

Das lasererregte Raman-Spektrum von gasförmigem Fluor

W. STRICKER

DFVLR-Institut für Reaktionskinetik, Stuttgart-Vaihingen

und

J. G. HOCHENBLEICHER

Sektion Physik der Universität München, Lehrstuhl J. Brandmüller

(Z. Naturforsch. 28a, 27–30 [1973]; eingegangen am 27. Oktober 1972)

The laser excited Raman spectrum of gaseous fluorine

The pure rotational and the rotation-vibrational Raman spectrum of gaseous F_2 at a pressure of 2 atm were photoelectrically recorded. The vibrational transitions $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$ and $0 \rightarrow 2$ were observed. The analysis of the spectra yields the molecular constants

$$\begin{aligned} \Delta G_{1/2} &= (893,5 \pm 1,5) \text{ cm}^{-1}, & \omega_e x_e &= (11,8 \pm 1) \text{ cm}^{-1}, \\ B_0 &= (0,8847 \pm 0,0010) \text{ cm}^{-1}, & B_1 &= (0,872 \pm 0,002) \text{ cm}^{-1}, \\ D_0 &= (0,49 \pm 0,10) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

Einleitung

Eine Möglichkeit, spektroskopische Daten des elektronischen Grundzustandes des Fluors zu erhalten, besteht in der Auswertung des Ramanspektrums. Der Elektronenübergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand liefert bei diesem Molekül ein kontinuierliches Spektrum. Übergänge zwischen höher angeregten Termen und dem Grundzustand liegen im fernen Vakuum-UV und lassen wegen experimenteller Schwierigkeiten zur Zeit noch keine detaillierten Aussagen über Moleküldaten des Grundzustandes zu. Die bekannten Spektren mit aufgelöster Rotationsstruktur im sichtbaren Spektralbereich resultieren aus Übergängen zwischen angeregten Termen. Die ersten, aus dem Ramanspektrum ermittelten Daten wurden von ANDRYCHUK^{1, 2} veröffentlicht. Die Auswertung des photographisch registrierten, Hg-erreigneten Spektrums lieferte für die Rotationskonstante $B_0 = 0,8828 \text{ cm}^{-1}$ und für das Grundschwingungsquant $\Delta G_{1/2} = 891,8 \text{ cm}^{-1}$.

CLAASSEN und Mitarbeiter³ beobachteten photoelektrisch das reine Raman-Rotationsspektrum von gasförmigem Fluor bei 4 atm, erregt mit einem He-Ne-Laser. Sie erhielten für die Rotationskonstante $B_0 = 0,8841 \text{ cm}^{-1}$. Über das Rotationsschwingungsspektrum werden keine Angaben gemacht. Gleichzeitig mit der

hier vorliegenden Arbeit veröffentlichten EDWARDS, LONG und LOVE⁴ Ergebnisse, die durch Erregung mit einem Ar-Ionen-Laser und photographischer Registrierung gewonnen wurden. Die Resultate werden im folgenden zusammen mit unseren Meßwerten diskutiert.

1. Experimentelles

Das Raman-Spektrum von gasförmigem Fluor (Reinheitsgrad $\geq 99\%$) wurde mit einem Ar-Ionen-Laser (Spectra Physics Mod. 165) erregt, dessen Leistung auf der Linie 514,5 nm etwa 1 Watt beträgt. Die Registrierung erfolgt über einen 1 m-Doppelmonochromator (Jarrell Ash) und einen Photonenzähler⁵. Die Impulse des Photonenzählers werden auf einen Vielkanalspeicher gegeben und entsprechend der Registriergeschwindigkeit des Spektrums aufsummiert. Bei sehr geringen Registriergeschwindigkeiten können mit dem Vielkanalspeicher größere Integrationszeiten, als sie der RC-Integrator des Photonenzählers erlaubt (32 s), verwendet werden, wodurch eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit und eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erreicht werden.

Diese Art der Registrierung hat den weiteren Vorteil, daß die Spektren in digitaler Form zur Computerauswertung vorliegen und eine symmetrische Glättung des Rauschens vorgenommen werden kann.

³ H. H. CLAASSEN, H. SELIG und J. SHAMIR, Appl. Spectrosc. 23, 8 [1969].

⁴ H. G. M. EDWARDS, D. A. LONG und R. LOVE, 3. Int. Conf. on Raman Spectroscopy, Reims 1972.

⁵ J. A. TOPP, H. W. SCHRÖTTER, H. HACKER u. J. BRANDMÜLLER, Rev. Sci. Instrum. 40, 1164 [1969].

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. STRICKER, DFVLR-Institut für Reaktionskinetik, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 38–40.

¹ D. ANDRYCHUK, J. Chem. Phys. 18, 233 [1950].
² D. ANDRYCHUK, Canad. J. Phys. 29, 151 [1951].



Als Streuküvette dient eine Edelstahlzelle mit CaF_2 -Fenstern, die bis zu einem Druck von 4 atm betrieben werden kann. Der Laserstrahl wird in der Raman-Zelle fokussiert und zur Verdoppelung der eingestrahlten Leistung an einem Konkavspiegel reflektiert. Die Beobachtung erfolgt unter 90° . Zur Erhöhung der Streulichtintensität wird das nach hinten gestreute Ramanlicht über einen weiteren Hohlspiegel in die Öffnung der Abbildungsoptik ($1 : 1,2/35$) reflektiert.

Zur Wellenzahlkalibrierung der Apparatur wird im Anschluß an die Registrierung des Raman-Spektrums das Spektrum einer Fe-Hohlkathodenentladung aufgenommen.

2. Auswertung und Ergebnisse

2.1 Reines Rotationsspektrum

Es wurden 3 Rotationsspektren an verschiedenen Tagen registriert, wovon eines in Abb. 1 wiedergegeben ist. Die Auswertung geschah mit Hilfe einer Rechenanlage. Die im Vielkanal-Kernspeicher gespeicherten Spektren werden zur Glättung des Rauschens derart behandelt, daß jeweils die Impulszahlen von 5 benachbarten Kanälen (Kanalbreite $0,13 \text{ cm}^{-1}$) arithmetisch gemittelt werden. Der resultierende Zahlenwert wird dem mittleren der 5 Kanäle zugeordnet. Die Maxima der Rotationslinien werden durch eine Para-

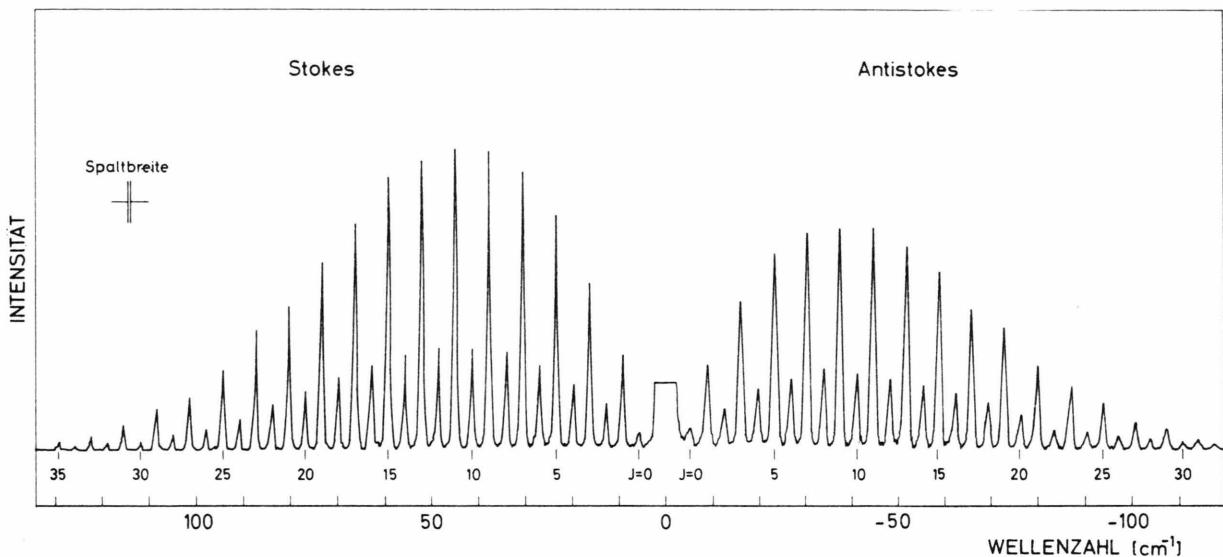


Abb. 1 Rotationsramanspektrum von F_2 bei Zimmertemperatur und 2 atm. $s = 0,5 \text{ cm}^{-1}$; $\tau = 8 \text{ sec}$; $v = 1 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$; 514,5 nm (1,4 Watt); Empfindlichkeit 2^8 Photonen/sec; Kanalbreite $0,13 \text{ cm}^{-1}$.

bel angenähert, und es wird die Wellenzahl des Scheitelpunktes ermittelt. Die Wellenzahlen der Scheitelpunkte gehen als Meßwerte ein.

Die Bestimmung der Rotationskonstanten erfolgt auf die übliche Weise nach der Beziehung $\Delta\nu_J/(J+3/2) = (4B_0 - 6D_0) - 8D_0(J+3/2)^2$. Diese Gleichung stellt als Funktion von $(J+3/2)^2$ eine Gerade dar, die nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen wird. Die $\Delta\nu_J$ -Werte ergeben sich als die Mittelwerte aus den 6 Zweigen der 3 kompletten Rotationsspektren. Die errechneten Rotationskonstanten B_0 und D_0 sind in Tab. 1 enthalten.

2.2 Rotationsschwingungsspektrum

Zusätzlich zum reinen Rotationsspektrum wird auch

das Rotationsschwingungsspektrum mit den Übergängen $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ und $1 \rightarrow 2$ beobachtet. Ein Ausschnitt mit $v=0 \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow 2$ ist in Abb. 2 dargestellt. Infolge der hohen Empfindlichkeit der Meßanordnung kann

Tab. 1. Moleküldaten für den elektronischen Grundzustand des F_2 (in cm^{-1}).

	diese Arbeit	EDWARDS et al.
$\Delta G_{1/2}$	$893,5 \pm 1,5$	$892,02 \pm 0,03$
ω_e	$917,1 \pm 3,5$	
$\omega_{e\bar{e}}$	$11,8 \pm 1$	
B_0	$0,8847 \pm 0,0010$	$0,8845 \pm 0,0002$
B_e	$0,892 \pm 0,002$	
α_e	$0,013 \pm 0,003$	
D_0	$(0,49 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$	$(0,531 \pm 0,032) \cdot 10^{-5}$

neben dem intensiven Q-Zweig des Grundtons (Übergang $v=0 \rightarrow 1$) bei $893,5 \text{ cm}^{-1}$ auch die Rotationsstruk-

tur des S- und O-Zweiges des Grundtons und der sehr schwache $0 \rightarrow 2$ -Übergang bei $(1764,3 \pm 2,5)\text{cm}^{-1}$ gemessen werden. Die gemessenen Rotationslinien der Grundschningungsbande (Genauigkeit $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$) sind in Tab. 2 den berechneten Linien gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist ausreichend. Somit kann die Rotationskonstante B_1 des Schwingungsniveaus $v=1$ und die Konstante α der Rotationsschwingungskopplung bestimmt werden (Tab. 1).

Die Analyse der Rotationsstruktur erfolgt graphisch. Trägt man $(1/2)[\Delta\nu(\text{S}) + \Delta\nu(\text{O})]$ gegen $J(J+1)$ auf unter der Annahme, daß die Konstanten D der zentrifugalen Dehnung im Zustand $v=0$ und $v=1$ nahezu gleich sind ($D_0 \approx D_1$), so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $(B_1 - B_0 - 24D_0)$. Daraus folgt:

$$B_1 = (0,872 \pm 0,002) \text{ cm}^{-1}$$

Außerdem gelingt es, den Schwingungsübergang $1 \rightarrow 2$ zu beobachten. In Abb. 2 ist dargestellt, wie das Profil der Hot Band aus der durch den Rotationsflügel des Q-Zweiges überlagerten Rotationsstruktur ermittelt wird. Somit ergeben sich zwei Möglichkeiten, die Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ zu berechnen. Da der Schwingungsübergang $0 \rightarrow 2$ sehr intensitätsschwach ist, wird der Berechnungsmethode für $\omega_e x_e$ aus $\Delta G_{1/2}$ und der Hot Band die höhere Genauigkeit beigemessen. Innerhalb der Fehlergrenze stimmt $\omega_e x_e = (11,8 \pm 1)$

cm^{-1} mit dem theoretischen, nach der Pekeris Formel⁶ berechneten Wert überein.

Tab. 2. Beobachtete und berechnete Wellenzahlverschiebungen der Grundschningungsbande von F_2 .

J	S-Zweig		O-Zweig	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
1	903,4	902,7		
2	906,9	906,2		
3	910,3	909,6		
4	913,7	913,0		
5	917,1	916,3		
6	920,5	919,7	(874,7)	875,3
7	923,9	923,0	870,7	870,7
8	927,4	926,2	867,6	867,0
9	930,1	929,5	863,9	863,3
10	933,0	932,7	860,5	859,6
11	936,7	935,9	856,5	855,8
12	939,6	939,1	852,8	852,0
13	943,0	942,2	848,7	848,2
14	946,3	945,3	844,8	844,4
15	949,3	948,4	841,1	840,5
16	952,3	951,4	837,3	836,7
17	955,5	954,4	833,3	832,8
18	958,1	957,4	829,7	828,9
19	961,5	960,4	825,5	824,9
20			821,6	821,0
21	967,2	966,2	817,4	817,0
22			813,5	813,0
23			809,5	809,0
24			805,3	805,0
25			801,2	800,9
26			796,9	796,8
27			793,0	792,7
28			789,0	788,6
29			784,5	784,5

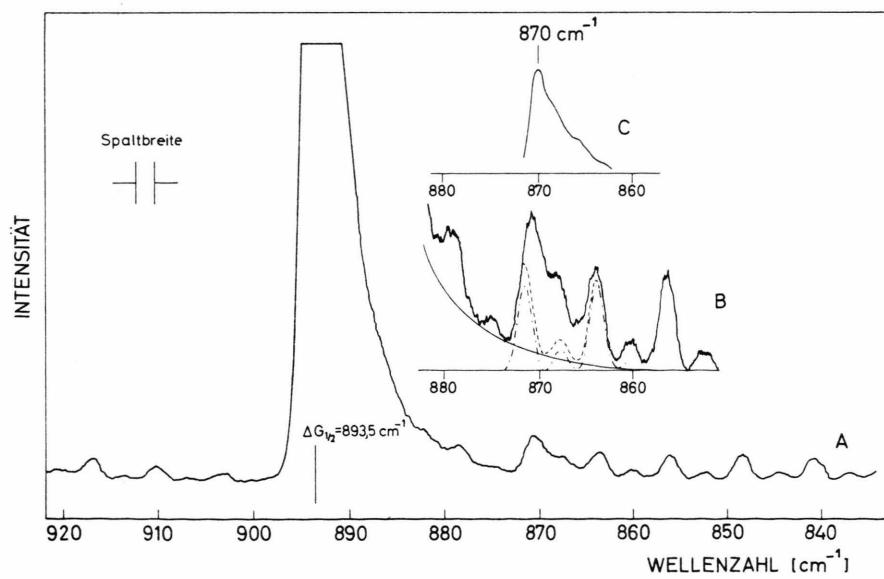


Abb. 2 Ausschnitt aus dem Raman-Rotationsschwingungsspektrum von F_2 : A) $p = 2 \text{ atm}$; $s = 2 \text{ cm}^{-1}$; $\tau = 32 \text{ sec}$; $v = 1 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$; $514,5 \text{ nm}$ (1,3 W) Empfindlichkeit 2^7 Photonen/sec. B) Empfindlichkeit 2^5 Photonen/sec; sonst gleich. --- Extrapolierte Rotationsstruktur, - - - Berücksichtigung des Rotationsflügels des Q-Zweiges. — Der Fehler in der Lage der Hot Band bleibt klein, solange bei der Extrapolation der Rotationsstruktur Linien etwa gleicher Intensität benutzt werden, wie sie hier im Maximum der Rotationsverteilung vorliegen. C) Hot Band von F_2 .

* G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. 1, 2. Aufl., S. 108, Van Nostrand, New York 1950.