

Aufbau einer Apparatur fürs Fortgeschrittenen-Praktikum:

"Untersuchung der Schwingungsstruktur des

$B^3\Pi_{\text{ou}}^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  - Übergangs beim  $I_2$ -Molekül"

Als Staatsexamensarbeit vorgelegt von

Klaus Bitsch

Februar 1977

Fakultät für Physik der Universität Freiburg i. Br.



GLIEDERUNG

=====

- I. Zusammenfassung (S. 3)
- II. Einleitung (S. 5)
- III. Auszug aus der Theorie der zweiatomigen Moleküle (S. 6)
  - A. Die Energiezustände (S. 7)
  - B. Mögliche energetische Übergänge (S. 23)
  - C. Zur Intensität dieser Übergänge (S. 30)
- IV. Die zur Verfügung stehende spektroskopische Apparatur (S. 36)
  - der Monochromator (S. 36)
  - das Photometer (S. 37)
- V. Aufbau der Apparatur; Erstellung der Spektren (S. 39)
  - Herstellung von Jodrohr, Lichtquellen und Strahlenoptik (S. 39)
  - Eichung des Monochromators (S. 40)
  - Wahl eines geeigneten Photomultipliers (S. 42)
  - Probemessungen mit geheiztem Jodrohr (S. 43)
  - Aufnahme der Spektren (S. 44)
- VI. Auswertung der Spektren; Ergebnisse (S. 48)
- VII. Literaturnachweis (S. 61)

## I. ZUSAMMENFASSUNG

---

In einem 50 cm langen Absorptionsrohr (vgl. Fig. 1) befinden sich einige Jodkristalle sowie gasförmige  $I_2$ -Moleküle. Das kontinuierliche Licht einer Halogenlampe wird nach Durchtritt durch das Absorptionsrohr von einem Monochromator spektral zerlegt, einem Photomultiplier in Spannungspulse umgesetzt und verstärkt und von einem Photometer nachgewiesen. In dem Spektralbereich, in dem das Jodmolekül auf dem Übergang  ${}^3\bar{I}_{0\mu}^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$  absorbiert, ist die nachgewiesene Intensität der Lampe verringert. An den Ausgang des Photometers ist schließlich ein Schreiber angeschlossen, der das Spektrum aufzeichnet.

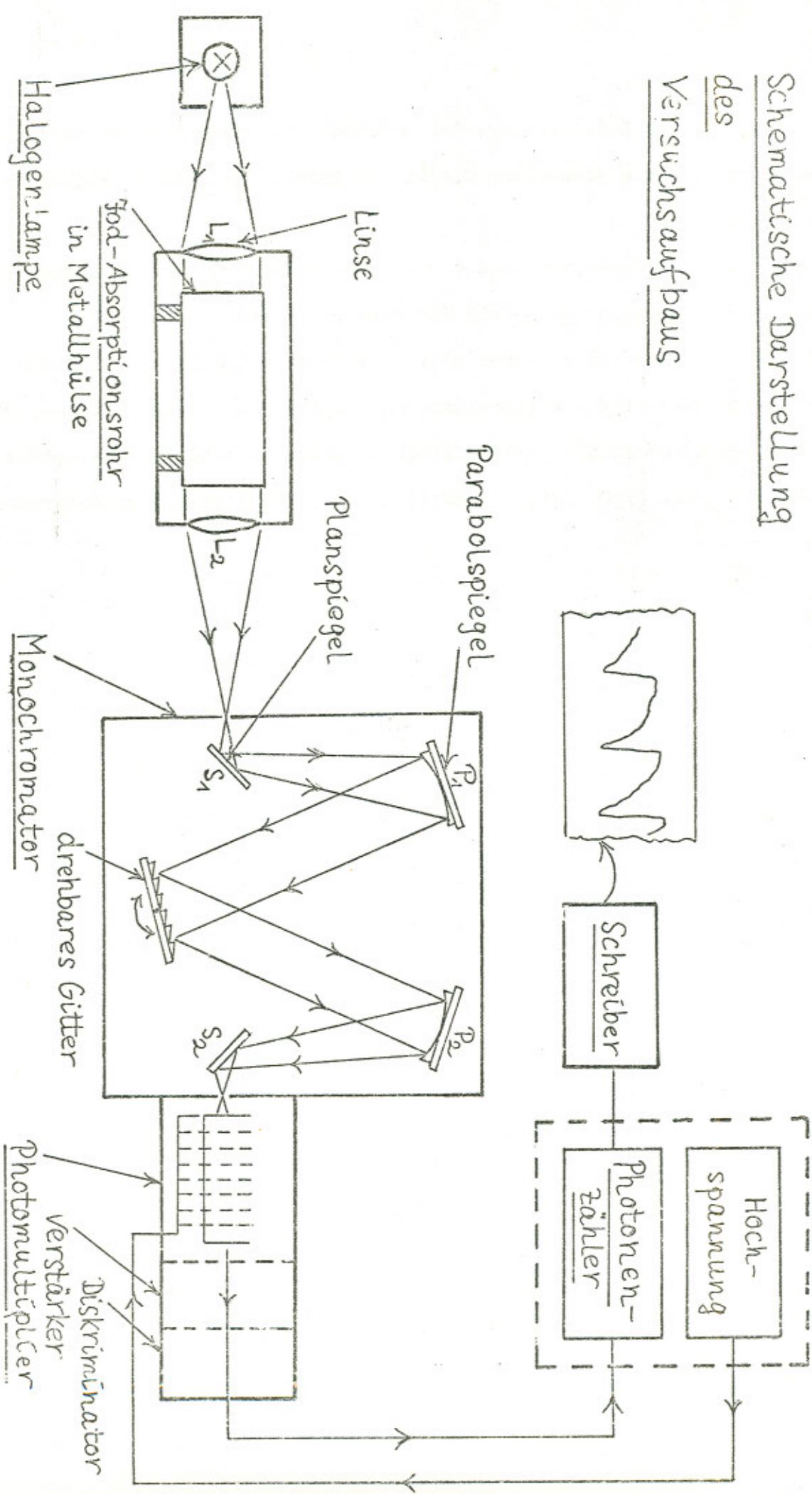
Das  $I_2$ -Molekül erweist sich für die spektroskopische Untersuchung als besonders günstig:

1. In der Natur kommt nur das Isotop  ${}^{127}_{53}I$  stabil vor. Deshalb werden die Spektren nicht durch Isotopeneffekte zu komplex.
2. Schon bei Zimmertemperatur befindet sich eine für die Lichtabsorption ausreichende Zahl von Jodmolekülen in der Gasphase, sodaß das Jodrohr nicht geheizt werden braucht.
3. Der elektronische Übergang, dessen Schwingungs- und Rotationsstruktur untersucht werden soll, liegt im sichtbaren Spektralbereich, so daß als Lichtquelle eine (Halogen-) Glühlampe genügt und ein relativ billiger Photomultiplier Verwendung finden kann.

Wegen der großen Masse des Jodmoleküls sind die Energiedifferenzen benachbarter Rotationsniveaus und benachbarter Schwingungsniveaus relativ klein. Deshalb liegen auch die Energiedifferenzen (und Wellenlängen) benachbarter Rotations- und Schwingungsübergänge relativ eng beieinander:

$$\Delta \lambda_{\text{rot}} \approx 0,1 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \Delta \lambda_{\text{vibr}} \sim 100 - 200 \text{ \AA}.$$

Fig. 1:



Zur Auflösung der Rotationsstruktur bräuchte man einen Monochromator mit einer Auflösung von mindestens  $0,1 \text{ \AA}$ , ein Gerät, das fürs Praktikum zu teuer wäre.

Mit dem zur Verfügung stehenden Monochromator der Auflösung von etwa  $0,5 \text{ \AA}$  kann die Schwingungsstruktur gut ausgemessen werden.

Man erhält mit der vorliegenden relativ einfachen Apparatur Werte für die Schwingungskonstanten und Dissoziationsenergien der beiden Zustände, die mit den - mit wesentlich aufwendigeren Apparaturen erhaltenen - Werten von STEINFELD et al. (vgl. [9]) und RANK (vgl. [8]) gut übereinstimmen.

## II EINLEITUNG

=====

Die Beschäftigung mit dem zweiatomigen Molekül bietet einen guten Einstieg in die Molekülphysik: Einerseits treten schon die wesentlichen Momente auf, die die Bewegungen eines Moleküls von den Bewegungen eines Atoms unterscheiden: die Schwingung und Rotation der Kerne. Andererseits sind die Verhältnisse noch so überschaubar, daß man relativ leicht zu quantitativen Ergebnissen kommt:

- zu Schwingungs- und Rotationskonstanten zur Beschreibung der Kernbewegung
- zur Bestimmung des Gleichgewichtsabstands der Kerne sowie zur Angabe von klassischer Schwingungsfrequenz und klassischer "Federkonstante" für kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage
- zur Rekonstruktion der potentiellen Energie, die für die Schwingungsbewegung verantwortlich ist.

Insofern schließt der vorliegende Versuch eine Lücke im FP II und bildet eine sinnvolle Ergänzung zu den anderen Molekülphysikversuchen: dem "RAMAN-Effekt" (Untersuchung von Eigenschwingungen kleinerer organischer Moleküle) und dem "Mikrowellenspektrographen" (Untersuchung des schwingungs- und rotationsabhängigen Inversionsspektrums von  $\text{NH}_3$ ).

Zur sinnvollen Durchführung wird einige Kenntnis über die Theorie der zweiatomigen Moleküle benötigt (Molekülzustände, Energieniveaus, mögliche Übergänge). Da die Darstellung dieser Kapitel in den meisten Lehrbüchern (vgl. [1], [2]) sehr umfangreich ist, wurde der theoretische Teil dieser Arbeit so ausgeführt und auf das Jodmolekül zugeschnitten, daß er als primäre Quelle zur Versuchsvorbereitung dienen könnte.

### III. AUSZUG AUS DER THEORIE DER ZWEIATOMIGEN MOLEKÜLE

=====

(mit Anwendung aufs Jodmolekül)

=====

#### A. Energieniveaus und Wellenfunktionen bei zweiatomigen Molekülen

##### 1. Unabhängige Beirachtung der Elektronenbewegung und der Kernbewegung

a) Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung

b) Klassifikation von Elektronenwellenfunktionen

- Aufbau von Elektronenwellenfunktionen durch Einelektronen-Molekülorbitale; z.B. Jodmolekül

- Kennzeichnung der Elektronenzustände durch Drehimpulsquantenzahlen und Angabe des Symmetrieverhaltens; z.B. Jodmolekül

c) Beschreibung der Kernbewegung

- Der starre Rotator

- Der rotationslose Oszillatator; die MORSE-Funktion

- Der schwingende Rotator

##### 2. Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Kernbewegung

#### B. Zur Interpretation der beobachteten Absorptionsübergänge beim Jodmolekül

##### 1. Auf welchen elektronischen Übergängen absorbiert das Jodmolekül?

##### 2. Rotations- und Schwingungsstruktur eines elektronischen Übergangs

a) Die Rotationsstruktur; inwieweit kann sie mit der gegebenen Apparatur aufgelöst werden?

b) Die Schwingungsstruktur

#### C. Zur Interpretation der beobachteten Intensität der Absorptionsbanden

##### 1. Die thermische Besetzung der Schwingungs- und Rotationsniveaus

##### 2. Die Übergangsmomente für Schwingungsübergänge

## A. Energieniveaus und Wellenfunktionen bei zweiatomigen Molekülen

## 1. Unabhängig Betrachtung der Elektronenbewegung und der Kernbewegung

### a) Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung

Exakte Eigenfunktionen und Energieniveaus für ein zweiatomiges Molekül  
ergäben sich aus der Eigenwertgleichung

$$(1) \quad H\psi = E\psi \quad \text{mit}$$

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{T_E} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_B^2}_{T_N} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{V_{EE}} - \underbrace{\sum_i \frac{Z_A \cdot e^2}{r_{Ai}}}_{V_{EN}} - \underbrace{\sum_i \frac{Z_B \cdot e^2}{r_{Bi}}}_{V_{NN}} + \underbrace{\frac{Z_A Z_B \cdot e^2}{r_{AB}}}_{V_{AB}}$$

$T_E$  ist der Operator der kinetischen Energie aller Elektronen  $i(x_i, y_i, z_i)$

$T_N$  " " " " " " " " der beiden Kerne A und B

$$(x_A, y_A, z_A; x_B, y_B, z_B)$$

$V_{EE}$ ,  $V_{EN}$ ,  $V_{NN}$  sind die potentiellen Energien der wechselseitigen elektrostatischen Abstoßung bzw. Anziehung der Elektronen und Kerne.

## Der Lösungsansatz

$$(2) \Psi = \Psi_E(x_1, y_1, z_1, \dots) \cdot \Psi_N(x_A, y_A, z_A, x_B, y_B, z_B),$$

wobei  $\Psi_E$  und  $\Psi_N$  Lösungen der abseparierten Gleichungen

$$(3) H_E \Psi_E = (T_E + V_{EE} + V_{EN}) \Psi_E = E_E \cdot \Psi_E \quad \text{bzw.}$$

$$(4) \quad H_N \Psi_N = (T_N + V_{NN} + E_E) \Psi_N = E \Psi_N$$

sind, bildet dann eine befriedigende Näherungslösung von (1), wenn die Differentiale nach den Kernkoordinaten  $\frac{\partial \Psi_E}{\partial x_A}, \dots, \frac{\partial^2 \Psi_E}{\partial x_A^2} \dots$  klein bleiben (vgl. [21, 147 ff]), d.h. wenn sich die Elektroneneigenfunktion  $\Psi_E$  nur wenig mit dem Kernabstand ändert. Daß dies gewöhnlich erfüllt ist, zeigten 1927 M. BORN und R. OPPENHEIMER.

(3) stellt die SCHRÖDINGER-Gleichung der Elektronenbewegung für festgehaltenen Kernabstand  $r_{AB} = r$  dar. Für verschiedene Kernabstände ist auch  $V_{EN}$  verschieden, deshalb hängen  $\Psi_p$  und  $E_p$  von  $r$  als Parameter ab.

(5) ist die SCHRÖDINGER-Gleichung der Bewegung der Kerne im Potential  $V_{NN} + E_E$ .

Die wesentliche Aussage der BORN-OPPENHEIMER-Näherung besteht also darin, daß die Bewegung der Elektronen und die der Kerne unabhängig voneinander durch die Wellenfunktionen  $\Psi_E$  und  $\Psi_N$  beschrieben werden können. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Kern wird dadurch berücksichtigt, daß einerseits  $\Psi_E$  und  $E_E$  vom Kernabstand  $r$  abhängen, andererseits die elektronischen Eigenwerte  $E_E(r)$  einen Teil des Potentials bilden, in dem sich die Kerne bewegen.

b) Berechnung und Klassifikation von Elektronenwellenfunktionen  $\Psi_E$

Im Rahmen der BORN-OPPENHEIMER-Näherung ist es also möglich, die Bewegung der Elektronen durch eine Elektronenwellenfunktion  $\Psi_E$  unabhängig von der Bewegung der Kerne zu beschreiben.

Exakt ist Gleichung (3) allerdings nicht lösbar. Ein Näherungsweg besteht darin, Näherungslösungen  $\phi$  von  $\Psi_E$  aus Einelektronen-Molekülorbitalen (MO's) zu konstruieren, die ihrerseits als Linearkombinationen von Einelektronen-Atomorbitalen (AO's) angesetzt werden. In einer so erhaltenen "LCAO/MO-Wellenfunktion"  $\phi$  sind Parameter enthalten, die es erlauben,  $\phi$  so zu variieren, daß der Erwartungswert  $E = \frac{\int \phi^* H_E \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$  dem tatsächlichen (gemessenen) Eigenwert  $E_E$  am nächsten kommt (vgl. [1], 132 ff).

Aufbau von Elektronenwellenfunktionen durch Einelektronen-Molekülorbitale;  
z.B. Jodmolekül

Ein Molekülorbital eines Elektrons wird durch eine Wellenfunktion beschrieben, die nur von den Koordinaten dieses Elektrons abhängt. Dieses "Modell der unabhängigen Teilchen" impliziert, daß die Wechselwirkung eines Elektrons mit den anderen Elektronen nur pauschal dadurch berücksichtigt wird, daß jene das Axialfeld der beiden Kerne teilweise abschirmen und zu einem resultierenden Axialfeld beitragen.

In einem axialen Kraftfeld ist nur noch die Komponente  $l_z$  (Molekülachse z) des Bahndrehimpulses  $\vec{l}$  eines Elektrons Konstante der Bewegung (vgl. [4], 191). Es gilt (5)

$$(5) l_z = m_\ell \hbar$$

mit möglichen Werten  $m_\ell = \ell, \ell-1, \dots, -\ell$ . ( $\ell$  ist die Bahndrehimpulsquantenzahl gemäß  $|\vec{l}| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$ .)

Das Vorzeichen von  $m_\ell$  beschreibt den Drehsinn der Bewegung des Elektrons um die z-Achse. Da die Energie des Elektrons aber unabhängig von diesem Drehsinn ist, genügt es, die Quantenzahl  $\lambda = |m_\ell| = 0, 1, 2, \dots, \ell$  zu verwenden, um den Zustand des Elektrons zu spezifizieren. Der Bahndrehimpulszustand eines Elektrons wird für  $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  als  $\sigma, \pi, \delta, \phi$ -Zustand bezeichnet.

Um anzugeben, welche Atomorbitale  $n\ell$  linear zu einem Molekülorbital kombiniert werden, notiert man das betreffende Molekülorbital meist<sup>(x)</sup> in der Form  $2n\lambda$ . (Diese Bezeichnungsweise ist bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen deshalb möglich, weil hier die Bindung auf der Überlappung von gleichnamigen Atomorbitalen beruht, z.B. zwei 1s-Orbitalen.) In jedem Orbital sind zwei verschiedene Spinzustände möglich, außerdem ist jedes Orbital mit  $\lambda \geq 1$  zweifach entartet (die beiden Zustände haben gleich großes, aber entgegengesetztes  $m_\ell$ ). Deshalb haben in einem  $\sigma$ -Orbital zwei Elektronen Platz, in  $\pi, \delta, \phi$ -Orbitalen jeweils vier.

Bei homonuklearen Molekülen kann die Symmetrioperation i "Punktspiegelung am Symmetriezentrum" auf die Orbitalwellenfunktion angewendet werden. Je nach seinem Verhalten kann dann das Orbital als eines mit gerader oder ungerader Parität identifiziert werden:

$$(6) i \lambda_g = (+1) \cdot \lambda_g$$

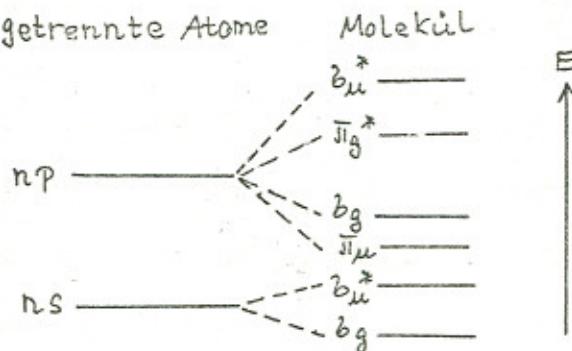
$$i \lambda_u = (-1) \cdot \lambda_u$$

---

(x) wenn man die "Separated Atom Approximation" verwendet (vgl. [4], 121 ff)

Die Paritätseigenschaft gibt Auskunft über die Bindfähigkeit eines Orbitals (vgl. L41, 185 ff): ist das Symmetrieverhalten der Orbitale so, daß zwischen den beiden Kernen eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron besteht, so ist das Orbital bindend. Dazu gehören z.B. die Orbitale  $b_g$  ns,  $b_g$  np,  $\pi_u$  np. Ist das Symmetrieverhalten aber so, daß zwischen den beiden Kernen eine Knotenstelle der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt, so überwiegt die Abstoßung der Kerne, das Orbital ist antibindend und wird dazu oft mit einem \* versehen, z.B.  $b_u^* ns$ ,  $b_u^* np$ ,  $\pi_g^* np$ .

Die Energieniveaus der Molekülorbitale, die von den Atomorbitalen ns und np ausgehen, liegen i.a. (bei schwereren Molekülen) in folgender Anordnung:



Wie beim Atom kann man die Elektronenkonfiguration eines Moleküls mit vielen Elektronen feststellen, indem man "von unten her" die Orbitale gemäß dem PAULI-Prinzip auffüllt (d.h. maximal zwei Elektronen in  $b$ -Orbitalen, maximal vier Elektronen in  $\pi$ ,  $\delta$ , ...-Orbitalen).

Im Falle des Jodmoleküls, das durch die Bindung zweier Jodatome (Elektronenkonfiguration des Grundzustands KLM 4 d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>5</sup>) entsteht, erhält man als Elektronenkonfiguration des Grundzustands

$$(7) \dots (b_g^* 5s)^2 (b_u^* 5s)^2 (b_g^* 5p)^2 (\pi_u^* 5p)^4 (\pi_g^* 5p)^4$$

Da im wesentlichen nur die Elektronen der äußeren Schale der Atome zur Molekülbildung beitragen, sind nur die Orbitale angeschrieben, die von den Elektronen der Atomschale  $n = 5$  gebildet werden.

Die Elektronenkonfiguration des ersten angeregten Zustands beträgt

$$(8) \dots (b_g^* 5s)^2 (b_u^* 5s)^2 (b_g^* 5p)^2 (\pi_u^* 5p)^4 (\pi_g^* 5p)^3 (b_u^* 5p)$$

Kennzeichnung der Elektronenzustände durch Drehimpulsquantenzahlen  
und Angabe des Symmetrieverhaltens; z.B. Jodmolekül

Es ist üblich, einen elektronischen Zustand durch Angabe der vorliegenden Gesamtdrehimpulsquantenzahlen (wie beim Atom) und durch Angabe des Symmetrieverhaltens der ihm zugeordneten Wellenfunktion zu kennzeichnen.

Wie bei Atomen vom LS-Kopplungstyp bilden in den meisten Molekülen die einzelnen Elektronenbahndrehimpulse einen Gesamt-Elektronenbahndrehimpuls  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  und die einzelnen Elektronenspins einen Gesamt-Elektronenspin  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ .

Die Komponente des Gesamt-Bahndrehimpulses der Elektronen entlang der Molekülachse beträgt

$$(9) L_z = M_L \hbar$$

mit  $M_L = \sum_i m_{L,i}$  und  $M_L = L, L = 1, \dots, -L$  ( $L$  aus  $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar$ ). Wieder hängt die Energie eines Zustands nur vom Wert  $\Lambda = \{M_L\}$  ab. Der Bahndrehimpulszustand eines Moleküls wird für  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  als  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ -Zustand bezeichnet. Jeder Zustand mit  $\Lambda \geq 1$  ist wiederum zweifach entartet. (Feinere Wechselwirkungen heben diese Entartung auf, vgl. weiter unten S.-23-)

Die Bahnbewegung der Elektronen in Zuständen mit  $\Lambda \geq 1$  erzeugt ein Magnetfeld entlang der Molekülachse und zwingt den Gesamtspin  $\vec{S}$  zur Präzession um diese Achse. Erhalten bleibt wieder nur die Komponente

$$(10) S_z = \sum \hbar,$$

wobei  $\Sigma$  die  $(2S + 1)$  möglichen Werte  $S, S = 1, \dots, -S$  besitzt ( $S$  aus  $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$ ).

Der Betrag der Komponente des Gesamtdrehimpulses entlang der Achse beträgt

$$(11) |\Lambda \hbar + \Sigma \hbar| = |\Lambda + \Sigma| \hbar =: \Omega \hbar.$$

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung (vgl. [4], 129 ff) ergibt einen Beitrag in der Elektronenenergie, der verschieden groß ausfällt für jede Stellung von  $\vec{S}$  zur Molekülachse, d.h. für jeden Wert von  $\Lambda + \Sigma$ . Dies führt zu einer

Multiplettaufspaltung der Molekülterme in  $(2S + 1)$  verschiedene Niveaus.

Deshalb benennt man jeden  $\Lambda$ -Zustand mit seiner "Multiplizität"  $2S + 1$  (links oben) und dem gerade vorliegenden Wert von  $\Lambda + \Sigma$  (rechts unten).

Elektronenwellenfunktionen werden mit  $\Psi_E^+$  oder  $\Psi_E^-$  bezeichnet, je nachdem ob die Symmetrieroberation "Spiegelung an einer Ebene durch die beiden Kerne" das Vorzeichen der Wellenfunktion ändert oder nicht; z.B.:

$$(12) \Sigma^+ = (+1) \cdot \Sigma^+$$

$$\Sigma^- = (-1) \cdot \Sigma^- .$$

Elektronenwellenfunktionen homonuklearer Moleküle (z.B. beim  $I_2$ ) können außerdem mit  $\Psi_{Eg}$  oder  $\Psi_{Eu}$  (gerade oder ungerade Parität) bezeichnet werden, je nachdem ob die Operation i "Punktspiegelung am Symmetriezentrum" das Vorzeichen der Wellenfunktion ändert oder nicht; z.B.:

$$(13) i \Pi_g = (+1) \cdot \Pi_g$$

$$i \Pi_u = (-1) \cdot \Pi_u .$$

Zustände mit gleichen Drehimpulsquantenzahlen  $\Lambda$ ,  $2S + 1$  und  $\Lambda + \Sigma$ , aber unterschiedlichem Symmetrieverhalten, können sich in der Elektronenenergie unterscheiden. Beispielsweise kann jedem der beiden - bei  $\Lambda \geq 1$  auftretenden - in  $\Lambda$  entarteten Zuständen eine Wellenfunktion mit unterschiedlichem Symmetrieverhalten  $\Psi_E^+$  bzw.  $\Psi_E^-$  zugeordnet werden. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Molekülrotation wird diese Entartung aufgehoben, es bilden sich zwei nur im Symmetrieverhalten der zugeordneten Wellenfunktionen unterschiedene Energiezustände.

Ein und derselben Elektronenkonfiguration kann entweder genau ein Molekülterm oder auch mehrere - in den Drehimpulsen und dem Symmetrieverhalten verschiedene - zugeordnet werden (vgl. [1], 130 ff). So ergibt sich aus der Konfiguration (?) der Term

$$(14) X^{(x)} \ 1\Sigma_g^+$$

als resultierender elektronischer Grundzustand des Jodmoleküls, während für

die Konfiguration (8) die Terme

$$(15) \ ^1\Pi_u, \ ^3\Pi_{2u}, \ ^1A^3\Pi_{1u}, \ ^3B^3\Pi_{0u}^+, \ ^3\Pi_{0u}^- \quad (x)$$

möglich sind (vgl. [10], 755).

c) Beschreibung der Kernbewegung

Im Rahmen der BORN-OPPENHEIMER-Näherung bildet die Elektronenenergie  $E_E(r)$  einen Teil der potentiellen Energie der Kernbewegung

$$(16) V(r) = V_{NN}(r) + E_E(r) = \frac{Z_I^2 \cdot e^2}{r} + E_E(r)$$

(Die Kernladungszahl  $Z_I$  des Jodatoms beträgt 53).

Das Jodmolekül ist ein so schweres (d.h. kompliziert aufgebautes) Molekül, daß eine approximative Lösung der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung (3) (z.B. durch das LCAO/MO-Verfahren) keine guten  $E_E(r)$ -Werte ergibt (vgl. [11], 147). Deshalb bestimmt man in der Praxis  $V(r)$  auf anderem Wege: die Form der potentiellen Energie bestimmt die Kernbewegung; deshalb kann man auch umgekehrt aus der Kernbewegung (d.h. aus den Schwingungs- und Rotationskonstanten, siehe unten) den Verlauf der potentiellen Energie bestimmen. Näheres dazu auf S. -18- ff.

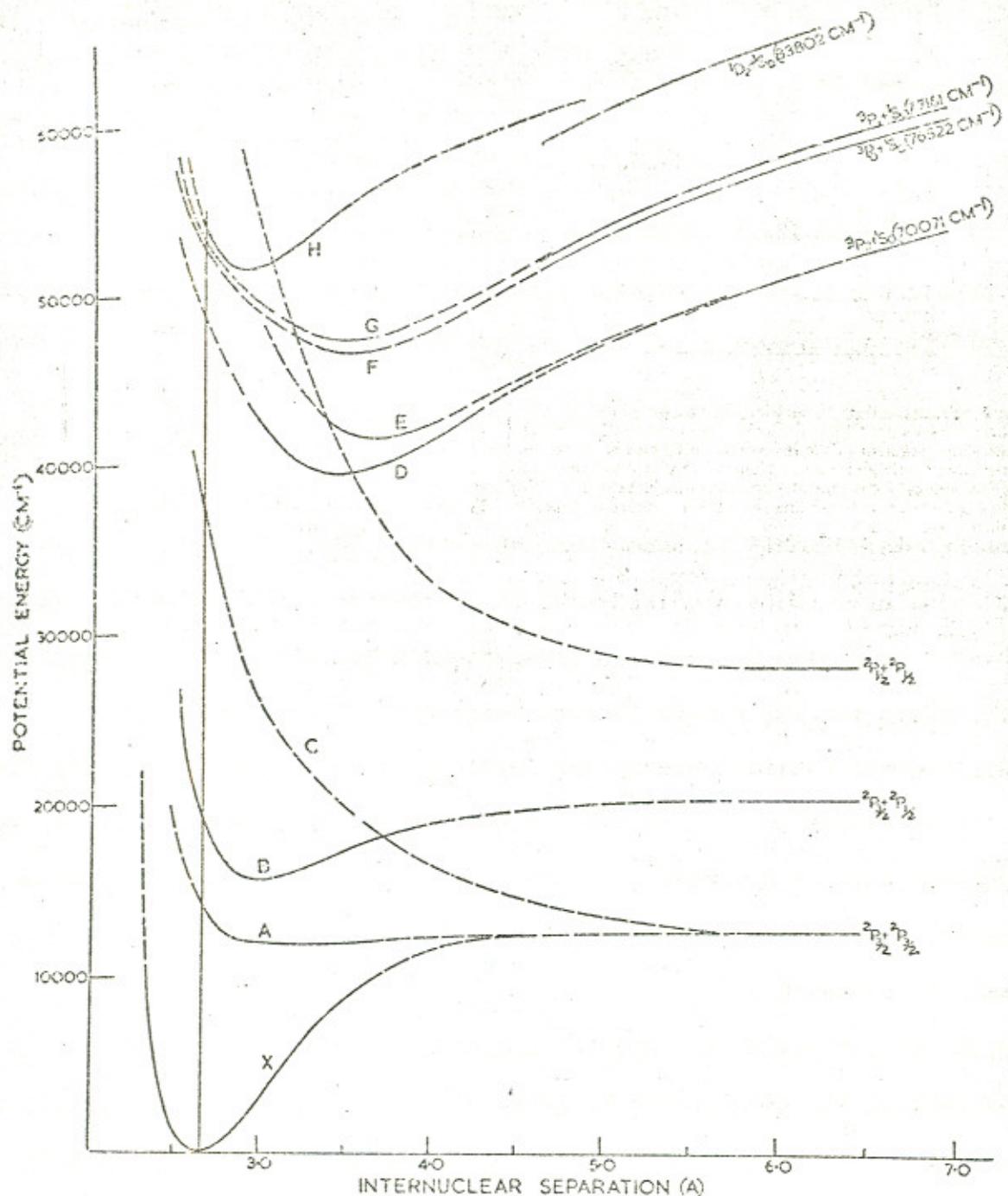
Fig. 2 enthält die Potentiellen-Energie-Kurven einiger Molekülzustände des Jodmoleküls, für die spektroskopische Daten mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden konnten. Sie wurden mit einer analytischen Methode (schrittweises MORSE-Verfahren) errechnet (vgl. [10], 760).

Die potentielle Energie  $V$  innerhalb eines elektronischen Zustands hängt nur vom Kernabstand  $r$  ab, deshalb kann die SCHRÖDINGER-Gleichung (4) in der Form

(x)

Die Benennung einzelner Zustände mit großen Buchstaben geht auf MULLIKAN zurück, vgl. [11].

## Potentielle-Energie-Kurven des Fodmoleküls



Segmente der Kurven, die aus den spektroskopischen Konstanten berechnet wurden, sowie die berechneten Coulomb-Wechselwirkungskurven der oberen ionischen Zustände sind durchgezogen gezeichnet; interpolierte oder extrapolierte Kurventeile erscheinen gestrichelt. (aus [10])

$$(17) \nabla^2 \Psi_N + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] = 0$$

geschrieben werden, wobei sich das fiktive Teilchen der Masse  $\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$  im kugelsymmetrischen Potentialfeld  $V(r)$  (Ursprung im Schwerpunkt der Kerne) bewegt (vgl. [1], 151 ff; [5], 89 ff). Schreibt man  $\nabla^2$  in Kugelkoordinaten und separiert die Wellenfunktion gemäß

$$(18) \Psi_N(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} S(r) Y(\theta, \varphi),$$

so gelten für Radial- und Winkelanteil die Gleichungen

$$(19) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \frac{J(J+1)}{r^2} Y = 0$$

( $J = 0, 1, 2, \dots$  Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses) und

$$(20) \frac{d^2 S}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E - V(r) - \frac{J(J+1) \hbar^2}{2\mu r^2} \right) S = 0$$

([1], 152 ff; [5], 77 ff).

(20) beschreibt die Schwingung der Kerne, genauer des Teilchens  $\mu$ , im Potential  $V(r) + \frac{J(J+1) \hbar^2}{2\mu r^2}$ , wobei der zweite Summand die Rotation des Moleküls im (variierenden) Abstand  $r$  berücksichtigt. Die Lösung ergibt für jeden Wert von  $J$  einen Satz von Schwingungseigenfunktionen und Energieniveaus  $E = E_{vJ}$ , die durch eine Quantenzahl  $v$  unterschieden werden.

Um diese Energieniveaus des "schwingenden Rotators" approximativ anzugeben, ist es sinnvoll, zuerst die Quantisierung der Rotations- und Schwingungsenergie anhand zweier Grenzmodelle zu untersuchen:

#### Der starre Rotator ( $r = \text{const.}$ )

Mit  $V(r) = 0$  und  $\frac{S(r)}{r} = 1$  wird Gleichung (17) zu Gleichung (19) unter der Bedingung, daß

$$(21) E = \frac{J(J+1) \hbar^2}{2\mu r^2} = \mathcal{B}^* J(J+1) \quad \text{mit} \quad \mathcal{B}^* = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}, \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Da in der Moleküophysik die Energien spektroskopischer Übergänge gewöhnlich in  $\text{cm}^{-1}$ -Einheiten ("Wellenzahlen", vgl. [11, 3]) gemessen werden, ist es üblich, alle Energiewerte - gemessen in erg - als sog. "Terme" - gemessen in  $\text{cm}^{-1}$  - auszudrücken. Z.B. lauten dann die Rotations"terme"

$$(22) \quad E(\tilde{\nu}) := \frac{E(\tilde{\nu})}{\hbar c} = \frac{\tilde{\nu}(\tilde{\nu}+1) \hbar^2}{4\pi \mu c r^2} =: \mathcal{B} \tilde{\nu}(\tilde{\nu}+1) \quad \text{mit } \mathcal{B} = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r^2}$$

### Der rotationslose Oszillatator ( $\tilde{\nu} = 0$ )

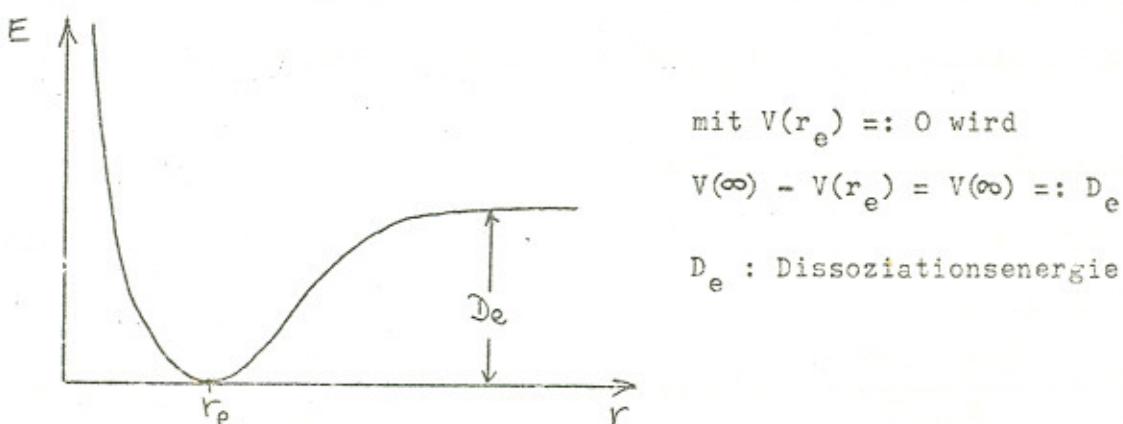
Die Schwingungsbewegung, die nur eine Funktion des Kernabstands  $r$  ist, wird durch Gleichung (20) beschrieben. Für  $\tilde{\nu} = 0$  wird sie zu

$$(23) \quad \frac{d^2 S}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) = 0$$

Ihre Eigenfunktionen und Eigenwerte hängen von der potentiellen Energie  $V(r)$  ab.

Wenn  $V(r)$  ein stabiles Molekül beschreiben soll (nur von solchen wird die Rede sein), muß es folgende Eigenschaften besitzen:

- $r \rightarrow 0 : V(r) \rightarrow \infty$
- $r \rightarrow \infty : V(\infty) \rightarrow \text{const.}$
- für ein  $r_e$  mit  $0 < r_e < \infty$  nimmt  $V(r)$  ein Minimum an.



Ganz allgemein kann  $V(r)$  als TAYLOR-Reihe um  $r_e$  entwickelt werden:

$$V(r) = V(r_e) + V'(r_e)(r - r_e) + \frac{V''(r_e)}{2!}(r - r_e)^2 + \frac{V'''(r_e)}{3!}(r - r_e)^3 + \dots$$

Da  $V(r_e)$  gleich Null gesetzt und außerdem das Minimum der potentiellen Energie ist, fallen die beiden ersten Summanden weg:

$$(25) \quad V(r) = \frac{V''(r_e)}{2!}(r - r_e)^2 + \frac{V'''(r_e)}{3!}(r - r_e)^3 + \frac{V''''(r_e)}{4!}(r - r_e)^4 + \dots$$

Befindet man sich nun im Bereich kleiner Auslenkungen um die Gleichgewichtslage  $r_e$  (d.h. unten im Potentialtopf), so sind die höheren Potenzen  $(r - r_e)^3$ ,  $(r - r_e)^4$ , ... klein gegen  $(r - r_e)^2$ , und die potentielle Energie des harmonischen Oszillators

$$(26) \quad V_{\text{harm}}(r) = \frac{V''(r_e)}{2}(r - r_e)^2 =: \frac{k_e}{2}(r - r_e)^2$$

nähert dort das reale Potential an.  $k_e$  ist die Kraftkonstante für kleine Schwingungen im realen Potential  $V(r)$ .

Setzt man  $V_{\text{harm}}(r)$  in (23) ein, so erhält man als Schwingungsenergieterme die äquidistante Termleiter des harmonischen Oszillators (vgl. [1], 155 ff):

$$(27) \quad G_{\text{harm}}(v) := \frac{E}{\hbar c} = \omega_e(v + \frac{1}{2}), \quad v = 0, 1, 2, \dots \text{ mit}$$

$$(28) \quad \omega_e = \frac{\vartheta_e}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \quad , \quad \vartheta_e \text{ klassische Schwingungsfrequenz.}$$

Mit zunehmender Schwingungsauslenkung nähert  $V_{\text{harm}}(r)$   $V(r)$  immer schlechter an, insbesondere wird Bedingung (24) b) verletzt. Setzt man nun die anharmonische potentielle Energie (25) in (23) ein und stehen die Vorfaktoren

der Anharmonizitätsterme im Verhältnis  $\frac{V''(r_e)}{2} \gg \frac{V'''(r_e)}{3!} \gg \frac{V''''(r_e)}{4!} \gg \dots$

zueinander, was bei den meisten Molekülen richtig ist, so erhält man nach einer Störungsrechnung (vgl. [2], 93) die Energieterme des anharmonischen Oszillators

$$(29) \quad G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e(v + \frac{1}{2})^4 + \dots,$$

$$v = 0, 1, 2, \dots ,$$

wobei die Schwingungskonstanten im Verhältnis  $\omega_e \gg \omega_{eX_e} \gg \omega_{eY_e} \dots$  zueinander stehen.

Der Oszillator besitzt eine Nullpunktsenergie, deren Termwert

$$(30) G(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_{eX_e} + \frac{1}{8} \omega_{eY_e} + \dots$$

lautet.

Für praktische Zwecke werden die Schwingungsterme oft nicht vom Potentialminimum aus gemessen, sondern von diesem Nullpunktsniveau aus:  $G_0(0) := 0$ .

Damit ist

$$(31) G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \omega_0 z_0 v^4 + \dots$$

Der Bezug zwischen beiden Darstellungsformen ergibt sich durch

$$(32) \omega_e = \omega_0 + \omega_0 x_0 + \frac{3}{4} \omega_0 y_0 - \frac{1}{2} \omega_0 z_0$$

$$\omega_{eX_e} = \omega_0 x_0 + \frac{3}{2} \omega_0 y_0 - \frac{3}{2} \omega_0 z_0$$

$$\omega_{eY_e} = \omega_0 y_0 - 2 \omega_0 z_0$$

$$\omega_{eZ_e} = \omega_0 z_0$$

Der Abstand benachbarter Schwingungsterme beträgt

$$(33) \Delta G(v + \frac{1}{2}) := G(v + 1) - G(v) \\ = \omega_e - \omega_{eX_e}(2v + 2) + \omega_{eY_e}(3v^2 + 6v + \frac{13}{4}) + \dots$$

Bei den meisten molekularen Zuständen (so auch bei den beiden betrachteten des Jodmoleküls) ist  $\omega_{eX_e}$  positiv und  $\omega_{eX_e} \gg \omega_{eY_e}$ , so daß der Abstand der Schwingungsterme mit zunehmendem  $v$  abnimmt (vgl. Fig. 13).

Da das Potential für große  $r$  mit  $-\frac{1}{r^6}$  geht (VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung zwischen den beiden molekülbildenden Atomen), ist die Zahl der Schwingungsterme im Potentialtopf endlich. (Dies gilt für alle potentiellen Energien mit

$-\frac{1}{\sqrt{s}}$ ,  $s > 2$ , vgl. [6], 52) : Für ein endliches  $v_{\text{diss}}$  wird  $\Delta G(v + \frac{1}{2})$  zu Null. Oberhalb von  $G(v_{\text{diss}})$  befindet sich ein Energiekontinuum, in dem das Molekül dissoziiert vorliegt.

Die Dissoziationsenergie  $D_0$ , gemessen vom tiefsten Niveau  $v = 0$  aus, beträgt

$$(34) D_0 = \sum_{v=0}^{v_{\text{diss}}} \Delta G(v + \frac{1}{2}).$$

Die Dissoziationsenergie  $D_e$ , gemessen vom Potentialminimum aus, beträgt dann

$$(35) D_e = G(0) + D_0$$

### Die MORSE-Funktion

Um mit Hilfe gemessener Molekülkonstanten den Verlauf der potentiellen Energie zu bestimmen, lassen sich zwei Methoden unterscheiden:

Erstens gibt es eine Reihe von analytischen Funktionen, die die Eigenschaften (24) besitzen und zur Approximation der potentiellen Energien realer Molekülzustände verwendet werden (vgl. [1], 164 ff). Sie enthalten zunächst einige freie Parameter, die dann mittels der gemessenen Molekülkonstanten festgelegt werden.

Die bekannteste ist die MORSE-Funktion

$$(36) V(r) = D_e (1 - e^{-a(r-r_e)})^2$$

Setzt man sie in (23) ein, so erhält man als Schwingungsenergieterme

$$(37) G(v) = a \sqrt{\frac{\hbar D_e}{\pi c \mu}} (v + \frac{1}{2}) - \frac{\hbar a^2}{4 \pi c \mu} (v + \frac{1}{2})^2.$$

Aus dem Vergleich mit (29) erhält man

$$(38) \omega_e = a \sqrt{\frac{\hbar D_e}{\pi c \mu}} \quad \text{und}$$

$$(39) \omega_e x_e = \frac{\hbar a^2}{4 \pi c \mu}$$

Durch Eliminieren von  $a$  ergibt sich

$$(40) D_e = \frac{\omega_e^2}{4 \omega_e x_e}$$

Man kann nun z.B.  $D_e$  und  $\omega_e$  (mit Hilfe von (35) und (29), siehe unten) messen, mit (38)  $\alpha$  ausrechnen, damit aus (39)  $\omega_e x_e$  errechnen und mit dem (mit (29)) gemessenen Wert von  $\omega_e x_e$  vergleichen. Man kann umgekehrt  $\omega_e$  und  $\omega_e x_e$  messen, damit  $D_e$  gemäß (40) berechnen und mit dem Meßwert von  $D_e$  vergleichen.

Je besser die berechneten und gemessenen Werte von  $\omega_e x_e$  und  $D_e$  übereinstimmen, umso besser approximiert die MORSE-Funktion die reale potentielle Energie des betrachteten Zustands.

Zweitens: Mit der RYDBERG-KLEIN-REES (RKR)-Methode wird die tatsächliche Potentialfunktion eines Zustands graphisch aus den gemessenen Molekülkonstanten konstruiert (siehe [7]; [1], 164).

#### Der schwingende Rotator

Ein reales Molekül vollführt gleichzeitig Schwingungen und Rotationen.

Zur Bestimmung der Energieterme des schwingenden Rotators muß man als erstes das Modell des starren Rotators aufgeben: Die Tatsache der Molekülsschwingungen legt nahe, die Rotation besser durch ein Modell des "nichtstarren Rotators" zu beschreiben. Die elastische Dehnung des Kernabstands während der Rotation wird dabei durch Zufügung eines "Dehnungsterms" im Rotationsterm  $F(\vartheta)$  berücksichtigt (vgl. [2], 103 ff):

$$(41) F(\vartheta) = B \cdot \vartheta (\vartheta + 1) - D \cdot \vartheta^2 (\vartheta + 1)^2 + \dots, \quad D \ll B.$$

Läßt man Schwingung und Rotation gleichzeitig zu, so muß man die Rotationskonstante  $B = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r^2}$  eines Moleküls mit konstantem Kernabstand  $r$  so korrigieren, daß sie dessen Änderung während der Schwingung berücksichtigt. Da die Schwingungsfrequenz allgemein ca. zwei Zehnerpotenzen größer ist als die Rotationsfrequenz, kann man über den Kernabstand  $r$  mitteln (vgl. [2], 106 ff):

$$(42) B =: B_v = \frac{\hbar}{4\pi c \mu} \left( \frac{1}{r^2} \right)_v$$

und erhält so für jedes Schwingungsniveau  $v$  einen mittleren Wert  $B_v$ .

Rechnungen ergeben ([2], 106 ff), daß  $B_v$  als Potenzreihe von  $(v + \frac{1}{2})$  darstellbar ist:

$$(43) B_v = B_e - \alpha_e (v + \frac{1}{2}) + \gamma_e (v + \frac{1}{2})^2 + \dots \text{ mit}$$

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi c \mu} \frac{1}{r_e^2} \quad , \quad B_e \gg \alpha_e \gg \gamma_e \gg \dots$$

Auf ähnliche Weise erhält man einen mittleren Wert der Dehnungskonstanten  $D$  zu:

$$(44) D =: D_v = D_e + \beta_e (v + \frac{1}{2}) + \dots \text{ mit}$$

$$D_e = \frac{4 B_e^2}{\omega_e^2} \quad , \quad D_e \gg \beta_e \gg \dots$$

Die Termwerte des schwingenden Rotators lauten somit:

$$(45) T(v, \frac{1}{2}) = G(v) + F_v(\frac{1}{2})$$

$$= \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \frac{1}{2})^3 + \dots \\ + B_v \frac{1}{2} (\frac{1}{2} + 1) - D_v \frac{1}{2}^2 (\frac{1}{2} + 1)^2 + \dots$$

Weil die Rotationskonstanten viel kleiner als die Schwingungskonstanten sind, liegen über jedem Schwingungsniveau  $G(v)$  die Rotationsniveaus  $G(v) + F_v(\frac{1}{2})$  angeordnet als "Rotationsleiter".

Eine sorgfältige Studie der feineren Wechselwirkungen zwischen Schwingung und Rotation durch DUNHAM [12] (vgl. [2], 109) ergab die Termwerte des schwingenden Rotators, ausgedrückt als Doppelreihe:

$$(46) T(v, \frac{1}{2}) = \sum_{1,j} Y_{1j} (v + \frac{1}{2})^1 \cdot \frac{1}{2}^j (\frac{1}{2} + 1)^j$$

Mit großer Genauigkeit gelten z.B. die Entsprechungen:

$$Y_{10} = \omega_e, Y_{20} = \omega_e x_e, Y_{30} = \omega_e y_e, \dots, Y_{01} = B_e, \dots$$

sodaß man in der Literatur weitgehend die  $\omega_e, \omega_e x_e, \dots, B_e, \dots$

statt der  $Y_{1j}$  weiterverwendet, um die Terme und Spektrallinien zu beschreiben.

Die Schwingungs-Rotationsterme  $T(v, \tilde{\nu})$  eines gegebenen elektronischen Zustands haben das Minimum seiner Potentialkurve als Bezugspunkt (Nullpunkt). Betrachtet man die Gesamtheit aller elektronischen Zustände eines Moleküls, so werden die Energieterme üblicherweise auf das Minimum des tiefsten Zustands bezogen. Die Termformel eines angeregten Zustands lautet dann:

$$(47) \quad T(v, \tilde{\nu}) = T_e + G(v) + F_v(\tilde{\nu}),$$

wobei  $T_e$  die Termwertdifferenz zwischen den Minima des betrachteten angeregten Zustands und des Grundzustands angibt.

## 2. Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Kernbewegung

Bei der Herleitung der Termformel (45) wurde zwar die Wechselwirkung zwischen der Schwingungs- und der Rotationsbewegung der Kerne berücksichtigt, noch nicht aber die Wechselwirkung zwischen der Kernrotation und der Elektronenbewegung. Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Bewegungsformen eines atomaren Teilchens können qualitativ durch Drehimpuls-Vektormodelle beschrieben werden (vgl. [1], 116 ff.).

Man geht zunächst davon aus, daß gewisse Drehimpulse, von denen jeder mit einer bestimmten Bewegungsform (z.B. der Bahnbewegung der Elektronen oder dem Elektronenspin oder der Kernrotation) verknüpft ist, unabhängig voneinander erhalten bleiben.

Will man dann die Wechselwirkung zwischen bestimmten Bewegungsformen berücksichtigen, so wird dies im Rahmen des Vektormodells dadurch beschrieben, daß die betreffenden Drehimpulsvektoren nicht mehr streng erhalten werden, sondern um gemeinsame Feldachsen präzidieren, sodaß nur noch ihre quantisierten Komponenten entlang dieser Achsen erhalten bleiben.

Durch die Angabe der Quantenzahlen solcher quantisierter Drehimpulskomponenten entlang der Molekülachse wurden z.B. auf S. 41 ff. die Elektronenzustände eines zweiatomigen Moleküls gekennzeichnet.

Die Schreibweise  $^1\Sigma_0$  oder etwa  $^3\Pi_0$  setzte dabei aber voraus, daß die Komponenten  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  und  $\Omega$  einzeln definiert sind, daß also das elektrostatische Kernfeld so groß ist, daß  $\vec{\mathcal{L}}$  und  $\vec{\mathcal{S}}$  unabhängig voneinander räumlich quantisiert werden.

Wird aber die Wechselwirkung zwischen  $\vec{\mathcal{L}}$  und  $\vec{\mathcal{S}}$  relativ stärker als deren Wechselwirkung mit dem Kernfeld, koppeln  $\vec{\mathcal{L}}$  und  $\vec{\mathcal{S}}$  zu einem Elektronengesamtdrehimpulsvektor  $\vec{\mathcal{J}}_e$ , und nur noch dessen Achsenkomponente  $\Omega$  ist definiert. Entsprechend werden die elektronischen Zustände nur noch mit dem Wert von  $\Omega$  bezeichnet, die beiden Zustände  $^1\Sigma_0$  und  $^3\Pi_0$  z.B. gehen also in Zustände  $\Omega = 0$  über (eventuell noch charakterisiert durch die Bezeichnung des Symmetrieverhaltens).

Will man nun auch die Wechselwirkung zwischen der Elektronenbewegung und der Kernbewegung berücksichtigen, so koppelt zu den genannten Elektronendrehimpulsen der Drehimpuls der Kernrotation, und alle zusammen bilden den Gesamtdrehimpulsvektor  $\vec{\mathcal{J}}$ . Je nach den dominierenden Wechselwirkungen sind verschiedene Kopplungsfälle als Grenzfälle formulierbar: die HUND'schen Kopplungsfälle (a) bis (e) (vgl. [1], 199 ff; [2], 218 ff).

Die meisten Moleküle zeigen aber ein Übergangsverhalten zwischen zweien (oder mehreren) Kopplungsfällen. So liegen die Zustände des Jodmoleküls "zwischen" den beiden Kopplungsfällen (a) und (c) (vgl. [10]):

Den Bezeichnungen  $^1\Sigma_0$ ,  $^3\Pi_0$ , ... entspricht der Kopplungsfall (a), wo  $\Lambda, \Sigma, \Omega$  und  $\vec{\mathcal{J}}$  definiert sind, den Bezeichnungen  $\Omega = 0, \dots$  entspricht der Kopplungsfall (c), wobei  $\Omega$  und  $\vec{\mathcal{J}}$  unabhängig quantisiert sind.

Eine Störungsrechnung, die die Wechselwirkung zwischen der Elektronen- und der Kernbewegung berücksichtigt, ergibt kleine additive Beiträge zum Schwingungs- und Rotationsterm:

(\*)

$$\vec{\mathcal{J}} \text{ gemäß } |\vec{\mathcal{J}}| = \sqrt{\frac{1}{2}(\mathcal{J}+1)} \hbar$$

Als Beitrag zum Schwingungsterm ergäbe sich  $B_v(-\Omega^2 + \overline{\mathcal{L}_p^2})$ , wobei  $\overline{\mathcal{L}_p^2}$  den zeitlichen Mittelwert der Komponente des elektronischen Drehimpulses senkrecht zur Molekülachse angibt (vgl. [1], 201 ff). Dieser Term soll hier unberücksichtigt bleiben, da  $B_v \ll \omega_e$ . Außerdem ist für die beiden beteiligten Zustände (siehe unten)  $\Omega = 0$  und  $\overline{\mathcal{L}_p^2}$  auch für den  $\Pi$ -Zustand (wohl?) sehr klein.

Für die Rotationsterme erhält man einen Beitrag  $\phi_i(\gamma)$ , der sehr klein ist (vgl. [2], 227 ff) und auch deshalb hier nicht weiter berücksichtigt wird, weil die Rotationsstruktur im Detail sowieso nicht aufgelöst werden kann (siehe unten). Für  $\Lambda > 0$  hat  $\phi_i$  für jedes  $\gamma$  zwei verschiedene Werte, d.h. die  $\Lambda$ -Entartung wird durch die Wechselwirkung zwischen der Elektronen- und Kernbewegung aufgehoben.

#### B. Zur Interpretation der beobachteten Absorptionsübergänge beim Jodmolekül

Das kontinuierliche Licht einer Halogenlampe, das im ganzen sichtbaren Wellenlängenbereich bis zum Blauen hinreichend intensiv ist (vgl. Fig. 8), wird von Jodmolekülen, die sich im elektronischen Grundzustand befinden, absorbiert:

1. Zu welchen angeregten elektronischen Zuständen sind Absorptionsübergänge möglich (Auswahlregeln) ?
2. Welche Schwingungs- und Rotationsstruktur besitzt das Absorptionsspektrum?

Zu 1. : Ein atomares System befindet sich im Zustand  $E_m$ , es besitze noch weitere (diskrete) Energieniveaus, z.B.  $E_n$ . Berücksichtigt man nun in der SCHRÖDINGER-Gleichung dieses Systems die Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld, das Strahlung der Wellenzahl  $\frac{E_n - E_m}{h c} =: b_{mn}$  enthält, so findet man, daß das System mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den Zu-

stand  $E_n$  übergeht. (vgl. [2], 18 ff). Dies wird als Absorption oder Emission von Lichtquanten der Wellenzahl  $\nu_{mn}$  interpretiert.

Die Zahl der bei einem Absorptionsübergang absorbierten Lichtquanten  $N_{abs}^{mn}$  der Wellenzahl  $\nu_{mn}$  ist proportional (vgl. [2], 19 ff)

1. der Zahl der auf das Flächenelement einfallenden Lichtquanten der Wellenzahl  $\nu_{mn}$ . (Dabei wird vorausgesetzt, daß die einfallende Strahlung in einem Wellenzahlnintervall um  $\nu_{mn}$ , das die ganze Linienbreite überdeckt, konstante Intensität besitzt. Dies ist bei einer kontinuierlichen Lichtquelle erfüllt.)

2. der Zahl der sich im unteren Zustand befindlichen Teilchen in einem der Strahlung ausgesetzten Volumenelement.

3. einer quantenmechanischen Größe  $|\vec{R}^{mn}|^2$ , die die Übergangswahrscheinlichkeit mißt.  $\vec{R}^{mn}$  heißt Übergangsmoment und hat für elektrische Dipolübergänge (das sind die bei weitem häufigsten Übergänge) die Form

$$(48) \vec{R}^{mn} = \int \psi_n^* \vec{P} \psi_m d\tau,$$

wobei  $\vec{P}$  das elektrische Dipolmoment des atomaren Systems und  $\psi_m$  und  $\psi_n$  die Wellenfunktionen der beteiligten Zustände sind.

Bei homonuklearen Molekülen ist das elektrische Dipolmoment in jedem Augenblick einer Schwingung oder Rotation aus Symmetriegründen gleich Null. Deshalb sind alle Übergangsmomente  $\vec{R}_{mn}$  für Schwingungs-Rotations-Übergänge innerhalb eines bestimmten elektronischen Zustands gleich Null. Das Jodmolekül macht also keine reinen Schwingungs-Rotations-Übergänge.

Andererseits sind bei homonuklearen Molekülen elektronische Übergänge (mit Schwingungs- und Rotationsstruktur) sehr wohl möglich, da sich das momentane Dipolmoment während der Neuverteilung der elektronischen Ladung, die der elektronische Übergang mit sich bringt, ändert (vgl. [1], 220).

Welche elektronischen Übergänge sind nun beim Jodmolekül möglich?

Auskunft darüber geben die Auswahlregeln für elektronische Übergänge. Man erhält sie durch Berechnung der Übergangsmomente  $\vec{R}^{\text{mn}}$ , die nur dann ungleich null sind, wenn die Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften der beiden jeweils betrachteten Zustände bestimmten Beziehungen genügen, d.h. wenn sie "Auswahlregeln" erfüllen.

Man unterscheidet Auswahlregeln, die allgemein gelten, und solche, die nur für einen bestimmten Drehimpuls-Kopplungsfall gelten (beide betrachteten Zustände müssen zum gleichen Kopplungsfall gehören).

Folgende Auswahlregeln kommen beim Jodmolekül in Betracht (vgl. [21, 240]):

(49)  $g \leftrightarrow u$ ,  $g \leftrightarrow g$ ,  $u \leftrightarrow u$  (allgemeingültig)

(50)  $\Delta \Omega = 0, \pm 1$

(51)  $\Delta A = 0, \pm 1$  (Fall (a))

(52)  $0^+ \leftrightarrow 0^+$ ,  $0^- \leftrightarrow 0^-$ ,  $0^+ \leftrightarrow 0^-$  (Fall (c))

Der Grundzustand des Jodmoleküls heißt  ${}^1\Sigma_{\text{og}}^+$ . Als angeregte Zustände (der ersten angeregten Elektronenkonfiguration, vgl. (8), (15)) kommen die Zustände  ${}^3\Pi_u$ ,  ${}^3\Pi_{2u}$ , A  ${}^3\Pi_{1u}$ , B  ${}^3\Pi_{ou}^+$ ,  ${}^3\Pi_{ou}^-$  in Betracht. Nach den obigen Auswahlregeln sind nun davon die Übergänge  ${}^1\Sigma_{\text{og}}^+ \leftrightarrow {}^3\Pi_{ou}^-$  und  ${}^1\Sigma_{\text{og}}^+ \leftrightarrow {}^3\Pi_{2u}$  nicht erlaubt.

Nach [10] wurde der Absorptionsübergang zum Zustand  ${}^3\Pi_u$  nicht beobachtet und ist deshalb vermutlich sehr schwach.

Beobachtbar sind Absorptionsübergänge zu den Zuständen A  ${}^3\Pi_{1u}$  und B  ${}^3\Pi_{ou}^+$ . Dabei findet der Übergang B  $\leftarrow$  X über den ganzen sichtbaren Spektralbereich verteilt (von ca. 5000 Å an) recht kräftig statt, während auf dem Übergang A  $\leftarrow$  X nur zu etwa 3 - 4 % des Übergangs B  $\leftarrow$  X - und zwar vorwiegend im Roten - absorbiert wird (vgl. [10]; [13], 1382).

Das Auftreten und die Ausprägung weiterer Bandensysteme im Ultravioletten (z.B. zwischen 1800 und 2000 Å) hängen teilweise stark von Temperatur und Druck ab, so daß die experimentelle Realisation mit großem Aufwand verbunden

ist. Außerdem liegen in diesem Bereich mehrere angeregte Zustände energetisch eng beieinander (vgl. Fig. 2), so daß die theoretische Analyse und Zuordnung der Banden schwierig wird (vgl. [10]). Es bietet sich also zur spektroskopischen Analyse der Übergang  $B \xrightarrow{3\Pi_{\text{ou}}^+} X \xleftarrow{1\Sigma_{\text{g}}^+}$  an.

Zu 2. : Durch Lichtabsorption geht das Jodmolekül von einem bestimmten Schwingungs-Rotations-Zustand des Grundzustands  $T'' = G''(v'') + F''_{v''}(\vartheta'')$  in einen anderen des angeregten Zustands  $T' = T_e' + G'(v') + F'_{v'}(\vartheta')$  über. Dementsprechend besitzt das absorbierte Licht die Wellenzahl

$$(53) \Delta \nu := T' - T'' = T_e' + G'(v') - G''(v'') + F'_{v'}(\vartheta') - F''_{v''}(\vartheta'')$$

a) Zunächst soll nur die "Rotationsstruktur"  $F'_{v'}(\vartheta') - F''_{v''}(\vartheta'')$  betrachtet werden. Mit Formel (45) erhält man  $(T_e' + G'(v') - G''(v'')) = : \Delta \nu_0$  :

$$(54) \Delta \nu = \Delta \nu_0 + B_v' \vartheta'(\vartheta' + 1) - D_v' \vartheta'^2(\vartheta' + 1)^2 + \dots \\ - (B_v'' \vartheta''(\vartheta'' + 1) - D_v'' \vartheta''^2(\vartheta'' + 1)^2 + \dots)$$

Dabei sind für die Betrachtung der Rotationsstruktur folgende Auswahlregeln wichtig (vgl. [1], 220 ff) :

$$(55) \Delta \vartheta = 0, \pm 1 \quad (\vartheta = 0 \leftrightarrow \vartheta = 0)$$

$$(56) \Delta \vartheta = 0 \quad \text{verboten bei Übergängen mit } \Omega = 0 \leftrightarrow \Omega = 0$$

$$(57) + \leftrightarrow - , + \leftrightarrow + , - \leftrightarrow -$$

$$(58) s \leftrightarrow s , a \leftrightarrow a , s \leftrightarrow a \quad (\text{für homonukleare Moleküle})$$

Bemerkung:

Die beiden letzten Auswahlregeln beziehen sich auf das Symmetrieverhalten der Gesamtwellenfunktion  $\Psi = \Psi_E \cdot \Psi_N$  des Moleküls (nicht berücksichtigt: Kernspin-Anteil). Wie die Elektronenwellenfunktion  $\Psi_E$  kann  $\Psi$  durch ihr

Symmetrieverhalten gekennzeichnet werden:

Molekülwellenfunktionen werden mit  $\psi^-$  bzw.  $\psi^+$  gekennzeichnet, je nachdem ob die Symmetrioperation "Inversion aller Koordinaten" das Vorzeichen der Wellenfunktion ändert oder nicht.

Wellenfunktionen homonuklearer Moleküle besitzen eine weitere Symmetrieeigenschaft: Sie werden mit  $\psi^a$  (antisymmetrisch) bzw.  $\psi^s$  (symmetrisch) gekennzeichnet, je nachdem ob die Symmetrioperation "Austausch der Kernkoordinaten" das Vorzeichen der Wellenfunktion ändert oder nicht (vgl. [1], 175 ff, 214 ff).

Betrachtet man die Rotationsniveaus beim Übergang  $B \leftarrow X$  (vgl. [1], 214 ff), so sieht man, daß die Auswahlregeln (57) und (58) nichts Neues gegenüber (55) bringen. Wohl aber schränkt (56) (55) dahingehend ein, daß nur Rotationsübergänge mit  $\Delta J = \pm 1$  möglich sind.

Bezeichnet man die Rotationsquantenzahlen  $J''$  des Grundzustands mit  $J$ , erhält man mit dieser Auswahlregel folgende 2 Linienserien (Zweige) :

$$(59) \Delta J = +1 : \mathcal{B} = \mathcal{B}_0 + F_v' (J+1) - F_v'' (J) =: R(J) \quad (R\text{-Zweig})$$

$$(60) \Delta J = -1 : \mathcal{B} = \mathcal{B}_0 + F_v' (J-1) - F_v'' (J) =: P(J) \quad (P\text{-Zweig})$$

Mit Gleichung (54) erhält man daraus unter Vernachlässigung der Dehnungsterme  $D_v$  :

$$(61) R(J) = \mathcal{B}_0 + B_v' (J+1)(J+2) - B_v'' J(J+1) \\ = \mathcal{B}_0 + 2 B_v' + (3 B_v' - B_v'') J + (B_v' - B_v'') J^2$$

$$(62) P(J) = \mathcal{B}_0 + B_v' (J-1)J - B_v'' J(J+1) \\ = \mathcal{B}_0 - (B_v' + B_v'') J + (B_v' - B_v'') J^2$$

Mit  $m := J+1$  für den R-Zweig und  $m := -J$  für den P-Zweig können beide Formeln durch eine einzige dargestellt werden:

$$(63) \mathcal{B} = \mathcal{B}_0 + (B_v' + B_v'')m + (B_v' - B_v'')m^2$$

Für  $B_v' \neq B_v''$  liegen die Wellenzahlen  $\lambda = \lambda(m)$  auf einer Parabel ("FORTRAT-Parabel", vgl. Fig. 3). Dies hat zur Folge, daß die Wellenzahlen  $\lambda$  entweder zu großen oder zu kleinen Wellenzahlen hin für ein gewisses  $m = m_s$  einen Maximalwert (Scheitelwert) annehmen. Man erhält  $m_s$  aus

$$\frac{d\lambda}{dm} = 0 \text{ zu :}$$

$$(64) m_s = - \frac{B_v' + B_v''}{2(B_v' - B_v'')}$$

Setzt man  $m_s$  in Gleichung (63) ein, so erhält man für den Abstand zwischen der "Nulllinie"  $\lambda_0$  (sie entspricht dem - verbotenen, vgl. (55) - rotationslosen Übergang zwischen den beiden betrachteten Schwingungsniveaus, d.h.

$\lambda'' = \lambda' = 0$ ) und dem Scheitel

$$(65) \lambda_s - \lambda_0 = - \frac{(B_v' + B_v'')^2}{4(B_v' - B_v'')}$$

Man kann unterscheiden:

$\lambda_s > \lambda_0$ , d.h. der Scheitel liegt auf der kurzweligen (blauen) Seite

von  $\lambda_0$ , wenn  $B_v' < B_v''$

$\lambda_s < \lambda_0$ , d.h. der Scheitel liegt auf der langwelligen (roten) Seite

von  $\lambda_0$ , wenn  $B_v' > B_v''$ .

Inwieweit kann die vorliegende spektroskopische Apparatur die Rotationsstruktur auflösen?

Die Auflösung des Monochromators liegt bei  $0,5 \text{ \AA}$ . Kann man damit zwei benachbarte ( $\Delta m = 1$ ) Rotationslinien auflösen? Ihr Abstand beträgt:

$$(66) \Delta \lambda := \lambda(m) - \lambda(m-1) = 2 B_v'' + 2m(B_v' - B_v'')$$

Setzt man hier die aus der Literatur bekannten (vgl. [8]; [9]) Werte der Rotationskonstanten der beiden Jodzustände ein ( $B_e'' = 0,037 \text{ cm}^{-1}$ ;  $B_e' = 0,029 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e' = 0,00016 \text{ cm}^{-1}$ ), so erhält man etwa für  $m \sim 30$ :  $\Delta \lambda \approx 0,6 \text{ cm}^{-1}$ .

Fig. 3

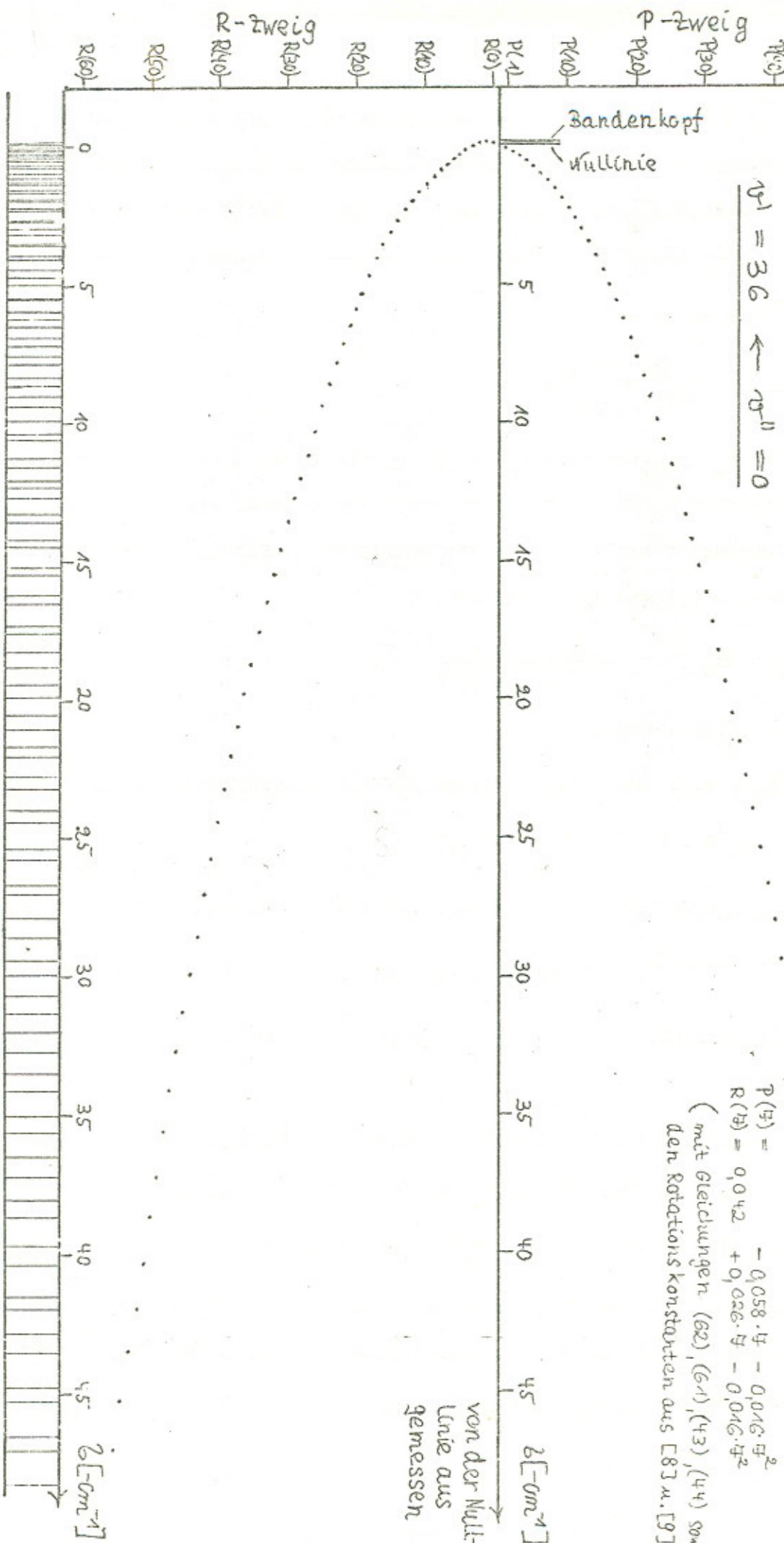
Fortrat-Parabel der Rotationslinien  
des Schwüngeübergangs

$$\nu^1 = 36 \leftarrow \nu^{11} = 0$$

$$P(\nu_1) = -0,058 \cdot \nu_1 - 0,016 \cdot \nu_1^2$$

$$R(\nu_1) = 0,042 + 0,026 \cdot \nu_1 - 0,016 \cdot \nu_1^2$$

(mit Gleichungen (62), (64), (43), (44) sowie den Rotationskonstanten aus [8] u. [9])



Verteilung der Rotationslinien auf die b-Achse

Dies entspricht bei einer mittleren Wellenlänge von  $5700 \text{ \AA}$  einer Wellenlängendifferenz von  $\Delta\lambda \sim 0,15 \text{ \AA}$ . Die Auflösung des Monochromators reicht also bei weitem nicht aus, um einzelne Rotationslinien aufzulösen.

Dies hat zur Folge, daß die Vielzahl an Rotationsübergängen eines bestimmten Schwingungsübergangs im Spektrum nur als breite Absorptions"bande" sichtbar wird, die auf einer Seite durch  $\zeta_s$ , den "Bandenkopf", scharf begrenzt wird. Da für die beiden betrachteten Jodzustände  $B_v' < B_v''$  ist, ist  $\zeta_s > \zeta_o$ , d.h. es ist zu erwarten, daß die Absorptionsbanden des Jodmoleküls nach der blauen Seite hin scharf begrenzt und "rotschattiert" sind.

Der Abstand zwischen dem Bandenkopf und der Nulllinie beträgt mit Formel (65)  $\zeta_s - \zeta_o \approx 0,13 \text{ cm}^{-1}$ , d.h.  $\zeta_s$  und  $\zeta_o$  liegen innerhalb der Meßungenauigkeit der Apparatur (vgl. Fig. 3).

Trägt man die FORTRAT-Parabel auf und betrachtet die Verteilung der Projektionen auf die  $b$ -Achse (vgl. Fig. 3), so sieht man, daß unter der Voraussetzung, daß die Intensitäten der Rotationsübergänge einer Schwingungsbande von gleicher Größenordnung sind, in der Gegend des Bandenkopfs und der Nulllinie besonders viel Licht absorbiert wird. Näheres dazu auf S.-34-.

### b) Die Schwingungsstruktur des Übergangs

Zur Untersuchung der Schwingungsstruktur hält man beide betrachteten Zustände rotationslos, d.h.  $\tilde{\gamma}' = \tilde{\gamma}'' = 0$ , also  $F_v''(\tilde{\gamma}'') - F_v'(\tilde{\gamma}') = 0$ . Mit Gleichungen (53) und (29) erhält man dann:

$$(67) \quad \begin{aligned} \zeta &= T_e' + G'(v') - G''(v'') \\ &= T_e' + \omega_e'(v' + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e'(v' + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e'(v' + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e'(v' + \frac{1}{2})^4 + \\ &\quad - (\omega_e''(v'' + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e''(v'' + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e''(v'' + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e''(v'' + \frac{1}{2})^4 + \dots) . \end{aligned}$$

Es gibt keine strengen Auswahlregeln für die Schwingungsquantenzahl  $v$ , es kann im Prinzip jedes Schwingungsniveau des unteren mit jedem Schwingungsniveau des oberen Zustands kombinieren.

Wenn die Schwingungsniveaus relativ zum  $v = 0$ -Niveau jedes Zustands gemessen werden, erhält man aus den Gleichungen (31) und (30)

$$(68) \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_{00} + \omega_0' v' - \omega_0 x_0' v'^2 + \omega_0 y_0' v'^3 + \omega_0 z_0' v'^4 + \dots$$
$$- (\omega_0'' v'' - \omega_0 x_0'' v''^2 + \omega_0 y_0'' v''^3 + \omega_0 z_0'' v''^4 + \dots)$$

Dabei gibt

$$(69) \quad \mathcal{E}_{00} = T_e' + G'(0) - G''(0)$$
$$= T_e' + \frac{1}{2} \omega_e' - \frac{1}{4} \omega_e x_e' + \frac{1}{8} \omega_e y_e' + \dots$$
$$- (\frac{1}{2} \omega_e'' - \frac{1}{4} \omega_e x_e'' + \frac{1}{8} \omega_e y_e'' + \dots)$$

die Wellenzahl des Übergangs  $v'' = 0 \leftarrow v' = 0$  an.

Zur Analyse der Schwingungsstruktur ist es nützlich, Banden in "Progressionen" zusammenzufassen: Zu einer Progression gehören Übergänge, die von einem bestimmten Schwingungsniveau eines Zustands (z.B.  $v'' = 0$ ) zu aufeinanderfolgenden Niveaus des anderen Zustands (z.B.  $v' = \dots, 6, 7, 8, \dots$ ) führen. Eine " $v''$ -Progression" besteht aus Banden, deren Wellenzahlen mit wachsenden  $v'$  zunehmen. Sie endet in einem Kontinuum, wo der obere elektronische Zustand dissoziiert.

### C. Zur Interpretation der beobachteten Intensität der Absorptionsbanden

Nachdem die Zahl der möglichen Übergänge durch die Auswahlregeln eingeschränkt wurde, bleibt nun noch zu untersuchen, wovon die Stärke der Absorption einer bestimmten (festen) einfallenden Lichtintensität der Wellenzahl  $\mathcal{E}_{mn}$  auf einem erlaubten Übergang  $E_n \leftarrow E_m$  abhängt.

Man muß dazu laut S. 24 die zahlenmäßige Verteilung der Jodmoleküle auf die möglichen unteren Niveaus und die Größe der Übergangsmomente wissen.

1. Wie sind die Jodmoleküle auf die Schwingungs- und Rotationsniveaus des Grundzustands verteilt?

Jeder Energiezustand eines zweiatomigen Moleküls sei identifiziert durch die Quantenzahlen  $\xi$  und  $v$  sowie eine Zahl  $\eta$ , die den elektronischen Zustand angibt. Dann befinden sich nach dem MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilungsgesetz von  $N$  vorliegenden Molekülen, die sich bei einer Temperatur  $T$  in thermischem Gleichgewicht befinden, ein Anteil von

$$(70) N_{\xi, v, \eta} = N g_{\xi, v, \eta} \frac{e^{-\frac{E(\xi, v, \eta)}{kT}}}{Q_i}$$

Molekülen in einem bestimmten Energiezustand  $E(\xi, v, \eta)$ .

$$(71) Q_i = \sum_{\xi, v, \eta} g_{\xi, v, \eta} e^{-\frac{E(\xi, v, \eta)}{kT}}$$

ist die "innere Verteilungsfunktion", die statistischen Gewichte  $g_{\xi, v, \eta}$  geben die Entartung der Niveaus  $(\xi, v, \eta)$  an.

Man nimmt nun an, daß die gesamte innere Energie eines Moleküls separat aufgespalten werden kann in

$$(72) E(\xi, v, \eta) = E_e(\xi) + E_v(v) + E_r(\eta).$$

Dies impliziert, daß das Molekül separate elektronische, Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade besitzt, die unabhängig angeregt werden können.

(Daß diese Annahme nur Näherungscharakter hat, sieht man z.B. daran, daß die Rotationskonstanten  $B_v = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2}) + \dots$  sehr wohl von  $v$  abhängen und weiter die Konstanten  $B_e, \alpha_e, \dots$  vom elektronischen Zustand  $\xi$  abhängen.)

Unter dieser Annahme kann man zeigen (vgl. [1], 216 ff), daß sich  $N_{\xi, v, \eta}$  schreiben läßt als

$$(73) N_{\xi, v, \eta} = N \underbrace{\left( g_{\xi} \frac{e^{-\frac{E_e(\xi)}{kT}}}{Q_e} \right)}_{f_{\xi}} \underbrace{\left( g_v \frac{e^{-\frac{E_v(v)}{kT}}}{Q_v} \right)}_{f_v} \underbrace{\left( g_{\eta} \frac{e^{-\frac{E_r(\eta)}{kT}}}{Q_r} \right)}_{f_{\eta}}$$

Dabei geben  $Q_e$ ,  $Q_v$  und  $Q_\theta$  die Verteilungsfunktionen für die verschiedenen Arten von Freiheitsgraden an:

$$(74) \quad Q_e = \sum_{\epsilon} g_{\epsilon} \cdot e^{-\frac{E_e(\epsilon)}{kT}}, \quad Q_v = \sum_v g_v \cdot e^{-\frac{E_v(v)}{kT}}, \quad Q_\theta = \sum_{\theta} g_{\theta} \cdot e^{-\frac{E_\theta(\theta)}{kT}}$$

$g_{\epsilon}$ ,  $g_v$ ,  $g_{\theta}$  geben die Entartungen des betrachteten elektronischen, Schwingungs- oder Rotationszustands an.

Die Faktoren  $f_{\epsilon}$ ,  $f_v$  und  $f_{\theta}$  sind die Bruchteile von Molekülen im elektronischen Zustand  $\epsilon$ , im Schwingungszustand  $v$  und im Rotationszustand  $\theta$  bei der Temperatur  $T$ . Diese Faktoren und deshalb auch die relative Verteilung der Moleküle in jedem Freiheitsgrad sind (in der betrachteten Näherung) unabhängig voneinander.

Wie sieht nun die Verteilung beim Jodmolekül aus?

a) Bei  $300^\circ \text{K}$  beträgt  $kT = 0,2585 \text{ eV}$  ( $208,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Der erste angeregte elektronische Zustand des Jodmoleküls  $A^3\Pi_{1u}$  liegt ca  $12000 \text{ cm}^{-1}$  über dem Grundzustand, so daß sich  $f_{\epsilon} \sim 10^{-26}$  bei  $300^\circ \text{K}$  ergibt. Es befinden sich also so gut wie alle Moleküle im elektronischen Grundzustand.

b) Interessant ist beim Jodmolekül die Besetzungsverteilung auf die Schwingungsniveaus des Grundzustands: Für die Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls ist  $g_v = 1$ . Da die (unteren) Schwingungsniveaus durch die Formel  $G''(v) = \omega_e''(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e''(v + \frac{1}{2})^2$  gut beschrieben werden und nach [8]  $\omega_e'' = 214,5 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_e x_e'' = 0,61 \text{ cm}^{-1}$  betragen, ergibt sich für  $Q_v = \sum_v e^{-\frac{E_v(v)}{kT}} = \sum_v e^{-\frac{G''(v) \cdot hc}{kT}} \approx 0,9357$

und für die Besetzungsverteilung auf die Schwingungsniveaus des Grundzustands das Bild von Fig. 4.

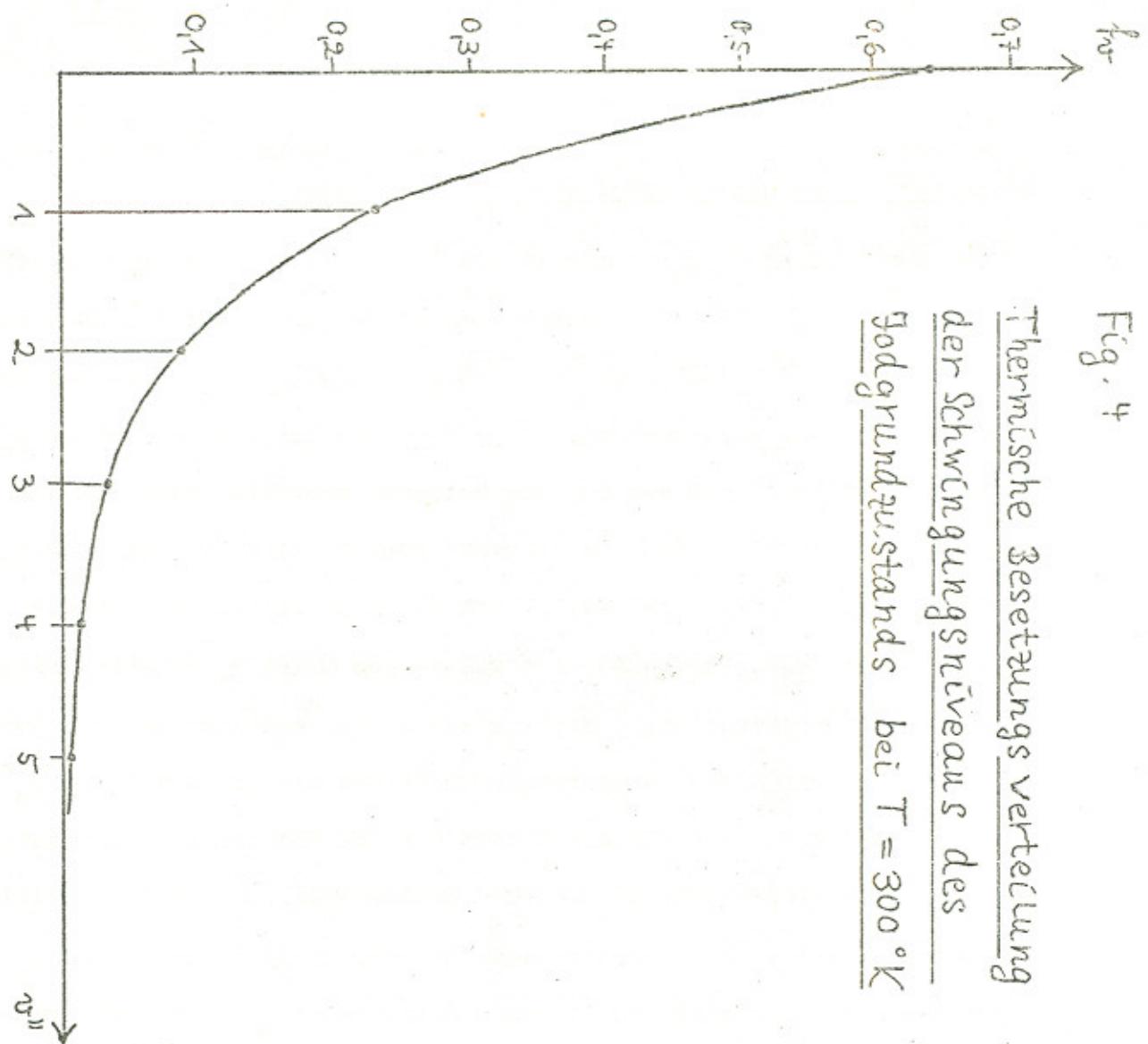
Infolge der großen Masse des Jodmoleküls (vgl. (28)) ist das Schwingungsquant  $\omega_e''$  so klein, daß bei Zimmertemperatur auch die Schwingungsniveaus  $v'' = 1, 2, \dots$  merklich besetzt sind.

Fig. 4

Thermische Besetzungsverteilung  
der Schwingungs niveaus des  
Grundzustands bei  $T = 300^{\circ}\text{K}$

Tab. 1

$v''$	$f_v$
0	0,6394
1	0,2299
2	0,0831
3	0,0302
4	0,0110
5	0,0040
6	0,0015
7	0,0005
8	0,0002



c) Besetzungsverteilung auf die Rotationsniveaus:

Der Gewichtsfaktor  $g_{\frac{J}{2}}$  läßt sich als Produkt schreiben:  $g_{\frac{J}{2}} = g_n \cdot (2J+1)$ .

$2J+1$  gibt die Entartung des  $\frac{J}{2}$ -ten Rotationsniveaus an, denn der Drehimpulsvektor  $\vec{J}$  mit  $|\vec{J}| = \sqrt{\frac{J}{2}(J+1)} \hbar$  kann  $(2J+1)$  verschiedene Orientierungen im Raum annehmen (vgl. [1], 179). Um den Gewichtsfaktor  $g_n$  zu berücksichtigen, muß man bei der Gesamt molekülwellenfunktion noch einen Kernanteil  $\psi_n$  als Faktor berücksichtigen.  $\psi_n$  wird aus den jeweils  $(2I+1)$ -fach entarteten Wellenfunktionen der einzelnen Kerne konstruiert, I Kernspin (vgl. [1], 184). Mit wachsendem  $J$  ist  $\psi_n$  abwechselnd symmetrisch und antisymmetrisch bzgl. Kernaustausch. Man kann nun zeigen, daß bei homonuklearen Molekülen symmetrische Wellenfunktionen  $\psi_n^s$  auf  $g_n^s = (2I+1)(I+1)$  verschiedene Weisen aus den Einzelkernwellenfunktionen konstruiert werden können, während antisymmetrische Wellenfunktionen  $\psi_n^a$  auf  $g_n^a = (2I+1)I$  verschiedene Weisen. Diese Variation in  $g_n$  ändert die Besetzung aufeinanderfolgender Rotationsniveaus im Verhältnis

$\frac{g_n^s}{g_n^a} = \frac{I+1}{I}$ . Da der Kernspin I beim Jodatom  $I = \frac{5}{2}$  beträgt, lautet dieses Verhältnis beim Jodmolekül 7 : 5.  $g_n$  bleibt aber im weiteren unberücksichtigt, da der Einfluß dieser Variation längst nicht aufgelöst werden kann und andererseits die Grobstruktur einer Schwingungsbande nicht beeinflußt wird.

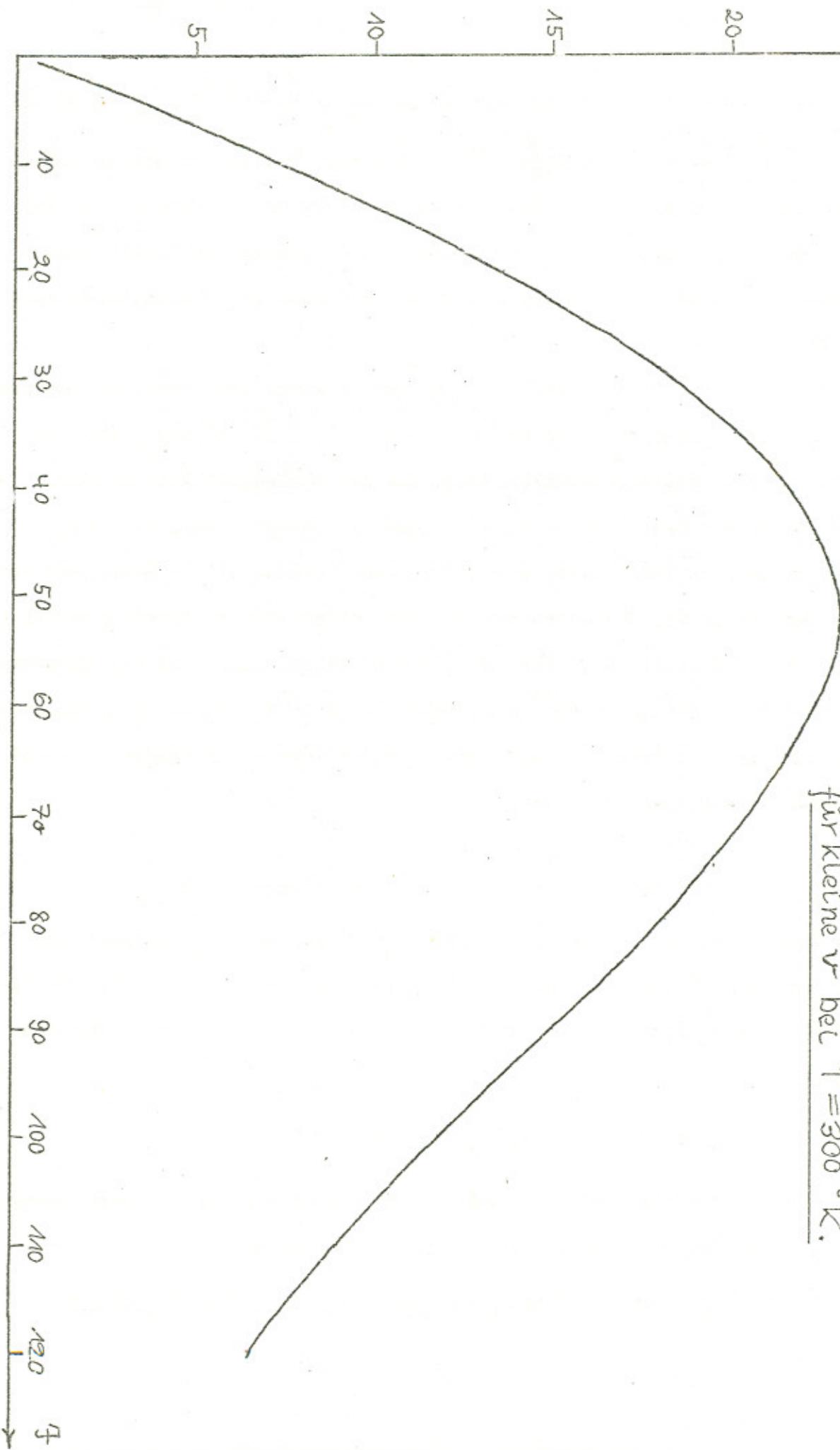
$$f_{\frac{J}{2}} \text{ lautet dann: } f_{\frac{J}{2}} = (2J+1) \frac{e^{-\frac{F(J)hc}{kT}}}{Q_r}$$

$$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{F(J)hc}{kT}}$$

kann man für  $T = 300^\circ \text{ K}$  fürs Jodmolekül ( $B_e = 0,037 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. [8]) zu  $2,82 \cdot 10^3$  approximieren (vgl. [1], 187).

Für die unteren Schwingungszustände des Grundzustands ergibt sich mit diesem  $Q_r$ ,  $F(J) = B_e \frac{J}{2}(J+1)$  ( $v$  klein!) und  $T = 300^\circ \text{ K}$  als Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus Fig. 5.

Fig. 5 Belegungsverteilung der Rotations niveaus  
im  ${}^1\Sigma^+$  - Grundzustand des Jodmoleküls  
für kleine  $\nu$  bei  $T = 300^{\circ}\text{K}$ .



Auffällig daran ist, daß das Maximum der Besetzung ( $\frac{df_g}{d\Omega}(J_{\max}) \neq 0$ ) bei  $J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} - \frac{1}{2} = 0,59\sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2} \sim 53$  liegt. (Wegen der großen Masse des Jodmoleküls liegen die Rotationsniveaus eng übereinander, vgl. (43)). Dies hat zur Folge, daß die Jodmoleküle eines bestimmten Schwingungszustandes relativ gleichmäßig auf eine große Zahl von  $J$ -Zuständen verteilt sind.

Es ist also zu erwarten, daß nicht in der Umgebung des Verteilungsmaximums die stärkste Absorption pro Wellenzahl-Intervall stattfindet, sondern dort, wo sich die Rotationsübergänge auf der Wellenzahlskala häufen, nämlich in der Nähe der Nulllinie und des Bandenkopfs (vgl. Fig. 3).

Dies wurde auch quantitativ überprüft: Jede Rotationslinie  $J$  entlang der  $\zeta$ -Achse (vgl. Fig. 3) wurde mit der ihr entsprechenden Besetzungszahl  $f_g$  (vgl. Fig. 5) gewichtet. Dann wurde die  $\zeta$ -Achse, ausgehend vom Bandenkopf, in Intervalle von  $\Delta\zeta = 1 \text{ cm}^{-1}$  eingeteilt und alle  $f_g$  innerhalb jedes Intervalls addiert. Tatsächlich ergab sich in der Gegend des Bandenkopfs und der Nulllinie die größte Summe.

## 2. Betrachtung der Übergangsmomente für Schwingungsübergänge

Zur Diskussion der absorbierten Lichtintensität ist schließlich noch die Betrachtung der Übergangsmomente  $\vec{R}$  nötig. Setzt man in (48) die Gesamtwellenfunktion  $\psi_e \frac{1}{r} \psi_v \psi_r$  (vgl. (2) und (18)) ein, so erhält man z.B. für die  $z$ -Komponente:

$$(75) R_z = \int \psi_e'^* \frac{1}{r} \psi_v' \psi_r'^* P_z \psi_e'' \frac{1}{r} \psi_v'' \psi_r'' d\tau.$$

Mit  $P_z = P \cos\theta$  und  $d\tau = d\tau_e r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$ , wobei  $d\tau_e$  das Volumenelement des Konfigurationsraums der Elektronen ist, wird daraus

$$(76) R_z = \int \psi_e'^* \psi_v' P \psi_e'' \psi_v'' d\tau_e dr \int \sin\theta \cos\theta \psi_r'^* \psi_r'' d\theta d\varphi.$$

Da das erste Integral in guter Näherung unabhängig von  $\tau$  ist, ist es möglich, es für eine Schwingungsbande als ganzes zu berechnen. Es bildet dann ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Schwingungsniveaus und gibt relative Intensitäten von Schwingungsbanden an.

Eine Rechnung ergibt (vgl. [2], 199 ff; [1], 232 ff) :

$$(77) R^{v'v''} = \int \psi_e'^* \psi_v' P \psi_e'' \psi_v'' d\tau_e dr = \bar{R}_e \int \psi_v' \psi_v'' dr$$

Dabei wurde das mittlere "elektronische Übergangsmoment"  $\bar{R}_e = \overline{\int P_e \psi_e'^* \psi_e'' d\tau_e}$  gebildet unter der Annahme, daß  $R_e$  nur wenig mit  $r$  variiert (vgl. auch S.-7-).

Dann bestimmt also das "Überlappungsintegral"  $\int \psi_v' \psi_v'' dr$  der Schwingungseigenfunktionen in den beiden kombinierenden elektronischen Zuständen die Größe des Übergangsmoments. Der Betrag des Überlappungsintegrals für eine bestimmte  $v' - v''$ -Kombination hängt von der relativen Lage der Maxima und Knoten der Schwingungswellenfunktionen in jedem Zustand ab und folglich von der relativen Gestalt und Lage der beiden Potentialkurven.

$\int \psi_v' \psi_v'' dr$  ist z.B. dann besonders groß, wenn die Hauptmaxima von  $\psi_v'$  und  $\psi_v''$  bei gleichen  $r$ -Werten liegen. ( $v = 0$  - Niveaus besitzen das Hauptmaximum in der Nähe des Gleichgewichtsabstands, Niveaus  $v > 0$  besitzen zwei Hauptmaxima, jeweils in der Nähe der klassischen Umkehrpunkte der Schwingungsbewegung.)

(Vgl. "FRANK-CONDON-Prinzip", [1], 232 ff.)

#### IV. DIE ZUR VERFÜGUNG STEHENDE SPEKTROSKOPISCHE APPARATUR

---

##### Der Monochromator

Das weiße Licht wird durch einen Monochromator spektral aufgefächert. Zur Verfügung steht der "EUE-700 SCANNING MONOCHROMATOR" der Firma HEATH.

Er besteht aus zwei separaten Teilen: die größere Monochromator-Einheit enthält das optische System sowie zwei Motoren und die Mechanik zum Antrieb dieses Systems, während die elektrischen und elektronischen Stromkreise zur Kontrolle der Motoren sich in der Kontrolleinheit befinden.

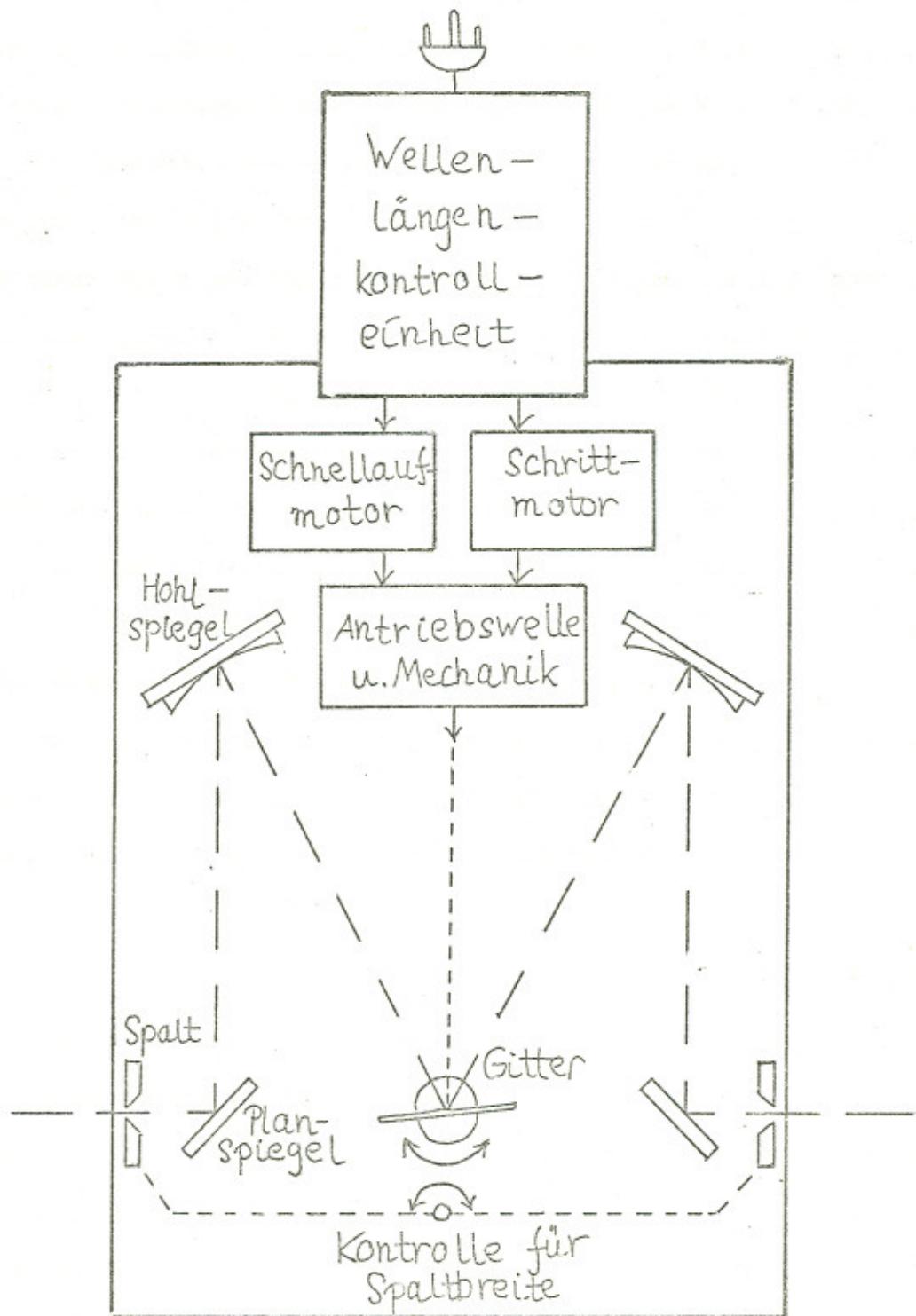
Der Lichtweg im Monochromator wird durch die CZERNY-TURNER-Anordnung bestimmt (siehe Fig. 6). Die optische Symmetrie dieser Anordnung hält die Aberrationen im Bild sehr klein (vgl. [18]). Ein System von je zwei Planspiegeln und Parabolspiegeln (Brennweite 35 cm) sorgt dafür, daß Eintritts- und Austrittsstrahlen auf einer gemeinsamen Achse liegen.

Als Dispersionselement sitzt im Zentrum der Anordnung ein ebenes Gitter (48mm x 48mm; 1180 Striche pro mm). Es liefert eine reziproke Dispersion von ca. 20 Å pro mm am Austrittsspalt (bezogen auf die erste Beugungsordnung). Eingangs- und Ausgangsspalt besitzen immer die gleiche Breite: Sie sind gekoppelt verstellbar zwischen 5 und 2000 µm. Die Spalthöhe beträgt maximal 12 mm, durch Blenden kann sie auf 5, 3, 1 und 0,5 mm verringert werden.

Das Auflösungsvermögen eines Gitters beträgt (vgl. [3], 915) :  $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = N \cdot n$ , N Strichzahl, n Ordnung. Die theoretisch gemäß dieser Formel erreichbare Auflösung ist im ganzen sichtbaren Spektralbereich besser als 0,2 Å (bezogen auf n = 1). Die Spaltqualität und die Bildübertragung des optischen Systems sind so gut, daß die real erreichbare Auflösung 0,5 Å beträgt.

Fig. 6:

Schematischer Aufbau  
des Monochromators



#### Betrieb des Monochromators:

Wenn sich das Gitter wie in Abb. 6 dreht, wandert das zerlegte Licht am Ausgangsspalt entlang. Die Drehung des Gitters erfolgt über eine Präzisionsmechanik, die wahlweise von einem Schnellaufmotor oder einem Schrittmotor angetrieben wird. Die Mechanik überträgt eine gleichförmige Drehung der primären Antriebswelle so auf das Gitter, daß am Ausgangsspalt eine lineare Wellenlängenausgabe erfolgt. Ein ebenfalls an der Antriebswelle angeschlossener Digitalzähler gibt die Wellenlänge an, die gerade am Austrittsspalt liegt. Der Schnellaufmotor dient zum raschen Erreichen des gewünschten Wellenlängenbereiches. Er vergrößert oder verringert die Wellenlänge, wenn man den SLEW INCREASE- oder den SLEW DECREASE-Hebel betätigt.

Der Schrittmotor vergrößert die Wellenlängen in Schritten von  $0,1 \text{ \AA}$ . Er erhält seine Antriebspulse von einem internen 600 Hz-Oszillatorkreis, der von der 50 Hz-Netzfrequenz synchronisiert und stabil gehalten wird (vgl. [18], 8-3 ff). Dieses 600 Hz-Signal dient als Grundfrequenz, die durch digitale Frequenzteilerkreise in verschiedenen Verhältnissen unterteilt wird. Die jeweilige Endfrequenz wird dann auf den Schrittmotor gegeben. Auf diese Weise werden Vorschübe von 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2,5; 10 und  $20 \text{ \AA/sec}$  erreicht, die durch den SCAN-RATE-Drehknopf wahlweise eingestellt werden können.

#### Das Photometer

Ein Photometer setzt die am Monochromatorausgang erscheinenden Lichtquanten in elektrische Impulse um und registriert sie. Zur Verfügung steht das "QUANTUM-PHOTOMETER, MODEL 1140" der Firma SSR INSTRUMENTS. Es kann sowohl als Elektrometer (zur Messung größerer Lichtintensitäten) als auch als Photonenzähler (zur Messung kleiner Lichtintensitäten) arbeiten. Es besteht aus zwei Teilen: dem Konsolgerät 1140 A und dem Detektorteil 1140 B.

Der Detektorteil enthält den Photomultiplier (der für das vorliegende Experiment passend gewählt werden kann, vgl. S.-42-) sowie Verstärker und Diskriminator. Den elektronischen Aufbau zeigt Fig. 7. Arbeitet das Gerät als Photometer, so wird das Ausgangssignal des Photomultipliers als Elektrometersignal direkt aufs Konsolgerät gegeben. Arbeitet es als Photonenzähler, so werden die kurzen Multiplier-Pulse (ca. 15 nsec) erst verstärkt und über eine Diskriminatorschwelle als 50 nsec-Pulse zur Zählung aufs Konsolgerät gegeben.

Das Detektorgehäuse ist lichtdicht an das Monochromatorgehäuse montiert, so daß das zu messende Licht durch Monochromatorausgangsspalt und Detektoreingangsöffnung auf die Photomultiplierkathode fällt. Auf der Gehäuserückseite befinden sich Hochspannungseingang und Signalausgang.

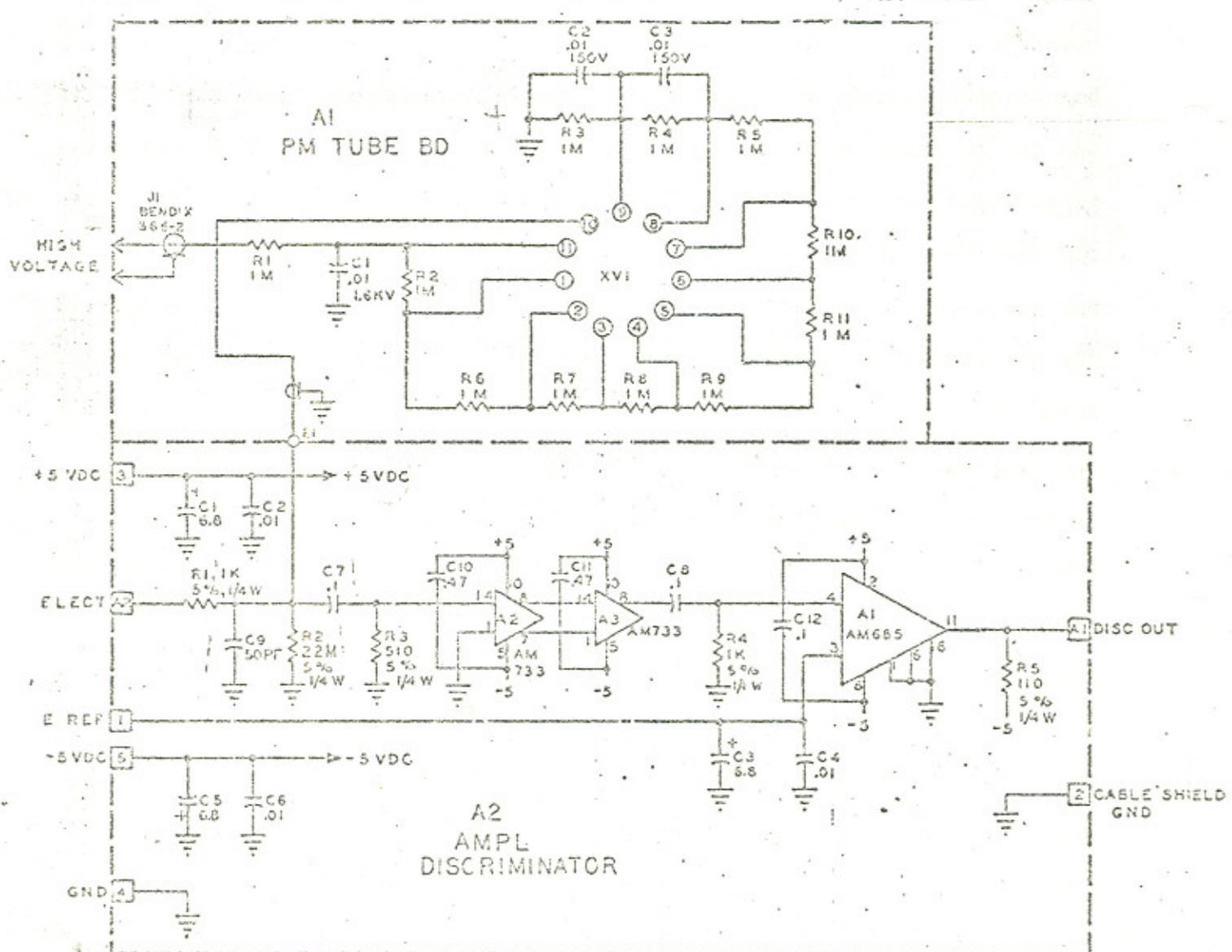
Das Konsolgerät mißt den Strom bzw. zählt die Pulse, erzeugt die Hochspannung für den Photomultiplier und erlaubt die Einstellung einer bestimmten Diskriminatorschwelle.

Das Photometer wurde im vorliegenden Experiment als Photonenzähler benutzt. Er besitzt eine maximale Zählrate von  $10^6$  Photonen pro Sekunde; an einem Drehknopf können 11 Bereiche von  $10$  bis  $10^6$  Photonen pro Sekunde eingestellt werden. Jeder Bereich kann an eine lineare Meßskala gelegt werden; außerdem steht eine logarithmische Skala (5 Dekaden) zur Verfügung. Auf der Rückseite befinden sich zwei analoge Ausgänge (ein linearer, ein logarithmischer) zur Aufzeichnung der Intensität auf einen Schreiber.

Die Konsole besitzt einen Drehknopf "% RMS DEVIATION"; durch ihn wird der prozentuale Fehler (Standardabweichung) der Zählrate vorbestimmt. Zusammen mit dem eingestellten linearen Zählbereich bestimmt die Fehlervorwahl die Zeitkonstante der Zählung (Zuordnungstabelle liegt vor). Sie liegt zwischen  $10^{-4}$  und  $10^4$  Sekunden.

Fig. 7

elektronischer Aufbau von  
Photomultiplier, Verstärker und Diskriminator



Als Hochspannung für den Photomultiplier wurden etwa 1000 Volt eingestellt. Da dieser Wert auf dem Plateau der Spannungscharakteristik liegt, braucht die Spannung während einer Messung nicht nachgestellt werden.

#### V. AUFBAU DER APPARATUR; ERSTELLUNG DER SPEKTREN

---

##### Wieso wurde gerade das Jodmolekül untersucht?

Aus der Literatur ist bekannt, daß die zweiatomigen Moleküle von Brom, Chlor und Jod im sichtbaren Spektralbereich ausgedehnte Absorptionsbandensysteme besitzen, die zur Untersuchung der Molekülschwingungen gut geeignet sind. Dabei bilden Brom (vgl. [13]) und Chlor (vgl. [14]) komplexe Spektren mit großer Liniendichte. Dies röhrt von daher, daß jedes der beiden Gase normalerweise drei ungefähr gleich häufige Molekülsorten (gebildet aus verschiedenen Isotopen) enthält: Jede Sorte bildet eigene Bandensysteme, die sich im Spektrum überlagern. Andererseits sind einisotopige Brom- und Chlorgase teuer. Anders sieht es beim Jod aus: Das Gas enthält nur eine Molekülsorte, da als einziges stabiles Isotop in der Natur das Isotop  $^{127}_{53}\text{I}$  vorkommt. Entsprechend sind die Spektren übersichtlicher.

##### Herstellung des Jodrohrs

Anfangs wurde ein Glasrohr von 1 m Länge mit offenen Enden und einem schmalen Einfüllstutzen verwendet. Plangeschliffene Deckgläschchen wurden mit Araldit (Uhu plus) auf die Rohrenden geklebt. Durch den Einfüllstutzen wurden einige kleingemörserete Jodkörnchen gefüllt, darauf schnell das Rohr auf etwa 1 Torr evakuiert und der Einfüllstutzen abgeschmolzen.

Der (rote) Lichtstrahl eines He-Ne-Lasers von stärkerer Intensität als das zu verwendende Halogenlicht wurde beim Durchtritt durch das Jodrohr schon vor dem Rohrende fast völlig absorbiert. Deshalb wurde schließlich ein Glasrohr von 50 cm Länge und 4 cm Durchmesser verwendet.

Herstellung der Lichtquellen; Eichung des Monochromators; Anpassung des Strahlenganges zur optimalen Ausleuchtung des Monochromatorgitters

Als Träger von Lichtquellen, Strahlenoptik (2 Linsen) und Absorptionsrohr dient eine optische Bank der Länge 120 cm. Um die Messungen nicht zu "verwackeln", wurde sie durch eine Grundplatte starr mit dem Monochromatorgehäuse verschraubt.

Als - für die Herstellung von Absorptionsspektren benötigte - kontinuierliche Lichtquelle dient eine Halogenlampe (12 V, 50 W). Für sie wurde ein zylinderförmiges Gehäuse gebaut, das unten und oben Öffnungen besitzt, so daß es sich durch die entstehende Luftströmung selbst kühlt, aber kein Fremdlicht durchläßt. Das Licht tritt durch eine Lochblende aus.

Das Gehäuse sitzt auf einem rechteckigen Aluminiumblech, das für die Horizontaljustierung der Lampe senkrecht zur optischen Achse zwei schlitzförmige Bohrungen besitzt.

Auf einfache Weise erfolgt auch die Vertikaljustierung: Durch zwei Schrauben kann die optische Bank an ihrem Ende leicht angehoben werden.

Eine Lichtquelle mit diskreten Linien wird für die Eichung der Wellenlängenanzeige des Monochromators benötigt. Dazu dient hier eine Na-Spektrallampe (Na/10 der Firma OSRAM). Sie besitzt zwei nahe beieinanderliegende gelbe Emissionslinien bei 5890,0 Å und 5895,9 Å.

Die Überprüfung der Wellenlängenanzeige bei einer bestimmten Wellenlänge kann nur dann als Eichung des gesamten verwendeten Wellenlängenbereichs an-

geschen werden, wenn die Wellenlängenanzeige entlang des gesamten Wellenlängenbereichs mit dem gleichen konstanten  $\lambda$ -Fehler behaftet ist (vgl. [18], 2-2). Dies wurde mit einer Hg-Spektrallampe (verglichen wurden 10 Linien zwischen 3100 und 5800 Å) und einer Ne-Spektrallampe (19 Linien zwischen 5400 und 7100 Å) überprüft und verifiziert. Die Angabe sämtlicher Linien war um  $2,9 \pm 0,2$  Å zu groß. Deshalb ist die Eichung mit nur einer (oder zwei) Linien erlaubt.

Wie die Halogenlampe ist die Na-Lampe in einem Gehäuse untergebracht, das gute Kühlung gewährleistet. Ihr Betrieb erfolgt über Drossel und Starter. Bei der Eichmessung muß beachtet werden, daß der Photomultiplier nicht durch zu viel Licht beschädigt wird. Man stellt dazu günstigerweise die Na-Lampe ca. 30 cm vor den Monochromator-Eingangsspalt bei einer Spaltbreite von 5 - 10  $\mu$ m.

Es wurde versucht, ob der Monochromator nicht statt durch die Emissionslinien der Na-Lampe durch die FRAUNHOFERschen Absorptionslinien des Sonnenlichts geeicht werden könne. Bei Sonnenschein war es tatsächlich möglich, das Sonnenlicht mit einem Hohlspiegel so auf den Eingangsspalt zu fokussieren, daß fünf Linien ausreichend aufgelöst werden konnten: die drei Mg-Linien bei 5167,3; 5172,7; 5183,6 Å sowie (erneut) die zwei Na-Linien bei 5890,0 und 5895,9 Å. Die Minima der Linien konnten bis auf weniger als 0,3 Å genau ausgemacht werden, so daß diese Methode sehr wohl ausreicht, den Monochromator bei seiner Auflösung von 0,5 Å zu eichen. Allerdings ist die Intensität nur bei direkter Sonneneinstrahlung groß genug. Für solchen Fall wurde die Apparatur im Praktikum an einem Westfenster, versehen mit einem Hohlspiegel, aufgebaut. Um das Halogenlicht vor dem Durchtritt durchs Jodrohr parallel zu machen, sowie das Absorptionslicht auf den Eingangsspalt des Monochromators zu fokussieren, werden zwei Sammellinsen benötigt. Der Monochromator erreicht

seine optimale Auflösung nur, wenn sein Gitter voll ausgeleuchtet wird. Dies legt den Öffnungswinkel und damit die Brennweite der zweiten Linse fest: Bei einem Gitterdurchmesser von 48 mm der Brennweite der Hohlspiegel im Monochromator (vgl. Fig. 4) von 350 mm, andererseits dem effektiven Linsendurchmesser (gegeben durch den Innendurchmesser des Jodrohrs) von ca. 30 mm, ergibt sich für die benötigte Linsenbrennweite etwa 200 bis 250 mm. So wurden zwei Bikonvexlinsen der Brennweite 200 mm verwendet. Sie wurden mit Fassungen an den Enden der Aluminiumhülse befestigt, in der das Jodrohr zentral gelagert liegt.

#### Wahl eines geeigneten Photomultipliers

Der Glühfaden der Halogenlampe hat bei voller Belastung eine Temperatur von etwa  $3000^{\circ}\text{C}$ . Legt man für die spektrale Energiedichteverteilung des Emissionslichts das PLANCKsche Strahlungsgesetz des "Schwarzen Körpers" (vgl. [4], 7 ff) 
$$E(\lambda) = \frac{8 \pi h c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/2kT} - 1}$$
 zugrunde, so sieht man (vgl. Fig. 8), daß bei dieser Temperatur das Maximum der Emission bei  $9000\text{\AA}$ , also im Infraroten liegt, während die Lichtemission von  $6500$  (rot) bis  $5000\text{\AA}$  (grün) auf etwa die Hälfte absinkt. Da in eben diesem Bereich die meisten und intensivsten Absorptionsbanden des  $\text{B} \leftarrow \text{X}$ -Übergangs des Jodmoleküls liegen, wurde ein Photomultiplier gesucht, der diesen Bereich, mit Bevorzugung des Grünen, gut verstärkt.

Bei Probemessungen erwies sich der Photomultiplier RCA 931 A als geeignet: Zwar läßt seine Empfindlichkeit oberhalb  $6000\text{\AA}$  stark nach (vgl. Fig. 9), doch können auch dort die Absorptionsminima deutlich lokalisiert werden. Außerdem bricht die für die Bestimmung der Molekülkonstanten ergiebigste Progression  $v'' = 0$  bei  $5900\text{\AA}$  ab (FRANK-CONDON-Prinzip). Eine im ganzen betrachteten Spektralbereich größere und annähernd konstante Empfindlichkeit besitzt der Multiplier RCA 4832 (vgl. Fig. 9).

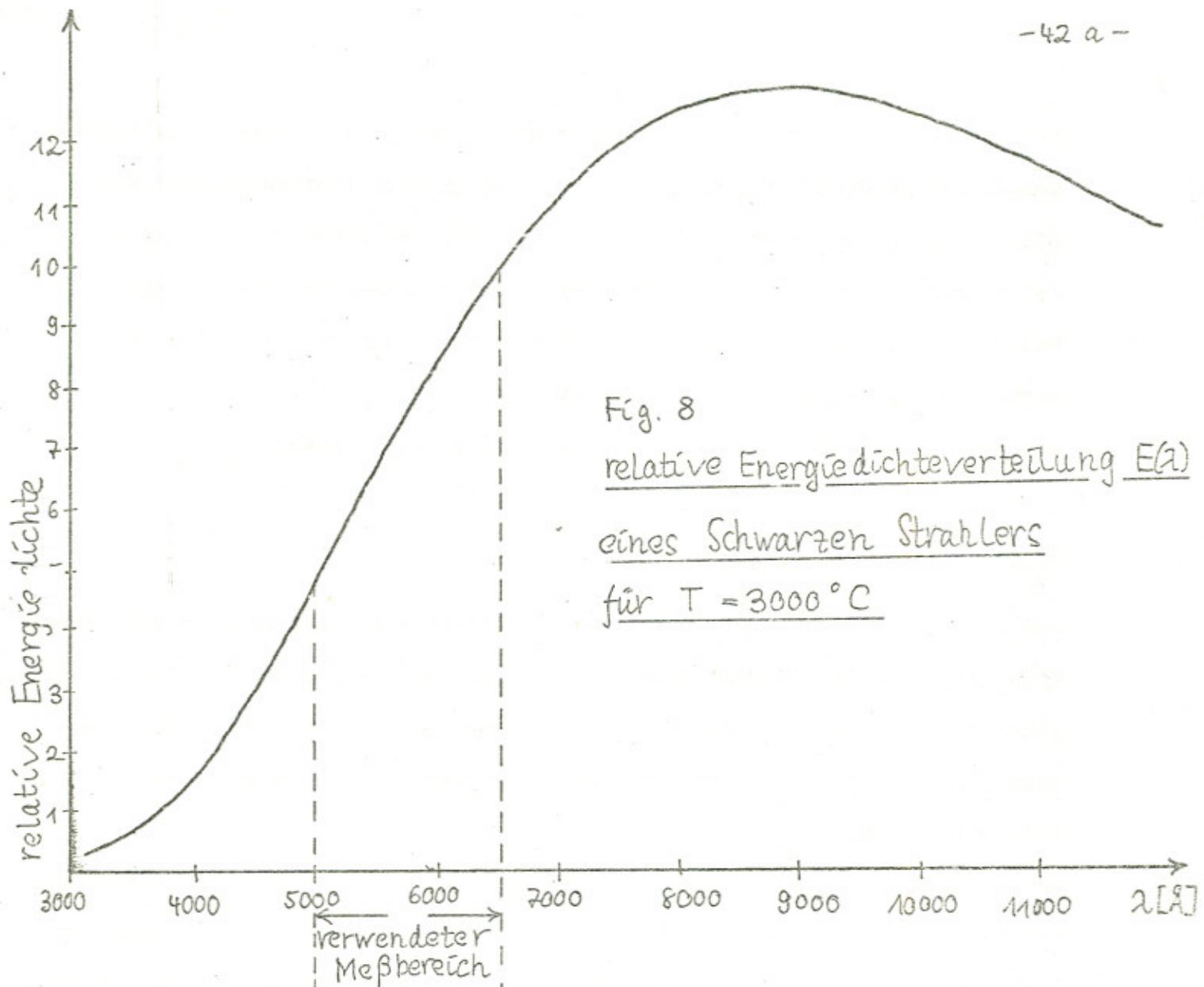


Fig. 8

relative Energiedichteverteilung  $E(\lambda)$   
eines Schwarzen Strahlers  
für  $T = 3000^\circ\text{C}$

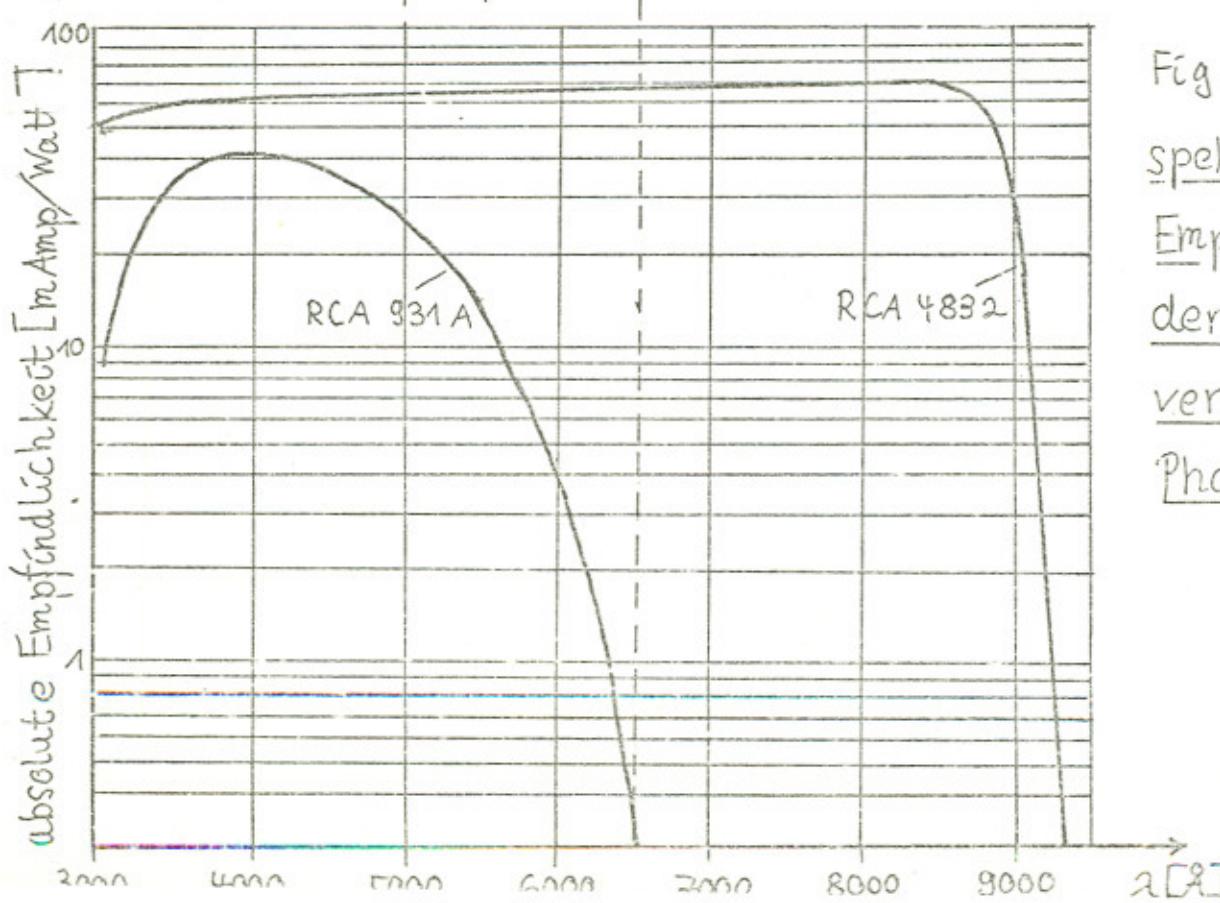


Fig. 9

spektrale  
Empfindlichkeit  
der  
verwendeten  
Photomultiplier

Da aber die Intensität des Halogenlichts vom Roten zum Grünen stark abfällt, konnte man im grünen Teil des Spektrums die größere Empfindlichkeit des RCA 4832 nicht ausnutzen (wollte man nicht während einer Messung den Meßbereich ändern), so daß die Spektren den für die Auswertung weniger wichtigen roten Teil des Spektrums stärker wiedergaben als den grünen. Außerdem ist dieser Multiplizer um ein Vielfaches teurer als der erste. Deshalb wurde der RCA 931 A in das Multipliergehäuse eingebaut.

#### Probemessungen mit geheiztem Jodrohr

Jod liegt bei Zimmertemperatur vorwiegend in Form kleiner schwarz glänzender Kristalle vor. Die Dampfdruckkurve (vgl. Fig. 10) zeigt, daß bei Zimmertemperatur gasförmiges Jod ( $I_2$ -Moleküle) mit einem Dampfdruck von 0,4 Torr vorhanden ist, während 10 Torr schon bei einer Temperatur von ungefähr  $70^\circ C$  erreicht werden.

Um zu überprüfen, ob Spektren bei höheren Temperaturen (wegen der stärkeren Absorption durch die größere Zahl von Jodmolekülen) mehr Informationen zur Bestimmung der Molekülkonstanten enthalten als solche bei Zimmertemperatur, wurde um die Metallhülse, in der das Jodrohr liegt, eine Heizbandage gelegt, so daß das Jodrohr über einen Regeltrafo variabel beheizt werden konnte.

Als Vorteile von Spektren bei höherer Temperatur ergaben sich :

- aufgrund der stärkeren Absorption bilden sich ausgeprägtere Absorptionsbanden der Progressionen  $v'' = 0,1$  und 2 aus
- einzelne Banden höherer  $v''$ -Progressionen werden sichtbar.

Als Nachteile müssen angesehen werden :

- zum Grünen hin wird das Halogenlicht von der erhöhten Zahl der Jodmoleküle so stark gestreut, daß die Absorptionsstrukturen verwischt werden und die Spektren ab ca.  $5400 \text{ \AA}$  nicht mehr verwendbar sind.
- der Araldit-Klebstoff, mit dem die Deckgläschchen auf die Enden des Jodrohrs geklebt sind, verliert durch häufiges Erhitzen seine Klebefestigkeit (so

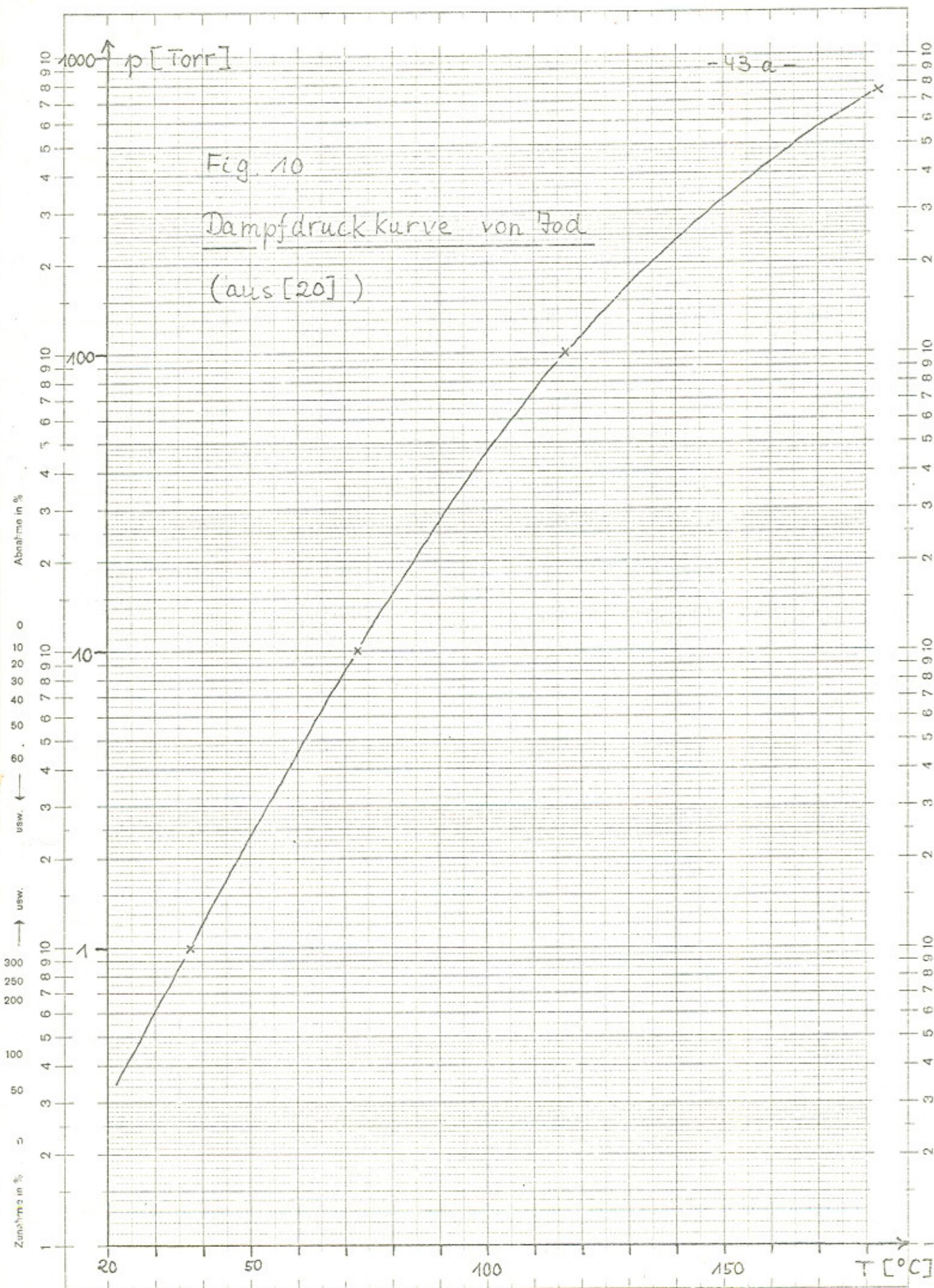


Fig. 10

Dampfdruckkurve von Boden

(aus [20])

fiel einmal ein Deckgläschen ab)

- auch wenn man den Heizdraht an den Rohrenden enger wickelt, beschlagen im Laufe der Zeit die Deckgläser mit Jodkristallen
- Temperaturmessungen zeigten, daß es lange dauert (einige Stunden), bis ein bestimmter Heizstrom auch eine konstante Temperatur am Jodrohr erzeugt.
- durch die Verwendung von Heizband, Isolierung, Regeltrafo und Strommeßgerät wird die Apparatur aufwendiger.

Wegen dieser Nachteile und weil auch bei Zimmertemperatur die Absorptionsminima so ausgeprägt sind, daß ihre Wellenlängen im Rahmen der Auflösung bestimmt werden können (worauf es im Wesentlichen ankommt), wurde auf die Heizung des Jodrohrs verzichtet. Die Ausbeute von wenigen zusätzlichen Absorptionsbanden bei Heizung macht die Bestimmung der Molekülkonstanten nicht wesentlich genauer.

#### Aufnahme der Spektren

Halogenlampe und Absorptionsrohr werden so auf die optische Bank justiert, daß die Glühwendel scharf auf den Eingangsspalt (ca.  $25 \mu\text{m}$ ) abgebildet wird. Sodann wird die nachgewiesene Lichtmenge mit der Horizontal- und Vertikaljustiervorrichtung maximiert.

Das maximale Auflösungsvermögen des Monochromators von  $0,5 \text{ \AA}$  wird nur dann erreicht, wenn Spaltbreite, Monochromatorvorschub, Impulszahl und Zählerzeitkonstante geeignet gewählt werden.

##### a) Wahl der Spaltbreite:

Der Monochromator besitzt eine reziproke Dispersion von etwa  $20 \text{ \AA/mm}$ .

Sollen zwei Linien im Abstand von  $0,5 \text{ \AA}$  noch aufgelöst werden können, so darf deshalb der Spalt höchstens  $25 \mu\text{m}$  breit sein.

Um das Spektrum so groß wie möglich auf das Schreiberpapier zu bringen, wurden Spalt- und Zählbereich manchmal passend verkleinert.

b) Wahl einer geeigneten Zeitkonstante:

Durch Vorwahl des Zählbereichs und des prozentualen Fehlers der Zählung wird die Zeitkonstante des Photonenzählers festgelegt. Die Wahl eines kleinen Fehlerbereichs impliziert die Wahl einer großen Zeitkonstante. Andererseits muß letztere klein genug bleiben, um das Spektrum, das je nach Wahl des Monochromatorvortriebs verschieden schnell am Monochromatorausgangsspalt vorbeigeführt wird, mit einer Güte von  $0,5 \text{ \AA}$  aufzulösen: Die Zeitkonstante darf ungefähr so lang werden, wie es dauert, bis  $0,5 \text{ \AA}$  am Ausgangsspalt vorbeigewandert sind. Bei einem Monochromatorvortrieb von  $2 \text{ \AA/sec}$  z.B. darf die Zeitkonstante also etwa eine Viertelsekunde betragen.

Bei genauerem Überprüfen zeigten sich kleinere zeitliche Schwankungen des Monochromatorvortriebs. Sie sind in der Hauptsache auf Schwankungen der intern erzeugten 600 Hz-Grundfrequenz zurückzuführen, die bis zu 1% ausmachen. Zum Monochromator ist ein Schreiber (EUW - 20) lieferbar, dessen Motor selbst auch von der 600 Hz-Grundfrequenz angesteuert wird, also die Schwankungen des Monochromatorvortriebs mitmacht und so Spektren mit präzis konstanter Wellenlängenskala liefert.

Leider war ein solcher Schreiber für den Versuchsaufbau nicht verfügbar. Stattdessen wurde der Schreiber "SPEEDOMAX G" der Firma LEEDS & NORTHRUP angeschlossen. Die Schreibergeschwindigkeit erwies sich als von hoher zeitlicher Konstanz, so daß nur die Schwankungen des Monochromatorvortriebs als leichte Deformationen der Wellenlängenskala der Spektren berücksichtigt werden müssen. Eine ausreichende Genauigkeit erreicht man, wenn man z.B. alle  $10 \text{ \AA}$  (laut Anzeige am Monochromator) eine Strichmarke auf dem Schreiberpapier anbringt und die entstehenden  $10 \text{ \AA}$ -Intervalle linear interpoliert. Der Schreiber ist durch ein System vertauschbarer Zahnräder auf verschiedene Geschwindigkeiten einstellbar. Um einerseits Spektren mit genügend weit auseinandergezogenen Absorptionsbanden zu erhalten, andererseits nicht zuviel

Papier zu verbrauchen, erweist sich für alle Spektren eine Schreibergeschwindigkeit von 4 inches/min als günstig.

Um jede Absorptionsbande als Übergang einer bestimmten Progression zu identifizieren und sie dann mit einer möglichst genauen Wellenzahl (Nulllinie) zu benennen, wurden zwei Spektren erstellt:

Spektrum 1:

Zur Identifizierung der Progressionen, die die Absorptionsübergänge als ausgehend von den Grundniveaus  $v'' = 0, 1, 2, \dots$  ordnen, wurde das Spektrum zwischen 4950 und 6500 Å möglichst kompakt mit einer Monochromatorgeschwindigkeit von 0,5 Å/sec aufgenommen (25  $\mu\text{m}$  Spaltbreite; Impulszahl 1 M; 0,22 % RMS). An der Verteilung der Absorptionsbanden übers Spektrum sieht man, daß sie zu mehreren sich überlappenden Progressionen gehören. Weil man aber weiß, daß benachbarte Banden einer Progression ähnlich große Intensitäten haben müssen, und man erwartet, daß sich die Abstände der Banden einer Progression nach kleineren Wellenlängen hin regelmäßig leicht verringern (anharmonischer Oszillator, vgl. S.-47), kann man leicht drei Progressionen identifizieren: Die Progression  $v'' = 0$  besitzt die stärksten und meisten Banden,  $v'' = 1$  und  $v'' = 2$  dann weniger starke und weniger viele. Außerdem sieht man bei großen Wellenlängen Banden, die offensichtlich zu höheren Progressionen gehören.

Spektrum 2:

Zur Benennung der Banden und genauen Ausmessung ihrer Abstände wurde das Spektrum mit 0,2 Å/sec Monochromatorgeschwindigkeit räumlich weiter auseinandergezogen (Spaltbreite 12  $\mu\text{m}$ ; Impulszahl 0,1 M; 0,41 % RMS).

Mit der vorliegenden Apparatur kann einer Absorptionsbande nicht absolut die Nummer  $v'$  des angeregten Schwingungsniveaus zugeordnet werden, in das das Molekül bei der Absorption übergeht. (Dazu wären präzise Intensitätsmessungen nötig. So wurde die von MECKE 1923 aufgestellte Nummerierung erst 1964 durch STEINFELD et al. berichtigt, vgl. [9].) Deshalb wurde eine Zuordnung der Literatur entnommen; z.B. führt die Rande bei 5458 Å vom Übergang

$v' = 25 \leftarrow v'' = 0$  her.

Damit können zunächst die Banden der Progression  $v'' = 0$  durchnummieriert werden.

Dann wurden die Wellenlängen der Bandenköpfe (genommen als Nulllinien) aus dem Spektrum bestimmt. Um daraus solche Wellenzahlen  $\beta = \frac{1}{\lambda}$  zu berechnen, die mit den Werten aus der Literatur verglichen werden können, müssen erst die Wellenlängen aufs Vakuum reduziert werden. Dies gelingt mit folgender Tabelle (aus [17], 316) :

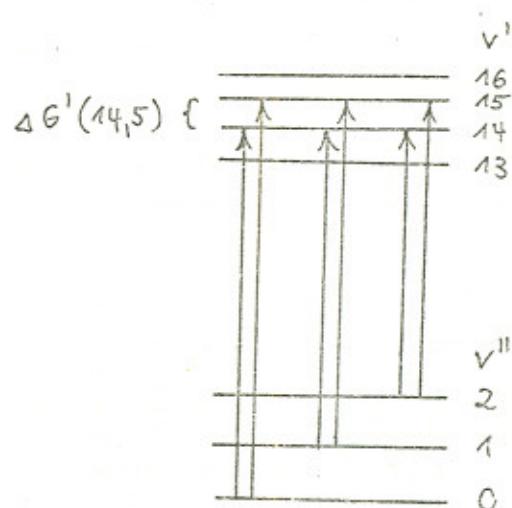
$\lambda$ [Å]	6 800	6 000	5 400	5 000
$(n_{\text{Luft}} - 1) \cdot 10^4$	2,76	2,77	2,78	2,79

und der Beziehung  $\lambda_{\text{vak}} = n_{\text{Luft}}(\lambda) \cdot \lambda$ .

Auf diese Weise müssen die direkt abgelesenen Werte um immerhin 1,4 bis 1,8 Å korrigiert werden. In Tabelle 2 stehen die Wellenzahlen  $G'(v') - G''(0)$  der Progression  $v'' = 0$ , die gemäß  $\beta_{\text{vak}} = \frac{1}{\lambda_{\text{vak}}}$  aus Spektrum 2 entnommen wurden. Daneben jeweils die Differenzen  $\Delta G'(v' + \frac{1}{2})$  aufeinanderfolgender Bandenköpfe dieser Progression.

Schreibt man sich nun auf die gleiche Weise Wellenzahlen und Differenzen der Progressionen  $v'' = 1$  und  $v'' = 2$  auf, (vgl. Tab. 3), so kann man durch Vergleich der Differenzen auch die Banden von  $v'' = 1$  und 2 mit dem richtigen Wert von  $v'$  benennen:

Gleiche Differenzen röhren von gleichbenannten Banden her, siehe Skizze.



Tab. 2 Wellenzahl  $\nu_{\text{vak}}$  und Termdifferenzen  $\Delta G'(\nu' + \frac{1}{2})$  der Progr.  $\nu'' = 0$  in  $[\text{cm}^{-1}]$

$\nu'$	$b_{\text{vak}} = G'(\nu') - G''(0)$	$\Delta b = \Delta G'(\nu' + \frac{1}{2})$
11	17 003,2	105,7
12	17 108,9	104,6
13	17 213,5	102,8
14	17 316,3	99,2
15	17 415,5	99,7
16	17 515,2	97,3
17	17 612,5	95,1
18	17 707,6	93,9
19	17 801,5	90,8
20	17 892,3	89,4
21	17 981,7	88,7
22	18 070,4	84,6
23	18 155,0	84,5
24	18 239,5	80,9
25	18 320,4	80,2
26	18 400,6	42
27	18 477,5	43
28	18 553,9	44
	72,6	45
	46	38,3

$\nu'$	$b_{\text{vak}} = G'(\nu') - G''(0)$	$\Delta b = \Delta G'(\nu' + \frac{1}{2})$
29	18 626,5	74,5
30	18 701,0	65,3
31	18 766,3	67,2
32	18 833,5	65,1
33	18 898,6	62,3
34	18 960,9	61,4
35	19 022,3	58,8
36	19 081,1	56,9
37	19 138,0	54,8
38	19 192,8	52,0
39	19 244,8	50,5
40	19 295,3	47,8
41	19 343,1	46,5
42	19 389,6	44,1
43	19 433,7	40,5
44	19 474,2	40,5
45	19 514,1	39,9
46	19 552,6	38,5

$\nu'$	$b_{\text{vak}} = G'(\nu') - G''(0)$	$\Delta b = \Delta G'(\nu' + \frac{1}{2})$
47	19 590,9	35,8
48	19 626,7	33,6
49	19 660,3	30,6
50	19 690,9	30,2
51	19 721,1	26,5
52	19 747,6	26,2
53	19 773,8	24,3
54	19 798,1	23,9
55	19 822,0	20,1
56	19 842,1	21,2
57	19 863,3	18,2
58	19 881,5	16,6
59	19 898,1	17,0
60	19 915,1	15,5
61	19 930,6	12,8
62	19 943,4	13,1
63	19 956,5	11,2
64	19 967,7	

Tab. 3 Wellen-tauchen Buck (und Tern-differenzen) der Progressionen  $v_i = 1, 2, \dots, m$  [cm $^{-1}$ ]

$v_i$	$v_i = 1$	$16(v_i + \frac{1}{2})$	$v_i = 2$	$16(v_i + \frac{1}{2})$	$v_i = 3$	$16(v_i + \frac{1}{2})$	$v_i = 4$	$16(v_i + \frac{1}{2})$	$v_i = 5$	$16(v_i + \frac{1}{2})$	$v_i = 6$
5	16 522,8	16 681,4	108,6	16 469,0	16 360,7	112,2	16 248,5	112,4	16 136,1	15 923,3	15 809,3
6	16 522,8	16 681,4	108,6	16 469,0	16 360,7	112,2	16 248,5	112,4	16 136,1	15 923,3	15 809,3
7	16 522,8	16 681,4	108,6	16 469,0	16 360,7	112,2	16 248,5	112,4	16 136,1	15 923,3	15 809,3
8	16 522,8	16 681,4	108,6	16 469,0	16 360,7	112,2	16 248,5	112,4	16 136,1	15 923,3	15 809,3
9	16 522,8	16 681,4	108,6	16 469,0	16 360,7	112,2	16 248,5	112,4	16 136,1	15 923,3	15 809,3
10	16 522,8	16 681,4	108,6	16 469,0	16 360,7	112,2	16 248,5	112,4	16 136,1	15 923,3	15 809,3
11	16 522,8	16 681,4	108,6	16 469,0	16 360,7	112,2	16 248,5	112,4	16 136,1	15 923,3	15 809,3
12	16 894,5	16 665,1	105,7	16 577,4	16 365,3	115,5	16 155,1	16 048,0	16 048,0	16 048,0	16 048,0
13	16 953,0	16 723,2	103,2	16 788,4	16 561,2	106,1	16 889,6	16 691,2	16 691,2	16 691,2	16 691,2
14	16 953,0	16 723,2	103,2	16 788,4	16 561,2	106,1	16 889,6	16 691,2	16 691,2	16 691,2	16 691,2
15	16 953,0	16 723,2	103,2	16 788,4	16 561,2	106,1	16 889,6	16 691,2	16 691,2	16 691,2	16 691,2
16	16 953,0	16 723,2	103,2	16 788,4	16 561,2	106,1	16 889,6	16 691,2	16 691,2	16 691,2	16 691,2
17	16 495,1	16 269,7	99,7	16 302,8	16 202,2	99,7	16 302,8	16 202,2	16 202,2	16 202,2	16 202,2
18	16 588,6	16 359,7	98,9	16 269,7	16 161,6	99,7	16 269,7	16 161,6	16 161,6	16 161,6	16 161,6
19	16 588,6	16 359,7	98,9	16 269,7	16 161,6	99,7	16 269,7	16 161,6	16 161,6	16 161,6	16 161,6
20	16 679,7	16 449,1	91,1	16 302,8	16 202,2	99,7	16 302,8	16 202,2	16 202,2	16 202,2	16 202,2
21	16 768,6	16 539,7	91,1	16 269,7	16 161,6	99,7	16 269,7	16 161,6	16 161,6	16 161,6	16 161,6
22	16 858,4	16 629,7	89,8	16 302,8	16 202,2	99,7	16 302,8	16 202,2	16 202,2	16 202,2	16 202,2
23	16 784,7	16 544,7	83,3	16 269,7	16 161,6	99,7	16 269,7	16 161,6	16 161,6	16 161,6	16 161,6
24	16 806,8	16 606,2	83,5	16 269,7	16 161,6	99,7	16 269,7	16 161,6	16 161,6	16 161,6	16 161,6
25	16 810,6	16 616,2	84,6	16 269,7	16 161,6	99,7	16 269,7	16 161,6	16 161,6	16 161,6	16 161,6
26	16 818,4	16 624,7	85,6	16 269,7	16 161,6	99,7	16 269,7	16 161,6	16 161,6	16 161,6	16 161,6
27	16 826,5	16 634,7	87,1	16 269,7	16 161,6	99,7	16 269,7	16 161,6	16 161,6	16 161,6	16 161,6
28	16 833,7	16 644,7	87,9	16 269,7	16 161,6	99,7	16 269,7	16 161,6	16 161,6	16 161,6	16 161,6
29	16 841,8	16 654,7	87,9	16 269,7	16 161,6	99,7	16 269,7	16 161,6	16 161,6	16 161,6	16 161,6

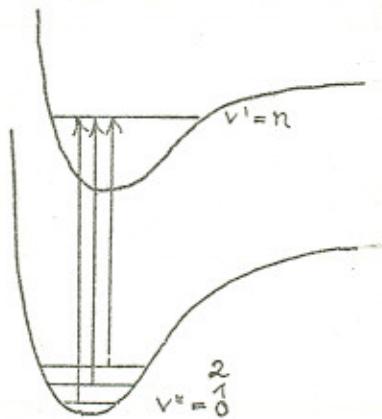
## VI. AUSWERTUNG DER SPEKTREN; ERGEBNISSE

### 1. Bestimmung der Molekülkonstanten $\omega_e''$ und $\omega_{e-e}'''$ des Grundzustands

Da nur kleine  $v''$  auftreten, kann  $G''(v'')$  (vgl. (29)) so approximiert werden:

$$(x) G''(v'') = \omega_e''(v'' + \frac{1}{2}) - \omega_{e-e}'''(v'' + \frac{1}{2})^2$$

Wie man aus der Skizze nebenan sieht, erhält man Auskunft über Schwingungs- und Anharmonizitätsterm des Grundzustands, indem man geeignete Differenzen der drei Linien  $G'(n) - G''(0)$ ,  $G'(n) - G''(1)$  und  $G'(n) - G''(2)$  bildet:



$$\Delta G''(\frac{1}{2}) = G''(1) - G''(0) = (G'(n) - G''(0)) - (G'(n) - G''(1)) \stackrel{(x)}{=} \omega_e'' - 2 \omega_{e-e}'''$$

$$\Delta G''(\frac{3}{2}) = G''(2) - G''(1) = (G'(n) - G''(1)) - (G'(n) - G''(2)) = \omega_e'' - 4 \omega_{e-e}'''$$

$\omega_{e-e}'''$  erhält man aus der Differenz

$$\Delta G''(\frac{1}{2}) - \Delta G''(\frac{3}{2}) = 2 \omega_{e-e}''' .$$

Durch Einsetzen erhält man dann auch  $\omega_e''$ .

$G''(\frac{1}{2})$  wurde für  $n = v' = 12, 13, \dots, 28, 29$  gebildet und anschließend gemittelt,  $G''(\frac{3}{2})$  wurde für  $n = v' = 12, 13, \dots, 19, 20$  gebildet und anschließend gemittelt.

Ergebnis:  $\omega_e'' = 215,0 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\omega_{e-e}''' = 0,74 \text{ cm}^{-1}$

(vgl. [8] :  $\omega_e'' = 214,5 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\omega_{e-e}''' = 0,607 \text{ cm}^{-1}$  )

Für kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage ergibt sich daraus mit Beziehung (28) für die klassische Schwingungsfrequenz:

$$\underline{\nu_e''} = \omega_e'' \cdot c \approx 6,5 \cdot 10^{12} \text{ Schwingungen pro Sekunde}$$

und für die "Federkonstante" (reduzierte Masse  $\mu = \frac{m}{2} \approx \frac{127}{2} \text{ amu} \approx 1,05 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ ) :

$$\underline{k_e''} = \underline{\nu_e''^2} \cdot 4\pi^2 \mu \approx 1,7 \cdot 10^5 \frac{\text{g}}{\text{s}^2}.$$

## 2) Bestimmung der Molekülkonstanten des angeregten Molekülzustands

Trägt man für die Progression  $v'' = 0$  die Differenzen  $\Delta G'(v' + \frac{1}{2})$  gegen  $v' + \frac{1}{2}$  auf (BIRGE-SPONER-Plot), so erhält man das Bild von Fig. 11.

Nach Formel (33) gilt:

$$\Delta G'(v' + \frac{1}{2}) = \omega_e' - \omega_e x_e' (2v' + 2) + \omega_e y_e' (3v'^2 + 6v' + \frac{13}{4}) + \dots$$

Die deutlich sichtbare Krümmung der Kurve lässt erhoffen, daß man auch  $\omega_e y_e'$  der Größenordnung nach angeben kann.

Verwendet man für den Grundzustand den ersten und für den angeregten Zustand auch den zweiten Anharmonizitätsterm, so werden die Nulllinien der Absorptionsbanden angegeben mit der Formel (vgl. (68)) :

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{00} - (\omega_0'' v'' - \omega_0 x_0'' v''^2) + \omega_0' v' - \omega_0 x_0' v'^2 + \omega_0 y_0' v'^3.$$

Mit (32) und den bisherigen Ergebnissen ist dabei  $\omega_0'' = \omega_e'' - \omega_e x_e''$   
 $\approx 214,3 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_0 x_0'' = \omega_e x_e'' \approx 0,7 \text{ cm}^{-1}$ .

Dieses Polynom 3. Grades in  $v'$  soll den Verlauf der Meßwerte  $\mathcal{Z}(v')$  beschreiben.

Die Konstanten  $a(v'') := \mathcal{Z}_{00} - (214,3 v'' - 0,7 v''^2)$ ,  $\omega_0'$ ,  $\omega_0 x_0'$ ,  $\omega_0 y_0'$

wurden durch einen Least-square-fit bestimmt. Die Molekülkonstanten ergeben sich dann gemäß (32) u. (69).

$\Delta G(\sqrt{4\frac{1}{2}}) \text{ [cm}^{-\text{a}}\text{]}$

-120

-140

-160

-180

-200

-220

-240

-260

-280

-300

-320

-340

-360

-380



Fig. 11

Birge - Sponer - Plot  
der Progression  $v'' = 0$

Bei den drei Progressionen  $v'' = 0, 1, 2$  ergaben sich folgende Werte:

a)  $v'' = 0$

Hier wurden zunächst die Meßwerte von  $v' = 11$  bis  $64$  verwendet. Dafür ergab sich:

$$\omega_e' = 137,4 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{Fall 1})$$

$$\omega_{e e}^{x'} = 1,21 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{e e}^{y'} = 0,0020 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_e' = 15678 \text{ cm}^{-1}$$

Ab  $v' = 51$  aufwärts werden die Absorptionsbanden im Spektrum schwächer und sind so strukturiert, daß bei der Festlegung des Bandenkopfs und damit der Nulllinie gröbere Fehler möglich sind. Deshalb wurden die Molekülkonstanten ein zweites Mal bestimmt, von  $v' = 11$  bis  $50$ :

$$\omega_e' = 129,8 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{Fall 2})$$

$$\omega_{e e}^{x'} = 0,94 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{e e}^{y'} = -0,0009 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_e' = 15741 \text{ cm}^{-1}$$

Die in der Literatur mit größter Genauigkeit (soweit mir bekannt) angegebenen Werte sind die von STEINFELD et al. 1964 durch Absorptionsmessung bestimmten:

$$\begin{aligned}\omega_e' &= 125,273 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_{e^x e^x}' &= 0,7016 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_{e^y e^y}' &= -0,00567 \pm 0,0004 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_{e^z e^z}' &= 0,000032 \pm 0,000005 \text{ cm}^{-1} \\ T_e' &= 15770,59 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Sie verfügten allerdings über eine Apparatur mit großer Auflösung, so daß sie Rotationslinien messen, die Nulllinien  $\theta = 0$  daraus extrapolieren konnten und so nicht auf die Bandenkopfmessungen angewiesen waren. Während die Bestimmung der Bandenköpfe bis auf ungefähr  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  genau ist, schätzten sie ihre Genauigkeit auf mindestens  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ .

Von Bedeutung ist weiter, daß sie für den Least-square-fit ihres Polynoms 4. Ordnung nur 11 Nulllinien zur Verfügung hatten, und zwar für  $v' = 4, 5, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 25, 29$ . Die damit ermittelten Molekülkonstanten haben Anspruch auf Genauigkeit nur für den Bereich bis  $v' = 29$ , d.h. sie beschreiben den Verlauf der Potentialkurve des angeregten Zustands nur bis zum Schwingungsniveau  $v' = 29$  gut. Bei höheren Werten von  $v'$  fallen außerdem die Termbeiträge  $\omega_{e^x e^x}'(v' + \frac{1}{2})^2$ ,  $\omega_{e^y e^y}'(v' + \frac{1}{2})^3$  und

$\omega_{e^z e^z}'(v' + \frac{1}{2})^4$  immer stärker ins Gewicht, so daß zu erwarten ist, daß bei Berücksichtigung der Werte bis  $v' = 50$  oder 64 vor allem die Konstanten  $\omega_{e^x e^x}'$  und  $\omega_{e^y e^y}'$  sich stark von STEINFELDS Werten unterscheiden.

Zum direkten Vergleich bietet es sich an, nur die Werte von  $v' = 11$  bis 29 zu berücksichtigen. Es wurde auch hier zunächst auf den Term 4. Ordnung verzichtet; denn mit STEINFELDS Konstanten macht der Term  $\omega_{e^z e^z}'(v' + \frac{1}{2})^4$  für  $v' = 29$  nur 1,6 % vom Term  $\omega_{e^y e^y}'(v' + \frac{1}{2})^3$  aus. Leider stehen die Werte für  $v' = 4, 5$  und 7 nicht zur Verfügung.

Ergebnis ( $v' = 11$  bis  $29$ ) :

$$\begin{aligned}\omega_e' &= 124,6 \quad \text{cm}^{-1} && \text{(Fall 3)} \\ \omega_{e^x e}^x &= 0,70 \quad \text{cm}^{-1} \\ \omega_{e^y e}^y &= -0,0042 \quad \text{cm}^{-1} \\ T_e &= 15776 \quad \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

Im weiteren wurde dann doch versucht, für alle drei obigen Bereiche ( $v' = 64; 50; 29$ ) ein Polynom 4. Ordnung anzusetzen. Doch wurden die Ergebnisse durchweg beträchtlich schlechter. Dies liegt vermutlich daran, daß der Mincal-Rechner nur die ersten sieben Stellen von Zahlen verarbeitet; denn beim Least-square-fit eines Polynoms 4. Ordnung wird eine  $5 \times 5$ -Matrix nach dem GAUSS-Algorithmus diagonalisiert, was wesentlich mehr Rechenschritte beinhaltet und deshalb zu einer wesentlich größeren Fehlerfortpflanzung führt als bei einer  $4 \times 4$ -Matrix eines Polynoms 3. Ordnung.

b)  $v'' = 1$

Unter Verwendung der Meßwerte für  $v' = 9, 10, 12$  bis  $29$  ergab sich :

$$\begin{aligned}\omega_e' &= 119,8 \quad \text{cm}^{-1} \\ \omega_{e^x e}^x &= 0,45 \quad \text{cm}^{-1} \\ \omega_{e^y e}^y &= -0,0089 \quad \text{cm}^{-1} \\ T_e &= 15803 \quad \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

c)  $v'' = ?$

Für  $v' = 7$  bis 20 ergab sich :

$$\omega_e' = 126,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{e^x e'} = 0,80 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{e^y e'} = -0,0022 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_e' = 15767 \text{ cm}^{-1}$$

Für die Auswertung im Fortgeschrittenenpraktikum wird empfohlen, auf die Bestimmung von  $\omega_{e^y e'}$  zu verzichten und die Molekülkonstanten graphisch statt durch einen Least-square-fit zu bestimmen:

Man trägt für alle drei Progressionen die Meßwerte  $\Delta G'(v' + \frac{1}{2})$  gegen  $v' + \frac{1}{2}$  auf und verbindet sie zu einer Kurve. Diese Kurve geht für kleine  $v'$  praktisch in die Gerade  $\Delta G'(v' + \frac{1}{2}) = \omega_e' - \omega_{e^x e'}(2v' + 2)$  über.  $\omega_{e^x e'}$  lässt sich aus dem Anstieg dieser Geraden entnehmen,  $\omega_e'$  aus dem Achsenabschnitt. Die so erhaltenen Werte beider Konstanten ähneln den rechnerisch ermittelten.

Legt man  $\omega_e' = 124,6 \text{ cm}^{-1}$  (Fall 3) zugrunde, so erhält man für kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage

$$\underline{\underline{\nu_e' = \omega_e' \cdot c \approx 3,7 \cdot 10^{12} \text{ Schwingungen pro Sekunde und}}}$$

$$\underline{\underline{k_e' = \nu_e'^2 4\pi^2 \mu \approx 0,6 \cdot 10^5 \frac{\text{g}}{\text{s}^2}}}$$

3) Nachdem nun die wichtigsten Schwingungskonstanten der beiden Jodzustände bestimmt sind, kann versucht werden, mit Hilfe der Formel

$$B = T_e' + \omega_e'(v' + \frac{A}{2}) - \omega_e x_e'(v' + \frac{A}{2})^2 + \omega_e y_e'(v' + \frac{A}{2})^3 - (\omega_e''(v'' + \frac{A}{2}) - \omega_e x_e''(v'' + \frac{A}{2})^2)$$

weitere im Spektrum auftretende Banden den Progressionen  $v'' = 4, 5, 6, \dots$  zuzuordnen.

Tatsächlich findet man eine ganze Reihe, allerdings meist recht schwach ausgeprägter Absorptionsbanden, die offensichtlich zu den Progressionen  $v'' = 3$  und  $4$  gehören (siehe Tab. 3).

Führt man wie unter 2) einen Least-square-fit für die Wellenzahlen der Progressionen  $v'' = 3$  und  $4$  durch, so erhält man:

$v'' = 3$ :    $\omega_e' = 130,9 \text{ cm}^{-1}$   
                   $\omega_e x_e' = 1,15 \text{ cm}^{-1}$   
                   $\omega_e y_e' = 0,0060 \text{ cm}^{-1}$   
                   $T_e' = 15747 \text{ cm}^{-1}$

$v'' = 4$ :    $\omega_e' = 128,0 \text{ cm}^{-1}$   
                   $\omega_e x_e' = 0,95 \text{ cm}^{-1}$   
                   $\omega_e y_e' = 0,0020 \text{ cm}^{-1}$   
                   $T_e' = 15760 \text{ cm}^{-1}$

4) Bestimmung der Dissoziationsenergie  $D_e'$  des angeregten Zustands

$D_e'$  kann auf zweierlei Weise bestimmt werden:

a) Weil der BIRGE-SPONER-Plot. (vgl. Fig. 11) stark einer Geraden ähnelt, ist die Annahme berechtigt, daß die reale potentielle Energie des angeregten Zustands gut durch ein MORSE-Potential approximiert werden kann.  
(Bei MORSE-Potentialen sind die BIRGE-SPONER-Plots genau Geraden.)

Für MORSE-Funktionen gilt aber Beziehung (40). Also:

$$\text{Fall 1: } D_e' = \frac{\omega_e'^2}{4 \omega_e x_e'} = \frac{(137,4)^2}{4 \cdot 1,21} \text{ cm}^{-1} \approx 3901 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Fall 2: } D_e' = \frac{(129,8)^2}{4 \cdot 0,94} \text{ cm}^{-1} \approx 4481 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Fall 3: } D_e' = \frac{(124,6)^2}{4 \cdot 0,7} \text{ cm}^{-1} \approx 5545 \text{ cm}^{-1}$$

b) Mit Beziehungen (35) und (34) gilt:

$$D_e' = G'(0) + \sum_{v'=0}^{v'_{\text{diss}}} \Delta G'(v' + \frac{1}{2}),$$

$$\text{wobei } \Delta G'(v' + \frac{1}{2}) = \omega_e' - \omega_e x_e' (2v' + 2) + \omega_e y_e' (3v'^2 + 6v' + \frac{13}{4})$$

mit den errechneten Molekülkonstanten bestimmt werden kann und  $v'_{\text{diss}}$  sich aus  $\Delta G'(v'_{\text{diss}} + \frac{1}{2}) = 0$  ergibt. Man erhält:

$$\text{Fall 1: } v'_{\text{diss}} = 69 ; D_e' \approx 4509 \text{ cm}^{-1}$$

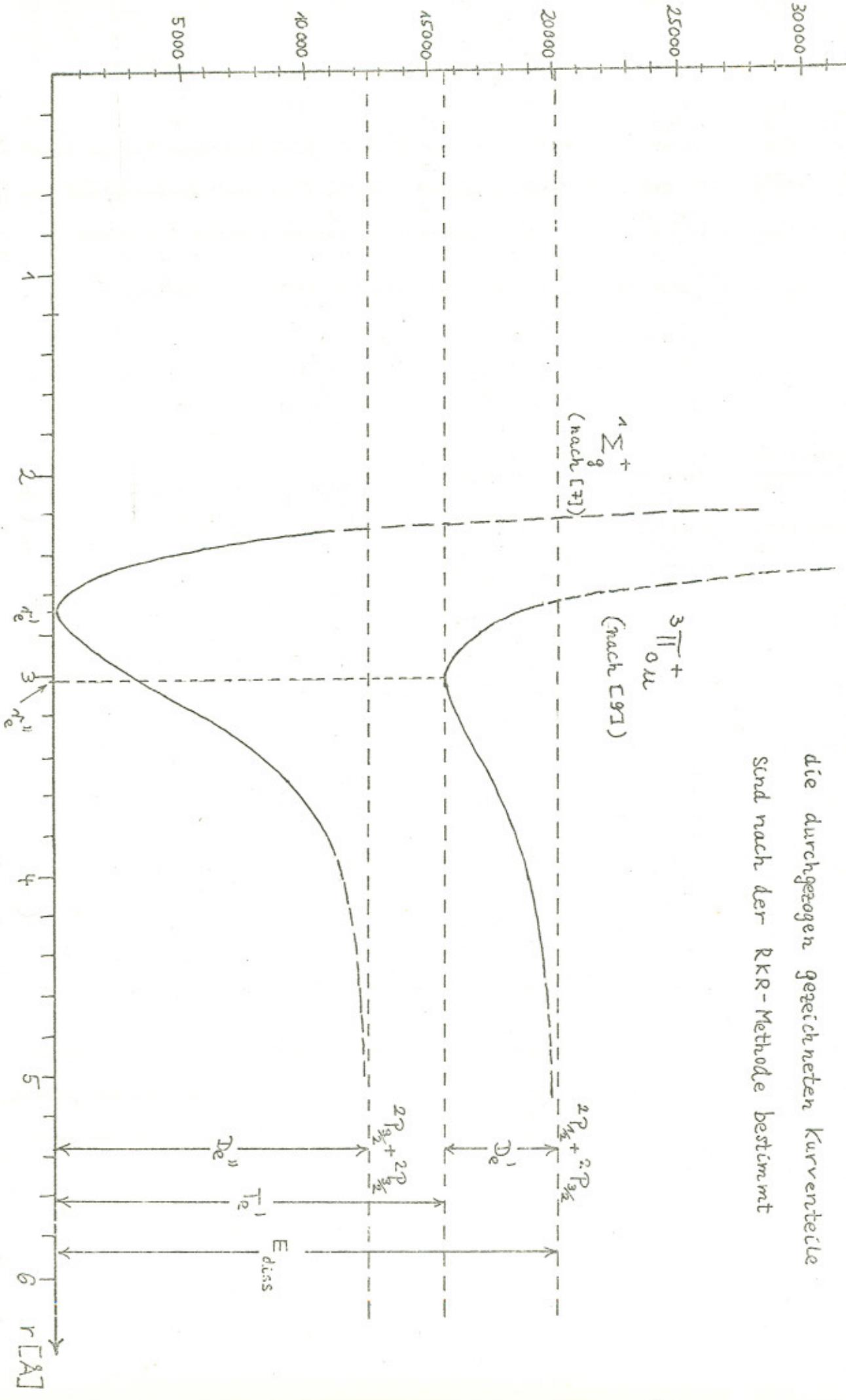
$$\text{Fall 2: } v'_{\text{diss}} = 62 ; D_e' \approx 4234 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Fall 3: } v'_{\text{diss}} = 56 ; D_e' \approx 4081 \text{ cm}^{-1}$$

(STEINFELD:  $D_e' = 4391 \text{ cm}^{-1}$ , wobei einige Ungenauigkeit eingeräumt wird.)

Fig. 12 Die potentiellen Energien der beiden betrachteten Bodenzustände

$E$   
[ $\text{cm}^{-1}$ ]



Fürs Praktikum wird empfohlen, den BIRGE-SPONER-Plot nach "links oben" bis  $v' = 0$  und nach "rechts unten" bis zur (aus dem Kurvenverlauf abgeschätzten) Dissoziationsenergie zu verlängern und für die Summe

$$D_e' = \sum_{v'=0}^{v'_{\text{diss}}} \Delta G'(v' + \frac{1}{2}) \quad \text{die Ordinaten der Kurve zu nehmen.}$$

### 5) Bestimmung der Anregungsenergie $T_e'$

Sie ergab sich schon unter 2) zu

$$v' = 0, \text{ Fall 1 : } T_e' = 15678 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Fall 2 : } T_e' = 15741 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Fall 3 : } T_e' = 15776 \text{ cm}^{-1}$$

$$v'' = 1 : T_e' = 15803 \text{ cm}^{-1}$$

$$v'' = 2 : T_e' = 15767 \text{ cm}^{-1}$$

$$(\text{STEINFELD : } D_e' = 15771 \text{ cm}^{-1})$$

Im Praktikum sollte sie nach der Beziehung

$$T_e' = \mathcal{B}(v' = n) + G''(0) - \sum_{v'=0}^{n-1} \Delta G'(v' + \frac{1}{2}) - G'(0)$$

ermittelt werden. Dabei bedeutet  $\mathcal{B}(v' = n)$  die Wellenzahl des Übergangs von  $v'' = 0$  zum tiefstgelegenen ( $v' = n$ ) im Spektrum noch sichtbaren Niveau, während die  $n$  Summanden von  $\sum_{v'=0}^{n-1} \Delta G'(v' + \frac{1}{2})$  aus dem extrapolierten Teil des BIRGE-SPONER-Plots entnommen werden sollen.

6) Bestimmung der Energie  $E_{diss}$ , unter der das Jodmolekül im Experiment dissoziiert.

Dies ist gerade die Bandenkonvergenzstelle im Spektrum, die in der Gegend von 5000 Å liegt. Man erhält sie mit den vorliegenden Ergebnissen gemäß:

$$E_{diss} = T_e - G''(0) + D_e'$$

Es ergibt sich:

Fall 1 :  $E_{diss} = 20080 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\lambda_{diss} = 4980 \text{ Å}$

Fall 2 :  $E_{diss} = 19868 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\lambda_{diss} = 5033 \text{ Å}$

Fall 3 :  $E_{diss} = 19750 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\lambda_{diss} = 5063 \text{ Å}$

Einzig der Wert von Fall 1 ( $v'$  bis 64!) stimmt gut mit dem Experiment überein. Dies liegt daran, daß  $D_e'$  von Fall 2 und 3 erheblich zu klein herauskommt, weil bei seiner Bestimmung der "Schwanz" des BIRGE-SPONER-Plots für große  $v'$  nicht berücksichtigt wurde.

$D_e''$

7) Bestimmung der Dissoziationsenergie des Grundzustandes

Auch sie kann - möglicherweise - auf zweierlei Weise bestimmt werden:

a) Unter der (hier allerdings willkürlichen) Annahme, daß auch der Grundzustand durch eine MORSE-Funktion dargestellt werden kann, gilt:

$$D_e'' = \frac{\omega_e''^2}{4 \cdot \omega_e \times_e''} = \frac{215^2}{4 \cdot 0,74} \text{ cm}^{-1} \approx 15617 \text{ cm}^{-1}$$

b) Nach der Dissoziation im Molekülgrundzustand liegen die beiden entstehenden Atome im Grundzustand  $^2P_{\frac{3}{2}}$  vor, während bei der Dissoziation unter der Energie  $E_{diss}$  eines der Atome sich im ersten angeregten Atomzustand

$^2P_{\frac{1}{2}}$  befindet. Es gilt (vgl. [17]) :

$$\Delta E(^2P_{\frac{1}{2}} - ^2P_{\frac{3}{2}}) \approx 7603 \text{ cm}^{-1}$$

Damit folgt für  $D_e''$  :

$$D_e'' = E_{\text{diss}} - \Delta E = 20080 - 7603 \text{ cm}^{-1} = 12477 \text{ cm}^{-1}$$

$$(\text{Nach [18]}: D_e'' = 12560 \text{ cm}^{-1})$$

Da sich beide Werte stark unterscheiden, kann man schließen, daß sich der Grundzustand des Jodmoleküls nur schlecht durch eine MORSE-Funktion darstellen lässt. Zwar ist die Methode, wie  $\omega_{e^x e}''$  unter 1) bestimmt wurde, ungenau, doch kommt  $D_e''$  mit den Werten aus [8] :  $\omega_e'' = 214,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{e^x e}'' = 0,607 \text{ cm}^{-1}$ , noch bedeutend schlechter heraus:  $D_e'' = \frac{(214,5)^2}{4 \cdot 0,607} \approx 18950 \text{ cm}^{-1}$ .

### 8) Das MORSE-Potential für den angeregten Zustand

$$\text{Es lautet nach (36)}: V(r) = D_e' \left(1 - e^{-a'(r-r_e')}\right)^2$$

$$D_e' \text{ liegt vor: } D_e' = 4509 \text{ cm}^{-1}$$

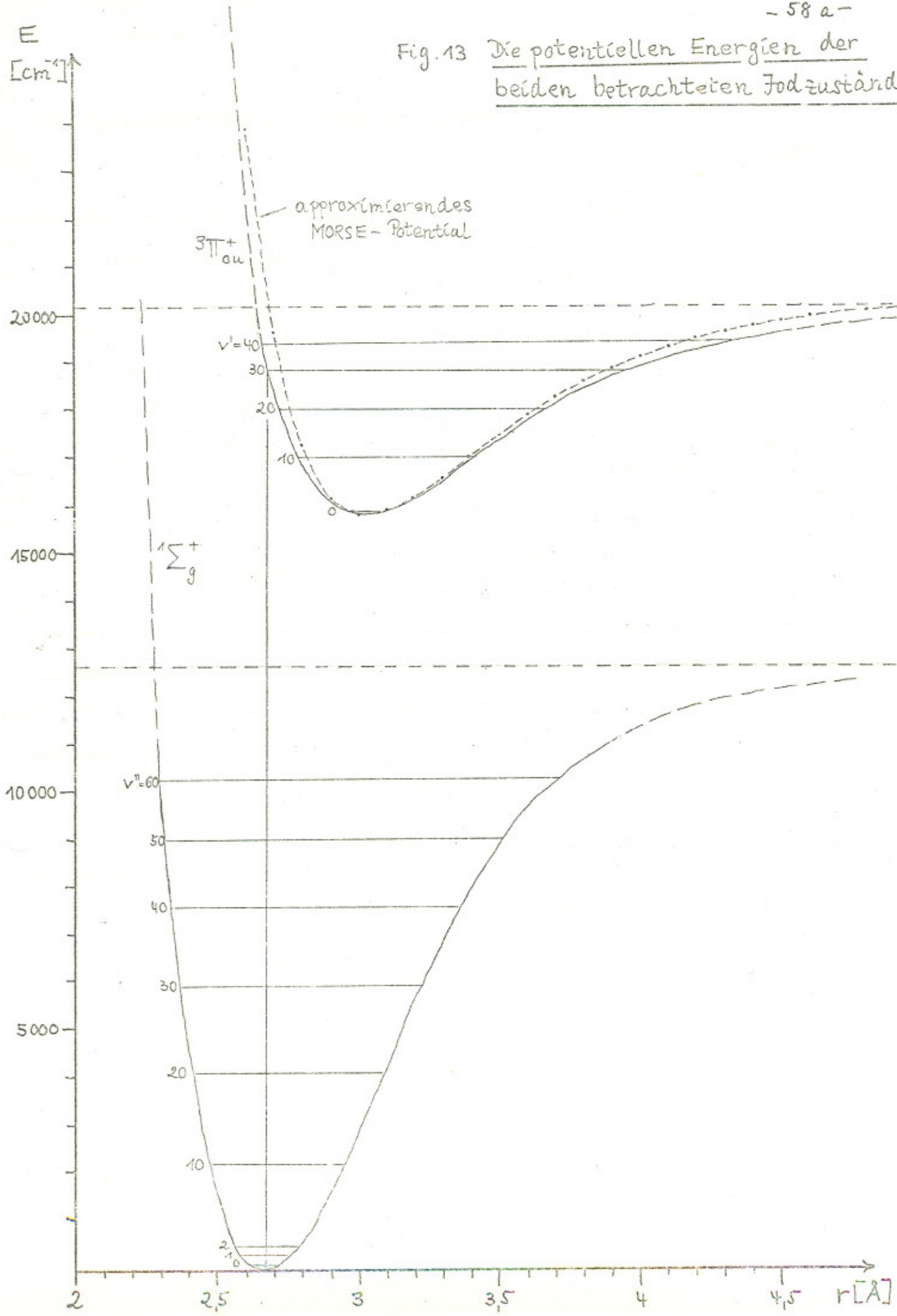
$a'$  erhält man mit Beziehung (38) zu :

$$a' = \omega_e \sqrt{\frac{\hbar c \mu}{\hbar D_e}} = 137,4 \sqrt{\frac{\hbar \cdot 3 \cdot 10^{40} \cdot 1,05 \cdot 10^{-22}}{1,05 \cdot 10^{-27} \cdot 4509}} \text{ cm}^{-1} \approx 1,99 \text{ \AA}$$

$r_e'$  hat keinen Einfluß auf die Form des Potentials, sondern bestimmt seine Lage. Man kann  $r_e'$  nur durch Bestimmung der Rotationskonstanten erhalten, nach [9] beträgt  $r_e' = 3,0276 \text{ \AA}$ .

Fig. A3 enthält das MORSE-Potential des angeregten Zustands mit diesen Konstanten.

Fig. 13 Die potentiellen Energien der beiden betrachteten Jodzustände

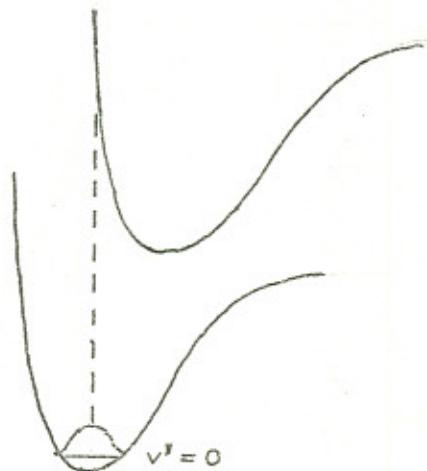


9) Zur relativen Lage der Gleichgewichtsabstände des Jodmoleküls in beiden Zuständen.

Wenn auch die Gleichgewichtsabstände nicht explizit angegeben werden können, kann man doch mit Hilfe des Spektrums qualitative Aussagen machen:

a) Da in der Progression  $v'' = 0$  keine Übergänge zu niederen  $v'$ -Niveaus sichtbar sind, müssen beide Potentialkurven deutlich gegeneinander verschoben sein (siehe Skizze).

Zur gleichen Vermutung kommt man auch so: Weil die Progressionen  $v'' = 0, 1, 2, \dots$  keine ausge-



prägten Maxima der Absorption besitzen, sondern Aufeinanderfolgen von etlichen ähnlich stark ausgeprägten Absorptionsbanden bilden, müssen dort die Überlappungsintegrale  $\int \gamma_{v'} \gamma_{v''} dr$  ähnliche Werte besitzen. Dies ist dann der Fall, wenn derjenige Teil der oberen Potentialkurve, der "senkrecht" über den Umkehrpunkten der Schwingungsniveaus  $v'' = 0, 1, 2$  des unteren Potentials liegt, steil verläuft.

Tatsächlich bestätigt ein Vergleich der Gleichgewichtsabstände aus der Literatur deren beträchtliche Verschiebung:

$$r_e'' = 2,666 \text{ \AA} \text{ (nach [2], 540)} ; r_e' = 3,0276 \text{ \AA} \text{ (nach [9])}.$$

b) Man kann ermitteln, in welchem Zustand das Molekül den größeren Gleichgewichtsabstand besitzt: Dies ergibt sich aus der "Rotschattierung" der Banden (vgl. S.-29-):

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{Bandenkopf}} &< \lambda_{\text{Nulllinie}} \\ \Rightarrow \beta_{\text{Bandenkopf}} &> \beta_{\text{Nulllinie}} \\ \Rightarrow \beta_{\text{Bandenkopf}} - \beta_{\text{Nulllinie}} &= - \frac{(\beta_v' + \beta_v'')^2}{4(\beta_v' - \beta_v'')} > 0 \\ \Rightarrow \beta_v'' &> \beta_v'\end{aligned}$$

Mit Beziehung (43):  $B_e = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r_e^2}$  und  $B_v \approx B_e$  folgt daraus aber:

$$\underline{r_e'' < r_e'}$$

VII. LITERATURNACHWEIS

=====

- [1] : G.W.KING : "Spectroscopy and Molecular Structure" (1964)
- [2] : G.HERZBERG : "Spectra of Diatomic Molecules" (1950)
- [3] : M.ALONSO, E.FINN : "Fundamental University Physics II" (1971)
- [4] : M.ALONSO, E.FINN : "Fundamental University Physics III" (1971)
- [5] : L.I.SCHIFF : "Quantum Mechanics" (1968)
- [6] : L.D.LANDAU, E.M.LIFSHITZ : "Theoretische Physik, Bd.III"
- [7] : R.N.ZARE : "Calculation of Intensity Distribution in the Vibrational  
Structure of Electronic Transitions : The  $B^3\Pi_{\text{ou}}^+$  --  
 $X^1\Sigma_{\text{og}}^+$  Resonance Series of Molecular Jodine",  
J.Chem. Phys. 40, 1934 (1964)
- [8] : RANK, RAO : "Molecular Constants of the Ground State of  $I_2$ "  
J. Mol. Spectr. 13, 34 (1964)
- [9] : STEINFELD et al. : "Spectroscopic Constants and Vibrational Assignment  
for the  $B^3\Pi_{\text{ou}}^+$  State of Jodine",  
J. Chem. Phys. 42, 25 (1965)
- [10] : MATHIESON, REES : "Electronic States and Potential Energy Diagrams of the  
Jodine Molecule", J.Chem.Phys. 25, 753 (1956)
- [11] : R.S. MULLIKAN : "The Halogen Molecules and their Spectra"  
Phys. Rev. 46, 549 (1934)
- [12] : J.L.DUNHAM : "The Energy Levels of a Rotating Vibrator", Phys.Rev.
- [13] : J.A.HORSLEY, R.F.BARROW : "Absorption Spectrum of Bromine from 6200 to  
5100 Å", Trans.Far.Soc. 63, 32 (1967)
- [14] : A.E.DOUGLAS et al. : "The Absorption Spectrum of  $^{35}\text{Cl}_2$  from 4780 to  
6000 Å", Can.J.Phys. 41, 1174 (1963)
- [15] : R.D.VERMA : "Ultraviolet Resonance Spectrum of the Jodine Molecule",  
J.Chem.Phys. 32, 738 (1960)

- [16] : C.MOORE, Natl. Bur. Std. (U.S.) Circ. No. 462, 3, 106 (1958)
- [17] : W. KLEEN, R.MÜLLER : "Laser" (1969)
- [18] : Manual zum "HEATH EUE-700 Scanning Monochromator" (1968)
- [19] : Manual zum "SSR Instruments Model 1140 Quantum Photometer" (1970)
- [20] : Praktikumsanleitung zu einem entsprechenden Versuch in  
Kaiserslautern

Dank gilt:

Herrn Dr. G. Baumgartner

für die Betreuung dieser Arbeit.