Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 25 (1952)

Heft: VI

Artikel: Intensitätsverteilung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von Temperatur und Wellenzahl

Autor: Sulzer, P. / Wieland, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112329

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Intensitätsverteilung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von Temperatur und Wellenzahl

von **P. Sulzer** und **K. Wieland***) (Universität Zürich).

(21. XI. 1951.)

Summary: The variation of intensity of the visible absorption spectrum ($\lambda\lambda$ 6000 3200 Å) of J_2 vapour has been quantitatively measured as a function of the temperature (423°—1323° K). In a general way for diatomic molecules the variation of intensity of a continuous absorption spectrum with temperature T and frequency ν has been calculated by wave mechanics. Under suitable simplifications (absorption curve = Gaussian curve of constant area) the following formula has been deduced for the extinction coefficient ε of a diatomic molecule:

$$\varepsilon_T(\nu) = \varepsilon_0^m \left[\mathrm{Tg}\left(\frac{\Theta_0}{2\,T}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \exp. - \left[\mathrm{Tg}\left(\frac{\Theta_0}{2\,T}\right)\right]\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\,\nu_0{}^*}\right)^2.$$

This means: ε is calculable as a function of T and ν if — apart from the a priori known vibration frequency $\omega_0 = \Theta_0/1{,}439$ — the following 3 constants are given: $\varepsilon_0{}^m$ the maximum extinction coefficient at 0° K, ν_0 the frequency of the absorption maximum and $\Delta\,\nu_0{}^*$ the half width of the absorption curve at 0° K. The constants can be obtained from a single absorption curve measured at an arbritary temperature. A still simpler formula holds for the temperature dependency of the absorption maxima $\varepsilon_T^m(\nu = \nu_0)$:

$$\varepsilon_T^m = \varepsilon_0^m \left[\mathrm{Tg}\left(\frac{\Theta_0}{2\,T}\right)\right]^{\frac{1}{2}}.$$

The calculated ε-values are compared and found to be in fairly good agreement with the measured values of the molecules Cl_2, Br_2 and J_2. There is also a good coincidence between the measured and the calculated absorption curves of diphenyl vapour if $(C_6H_5)_2$ is treated as a diatomic molecule with $\omega_0 = 265\ \mathrm{cm}^{-1}$ (vibration frequency of the two phenyl groups).

I. Einführung.

a) *Problemstellung.*

Ausgedehnte Messungen der temperaturbedingten Intensitätsverteilung kontinuierlicher Absorptionsspektren liegen unseres Wissens bisher nur an Cl_2[13]), Br_2[1]), HgJ_2[17]) und Diphenyl[5]) vor. Als Ergänzung zu diesen wenigen Messungen wird *im experimentellen Teil* unserer Arbeit noch das *Absorptionsspektrum von Joddampf* J_2

---

*) Gegenwärtige Adresse: University of California, Dep. of Physics, Berkeley 4, California (U.S.A.).

bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken in einem relativ grossen Temperaturintervall quantitativ gemessen.

Trägt man den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_T(\nu)$ als Ordinate, die Wellenzahl ν als Abszisse und die absolute Temperatur T als Parameter auf (siehe z. B. Darstellung für Cl_2 Fig. 4), so zeigen alle diese Extinktionskurven ganz offensichtliche Gesetzmässigkeiten. Besonders auffallend ist der von HERCZOG und WIELAND[11]) festgestellte temperaturunabhängige Schnittpunkt der zu verschiedenen Temperaturen gehörenden Extinktionskurven. Vom Standpunkt der Theorie aus sollten sich solche Gesetzmässigkeiten formelmässig darstellen lassen. Die von anderen Autoren[30]) [14]) [3]) [6]) [28]) früher ausgeführten wellenmechanischen Berechnungen solcher Absorptionskontinua beziehen sich jeweils auf eine *bestimmte Substanz*. Sie benötigen ausserdem eine verhältnismässig *grosse Zahl empirischer Konstanten*. Der *theoretische Teil* unserer Arbeit soll nun einen Versuch bilden, auf wellenmechanischer Basis möglichst *allgemeine* Resultate zu erhalten und mit einem *Minimum* an empirischen Konstanten auszukommen. Eine allzu verfeinerte Rechnung scheint vorerst fraglich zu sein, da die zur Zeit besten Extinktionsmessungen einen mittleren Fehler um 5% aufweisen. Mit Beschränkung auf *zweiatomige* Moleküle und unter geeigneten vereinfachenden Annahmen werden einige einfache Formeln abgeleitet, mit welchen sich die temperaturbedingte Intensitätsänderung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums berechnen lässt. Diese Formeln werden an den Spektren von Cl_2, Br_2 und J_2 auf ihre Brauchbarkeit geprüft. In einer ausführlicheren Arbeit[31]) werden analoge Überlegungen bei *mehratomigen* Molekülen angestellt und mit den wenigen vorhandenen Messungen verglichen.

b) *Die Absorptionsspektren der Halogene J_2, Br_2 und Cl_2.*

Im Rahmen dieser Arbeit interessieren uns ausschliesslich die beiden langwelligsten Elektronenbandensysteme dieser drei Moleküle, infrarote Vibrationsbandensysteme treten bei diesen gleichatomigen Molekülen ohne Dipolmoment nicht auf.

Wir geben im folgenden eine Übersicht der neuesten Zuordnungen, wie sie nach BAYLISS und REES[7]), AICKIN und BAYLISS[2]), DARBYSHIRE[11]) und MULLIKEN[21]) für diese beiden langwelligen Systeme gegeben worden sind.

Demzufolge wäre das langwellige System (A in unserer Bezeichnung) von Cl_2 und das kurzwellige (B) von Br_2 zusammengesetzt. Die experimentellen Messungen von AICKIN und BAYLISS[2]) [3]) an System A von Cl_2 und von ACTON und AICKIN[1]) sowie von BAY-

LISS[6]) an System B von Br_2 lassen jedoch keine Komplexität erkennen. (Die von DARBYSHIRE[11]), Seite 108 gegebene Deutung, die drei Systeme umfasst, scheint uns wenig überzeugend.) In Analogie zu J_2 wollen wir daher im folgenden auch bei Br_2 und Cl_2 nur von zwei Systemen sprechen: einem langwelligen schwachen (A in unserer Bezeichnung) und einem kurzwelligen starken (B). Auf die nicht völlig abgeklärte Termbezeichnung[31]) dieser beiden Systeme wollen wir nicht weiter eintreten.

Molekül	Bezeichnung der Systeme nach		Lage des Absorptionsmaximums		$\varepsilon_{max}(20^0)$ in $[cm^{-1}(Mol/l)^{-1}]$	Deutung des Systems
	BAYLISS[1])	uns	in cm^{-1}	in Å		
J_2	B	A	14200	7040	40	$^3\Pi_{1u} \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$
	A	B	19200	5200	800	$^3\Pi_{0^+u} \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$
Br_2	B	A	20400	4900	75	$^3\Pi_{1u} \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$
	A	B	24200	4130	150	$\left\{\begin{matrix}{}^1\Pi_u \\ {}^3\Pi_{0^+u}\end{matrix}\right\} \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$
Cl_2	B	A	23600	4235	1,5	$\left\{\begin{matrix}{}^3\Pi_{0^+u} \\ {}^3\Pi_{1u}\end{matrix}\right\} \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$
	A	B	30500	3280	65	$^1\Pi_u \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$

1. Das Absorptionsspektrum von J_2.

Unsere eigenen Messungen (vgl. später) beziehen sich auf die Systeme A und B. Da sich die Intensitätsmaxima dieser beiden Systeme etwa wie 1:20 verhalten, brauchen wir für die nachfolgenden Berechnungen lediglich das starke System B zu berücksichtigen. Der langwellige Teil dieses bestbekannten Systems zeigt Bandenstruktur mit Konvergenzstelle bei $\lambda = 4990$ Å. Das Intensitätsmaximum bei etwa 5200 Å liegt also bereits im kontinuierlichen Gebiet, welches sich bis gegen 3600 Å verfolgen lässt[19]). Die unterhalb dieser Wellenlänge erneut einsetzende Absorption, herrührend vom System $D({}^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+)$, ist für uns ohne Belang (betreffend quantitative Absorptionsmessung an System D, vgl. Dissertation SULZER[31])).

2. Das Absorptionsspektrum von Br_2.

Gasförmiges Brom besitzt im Sichtbaren ein ausgedehntes Bandengebiet, das durch Überlagerung der Banden der Systeme A und B zustande kommt[11]) [32]). An die Konvergenzstelle ($\sim$ 5100 Å) von

System B schliesst ein starkes, aus beiden Systemen zusammengesetztes Kontinuum an[1][6]), das bis etwa 3300 Å reicht. Wegen der dadurch bedingten Überlagerung werden wir in unserer nachfolgenden Berechnung *beide* Systeme A und B zu berücksichtigen haben.

3. *Das Absorptionsspektrum von Cl_2.*

Unter Vernachlässigung des sehr schwachen langwelligen Systems A[2]) beschäftigen wir uns in der nachfolgenden Berechnung nur mit dem starken und (unter normalen Druckbedingungen) völlig kontinuierlichen System B im Wellenlängengebiet von 4700 bis 2500 Å[13]).

II. Experimenteller Teil.

Absorptionsmessungen an Joddampf.

1. *Apparatur*: (Detaillierte Angaben vgl. Dissertation SULZER[31])). Alle Messungen wurden oberhalb der Sättigungstemperatur durchgeführt. Die Menge des in das Absorptionsrohr eingefüllten Jodes ergab sich einerseits durch Wägung und andererseits, nach Beendigung der optischen Untersuchung, durch Titration

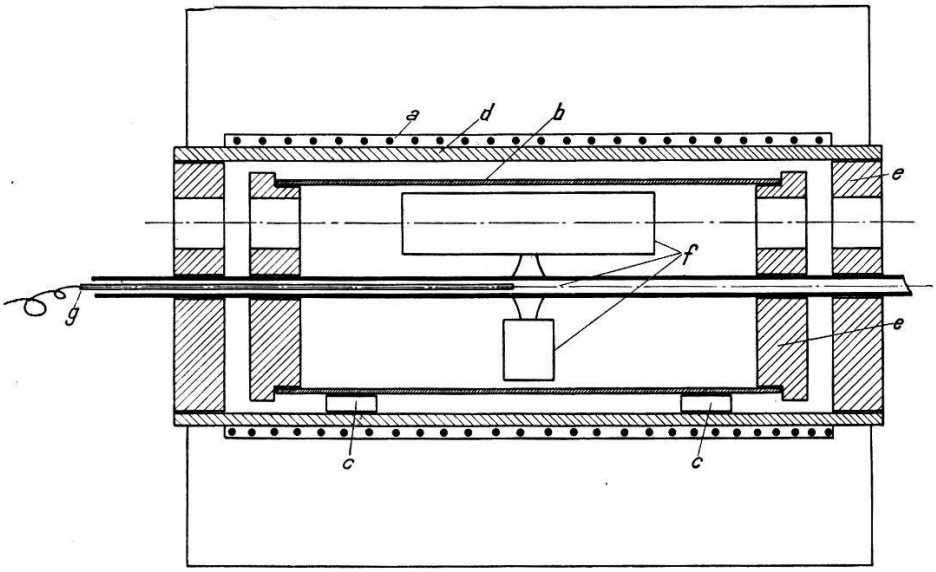

Fig. 1.
Längsschnitt durch den Ofen.
a Heizwicklung, *b* Nickelrohr, *c* Quarzträger, *d* Schamotterohr, *e* Keramikdeckel, *f* Quarzaggregat, *g* Thermoelement.

des in KJ gelösten Jodes, wobei keine grösseren Abweichungen als 2% auftraten. Bei zusätzlicher Kenntnis des Volumens des Absorptionsrohres erhielt man dann die Konzentration in Mol l. Fig. 1 stellt einen Längsschnitt des mit Kanthaldraht bewickelten Ofens dar, der für die absorptionsspektrographischen Untersuchungen

im Temperaturbereich $T = 423^0$—1323^0 K diente. Das Quarzaggregat bestand aus vier Absorptionsrohren, die durch Drehen der Achse um je 90^0 eines nach dem anderen in den Strahlengang gebracht werden konnten. Von den Absorptionsrohren mit je 22 mm lichter Weite standen drei (mit 4, 20 und 100 mm Schichtlänge) miteinander in Verbindung, während das vierte evakuierte Rohr (mit 10 mm Schichtlänge) als Vergleichsrohr diente. Die Temperaturmessungen erfolgten mit einem auf $\pm 1^0$ geeichten Pt/Pt-Rh-Thermoelement. Im mittleren Teil des Ofens, auf eine Länge von 10 cm, traten bei $T = 1223^0$ K maximale Temperaturunterschiede bis zu 4^0 auf. Die quantitativen Absorptionsmessungen wurden unter Benützung einer punktförmigen stabilisierten Wasserstofflampe nach ALMASY[4]) (im U. V.) bzw. einer akkumulatorengespiesenen Wolframbandlampe (im sichtbaren Spektralgebiet) unter Anwendung der in unserem Institut üblichen und mehrfach beschriebenen Sektorenmethode von HALBAN[16]) ausgeführt. An Spektralapparaten standen Prismenspektrographen mittlerer Dispersion, als Mikrophotometer ein automatisches Instrument von KIPP EN ZONEN zur Verfügung, für dessen Überlassung wir Herrn Professor ALMASY (Zürich) zu grossem Dank verpflichtet sind. Im U. V. wurden *Ilford-Zenith*-, im sichtbaren Gebiet *Ilford-Panchrom* 34^0-, im nahen Infrarot *Ilford-Longrange*-Platten verwendet.

2. *Auswertung der Messungen*: Der molare dekadische Extinktionskoeffizient $\varepsilon_T(\nu)$ in $[\mathrm{cm}^{-1}(\mathrm{Mol}/l)^{-1}]$ wird nach der bekannten Gleichung:

$$\varepsilon_T(\nu) = \frac{1}{c \cdot d} \log \left(\frac{I_0}{I}\right) \text{ bestimmt.}$$

(c = Konzentration in Mol/l, d = Schichtlänge in cm, I_0/I = Intensitätsverhältnis des einfallenden (I_0) zum austretenden (I) Lichtstrahl von der Frequenz ν.)

Um möglichst viele Messpunkte zu erhalten, und um gleichzeitig eine weitgehende Überprüfung des Beerschen Gesetzes vorzunehmen, verwendeten wir insgesamt drei verschiedene Füllungen von Jod. Untenstehende Tabelle gibt für diese drei Konzentrationen bei vier verschiedenen Temperaturen den zugehörigen Dissoziationsgrad α an, der mit den Gleichgewichtskonstanten K_p von PERLMAN und ROLLEFSON[24]) berechnet worden ist.

Mol/l T^0K	0,00114 α %	0,00477 α %	0,0149 α %
873	2,36	1,17	0,62
1023	10,1	5,25	2,55
1173	28,0	14,9	8,12
1323	53,3	32,24	18,85

Resultate: Tabelle 1 enthält die aus unseren Messpunkten gemittelten Extinktionswerte $\varepsilon_T(\nu)$ $[\mathrm{cm}^{-1}(\mathrm{Mol}/l)^{-1}]$. Im kontinuierlichen

Tabelle 1.

Extinktionskoeffizienten ε in [cm⁻¹ (Mol/l)⁻¹] von J_2.

Bandengebiet.

ν (cm^{-1})	13500	13750	14000	14250	14500	14750	15000	15500	16000
T °K									
423		22	37	44	33	16	22	43	80
873	30	45	66	77	67	60	82	125	190
1323	82	104	122	128	120	115	139	170	214

ν (cm^{-1})	16500	17000	17500	18000	18500	19000	19500	20000
T °K								
423	143	202	320	440	498	500	552	560
573				422	468	480	509	512
723				405	440	456	467	460
873	248	300	347	384	414	438	427	410
1023				364	386	405	395	382
1173				345	358	371	367	352
1323	254	280	308	326	331	340	337	323

Kontinuum.

ν (cm^{-1})	20500	21000	21500	22000	22500	23000	23500	24000
T °K								
423	460	332	230	141	86	45	27	13
573	428	324	235	157	99	56	36	20
723	395	315	241	169	112	70	45	28
873	362	307	245	183	124	83	55	36
1023	340	291	236	185	132	94	65	44
1173	316	276	229	184	140	103	75	52
1323	296	261	221	183	147	112	84	59

ν (cm^{-1})	24500	25000	25500	26000	26500	27000	27500	28000
T °K								
423	7,0	4,2	2,3	1,7	1,1	0,8	0,6	0,4
573	11,0	7,5	4,0	3,3	1,8	1,2	1,0	
723	16	10,0	6,5	4,9	2,6	1,8	1,5	
873	21	13	9	6,5	3,4	2,4	2,0	1,7
1023	27	18	15	10,0	5,8	4,2	3,8	
1173	33	25	21	13	8,0	6,6	5,1	
1323	40	31	26	16	12	8,5	7,0	6,2

Gebiet (20000—28000 cm^{-1}) wurden für jede Temperatur ungefähr hundertundfünfzig einzelne Werte bestimmt. Der mittlere Fehler betrug etwa $\pm$ 3%. Im Bandengebiet stiess die Auswertung naturgemäss auf einige Schwierigkeiten. Die in Tabelle 1 angeführten ε-Werte für das Bandengebiet stellen Mittelwerte der Enveloppe der Bandenspitzen dar, aufgenommen bei gleicher Spaltbreite und gleicher Belichtungszeit. Die Fehlergrenze dürfte hier ca. $\pm$ 15% betragen. Eine graphische Darstellung der gemittelten Messwerte für drei Temperaturen findet sich in Fig. 8. Ein typisches Photogramm mit Aufnahmen bei *einer* Schichtdicke und vier verschiedenen Temperaturen wird in der Dissertation von SULZER wiedergegeben.

III. Theoretischer Teil.

Vereinfachte, wellenmechanische Behandlung kontinuierlicher Absorptionsspektren.

a) *Allgemeine Grundlagen.*

Die Gesamteigenfunktion Ψ_{tot} eines zweiatomigen Moleküls lässt sich, solange Schwingung und Rotation nicht merklich gekoppelt sind, als Produkt der Elektroneneigenfunktion Ψ_e, der Rotationseigenfunktion Ψ_r und der Schwingungseigenfunktion Ψ_v darstellen[8]):

$$\Psi_{tot} = \Psi_e \cdot \Psi_r \cdot \Psi_v, \tag{a}$$

wobei Ψ_e bzw. Ψ_r bzw. Ψ_v Funktionen der Elektronenkoordinaten x_i, bzw. der Rotationsquantenzahl I, bzw. des Kernabstandes $r - r_0$ sind (r_0 = Gleichgewichtsabstand). Die Übergangswahrscheinlichkeit ist ganz allgemein durch das mittlere elektrische Moment $e \cdot R$ des Übergangs bestimmt (e = Elementarladung, R = Übergangsmatrix). Mit M als elektrischem Moment des ganzen Moleküls ergibt sich für das Übergangsmoment:

$$e \cdot R_{n'n''} = \int \Psi_{n'} M \Psi_{n''} dV, \tag{b}$$

worin $\Psi_{n'}$ und $\Psi_{n''}$ die Eigenfunktionen der kombinierenden Molekülterme (n', n'') bedeuten. Unter Vernachlässigung der in unserem Falle unwesentlichen Molekülrotation und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Moment des Elektronenanteils M_{el} praktisch

unabhängig von der Vibrationsbewegung und damit als konstant angesehen werden darf, gilt einfach:

$$e \cdot R_{n', n''} = M_{el} \cdot \int_0^\infty \Psi_v'(r) \cdot \Psi_v''(r) \cdot dr \tag{c}$$

Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten erfordert also

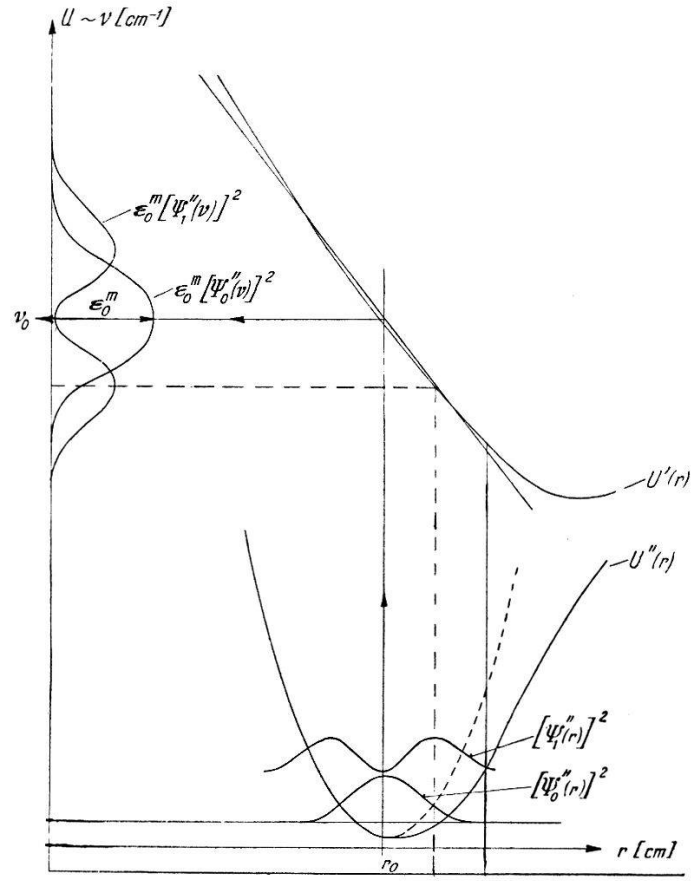

Fig. 2.

Reflexionsmethode nach Condon für die graphische Darstellung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums.

in Näherung von Gleichung (c) nur die Auswertung des sogenannten „Überlappungsintegrals" der Kerneigenschwingungsfunktionen:

$$\int_0^\infty \Psi_v'(r)\, \Psi_v''(r)\, dr. \tag{d}$$

Gleichung (d) stellt die Ausgangsgleichung für alle unsere weiteren Rechnungen dar.

Eine gute Näherung zur Ermittlung der Intensitätsverteilung in einem kontinuierlichen Molekülspektrum stellt eine von Condon[10])

qualitativ beschriebene graphische Reflexionsmethode dar. Diese soll hier unter vereinfachenden Voraussetzungen mathematisch ausgewertet werden. Nach CONDON erhält man die relative Intensitätsverteilung des aus einem Elektronenübergang resultierenden Absorptionskontinuums dadurch, dass man die quadrierten Eigenfunktionen des Grundzustandes (Fig. 2) an der oberen Potentialkurve reflektiert und die so erhaltenen Werte noch mit dem entsprechenden ν-Wert multipliziert. Die mathematische Formulierung der Reflexion stösst wegen der Krümmung der oberen Potentialkurve $U'(r)$ (Fig. 2), deren mathematische Form meistens nicht bekannt ist, auf Schwierigkeiten. Wir wollen daher folgende vereinfachende Annahmen treffen:

1. In dem für die Absorption massgebenden Gebiet lasse sich die obere Potentialkurve durch eine *Gerade* ersetzen.

2. Im Grundzustand lasse sich das Molekül als *harmonischer* Oszillator auffassen. Die Potentialkurve $U''(r)$ entspricht dann einer Parabel, und die Schwingungseigenfunktionen sind Hermitesche Orthogonalfunktionen $v$ter Ordnung.

3. Es gelte für jede Temperatur:

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon_\nu}{\nu}\, d\nu = \text{const.}$$

d. h. die Absorptionsstärke des gesamten Elektronenübergangs bleibe für jede Temperatur dieselbe. Diese übliche Annahme bildet überhaupt die Grundvoraussetzung für jede wellenmechanische Berechnung mit normierten Funktionen. Über die Berechtigung dieser Annahme im allgemeinen und im Falle der Halogenspektren im besonderen siehe MULLIKEN[22] [23]. Wir dürfen jedoch den ν-Faktor vernachlässigen und setzen:

$$\int_0^\infty \varepsilon_\nu \cdot d\nu \approx \text{const.}$$

Die Berücksichtigung dieses Faktors bietet zwar keine besonderen Schwierigkeiten, sie erweist sich jedoch als unwesentlich für die relative Intensitätsverteilung selbst über ein grosses Frequenzintervall.

Von diesen vereinfachenden Annahmen ausgehend lässt, sich nun die weitere wellenmechanische Berechnung *in aller Strenge* durchführen. Als Ausgangsgleichung erhalten wir:

$$\varepsilon_v(\nu) \sim [\Psi_v(r)]^2 \sim [\Psi_v(\nu)]^2, \tag{1}$$

$\varepsilon_v(\nu)$ = partieller *temperaturunabhängiger* Extinktionskoeffizient bei der Wellenzahl ν, herrührend vom $v$ten Schwingungsniveau.

In Gleichung (1) darf man $[\Psi_v(r)]^2$ ohne weiteres durch $[\Psi_v(\nu)]^2$ ersetzen, da durch Reflexion an einer Geraden der relative Verlauf einer Kurve nicht geändert wird. Als Proportionalitätskonstante wählen wir das Absorptionsmaximum ε_0^m beim absoluten Nullpunkt, wo sich alle Moleküle im tiefsten Schwingungsterm ($v = 0$) des Grundzustandes befinden. Gleichung (1) wird nun:

$$\varepsilon_v(\nu) = \varepsilon_0^m [\Psi_v(\nu)]^2 . \tag{2}$$

ε_0^m kann, wie später gezeigt wird, aus einer einzigen Messung ermittelt werden.

Experimentell direkt messbar ist nur der *temperaturabhängige* totale Extinktionskoeffizient $\varepsilon_T(\nu)$ definiert durch

$$\varepsilon_T(\nu) = \frac{1}{c \cdot d} \log \left(\frac{I_0}{I}\right), \quad \text{(vgl. S. 657)} \tag{3}$$

Die Intensitätsverteilung ist ausser von den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $[\Psi_v(\nu)]^2$ noch von den mit den statistischen Gewichten g multiplizierten Besetzungszahlen N_v der einzelnen Schwingungsniveaus v abhängig. Da für die Schwingungsterme generell $g = 1$ ist, erhält man für die Besetzungszahl von Planckschen Oszillatoren bei Gültigkeit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$N_v = N_{\text{tot}} \frac{e^{-\frac{h \cdot c}{k} \frac{\omega_0}{T} \left(v + \frac{1}{2}\right)}}{\sum\limits_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{h \cdot c}{k} \frac{\omega_0}{T} \left(v + \frac{1}{2}\right)}} = e^{-\frac{\Theta_0}{T} v} \left(1 - e^{-\frac{\Theta_0}{T}}\right), \tag{4}$$

wenn die Gesamtzahl aller Moleküle

$$N_{\text{tot}} = \sum_{v=0}^{\infty} N_v \equiv 1$$

gesetzt und als übliche Abkürzung die charakteristische Temperatur

$$\Theta_0 = \frac{h \cdot c}{k} \omega_0 = 1{,}439 \; \omega_0$$

eingeführt wird (ω_0 = Eigenschwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators in cm^{-1}).

Bedeuten gemäss Gleichung (2) $\varepsilon_0, \varepsilon_1 \ldots \varepsilon_v$ die partiellen temperaturunabhängigen Extinktionskoeffizienten für die Übergänge vom Schwingungsniveau $v = 0, 1, 2 \ldots v$, und $N_0, N_1, N_2 \ldots N_v$ die zugehörigen relativen Besetzungszahlen, so ergibt sich für den totalen temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_T(\nu)$:

$$\varepsilon_T(\nu) = \varepsilon_0 N_0 + \varepsilon_1 N_1 + \cdots + \varepsilon_v \cdot N_v . \tag{5}$$

Unter Einsetzen der Werte N_v aus Gleichung (4) und mit der Abkürzung $z \equiv e^{-\Theta_0/T}$ wird:

$$\varepsilon_T(\nu) = (1 - z)\,(\varepsilon_0 + z\,\varepsilon_1 + z^2\,\varepsilon_2 + \cdots z^v \cdot \varepsilon_v + \cdots) \tag{6}$$

Durch die Gleichungen (2) und (6) ist die relative Intensitätsverteilung für jede Temperatur völlig bestimmt.

Nach Formel (1) und in Anlehnung an die Bezeichnung von Pauling und Wilson gilt für

$$\varepsilon_v\,(\nu) \sim [\Psi_v\,(\xi)]^2,$$

wobei $\Psi_v(\xi)$ eine Hermitesche Orthogonalfunktion v-ter Ordnung bedeutet. Sie ist gegeben durch

$$\Psi_v(\xi) = G_v \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}} \cdot H_v(\xi); \qquad \xi = \sqrt{\alpha}(r - r_0); \tag{7}$$

$$\alpha = \frac{4\pi^2 \cdot \mu \cdot c \cdot \omega_0}{h}; \qquad \mu = \text{reduzierte Masse}$$

$$G_v = \text{Normierungsfaktor} = \left\{\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2^v \cdot v!}\right\}^{\frac{1}{2}}; \tag{8}$$

$H_v(\xi)$ = Hermitesches Polynom v-ten Grades;

$$H_v(\xi) = (-1)^v\, e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v}\,(e^{-\xi^2}) . \tag{9}$$

Ferner gilt die Normierungsbedingung:

$$\int_0^\infty [\Psi_v(\xi)]^2\, d\xi = \text{const} \quad \text{für} \quad 0 \leqq v \leqq \infty .$$

Durch Kombinieren von Gleichung (2) und (6) erhält man für den relativen Intensitätsverlauf

$$\varepsilon_T(\xi) = \varepsilon_0^m (1 - z)\,\{[\Psi_0(\xi)]^2 + z[\Psi_1(\xi)]^2 + \cdots\} \tag{10}$$

$$\text{oder} \quad \varepsilon_T(\xi) = \varepsilon_0^m (1 - z) \sum_{v=0}^{\infty} [\Psi_v(\xi)]^2\, z^v .$$

Unter Beachtung folgender Punkte gelingt es, (10) geschlossen darzustellen*). Es gilt:

$$e^{-\xi^2} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik\xi - \frac{k^2}{4}} dk = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-il\xi - \frac{k^2}{4}} dl\,. \tag{a}$$

$$\Psi_v(\xi) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}\cdot 2^v \cdot v!}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{\xi^2}{2}} \frac{d^v}{d\xi^v}(e^{-\xi^2})\,. \tag{b}$$

Nun ist gemäss (a)

$$\frac{d^v}{d\xi^v}(e^{-\xi^2}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int (ik)^v e^{ik\xi - \frac{k^2}{4}} dk\,. \tag{c}$$

Durch Einsetzen von (c) in (10) und Summieren ergibt sich:

$$\sum_{v=0}^{\infty} [\Psi_v(\xi)]^2 z^v = \frac{e^{\xi^2}}{4\pi^{3/2}} \int\int dk\, dl\, e^{i(k-l)\xi - \frac{k_2+l^2}{4} + \frac{1}{2}klz}\,. \tag{d}$$

Die Integration wird ausgeführt, indem man zweimal Formel (a) anwendet, und man findet:

$$\varepsilon_T(\xi) = \varepsilon_0^m \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1-z}{1+z}}\, e^{-\frac{1-z}{1+z}\xi^2}. \tag{11}$$

Die Variable ξ wird dureh die Wellenzahl ν in der Form $\nu - \nu_0/\Delta\nu_0^*$ ersetzt. (Der Faktor $1/\sqrt{\pi}$ spielt für die relative Intensitätsverteilung keine Rolle.) Mit $z = e^{-\Theta_0/T}$ und unter Einführung der hyperbolischen Funktionen wird:

$$\varepsilon_T(\nu) = \varepsilon_0^m \left\{\mathrm{Tg}\left(\frac{\Theta_0}{2T}\right)\right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\mathrm{Tg}\left(\frac{\Theta_0}{2T}\right)\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_0^*}\right)^2}. \tag{12}$$

Bezeichnet man mit $\Delta\nu_0^*$ bzw. $\Delta\nu_T^*$) die natürliche Halbwertsbreite, deren Ordinate (Fig. 3) für $T = 0^0$ K, bzw. für beliebige Tempera-

---

*) Herrn Prof. Dr. Fierz vom Institut für theoretische Physik an der Universität Basel, von dem die nachfolgende einfache mathematische Ableitung stammt, möchten wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. (Vgl. Dissertation P. Sulzer, 1952.)

tur T gerade den e-ten Teil des Maximums ε_0^m bzw. ε_T^m beträgt, so besteht zwischen $\Delta\nu_0^*$ und $\Delta\nu_T^*$ die einfache Beziehung

$$\Delta\nu_T^* = \Delta\nu_0^* \left\{ \mathrm{Ctg}\left(\frac{\Theta_0}{2\,T}\right)\right\}^{\frac{1}{2}}. \tag{13}$$

Mit Formel (12) ist die geschlossene Darstellung der temperaturabhängigen Intensitätsverteilung eines Absorptionskontinuums gelungen. Die Absorptionskurven bei verschiedenen Temperaturen lassen sich durch Gaußsche Kurven mit konstantem Flächeninhalt darstellen.

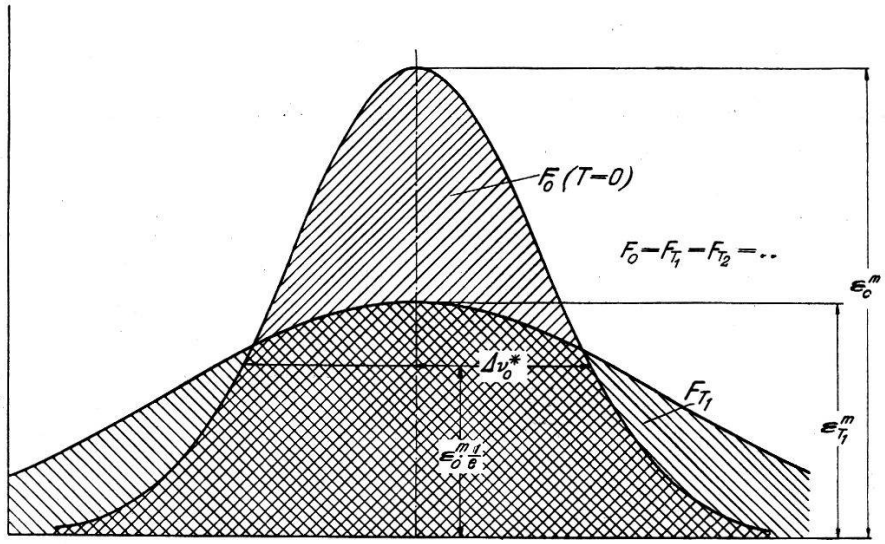

Fig. 3.

Schematische Darstellung der nach Formel 12 berechneten Intensitätsverteilung für zwei Temperaturen ($T_0 = 0$ und T_1). Flächeninhalt F = konstant.

Zur Berechnung der Konstanten ε_0^m, dem Absorptionsmaximum, bei $T = 0^0$ K, lässt sich aus Formel (12) folgende einfache Relation ableiten:

$$\varepsilon_T^m = \varepsilon_0^m \left\{ \mathrm{Tg}\left(\frac{\Theta_0}{2\,T}\right)\right\}^{\frac{1}{2}}, \tag{14}$$

das heisst bei Kenntnis der charakteristischen Temperatur $\Theta_0 = 1{,}439\ \omega_0$ kann unter Anwendung von Gleichung (14) die gesuchte Konstante ε_T^m aus einem bei beliebiger Temperatur T gemessenen Intensitätsmaximum ε_T^m berechnet werden.

Ein interessanter Zusammenhang besteht übrigens zwischen ε_T^m und der mittleren Schwingungsenergie $\overline{E}_{v_T}$ gleicher Temperatur des harmonischen Oszillators:

$$\overline{E}_{v_T} = h\,c\,\omega_0 \left\{ (e^{\Theta_0/T} - 1)^{-1} + \frac{1}{2}\right\} = \frac{h\,c\,\omega_0}{2}\,\mathrm{Ctg}\left(\frac{\Theta_0}{2\,T}\right). \tag{15}$$

Man sieht sofort

$$\varepsilon_T^m \sim (\overline{E}_{v_T})^{-\frac{1}{2}}.$$

Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Intensitätsmaxima ε_T^m verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den zugehörigen mittleren Schwingungsenergien $\bar{E}_{v_T}$.

Die zur Berechnung nach Formel (12) benötigten Konstanten ε_0^m, $\Delta \nu_0^*$ und ν_0 können also Messungen bei einer einzigen Temperatur entnommen werden.

Unter Auswertung von Gleichung 12 lässt sich ferner eine sehr bequeme Darstellungsmethode für kontinuierliche Spektren ableiten. Durch Logarithmieren von Gleichung (12) und durch Einsetzen von Gleichung (14) und Gleichung (13) ergibt sich:

$$\ln \left\{ \frac{\varepsilon_T(\nu)}{\varepsilon_T^m} \right\} = \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_0^*} \right)^2. \tag{16}$$

Trägt man den Extinktionskoeffizienten logarithmisch und $(\nu - \nu_0)$ linear auf, so erhält man Parabeln. Dies ist zur zeichnerischen Darstellung besonders einfach und erleichtert vor allem die Analyse zusammengesetzter, sich überlappender Kontinua. Bei nur teilweise gemessenen Kontinua (das Maximum liege beispielsweise ausserhalb des Messbereiches) können weitere graphische Methoden unter Anwendung der differentialgeometrischen Eigenschaften der Parabeln entwickelt werden.

Unter Anwendung von Gleichung (12) kann auch das Auftreten der von Herczog und Wieland[1]) an den Spektren von Cl_2, Br_2 und HgJ_2 festgestellten temperaturunabhängigen Schnittpunkte leicht erklärt werden. Wären diese Schnittpunkte völlig scharf, so müsste sich für den Verlauf von $\varepsilon_T(\nu)$ eine Funktion ergeben, die a) der Normierungsbedingung genügt, b) deren Maximum für $T \to \infty$ den Ordinaten der Schnittpunkte zustrebt. Die Existenz einer solchen Nicht-Gaußschen Funktion ist sehr unwahrscheinlich.

Berechnet man nun nach unserer Gleichung (23) die Koordinaten der Schnittpunkte der $\varepsilon_0(\nu)$-Kurve mit einer $\varepsilon_T(\nu)$-Kurve in Abhängigkeit von der Temperatur, so wird mit:

$$\left\{ \mathrm{Tg} \left(\frac{\Theta_0}{2\,T} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} = b \quad \text{und} \quad \frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_0^*} = q$$

$$q_s = \left\{ \frac{\ln b}{b^2 - 1} \right\}^{\frac{1}{2}},$$

wobei q_s die Abszisse des Schnittpunktes bedeutet. Die Grenzwerte der Schnittpunktskoordinaten für $T \to 0$ werden:

$$\lim_{T \to 0} q_s = \lim_{b \to 1} \left\{ \frac{\ln b}{b^2 - 1} \right\}^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

und $\lim\limits_{T \to 0} \varepsilon_s = \varepsilon_0^m \, e^{-\frac{1}{2}} = 0{,}606 \; \varepsilon_0^m$ (ε_s = Schnittpunktsordinate = ε-Wert im Schnittpunkt q_s). Beim Cl_2 z. B. sinken die Ordinaten der

Schnittpunkte der $\varepsilon_0(\nu)$-Kurve mit den Kurven von 290° K bzw. 1038° K von 0,57 ε_0^m auf 0,48 ε_0^m. Es ist daher verständlich, dass innerhalb eines nicht allzu grossen Temperaturintervalls und innerhalb der üblichen Messgenauigkeit von ca. 5% die Absorptionskurven *scheinbar in einem Schnittpunkt* zusammenfallen.

Ein Vergleich unserer Rechnungsmethode mit derjenigen anderer Autoren (STUECKELBERG[30]) für O_2, GIBSON, RICE und BAYLISS[14]) für Cl_2, BAYLISS[6]) für Br_2, ROMAND[28]) für HCl) wird in der Dissertation [31]) ausführlich diskutiert.

IV. Anwendung der abgeleiteten Formeln zur Berechnung der Absorptionsspektren von Cl_2, Br_2 und J_2.

Im folgenden sollen unsere Formeln (14), (12) und (13), die die temperaturabhängige Intensitätsverteilung in einem kontinuierlichen Absorptionsspektrum erklären, an den Absorptionskurven von Cl_2, Br_2 und J_2 auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden. Wie aus den theoretischen Ableitungen ersichtlich ist, brauchen wir zur vollständigen Bestimmung eines Kontinuums ausser der Schwingungsfrequenz ω_0 noch drei empirische Grössen, nämlich ν_0 = Lage des Absorptionsmaximums, ε_0^m = maximaler Extinktionskoeffizient bei $T = 0°$ K und $\Delta\nu_0^*$ = natürliche Halbwertsbreite bei $T = 0°$ K. Die Werte ε_0^m und $\Delta\nu_0^*$ werden unter Benützung der Formeln (14) bzw. (13) aus den $\varepsilon_{T_1}^m$- bzw. $\Delta\nu_{T_1}^*$-Werten berechnet, die man aus einer bei beliebiger Temperatur T_1 gemessenen Absorptionskurve bestimmt.

a) *Absorptionsspektrum von Chlor.*

$\varepsilon_0^m = 70$, $\Delta\nu_0^* = 3200\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu_0 = 30500\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_0 = 565\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die für die Berechnung benötigten Konstanten ε_0^m, $\Delta\nu_0^*$ und ν_0 haben wir aus der von GIBSON und BAYLISS[13]) gemessenen Absorptionskurve bei $T = 291°$ K entnommen. Fig. 4 zeigt die berechneten Werte für drei verschiedene Temperaturen als ausgezogene Kurven. Die entsprechenden *Messwerte*[13]) sind als Punkte eingetragen. Tabelle 2 enthält für zehn Wellenzahlen und sechs Temperaturen die berechneten und gemessenen Extinktionswerte $\varepsilon_T(\nu)$. Ferner zeigt Fig. 5 als ausgezogene Kurve das temperaturabhängige Verhalten des Absorptionsmaximums, berechnet nach Formel (14) Die entsprechenden Messwerte finden sich als Punkte aufgetragen.

Systematische Abweichungen von den Messwerten treten in unseren Berechnungen an Chlor nicht auf. Die grössten Abweichungen

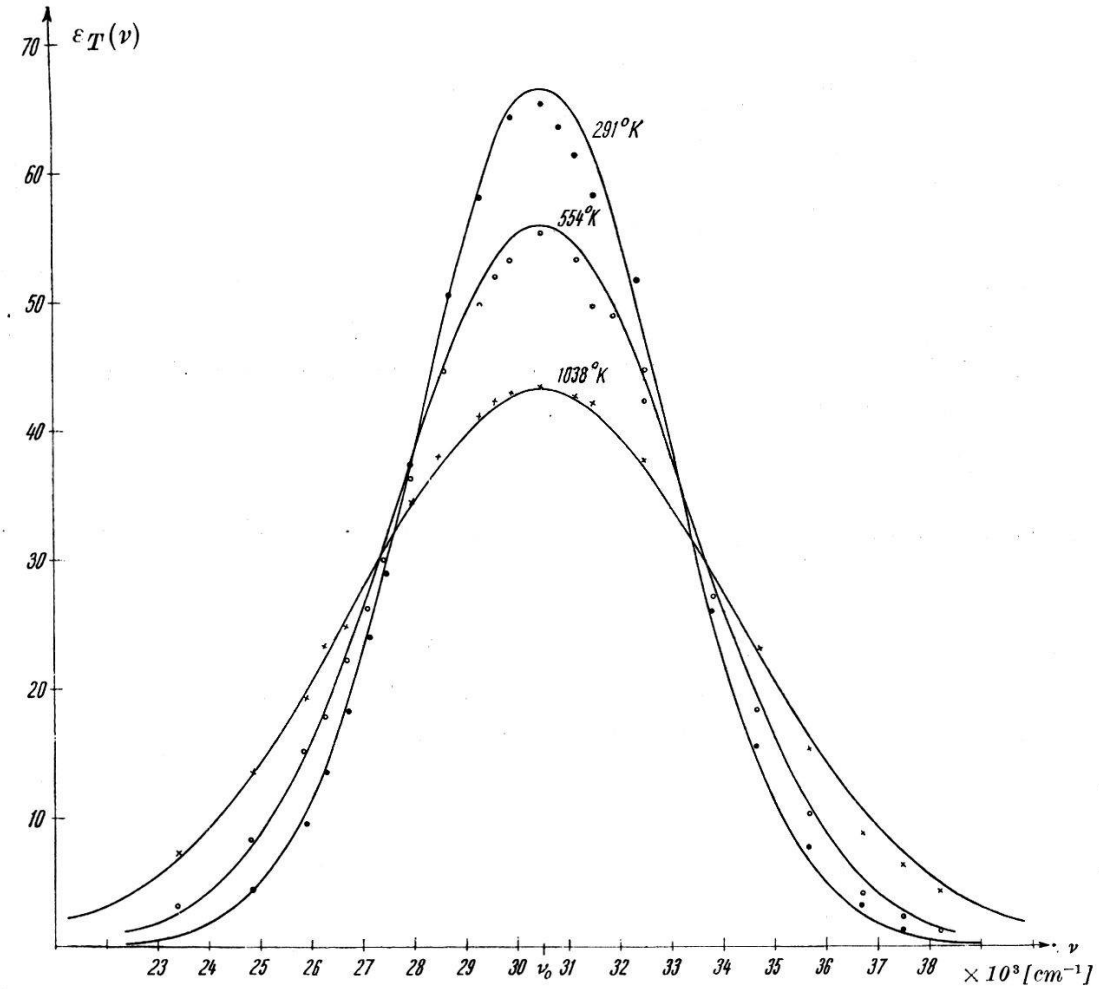

Fig. 4.
Absorptionskontinuum von Cl_2.
x o • gemessene Werte nach Gibson und Bayliss,
ausgezogene Kurven berechnet nach Gl. (12) mit den Konstanten: $\varepsilon_0^m = 70$, $\Delta \nu_0^* = 3200\ cm^{-1}$, $\nu_0 = 30500\ cm^{-1}$, $\omega_0 = 565\ cm^{-1}$.

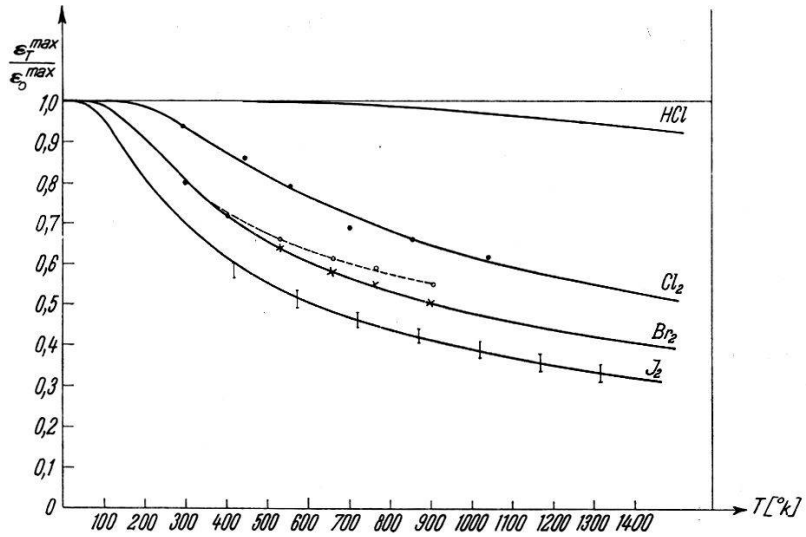

Fig. 5.
Temperaturabhängigkeit der maximalen Extinktionswerte ε_T^{max}, ausgezogene Kurven nach Formel 14 berechnet, Punkte gemessen.

betragen ungefähr 5% und liegen somit innerhalb der von GIBSON u. a.[13]) angegebenen Fehlergrenze. Daraus schliessen wir, dass unsere theoretischen Voraussetzungen an diesem Beispiel besonders gut erfüllt sind. Ein weiterer Grund der guten Übereinstimmung besteht darin, dass sich infolge der relativ grossen Grundschwingungsfrequenz $\omega_0 = 565$ cm^{-1} der Hauptteil der Moleküle auch bei $T = 1038^0$ K über wenige Schwingungsniveaus verteilt, dass also die Anharmonizität des Oszillators erst bei sehr hohen Temperaturen ins Gewicht fällt. Damit dürfte zusammenhängen, dass beim Chlor eine Verschiebung des Absorptionsmaximums mit zunehmender Temperatur nicht festgestellt wird.

Tabelle 2.

Vergleich der mit Formel 12 berechneten und der von GIBSON *u. a. gemessenen Extinktionswerte* ε [cm^{-1} $(Mol/l)^{-1}$] *von* Cl_2.

$\nu \cdot$ cm^{-1}	$T = 291^0$ K		$T = 441^0$ K		$T = 554^0$ K	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
38186			0,9	0,95	1,20	1,59
37498	2,7	1,0	1,8	1,94	2,20	2,80
35678	7,9	6,7	9,1	9,06	10,2	10,8
33763	26,0	25,7	27,4	28,3	27,2	29,2
32521	44,7	46,6	41,9	44,8	42,1	43,6
31163	61,3	63,2	56,7	56,1	53,5	53,0
28694	50,6	50,4	47,5	47,8	44,9	45,9
27465	29,0	30,2	29,9	31,1	29,9	32,0
26723	18,2	19,4	19,9	22,0	22,2	23,2
25888	9,4	10,4	12,2	13,4	15,2	15,3

$\nu \cdot$ cm^{-1}	$T = 699^0$ K		$T = 853^0$ K		$T = 1038^0$ K	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
38186	2,6	2,42	2,7	3,28	4,2	5,0
37498	3,8	4,17	4,4	5,22	6,4	7,25
35678	13,4	12,9	13,6	14,1	15,5	16,2
33763	29,4	29,7	28,9	29,2	30,2	29,7
32521	41,4	41,6	39,7	39,2	37,9	37,4
31163	47,0	48,7	45,5	45,2	42,9	41,9
28694	43,0	43,4	41,5	40,8	38,2	38,6
27465	31,1	32,1	31,3	30,8	31,4	30,9
26723	24,0	24,4	24,3	24,6	26,8	26,0
25886	17,3	17,7	18,5	18,2	19,4	19,7

b) *Absorptionsspektrum von Brom.*

$$\varepsilon^m_{0_A} = 90, \quad \Delta\nu^*_{0_A} = 1{,}54 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{0_A} = 20400 \text{ cm}^{-1}$$
$$\varepsilon^m_{0_B} = 190, \quad \Delta\nu^*_{0_B} = 2{,}0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{0_B} = 24200 \text{ cm}^{-1}$$
$$\omega_0 = 323 \text{ cm}^{-1}$$

Die Berechnung gestaltet sich infolge gegenseitiger Überlagerung der beiden Einzelkontinua A und B komplizierter als beim Cl_2. Wir gehen so vor:

Trägt man die von ACTON[1]) u. a. gemessenen Extinktionswerte in *logarithmischem Maßstab* für z. B. $T = 293^0$ K auf (Fig. 6), so setzt sich das Spektrum aus zwei überlagerten Parabeln A und B zusammen. Ergänzen wir den kurzwelligen Teil von Kurve A als Parabel (gestrichelte Kurve in Fig. 6), so ergibt sich Parabel B unmittelbar als Differenz der gemessenen Absorptionskurve (ausgezogen in Fig. 6) und der ergänzten Parabel A. Die Grössen ε^m_{293} und $\Delta\nu^*_{293}$ werden für beide Einzelkontinua abgemessen und daraus unter Benützung von Gleichung (14) und Gleichung (13) $\varepsilon^m_{0_A}$ bzw. $\varepsilon^m_{0_B}$ und $\Delta\nu^*_{0_A}$ bzw. $\Delta\nu^*_{0_B}$ berechnet. Zur Ermittlung der Intensitätsverteilung bei höheren Temperaturen werden beide Einzelkontinua nach Formel (12) berechnet und graphisch addiert.

Die Übereinstimmung mit den von ACTON[1]) u. a. gemessenen Werten ist befriedigend, besonders im Gebiet 25000 cm^{-1} bis 30000 cm^{-1} (Fig. 7), wo das Einzelkontinuum B ungestört erscheint. Im Überlappungsgebiet überraschen einige Abweichungen nicht. Einerseits lässt sich die Lage der beiden Intensitätsmaxima ν_{0_A} und ν_{0_B} nicht ganz genau lokalisieren, und andererseits wäre auch eine leichte Wellenlängenverschiebung dieser Maxima mit zunehmender Temperatur möglich.

Wegen der komplexen Natur des Absorptionsspektrums von Br_2 kann Formel (14), die die Temperaturabhängigkeit des Intensitätsmaximums eines Einzelkontinuums beschreibt, nicht direkt nachgeprüft werden, denn das experimentell gemessene Intensitätsmaximum ist ja durch Überlagerung der beiden Einzelkontinua A und B entstanden. Wir berechnen daher nach Formel (12) den Beitrag des Kontinuums B an der Stelle ν_{0_A}, wo Kontinuum A sein Intensitätsmaximum besitzt, für verschiedene Temperaturen.

Die Differenz zwischen dem experimentell gemessenen Wert bei $\nu_{0_B} = 24200$ cm^{-1} und dem von Kontinuum A herrührenden berechneten Betrag ergibt dann das Maximum von Einzelkontinuum B. Diese Werte können jetzt mit den nach Formel (14) berechneten

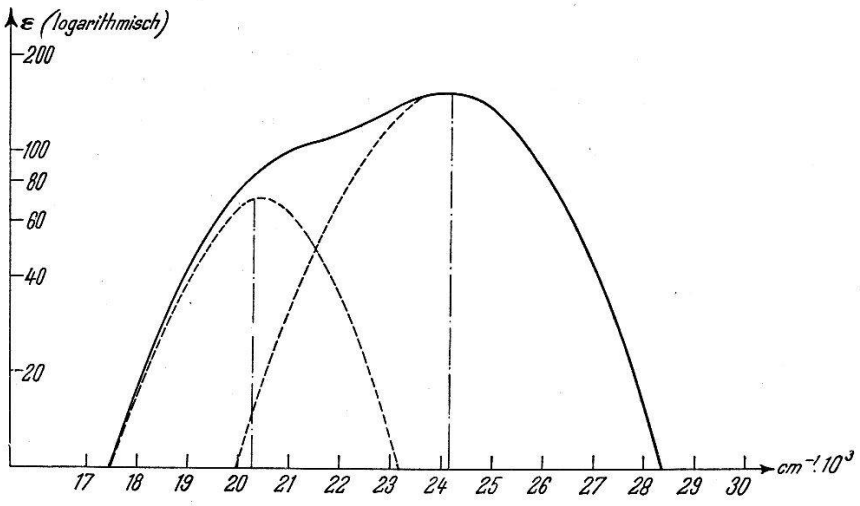

Fig. 6.

Absorptionsspektrum von Br_2 bei $T = 293^0$ K, logarithmisch aufgetragen
ausgezogene Kurve: Messkurve nach ACTON,
gestrichelte Kurve: Zerlegung in zwei Einzelkurven (Parabeln).

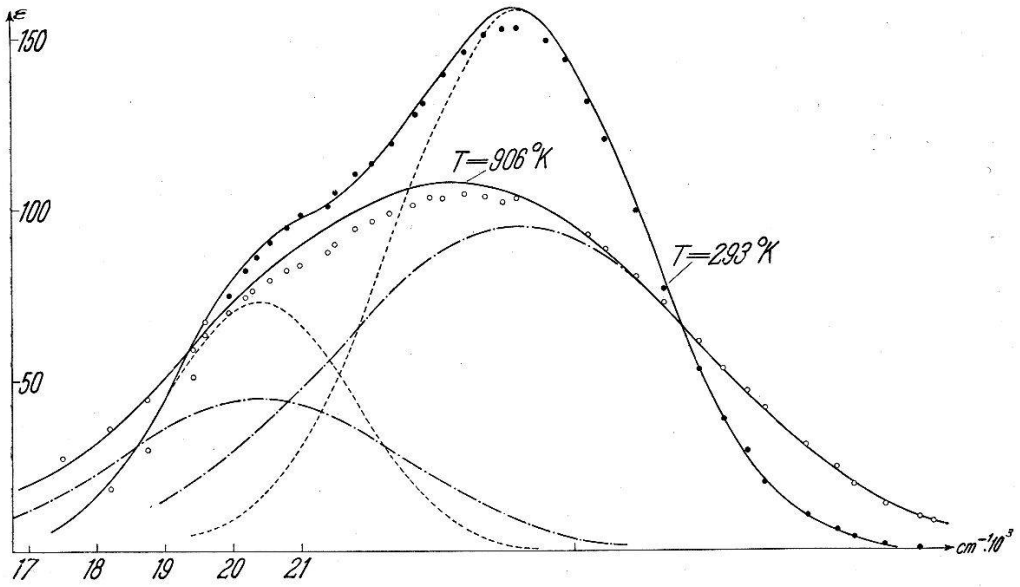

Fig. 7.

Absorptionskurve von Br_2

– – – – – berechnete Einzelkurven für $T = 293^0$ K.
–.–.–.–.– berechnete Einzelkurven für $T = 906^0$ K.
———— graphisch durch Addition der Einzelkurven berechnete Gesamtabsorption.
..... } gemessene Punkte nach ACTON bei { 293^0 K
oooooooo } { 906^0 K

verglichen werden. In Fig. 5 entsprechen die Punkte, bzw. die durch sie gelegte gestrichelte Kurve den direkt gemessenen, die Kreuze den infolge Überlagerung durch Kontinuum A korrigierten Werten. Die letzteren liegen sehr schön auf der nach Formel (14) berechneten (ausgezogenen) Kurve.

c) *Absorptionsspektrum von Jod.*

$$\varepsilon_0^m = 995; \quad \Delta\nu_0^* = 1{,}42 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}; \quad \omega_0 = 214{,}5 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_{0_{423}} = 19250 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_{0_{1323}} = 18750 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Vergleich der von uns gemessenen mit den nach Gleichung (12) berechneten ε-Werten wird im *Bandengebiet* von System B erschwert. Abgesehen von dem relativ grossen mittleren Fehler von $\pm$ 15% (vgl. früher) zeigt sich in diesem Gebiet bei etwa 19000 cm^{-1} für *niedere* Temperaturen eine charakteristische Einsattelung, die auch von Rabinowitsch und Wood[26]) sowie von Kortüm[19]) gefunden worden ist. Rabinowitsch und Wood haben gezeigt, dass dieser Sattel bei Zugabe von Fremdgasen aufgefüllt wird. Bei genügend hohem Fremdgasdruck (etwa 500 mm) präsentiert sich das Absorptionsspektrum als angenähert symmetrische Gaußsche Kurve. Ein ähnlicher Effekt ist von uns an den bei *höheren* Temperaturen aufgenommenen Absorptionskurven beobachtet worden: die Einsattelung verflacht sich mit zunehmender Temperatur und kann oberhalb etwa 800° K überhaupt nicht mehr beobachtet werden (siehe Fig. 8). Man wäre zunächst versucht, diese Einsattelung, ähnlich wie beim Brom, durch die Überlagerung zweier Einzelsysteme zu erklären. Nun ist aber allgemein bekannt, dass unpolare Moleküle, deren Spektren im gasförmigen Zustand eine durch Überlagerung von Einzelsystemen bedingte Einsattelung aufweisen, diese auch in Lösungsspektren (unabhängig vom inerten Lösungsmittel) beibehalten. So bleibt beispielsweise im Lösungsspektrum von Brom[30]) der durch die Überlagerung der beiden Systeme A und B entstandene Sattel eindeutig erhalten. Aus diesem Grunde haben wir das Absorptionsspektrum von in Cyclohexan gelöstem Jod im Gebiet 23000—13000 cm^{-1} untersucht (vgl. Fig. 9, dicke Kurve). Der Sattel ist gänzlich verschwunden, und das Absorptionsspektrum kann mit guter Genauigkeit durch eine Gausssche Kurve dargestellt werden. (Vergleichshalber sind in Fig. 9 als dünne Kurven noch die Absorptionskurven von gasförmigem Jod bei 0°, 423° und 1323° K dargestellt). Die langwellige Absorptionsbande bei 14200 cm^{-1}, die dem zweiten langwelligen System A zuzuschreiben ist, bleibt dagegen auch in Lösung deutlich erhalten.

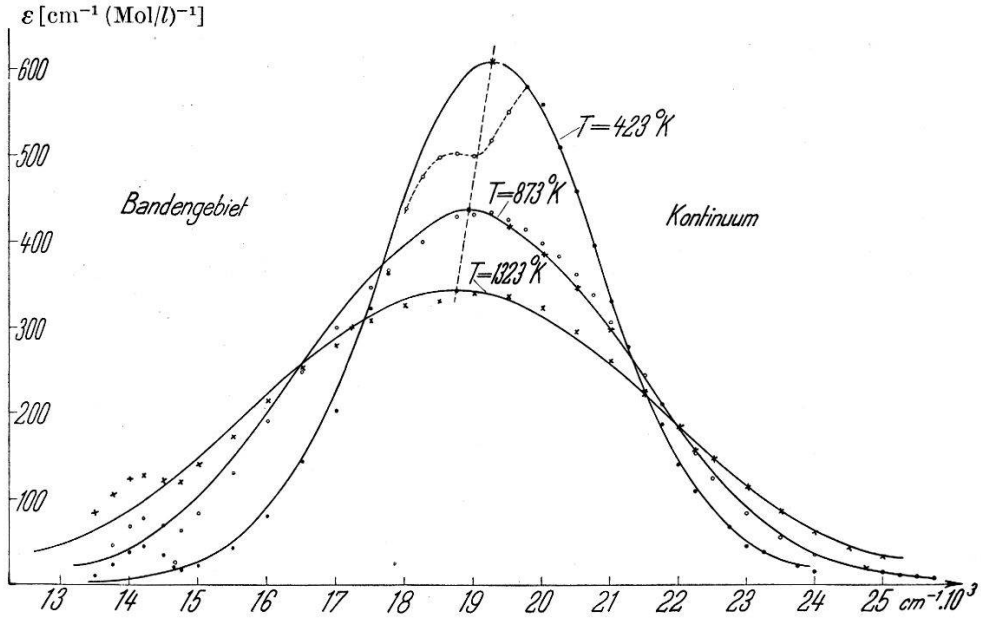

Fig. 8.

Absorptionsspektrum von J_2 bei drei verschiedenen Temperaturen.
Punkte: unsere Messungen; ausgezogene Kurven: nach Formel (12) berechnet.

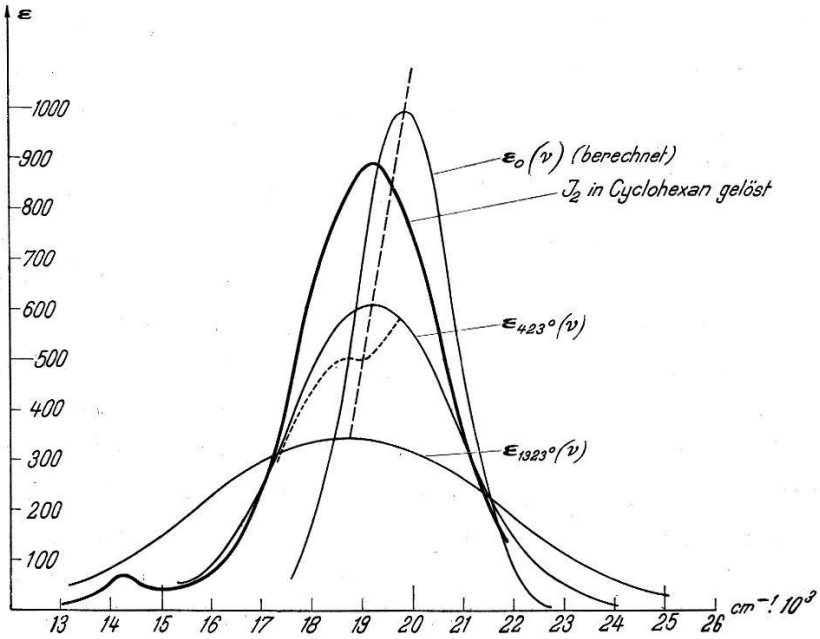

Fig. 9.

Vergleichende Darstellung des Absorptionsspektrums von J_2 bei $T = 0^0$ K
(nach Formel (12) berechnet; Lage des Maximums angenommen)
$T = 423^0$ K, $T = 1323^0$ K und bei 291^0 K in Lösung.

Wir schliessen daraus, dass im Gegensatz zum Brom die Einsattelung beim Jod nicht durch Überlagerung von zwei Einzelsystemen zustande kommt. Vielmehr möchten wir uns der von LUCK[20]) geäusserten Vermutung anschliessen, wonach die Einsattelung bei Jod einfach auf die scheinbare, durch die Linienstruktur des Bandengebietes bedingte Ungültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes zurückzuführen ist. Mit zunehmendem Druck (hervorgerufen durch Fremdgaszusatz, Lösungsmittel oder Temperaturerhöhung), werden die einzelnen Rotationslinien mehr und mehr verbreitert, und man nähert sich den normalen, für ein *Kontinuum* geltenden Verhältnissen, wobei der Sattel verschwindet.

Einer Berechnung der Intensitätsverhältnisse mit Hilfe von Formel (12) steht noch als weitere Schwierigkeit die mit zunehmender Temperatur beobachtete Verschiebung des Intensitätsmaximums nach längeren Wellen gegenüber (Fig. 8). Wir können jedoch diese temperaturbedingte Verschiebung leicht empirisch berücksichtigen. Es zeigt sich nämlich, dass sich die Absorptionsmaxima mit steigender Temperatur praktisch linear mit der Frequenz verschieben. Zur Berechnung des Absorptionsspektrums als Funktion von Frequenz und Temperatur gehen wir nun folgendermassen vor: Aus den Messungen bei z. B. 1323° K werden ε_0^m und $\Delta\nu_0^*$ nach Formel (14) bzw. (13) berechnet. (Wir müssen in diesem Falle von Messungen bei höheren Temperaturen ausgehen, bei denen die Einsattelung völlig aufgefüllt ist.) Daraus wird ε_{423}^m, die theoretisch maximale Extinktion bei $T = 423°$ K berechnet, die jedoch wegen des Sattels erwartungsgemäss nicht mit der Messung übereinstimmt. Die gemessenen Extinktionsmaxima ε_{1323}^m und ε_{873}^m werden durch die in Fig. 8 gestrichelte Gerade verbunden und ε_{423}^m darauf abgetragen. Die weitere Rechnung gestaltet sich nun gleich wie beim Chlor, nur mit dem Unterschied, dass die Maxima auf der gestrichelten Geraden liegen und somit die ganzen Absorptionskurven mit zunehmender Temperatur nach längeren Wellen verschoben werden. Fig. 8 zeigt für drei Temperaturen die so berechneten Kurven (ausgezogen). Die Messwerte aus Tabelle 1 sind als Punkte eingetragen. Messung und Berechnung stimmen im *kontinuierlichen* Absorptionsgebiet gut überein. Ein Gang in den Abweichungen wird nicht beobachtet. Die grössten Fehler betragen ca. 6%. Die Übereinstimmung ist selbst im Bandengebiet bei hohen Temperaturen befriedigend. In Anbetracht der grossen Streuung der Messwerte in diesem Gebiet legen wir dieser Tatsache jedoch keine grosse Bedeutung bei.

V. Bemerkung zur Anwendung der abgeleiteten Formeln auf mehratomige Moleküle.

Unsere Formel (12) lässt sich auch sehr gut zur Berechnung der von ALMASY und LÄMMEL[5]) gemessenen Absorption von Diphenyl verwenden, wenn man dieses als zweiatomiges Molekül mit $\omega_0 = 267\ \mathrm{cm}^{-1}$ [27]) [= Schwingungsfrequenz der gegeneinander schwingenden Phenylkerne*)] behandelt (vgl. Fig. 10). Bei einer Ausdehnung unserer Rechnungen auf n-atomige Moleküle zeigt sich, dass

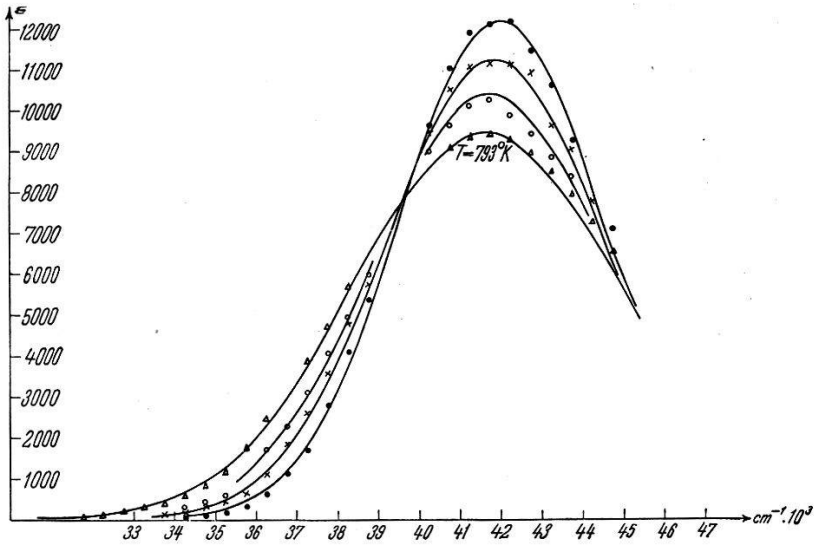

Fig. 10.
Absorptionsspektrum von Diphenyl bei vier Temperaturen (in ° K).
Punkte: •, x, o, ▲ nach Messungen von ALMASY und LAEMMEL;
ausgezogene Kurven: von uns nach Formel (12) berechnet mit: $\varepsilon_0^m = 19150$,
$\Delta\nu_0^* = 2200$, $\nu_0 = 42200\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_0 = 267\ \mathrm{cm}^{-1}$.
$T_1 = 443^\circ$ K, $T_2 = 533^\circ$ K, $T_3 = 633^\circ$ K, $T_4 = 793^\circ$ K.

eine Berücksichtigung sämtlicher (3n–5) bzw. (3n–6) Schwingungsfrequenzen zu völlig sinnlosen Ergebnissen führen würde. Rein empirisch ergibt sich vielmehr, dass nur einige wenige oder, wie im Falle des Diphenyls, sogar nur eine einzige Schwingungsfrequenz berücksichtigt werden müssen, um Übereinstimmung mit den experimentellen Absorptionskurven zu erzielen. Diese Gesichtspunkte werden ausführlich in der Dissertation von P. SULZER[31]) diskutiert.

Den Herren Proff. W. SAXER (ETH., Zürich) und F. ALMASY (Universität Zürich) sind wir für nützliche Diskussionen zu grossem Dank verpflichtet.

*) Diese Interpretation der ramanaktiven Frequenz 267 cm^{-1} ist nach brieflicher Mitteilung von Professor CH. MANNEBACK (Bruxelles) zum mindesten sehr wahrscheinlich.

Literatur.

[1]) A. P. Acton, R. G. Aickin, N. S. Bayliss, J. chem. Phys. **4**, 474 (1936).
[2]) R. G. Aickin, N. S. Bayliss, Trans. Farad. Soc. **33**,1333 (1937).
[3]) R. G. Aickin, N. S. Bayliss, Trans. Farad. Soc. **34**, 1371 (1938).
[3a]) R. G. Aickin, N. S. Bayliss u. A. L. G. Rees, Proc. Soc. Roy. (Lond.) **169**, 234 (1938).
[4]) F. Almasy, Helv. Phys. Acta **10**, 471 (1937).
[5]) F. Almasy, H. Lämmel, Helv. Chim. Acta **33**, 2092 (1950).
[6]) N. S. Bayliss, Proc. Roy. Soc. (London) A **158**, 551 (1937).
[7]) N. S. Bayliss, A. L. G. Rees, J. chem. Phys. **7**, 854 (1939).
[8]) M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927).
[9]) W. G. Brown, Phys. Rev. **37**, 1007 (1930).
[10]) E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858 (1928).
[11]) O. Darbyshire, Proc. Roy. Soc. (London) A **159**, 93 (1937).
[12]) E. Elliott, Proc. Roy. Soc. **123**, 629 (1929); **127**, 638 (1930).
[13]) G. E. Gibson, N. S. Bayliss, Phys. Rev. **44**, 188 (1933).
[14]) G. E. Gibson, O. K. Rice, N. S. Bayliss, Phys. Rev. **44**, 193 (1933).
[15]) S. F. Goodeve, B. A. Stephens, Trans. Farad. Soc. **32**, 1517 (1936).
[16]) Hr. Halban, G. Kortüm, B. Szigeti, Ztschr. f. El. Ch. **42**, 628 (1936).
[17]) A. Herczog, K. Wieland, Helv. Phys. Acta **21**, 6 (1948); **22**, 552 (1949).
[18]) G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules (1950) (D. van Nostrand Company, New York).
[19]) G. Kortüm, G. Friedheim, Ztschr. f. Naturforschg. **2a**, 21 (1947).
[20]) W. Luck, Ztschr. f. Naturforschg. **6a**, 191 u. 313 (1951).
[21]) R. S. Mulliken, J. chem. Phys. **4**, 620 (1936); **8**, 234 (1940); Phys. Rev. **57**, 500 (1940).
[22]) R. S. Mulliken, J. chem. Phys. **7**, 14 (1939).
[23]) R. S. Mulliken, J. chem. Phys. **8**, 234 (1940).
[24]) M. N. Perlmann and S. K. Rollefson, J. chem. Phys. **9**, 362 (1941).
[25]) L. Pauling and Wilson, Introd. to Quantum Mechanics, Mc. Graw-Hill (1935).
[26]) E. Rabinowitsch, W. G. Wood, Trans. Farad. Soc. **32**, 540 (1936).
[27]) M. Rolla, Boll. Sc. Fac. Chim. Ind. (Bologna) Oct. (1941) XIX.
[28]) J. Romand, Thèse, Paris (1949).
[29]) F. Russell, J. of Math. and Phys. (1933).
[30]) E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **42**, 518 (1932).
[31]) P. Sulzer, Diss. ETH., Zürich (1951).
[32]) D. T. Warren, Phys. Rev. **47**, 1 (1935).