

Die Schwingungsstruktur des Bandenspektrums von HgCl₂

Autor(en): **Wehrli, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **13 (1940)**

Heft III

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111055>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Schwingungsstruktur des Bandenspektrums von HgCl_2

von M. Wehrli.

(11. IV. 40.)

Inhalt. Die von H. SPONER und E. TELLER angegebene neue Interpretation eines Teiles früherer Experimente mit HgCl_2 wird an erweitertem und verbessertem Versuchsmaterial bestätigt. Danach ist die Auswahlregel, die verlangt, dass sich bei einem Elektronensprung die Quantenzahlen nicht totalsymmetrischer Schwingungen nur um gerade Zahlen ändern, im Bandensystem von HgCl_2 stets erfüllt. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrung werden die Grundfrequenzen der drei Normalschwingungen im Grundzustande und im angeregten Zustande des Moleküls, sowie die Elektronentermdifferenz berechnet (siehe die Zusammenstellung in § 4).

§ 1. Das langwelligste Elektronenbandensystem des Sublimatmoleküls HgCl_2 liegt im Schumanngebiete zwischen 1650 und 1750 ÅE. Wie in einer ausführlichen Untersuchung¹⁾ gezeigt werden konnte, entspricht dieses System einem erlaubten Elektronenübergang, bei dem auch der angeregte Zustand des Moleküls linear symmetrische Struktur aufweist. Die von G. HERZBERG und E. TELLER²⁾ angegebene Auswahlregel, welche verlangt, dass die Quantenzahlen nicht totalsymmetrischer Schwingungen nur um gerade Zahlen springen, wurde bei der Deformationsschwingung von HgCl_2 experimentell bestätigt. Zur Deutung einiger wenig intensiver Banden musste jedoch eine schwache Durchbrechung der Auswahlregel angenommen werden. H. SPONER und E. TELLER³⁾ schlagen für diese Banden eine neue Interpretation vor, bei der jede Durchbrechung der Auswahlregel vermieden wird. Diese Interpretation soll auf erweitertes Versuchsmaterial angewendet werden.

§ 2. Die Aufnahme der Absorptionsspektren geschah nach der in Arbeit I beschriebenen Methodik. An Stelle der Wasserstofflampe von BAY und STEINER trat eine stärkere Lampe, die mit Gleichstrom aus einer Hochspannungsmaschine betrieben wurde. Durch Verwendung von Gleichstrom gewinnt man zwei Vorteile. Wegen des kleinen Anodenfalles kann man die Anode

¹⁾ M. WEHRLI, *Helv. Phys. Acta* **11**, 340, 1938, Arbeit I.

²⁾ G. HERZBERG und E. TELLER, *Ztschr. physikal. Chemie B* **21**, 410, 1933.

³⁾ H. SPONER und E. TELLER, *J. Chem. Physics* **7**, 382, 1939.

klein konstruieren und deshalb mit dem Fenster nahe an die Kapillare des Entladungsrohres herangehen. Die Kathode befindet sich auf der andern Seite der Kapillare, d. h. in grosser Entfernung vom Flussspatfenster, weshalb ein Fensterbelag infolge Kathodenzerstäubung vollkommen vermieden wird. Gleichzeitig kann die Kathode beliebig gross gemacht werden, was Betriebsströme von 1,2 Amp. ermöglicht. Am Vakuumgitter-Spektrographen wurde der Spalt neu geschliffen.

Die experimentellen Ergebnisse, gewonnen aus 19 Aufnahmen, sind in Kolonne 2 und 4 der Tabelle 1 zusammengestellt. Die noch nicht publizierten Kanten haben die Wellenlängen 1741,4 (Nr. 1), 1738,8 (Nr. 2), 1736,8 (3), 1735,4 (4), 1733,5 (5), 1701,8 (20) und 1661,9 Å.E. (29). Die eingeklammerten Zahlen entsprechen den Nummern in Tab. 1. Die Wellenzahlen haben eine Genauigkeit von etwa $\pm 7 \text{ cm}^{-1}$.

§ 3. *Auswertung.* Entsprechend den 3 Normalschwingungen des Moleküles HgCl_2 müssen sich die Kanten in die Formel einordnen lassen:

$$\begin{aligned} \nu = & \nu_e + \omega_s' (v_s' + \tfrac{1}{2}) - \omega_s x_s' (v_s' + \tfrac{1}{2})^2 - \omega_s'' (v_s'' + \tfrac{1}{2}) + \omega_s x_s'' (v_s'' + \tfrac{1}{2})^2 \\ & + \omega_\delta' (v_\delta' + \tfrac{1}{2}) - \omega_\delta'' (v_\delta'' + \tfrac{1}{2}) \\ & + \omega_{as}' (v_{as}' + \tfrac{1}{2}) - \omega_{as}'' (v_{as}'' + \tfrac{1}{2}) \end{aligned} \quad (1)$$

Es bedeuten: ν beob. Wellenzahl, ν_e Elektronentermdifferenz, ω_s' , $\omega_s x_s'$, v_s' ; ω_s'' , $\omega_s x_s''$, v_s'' Grundfrequenzen, Anharmonizitäten und Quantenzahlen der symmetrischen Valenzschwingung ($\circ \rightarrow \circ \leftarrow \circ$) im angeregten bzw. unangeregten Zustande; ω_δ' , v_δ' ; ω_δ'' , v_δ'' das entsprechende für die Deformationsschwingung¹⁾

($\begin{smallmatrix} \circ & \uparrow & \circ \\ \downarrow & & \downarrow \end{smallmatrix}$), ω_{as}' , v_{as}' ; ω_{as}'' , v_{as}'' das entsprechende für die antisymmetrische Valenzschwingung ($\circ \rightarrow \leftarrow \circ \rightarrow$)¹⁾.

Was die Intensitätsverteilung anbelangt, so erwartet man nach G. HERZBERG und E. TELLER (l. c.), dass das Bandensystem in zwei Teile zerfällt:

1. Das eine, intensivere Teilsystem entspricht Übergängen zwischen Zuständen, die rein symmetrisch schwingen. Für diese ist $v_\delta' = v_\delta'' = v_{as}' = v_{as}'' = 0$. Dieses System muss wie ein Bandensystem eines zweiatomigen Moleküls gebaut sein.

2. Das andere Teilsystem besteht aus schwächeren Banden, die zu Übergängen zwischen Zuständen gehören, bei denen auch die Deformationsschwingungen oder die antisymmetrischen Valenzschwingungen angeregt sind. Für die Quantenzahlen dieser Übergänge gilt die Auswahlregel:

$$v' - v'' = \pm 2n \quad n = \text{ganze Zahl} \quad (2)$$

¹⁾ Die Anharmonizitäten dieser Schwingung sind in Formel 1 Null gesetzt.

Tabelle 1.

Kanten und Quantenzahlzuordnung.

Nr.	Wellenzahl	Differenzen	Intensität	Quantenzahlen			ber.-beob.
	cm^{-1}	cm^{-1}	geschätzt	$\begin{smallmatrix} v_s' & 0 \\ v_s'' & 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} v_s' & v_\delta' \\ v_s'' & v_\delta'' \end{smallmatrix}$		
1	57425	86 b 66 a	0 *	$\begin{pmatrix} 2 \\ 6 \end{pmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0 & 0 \\ 4 & 2 \end{smallmatrix}$		1 (21)
2	57511		0	1			—1
3	57577		0 *	5			—1
4	57624	75 b 70 a	0 *	0	$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 5 & 0 \end{smallmatrix}$		6
5	57687		1	4	$\begin{smallmatrix} 0 & 3 & (0 & 2) \\ 4 & 1 & (4 & 0) \end{smallmatrix}$		—6 (9)
6	57785		2	$\begin{pmatrix} 2 \\ 5 \end{pmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0 & 0 \\ 3 & 2 \end{smallmatrix}$		—5 (14)
7	57860		2	1			5
8	57930	75 b 73 a	2	4			3
9	57986		1	0	$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 4 & 0 \end{smallmatrix}$		—1
10	58044		1	3	$\begin{smallmatrix} 0 & 3 & (0 & 2) \\ 3 & 1 & (3 & 0) \end{smallmatrix}$		—6 (9)
11	58145		2	$\begin{pmatrix} 2 \\ 4 \end{pmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix}$		—3 (9)
12	58220	77 b 77 a	2	1			2
13	58293		3	3			—1
14	58348		2	0	$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 0 \end{smallmatrix}$		—6
15	58408		2 d	2	$\begin{smallmatrix} 0 & 2 & (0 & 3) \\ 2 & 0 & (2 & 1) \end{smallmatrix}$		4 (—10)
16	58500	77 b 77 a	3	$\begin{pmatrix} 2 \\ 3 \end{pmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 2 \end{smallmatrix}$		3 (11)
17	58577		3	1			4
18	58654		8	2			—1
19	58703		2	1	$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 0 \end{smallmatrix}$		—2
20	58761	153 b+a	1 d	0	$\begin{smallmatrix} 0 & 3 & (0 & 2) \\ 1 & 1 & (1 & 0) \end{smallmatrix}$		—3 (12)
21	58863		7	$\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2 \end{smallmatrix}$		3 (7)
22	59016		10	0			0
23	59130		7	0	$\begin{smallmatrix} 0 & 2 & (0 & 3) \\ 0 & 0 & (0 & 1) \end{smallmatrix}$		6 (—9)
24	59303	4 d	9	1			2
25	59412		4 d	0	$\begin{smallmatrix} 1 & 3 & (1 & 2) \\ 0 & 1 & (0 & 0) \end{smallmatrix}$		—2 (13)
26	59524		2	3			—4
27	59591		7	1			3
28	59884	2	3	0			—1
29	60172		2	4			0

d = diffus.

* Nur an einer Aufnahme gemessen.

() Nahezu koinzidierende Kante.

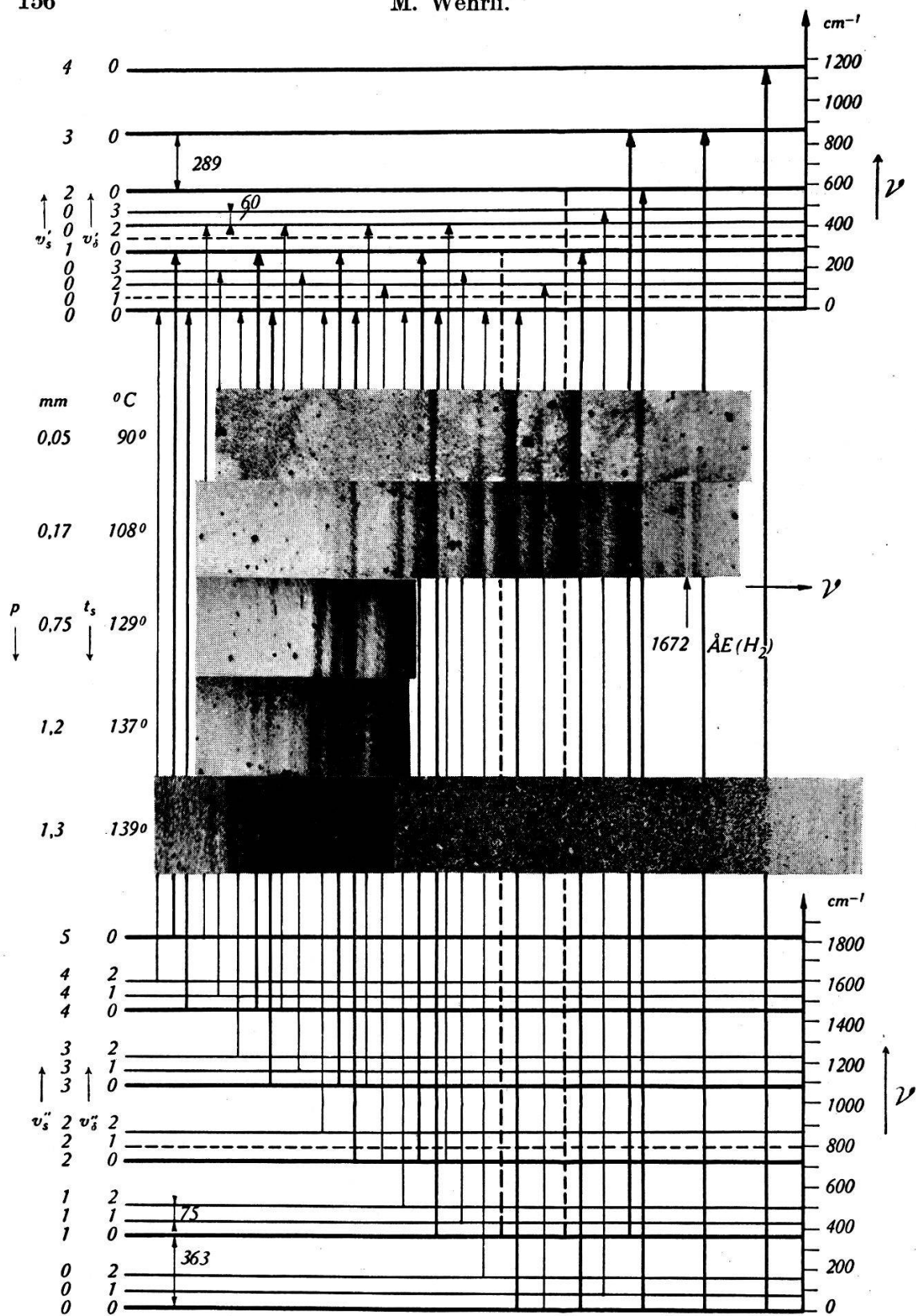


Fig. 1. Absorptionsaufnahmen und Termschema.

$v_s' v_s''$ Quantenzahlen der symmetrischen Valenzschwingung im angeregten bzw. unangeregten Zustande.

$v_\delta' v_\delta''$ Quantenzahlen der Deformationsschwingung im angeregten bzw. unangeregten Zustande.

ν Wellenzahl.

p, t_s Druck und Temperatur des HgCl_2 -Dampfes.

Aus Fig. 1 und Tabelle 1 ersieht man, dass die Experimente diese Erwartungen bestätigen. Im Termschema der Fig. 1 sind die Terme und Übergänge des 1. Teilsystems für rein symmetrische Schwingung dick ausgezogen. Die Tabelle 1 enthält in Kolonne 5 die zugehörigen Quantenzahlen und Tabelle 2 zeigt das Kantenschema in Intensitäten. Es entspricht dem üblichen Schema eines 2-atomigen Moleküls. Die Kanten $\frac{1}{1}$ und $\frac{2}{1}$ sind durch die breiten und intensiven $\frac{0}{0}$ - bzw. $\frac{1}{0}$ -Banden verdeckt, wie in Fig. 1 die gestrichelten Geraden, deren Lagen berechnet worden sind, erkennen lassen.

Tabelle 2.

Kantenschema für rein symmetrische Schwingung.
Geschätzte Intensitäten.

$v_s' \backslash v_s''$	0	1	2	3	4	5	6
0	10	8	3	2	0		
1	9	—	3	2	2	0	
2	7	—	(7)	(3)	(2)	(2)	(0)
3	3	2					
4	2						

— Verdeckte Kanten.

Die Kanten, deren Quantenzahlen in Kolonne 6 der Tabelle 1 stehen, gehören zum 2. Teilsystem. Die entsprechenden Stufen und Übergänge sind im Termschema dünn ausgezogen. Alle beobachteten Banden lassen sich lediglich durch Anregung der Deformationsschwingungen deuten, so dass eine Anregung der antisymmetrischen Valenzschwingung nirgends gefordert wird. Im Anschluss an das Vorgehen von H. SPONER und E. TELLER ergibt sich zwanglos eine Quantenzahlzuordnung, bei der die Auswahlregel (2) stets erfüllt bleibt.

Alle Kanten lassen sich darstellen durch die Formel:

$$\begin{aligned} \nu = 59016 + 289 v_s' - 364 v_s'' + 1 v_s''^2 \\ + 60 v_s' - 75 v_s'' \end{aligned} \quad (3)$$

Bei der Berechnung von Gleichung (3) traten einige Schwierigkeiten auf, da mehrere Kanten 2 Quantenzahlzuordnungen zulassen, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist. Von den beobachteten Banden im Kantenschema der Tabelle 2 können die eingeklammerten $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ v_s'' & 0 \end{bmatrix}$ auch dem 2. Teilsystem als $\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ v_s''-2 & 2 \end{bmatrix}$ zugeordnet werden. Das rührt davon her, dass in Gleichung (1) die Koeffizientendifferenz $364 - 289 = 75$ in der ersten Zeile zufällig mit dem Koeffi-

zienten 75 in der zweiten Zeile übereinstimmt. Tatsächlich erscheinen in Tabelle 2 die eingeklammerten Banden zu intensiv¹⁾ zu sein. Ein Teil ihrer Intensität dürfte deshalb zu den $\begin{bmatrix} 0 \\ v_s''-2 & 2 \end{bmatrix}$ -Banden gehören. An Hand der Wellenzahlen lässt sich zeigen, dass der grössere Teil der Intensität zu diesen Banden gehört. Zu diesem Zwecke sind in Kolonne 3 der Tabelle 1 die Differenzen a der Kanten $\begin{bmatrix} 0 \\ v_s'' \end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix} 1 \\ v_s''+1 \end{bmatrix}$ sowie die Differenzen b der Kanten $\begin{bmatrix} 1 \\ v_s''+1 \end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix} 2 \\ v_s''+2 \end{bmatrix}$ angeführt. a nimmt mit steigendem v_s'' von 77 bis 66 cm^{-1} ab, während b von 77 bis 86 cm^{-1} derart zunimmt, dass die Summe $a + b$ konstant $150 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ bleibt. Unter der Voraussetzung, dass a und b zum 1. Teilsystem gehören, folgen aus der Gleichung (1) die Beziehungen:

$$a = (\omega_s'' - \omega_s') + 2 \omega_s x_s' - 2 \omega_s x_s'' (v_s'' + 1) \quad (4)$$

$$b = (\omega_s'' - \omega_s') + 4 \omega_s x_s' - 2 \omega_s x_s'' (v_s'' + 2) \quad (5)$$

Da a mit wachsendem v_s'' abnimmt, muss nach Gleichung (4) $\omega_s x_s''$ von Null verschieden sein. Nach Gleichung (5) nimmt dann b ebenfalls ab, was im Widerspruch zur experimentell festgestellten Zunahme steht. Die gemessenen Kanten gehören also nicht zum 1., sondern als $\begin{bmatrix} 0 \\ v_s''-2 & 2 \end{bmatrix}$ -Kanten zum 2. Teilsystem. Die Grösse $(a + b)$ wird in diesem Falle gleich $2 \omega_s''$, eine Folgerung, die mit der gefundenen Konstanz von $a + b$ sehr wohl übereinstimmt und sofort zum Werte $\omega_s'' = 75 \text{ cm}^{-1}$ führt.

Weitere mehrdeutige Zuordnungsmöglichkeiten ergeben sich innerhalb des 2. Teilsystems aus der Tatsache, dass nach Gleichung (3) die Kanten $\begin{bmatrix} v_s' & 2 \\ v_s' & 0 \end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix} v_s' & 3 \\ v_s' & 1 \end{bmatrix}$ nur 15 cm^{-1} Abstand haben. Bei gleicher Intensität sollten wegen der Rotabschattierung der Banden nur die ersteren beobachtet werden, da sie kurzwelliger sind. Theoretisch ist über die Intensitätsverteilung innerhalb des 2. Teilsystems noch nichts bekannt. Entsprechend den Angaben der Tabelle 1 scheint es praktisch so zu sein, dass dann, wenn eine der beiden Quantenzahlen v_s' oder v_s'' den Wert Null hat, die $\begin{bmatrix} v_s' & 3 \\ v_s' & 1 \end{bmatrix}$ -Bande intensiver ist als die $\begin{bmatrix} v_s' & 2 \\ v_s' & 0 \end{bmatrix}$ -Bande, da erstere dem berechneten Werte näher kommt (siehe Nr. 5, 10, 20 und 25). Damit stimmt überein, dass die mittelstarken Banden Nr. 15,

¹⁾ Falls die gesamte Intensität zu den $\begin{bmatrix} v_s' & 0 \\ v_s' & 0 \end{bmatrix}$ -Banden gehört, muss man auch die $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 3 & 0 \end{bmatrix}$ - und die $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 4 & 0 \end{bmatrix}$ -Bande erwarten, die jedoch experimentell nicht festgestellt werden konnten.

20 und 25 diffus sind, wogegen die intensive und scharfe Kante Nr. 23 $\begin{bmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$ zugeordnet werden muss. Die nach Gleichung (2) erlaubten $\begin{bmatrix} v_s' & 1 \\ v_s'' & 1 \end{bmatrix}$ -Kanten, welche 15 cm^{-1} langwelliger sind als die $\begin{bmatrix} v_s' & 0 \\ v_s'' & 0 \end{bmatrix}$ -Banden, werden durch letztere verdeckt. Die Tabelle 1 enthält in der letzten Kolonne die Abweichungen der Messungen von Kantenformel (3), die im Maximum 6 cm^{-1} betragen. Die eingeklammerten Werte entsprechen den nahezu koinzidierenden Kanten, die im Termschema der Fig. 1 nicht berücksichtigt wurden.

§ 4. *Ergebnisse.* Der Vergleich von Gleichung (1) und (3) führt auf folgende Zahlenwerte:

$$\begin{array}{ll} \omega_s' = 289 \text{ cm}^{-1} (297) & \omega_s'' = 365 \text{ cm}^{-1} (362) \\ \omega_s x_s' = 0 & (\quad 3) \quad \omega_s x_s'' = 1 \text{ cm}^{-1} (\quad 0) \\ \omega_\delta' = 60 \text{ cm}^{-1} (\quad 53) & \omega_\delta'' = 75 \text{ cm}^{-1} (\quad 73) \\ \omega_{as}' = 335 \text{ cm}^{-1} (346) & \omega_{as}'' = 423 \text{ cm}^{-1} (419) \\ & \nu_e = 59102 \text{ cm}^{-1} (59097) \end{array}$$

Die Grundfrequenzen der antisymmetrischen Valenzschwingungen ω_{as}' und ω_{as}'' werden aus ω_s' und ω_s'' berechnet mit der bekannten Formel:

$$\omega_{as} = \sqrt{\frac{2m+M}{M}} \omega_s,$$

worin m das Atomgewicht von Cl und M dasjenige von Hg bedeutet. Die eingeklammerten Zahlen sind die früheren Werte aus Arbeit I.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. HAGENBACH für die Überlassung der Institutsmittel, Herrn cand. phil. P. MÜLLER für tatkräftige Mithilfe und dem ALUMINIUM-FONDS NEUHAUSEN für finanzielle Unterstützung bestens zu danken.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.