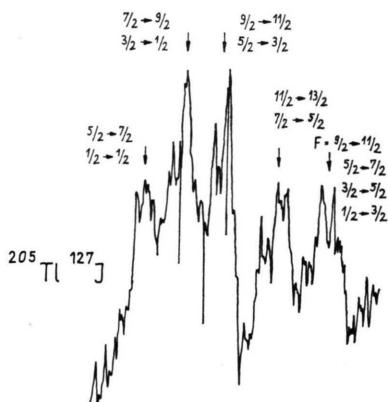


Abb. 2. Stark-Effekt von ²⁰⁵Tl¹²⁷J am Übergang $J, F = 3, 9/2 \rightarrow 4, 11/2$ im Schwingungsgrundzustand. Feldstärke 210 V/cm, Frequenzmarkenabstand 400 kHz.

Zur Identifizierung des Überganges mit maximaler M -Quantenzahl

$$J, F, |M| = 3, 11/2, 11/2 \rightarrow 4, 13/2, 13/2$$

wurde die gesamte Stark-Struktur des Überganges $F = 11/2 \rightarrow 13/2$ aufgenommen, wie sie in Abb. 2 wiedergegeben ist. Hier erweist sich auch, wie wichtig es ist, den Stark-Effekt eines weiteren Überganges ($F = 9/2 \rightarrow 11/2$) zur Konsistenzprüfung heranzuziehen. In Abb. 2 ist zu erkennen, daß nur bei geringfügig höheren elektrischen Feldern die Stark-Spektren der beiden Übergänge sich überlappen. In den Messungen muß man also die Feldwerte aussortieren, bei denen Überlappungen von Stark-Linien verschiedener F -Übergänge vorliegen. Bei den Messungen hier mit Feldern zwischen 190 V/cm und 300 V/cm trat diese Schwierigkeit durch $F = 9/2 \rightarrow 11/2$ zweimal auf. Frequenzverschiebungen wurden gemessen von 1,0 bis 2,6 MHz. In Tab. 2 sind die

Tab. 2. Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments von ²⁰⁵Tl¹²⁷J im Schwingungsgrundzustand am Übergang $J, F, |M| = 3, 11/2, 11/2 \rightarrow 4, 13/2, 13/2$. Eichsubstanz TlF.

μ_0 (D)	μ_0 (D)	μ_0 (D)	μ_0 (D)
4,612	4,666	4,625	4,629
4,477	4,658	4,662	4,557
4,570	4,572	4,584	4,561
4,627	4,612	4,616	4,637
4,544	4,625	4,566	4,640
$ \bar{\mu}_0 = 4,607 \pm 0,070$ D			

Einzelmessungen des elektrischen Dipolmoments aus mehreren Meßreihen aufgeführt. Der Fehler dieser Einzelwerte ergibt sich aus Frequenzfehler und Eichfehler des elektrischen Feldes zu etwa 2%. Tabelle 2 enthält auch den gewichteten Mittelwert über alle Messungen. Der angegebene Fehler entspricht nicht dem errechenbaren mittleren quadratischen Fehler, dieser wäre nach unserer Meinung zu günstig angegeben. Die Zahl der Meßwerte rechtfertigt noch keine volle statistische Auswertung. Bis auf einen Einzelwert übersteicht der angegebene Fehler die gesamte Streubreite.