

## Über die Laser-erregte Resonanzfluoreszenz im $B^3\Pi_{0u}^+ - X^1\Sigma_g^+$ -System des Jodmoleküls

EVERHARD MENKE

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. **25 a**, 442 [1970]; eingegangen am 31. Januar 1970)

Die Resonanzfluoreszenz von Joddampf wurde bei Zimmertemperatur durch Einstrahlung mit der Linie 6328 Å eines He-Ne-Lasers (Spectra Physics, Modell 125) und mit den Linien 5145 Å und 5017 Å eines Argonionenlasers (Spectra Physics, Modell 140) angeregt. Zur Aufnahme der Spektren diente ein Doppelmonochromator (Jarell Ash, One Meter Scernay-Turner Spectrometer) mit einer photoelektrischen Registrierseinrichtung (Multiplifier EMI 9558 QA, gekühlt). Die Spaltbreite betrug 0,25 bis 0,5 cm<sup>-1</sup>.

Bei He-Ne-Anregung wurden 17 Stokessche Linien und eine antistokessche Linie einer Serie mit dem Dublettabstand 4,88 cm<sup>-1</sup>, sowie die sechste Stokessche Linie und vier anti-Stokessche Linien einer Serie mit dem Dublettabstand 18,9 cm<sup>-1</sup> gemessen. (Die angegebenen Dublettabstände wurden auf die Schwingungsquantenzahl  $v''$  des Anregungsüberganges umgerechnet.)

Die Messungen mit dem Argonionenlaser ergaben bei Erregung mit der Linie 5145 Å zwei Serien mit den Dublettabständen 2,50 cm<sup>-1</sup> und 2,08 cm<sup>-1</sup>, bei Erregung mit der Linie 5017 Å eine Serie mit dem Dublettabstand 4,28 cm<sup>-1</sup>.

Die Zuordnung dieser Serien wurde auf folgende Weise durchgeführt: Mit Hilfe der von RANK und RAO<sup>1</sup> und STEINFELD u. a.<sup>2-4</sup> angegebenen Molekülkonstanten wurde das Absorptionsspektrum des Jodmoleküls in der Umgebung der zur Anregung benutzten Laserlinien berechnet. Aus etwa 20–40 Übergängen  $v'' \rightarrow v'$ , bei denen eine Absorption der Laserwellenlänge in Frage kommt, wurden dann diejenigen ausgewählt, für die die Wellenzahldifferenz zwischen P- und R-Zweig für die zu dem Übergang gehörende Rotationsquantenzahl  $J'$  möglichst gut mit dem gemessenen Dublettabstand übereinstimmt. Ergab sich dabei keine volle Übereinstimmung, so wurde durch eine kleine Änderung der Rotationsquantenzahl eine bessere Anpassung an die gemessenen Dublettabstände erreicht. Die Beichtigung zu diesem Verfahren liegt darin, daß es bisher nicht möglich ist, mit Hilfe der veröffentlichten Molekülkonstanten das gesamte Absorptionsspektrum mit der nötigen Genauigkeit zu berechnen, während zur Bestimmung von  $J'$  aus dem Dublettabstand nur Molekülkonstanten des Grundzustandes für kleine Schwingungsquantenzahlen  $v''$  benötigt werden. Die nach diesem

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Phys. E. MENKE, Sektion Physik der Universität München, Lehrstuhl Prof. Brandmüller, D-8000 München 13, Amalienstraße 54/IV.

<sup>1</sup> D. H. RANK u. B. S. RAO, J. Mol. Spectroscopy **13**, 34 [1964].

<sup>2</sup> J. I. STEINFELD, R. N. ZARE, L. JONES, M. LESK u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **42**, 25 [1964].

<sup>3</sup> J. I. STEINFELD, J. D. CAMPBELL u. N. A. WEISS, J. Mol. Spectroscopy **29**, 204 [1969].

<sup>4</sup> Die Liste der Molekülkonstanten in <sup>3</sup> enthält einen Vorzeichenfehler: Es muß heißen:  $\omega_e y_e' = -0,004133$ , statt  $+ \dots$ ; vgl. auch das Vorzeichen von  $\omega_e y_e'$  in <sup>2</sup>.

Verfahren von uns gefundenen Zuordnungen sind für He-Ne-Erregung in Tab. 1 a und für Erregung mit Ar<sup>+</sup>-5145 Å in Tab. 1 c zusammengestellt. Sie entsprechen nur z. Tl. den Ergebnissen von STEINFELD u. a.<sup>3</sup> und von HATZENBUHLER<sup>5</sup>.

Die Zuordnungen für Ar<sup>+</sup>-5145 Å wurden zwar erst durch die verbesserten Molekülkonstanten in <sup>3</sup> ermöglicht; das Dublett 4,28 cm<sup>-1</sup> bei Ar<sup>+</sup>-5017 Å-Erregung konnte allerdings auch damit nicht vollständig zugeordnet werden, da die Erregerlinie nur noch 100 cm<sup>-1</sup> von der Dissoziationsgrenze des Jodmoleküls entfernt liegt. So konnte lediglich die Rotationsquantenzahl aus dem Dublettabstand zu  $J' = 29 \pm 1$  bestimmt werden.

Das gleiche Verfahren wurde auch auf die Übergänge bei Anregung mit der Wellenlänge 5681,9 Å eines Krypton-Lasers angewandt. Hierbei wurden Werte des Dublettabstands zugrunde gelegt, die von KATSUMI, SAKURAI und BROIDA<sup>6</sup> an drei Linienpaaren beobachtet wurden. Unsere Rechnungen ergaben, daß die Zuordnung der Autoren nur in bezug auf die Rotationsquantenzahlen mit unseren Werten übereinstimmt (Tab. 1 b).

	$v''$	$v'$	$J'$	Absorptionswellenzahl (gerechnet)	Dublettabstand in cm <sup>-1</sup>	Rechng.	Exper.
a)	3	6	$33 \pm 1$	15797,33 (P)	4,95	4,88	
	5	11	$129 \pm 1$	15796,36 (P)	18,94	18,9	
	(4	9	$129 \pm 1$	15791 (R)	19,00) <sup>7</sup>		
b)	0	17	$38 \pm 1$	17593,10 (P)	5,74	5,8	
	0	18	$100 \pm 3$	17598,95 (R)	14,96	15	
	0	19	$126 \pm 2$	17603,46 (P)	18,81	18,8	
c)	0	43	$14 \pm 1$	19429,96 (R)	2,16	2,08	
	1	49	$16 \pm 1$	19429,35 (P)	2,46	2,50	

Tab. 1. Zuordnung der absorbierenden Übergänge: a) bei He-Ne-Erregung ( $15798,002 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>8</sup>; b) bei Kr<sup>+</sup>-Erregung ( $17594,88 \text{ cm}^{-1}$ ); c) bei Ar<sup>+</sup>-Erregung ( $19429,73 \text{ cm}^{-1}$ );  $v'', v', J'$  haben die übliche Bedeutung. (P) oder (R) hinter der Absorptionswellenzahl gibt an, ob die Absorptionswellenzahl aus dem P- oder R-Zweig ausgewählt wurde.

Die in <sup>6</sup> gegebene Zuordnung der Serie b) erscheint aber schon deshalb fragwürdig, weil die Bandkante des Übergangs  $0'' - 16'$  bei  $17516 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Unter diesen Umständen kann jedoch die Laserfrequenz ( $17599 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht absorbiert werden.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. H. MOSER für das fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Herrn Dr. G. STREY und Herrn Dipl.-Phys. K. KLAUSS danke ich für die Hilfe beim Programmieren und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Gewährung von Rechenzeit.

<sup>5</sup> D. R. HATZENBUHLER, Vortrag auf der International Conference of Raman Spectroscopy, Ottawa 1969.

<sup>6</sup> KATSUMI SAKURAI u. H. P. BROIDA, J. Chem. Phys. **50**, 557 [1969].

<sup>7</sup> Dieser Übergang besitzt eine größere Franck-Condon-Übergangswahrscheinlichkeit als (5, 11, 129).

<sup>8</sup> Vakuumwellenzahlen der Erregerlinien nach <sup>9</sup>.

<sup>9</sup> G. STREY, Spectrochimica Acta **25 A**, 163 [1969].