

## M.2 Molekülspektren

### M.2.1 Grundsätzliches

Sehr viele Daten über den Aufbau, die Eigenschaften und Dimensionen der Moleküle können mit Hilfe **spektroskopischer Untersuchungen** gewonnen werden. Beispiele sind: Trägheitsmomente um verschiedene Rotationsachsen, die Konstanten der elastischen Bindungskräfte, die Gleichgewichts-Kernabstände bei verschiedenen Elektronenzuständen usw.

Im sichtbaren Spektralgebiet ist an Molekülspektren die Strukturierung in sogenannte Banden auffällig. Diese bestehen aus vielen eng benachbarten Spektrallinien, die sich zu einer scharf ausgeprägten **Bandkante** hin immer enger zusammenschieben.

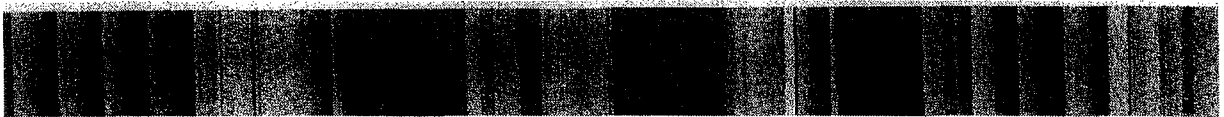


Abb. M.2 A 1 Prinzipielles Aussehen eines Bandenspektrums

Unter welchen Bedingungen erhält man intensive Molekülspektren? Die zur Anregung übertragene Energie darf nicht zu groß sein, um Dissoziation zu vermeiden. Geeignet sind z.B. **elektrische Glimmentladungen** bei niedriger Brennspannung und relativ hohem Druck (geringe kinetische Energie der beschleunigten Ladungsträger) oder **elektrodenlose Hochfrequenzentladungen**. **Thermische Anregung** ist nur zielführend bei nicht zu hoher Temperatur (max. ca. 6000 °C), also am ehesten in Flammen und im relativ kühlen Rand von Bogenplasmen.

Wie schon in Abschnitt M.1.1 erwähnt, können Moleküle neben elektronischer Anregungsenergie auch noch Schwingungs- und Rotationsenergie aufnehmen. Beim Übergang von einem zu einem anderen diskreten Energiezustand werden Lichtquanten abgestrahlt. Je nach Art der involvierten Energieniveaus unterscheidet man:

- **Rotationsübergänge:** Diese finden zwischen Rotationsniveaus statt, die diskrete Energie besitzen, da der **Drehimpuls** des rotierenden Moleküls nur **gequantelte Werte** annehmen kann. Diese liegen eng beisammen, die abgegebene Energiedifferenz ist daher klein – die Rotationsübergänge liegen im **fernen Infrarot (IR)**.

$$\Delta E = h\nu_R$$

$$\lambda_R = c/\nu_R$$

$$30 \mu\text{m} < \lambda_R < 150 \mu\text{m}$$

- **Schwingungsübergänge:** Die Molekülbausteine können relativ zueinander mit bestimmter diskreter Energie schwingen. Die Abstände der Schwingungsniveaus sind größer als die der Rotationsniveaus: **Nahes Infrarot**  $1 \mu\text{m} < \lambda_S < 5 \mu\text{m}$

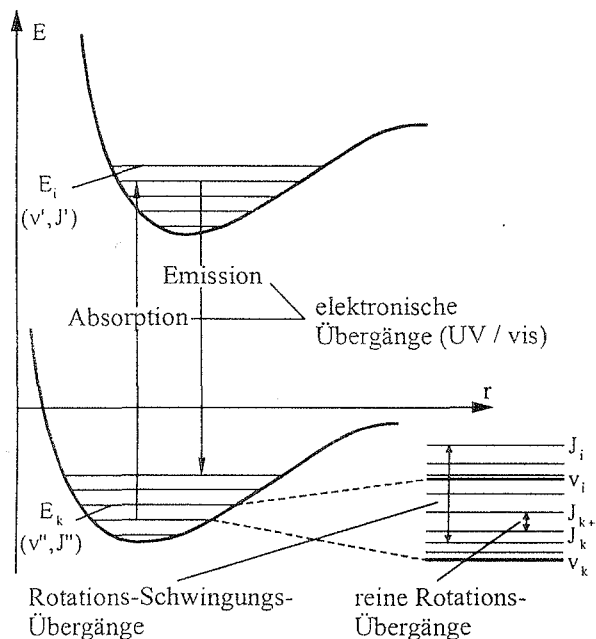
Im allgemeinen lassen sich Schwingungsübergänge nicht anregen, ohne daß das Molekül auch Rotationsenergie aufnimmt – die abgestrahlten **Rotations-Schwingungsspektren** zeigen eine größere Linienvielfalt, da gleichzeitig Schwingungs- und Rotationsübergänge stattfinden.

- **Elektronische Übergänge** finden zwischen verschiedenen Anregungszuständen der Elektronenhülle (meist eines "Leuchtelektrons") statt. Die Änderung der Energie ist relativ groß, die Spektren liegen im **sichtbaren (visible)** oder sogar **ultravioletten Gebiet (UV)**.

$$100 \text{ nm} < \lambda_E < 1000 \text{ nm}$$

Auch hier gilt, daß elektronische Übergänge ohne gleichzeitige Änderung der Schwingungs- und Rotationsenergie nicht vorkommen. Es kommt zur Ausbildung von **Bandenspektren**, die aus vielen dicht beieinander liegenden Einzellinien bestehen (Abb. M.2 A 1).

Zu jeder Änderung des Elektronenzustands (von einem angeregten Zustand  $E_i$  zum Grundzustand  $E_k$ ) gehört ein **Bandensystem**. Dieses besteht aus einzelnen **Banden**, wobei jede Bande dem Übergang eines bestimmten Schwingungszustandes im elektronischen Zustand  $E_i$  zu einem anderen im Grundzustand entspricht. Die **Einzellinien** einer jeden Bande entstehen durch Übergänge der zugehörigen Rotationszustände.



**Abb. M.2 A 2** Übergangstypen in Molekülspektren. Im Vorgriff auf die nächsten Abschnitte sind die Rotationsniveaus mit Rotationsquantenzahlen  $J$  und die Schwingungsniveaus mit Quantenzahlen  $v$  bezeichnet. Meist ist es üblich, die Quantenzahlen im angeregten Zustand durch einen Strich als  $E_i (v', J')$ , die im Grundzustand durch zwei Striche als  $E_k (v'', J'')$  zu kennzeichnen.

### M.2.2 Das zweiatomige Molekül als starrer Rotator

Das Hantelmodell des zweiatomigen Moleküls erlaubt nur eine Rotation um die Hauptträgheitsachse (die Atomkerne seien praktisch punktförmig). Für die Rotation gilt:

$$E_{\text{rot}} = \frac{I \omega^2}{2} \quad \text{Rotationsenergie}$$

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad \text{Trägheitsmoment}$$

$$L = I \omega \quad \text{Drehimpuls}$$

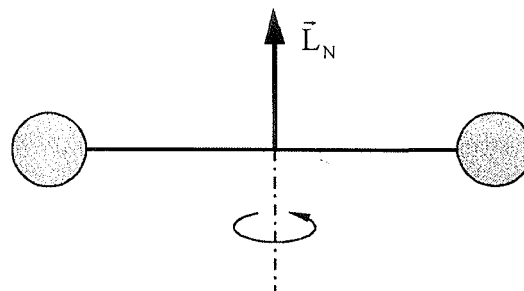


Abb. M.2 A 3 Hantelmodell eines zweiatomigen Moleküls. Die beiden Atome denkt man sich durch eine starre masselose Stange verbunden; nur das Trägheitsmoment um die eingezeichnete Achse ist von Null verschieden.

Klassisch ist jede beliebige Drehfrequenz erlaubt, das Molekül als mikroskopisches Objekt folgt jedoch quantenmechanischen Gesetzen, d.h. die **Quantisierung der Drehimpulse** gilt auch hier. Daher kann der (mechanische) Drehimpuls nur bestimmte Beträge annehmen:

$$|\vec{L}_N| = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad J \dots \text{Drehimpulsquantenzahl}$$

(Achtung: Der mechanische Drehimpuls wird zwar durch Quantenzahlen  $J$  charakterisiert, aber  $\vec{L}_N$  genannt !)

Dadurch werden auch die zugehörigen Rotationsenergien diskret: Man erhält als Eigenwerte der SCHRÖDINGER-Gleichung für die Rotation

$$E_{\text{rot}} = h c B J(J+1)$$

mit der sogenannten Rotationskonstante

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad [\text{cm}^{-1}].$$

$B$  kann direkt aus dem Spektrum bestimmt werden,  $\Rightarrow$  Bestimmung von  $J$ .

(Anmerkung: für große Rotationsquantenzahlen muß das Modell des starren Rotators erweitert werden: durch Zentrifugalkräfte wird die "Verbindungsstange" elastisch verlängert, wodurch sich das Trägheitsmoment ändert.)

Wegen der Proportionalität  $E \sim J(J+1)$  ergeben sich charakteristische Energieabstände zwischen benachbarten  $J$ -Werten (Abb. M.2 A 4).

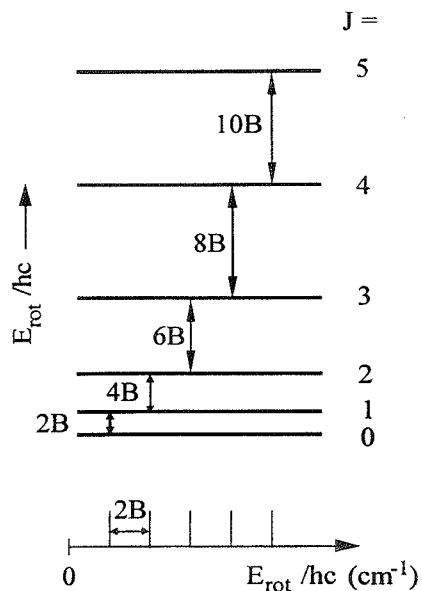


Abb. M.2 A 4 Übergänge zwischen Rotationsniveaus und zugehöriges Spektrum (Rotationsbande). Der Zustand mit  $J=0$  gehört zu einem bestimmten elektronischen und Schwingungszustand (z.B. dem elektr. Grundzustand und  $v=0$ )

Als Auswahlregel für Übergänge zwischen Rotationsniveaus erhält man:

$$\Delta J = \pm 1$$

d.h., nur Übergänge zwischen benachbarten Niveaus sind erlaubt.

Zusätzlich zur J-Auswahlregel ist zu beachten, daß die Abstrahlung eines Lichtquants  $h\nu$  nur bei **Änderung des Dipolmomentes** möglich ist.

Bei **homonuklearen zweiatomigen Molekülen** (z.B.  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) erfolgt jedoch beim Übergang von einem J-Niveau zum anderen **keine Änderung des Dipolmomentes** – daher ist bei derartigen Molekülen **kein reines Rotationsspektrum** beobachtbar.

Die **relativen Intensitäten der Bandenlinien** ergeben sich aus der Überlagerung zweier Größen: der **Übergangswahrscheinlichkeit**, die durch den **Hönl-London-Faktor** gegeben ist:

$$HL(J', J'') = \left| \int \psi_{J'} \psi_{J''}^* dr \right|^2$$

( $\psi_J$  ist die Rotationswellenfunktion) und der **Besetzungsdichte**, die wiederum proportional zum Produkt aus dem **statistischen Gewicht**,  $2J+1$ , und einem **Boltzmann-Faktor**  $e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}}$  ist.

Die Energieabstände der Rotationsniveaus betragen einige 0,01 eV, daher liegen die Spektren im fernen IR (einige  $10\mu$ ).

Aus Rotationsspektren lassen sich die **Trägheitsmomenten** und **Kernabstände** bzw. die **Masseverteilung** innerhalb des Moleküls bestimmen.

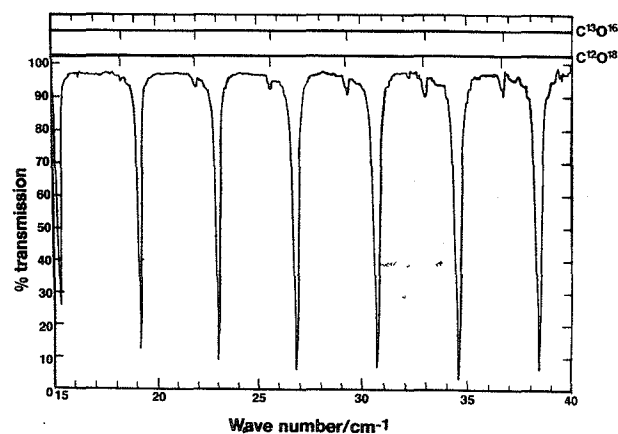
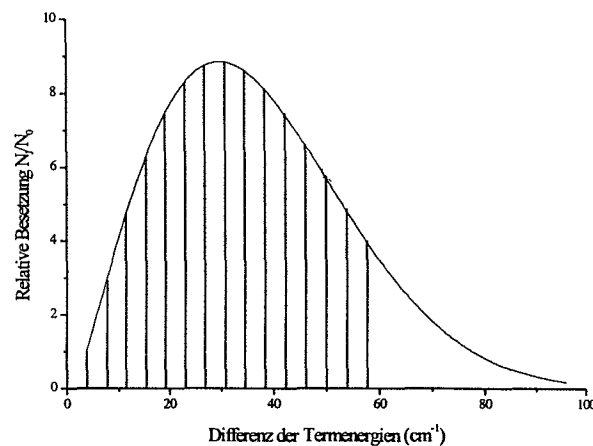
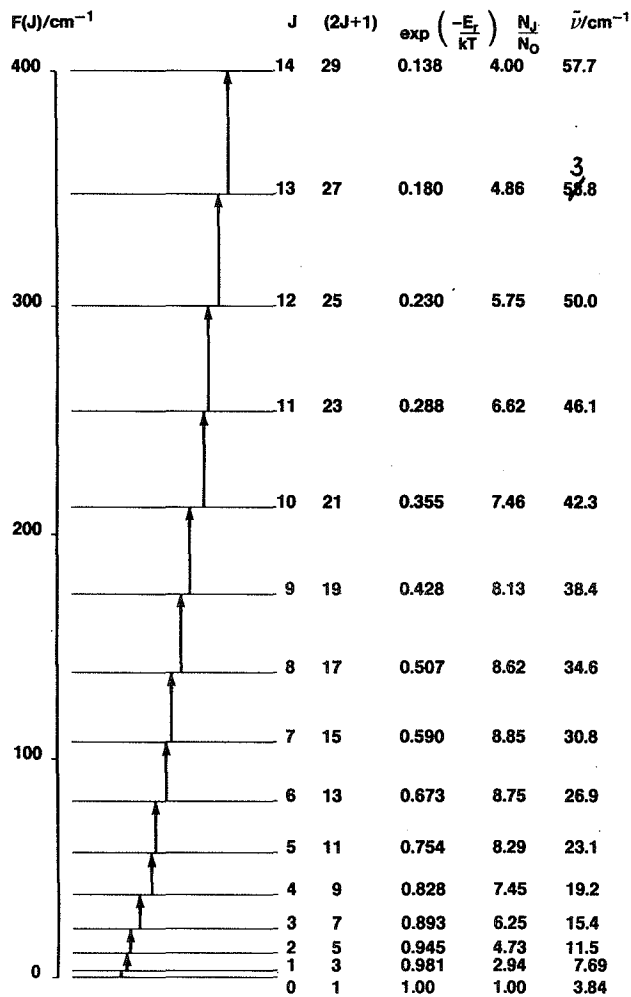
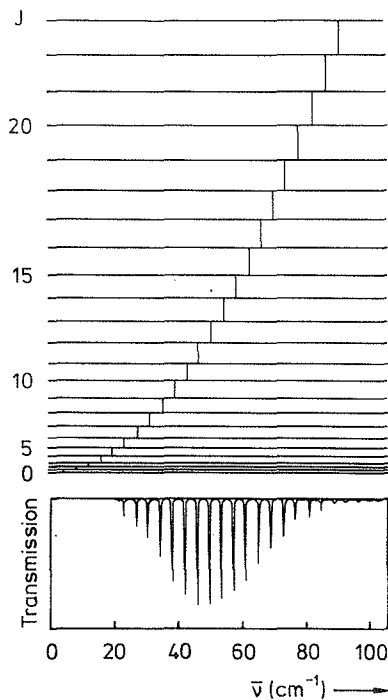


Abb. M.2 A 5 a) Rotationsprogression im CO-Molekül. Graphisch dargestellt sind die Termenergien mit Absorptionsübergängen nach der Regel  $\Delta J=1$ . Neben den Termen ist der zugehörige Wert von  $J$ , das statistische Gewicht  $(2J+1)$ , der Boltzmannfaktor  $e^{-\frac{E_J}{kT}}$ , die relative Besetzungszahl  $(2J+1) \cdot e^{-\frac{E_J}{kT}}$  (der Wert für  $J''=0$  wurde  $N_J/N_0=1$  gesetzt) und die Termenergie angegeben. b) Relative Besetzungszahl in Abhängigkeit von der Differenz benachbarter Termenergien. c) Fern-IR-Absorptionsspektrum des CO-Moleküls zwischen  $J''=3$  und  $J''=15$ . Aus [MM93].



**Abb. M.2 A6** Ein weiteres Beispiel: Energie-niveau-Schema für die Rotation eines zweiatomigen Moleküls (linearer Kreisel) und Transmissionsspektrum. Nach oben ist die mit  $J$  wachsende Energie aufgetragen, unten das Transmissionsspektrum. Die Auswahlregel für optische Übergänge lautet  $\Delta J = \pm 1$ , die Intensitäts-Verteilung im Spektrum wird im Text erklärt. Die ersten Linien im Spektrum sind so schwach, daß sie in dieser Auftragsung nicht sichtbar sind.

### M.2.3 Das zweiatomige Molekül als schwingungsfähiges System

Wie schon früher angedeutet, können die Molekülbausteine Schwingungen gegeneinander ausführen (Energieaufnahme durch Schwingungen der Kerne um ihre Ruhelage).

Klassisch befinden sich die Kerne bei Ruhelage (wenn sie nicht schwingen) im Gleichgewichtsabstand  $r = r_0$ .

Quantenmechanisch ist jedoch die Energie des Systems der beiden Kerne in Abhängigkeit vom Abstand mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung zu berechnen. Die potentielle Energie ist dabei durch die Potentialkurve (vgl. M 1.4.1) gegeben.

Die **einfachste Näherung für die Potentialkurve** ist ein parabelförmiges Potential (die rücktreibende Kraft  $F$  ist proportional zur Auslenkung  $|r - r_0|$ ) und führt zum **harmonischen Oszillator**.

Klassisch ist jede beliebige Anfangs-Energie  $E_{\text{pot,max}}$  erlaubt (das Energiespektrum ist kontinuierlich):

$$E_{\text{pot,max}} = \frac{1}{2} D (r_{\text{max}} - r_0)^2 = E_{\text{ges}}$$

**Quantenmechanisch** sind nur ganz **bestimmte Energieeigenwerte** erlaubt (die Zustände sind gequantelt, das Energiespektrum ist diskret). Für die erlaubten Energien gilt

$$E_v = h \nu = \hbar \omega = \hbar \omega_0 \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

mit  $v = 0, 1, 2, \dots, \infty$  **Schwingungsquantenzahl**.

Die Energiezustände sind äquidistant.

Für  $v = 0$  ergibt sich  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$  **Nullpunktsenergie** (der quantenmechanische Oszillator kann wegen der Unschärferelation nicht statisch Energie Null annehmen).

Wie schon in Abschnitt ..... ausgeführt, sind die Potentialwände hier unendlich hoch, daher läuft auch  $v$  bis  $\infty$ . Eine "anschauliche" Deutung erhält man aus der Vorstellung, daß der harmonische Oszillator (z.B. Violinsaite) in seiner Grundschiwingung  $v_0$  schwingt und in ganzzahligen Vielfachen davon (Obertöne).

Bei **realen Molekülen** beobachtet man einerseits eine starke Abstoßung der Kerne bei zu großer Annäherung, aber nur sehr schwache Kräfte für  $r \rightarrow \infty$  : **starke Abweichungen** von der Potentialkurve des harmonischen Oszillators – man erhält einen **anharmonischen Oszillator**.

Daher hat man nach einer **mathematischen Näherung für den wirklichen Potentialverlauf** zu suchen, der zudem eine analytische Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung erlauben soll: dies gelingt durch den Ansatz von MORSE (**MORSE-Potential**):

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{el},0} + E_{\text{diss}} \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$$

$E_{\text{el},0}$  ... Nullpunktsenergie eines elektronischen Zustands

$E_{\text{diss}}$  ... Dissoziationsenergie

$a = \sqrt{\frac{\omega_0}{2 E_{\text{diss}} / M}}$  ... Parameter (Einheit: 1/Länge),  $M$  ... Masse des Moleküls

Als Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung mit dem Potentialansatz nach MORSE erhält man:

$$E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4 E_{\text{diss}}} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

Man sieht, daß die Gleichung für den harmonischen Oszillator durch ein in  $(v+1/2)$  **quadratisches Korrekturglied** ergänzt wird.

Infolge dessen liegen die **Schwingungsniveaus** nun **nicht mehr äquidistant**; ihr Abstand nimmt mit steigender Schwingungsquantenzahl ab.

Zudem ist das MORSE-Potential auf der rechten Seite ( $r \rightarrow \infty$ ) nicht mehr unendlich hoch (wie im harmonischen Fall), sondern erreicht nur die Dissoziationsenergie ( $E \rightarrow E_{\text{diss}}$  für  $r \rightarrow \infty$ ).

Dies bewirkt, daß auch die **höchstmögliche Schwingungsquantenzahl endlich** ist, und daß der Energieabstand zwischen vorletztem und letztem Schwingungsniveaus größer als Null ist.

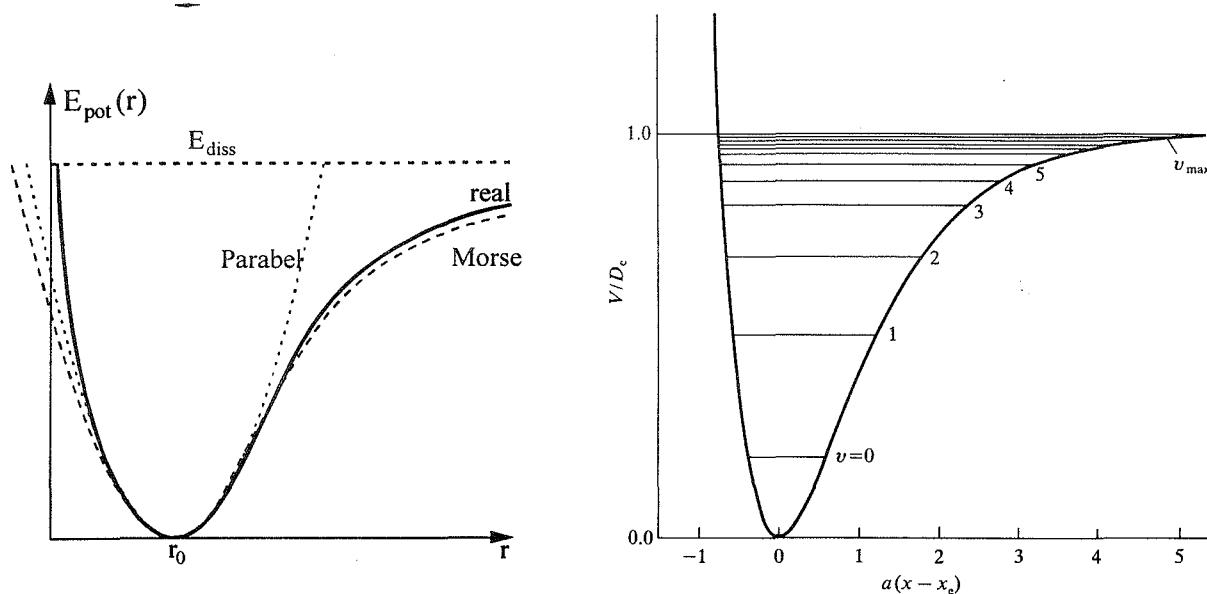


Abb. M2 A 7 a) Vergleich zwischen harmonischem, Morse- und realem Potential. b) Die Form des Morse-Potentials in verallgemeinerten Koordinaten und die endliche Anzahl seiner gebundenen Schwingungsniveaus. In der Nähe des Kontinuums rücken die Energieniveaus enger zusammen.

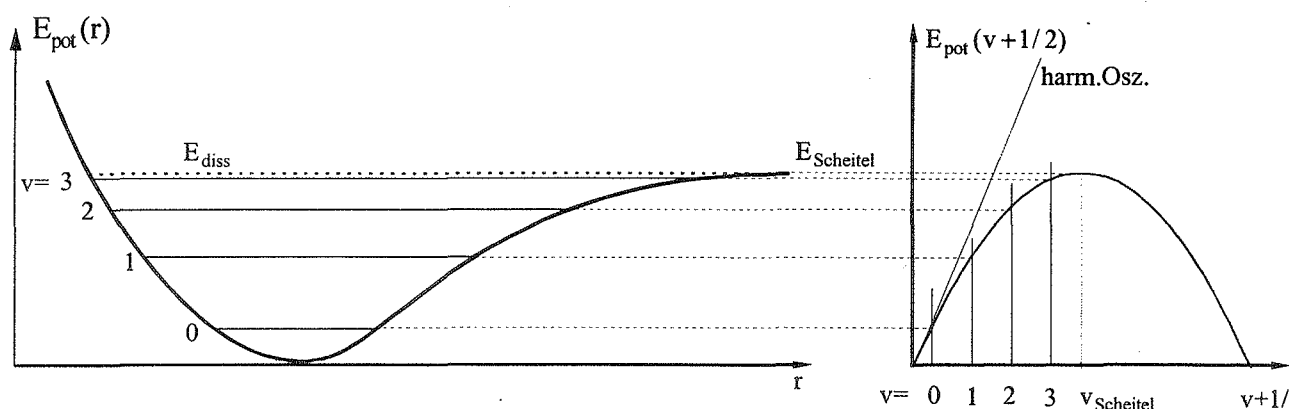


Abb. M.2 A 8 Realisierbare Schwingungsniveaus für ein Potential mit sehr geringer Tiefe

### Schwingungsspektrum

Für Übergänge innerhalb desselben Potentialtopfs gelten folgende Auswahlregeln:

$\Delta v = \pm 1$  für einen rein harmonischen Oszillator,

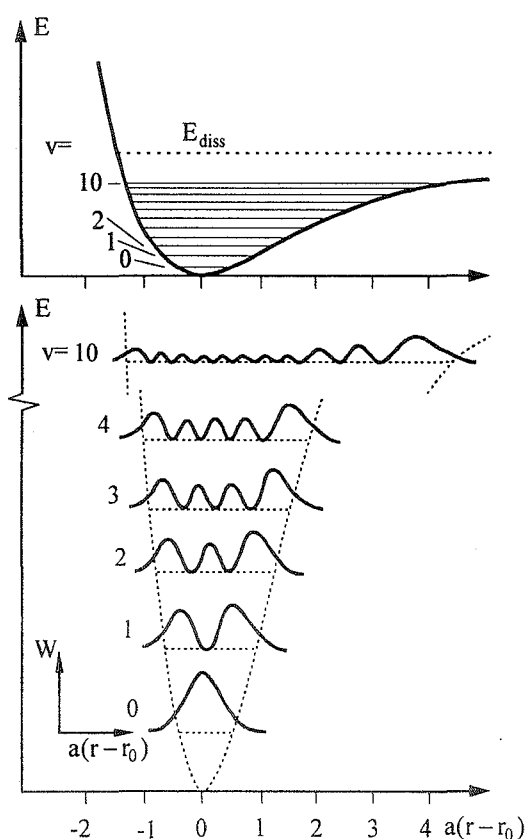
$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$  ist mit abnehmender Wahrscheinlichkeit für einen anharmonischen Oszillator auch erlaubt.

Die Energieabstände der Schwingungsniveaus betragen einige 0,1 V (einige  $\mu\text{m}$ ).



**Moleküle im Grundzustand:** thermisch sind meist nur Schwingungsniveaus mit  $v = 0, 1$  besetzt.

Ein reines Schwingungsspektrum wird praktisch nie beobachtet, doch verhalten sich in manchen Fällen bei geringer spektraler Auflösung die Abstände der Bandkanten von Rotations-Schwingungsspektren wie ein solches.



**Abb. M.2 A 8** Anordnung der Schwingungszustände in einem tiefen Potentialtopf und zugehörige Wahrscheinlichkeit  $W$ , die Kerne in einem bestimmten Abstand voneinander anzutreffen.

Die **Wahrscheinlichkeit**, die **Kerne** des zweiatomigen Moleküls in einem **bestimmten Abstand** vorzufinden, ist durch das Betragsquadrat der Schwingungs-Wellenfunktion für eine bestimmte Schwingungsquantenzahl  $v$  gegeben. Für das harmonische Potential sei auf Abschnitt Ex3, 4.2 verwiesen. Die Anzahl der Maxima der Wahrscheinlichkeitsfunktion ist  $v+1$ .

Für das anharmonische Morse-Potential ergeben sich leicht modifizierte Wahrscheinlichkeiten. Das **Maximum bei großem Kernabstand ist höher**, da wegen der geringeren Steigung der Potentialkurve die rücktreibenden Kräfte kleiner sind und die Kerne sich länger im Bereich des klassischen Umkehrpunktes aufhalten.

### M.2.4 Rotations-Schwingungsspektren

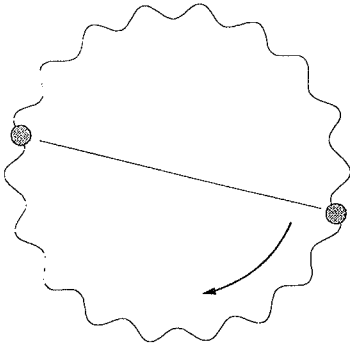


Abb. M.2 A 9 Ein schwingendes und rotierendes 2-atomiges Molekül

Zu jedem Schwingungszustand gehören verschiedene Rotationsenergien. Die Energie des ersten angeregten Rotationszustandes ist dabei meist viel kleiner als der Energieabstand zum nächsten Schwingungsniveau. Daher ergibt sich die in Abb. M2.7 dargestellte Anordnung der Niveaus. Den Energien entsprechend kann man die Schwingungs- und Rotationskreisfrequenz  $\omega$  berechnen;  $\omega_R$  ist kleiner als  $\omega_S$ . Das Molekül kann daher als schwingender Rotator angesehen werden.

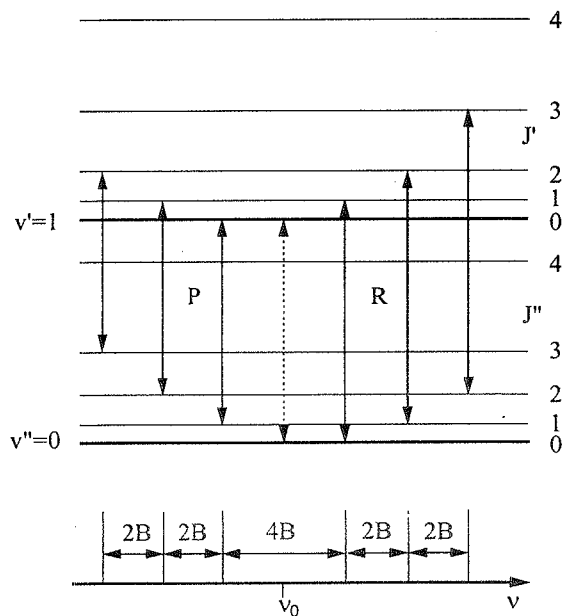


Abb. M.2 A 10 Rotations-Schwingungsspektrum beim Übergang  $v''=1 \rightarrow v'=0$ . Der Übergang  $J''=0 \rightarrow J'=0$  ist verboten; die fehlende Linie im Spektrum markiert die Frequenz des reinen Schwingungsübergangs.

Die Elektronenanordnung bleibt unverändert, d.h. die Übergänge erfolgen innerhalb desselben Potentialtopfes.

Auswahlregel:  $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$

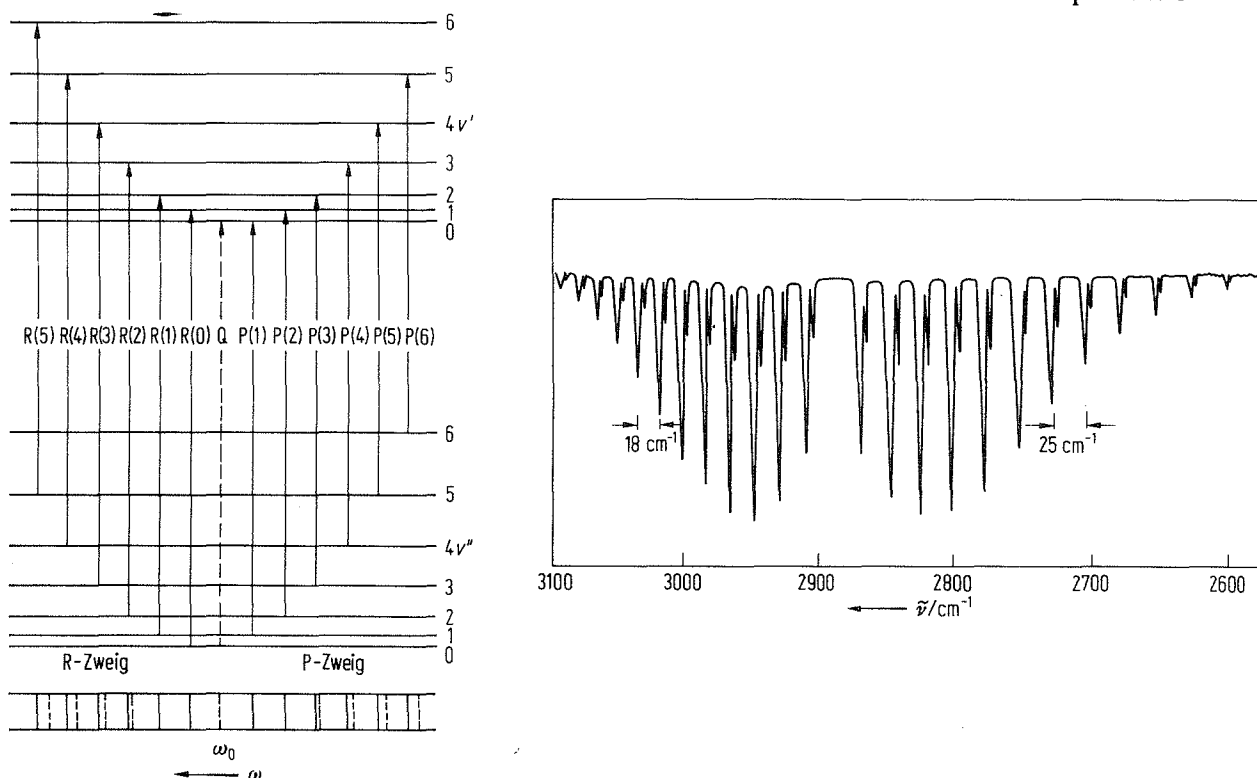
Jedem Übergang  $v' \rightarrow v''$  entspricht eine Bande, die Übergänge zwischen verschiedenen Rotationsniveaus bilden die einzelnen Linien der Bande.

$\Delta J = +1$  R-Zweig der Bande

$\Delta J = -1$  P-Zweig der Bande

Da  $\Delta J = 0$  verboten ist, tritt die Frequenz  $\nu_0$  (entsprechend dem Übergang zwischen den reinen Schwingungsniveaus) tritt nicht auf.

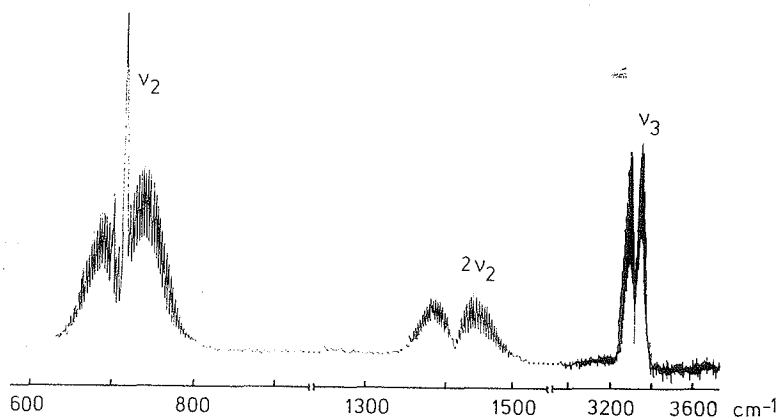
Die Rotationskonstante wurde in Abb. M2 A 10 für beide Schwingungsniveaus als gleich groß angenommen. Dies ist zulässig, da für sehr kleine Schwingungsquantenzahlen (hier  $v'=1$ ,  $v''=0$ ) der mittlere Kernabstand in guter Näherung derselbe ist (der Grund des Potentialtopfes hat annähernd Parabelform) und damit das Molekül in beiden Zuständen dasselbe Trägheitsmoment besitzt.



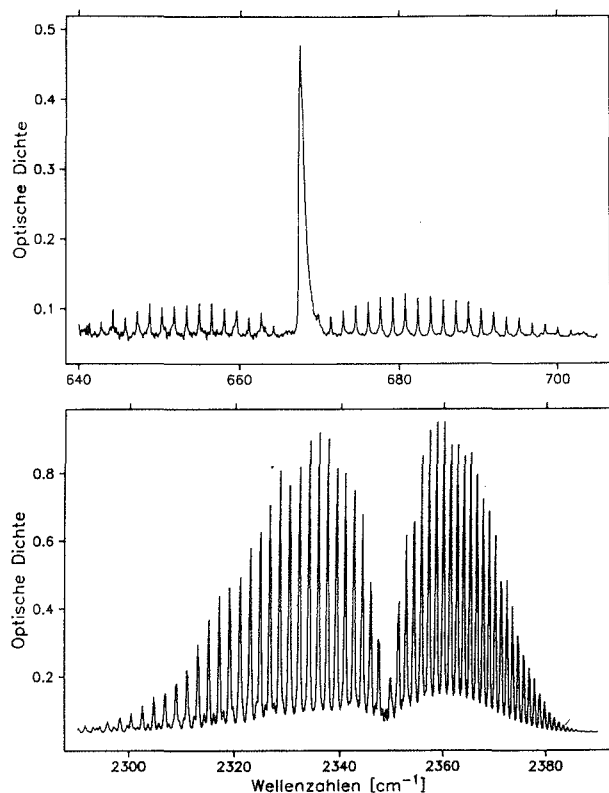
**Abb. M.2 A 11** a) Termeschema mit dem P- und R-Zweig des Rotations-Schwingungsspektrums. Im darunter gezeichneten Spektrum ist strichliert die Lage der Linien für ein Molekül mit etwas anderem Trägheitsmoment (z.B. ein Isotopomer) eingezeichnet. b) Gemessenes Rotations-Schwingungsspektrum von HCl. Erkennbar ist eine Aufspaltung jeder Linie in 2 Komponenten aufgrund der Isotopieverschiebung, verursacht durch  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$ . Außerdem ist erkennbar, daß mit zunehmendem  $J$  die Tatsache, daß  $B'$  und  $B''$  nicht ganz gleich groß sind, immer deutlicher im Spektrum erkennbar ist.

Aus Abweichungen von der Äquidistanz der Linien in Abb. M.2 A 11 lassen Rückschlüsse auf die Änderung der Kernabstände und den Molekülbau ziehen.

Bei dreiatomigen Molekülen wird bei manchen Schwingungsformen (vgl. M.2.12) auch der Zweig mit  $\Delta J = 0$  erlaubt (vgl. Abb. M.2 A 12, 13).



**Abb. M.2 A 12** Ausschnitt aus dem Rotationsschwingungsspektrum des Moleküls HCN. Die Schwingung  $\nu_2$  ist eine Biegeschwingung. Als sogenannte Senkrecht-Bande sind dabei P-, Q- und R-Zweig erlaubt, bei der Oberton-Bande  $2\nu_2$  und der Parallel-Bande  $\nu_3$  (Streckschwingung) sind aus Symmetrie-Gründen nur P- und R-Zweig erlaubt. Aus [HW93].



**Abb. M.2 A 13** Aus dem Rotations-Schwingungsspektrum von  $\text{CO}_2$ . Oben: Bande der Biegeschwingung  $\nu_2$ , unten: Bande der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  als Beispiel für verschiedene Auswahlregeln: Oben gibt es P, Q und R-Zweig, unten ist der Q-Zweig verboten. Die Quantenzahlen  $J$  für die Rotationsniveaus sind hier nicht angegeben. Wegen der Inversions-Symmetrie des  $\text{CO}_2$ -Moleküls und des Kernspins  $I=0$  der O-Atome ist nämlich jedes zweite Rotations-Niveau nicht realisiert. Der Linien-Abstand beträgt deshalb anstatt  $2B$  hier  $4B$ . Wenn man die Inversions-Symmetrie dadurch aufhebt, daß man eines der O-Atome durch das Isotop  $^{18}\text{O}$  ersetzt (also beim Molekül  $^{16}\text{O}-\text{C}-^{18}\text{O}$ ), beobachtet man einen halb so großen Abstand der Rotationslinien. Aus [HW93].

### M.2.5 Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung

Der Drehimpuls  $L = I \omega$  eines freien Moleküls ist als Erhaltungsgröße zeitlich konstant. Da sich  $I$  mit dem Kernabstand ändert, bedeutet dies, daß während einer Umdrehung  $\omega$  periodisch schwankt und auch die Rotationsenergie zeitlich variiert. Die im vorigen Abschnitt angegebene Gleichung  $E_{\text{rot}} = h c B J(J+1)$  gibt daher nur die mittlere Rotationsenergie an. Nachdem die Gesamtenergie des Moleküls konstant bleiben muß, findet aufgrund der Kopplung zwischen Schwingung und Rotation ein ständiger Energieaustausch statt.

Unter Berücksichtigung der Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung und der Änderung des Trägheitsmomentes durch Zentrifugalkräfte bei schneller Rotation kann man die Termwerte  $T(v, J)$  im realen Molekül nach DUNHAM durch

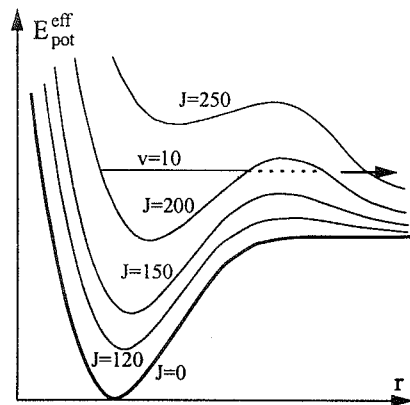
$$T(v, J) = \sum_i \sum_k Y_{ik} (v + 1/2) [J(J+1) - \lambda^2]^k$$

beschreiben.  $Y_{ik}$  ... Dunham-Koeffizienten, die so gewählt werden (Fit-Verfahren), daß alle gemessenen Termwerte durch die o.a. Gleichung beschrieben werden.

Bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung nach der Born-Oppenheimer-Näherung ist als effektives Potential der Ausdruck

$$E_{\text{pot}}^{\text{eff}} = E_{\text{pot}}(r) + \frac{J(J+1) \hbar^2}{2 M r^2}$$

einzusetzen, wobei  $E_{\text{pot}}(r)$  das (bisher und weiterhin verwendete) "rotationslose" Potential ist.



Das effektive Potential liegt höher und bildet eine sogenannte **Rotationsbarriere** aus, sodaß bei großem  $J$  und großem  $v$  eine Prädissoziation aufgrund des Tunneleffekts stattfinden kann (vgl. Abb. M.2 A 14).

Abb. M.2 A 14 Effektives Potential für verschiedene Rotationsquantenzahlen. Für das eingezeichnete Niveau  $v=10$ ,  $J=200$  ist Prädissoziation möglich.

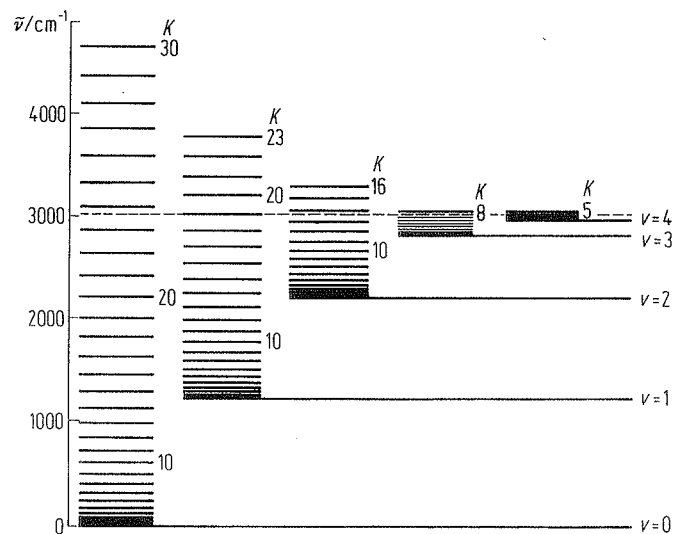
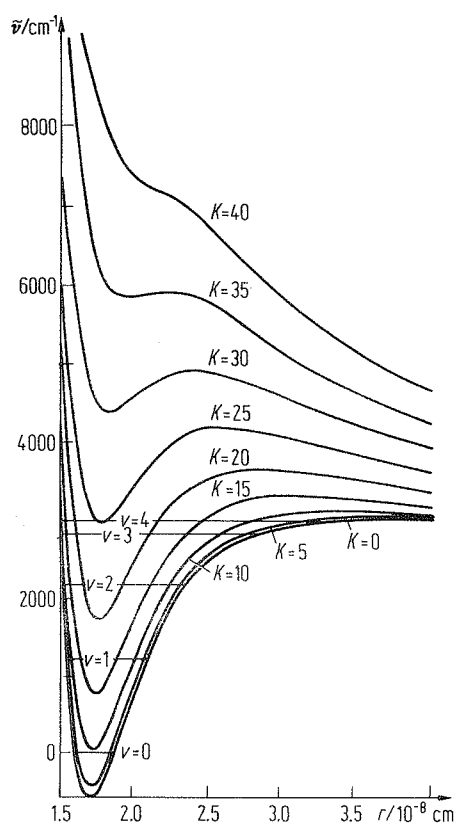


Abb. M.2 A 14 a) Effektive Potentialkurven von HgH im Grundzustand und b) experimentell bestimmte Rotationsniveaus von HgH für verschiedene Schwingungsniveaus des  $^2\Sigma$  - Grundzustandes. Die gestrichelte Linie zeigt die Dissoziationsenergie. Die Rotationsquantenzahl ist hier  $K$  benannt. Aus [BS92].

### ~~M.2.6 Elektronenzustände zweiatomiger Moleküle, Quantenzahlsymbolik~~

In einem Gedankenexperiment denkt man sich die beiden Kerne des zweiatomigen Moleküls im Abstand  $r=0$  vereinigt: bei  $r=0$  müssen die Elektronenzustände des Moleküls mit den des Atoms mit  $Z_1+Z_2$  ("united atom") übereinstimmen. Werden die Kernladungen getrennt, herrscht ein starkes inneratomares elektrisches Feld – die Zustände ähneln denen des "united atom" im starken elektrischen Feld. Bei weiterer Entfernung gelangt man zu den elektronischen Molekülzuständen und schließlich bei  $r=\infty$  zu den Zuständen der getrennten Atome. Die hier beschriebene Sequenz gibt einen Überblick über die zu erwartenden Elektronenzustände in Abhängigkeit von  $r$ .

#### M.2.6.1 Konfigurationsbezeichnung

Im Prinzip werden die Elektronen auch hier mit ihrer Hauptquantenzahl  $n$  und der Bahnquantenzahl  $\ell$ , angegeben in Form eines Symbols (s,p,d, ...) gekennzeichnet. Dazu kommt, daß das elektrische Feld der beiden Kerne insgesamt nicht mehr kugelsymmetrisch ist, sondern eine Symmetrie entlang der Kernverbindungsachse besitzt. Der Drehimpuls muß sich daher relativ zur Kernverbindungsachse orientiert einstellen, was zu einer Richtungsquantisierung führt. Genau wie beim STARK-Effekt der Atome besitzen jedoch Einstellungen mit  $\pm m_\ell$  die gleiche Energie. Die Orientierung des Bahndrehimpulses wird durch Angabe einer Orientierungsquantenzahl  $\lambda$  festgelegt, die  $(\ell+1)$  Werte zwischen

$$0 < \lambda < \ell$$

annehmen kann. Der Bahndrehimpuls  $L_\ell$  präzessiert um die Kernverbindungsachse, nur die Projektion  $L_{\ell,z}$  ist ein zeitlich konstanter Drehimpuls.

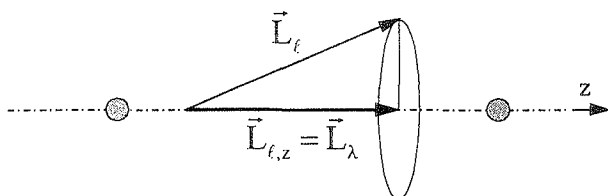


Abb. M.2 A 15 Orientierung des Bahndrehimpulses relativ zur Kernverbindungsachse. Nur der Vektor  $L_{\ell,z}$  bleibt räumlich und zeitlich konstant.

Da bei gegebenem Drehimpuls  $L_\ell$  i.a. mehrere Einstellungen  $L_{\ell,z}$  möglich sind, muß bei Molekülen auch noch die Quantenzahl  $\lambda$  angegeben werden, um den Elektronenzustand eindeutig festzulegen.  $\lambda$  wird ebenfalls als Symbol angegeben, nur verwendet man griechische Kleinbuchstaben  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  für  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ .

Die **Konfigurationsangabe** erfolgt daher als:

Atom	Molekül
<b>nl</b>	<b>nl<math>\lambda</math></b>
z.B. 3p-Elektron ( $n=3, \ell=1$ )	z.B. 3p $\sigma$ -Elektron ( $n=3, \ell=1, \lambda=0$ )

Das Wertetripel  $nl\lambda$  wird für jedes Elektron angegeben.

z.B. Grundzustand von  $H_2$ : 2 Elektronen, jedes besitzt  $n=1, \ell=0, \lambda=0 \Rightarrow$   
 Konfiguration  $(1s\sigma)^2$

Für homonukleare (aus gleichartigen Atomen aufgebaute) zweiatomige Moleküle kann jedes Orbital noch mit gerader (g) oder ungerader Symmetrie (u) der Wellenfunktionen vorkommen. Daher ergibt sich für

z.B. Grundzustand von  $Li_2$ :  $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2$

#### M.2.6.2 Niveaubezeichnung

Zunächst ist noch der Spin des Elektrons zu berücksichtigen. Wie bei den Atomen gilt auch hier, daß die Spinquantenzahl nur den Wert

$$s = 1/2$$

und die Orientierungsquantenzahl die beiden Werte

$$m_s = \pm 1/2$$

annehmen kann.

Für ein einzelnes Elektron (z.B. beim  $H_2^+$ ) wird durch  $\vec{L}_{\ell,z}$  ein magnetisches Feld in Richtung der Kernverbindungsachse hervorgerufen, in dem sich der Spin mit magnetischen Quantenzahlen  $\pm m_s$  einstellt. Der Gesamtdrehimpuls ist durch die Vektoraddition von  $\vec{L}_{\ell,z}$  und  $\vec{L}_{s,z}$  gegeben:

$$\boxed{\vec{L}_{j,z} = \vec{L}_{\ell,z} + \vec{L}_{s,z}}$$

Um nun den Elektronenzustand eines Moleküls mit mehreren Elektronen angeben zu können, muß eine Kopplungsvorschrift für die einzelnen Bahn- und Spindrehimpulse festgelegt werden. In vielen Fällen kommt man den experimentell bestimmten Energien der Elektronenzustände nahe, wenn man eine „Art“ von **LS-Kopplung** annimmt.

**Bahn:** Die Bahndrehimpulse  $\vec{L}_{\lambda,i}$  sind untereinander nicht gekoppelt, sondern werden getrennt in Richtung z (Kernverbindungsachse) quantisiert (ähnlich dem vollständigen Paschen-Back-Effekt, s. 9.4.3.2.).

Summiert werden erst die **projizierten Bahndrehimpulsvektoren**: Die Orientierungsquantenzahlen  $\lambda$  der Bahn summieren sich zur Quantenzahl  $\Lambda$ :

$$\vec{L}_{\Lambda} = \sum_i \vec{L}_{\lambda,i}$$

wobei der Wertevorrat für  $\Lambda$  wie folgt zu finden ist:

$$\min |\pm \lambda_1 \pm \lambda_2 \dots \pm \lambda_i| \leq \Lambda \leq \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_i$$

und  $\Lambda$  sich von einem zum nächsten Wert um jeweils 1 ändern muß (min  $|\pm \lambda_1 \pm \lambda_2 \dots \pm \lambda_i|$  bedeutet dabei die kleinstmögliche Zahl, die aus Kombination von positiven oder negativen Zahlen  $\lambda_i$  gebildet werden kann; z.B.  $\lambda_1=1, \lambda_2=1, \lambda_3=2, \lambda_4=3 \Rightarrow (\min |\pm \lambda_1 \pm \lambda_2 \dots \pm \lambda_i| = 1)$ ).

$$|\vec{L}_{\Lambda}| = \Lambda \cdot \hbar$$

**Achtung:** hier hat jeder Drehimpuls  $\vec{L}_{\lambda,i}$  den Betrag  $\lambda \hbar$ , da es sich um z-Komponenten handelt; somit ist auch  $\vec{L}_{\Lambda}$  ein in Richtung z orientierter Vektor.

**Spins:** Sie summieren sich zu einem **Gesamtspin S** wie bei den Atomen, erst dieser stellt sich gequantelt zu z ein.

$$\vec{L}_S = \sum_i \vec{L}_{s_i}$$

$$\min \left| \sum_i \pm s_i \right| \leq S \leq |s_1 + s_2 + \dots + s_i| \quad \text{Änderung um 1}$$

$$|\vec{L}_S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$

Die Orientierungszahl  $\Sigma$  des Gesamtspins ergibt sich dann zu:

$$|\vec{L}_{\Sigma}| = |\vec{L}_{S,z}| = \Sigma \cdot \hbar$$

mit dem Wertevorrat für die Quantenzahl  $\Sigma$

$$-S \leq \Sigma \leq S \quad \text{Änderung um 1}$$

Die Anzahl der Einstellungen von  $\vec{L}_S$  relativ zu z (zur Kernverbindungsachse) bezeichnet man wie bei den Atomen als Multiplizität r:

$$r = 2S + 1$$



## Auswahlregeln für optische Übergänge:

Interkombinationsverbot, gilt streng nur für leichte Moleküle

**Angeregte elektronische Zustände:** wie bei den Atomen wird meist nur ein äußeres Elektron angeregt („Leuchtelektron“), alle anderen Elektronen („Elektronenrumpf“) bleiben im Grundzustand.

### M.2.7 Kopplungsarten

Neben der Kopplung der elektronischen Drehimpulse untereinander ist auch noch die Kopplung derselben mit dem mechanischen Drehimpuls des Moleküls zu betrachten. Eine Systematik der möglichen Kopplungsfälle wurde von F.HUND aufgestellt, nach dem auch die verschiedenen Kopplungsfälle benannt sind. So wird - im sogenannten HUNDSchen Kopplungsfall (a) - der oben ermittelte elektronische Gesamtdrehimpuls  $\Omega$  mit dem mechanischen Drehimpuls zum Gesamtdrehimpuls koppeln.  $\Omega$  liegt in Richtung der Kernverbindungsachse; steht senkrecht darauf (vgl. M.2.2). Der resultierende Gesamtdrehimpuls steht daher schräg zur Kernverbindungsachse.

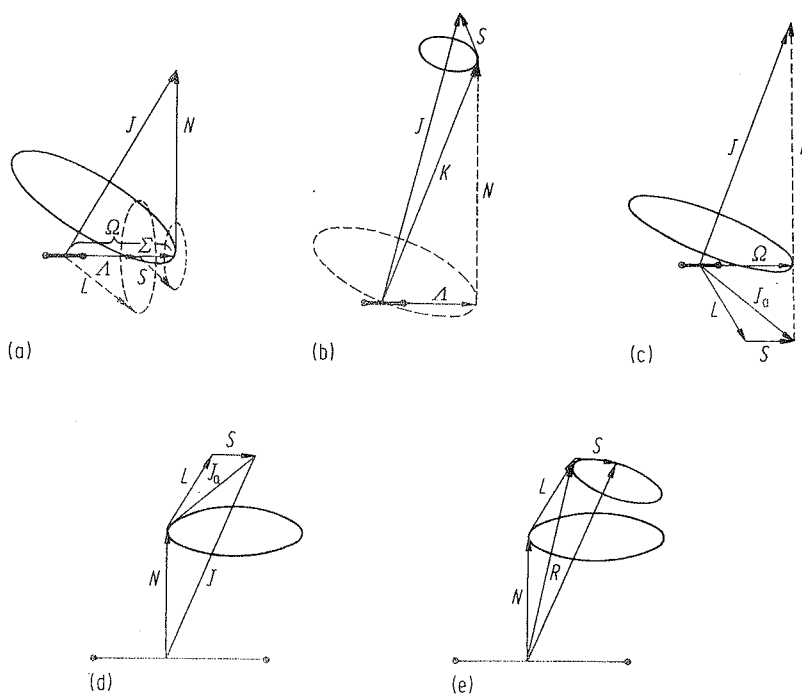


Abb. M.2 A 16 Vektordiagramme für die Kopplungsschemata der HUNDSchen Fälle (a) bis (e). Intermediäre Drehimpulse sind mit  $K$ ,  $J_a$  und  $R$  benannt.

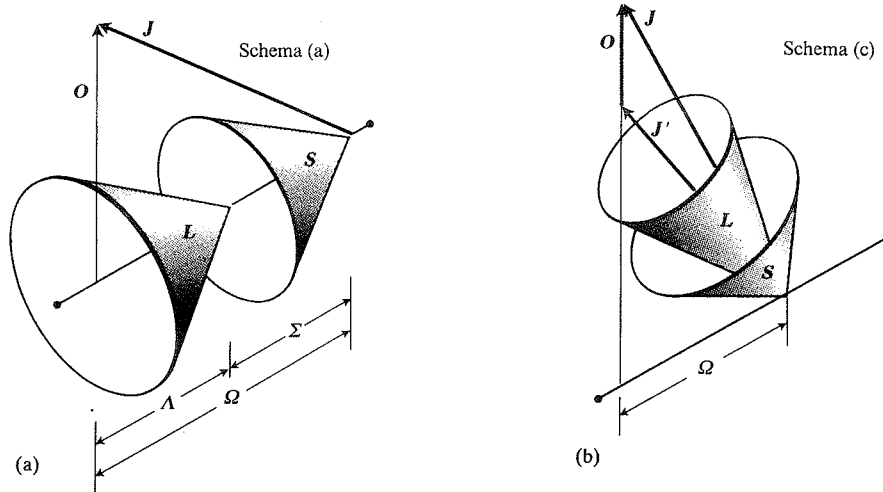


Abb. M.2 A 17 Zur weiteren Illustration der Kopplungsfälle: a) Das HUNDSche Kopplungsschema (a): Der Bahndrehimpuls ist nur um die Kernverbindungsachse wohldefiniert; der Gesamtspin koppelt mit dieser Komponente zu einer Resultierenden, deren Projektion durch die Quantenzahl  $\Omega$  gekennzeichnet wird. b) Das HUNDSche Kopplungsschema (c): Die Spin-Bahn-Kopplung ist so stark, daß die Spin- und Bahndrehimpulse jedes einzelnen Elektrons miteinander koppeln, bevor ihre Resultierend mit der Kernverbindungsachse koppelt. Im Gegensatz zu  $L$  und  $S$  ist  $\Omega$  hier immer noch eine sinnvolle Quantenzahl. Aus [At93].

### M.2.8 Gleichzeitiger Elektronen- und Schwingungsquantensprung

Hier werden Fälle betrachtet, bei denen sich Elektronen- und Schwingungsübergang gleichzeitig ändern: Das Molekül springt von einem angeregten elektronischen Zustand, Schwingungsquantenzahl  $v'$ , in einen tiefer liegenden Elektronenzustand mit Schwingungsquantenzahl  $v''$  (in der Praxis erfolgen bei derartigen Übergängen auch Änderungen der Rotationsquantenzahl, siehe M.2.3.7).

Hier interessieren uns die **Auswahlregeln** für die Änderung der Schwingungsquantenzahl: aus den Spektren lernt man, daß keine starren numerischen Regeln angegeben werden können. Statt dessen sind Voraussagen über wahrscheinliche Übergänge mit Hilfe des **FRANCK-CONDON-Prinzips** möglich.

Dieses besagt:

Die Änderung der Elektronenanordnung in einem Molekül erfolgt vorzugsweise „so rasch“, daß sich dabei Lage und Geschwindigkeit der schweren Kerne nicht ändert.

Diese Aussage ist möglich, weil die Elektronen um mehr als 3 Größenordnungen weniger Masse besitzen als die schweren Kerne und daher diese aufgrund ihrer **Trägheit** ihren Abstand und ihre Geschwindigkeit nicht so schnell ändern können wie die Elektronen. Die

Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen erfolgen praktisch bei konstantem Kernabstand (senkrechte Übergänge ( $r = \text{const.}$ ) im Termschema).

Quantenmechanisch findet man das des **FRANCK-CONDON-Prinzip** formuliert als sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung, die besagt, daß sich die Gesamtwellenfunktion des Moleküls als Produktansatz schreiben läßt:

$$\Psi = \Psi_{\text{elektronisch}} \cdot \Psi_{\text{Schwingung}} \cdot \Psi_{\text{Rotation}}$$

Übergänge erfolgen vorzugsweise bei Kernabständen, bei denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im oberen und unteren Schwingungs-Niveau gleichzeitig große Werte besitzen.

Die Übergangswahrscheinlichkeit läßt sich quantenmechanisch als Franck-Condon-Faktor

$$FC(v', v'') = \left| \int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right|^2$$

angeben ( $\psi_{v'}$ ,  $\psi_{v''}$  sind die Schwingungswellenfunktionen für die Zustände  $v'$ ,  $v''$ ).

Klassisch ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Umkehrpunkten ( $r_{\text{max}}$  und  $r_{\text{min}}$ ) einer Schwingung am größten; daher erfolgen die Übergänge für  $v > 0$  vom Rand der Potentialkurve zum Rand der anderen Potentialkurve. Schwingungen mit Quantenzahl  $v=0$  besitzen die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $r_0$ . Beispiele für wahrscheinliche Übergänge sind in Abb. M2 A8 gegeben.

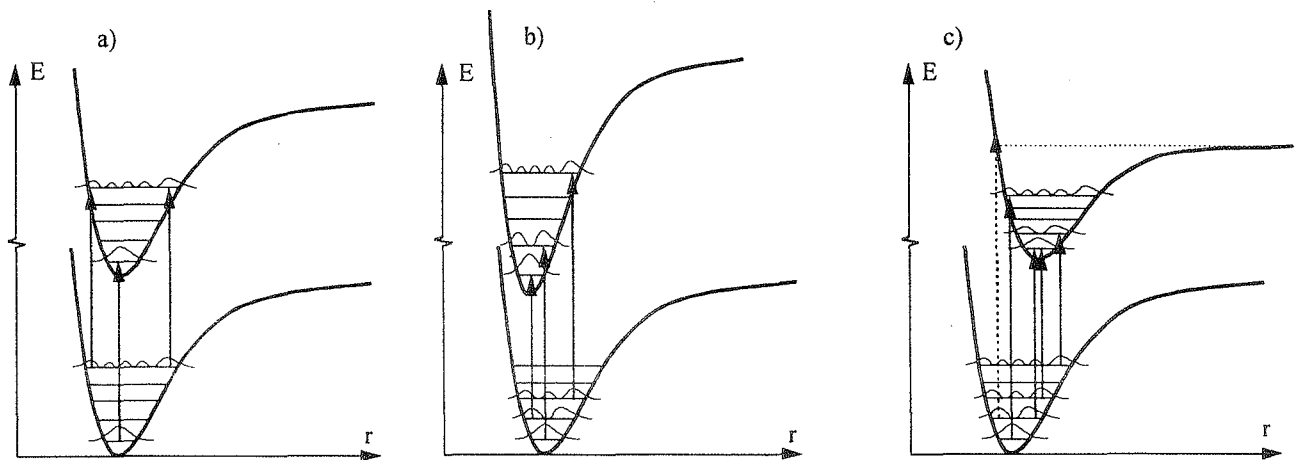
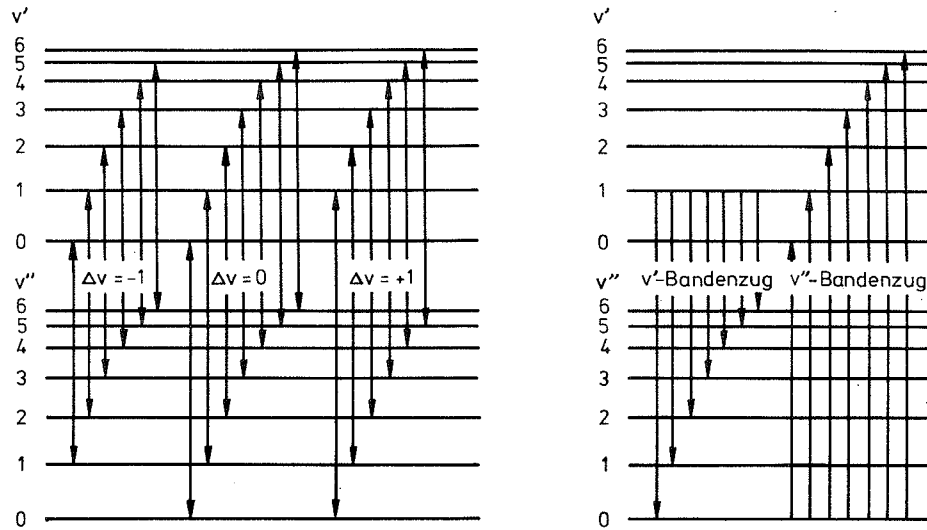
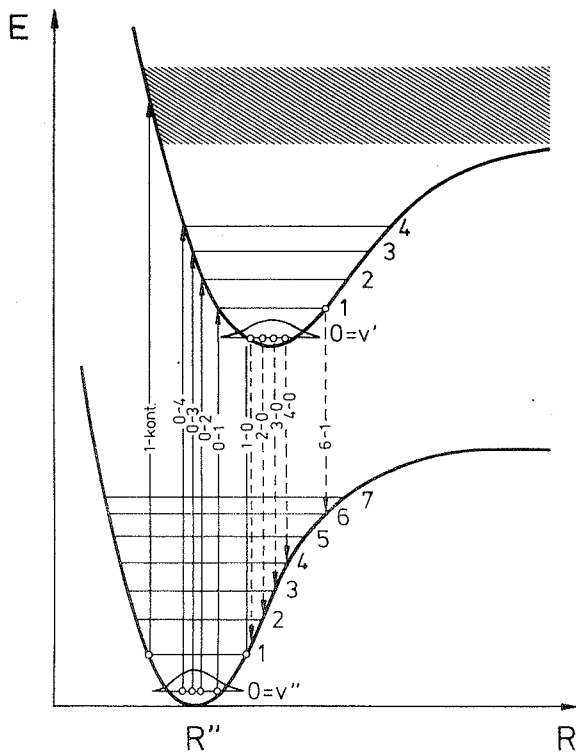


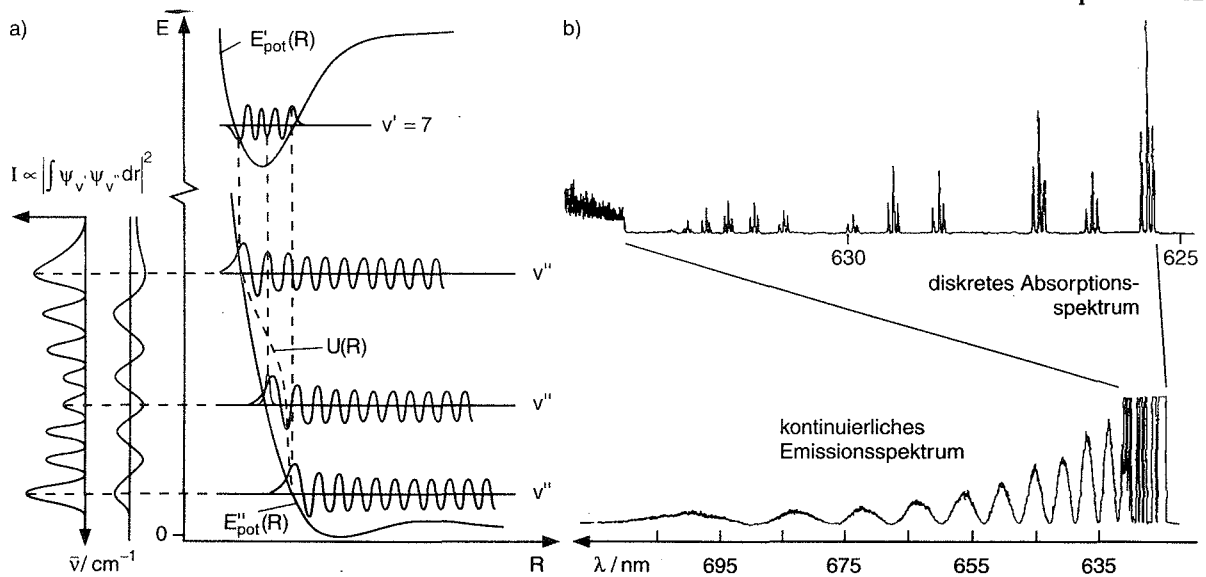
Abb. M.2 A 18 Erlaubte Übergänge nach dem Franck-Condon-Prinzip. a) bei etwa gleicher Form und gleichem  $r_0$  beider Potentialkurven werden Übergänge mit  $\Delta v=0$  bevorzugt. b), c) Die Gleichgewichtsabstände sind gegeneinander verschoben. Der in c) strichliert eingezeichnete Übergang würde zu einem Niveau oberhalb der Dissoziationsenergie führen und daher Dissoziation bewirken.



**Abb. M.2 A 19** Die intensivsten Schwingungsbanden in einem „Gruppenspektrum“, links (Kernabstände in beiden elektronischen Zuständen annähernd gleich) und in einem „Reihenspektrum“, rechts, bei großer Annäherung des Kernabstandes, vergleiche auch Abb.14.4 und 14.5. Aus [HW93].



**Abb. M.2 A 20** Absorption und Fluoreszenz (gestrichelt) nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip. Wenn die Potentialkurven von Grund- und Anregungszustand gegeneinander verschoben sind, dann liegen die Absorptionsübergänge bei größeren Quantenenergien als die Emissionsübergänge. Dabei ist berücksichtigt, daß die Emission nach Relaxation im Anregungszustand aus dem tiefsten Schwingungsniveau heraus erfolgt. Aus [HW93].



**Abb. M.2 A 21** a) Termdiagramm mit Schwingungswellenfunktionen des Triplett-Überganges  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$  im NaK-Molekül. Das angeregte Molekül zerfällt aus  $v'=7$  zu nicht gebundenen Zuständen  $v''$  des Grundzustandpotentials, daher wird ein Emissionskontinuum emittiert. Eingetragen ist auch die Differenzpotentialkurve  $U(R) = E''_{\text{pot}}(R) - E'_{\text{pot}}(R) + E'(v')$ . Die Wahrscheinlichkeit, daß der Übergang bei einem bestimmten  $r$  stattfindet, ist durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in  $v'=7$  gegeben. Daher wird das Kontinuum nicht bei jeder möglichen Wellenzahl gleich intensiv, sondern die Intensität spiegelt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in  $v'=7$  wieder. b) Gemessenes Spektrum. Aus [De96].

### M.2.9 Elektronensprungbanden mit Schwingungs- und Rotationsstruktur

Im vorigen Abschnitt wurden bereits die Regeln angegeben, nach denen die Auswahl der Schwingungsniveaus erfolgt. Jetzt wird zusätzlich die Rotation des Moleküls berücksichtigt.

Zu jeder Änderung der Elektronenkonfiguration gehört ein **Bandensystem**, jede einzelne Bande des Systems ist durch eine bestimmte Änderung des Schwingungszustandes ( $v'_{\text{Konf.}(2)} \rightarrow v''_{\text{Konf.}(1)}$ ) gegeben. Für die einzelnen **Zweige** der Bande (= Folgen von Einzellinien) sind die Übergänge zwischen den Rotationsniveaus mit verschiedenem  $\Delta J$  verantwortlich.

Durch den Elektronensprung erfolgt bei den Übergängen eine Änderung des Dipolmomentes – daher können jetzt auch bei symmetrischen (2-atomigen) Molekülen Rotationsbanden beobachtet werden.

Auswahlregel für die Änderung der Rotationsquantenzahl  $J$ : wie vorhin gilt

$\Delta J = \pm 1$	<b>R- und P-Zweig</b> der Bande,	zusätzlich wird noch
$\Delta J = 0$	der <b>Q-Zweig</b> der Bande	erlaubt.

Für die Wellenzahlen der Rotationslinien einer Bande erhält man:

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{0(v',v'')} - B_{v'} J'(J'+1) + B_{v''} J''(J''+1)$$

mit  $\bar{\nu}_{0(v',v'')}$  ... Energiedifferenz zwischen Schwingungsniveau  $v'$  der angeregten Elektronenkonfiguration (2) und dem Schwingungsniveau  $v''$  der unteren Elektronenkonfiguration (1),  $B_{v'}$ ,  $B_{v''}$  ... Rotationskonstanten für die Schwingungszustände  $v'$  bzw.  $v''$ .

Man kann die obige Gleichung unter Berücksichtigung der Übergangsregeln für die verschiedenen Zweige

$$\text{P-Zweig: } \Delta J = J' - J'' = -1 \quad \Rightarrow \quad J' = J'' - 1$$

$$\text{Q-Zweig: } \Delta J = J' - J'' = 0 \quad \Rightarrow \quad J'' = J'$$

$$\text{R-Zweig: } \Delta J = J' - J'' = +1 \quad \Rightarrow \quad J' = J'' + 1$$

umformen und erhält dann Formeln, die nur noch die Rotationsquantenzahl  $J'$  des unteren Niveaus enthalten. Für die Wellenzahlen ergeben sich in **quadratische Abhängigkeiten von  $J'$** . Die Krümmungsrichtungen der Parabelzweige hängen vom Vorzeichen der Differenz der Rotationskonstanten,  $(B_{v'} - B_{v''})$ , ab. Jedem ganzzahligen Wert von  $J'$  entspricht eine Spektrallinie der Bande. Den Graphen  $J(\bar{\nu})$  nennt man **FORTRAT-Diagramm**.

Für die Intensität der Bandenlinien ist wiederum die relative Besetzung (Produkt aus dem statistischen Gewicht  $(2J+1)$  und dem Boltzmannfaktor  $\exp(-hcBJ(J+1)/kT)$ ) verantwortlich.

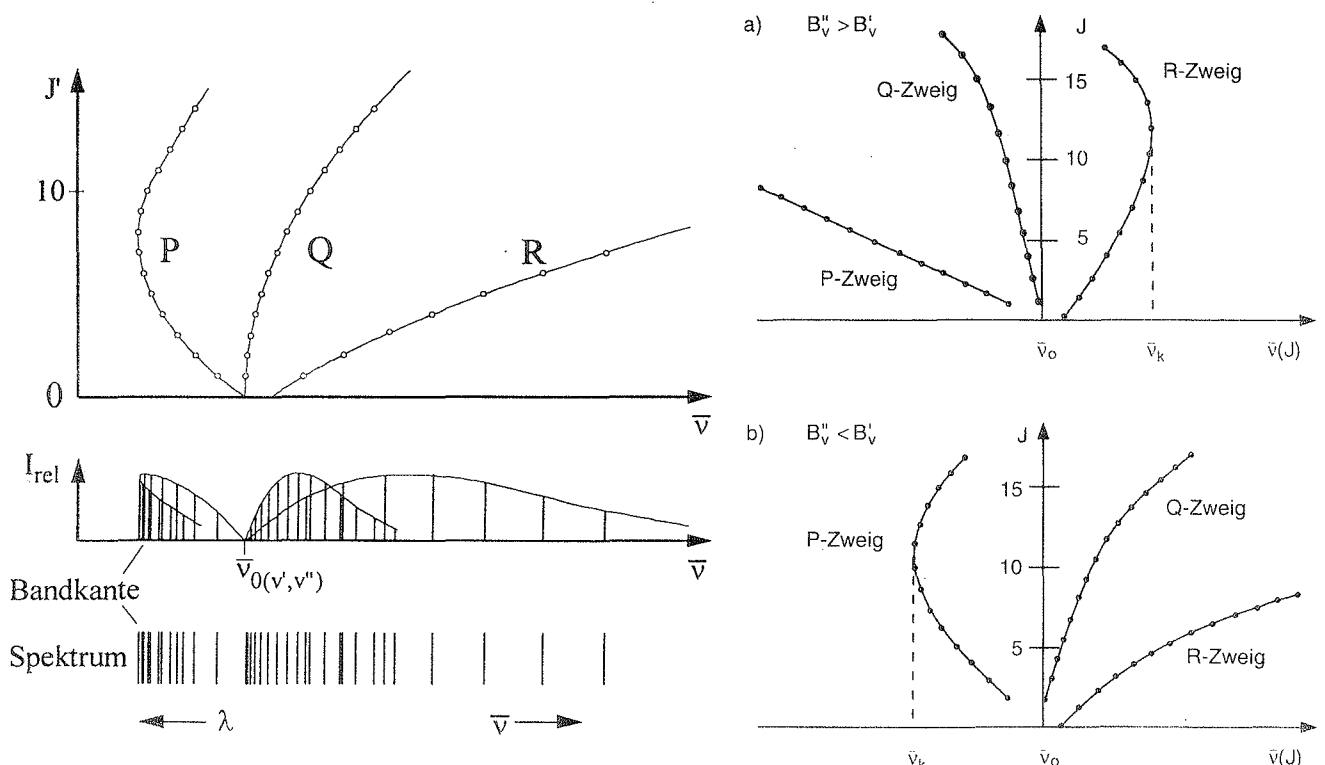


Abb. M.2 A 22 a) FORTRAT-Diagramm, relative Intensitäten und Spektrum einer Bande. b) FORTRAT-Diagramme für verschiedene Vorzeichen von  $(B'' - B')$ . Aus [De96].

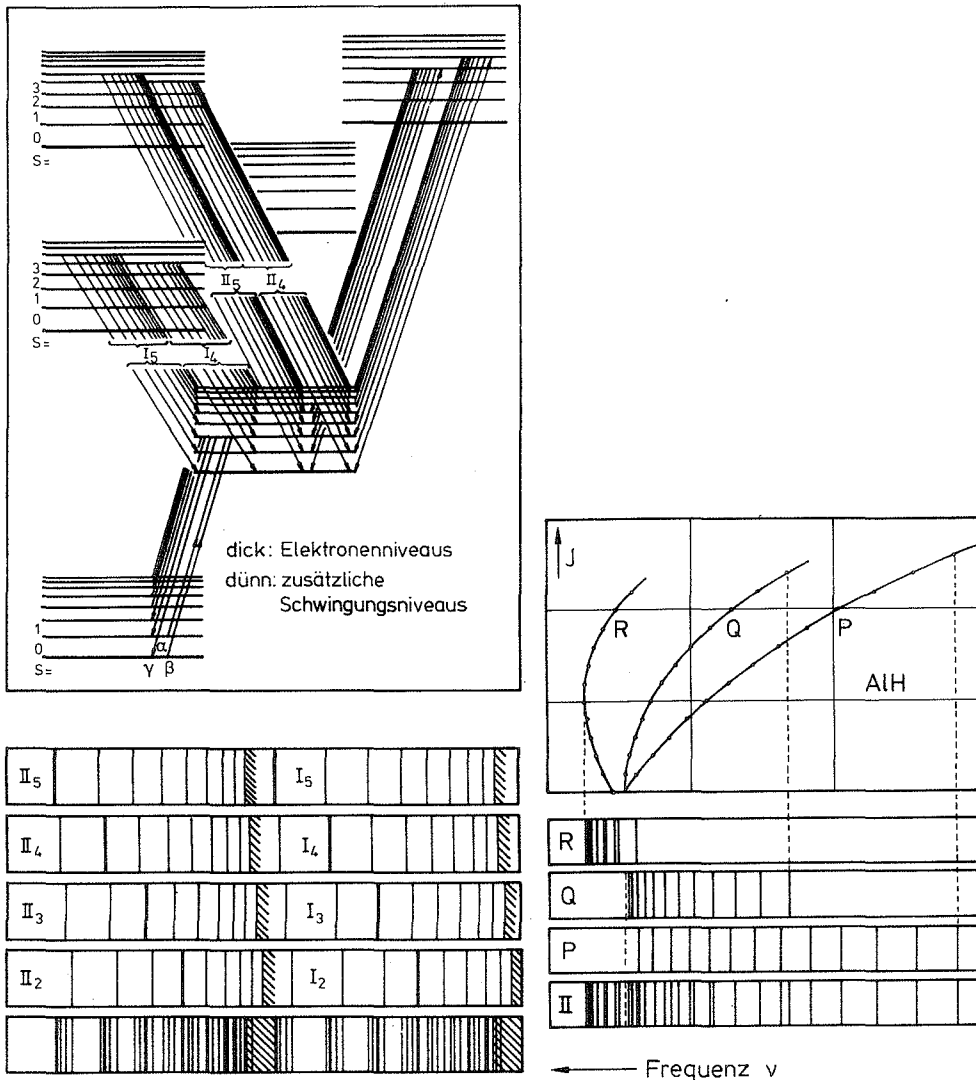
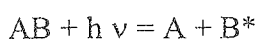


Abb. M.2 A 23 . Zur Erläuterung des Linienreichtums in Bandenspektren. Jeder Übergangspfeil im linken Teilbild bedeutet nicht eine Spektrallinie, sondern die Kanten- oder die Nulllinie einer ganzen Bande, siehe dazu das rechte Teilbild. Im unteren Teilbild sind schematisch einige Bandensysteme aus dem Termschema aufgetragen, wobei jede Linie eine ganze Bande bedeutet. Das beobachtete Spektrum ist eine Überlagerung von Bandensystemen. Man faßt sie auch zu Bandensystemserien zusammen. Nach R.W. Pohl. Die Schwingungsquantenzahlen sind hier mit  $s$  bezeichnet, die Symbole für die Teilspektren sind historisch. Das rechte Teilbild zeigt eine nach langen Wellenlängen abgeschattierte Bande des Moleküls AlH mit der Kantenlinie  $\lambda = 435\text{nm}$  mit aufgelöster Rotationsstruktur. Das beobachtete Spektrum (II) ist eine Überlagerung von drei Zweigen (P,Q,R). Diese sind im rechten Teilbild in Form eines Fortrat-Diagramms aufgetragen. Aus [HW93].

### M.2.10 Optische Dissoziation von Molekülen

Die Tiefe des Grundzustands-Potentials bestimmt diejenige Energie, die nötig ist, um das Molekül zu dissoziieren. Diese Energie kann leicht durch Stöße (z.B. in einem heißen Gas oder mit einer heißen Wand) zugeführt werden.

**Photodissoziation** ist jedoch nur dann möglich, wenn ein elektronischer Übergang angeregt wird:



Anschließend an die kurzwelligste Bandenlinie erscheint ein Absorptionskontinuum. Übergänge in dieses führen zur Dissoziation.

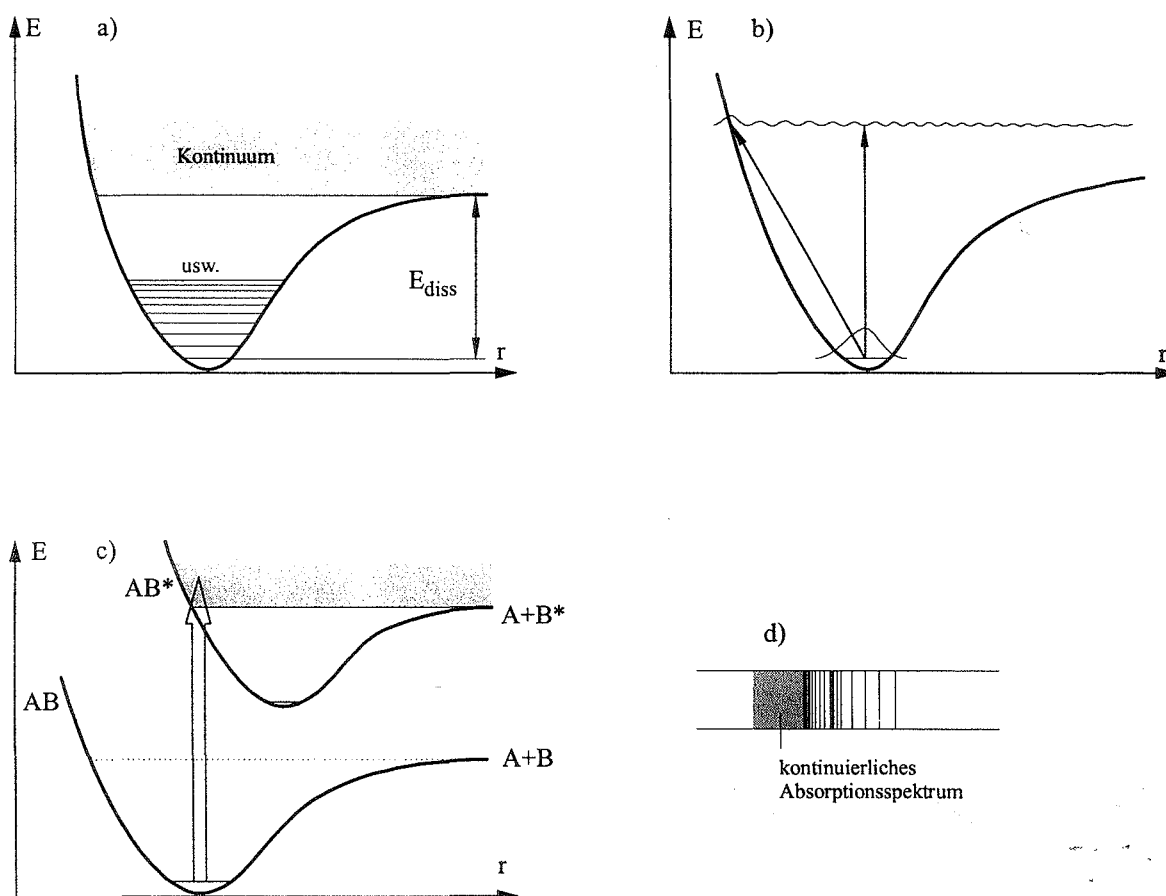


Abb. M.2 A 24 Zur optischen Dissoziation.

- An die endlich vielen Schwingungszustände in einem Potentialtopf schließen sich Zustände mit beliebiger Energie (Kerne nicht mehr aneinander gebunden) an.
- Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips ist optische Dissoziation innerhalb eines Potentialtopfes unmöglich. Beim schräg eingezeichneten Pfeil würde sich plötzlich der Kernabstand, beim senkrecht eingezeichneten die Kerngeschwindigkeit plötzlich ändern.
- Optische Dissoziation ist möglich bei gleichzeitiger elektronischer Anregung, wenn der Übergang nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip erlaubt ist.
- Zu c) gehöriges Absorptionsspektrum. Übergänge zum Kontinuum führen zur Dissoziation.

**Prädissoziation:** kann auftreten, wenn ein angeregtes elektronisches Niveau eine niedrigere Asymptote besitzt als das Grundzustandspotential (Überschneidung der Potentialkurven). Hoch angeregte Schwingungsniveaus von  $AB$  (Potentialkurve 1) besitzen dann größere Energie als die Dissoziationsenergie von  $AB^*$  (Potentialkurve 2); das Molekül kann dann mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit einen Teil der Schwingungsenergie in Anregungsenergie konvertieren und dissoziiert anschließend.

Analogie: Autoionisation bei Atomen, wenn Terme eines doppelt angeregten Atoms über der Ionisationsgrenze des einfach angeregten Atoms liegen. Solche Niveaus haben sehr kurze Lebensdauer – daher große Breite der Spektrallinien entsprechend  $\Delta E \cdot \Delta \tau = \hbar$ .



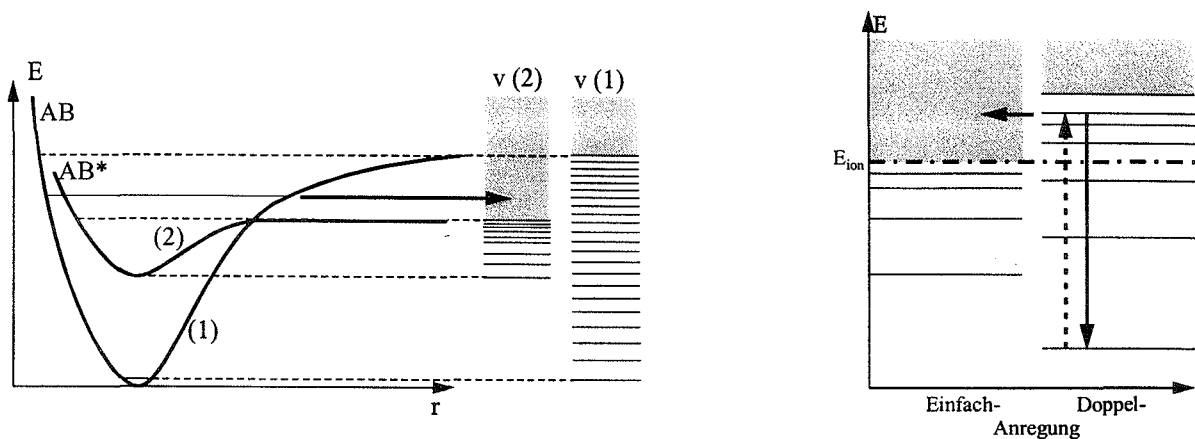


Abb. M.2 A 25 a) Prädissoziation im Vergleich mit b) der Präionisation von doppelt angeregten Atomen. Die beiden Zerfallsmöglichkeiten für das angeregte Niveau (Strahlung und Präionisation) stehen in Konkurrenz.

### M.2.11 Beispiel für die Bestimmung von Molekülkonstanten aus dem Spektrum: Dissoziationsenergie von $J_2$

Beobachtet wird das Spektrum des Jod-Moleküls  $J_2$  in Absorption (experimentelle Anordnung: kontinuierliche Lichtquelle – Absorptionsrohr – Spektrograph). Auf Grund der geringen Dispersion des verwendeten Spektrographen erscheinen die einzelnen Banden kontinuierlich; die Rotationslinien sind nicht aufgelöst. An den Bandkanten ändert sich plötzlich der Absorptionsquerschnitt des Moleküls und damit die transmittierte Intensität. Gemessen werden die Wellenlängen  $\lambda_i$  der Bandkanten.

Für die Wellenzahlen von Schwingungsübergängen gilt unter Anwendung des Ergebnisses für die Schwingungsenergien im anharmonischen MORSE-Potential :

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{00} + [a'(v'+1/2) - b'(v'+1/2)^2] - [a''(v''+1/2) - b''(v''+1/2)^2]$$

wobei die Vorfaktoren mit a und b abgekürzt wurden und ' bzw. '' wieder oberes und unteres Schwingungsniveau kennzeichnen.  $\bar{\nu}_{00}$  gibt den Nullpunkt des Bandensystems an (die Wellenzahldifferenz zwischen angeregtem elektronischem Niveau,  $v'=0$ , und Grundzustand,  $v''=0$ ).

Diese Gleichung ist näherungsweise auch für die Lage der Bandkanten gültig.

Da Absorptionsspektroskopie bei Raumtemperatur betrieben wird, sind alle absorbierenden Moleküle im Schwingungs-Grundzustand  $v''=0$ . Daher vereinfacht sich die obige Gleichung zu

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}'_{00} + [a'(v'+1/2) - b'(v'+1/2)^2]$$

wobei verbleibende Anteile aus dem 2. Term zu  $\bar{\nu}_{00}$  addiert wurden. Die Wellenzahlen  $\bar{\nu}$  bilden eine monotone Folge.

Man vereinfacht weiter zu

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{00}^* + a^* v' - b^* v'^2 \quad \text{mit } \bar{\nu}_{00}^* = \bar{\nu}'_{00} + a'/2 - b'/4 \text{ und } a^* = a' - b'.$$

Da die Schwingungsquantenzahlen der beobachteten Bandkanten unbekannt sind, setzt man an:

$$v' = N + i \quad i \text{ Laufzahl}$$

Damit ergibt sich

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + a i - b i^2 \quad \text{mit } a = a^* - 2b^* N, \quad b = b^*, \quad \bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_{00}^* + a^* N - b^* N^2$$

$\bar{\nu}_0$  ist die Wellenzahl der Bande mit  $i = 0$ .

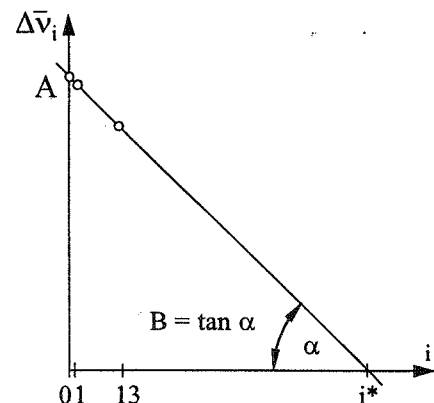
Für die Differenz zwischen zwei benachbarten Schwingungsniveaus erhält man den Ausdruck

$$\Delta \bar{\nu}_i = \bar{\nu}_{i+1} - \bar{\nu}_i = A - B \cdot i \quad \text{mit } A = a - b, \quad B = 2 \cdot b$$

Im nächsten Schritt numeriert man die beobachtbaren Bandenköpfe, beginnend mit Null, und berechnet aus der (mit Hilfe einer Dispersionskurve aufgrund eines Eisenspektrums) gemessenen Wellenlänge die Wellenzahlen  $\bar{\nu}_i$  und die Wellenzahldifferenzen  $\Delta \bar{\nu}_i$ .

Beispiel für eine Meßreihe:

$i$	$\bar{\nu}_i$	$\Delta \bar{\nu}_i$
0	17 802.2	92.1
1	17 894.3	89.3
2	17 983.6	...
...	...	...
...	...	...
13	18 836.3	63.5
14	18 899.8	



$\Delta \bar{\nu}_i$  über  $i$  aufgetragen liefert eine Gerade. Daraus können die Größen  $A$  und  $B$  sowie der Schnittpunkt der Geraden mit der  $x$ -Achse,  $i^*$ , ermittelt werden. Für die o.a. Zahlenwerte ergibt sich (Ausgleichsrechnung)

$$a = 92.8 \text{ cm}^{-1} \quad b = 1.03 \text{ cm}^{-1} \quad i^* = 43.6$$

Die zu  $i^*$  gehörende Wellenzahl ergibt sich zu  $\bar{\nu}_{\text{Scheitel}} = \bar{\nu}_{i=i^*} = 19894 \text{ cm}^{-1}$ , woraus man mit  $E [\text{eV}] = h c \bar{\nu} / e$  die Energie  $E_{\text{Scheitel}} = 2.47 \text{ eV}$  erhält.

Abb. M.2 A 26 Zur Bestimmung der Konstanten  $A$  und  $B$  aus den Differenzen der Wellenzahlen

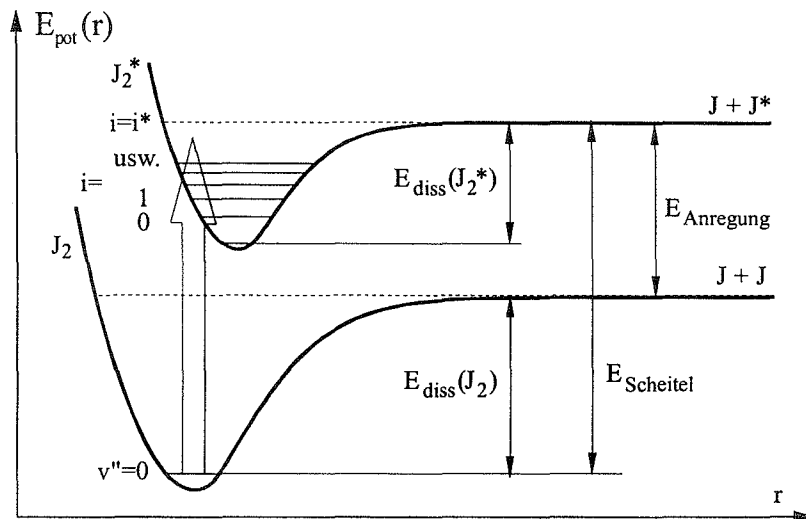
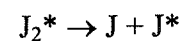


Abb. M.2 A 27 Optische Bestimmung der Dissoziationsenergie

Diese Energie beinhaltet den Abstand der beiden elektronischen Niveaus  $\bar{\nu}_{00}$  und die Dissoziationsenergie des oberen Potentialtopfes.

Um daraus die Dissoziationsenergie des Grundzustandsmoleküls zu bestimmen, muß man beachten, daß der angeregte Zustand in



mit  $E(J^*) = 0.97 \text{ eV}$

dissoziiert.

Das Grundzustandsmolekül dissoziiert in zwei Jodatome im Grundzustand:  $J_2 \rightarrow J + J$ .

Daher erhält man die Dissoziationsenergie des Grundzustandes als  $E_{\text{Scheitel}} - E(J^*)$  zu

$$\underline{\underline{E_{\text{diss}} = E_{\text{Scheitel}} - E_{\text{Anregung}} = 2.47 - 0.97 = 1.5 \text{ eV}}}$$

was mit kalorimetrisch ermittelten Werten übereinstimmt.

### M.2.12 Ionisation von Molekülen:

Ob nach Abtrennen eines Elektrons noch ein stabiler Zustand herrscht, ist von der Lage der Potentialkurven abhängig. Ein stabiles Molekülion existiert, wenn die Potentialkurve für  $AB^+$  ein ausgeprägtes Minimum aufweist.