

Linienstärken in der 4-0- und 5-0-Rotationsschwingungsbande von Fluorwasserstoff

G. Rimpel

Institut für Reaktionskinetik der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- u. Raumfahrt e. V., Stuttgart

(Z. Naturforsch. **29 a**, 588–592 [1974]; eingegangen am 20. Dezember 1973)

Line Strengths in the 4-0- and 5-0-Rotation-Vibration-Bands of Hydrogen Fluoride

The strengths of 6 lines in the 4-0- and 5-0-rotation-vibration-bands of hydrogen fluoride have been measured in a multiple reflection cell using a direct measurement method. The absolute values of the rotationless matrix elements of the electric dipole moment have been determined to be

$$\begin{aligned} |\langle 4 | \mu(r) | 0 \rangle| &= (3.48 \pm 0.13) \cdot 10^{-22} \text{ esu} \cdot \text{cm}, \\ |\langle 5 | \mu(r) | 0 \rangle| &= (8.79 \pm 0.54) \cdot 10^{-23} \text{ esu} \cdot \text{cm}. \end{aligned}$$

Einführung

Die Kenntnis der Stärken von Spektrallinien ist für quantitative spektroskopische Untersuchungen von fundamentaler Bedeutung. Konstruiert man den Verlauf des elektrischen Dipolmomentes mit Hilfe der aus den gemessenen Linienstärken berechneten Matrixelemente, wird man außerdem in die Lage versetzt, die Stärken von Linien zu berechnen, die einer unmittelbaren Messung nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.

Zur Zeit besteht bei HF großes Interesse an der Kenntnis von Übergängen bei höheren Schwingungsquantenzahlen, weil die bei der Reaktion zwischen Fluor und Wasserstoff entstehenden HF-Moleküle schwingungsmäßig sehr stark angeregt sind (HF-Laser, Kinetik der $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -Reaktionen). Bisher wurden die Linienstärken in den Rotationsschwingungsbanden $0-0^1$, $1-0^2$, $2-0^3$ und $3-0^4$ experimentell ermittelt. Es zeigt sich jedoch, daß der aus diesen Messungen berechenbare Verlauf des elektrischen Dipolmomentes für Übergänge mit höher liegenden Schwingungsquantenzahlen $v \geq 4$ zunehmend unsichere Werte für die Matrixelemente liefert. Der Grund für die vorliegende Untersuchung war deshalb, durch Messung der Linienstärken in der 4-0- und 5-0-Rotationsschwingungsbande die Möglichkeit zu schaffen, den Verlauf des elektrischen Dipolmomentes etwas genauer festzulegen.

Berechnung der Matrixelemente

Die Stärke einer Linie ist nach Definition

$$S^0 = (1/p) \int_0^\infty k(\omega) d\omega. \quad (1)$$

Sonderdruckanforderungen an G. Rimpel, DFVLR-Inst. für Reaktionskinetik, D-7000 Stuttgart 80, Schließfach 80 03 20.

Dabei sind S^0 die Linienstärke in $\text{bar}^{-1} \text{cm}^{-2}$, p der Druck in bar, k der Absorptionskoeffizient in cm^{-1} und ω die Wellenzahl in cm^{-1} . Für den Absorptionskoeffizienten gilt

$$k(\omega) = -(1/l) \ln[1 - \alpha(\omega)]. \quad (2)$$

Dabei sind l die Absorptionslänge in cm und α das Absorptionsvermögen. Bei unendlich kleiner spektralen Spaltbreite des Monochromators könnte das Absorptionsvermögen direkt aus dem Meßschrieb entnommen werden. Bei endlicher Spaltbreite ist eine Korrektur der unmittelbaren Meßwerte erforderlich. Bei Meredith⁵ sind diese Korrekturwerte für einen weiten Parameterbereich angegeben. Aus der so ermittelten Linienstärke kann dann das entsprechende Matrixelement für ein zweiatomiges Molekül bei idealem Gasverhalten aus folgender Beziehung berechnet werden:

$$S_{v'}^{0v'}(m) = \frac{8 \pi^3 |m| \omega_{v'}^{v'}(m) \exp\{-E_{vJ} \cdot h c / k T\}}{3 h c k T Z} \cdot |\langle v' J' | \mu(r) | v J \rangle|^2. \quad (3)$$

Dabei sind v die Schwingungs- und J die Rotationsquantenzahl, ' bedeutet der obere Quantenzustand, $m = -J$ im P-Zweig und $m = J'$ im R-Zweig, $\omega_{v'}^{v'}(m)$ die Wellenzahl in Linienmitte, E_{vJ} der Energierterm in cm^{-1} für den unteren Quantenzustand, T die Temperatur in K und Z die Rotationsschwingungszustandssumme nach

$$Z = \sum_{v=0}^\infty \sum_{J=0}^\infty (2J+1) \exp\{-E_{vJ} \cdot h c / k T\}. \quad (4)$$

$\mu(r)$ ist das radiale elektrische Dipolmoment in $\text{esu} \cdot \text{cm}$ und r der Kernabstand in Å. Durch Extrapolation von $\langle v' J' | \mu(r) | v J \rangle$ auf $m = 0$ erhält man



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

das rotationslose Matrixelement $\langle v' | \mu(r) | v \rangle$. Mit Hilfe der Definition für dieses Matrixelement

$$\langle v' | \mu(r) | v \rangle = \int_0^\infty \psi_{v'}(r) \mu(r) \psi_v(r) r^2 dr \quad (5)$$

kann bei bekannten Matrixelementen der Verlauf des Dipolmomentes $\mu(r)$ konstruiert werden. Dabei bedeutet ψ_v die Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung. Nimmt man ein Morse-Potential, so erhält man explizite Ausdrücke für ψ_v ⁶.

Setzt man das Dipolmoment in der häufig verwendeten Form

$$\mu(r) = \sum_{i=0}^{v_{\max}} M_i (r - r_e)^i \quad (6)$$

an, so kann man die Koeffizienten M_i bis $i = v_{\max}$ bestimmen, wenn $\langle v_{\max} | \mu(r) | 0 \rangle$ das höchste gemessene Matrixelement ist. r_e ist der Gleichgewichtskernabstand.

Experimentelle Details

Die Messungen wurden an einem EBERT-JARRELL-ASH-Spektrometer mit einer Brennweite von 5 m und einem Öffnungsverhältnis von 25 ausgeführt (siehe Abb. 1). Das verwendete Gitter hat

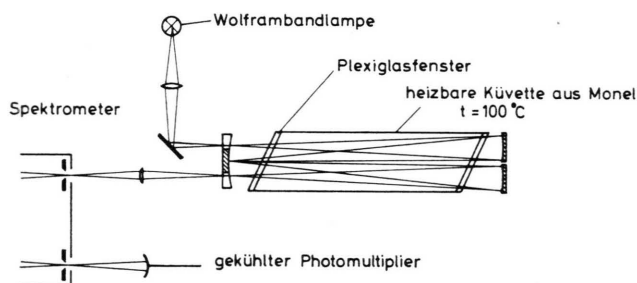


Abb. 1. Schema der optischen Versuchsanordnung.

1200 Strich/mm und ist bei 5000 Å geblazt. Es wurde in der 1. Ordnung gemessen. Die mittlere spektrale Auflösung betrug in der 4-0-Bande 0,10 cm⁻¹ und in der 5-0-Bande 0,15 cm⁻¹. Zur Wellenlängeneichung wurden die HF-Linien selbst benutzt, da sie mit genügender Genauigkeit bekannt sind⁷. Als Lichtquelle diente eine Wolframbandlampe OSRAM Wi 17/G. Bei der 4-0-Bande wurde ein RCA-7102-Multiplier bei -60 °C, bei der 5-0-Bande ein Multiplier vom Typ RCA-8852 bei -35 °C verwendet. Die Absorptionsküvette hat eine geometrische Länge von 1,85 m und einen inneren Durchmesser von 64 mm. Sie ist aus Monelmetall und hat 10 mm dicke Plexiglasfenster, die mit Teflon-O-Ringen abgedichtet sind. Trotz der Aufheizung der

Küvette mit einem temperaturgeregelten Heizband auf 100 °C zeigten die Plexiglasfenster nach Einfüllen von HF keine merklichen Veränderungen. Die Fenster sind gegenüber der optischen Achse um 25° gedreht, damit das an den Fensterflächen reflektierte Licht aus dem Strahlengang geleitet wird. Wegen der zu erwartenden geringen Absorption mußte die Küvette mehrmals durchstrahlt werden, und zwar bei den Messungen in der 4-0-Bande viermal und in der 5-0-Bande zwölfmal. Die optische Anordnung wurde in Anlehnung an⁸ konzipiert. Wegen der relativ schlechten optischen Qualität des Plexiglasses konnten maximal 12 Lichtdurchläufe verwendet werden. Bei einer höheren Durchlaufzahl kam der Anteil des diffusen Streulichts in die gleiche Größe der Lichtintensität, die zur Absorption benutzt wurde. Bei unseren Messungen betrug der Streulichtanteil bei der 4-0-Bande <2% und bei der 5-0-Bande <9%. Dieser Streulichteinfluß wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

Der verwendete Fluorwasserstoff von GERLING, HOLZ & Co. wurde durch Destillation bei 32 °C nachgereinigt. Der Druck wurde mit einem Aufnehmer von BELL & HOWELL 4-326 gemessen. Die Einfülldrücke betrugen bei den Messungen in der 4-0-Bande 150 bis 300 Torr und in der 5-0-Bande 400–700 Torr.

Wegen der Neigung des HF zur Polymerisation wurde es über eine geheizte Kupferrohrwendel in die auf 100 °C erwärmte Küvette geleitet. Bei 100 °C ist selbst bei 700 Torr der Anteil des monomolekularen HF größer als 99%⁹.

Experimentelle Linienstärken und Matrixelemente

Die gemessenen Linienstärken wurden nach⁵ korrigiert. Dabei ist angenommen, daß die Linie Lorentz-Profil, die Spaltfunktion des Spektrometers in guter Näherung Gauß-Profil haben und daß die Linienbreiten in der 4-0- bzw. 5-0-Bande mit den

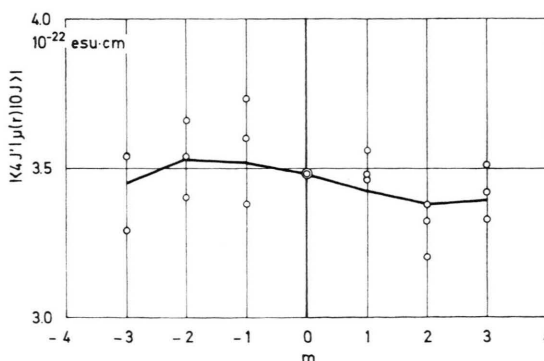


Abb. 2. Gemessene Matrixelemente für die 4-0-Bande.

von ⁴ gemessenen Linienbreiten in der 3–0-Bande übereinstimmen. Die Kontrolle dieser Annahmen ergab nur geringfügige Änderungen der Korrekturwerte, die innerhalb der Meßgenauigkeit liegen. Die nach Gl. (3) aus den Linienstärken berechneten Absolutbeträge der Matrixelemente sind für die 4–0-Bande in Abb. 2 und für die 5–0-Bande in Abb. 3

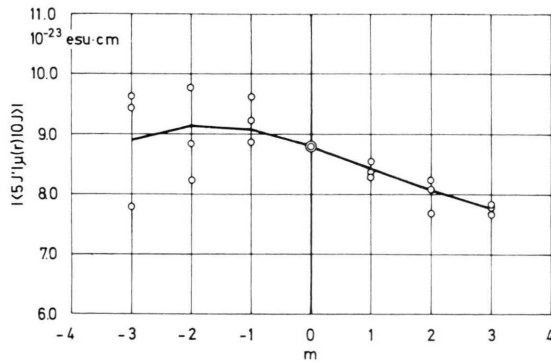


Abb. 3. Gemessene Matrixelemente für die 5-0-Bande.

in Abhängigkeit von m angegeben. Durch Approximation nach Gauß mit einer Parabel 3. Ordnung wurden für $m=0$ folgende rotationslose Matrixelemente berechnet:

$$|\langle 4 | \mu(r) | 0 \rangle| = (3,48 \pm 0,13) \cdot 10^{-22} \text{ esu} \cdot \text{cm}$$

$$\text{und } |\langle 5 | \mu(r) | 0 \rangle| = (8,79 \pm 0,54) \cdot 10^{-23} \text{ esu} \cdot \text{cm}.$$

Die angegebenen Fehler sind die bei der Approximation errechneten mittleren Fehler.

Zur Kontrolle wurde von uns auch das Matrixelement der 3–0-Bande gemessen. Wegen des optischen Versuchsaufbaus war es dabei jedoch erforderlich, möglichst niedrige Drücke – zwischen 10 und 100 Torr – zu verwenden, wobei hier das Linienprofil schon merklich vom Lorentz-Profil abweicht. Es zeigte sich bei der Auswertung nach einer Lorentz-Linie, daß das Matrixelement für die 3–0-Bande geringfügig unter und bei der Auswertung nach einer Doppler-Linie geringfügig über dem Meßwert von ⁴ liegt, so daß praktisch der aus unseren Messungen ermittelte Wert mit dem von ⁴ exakt übereinstimmen würde, wenn ein aufwendigeres Korrekturverfahren für Voigt-Profile angewendet worden wäre.

In Abb. 4 werden die von uns experimentell bestimmten rotationslosen Matrixelemente verglichen einerseits mit den nach ¹⁰ berechneten und andererseits mit den von ¹¹ angegebenen extrapolierten Matrixelementen. Unsere Meßpunkte liegen demnach

dazwischen, und zwar etwas näher an den berechneten Werten für ein linear mit dem Kernabstand zunehmendes Dipolmoment ¹⁰.

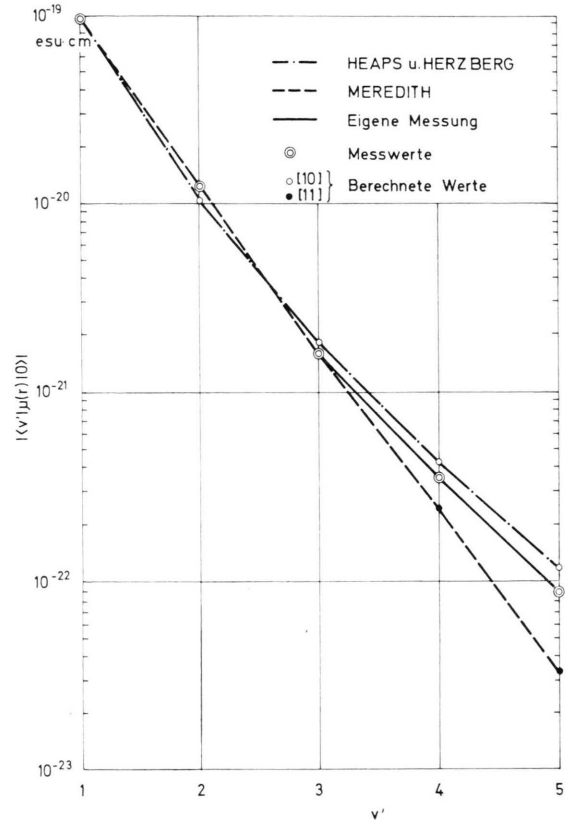


Abb. 4. Absolutbetrag der rotationslosen Matrixelemente für die v -0-Banden.

Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß eine Extrapolation der Matrixelemente zu höheren Schwingungsquantenzahlen grundsätzlich sehr unsicher ist ¹¹.

Die Bestimmung der Koeffizienten M_4 und M_5 in Gl. (6) bereitet erhebliche Schwierigkeiten und ist aus unseren Meßergebnissen nicht völlig eindeutig möglich. Zunächst wurde versucht, mit den bekannten Lösungen $\psi_{v,J}$ für einen Pekeris-Oszillator ¹² die gemessenen Matrixelemente für $m = -3$ bis $+3$ nachzurechnen. Hierbei wurden für die 4 möglichen Vorzeichenkombinationen der gemessenen Matrixelemente für $J=0$ jeweils der zugehörige Satz von M_i ($i=0$ bis 5) bestimmt. Damit sind dann mit den Funktionen $\psi_{v,J}$ numerisch jeweils die Matrixelemente von $m = -3$ bis $+3$ ausgerechnet worden. Es ergab sich kein Satz von Zahlen für M_4 und M_5 , mit denen die Meßergebnisse für $J \neq 0$ widerspruchsfrei dargestellt werden konnten. Die Rechnungen wurden

sowohl mit $x_e = 0,021664$ als auch mit einem von v abhängigen $x_e(v)$ ausgeführt, wobei mit den von v abhängigen Werten x_e die exakte Lage der Energierterme rechnerisch gewährleistet war. Beide Ergebnisse unterschieden sich nur geringfügig.

Versuche, die zur Bestimmung des Matrixelementes $|\langle 6 | \mu(r) | 0 \rangle|$ ausgeführt wurden, ergaben, daß der Betrag des Matrixelementes $< 2,5 \cdot 10^{-23}$ esu · cm sein muß. Dieser Wert ist aber nur mit einem bestimmten Satz von M_i verträglich, für den das Matrixelement des 4–0-Übergangs negativ und das des 5–0-Übergangs positiv gewählt werden muß. Die übrigen Zahlensätze für die M_i ergaben deutlich höhere Werte für das Matrixelement des 6–0-Übergangs.

Aus diesem Ergebnis läßt sich also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf $\langle 4 | \mu(r) | 0 \rangle = -3,48 \cdot 10^{-22}$ esu · cm und auf $\langle 5 | \mu(r) | 0 \rangle = +8,79 \cdot 10^{-23}$ esu · cm schließen.

Der zugehörige Satz M_i ist in Tab. 1 wiedergegeben.

i	diese Arbeit M_i in 10^{-18} esu · cm	nach ¹¹ M_i in 10^{-18} esu · cm
	\AA^i	\AA^i
0	1,7980	1,7982
1	1,5191	1,5220
2	-0,2107	-0,2335
3	-0,8413	-1,0958
4	-0,8901	
5	-1,5451	

Tab. 1. Polynomkoeffizienten für das elektrische Dipolmoment nach Gleichung (6).

Zum Vergleich sind die Werte von M_i nach ¹¹ mit angegeben.

Der sich daraus ergebende Verlauf des Dipolmoments ist in Abb. 5 dargestellt. Ebenfalls ist der Ver-

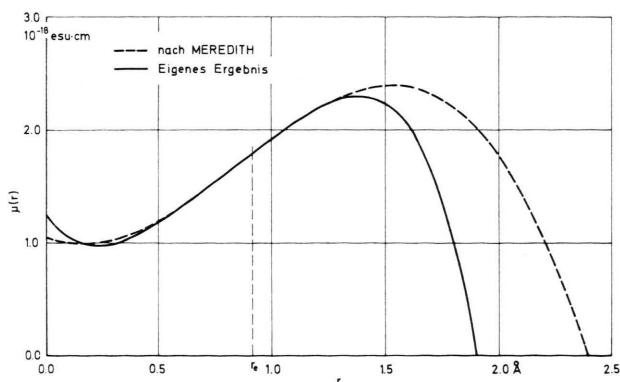


Abb. 5. Dipolmomentverlauf von HF [Gl. (6)]: Meredith ¹¹ $v_{\max}=3$, eigenes Ergebnis $v_{\max}=5$.

lauf des Dipolmoments von Meredith ¹¹ angegeben, das einem Ansatz nach Gl. (6) mit $v_{\max}=3$ entspricht.

Die der Rechnung für Tab. 1, Abb. 5 und 6 zugrundeliegenden Zahlen sind ¹³:

$$\begin{aligned}\omega_e &= 4138,33 \text{ cm}^{-1}, \\ x_e &= 0,021664, \\ B_e &= 20,9548 \text{ cm}^{-1}, \\ r_e &= 0,9168 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Der Potentialansatz lautet:

$$V(r) = (\hbar c \omega_e / 4 x_e) [1 - \exp\{ - (\omega_e x_e / B_e)^{1/2} \cdot (r - r_e) / r_e \}]^2.$$

In Abb. 6 sind die mit den Dipolmomenten aus Abb. 5 nach Gl. (5) errechneten Absolutbeträge der rotationslosen Matrixelemente dargestellt. Man sieht, daß durch die neu hinzugekommenen Meßwerte $\langle 4 | \mu(r) | 0 \rangle$ und $\langle 5 | \mu(r) | 0 \rangle$ die berechneten Matrixelemente gegenüber den in ¹¹ angegebenen besonders bei hohen Quantenzahlen erheblich abweichen. Eine Aussage über die Genauigkeit unserer berechneten Werte kann quantitativ nicht gemacht werden. Qualitativ kann man nur vermuten, daß die berechneten Werte um so unsicherer werden, je höher die Quantenzahlen über 5 liegen. Es ist denk-

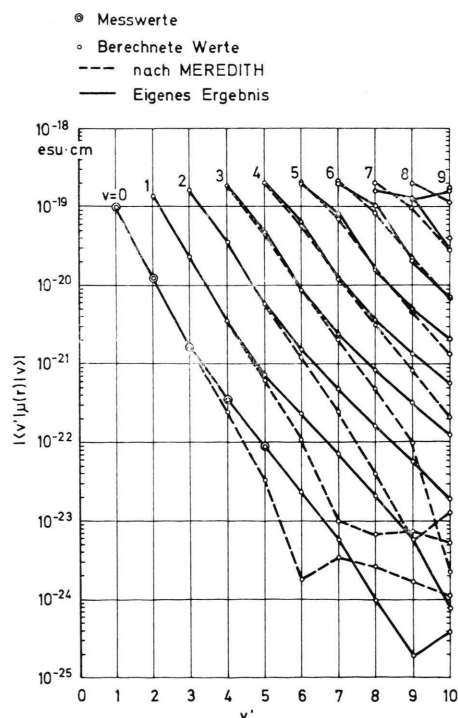


Abb. 6. Absolutbetrag der rotationslosen Matrixelemente von HF: Meredith ¹¹ $v_{\max}=3$, eigenes Ergebnis $v_{\max}=5$.

bar — wenn durch Messung festgestellt werden könnte, daß das **Matrizelement** $\langle 6 | \mu(r) | 0 \rangle$ vom jetzigen extrapolierten **Wert** abweicht —, daß es zu einer mehr oder weniger starken Verschiebung aller berechneten **Werte** kommt.

An dieser Stelle danke ich Herrn Dr. Just für seine wertvollen Diskussionsbeiträge, Herrn Dr. Meinel für die Bereitstellung des optischen Versuchsaufbaus, Herrn Dr. Bachmaier für die Nachreinigung des Fluorwasserstoffs und Herrn Britzl für den Aufbau und die Durchführung der Versuche.

- ¹ A. A. Mason u. A. H. Nielsen, J. Opt. Soc. Am. **57**, 1464 [1967].
- ² R. J. Lovell u. W. F. Herget, J. Opt. Soc. Am. **52**, 1374 [1962].
- ³ R. E. Meredith, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **12**, 485 [1972].
- ⁴ R. L. Spellicy, R. E. Meredith u. F. G. Smith, J. Chem. Phys. **57**, 5119 [1972].
- ⁵ R. E. Meredith, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **12**, 455 [1972].
- ⁶ P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57 [1929].
- ⁷ E. S. Fishburne u. K. Narahari Rao, J. Mol. Spectrosc. **19**, 290 [1966].
- ⁸ H. J. Bernstein u. G. Herzberg, J. Chem. Phys. **16**, 30 [1948].
- ⁹ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Fluor Ergänzungsband, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (Bergstraße) 1959.
- ¹⁰ H. S. Heaps u. G. Herzberg, Z. Phys. **133**, 48 [1952].
- ¹¹ R. E. Meredith u. F. G. Smith, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **13**, 89 [1973].
- ¹² C. L. Pekeris, Phys. Rev. **45**, 98 [1934].
- ¹³ JANAF Thermochemical Tables, The Thermal Research Laboratory, Dow Chemical Comp. Midland (Mich.), Aug. 1965, PB 168 370.