

Der Intensitätsverlauf im reinen Rotations-Raman-Spektrum von CO₂ und N₂O unter Berücksichtigung des 01¹0-Niveaus

K. Altmann, W. Klöckner und G. Strey

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. **31a**, 1311–1317 [1976]; eingegangen am 26. August 1976)

Intensity Distribution in Pure Rotational Raman Spectra of CO₂ and N₂O Taking into Account Contributions from the 01¹0 State

The pure rotational Raman spectra of carbon dioxide and nitrous oxide have been recorded with argon laser excitation and a resolution of about 0.2 cm⁻¹. As was found previously for acetylene, also for these molecules R-branch transitions in the excited Π -states could be resolved clearly up to $J=9$. The relative intensity distribution has been analyzed quantitatively according to formulae derived previously. It turns out that the experimental intensity distribution is well reproduced by taking into account only the $\bar{a}_{zz}^{(2)}$ component of the anisotropic part of the polarizability tensor. Higher order contributions arising from the components $\bar{a}_{xx}^{(2)} - \bar{a}_{yy}^{(2)}$ and $\bar{a}_{xy}^{(2)}$ could not be detected.

I. Einleitung

Zu den reinen Rotations-Raman-Spektren von Molekülen in der Gasphase tragen nicht nur die Rotationsübergänge innerhalb des Schwingungs-Grundzustandes, sondern auch solche innerhalb der angeregten Schwingungsniveaus bei. Diese Beiträge lassen sich normalerweise bei Zimmertemperatur wegen der geringen Besetzungswahrscheinlichkeit dieser Zustände schlecht beobachten. Eine Ausnahme machen hier die linearen Moleküle, da sie verhältnismäßig niedrig gelegene ($\omega < 1000$ cm⁻¹) Knick-schwingungsniveaus (Π -Zustände) besitzen. Finsterhölzl, Hochenbleicher und Strey veröffentlichten vor kurzem eine Arbeit¹, in der die relative Intensität der Beiträge der Übergänge innerhalb dieser Π -Niveaus zum gesamten Rotationsspektrum von theoretischem Standpunkt her ausführlich untersucht wird. Zur Überprüfung der daraus resultierenden Ergebnisse diente eine Computer-Simulation des Rotations-Raman-Spektrums von Acetylen. Dabei zeigte sich, daß dieses Spektrum trotz der Beiträge der Π -Niveaus im Rahmen der Meßgenauigkeit mit Hilfe einer einzigen Konstante, nämlich der Komponente $\bar{a}_{zz}^{(2)}$ des Anisotropieanteils der Polarisierbarkeit des Moleküls in der Gleichgewichtslage der Kerne beschrieben werden kann. Der unterschiedliche Intensitätsverlauf der zum Grundniveau und zu den Π -Niveaus gehörigen Rotationsstrukturen läßt sich allein unter Berücksichtigung der Boltzmann-

Statistik und der Rotations-Übergangswahrscheinlichkeit wiedergeben. Nach den in¹ gemachten Ausführungen bedeutet dies, daß man bei der Entwicklung des Polarisierbarkeitstensors nach den Normalkoordinaten im Fall von C₂H₂ auch zur Beschreibung der Beiträge der Π -Niveaus nur die nullte Näherung benötigt. Eine Berücksichtigung höherer Entwicklungsterme, welche nach¹ auch andere Komponenten des Polarisierbarkeitstensors erfassen würde, und damit zum Auftreten mehrerer Anpassungsparameter führen würde, kann unterbleiben.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu prüfen, ob die beim Acetylen gefundenen Verhältnisse auch für die Rotations-Raman-Spektren anderer linearer Moleküle charakteristisch sind und somit eine allgemeinere Bedeutung haben. Dazu wurde unter Benutzung der in¹ hergeleiteten theoretischen Zusammenhänge eine Computer-Simulation der Rotations-Raman-Spektren der Moleküle CO₂ und N₂O durchgeführt.

Die Beiträge des 01¹0-Zustandes zum Rotations-Raman-Spektrum von CO₂ wurden bereits 1970 in einer Arbeit von Barrett und Weber² experimentell nachgewiesen. Die beiden Autoren führten sowohl photoelektrische als auch photographische Messungen durch und benutzten die letzteren zu einer Bestimmung der Rotationskonstanten im Schwingungsgrundzustand und im 01¹0-Zustand. Sie gaben jedoch keine detaillierte quantitative Analyse des relativen Intensitätsverlaufs. Außerdem war es ihnen nicht möglich, die Linien des R-Zweigs experimentell aufzulösen. Die von uns gegebene Analyse des Rotations-Raman-Spektrums von CO₂ stellt in die-

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. G. Strey, Sektion Physik — Experimentalphysik — der Universität München, Schellingstraße 4/IV, D-8000 München 40.



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.

sen beiden Punkten eine Ergänzung zur eben zitierten Arbeit dar. Da wir wegen der Linearität der Intensitätsskala ein photoelektrisch gemessenes Spektrum benutzten, das den Nachteil einer geringeren Genauigkeit der Frequenzskala mit sich bringt, verzichteten wir auf eine Neubestimmung der Molekülkonstanten. Wir entnahmen diese vielmehr den Arbeiten von Courtoy^{3,4}, dessen Werte mit den von Barrett und Weber ermittelten gut übereinstimmen.

Über das Rotations-Raman-Spektrum von N₂O sind uns keine neueren Arbeiten bekannt. Wir benutzten für unsere Analyse des Intensitätsverlaufs wiederum ein photoelektrisch gemessenes Spektrum und verzichteten ebenfalls auf eine Neubestimmung der Molekülkonstanten. Unseren Rechnungen legten wir die Konstanten zugrunde, welche bei Krell und Sams⁵ (Tab. II) angegeben werden.

2. Experimentelles

Die Raman-Spektren wurden mit einem Argon-Ionen-Laser (Spectra Physics Mod. 170) mit einer Ausgangsleistung von 8 W bei 514,5 nm erregt. Die optische Anordnung ist in⁶ genauer beschrieben. Eine Erhöhung der Streulichtintensität wurde durch Mehrfachfokussierung des Laserstrahls in der Küvette erzielt. Mit einer Sammeloptik (1:1,4) und einem Hohlspiegel zur Vergrößerung des erfaßten Streulichttraumwinkels wurde das unter 90° zur Strahlrichtung gestreute Licht auf den Eintrittsspalt eines 1 m-Doppelmonochromators (Jarrell-Ash Mod. 25-101) abgebildet. Dieser ist mit 2 holographischen Gittern der Fa. Jobin-Yvon mit 2400 Linien/mm ausgestattet und hat damit eine Lineardispersion von 12 cm⁻¹/mm und eine Grenzauflösung von 0,21 cm⁻¹ bei 500 nm⁷. Als Detektor wurde ein RCA C31034A-02-Photomultiplier verwendet, dessen Impulse mit einem Photonenzählsystem (Photonic PC07A) weiter bearbeitet wurden. Die Registrierung der Spektren erfolgte gleichzeitig über einen an den Photonenzähler angeschlossenen Schreiber und über einen Vielkanalanalysator mit Anschluß zur Lochstreifenausgabe der Daten.

Als Gasküvetten wurden Rechteckküvetten aus Quarzglas (Fa. Hellma) verwendet. Um eine Druckverbreiterung der Raman-Linien zu vermeiden, wurden die Messungen an CO₂ bei 74 Torr und an N₂O bei 78 Torr durchgeführt. Die Registrierung der Spektren erfolgte mit einem Gittervorschub von 0,2 cm⁻¹/min bei einer Spaltbreite von 0,21 cm⁻¹.

Ein unmittelbarer Computerplot der digital registrierten Spektren zeigte wegen der verhältnismäßig geringen Photonenzählrate ziemlich starkes

Rauschen. Das registrierte Spektrum wurde daher mit Hilfe einer Faltungsprozedur entsprechend der Gleichung

$$Y'_l = \frac{1}{N} \sum_{n=-p}^p C_n Y_{n+l} \quad (1)$$

geglättet (vgl.²). Hier bezeichnen Y_l und Y'_l die Intensität pro Rasterelement vor und nach der Glättung. Die Größen C_n sind die Konstanten, mit welchen die ursprünglichen Meßpunkte gewichtet werden. N ist ein Normalisierungsfaktor. $2p+1$ ist die Anzahl der ursprünglichen Meßpunkte, die im geglätteten Spektrum miteinander gekoppelt werden. Es erwies sich als ausreichend, jeweils 11 Meßpunkte miteinander zu koppeln, wobei die Größen C_n ($n = 0, \pm 1, \dots, \pm 5$) die Werte 110, 100, 80, 50, 5 besaßen. Abbildung 1 oben zeigt eine Übersicht über das geglättete CO₂-Spektrum. Ein Vorteil dieser Glättungsmethode gegenüber der Glättung mit Hilfe eines RC-Filters während der Messung ist ihre Symmetrie bez. der Wellenzahlskala. Die digitale Ver-

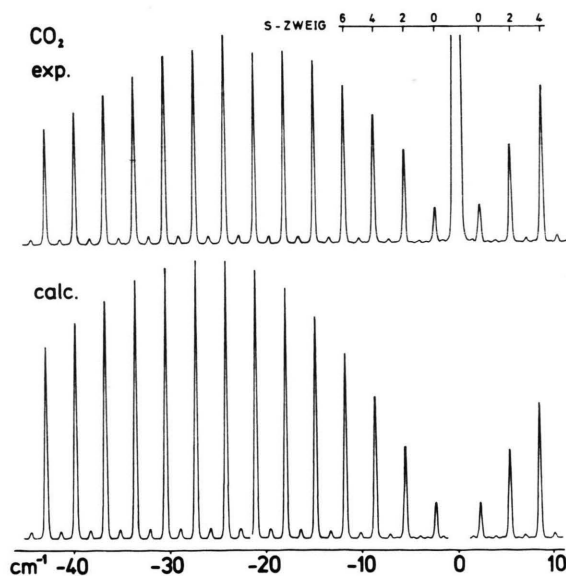


Abb. 1. Übersicht über das reine Rotations-Raman-Spektrum von CO₂. Oben: gemessen, unten: gerechnet.

arbeitung ermöglicht außerdem das Spektrum später in beliebigen Maßstäben wiederzugeben (vgl. Abb. 1 und 2), was gerade im Zusammenhang mit dieser Untersuchung von Bedeutung war. Da es bei digitaler Registrierung möglich ist, auch Linien sehr unterschiedlicher Intensität aufzunehmen, konnte den registrierten Spektren gleichzeitig das Profil der reinen Rayleigh-Linie entnommen werden. Dieses diente bei der späteren Simulation, wegen der gro-

ßen Intensität der Rayleigh-Linie gegenüber den benachbarten Rotationslinien (10 000:1), unmittelbar als Linienprofil.

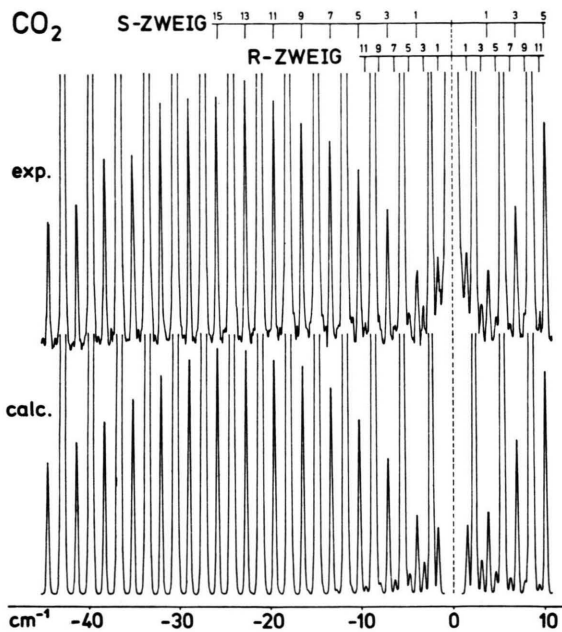


Abb. 2. Ausschnitt aus dem reinen Rotations-Raman-Spektrum von CO₂. Der Intensitätsmaßstab ist gegenüber Abb. 1 relativ zur Wellenzahlenskala um einen Faktor ≈ 24 gedehnt.

3. Theorie

a) Energieniveaus und Auswahlregeln

Wie in ¹ gezeigt wird, lassen sich die Rotationsniveaus der Π -Zustände linearer Moleküle in guter Näherung durch den Ausdruck

$$E_t(J) = G_t + B_{(v_t)} [J(J+1) - l_t^2] - D_{(v_t)} [J(J+1) - l_t^2]^2 \pm q_t J(J+1)/2 \quad (2)$$

beschreiben, wobei $l_t = \pm 1$ gilt und q_t die l -Typ-Verdopplungskonstante ist. Für die Rotationszustände des Σ -Grundniveaus gilt $l_t = 0$, außerdem verschwindet der letzte Term. Die zu den Π -Niveaus gehörigen Eigenfunktionen lauten

$$\psi_{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 1, J\rangle \pm |1, -1, J\rangle) \quad (3)$$

Hier bezieht sich die erste Quantenzahl auf die Schwingungsquantenzahl $v = 1$, die zweite ist l_t . Da für CO₂ und N₂O $q_t > 0$ gilt, ist die positive Funktion $\psi_{(+)}$ stets mit dem niedrigeren, die negative Funktion mit höherem Eigenwert verknüpft. Die

beiden Niveaus werden wir entsprechend früheren Arbeiten ^{1, 8} durch die Buchstaben e und f kennzeichnen. Wie in ¹ weiter gezeigt wird, besitzen die Eigenfunktionen $\psi_{(\pm)}$ für gerades J die Parität \pm und für ungerades J die Parität \mp . Da es sich bei der Knickschwingung von CO₂ um einen Π_u -Zustand handelt, folgt daraus, daß die Funktionen $\psi_{(+)}$ für gerades (ungerades) J antisymmetrisch (symmetrisch) bez. einer gleichzeitigen Vertauschung der Raumkoordinaten der Sauerstoffkerne sind. Für die Funktionen $\psi_{(-)}$ gilt das Umgekehrte. Berücksichtigt man außerdem, daß der Kernspin von O¹⁶ verschwindet, so ergibt sich daraus weiter, daß beim CO₂ alle e(f)-Niveaus mit geradem (ungeradem) J aus Symmetriegründen unbesetzt sind. Im Σ -Grundniveau, dessen Rotationszustände die Parität $(-1)^J$ besitzen, sind aus dem zuletzt genannten Grund alle Zustände mit ungeradem J verboten. Da das Molekül N₂O keine symmetrisch angeordneten Kerne besitzt (Gruppe C _{∞ v}), ergeben sich für dieses Molekül keine derartigen Einschränkungen. Eine schematische Darstellung der Rotationsniveaus von Σ - und Π -Zustand findet sich in ¹ (Fig. 1) und in ² (Figure 2).

Aus der für den Raman-Effekt gültigen Paritätswahlregel $\pm \longleftrightarrow \pm$ folgt aus dem Obigen für den Σ -Grundzustand die Auswahlregel $\Delta J = \pm 2$. Für den Π -Zustand folgt $\Delta J = \pm 1, +2$, wobei $\Delta J = \pm 1$ zu e \rightarrow f- bzw. f \rightarrow e-Übergängen gehört, $\Delta J = \pm 2$ zu e \rightarrow e- bzw. f \rightarrow f-Übergängen.

Das gesamte Rotationsspektrum von CO₂ setzt sich also bei Vernachlässigung der Beiträge höherer Schwingungsniveaus aus folgenden Übergängen zusammen:

Σ_g^+ -Grundzustand:

S-Zweig, $\Delta J = \pm 2$, $J = 0, 2, 4, \dots$,

Π_u -Zustand:

$$\text{R-Zweig, } \Delta J = \pm 1 \quad \begin{cases} e \rightarrow f, J = 1, 3, 5, \dots, \\ f \rightarrow e, J = 2, 4, 6, \dots, \end{cases} \quad (4)$$

und

$$\text{S-Zweig, } J = \pm 2 \quad \begin{cases} e \rightarrow e, J = 1, 3, 5, \dots, \\ f \rightarrow f, J = 2, 4, 6, \dots. \end{cases}$$

Bezüglich der Bezeichnung der Rotationsübergänge wurde die von Barrett und Weber ⁹ vorgeschlagene Konvention benutzt.

Für das Molekül N₂O sind zusätzlich im Σ -Grundzustand die Übergänge mit ungeradem J erlaubt

und im II -Zustand alle in (4) fehlenden Übergänge mit geradem bzw. ungeradem J . Im II -Zustand bleibt jedoch wie beim CO₂ die Einschränkung $J \geq 1$ bestehen, welche aus der Bedingung $J \geq k$ und der für lineare Moleküle gültigen Regel $k = \sum l_i$ folgt. Aus diesen Auswahlregeln ergibt sich, daß die Rotationslinien, welche zu Übergängen innerhalb des II -Zustands gehören, beim N₂O Doubletts bilden. Beim R-Zweig wird der Abstand zweier Doublettslinien durch die Summe der l -Typ-Aufspaltungen der zugehörigen Rotationsniveaus beschrieben. Wie Abb. 4 zeigt, konnte jedoch die Doublettsstruktur der R-Zweig-Linien experimentell nicht aufgelöst werden. Die Doubletts des S-Zweiges werden durch die intensiveren zum Σ -Grundzustand gehörigen S-Zweig-Linien überdeckt.

b) Intensitäten

Der relative Intensitätsverlauf der Rotations-Raman-Linien eines linearen Moleküls wird durch den Ausdruck

$$I_r(V, l, J \rightarrow V', l', J') \quad (5)$$

$$= C(\nu_L + \nu_{V'l'J'}^{V'lJ})^4 (L^{(\tau)})_{V'l'J'}^{V'lJ} g_{V'lJ} \exp \{ -E_l/kT \} \frac{1}{Q}$$

beschrieben. Hier bezeichnet ν_L die einfallende Laserfrequenz, $\nu_{V'l'J'}^{V'lJ}$ ist die Raman-Übergangsfrequenz und V kennzeichnet den Schwingungszustand. $(L^{(\tau)})_{V'l'J'}^{V'lJ}$ ist die Linienstärke und $g_{V'lJ}$ der Kernspin-Entartungsfaktor. Der Exponentialfaktor beschreibt den Einfluß der Boltzmann-Statistik, wobei Q die Zustandssumme ist. Verbleibende Konstante wurden in C zusammengefaßt.

Wie bei Altmann und Strey¹⁰ (bzw. auch bei Altmann¹¹) gezeigt wird, lassen sich die Linienstärken für ein symmetrisches Kreismolekül mit Hilfe der Wignerschen 3- j -Symbole explizit anschreiben. Aus¹⁰, Gl. (9), ergibt sich für die Rotationsübergänge im Σ -Grundzustand eines linearen Moleküls unter Berücksichtigung von $k=l=0$ und $q'=0$

$$(L^{(\tau)})_{00J'}^{00J} = (2J+1)(2J'+1) \left(\begin{smallmatrix} J' & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right)^2 |(\bar{f}_{\tau,0})_{00}^{00}|^2. \quad (6)$$

Hier sind $\bar{f}_{\tau,0}$ irreduzible sphärische Komponenten des Polarisierbarkeitstensors α im molekülfesten System. Die Quantenzahlen am Matrixelement von $\bar{f}_{\tau,0}$ beziehen sich auf die Schwingungsquantenzahlen v, l . Der Index $\tau=0$ bzw. 2 unterscheidet Spur- bzw. Anisotropiestreuung. Da jedoch die Spurstreuung

im Fall des reinen Rotationsspektrums nur zur Rayleigh-Linie beiträgt, werden wir im folgenden stets $\tau=2$ setzen.

Wie man den Ausführungen bei Finsterhölzl et al.¹ entnimmt, läßt sich¹⁰, Gl. (9), nicht unmittelbar zur Berechnung der Linienstärken der Rotationsübergänge im II -Zustand verwenden, da l für die Rotationsniveaus dieses Zustands keine gute Quantenzahl ist. Letzteres folgt aus Gleichung (3). Man muß daher zur Berechnung dieser Linienstärken auf die ursprüngliche Definition

$$(L^{(\tau)})_{V'k'J'}^{V'k'J'} = \sum_{qmm'} |(f_{\tau q})_{V'k'J'm'}^{V'k'J'm'}|^2 \quad (7)$$

der Linienstärken zurückgehen, wie sie bei Altmann und Strey¹⁰, Gl. (7), angegeben ist. Die irr. sph. Komponenten $f_{\tau q}$ des Polarisierbarkeitstensors beziehen sich hier auf ein raumfestes Koordinatensystem. Schreibt man die Matrixelemente auf der rechten Seite dieses Ausdrucks unter Benutzung der Eigenfunktionen (3) und¹⁰, Gl. (6), explizit an und führt die magn. Summation mit Hilfe der Orthogonalitätsrelationen der Wignerschen 3- j -Symbole durch, so ergibt sich, wie in¹ gezeigt wird, für die Linienstärken der Rotationsübergänge im II -Zustand

$$(L^{(2)})_{(\pm)J'}^{(\pm)J'} \quad (8)$$

$$= (2J+1)(2J'+1) \left[\left(\begin{smallmatrix} J' & 2 & J \\ -1 & 0 & 1 \end{smallmatrix} \right) F^{(0)} \mp \left(\begin{smallmatrix} J' & 2 & J \\ -1 & 2 & -1 \end{smallmatrix} \right) F^{(2)} \right]^2$$

mit

$$F^{(0)} = [(\bar{f}_{2,0})_{11}^{11} + (\bar{f}_{2,0})_{1-1}^{1-1}]/2, \quad (9)$$

und

$$F^{(2)} = [(\bar{f}_{2,2})_{1-1}^{1-1} + (\bar{f}_{2,-2})_{11}^{11}]/2. \quad (10)$$

Wie man sieht, hängen die Größen $F^{(0)}$ und $F^{(2)}$ nur noch von den Schwingungsquantenzahlen v und l ab. Rechnet man den Ausdruck (8) für den R- und S-Zweig des II -Zustandes explizit aus, so erhält man:

R-Zweig ($\Delta J=1$):

$$(L^{(2)})_{\substack{e \rightarrow f \\ f \rightarrow e}} = [V\sqrt{6} F^{(0)} \pm (J+1) F^{(2)}]^2 / 2(J+1); \quad (11a)$$

S-Zweig ($\Delta J=2$):

$$(L^{(2)})_{\substack{e \rightarrow e \\ f \rightarrow f}} = \frac{J(J+3)}{4(2J+3)} [V\sqrt{6} F^{(0)} \mp F^{(2)}]^2. \quad (11b)$$

Der wesentliche Unterschied zwischen den Linienstärken (6) und (11) besteht darin, daß die Gln. (11) im Gegensatz zu Gl. (6) zwei unabhängige Parameter enthalten, nämlich $F^{(0)}$ und $F^{(2)}$. Dies ist von besonderer Bedeutung für den Intensitätsver-

lauf im R-Zweig. Überwiegt die Größe $F^{(0)}$ in Gl. (11 a), so nimmt die Intensität mit wachsendem J proportional zu J^{-1} ab. Ist das Gegenteil der Fall, so wächst die Intensität linear mit J . Unter Berücksichtigung des Boltzmann-Faktors ergibt sich daraus im zweiten Fall ein ähnlicher Intensitätsverlauf wie er für die Rotationslinien des Σ -Grundzustandes bekannt ist. Die Auswirkungen der verschiedenen Vorzeichen \pm auf die relative Intensität der Doublettkomponenten bleiben in unserem Fall ohne Bedeutung, da die Doubletts beim N₂O nicht aufgelöst werden konnten. Beim CO₂, wo dieser Effekt wegen der Auswahlregeln (4) einen alternierenden Einfluß auf die Rotationslinien des R- und S-Zweigs des Π -Zustands ausüben würde, wird jede zweite dieser Linien durch die Rotationslinien des Σ -Grundzustands überdeckt.

Bei Finsterhölzl et al.¹ wird mit Hilfe einer Entwicklung nach Normalkoordinaten eine Abschätzung der relativen Größenverhältnisse von $(\bar{f}_{2,0})_{00}^{00}$, $F^{(0)}$ und $F^{(2)}$ vorgenommen. Da wir beim CO₂ nur die Knickschwingung ν_2 zu berücksichtigen haben, vereinfachen sich die angegebenen Ausdrücke [siehe¹, Gl. (22)] zu

$$(\bar{f}_{2,2})_{00}^{00} = \bar{f}_{\Sigma}^{(0)} + \frac{1}{2} \bar{f}_{\Sigma}^{(2\nu_2)} \equiv F, \quad (12 a)$$

$$F^{(0)} = \bar{f}_{\Sigma}^{(0)} + \bar{f}_{\Sigma}^{(2\nu_2)} = F + \frac{1}{2} \bar{f}_{\Sigma}^{(2\nu_2)}, \quad (12 b)$$

$$F^{(2)} = \bar{f}_{\Delta}^{(2\nu_2)}. \quad (12 c)$$

Hier ist $\bar{f}_{\Sigma}^{(0)}$ die irr. sph. Komponente $\bar{f}_{2,0}$ des Polarisierbarkeitstensors in der Gleichgewichtslage. Diese Größe entspricht nach der Polarisierbarkeitstheorie von Placzek¹² dem Anisotropieanteil der z -Komponente $\bar{\alpha}_{zz}^{(2)}$ der klassischen Polarisierbarkeit des Moleküls. Die Größen $\bar{f}_{\Sigma}^{(2\nu_2)}$ und $\bar{f}_{\Delta}^{(2\nu_2)}$ sind zweite Ableitungen der Komponenten $\bar{f}_{2,0}$ und $\bar{f}_{2,2}$ nach den Normalkoordinaten der Knickschwingung. Der Index $(2\nu_2)$ soll andeuten, daß diese Größen auch die Intensität des zweiten Obertones der ν_2 -Schwingung beschreiben, welcher sich aus einer Σ - und einer Δ -Komponente zusammensetzt. Wie sich für das Molekül CO₂ aus experimentellen Beobachtungen ergibt, ist die Σ -Komponente dieses Obertones verglichen mit dem reinen Rotationsspektrum sehr schwach (siehe auch Howard-Lock und Stoicheff¹³), während die Intensität der Δ -Komponente scheinbar unter der Nachweisgrenze bleibt. Man kann also für die Größen $\bar{f}_{\Sigma}^{(2\nu_2)}$ und $\bar{f}_{\Delta}^{(2\nu_2)}$ die Abschätzung

$$\bar{f}_{\Sigma}^{(0)} \gg \bar{f}_{\Sigma}^{(2\nu_2)} \gg \bar{f}_{\Delta}^{(2\nu_2)} \quad (13)$$

machen. Da eine ähnliche Abschätzung entsprechend dem experimentellen Befund auch für das Molekül C₂H₂ zutrifft und hier darüber hinaus nach den Ausführungen in¹ noch durch die Ergebnisse der Computersimulation des Rotationsspektrums erhärtet werden konnte, kann man annehmen, daß sie auch für das Molekül N₂O Gültigkeit hat. Wir haben daher die Computersimulation der Rotationsspektren des CO₂ und N₂O zunächst in der nullten Näherung, also nur unter Benutzung der einen Konstante $\bar{f}_{\Sigma}^{(0)}$ nach dem bei Altmann und Strey¹⁴ angegebenen Verfahren durchgeführt. Die Konstante $\bar{f}_{\Sigma}^{(0)}$ kann in diesem Fall natürlich mit der Konstante C in Gl. (5) zusammengefaßt werden. In dieser Näherung nehmen die Linienstärken (6) und (11) folgende einfache Form an:

$$(L^{(2)})_{\Sigma} = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+3)} (\bar{f}_{\Sigma}^{(0)})^2, \quad (14 a)$$

$$(L^{(2)})_{\text{R}} = \frac{3}{J+1} (\bar{f}_{\Sigma}^{(0)})^2, \quad (14 b)$$

$$(L^{(2)})_{\text{S}} = \frac{3J(J+3)}{2(2J+3)} (\bar{f}_{\Sigma}^{(0)})^2. \quad (14 c)$$

4. Anwendungen auf die Moleküle CO₂ und N₂O

a) CO₂

Abbildung 1 zeigt eine Übersicht über das Rotations-Raman-Spektrum von CO₂. Das gerechnete Spektrum wurde an die starken Rotationslinien S(0) und S(2) angepaßt. Wie ein Vergleich zwischen dem gemessenen und dem in nullter Näherung gerechneten Spektrum zeigt, weist das letztere einen deutlichen Intensitätsschwund nach kleineren Wellenzahlen hin auf. Als Ursache hierfür ist eine Dejustierung der Apparatur während der Messung infolge thermischer Einflüsse anzusehen. Sie dürfte insbesondere durch eine zeitliche Veränderung der Spalte des Spektrographen bedingt sein, welche zur Erzielung eines hohen Auflösungsvermögens so schmal wie möglich gewählt wurden. Theoretisch könnte die genannte Diskrepanz zwar auch dadurch bedingt sein, daß die Temperatur der Probe während der Messung wesentlich unter der für die Rechnung angenommenen Temperatur lag. Ein solcher Fehler kann jedoch vom Experiment her mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Außerdem brachte eine Simulation unter der Annahme einer wesentlich niedrigeren Proben temperatur andere große Unstimmigkei-

ten mit sich. Um trotzdem eine quantitative Analyse des Intensitätsverlaufs der verhältnismäßig schwachen zum Π -Zustand gehörigen Linien durchführen zu können, wurde das gerechnete Spektrum kontinuierlich (lineare Interpolation) an die starken Linien $S(0)$, $S(2)$, $S(4)$, ... angepaßt, welche im wesentlichen durch Rotationsübergänge innerhalb des Σ -Grundzustandes verursacht werden. Zwar enthalten auch diese Linien noch zu etwa 8% ihrer Intensität Beiträge des Π -Zustandes, ihr relativer Intensitätsverlauf wird jedoch durch die Gln. (6) bzw. (14 a und c) exakt wiedergegeben. Insbesondere die Gültigkeit von Gl. (6) konnte auch an anderer Stelle¹⁴ experimentell bewiesen werden. Abbildung 2 zeigt das Ergebnis dieser Anpassung, wobei der Intensitätsmaßstab gegenüber Abb. 1 relativ zur Wellenzahlenskala insgesamt um einen Faktor ≈ 24 gedehnt wurde, um die schwachen Linien des Π -Zustandes besser in Erscheinung treten zu lassen. Wie man sieht, weist dieses gerechnete Spektrum innerhalb des betrachteten Frequenzbereichs sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum auf. Die Abweichungen betragen weniger als 10%.

Ausgehend von diesem Ergebnis untersuchten wir nun den Einfluß der Konstanten $F^{(0)}$ und $F^{(2)}$ auf den Intensitätsverlauf, indem wir die Simulation unter Benutzung der exakten Ausdrücke (11 a) und (11 b) durchführten. Das Spektrum reagierte verhältnismäßig empfindlich auf den Wert der Größe $F^{(2)}$. Betrug dieser mehr als 3% des Werts von $\bar{f}_{\Sigma}^{(0)}$, so ergaben sich beim R-Zweig deutliche Abweichungen zwischen Messung und Simulation. Daraus folgt, daß die J -Abhängigkeit des R-Zweigs tatsächlich im wesentlichen durch J^{-1} beschrieben wird. Eine so scharfe Abschätzung, wie sie in ¹ für $F^{(2)}$ gegeben wird, konnte jedoch nicht gewonnen werden.

Was die Konstante $F^{(0)}$ betrifft, so entnimmt man den Gln. (6) und (11), daß sich ihr Einfluß nur global auf das relative Verhältnis von Σ - und Π -Zustandslinien auswirkt. Eine Proberechnung mit $F^{(0)} = 1,03 \bar{f}_{\Sigma}^{(0)}$ ergab bereits deutlich schlechtere Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation als für $F^{(0)} = \bar{f}_{\Sigma}^{(0)}$. Unter Berücksichtigung von Gl. (12 b) ergibt dies für das relative Verhältnis von $\bar{f}_{\Sigma}^{(0)}$ und $\bar{f}_{\Sigma}^{(2\nu_2)}$

$$0 \leq |\bar{f}_{\Sigma}^{(2\nu_2)} / \bar{f}_{\Sigma}^{(0)}| \leq 0,06.$$

Dazu ist allerdings zu sagen, daß eine Änderung der für die Rechnung angenommenen Temperatur der Probe um 5 K ungefähr denselben Einfluß auf das Ergebnis hat, wie eine Änderung von $F^{(0)}$ um 3%.

Die in Abb. 2 wiedergegebene Simulation wurde unter Annahme einer Temperatur von 305 K durchgeführt.

Tab. 1. Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten von CO₂ nach ².

Zustand	B [cm ⁻¹]	$D \times 10^7$ [cm ⁻¹]
00 ⁰ 0	0,39021	1,35
01 ^{1e} 0	0,39065	1,38
01 ^{1r} 0	0,39130	1,38

Die bei der Simulation benutzten Rotationskonstanten von CO₂ sind in Tab. 1 zusammengefaßt (vgl. ², Tab. IV). Der 01¹⁰-Zustand liegt beim CO₂ 667,4 cm⁻¹ über dem Grundniveau.

b) N₂O

Abbildung 3 zeigt einen Überblick über das reine Rotations-Raman-Spektrum von N₂O. Da, wie bereits erwähnt, dieses Molekül zur Gruppe C_{∞v} gehört, fallen hier die Übergänge, welche von Rota-

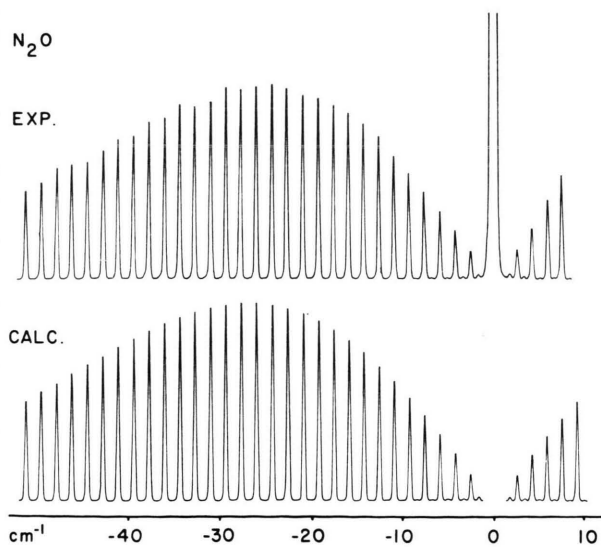


Abb. 3. Übersicht über das reine Rotations-Raman-Spektrum von N₂O. Oben: gemessen, unten: gerechnet.

Tab. 2. Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten von N₂O nach ⁵.

Zustand	B [cm ⁻¹]	$D \times 10^7$ [cm ⁻¹]
00 ⁰ 0	0,4190113	1,795
01 ^{1e} 0	0,4191777	1,785
01 ^{1r} 0	0,4199695	1,785

tionszuständen mit ungeradem J ausgehen, im Σ -Grundzustand nicht aus. Die S-Zweig-Linien des Π -Zustandes sind daher im Gegensatz zum CO₂ von den S-Zweig-Linien des Σ -Grundzustands völlig überdeckt und entziehen sich der Beobachtung. Im Spektrum sichtbar werden nur die R-Zweig-Linien mit ungeradem J .

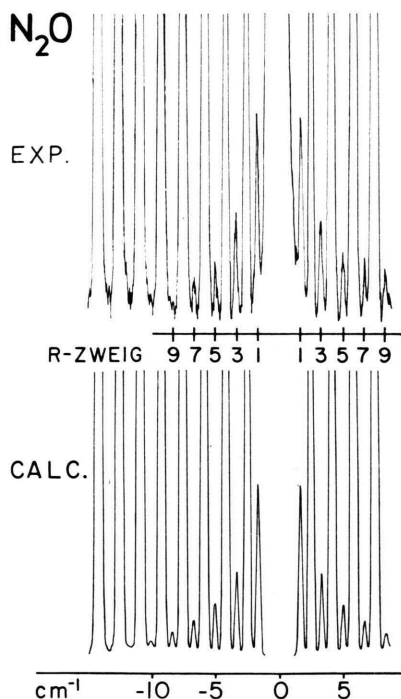


Abb. 4. Ausschnitt aus dem reinen Rotations-Raman-Spektrum von N₂O. Der Intensitätsmaßstab ist gegenüber Abb. 3 relativ zur Wellenzahlenskala um einen Faktor ≈ 31 gedehnt.

Abbildung 4 zeigt diesen Ausschnitt des Spektrums, wobei die Intensitätsskala gegenüber Abb. 3 relativ zur Wellenzahlenskala um einen Faktor ≈ 31 gedehnt wurde. Eine zusätzliche Anpassung des

Spektrums an die starken Rotationslinien des S-Zweigs wie beim CO₂-Spektrum wurde nicht vorgenommen, da der Intensitätsverlauf von gerechnetem und gemessenem Spektrum in Abb. 3 ziemlich gut übereinstimmt. Vor allem in dem interessierenden Frequenzbereich zwischen 0 und -20 cm^{-1} sind die Abweichungen kleiner als 5%. Zur Simulation des unteren Spektrums in Abb. 4 wurde wiederum die in Gl. (14) angegebene nullte Näherung benutzt. Wie man sieht, gibt sie den Intensitätsverlauf des R-Zweigs im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr befriedigend wieder. Weitere Testsimulationen unter Benutzung der exakten Gln. (11) ergaben wie beim CO₂, daß die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment verloren geht, wenn man die Konstante $F^{(2)}$ größer als $0,03 f_{\Sigma}^{(0)}$ wählt. Für die Konstante $F^{(0)}$ lassen sich wegen der Unbeobachtbarkeit der S-Zweig-Linien des Π -Zustands keine so scharfen Angaben machen wie beim CO₂. Es stehen für eine Abschätzung nur die relativ zu ihrer Intensität stark veräuschten Linien des R-Zweiges zur Verfügung. Für diese ergeben sich aus Abb. 4 Abweichungen bis zu 20% zwischen gemessenem und gerechnetem Spektrum. Dies liefert nach Gl. (12 b) für $f_{\Sigma}^{(2v_2)}$ die Abschätzung

$$0 \leq |\bar{f}_{\Sigma}^{(2v_2)} / \bar{f}_{\Sigma}^{(0)}| \leq 0,2.$$

Die zur Rechnung benutzten Rotationskonstanten finden sich in Tab. 2 (vgl. Krell und Sams⁵, Tab. II). Der 01¹0-Zustand liegt beim N₂O $588,767\text{ cm}^{-1}$ über dem Grundniveau.

Für die Durchführung der Arbeit wurden finanzielle Beihilfen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gewährt. Die Computer-Rechnungen wurden auf dem TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums München durchgeführt. Herrn Schrötter danken wir für Ratschläge.

¹ H. Finsterhölzl, J. G. Hochenbleicher u. G. Strey, J. Raman Spectrosc., im Erscheinen.

² J. J. Barrett and A. Weber, J. Opt. Soc. Amer. **60**, 70 [1970].

³ C. P. Courtoy, Can. J. Phys. **35**, 608 [1957].

⁴ C. P. Courtoy, An. Soc. Sci. Bruxelles **73**, 5 [1959].

⁵ J. M. Krell and R. L. Sams, J. Mol. Spectrosc. **51**, 492 [1974].

⁶ H. W. Schrötter, J. G. Hochenbleicher u. W. Klöckner, 2. Fachtagung des Fachausschusses „Elektrodynamik und Optik“ der ÖPG, Graz, Oktober 1975.

⁷ H. W. Schrötter, Vortrag 1.D bei der 4. Int. Konferenz über Ramanspektroskopie in Brunswick, Maine, August 1974.

⁸ J. M. Brown, J. T. Hougen, K. P. Huber, J. W. C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brian, A. J. Merer, D. A. Ramsay, J. Rostas u. R. N. Zare, J. Mol. Spectrosc. **55**, 500 [1975].

⁹ J. J. Barrett u. A. Weber, J. Mol. Spectrosc. **50**, 205 [1974].

¹⁰ K. Altmann u. G. Strey, J. Mol. Spectrosc. **44**, 571 [1972].

¹¹ K. Altmann, Dissertation, München 1975.

¹² G. Placzek, Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, in: E. Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. 6 (II), Leipzig 1934, S. 205.

¹³ H. E. Howard-Lock u. B. P. Stoicheff, J. Mol. Spectrosc. **37**, 321 [1971].

¹⁴ K. Altmann u. G. Strey, Z. Naturforsch. **27 a**, 65 [1972].