

Spektroskopische Untersuchung von Molekülstrukturen (Nobel-Vortrag)^[**]

Von Gerhard Herzberg^[*]

A. Einleitung

In der Laudatio zum Chemie-Nobelpreis 1971 steht „für seinen Beitrag zur Kenntnis der elektronischen Struktur und der Geometrie von Molekülen, insbesondere von freien Radikalen“; das besagt, daß der Preis für eine lange Reihe von Untersuchungen verliehen wurde, die sich praktisch durch mein ganzes Leben als Wissenschaftler zieht. Ich werde versuchen, in diesem Vortrag einige Ergebnisse dieser Arbeiten zu beschreiben, die ich zu den bedeutungsvolleren rechne.

In der Entwicklung der Spektroskopie wurde sehr früh erkannt, daß die Untersuchung von Molekülspektren eines der wichtigsten Hilfsmittel darstellt, um Molekülstrukturen zu ermitteln. Als ich wissenschaftlich zu arbeiten begann, stand bereits fest, daß Bandenspektren Molekülspektren sind (im Gegensatz zu Linienspektren, die Atom-spektren sind), und daß ein Bandensystem wie das in Abbildung 1 gezeigte alle Übergänge zwischen den Schwingungs- und Rotationsniveaus zweier Elektronenzustände

verknüpft sind; wie man weiterhin durch Bestimmung des Abstands geeigneter Linien in einer gegebenen Bande die Rotationsquanten in diesen Zuständen erhält, die sich direkt von den Trägheitsmomenten und damit von den Kernabständen (oder, in anderen Worten, der geometrischen Struktur) in den beiden Zuständen herleiten.

Die Feinstruktur der Rotationslinien gibt uns Aufschluß über die Natur der beteiligten Elektronenzustände, d. h., ob es sich um Singulett-, Dublett-, Triplett- usw. Zustände handelt. Die Art und Anzahl von Zweigen sagt uns im Falle linearer mehratomiger und zweiatomiger Moleküle, ob die Elektronenzustände zu den Typen Σ^+ , Σ^- , Π oder Δ gehören.

In den Jahren 1925–1928 hatten die Arbeiten von *James Franck*^[2] sowie *Birge* und *Sponer*^[3] ergeben, wie man in geeigneten Spektren, in denen eine ausreichende Anzahl von Schwingungsniveaus oder die Grenze eines Absorptionskontinuums beobachtet wurde, die Dissoziationsenergie genau bestimmen kann.

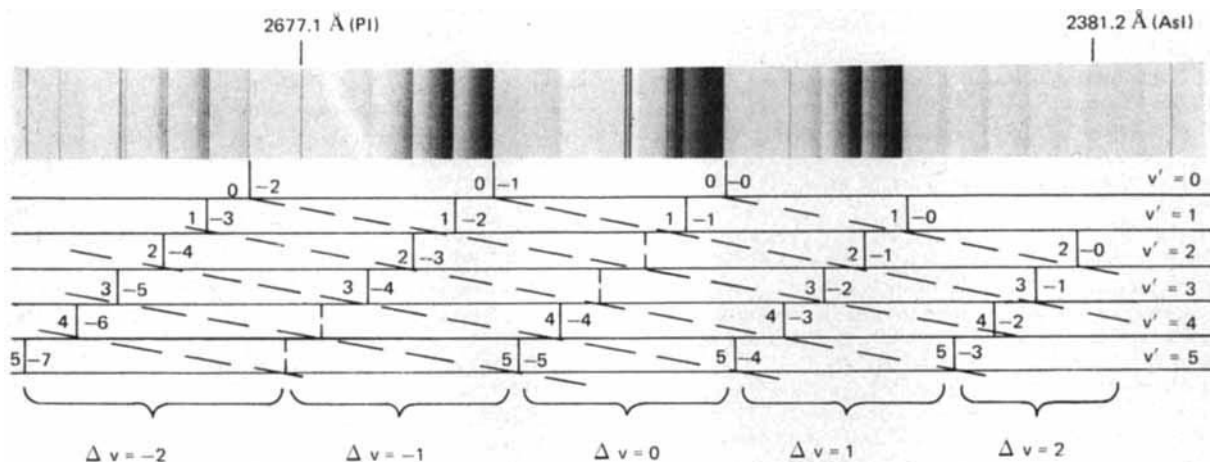


Abb. 1. Bandensystem des PN-Moleküls. Nach Curry, Herzberg und Herzberg [1].

wiedergibt; d. h., es entspricht einer einzigen Linie oder einem einzigen Multipllett eines Atomspektrums.

Es war ebenfalls bekannt, wie man durch Bestimmung des Abstands geeigneter Banden in einem Bandensystem die Schwingungsquanten im oberen und unteren Elektronenzustand erhält, die ihrerseits einfach und direkt mit den Schwingungsfrequenzen des Moleküls in diesen Zuständen

B. Zweiatomige Moleküle, Radikale und Ionen

Die Spektren einer großen Anzahl zweiatomiger Moleküle, Radikale und Ionen (ungefähr 600) wurden von verschiedenen Forschern in den letzten 50 Jahren untersucht. Bei vielen dieser Moleküle wurden mehrere Bandensysteme gefunden und damit mehrere (manchmal viele) Elektronenzustände nachgewiesen; diese erlaubten eine ausführliche Deutung im Sinne der Theorie der Molekülzustände [siehe den Nobel-Vortrag von *Mulliken*^[4]]. Beobachtet man Rydberg-Serien von Elektronenzuständen (bisher nur in relativ wenigen Fällen), so kann man die

[*] Prof. Dr. G. Herzberg
Division of Physics, National Research Council of Canada
Ottawa (Canada) K1A 0R6

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1972. — Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

Ionisierungsenergie in gleicher Weise wie bei Atomen ermitteln.

Im folgenden werde ich nur an einigen von den vielen in unserem Laboratorium untersuchten zweiatomigen Systemen die Ergebnisse beschreiben.

1. H_2 , D_2 , HD , H_2^+

Die einfachsten molekularen Systeme, H_2 und H_2^+ , sind sogar jetzt noch die einzigen, für die ab-initio-Rechnungen sehr hoher Genauigkeit durchgeführt werden können und auch wurden [Kotos und Roothaan^[5], Kotos und Wolniewicz^[6], Hunter und Pritchard^[7]]. Es bestand daher beträchtliches Interesse daran, die experimentelle Genauigkeit einiger der Molekülkonstanten möglichst weitgehend zu verbessern. Wir haben versucht, dies für die Dissoziationsenergie, die Schwingungs- und Rotationsquanten im Grundzustand sowie für die Ionisierungsenergie zu tun.

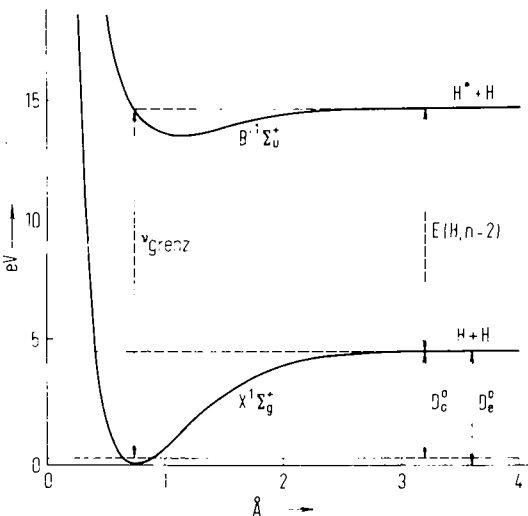


Abb. 2. Potentialkurven des Grundzustands ($X^1\Sigma_g^+$) und des zweiten angeregten ($B^1\Sigma_u^+$) Zustandes von H_2 ; es wird die Beziehung zwischen Absorptionsgrenze und Dissoziationsenergie im Grundzustand gezeigt: $D_0^0 = v_{\text{Grenz}} - E(\text{H}, n=2)$.

Die Dissoziationsenergie wurde bestimmt aus der langwelligsten Grenze des Kontinuums, das sich an die diskreten Absorptionsbanden anschließt, welche Übergängen vom Grundzustand zu dem in Abbildung 2 mit B' bezeichneten angeregten Elektronenzustand entsprechen. Dieser Zustand dissoziiert in ein normales und ein angeregtes ($n=2$) H-Atom; daher liegt die Grenze des kontinuierlichen Absorptionsspektrums bei einer Energie, die gleich der Summe der Dissoziationsenergie des Grundzustandes und der Anregungsenergie des H-Atoms ist.

Als Beispiel zeigt Abbildung 3 einen kleinen Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von D_2 im fernen Ultraviolett bei etwa 840 Å, das bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs unter sehr hoher Auflösung aufgenommen wurde; hier ist die Absorptionsgrenze klar zu sehen (bei H_2 wird die entsprechende Grenze von einer Absorptionslinie überlappt, was die Ermittlung einer ebenso genauen Grenze wie bei D_2 erschwerte). Durch Abziehen der Anre-

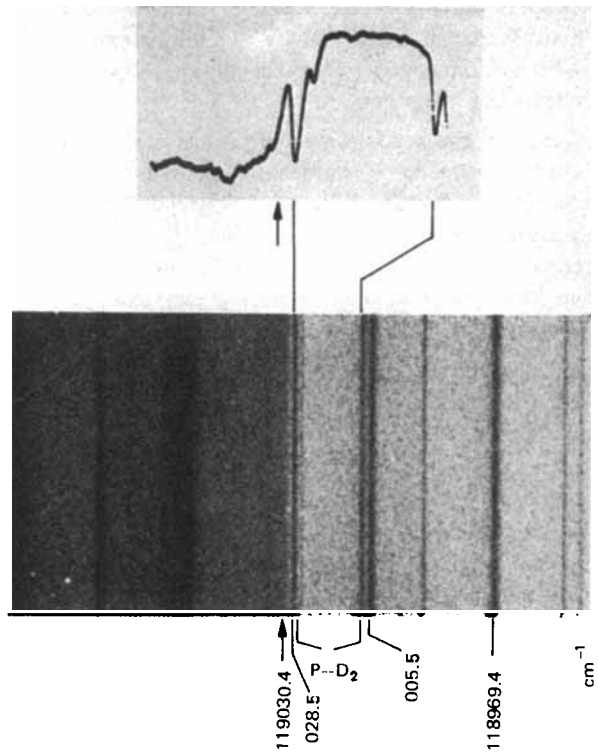


Abb. 3. Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von D_2 im fernen Ultraviolett bei tiefer Temperatur; man sieht die $J''=0$ entsprechende Absorptionsgrenze. Nach Herzberg [8].

gungsenergie von D (oder H) von der Wellenzahl der Grenze und Berücksichtigung einer sehr kleinen Korrektur für die Zentrifugalbarriere bei $J=1$ im oberen Zustand erhielten wir die in der letzten Spalte von Tabelle 1 angege-

Tabelle 1. Berechnete und beobachtete Dissoziationsenergien von Wasserstoff.

	Ber. [cm^{-1}] [a]	Beob. [cm^{-1}] [8]
$D_0^0(\text{H}_2)$	36 117.9	$\begin{cases} < 36 118.3 \\ > 36 116.3 \end{cases}$
$D_0^0(\text{HD})$	36 405.5	$\begin{cases} 36 406.6 \\ 36 405.8 \end{cases}$
$D_0^0(\text{D}_2)$	36 748.2	$36 748.9 \pm 0.4$

[a] Nach Kotos und Wolniewicz [6], aber mit Berücksichtigung kleiner nichtadiabatischer Korrekturen nach Bunker [9].

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Schwingungsquanten im Grundzustand von H_2 .

v	$\Delta G(v+1,2) [\text{cm}^{-1}]$	
	Beob.	Ber.
0	4161.14	4162.06
1	3925.98	3926.64
2	3695.24	3696.14
3	3468.01	3468.68
4	3241.56	3242.24
5	3013.73	3014.49
6	2782.18	2782.82
7	2543.14	2543.89
8	2292.96	2293.65
9	2026.26	2026.81
10	1736.66	1737.13
11	1414.98	1415.54
12	1049.18	1048.98
13	621.96	620.16

benen Dissoziationsenergien; diese sollten mit den berechneten Werten in der zweiten Spalte verglichen werden. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist offensichtlich sehr gut.

Genaue Werte der Schwingungsquanten ΔG und der Rotationskonstanten B_v wurden für niedrige v -Werte aus dem Raman-Spektrum [Stoicheff^[10]] und dem Quadrupolspektrum im Infraroten [Herzberg^[11], Rank et al.^[12]] erhalten, für höhere v -Werte aus dem Emissionsspektrum im Vakuum-Ultraviolett [Herzberg und Howe^[13], Bredohl und Herzberg^[14]].

In Tabelle 2 werden die beobachteten ΔG -Werte von H_2 mit den berechneten Werten aus dem Kotos-Roothaan-Wolniewicz-Potential^[6] verglichen. Die geringen systematischen Abweichungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Vernachlässigung nichtadiabatischer Korrekturen bedingt [siehe Poll und Karl^[15] sowie Bunker^[9]]. In Abbildung 4 sind die Abweichungen für H_2 , HD und D_2 aufgetragen. Ähnliche sehr kleine systematische Abweichungen findet man auch bei den Rotationskonstanten B_v , wie in Abbildung 5 gezeigt wird. Es besteht wenig Zweifel daran, daß diese kleinen Unstimmigkeiten von der Größenordnung 100 ppm voll erklärt werden können, sobald die nichtadiabatischen Korrekturen genau berechnet sind.

Wenn man von den adiabatischen und nichtadiabatischen Korrekturen absieht, erhält man aus den beobachteten B_v -Werten einen Gleichgewichts-Kernabstand von 0.74139 und 0.74156 Å für H_2 und D_2 , während der theoretische Wert (für beide gleich) 0.74140 Å beträgt.

Schließlich führte eine eingehende Untersuchung der Rydberg-Serien von H_2 bei etwa 800 Å, die durch interessante Störungen, Präionisationseffekte und kleine Druckverschiebungen etwas kompliziert werden, zu folgendem ex-

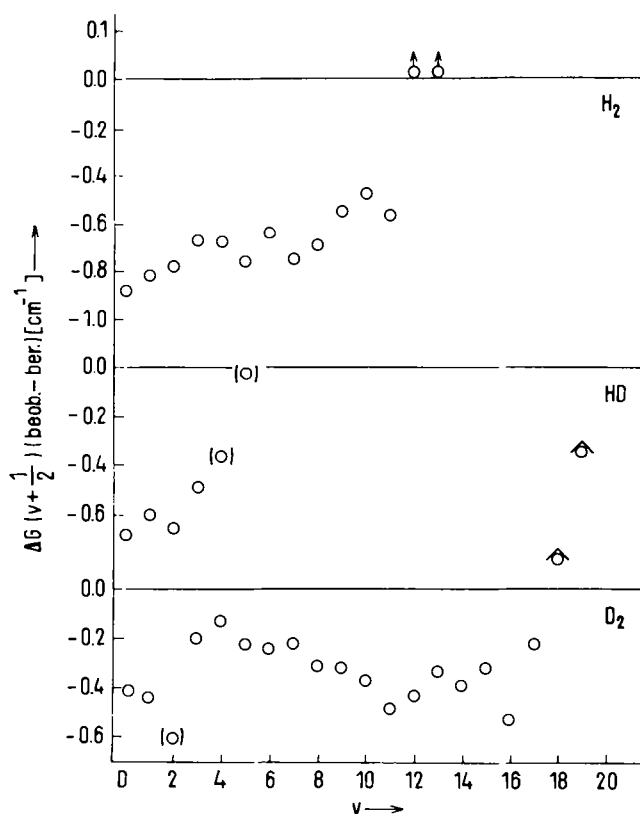


Abb. 4. Abweichungen der beobachteten Schwingungsquanten von H_2 , HD und D_2 von den berechneten.

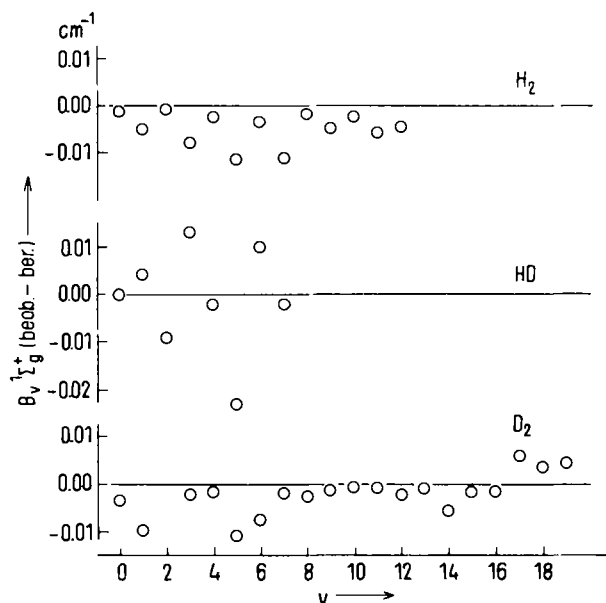


Abb. 5. Abweichungen der beobachteten Rotationskonstanten B_v von H_2 , HD und D_2 von den berechneten.

perimentellem Wert für die Ionisierungsenergie I. P. von H_2 [Herzberg und Jungen^[16]]:

$$I. P. (H_2) = 124417.2 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1},$$

eine weniger ausführliche Arbeit von Takezawa^[17] an D_2 führte nach einer Korrektur für die Druckverschiebung zu

$$I. P. (D_2) = 124745.6 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1},$$

während die theoretischen Werte einschließlich relativistischer und Lamb-shift-Korrektur [Hunter und Pritchard^[7], Jeziorski und Kotos^[18], Bunker^[9]]

$$I. P._{\text{theor.}} (H_2) = 124417.3 \text{ cm}^{-1},$$

$$I. P._{\text{theor.}} (D_2) = 124745.2 \text{ cm}^{-1}$$

betragen. Die Übereinstimmung liegt durchaus innerhalb der Meßfehlergrenze, d. h. innerhalb etwa 3 ppm.

Aus den Ionisierungsenergien und Dissoziationsenergien von H_2 und D_2 erhalten wir nach der allgemeinen Beziehung

$$D_0^0(X_2^+) = I. P. (X) + D_0^0(X_2) - I. P. (X_2)$$

folgende Werte für die Dissoziationsenergien der Ionen:

$$D_{0\text{beob.}}^0(H_2^+) \leq 21379.9 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1},$$

$$D_{0\text{beob.}}^0(D_2^+) = 21711.9 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Werte kann man mit den theoretischen

$$D_{0\text{theor.}}^0(H_2^+) = 21379.3 \text{ cm}^{-1},$$

$$D_{0\text{theor.}}^0(D_2^+) = 21711.6 \text{ cm}^{-1}$$

vergleichen, die auf $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ genau sein sollen. Daß die Übereinstimmung wiederum sehr befriedigend ist, überrascht nicht, da $D_0^0(H_2^+)$, D_2^+ aus $D_0^0(H_2)$, D_2 und I. P. (H_2 , D_2) berechnet worden sind; bei beiden zuletzt genannten Größen stimmten aber Theorie und Experiment sehr gut überein.

2. O₂

Das Studium verbotener Elektronenübergänge, d. h. durch die normalen Auswahlregeln verbotener Übergänge, war beim Verständnis der Elektronenstruktur zweiatomiger (und mehratomiger) Moleküle eine große Hilfe. Das O₂-Molekül ist besonders reich an solchen verbotenen Übergängen. Die niedrigste Elektronenkonfiguration ... $\pi_u^4\pi_g^2$ liefert drei Zustände $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$ und $^1\Sigma_g^+$; davon stellt der erste den Grundzustand des Moleküls dar. Wie *Van Vleck*^[19] als erster erkannte, können die verbotenen Übergänge vom Grundzustand zu den $^1\Delta_g$ - und $^1\Sigma_g^+$ -Zuständen nur als magnetische Dipolstrahlung (oder viel schwächer als Quadrupolstrahlung) auftreten. Wegen der großen Absorptionsweglänge in der Atmosphäre sind diese verbotenen Übergänge in dem vom Erdboden aus beobachteten Sonnenspektrum sehr ausgeprägt. In Emission kommen sie stark im roten und infraroten Spektrum des Nachthimmels vor. Sogar der Übergang $^1\Sigma_g^+ - ^1\Delta_g$, der nur als elektrische Quadrupolstrahlung möglich ist, wurde beobachtet [*Noxon*^[20]].

Eine weitere Gruppe verbotener Übergänge im nahen Ultraviolett entspricht Übergängen zu Zuständen der Konfiguration ... $\pi_u^3\pi_g^3$, die die sechs Zustände $^1\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^1\Delta_u$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^-$, $^3\Delta_u$ liefert. Nur einer dieser Zustände kann mit dem Grundzustand in einem erlaubten Übergang kombinieren, nämlich $^3\Sigma_u^- - ^3\Sigma_g^-$; dieser Übergang, die wohl bekannten Schumann-Runge-Banden, begrenzt die Durchlässigkeit der Luft im Ultravioletten. Zu dreien der anderen Zustände, $^1\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^+$ und $^3\Delta_u$, wurden verbotene Übergänge beobachtet [*Herzberg*^[21]]; davon ist der bekannteste $^3\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^-$; er ist im Licht des Nachthimmels ziemlich stark.

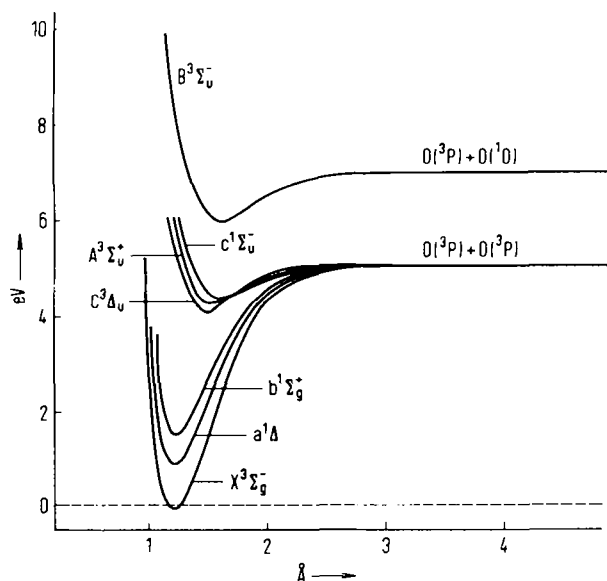


Abb. 6. Potentialkurven des Grundzustandes und der niedrigen angeregten Zustände des O₂-Moleküls.

Abbildung 6 zeigt ein Potentialkurviendiagramm der tief liegenden Elektronenzustände von O₂. Daß alle Übergänge zum Grundzustand aus den stabilen Zuständen, die sich aus normalen Atomen ($^3P + ^3P$) ergeben, verboten

sind, erklärt die Beobachtung, daß in der oberen Atmosphäre die Rekombination von O-Atomen unter Strahlungsemission sehr langsam verläuft. Andererseits hat die schwache kontinuierliche Absorption, die sich an das $^3\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^-$ -Absorptionssystem anschließt ($\lambda < 2440$ Å), zur Folge, daß schon in ziemlich geringen Höhen freie O-Atome gebildet werden; das erklärt die Bildung der Ozonschicht. Demnach wird die Chemie der oberen Atmosphäre durch den verbotenen Charakter dieser Übergänge erheblich beeinflusst, d. h., durch die Elektronenstruktur des O₂-Moleküls. In Tabelle 3 sind einige Molekülkonstanten von O₂ zusammengefaßt und mit denen von S₂ verglichen. In S₂ wurden die Analoga zu den verbotenen Übergängen von O₂ noch nicht beobachtet.

Tabelle 3. Molekülkonstanten der niedrigen Zustände der Moleküle O₂ und S₂.

			T_0 [cm ⁻¹]	ω_e [cm ⁻¹]	D_0 [eV]	r_e [Å]
O ₂	B	$^3\Sigma_g^-$	49 363.1	700.36	0.9627	1.6049
	A	$^3\Sigma_u^+$	35 007.2	799.07	0.7752	1.5214
	A'	$^3\Delta_u$	34 320	(611.2)	0.8604	(1.49)
	c	$^1\Sigma_u^-$	32 664.1	794.29	1.0657	1.5174
	b	$^1\Sigma_g^+$	13 120.9	1432.69	3.4887	1.2269
	a	$^1\Delta_g$	7 882.4	1509.3	4.1382	1.2156
	X	$^3\Sigma_g^-$	0	1580.36	5.1155	1.2075
S ₂	B	$^3\Sigma_g^-$	31 689	434.0	1.5828	2.1702
	A	$^3\Sigma_u^+$	(22 682)	481.4	(1.55)	
	A'	$^3\Delta_u$	(21 855)	488.4	(1.66)	2.1506
	c	$^1\Sigma_u^-$				2.15
	b	$^1\Sigma_g^+$		(699.7)		
	a	$^1\Delta_g$	(5100)	701.94	(3.73)	1.8978
	X	$^3\Sigma_g^-$	0	725.65	4.3662	1.8892

Es wurden viele Untersuchungen an verbotenen Übergängen in anderen Molekülen gemacht, aber sie sollen hier nicht diskutiert werden [*Herzberg*^[22, 23]].

3. CH und CH⁺

Das Emissionsspektrum des CH-Radikals im Sichtbaren und nahen Ultraviolett ist bekannt, seit Spektren von einem gewöhnlichen Bunsenbrenner aufgenommen wurden. Daß die wohl bekannten Banden bei 4314 und 3889 Å wirklich zu CH gehören, wurde natürlich erst sichergestellt, nachdem die Theorie der zweiatomigen Spektren hinreichend entwickelt war [*Heurlinger*^[24, 25], *Hulthén*^[26]]. Die in elektrischen Entladungen später von *Hori*^[27] entdeckte Bande bei 3145 Å hat denselben unteren Zustand wie die anderen beiden, nämlich den $^2\Pi$ -Grundzustand des Moleküls. Während der Grundzustand die Elektronenkonfiguration $\sigma^2\sigma^2\sigma^2\pi$ hat, haben die drei angeregten Zustände die Konfiguration ... $\sigma\pi^2$. Diese Konfiguration bildet außer $^2\Sigma^-$, $^2\Delta$ und $^2\Sigma^+$ auch einen $^4\Sigma^-$ -Zustand, der jedoch noch nicht beobachtet wurde, obwohl zu erwarten ist, daß es sich um einen stabilen und ziemlich tief liegenden Zustand handelt.

Das CH-Radikal ist ein sehr reaktionsfähiges Radikal, das unter den meisten Bedingungen eine sehr kurze Lebensdauer hat. Das ist der Grund, weshalb sein Absorptionsspektrum erst vor recht kurzer Zeit beobachtet und im einzelnen untersucht wurde [*Herzberg und Johns*^[28]].

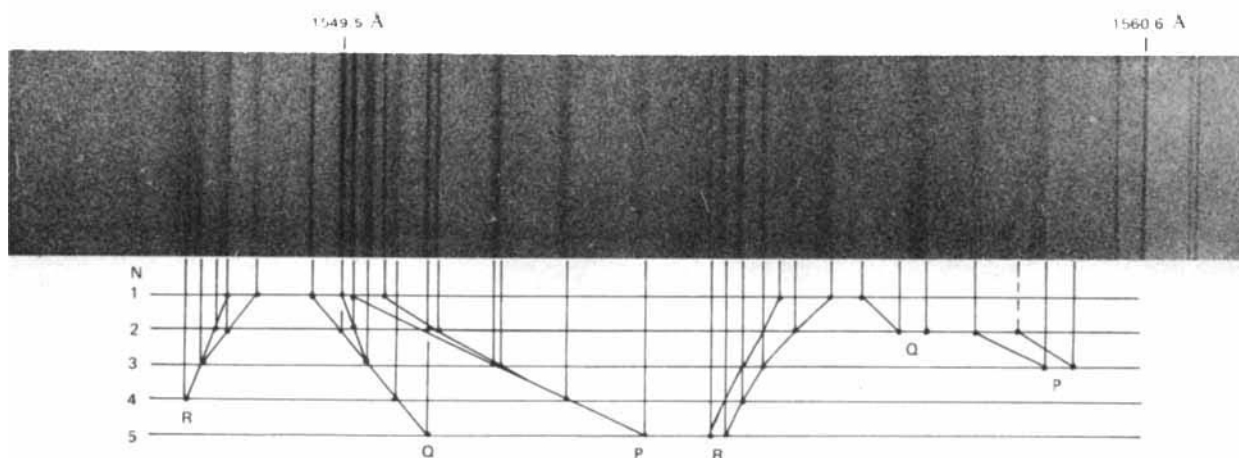


Abb. 7. Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von CH im Vakuum-UV; man sieht die 0-0-Banden der Übergänge $E^2\Pi-X^2\Pi$ und $F^2\Sigma-X^2\Pi$. Nach Herzberg und Johns [28].

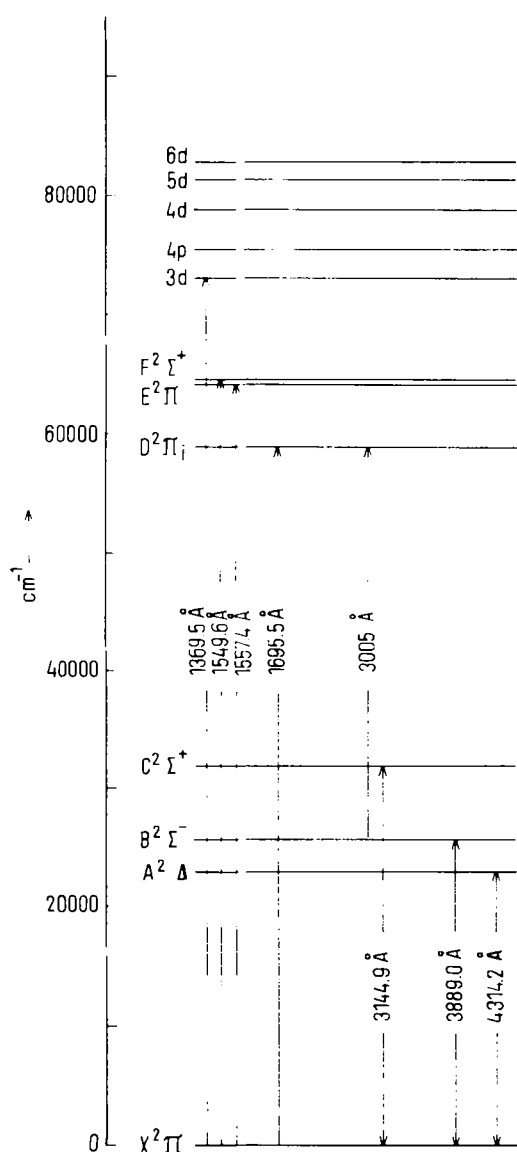


Abb. 8. Energieniveaudiagramm der Elektronenzustände des CH-Radikals mit den beobachteten Übergängen.

Diese Untersuchung förderte eine Anzahl neuer Übergänge im Vakuum-UV zu Tage, von denen Abbildung 7 ein Beispiel zeigt. Tatsächlich wurde eine ganze Rydberg-Serie gefunden, die eine genaue Bestimmung der Ionisierungsenergie ($=10.64$ eV) erlaubte. Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit der Wert der Dissoziationsenergie etwas verbessert, und es wurden viele Fälle von Prädissociation in allen angeregten Zuständen außer dem $^2\Delta$ -Zustand beobachtet.

Abbildung 8 zeigt ein Termschema der beobachteten Elektronenzustände von CH, und Tabelle 4 gibt einige der wichtigsten Molekülkonstanten an.

Das CH-Radikal war das erste im interstellaren Raum nachgewiesene Molekül [Swings und Rosenfeld^[29], McKellar^[30]]. Die Lebensdauer von CH unter der Einwirkung des interstellaren Strahlungsfeldes ist wegen der Prädissociation, die in allen Absorptionssystemen von CH außer dem längstwelligen ($^2\Delta-^2\Pi$) festgestellt wurde, relativ kurz (etwa 30 Jahre). Es ist daher etwas überraschend, daß CH in ausreichender Konzentration vorliegt, um sein Absorptionsspektrum zu zeigen.

Das Ion CH^+ wurde ebenfalls beobachtet, zuerst interstellar in Absorption [Adams^[31]] und dann in Emission

Tabelle 4. Molekülkonstanten der bekannten Elektronenzustände von CH und CH^+ .

	Zustand	T_0 [cm ⁻¹]	$\Delta G(\frac{1}{2})$ [cm ⁻¹]	B_0 [cm ⁻¹]	r_0 [Å]
CH^+	$^1\Pi$	109 446	1642.16	11.428	1.2596
	$^2\Sigma^+$	85 850	2739.70	13.932	1.1409
CH	$3d \begin{cases} ^2\Delta \\ ^2\Pi \\ ^2\Sigma^+ \end{cases}$	72 960			
	$3p \begin{cases} ^2\Pi \\ ^2\Sigma^+ \end{cases}$	64 532		12.6 12.17	1.20 1.221
	D $^2\Pi_1$	58 981	(2800)	13.7	1.12
	C $^2\Sigma^+$	31 778	2613	14.25	1.128
	B $^2\Sigma$	25 698	1795	12.64	1.198
	A $^2\Delta$	23 217	2737	14.58	1.115
	X $^2\Pi$	0	2732.5	14.19	1.130

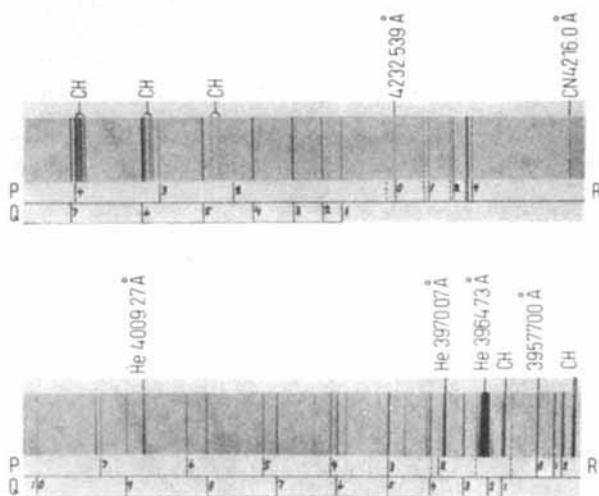


Abb. 9. Zwei Emissionsbanden von CH^+ nach Douglas und Herzberg [32]. Die interstellaren Linien sind die $\text{R}(0)$ -Linien.

im Laboratorium [Douglas und Herzberg^[32]]. Beobachtet wird der erwartete $\sigma\pi\ ^1\Pi - \sigma^2\ ^1\Sigma$ -Übergang. Die Molekülkonstanten sind in Tabelle 4 mit aufgeführt. Abbildung 9 zeigt ein im Laboratorium erhaltenes Spektrum. Die interstellaren Linien [$\text{R}(0)$ -Linien, vom niedrigsten Rota-

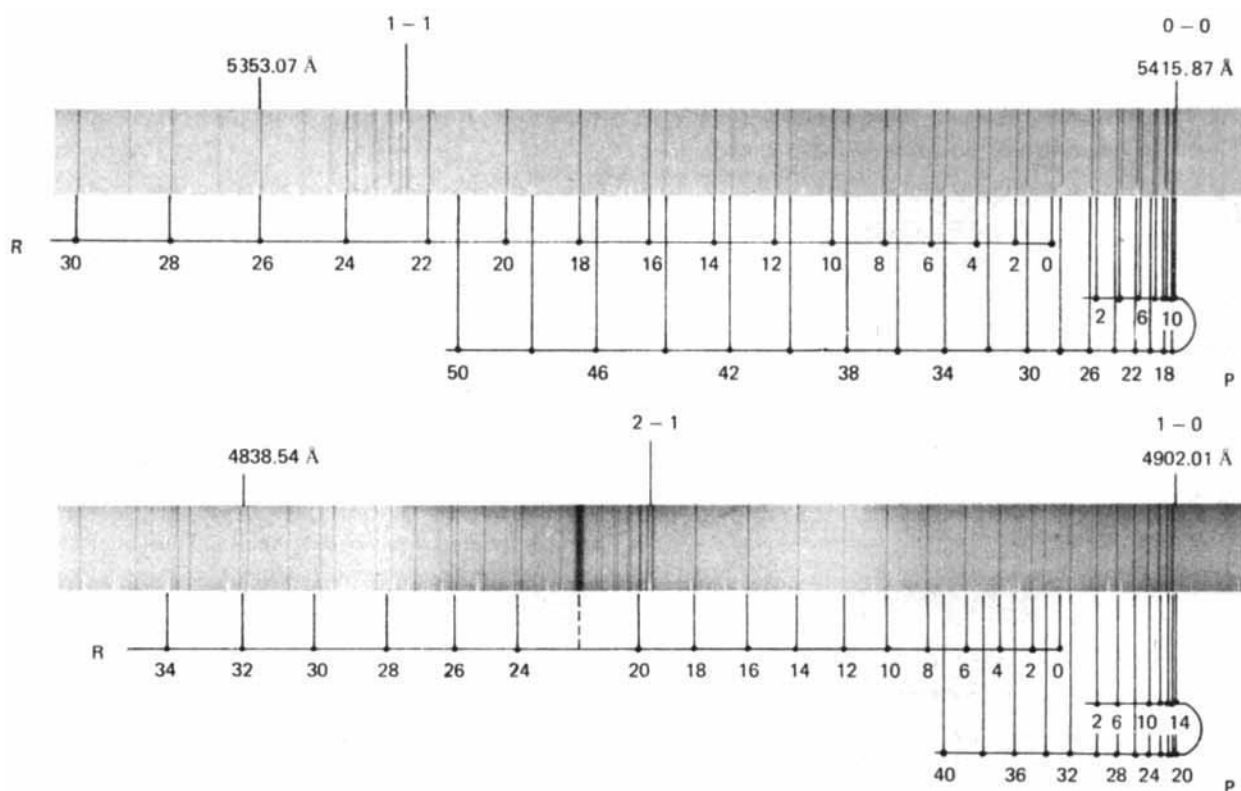


Abb. 10. Absorptionsspektrum des C_2^- -Ions. Nach Herzberg und Lagerqvist [33].

tionsniveau] sind markiert. Trotz vieler Bemühungen gelang es uns noch nicht, dieses Spektrum in Absorption im Laboratorium zu beobachten.

4. C_2^-

Als wir vor ein paar Jahren versuchten, Absorptionsspektren von CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ und CH^+ mit Hilfe von Blitzentladungen durch CH_4 zu beobachten, fanden wir ein

neues, sehr einfaches Spektrum, das in Abbildung 10 gezeigt ist [Herzberg und Lagerqvist^[33]]. Die Analyse war sehr einfach und ergab unmittelbar und schlüssig, daß der Träger dieses Spektrums das C_2 -Radikal oder eines seiner Ionen sein müsse. Es erschien nicht möglich, diesen Übergang in das bekannte System der Energiezustände von C_2 einzupassen. Aus diesem Grund und wegen der Ähnlichkeit mit N_2^- wiesen wir auf die Möglichkeit hin, daß das Spektrum zum Ion C_2^- gehört (d.h. das erste diskrete Spektrum eines negativen Moleküliions darstellt), obwohl die geforderte Dublettstruktur des Spektrums nicht sehr klar zu erkennen war.

In Abbildung 11 werden die beobachteten Elektronenzustände von N_2^- , CN und CO^- mit denen des neuen Übergangs verglichen. Alle diese Moleküle oder Ionen haben 13 Elektronen. Vergleiche wie dieser waren seinerzeit der Ausgangspunkt für die Theorie der Molekülzustände. Hier kann man mit diesem Vergleich die Vermutung stützen, daß der neue Übergang zu einem 13-Elektronen-System gehört, d. h. zu C_2^- . Diese Vermutung wurde eindrucksvoll bestätigt: Zuerst durch die Arbeit von Milligan und Jacox^[34] an dem in einer Matrix beobachteten analogen Spektrum, da dieses durch Zugabe eines Elektronendonors wie Cs beträchtlich verstärkt wird; in jüngerer Zeit

noch überzeugender durch die Arbeit von Lineberger und Patterson^[35], die einen C_2^- -Strahl durch Zwei-Photonen-Absorption eines stimmbaren Laserstrahls ionisierten und dabei, wie in Abbildung 12 gezeigt wird, Photoionisation genau bei den Frequenzen der neuen Absorptionsbanden fanden.

Meinel^[36] in unserem Laboratorium beobachtete kürzlich das Spektrum von C_2^- . Andere in unserem Laboratorium untersuchte zweiatomige Moleküle, Radikale und Ionen

sind in Tabelle 5 aufgezählt. Bei allen diesen Systemen wurden Erkenntnisse über ihre geometrische Struktur (Kernabstände), ihre Schwingungsfrequenzen in verschiedenen

Elektronenzuständen und ihre Elektronenstruktur gewonnen. Viel Arbeit an diesen und vielen anderen Molekülen, die wir nicht untersucht haben, wurde in vielen La-

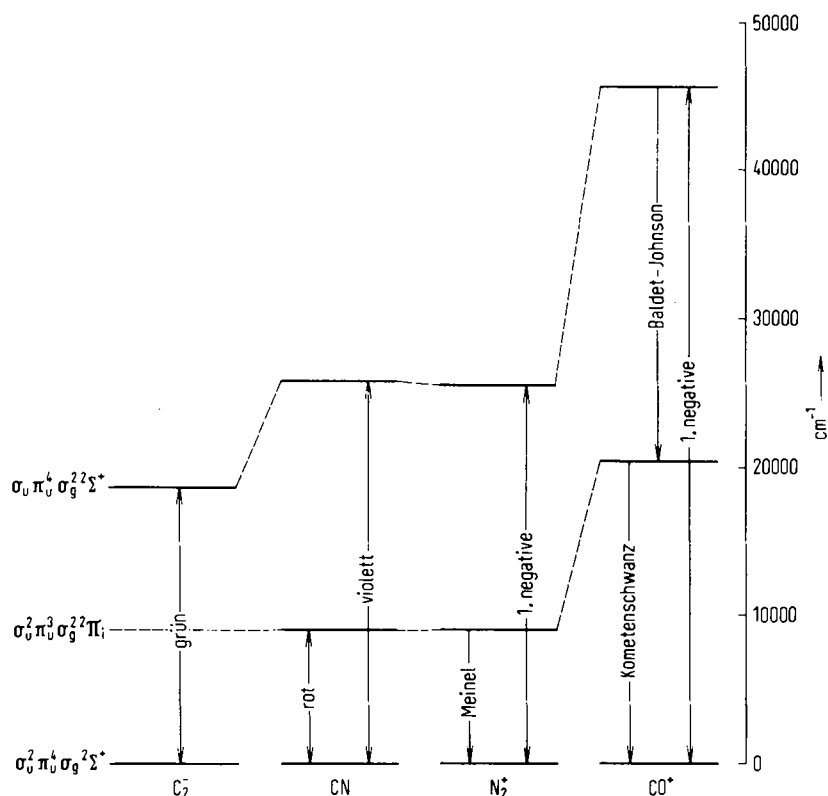


Abb. 11. Beobachtete Elektronenzustände von 13-Elektronen-Systemen.

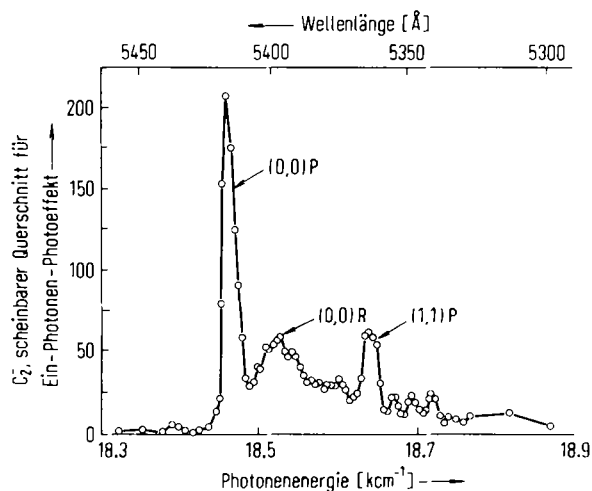


Abb. 12. Photoionisationsspektrum eines C₂⁻-Strahls durch Zwei-Photonen-Absorption eines stimmbaren Laserstrahls. Nach Lineberger und Patterson [35].

Tabelle 5. Beim National Research Council of Canada untersuchte zweiatomige Moleküle, Radikale und Ionen.

H ₂ , He ₂ , B ₂ , C ₂ , N ₂ , O ₂ , F ₂ , Mg ₂ , Si ₂ , P ₂ , S ₂ , Cl ₂ , J ₂
LiH, BH, CH, NH, OH, SiH, PH, SH, HCl, HBr, CrH, CuH
BN, CN, PN
CO, NO, PO, SO, JO
BS, CS, SnS
BF, NF, NaF, SiF, PF, KF, RbF
BCl, CCl, SiJ, NCl, AlCl
NBr, AlBr, CP, AlC
CH ⁺ , NH ⁺ , SiH ⁺ , PH ⁺
C ₂ ⁻ , C ₂ ⁺ , N ₂ ⁺ , N ₂ ²⁺ , P ₂ ⁺ , CO ⁺ , CN ⁺ , NO ⁺

boratorien in der ganzen Welt, besonders auch hier in Stockholm im Laboratorium von Professor Lagerqvist, geleistet.

C. Mehratomige Moleküle, Radikale und Ionen

1. Allgemeine Bemerkungen

Bei mehratomigen Molekülen und Radikalen braucht man im allgemeinen mehrere geometrische Parameter, um ihre Struktur zu beschreiben (bei zweiatomigen Molekülen nur einen, r_e). Für eine große Anzahl stabiler Moleküle wurden diese Parameter im Grundzustand durch Infrarot-, Raman- und Mikrowellenspektroskopie bestimmt. In angeregten Elektronenzuständen kann man diese Parameter nur durch eingehende Untersuchung von Elektronenbandensystemen in Absorption oder Emission erhalten. In vielen Fällen wurde gefunden, daß die Gestalt (Punktgruppe) des Moleküls in einem angeregten Zustand von seiner Gestalt im Grundzustand verschieden ist. Zum Beispiel wurde an den Molekülen C₂H₂ und HCN, von denen bekannt ist, daß sie im Grundzustand linear sind, in den ersten angeregten (Singulett-) Zuständen eine stark geknickte Gestalt gefunden, die in Abbildung 13 gezeigt wird. Offensichtlich erhält dieses Verhalten in interessanter Weise, wie die Elektronenstruktur auf die Molekülgestalt wirkt.

Bei mehratomigen freien Radikalen und Ionen ist man zur Ermittlung von Gestalt und geometrischen Parametern

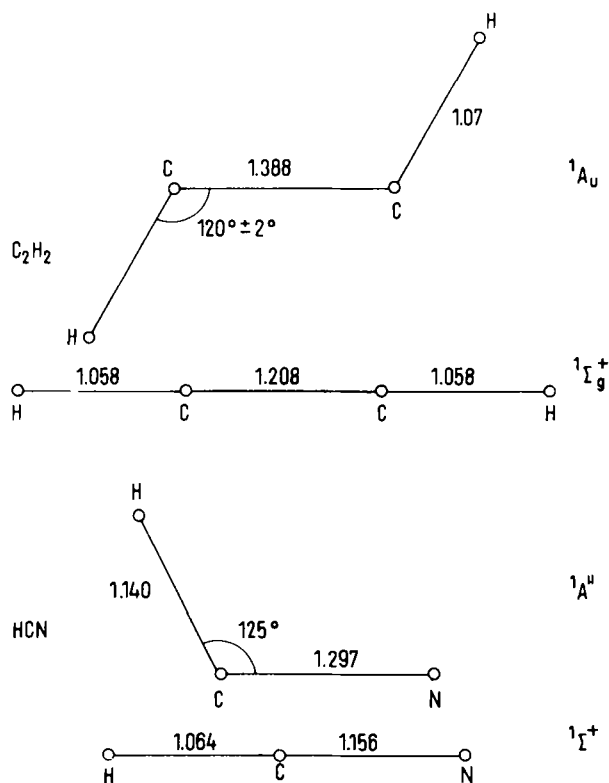


Abb. 13. Geometrien von C_2H_2 und HCN im Grund- und im ersten angeregten Zustand. Nach Ingold und King [36a], Innes [36b] sowie Herzberg und Innes [36c].

sowohl im Grundzustand als auch in angeregten Zuständen auf die Untersuchung der Elektronenspektren angewiesen. Nur von ein paar Radikalen wurden Mikrowellen- und Infrarotspektren im Gaszustand gemessen. Nicht sel-

2. CH_2 und C_3

1941 schrieb mir der belgische Astronom Swings einen Brief über ein Problem, das bei der Deutung von Kometenspektren aufgetreten war. Abbildung 14 zeigt das Spektrum eines Kometen. In diesem Spektrum kann man die Emissionsbanden von CN, C_2 , CH, NH und OH klar erkennen; dazu kommt aber eine Gruppe von Banden in der Gegend von 4050 Å, deren Ursprung damals niemand hatte identifizieren können. Aufgrund der Struktur dieses Spektrums glaubte ich die Möglichkeit ausschließen zu können, daß es von einem zweiatomigen freien Radikal herrührte. Die Gruppe bei 4050 erschien mir eher wie eine Senkrechtbande eines nahezu symmetrischen Kreiselmoleküls; wegen des großen Abstandes zwischen den Unterbanden schloß ich^[38], sie müsse von einem nichtlinearen Molekül XH_2 mit einem Bindungswinkel von ungefähr 140° herrühren. Die Zuordnung zu CH_2 schien am wahrscheinlichsten zu sein, zumal da zu jener Zeit Mulliken^[39] ein Spektrum von CH_2 in der Gegend von 4000 bis 4500 Å vorausgesagt hatte. Da das Vorkommen von CH in Kometen bekannt war, erschien die Zuordnung der Gruppe 4050 zu CH_2 in hohem Maße vernünftig.

Aufgrund dieser Überlegungen machte ich nun einige Versuche im Laboratorium. Ich versuchte das, was auf der Hand lag, und schickte eine Entladung durch Methan (CH_4), in der Hoffnung, in dieser Entladung ein Spektrum von CH_2 zu erhalten. Während eine Gleichstromentladung durch Methan nur wohlbekannte Spektren wie die von CH und H_2 zeigte, bemerkte ich, daß die Farbe der Entladung im ersten Augenblick nach dem Einschalten ein wenig verschieden von der Farbe im späteren Stadium war. Daher nahm ich ein Spektrum während wiederholt ein- und ausgeschalteter Entladung auf. Auf diesem Spek-

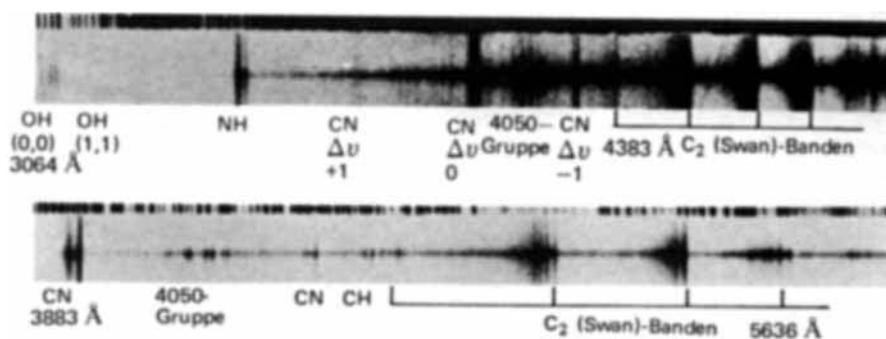


Abb. 14. Spektrum des Kometen Cunningham (1940c) nach Swings [37].

ten sind bei Radikalen, wie auch bei stabilen Molekülen, die Elektronenspektren diffus oder gar kontinuierlich; dann kann man nichts über die geometrische Struktur erfahren. Das BH_3 -Radikal könnte ein solcher Fall sein. Eine weitere Schwierigkeit bei der Deutung der Spektren freier Radikale ist das Identifizierungsproblem, d. h. die Frage, zu welchem Radikal das beobachtete Spektrum gehört. Als Beispiel für diese Schwierigkeiten möchte ich einiges über die Entdeckungsgeschichte der Spektren von CH_2 und C_3 sagen.

trum zeigte sich zusätzlich zu den Banden von CH etwas Neues genau bei 4050 Å, das in fast jeder Einzelheit mit der an Kometen beobachteten 4050-Gruppe übereinstimmte. Diese Übereinstimmung wird in Abbildung 15 gezeigt. So war erstmals [Herzberg^[40]] die 4050-Gruppe von Kometen im Laboratorium beobachtet worden, und zwar unter Bedingungen, die gewählt waren unter der Annahme, das Spektrum gehöre zu CH_2 . Deshalb war es vielleicht verzeihlich, daß ich mich in meiner Vermutung bestätigt fühlte, dieses Spektrum sei auf CH_2 zurückzuführen.

1949 wiederholten jedoch *Monfils* und *Rosen*^[41] in Lüttich unser Experiment, ersetzten aber den Wasserstoff durch Deuterium. Das Spektrum, das sie beobachteten, war in jeder Einzelheit identisch mit dem, das ich beobachtet

der Hauptbestandteile von durch Verdampfung von Graphit erhaltenem Kohlenstoffdampf ist.

Nun erhob sich die Frage: Wenn die 4050-Gruppe nicht von CH_2 kommt, wo ist dann das wahre Spektrum von

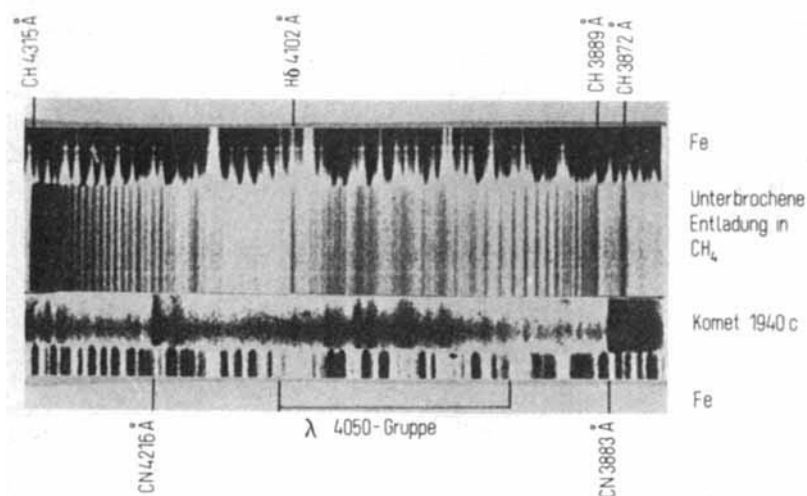


Abb. 15. Die Gruppe bei $\lambda = 4050$ im Laboratorium und im Kometen 1940c. Nach *Herzberg* [40].

hatte; dagegen wären selbstverständlich kleine Isotopenverschiebungen zu erwarten gewesen, wenn dieses Spektrum von CH_2 gekommen wäre. Dr. *Douglas* und ich wiederholten in Ottawa dieses Experiment sofort mit viel größerer Auflösung und bestätigten das Ergebnis der belgischen Physiker. Damit war ohne Zweifel festgestellt, daß weder das Kometenspektrum noch das im Laboratorium erzeugte auf CH_2 zurückzuführen war.

Douglas^[42] fuhr dann fort in der Suche nach dem wahren Träger dieses Spektrums und verwendete Methan mit ^{13}C (vom verstorbenen *K. Clusius* zur Verfügung gestellt). Er beobachtete, daß an die Stelle der Hauptidemissionsbande bei 4050 Å in einem 50:50-Gemisch von $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ sechs Banden traten; daraus folgte unmittelbar, daß das für dieses Spektrum verantwortliche Molekül drei Kohlenstoffatome enthalten mußte. Eine weitergehende Betrachtung der Feinstruktur dieser Bande ließ keinen Zweifel daran, daß das Spektrum vom freien C_3 -Radikal herrühren mußte. Als *Douglas* diesen Schluß zog, war das C_3 -Radikal in keiner einzigen chemischen Reaktion auch nur postuliert worden, aber seither ist gefunden worden, daß es einer

CH_2 - oder gibt es so ein Spektrum nicht? Erst fast zehn Jahre nach der Identifizierung des Trägers der 4050-Gruppe ist ein Spektrum von CH_2 gefunden worden. Aufgrund photochemischer Beobachtungen war wohl bekannt, daß es zwei Moleküle gibt, die bei der Photolyse CH_2 geben: Keten (CH_2CO) und Diazomethan (CH_2N_2). Da die zweite Verbindung ziemlich explosiv ist, begannen wir damit, die kontinuierliche Photolyse von Keten zu untersuchen und, als diese nichts ergab, zur Blitzlichtphotolyse überzugehen, die mittlerweile entwickelt worden war [*Norrish* und *Porter*^[43]]. Obwohl wir unsere Suche bis ins Vakuum-Ultraviolett ausdehnten, fanden wir kein Spektrum von CH_2 .

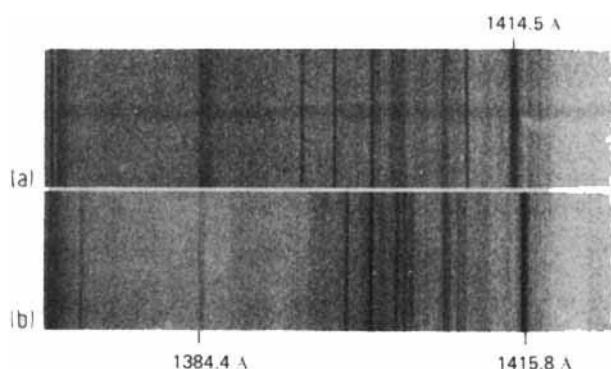


Abb. 16. Absorptionsspektren von blitzlichtphotolysiertem (a) Diazomethan, (b) deuteriertem Diazomethan. Nach *Herzberg* [44].

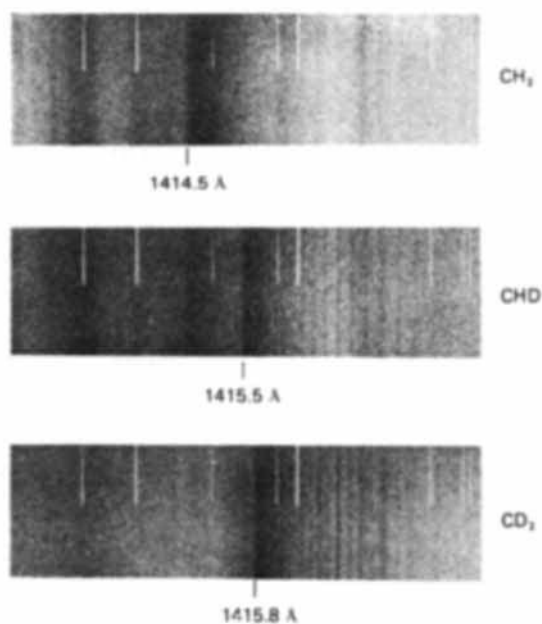


Abb. 17. Hochaufgelöste Absorptionsspektren von blitzlichtphotolysiertem normalem und deuteriertem Diazomethan [44].

Als letzten Ausweg beschlossen wir, daß wir es trotz seiner gefährlichen Eigenschaften mit Diazomethan versuchen sollten. Fast schon das erste Absorptionsspektrum von der Blitzlichtphotolyse unterworfenem Diazomethan zeigte eine neue kurzlebige Absorption (mit einer Lebensdauer von etwa 10 μ s), die sich als das Spektrum von CH_2 herausstellte. Diese Absorption beobachteten wir bei der Blitzlichtphotolyse von Keten nicht, da Keten selbst genau bei dieser Wellenlänge stark absorbiert.

Grundzustand von CH_2 ein Triplettzustand und das Molekül linear ist, obwohl die Triplettaufspaltung nicht aufgelöst wurde.

Im Laufe des letzten Jahres gaben mehrere theoretische Berechnungen^[45,46] sowie Elektronenspinresonanzuntersuchungen^[47,48] von CH_2 und CD_2 in inerten Matrizen starke Hinweise darauf, daß CH_2 in seinem niedrigsten Triplettzustand nicht linear ist. In diesem Fall ist das Molekül ein symmetrischer Kreisel, und es sollte zusätzlich zur

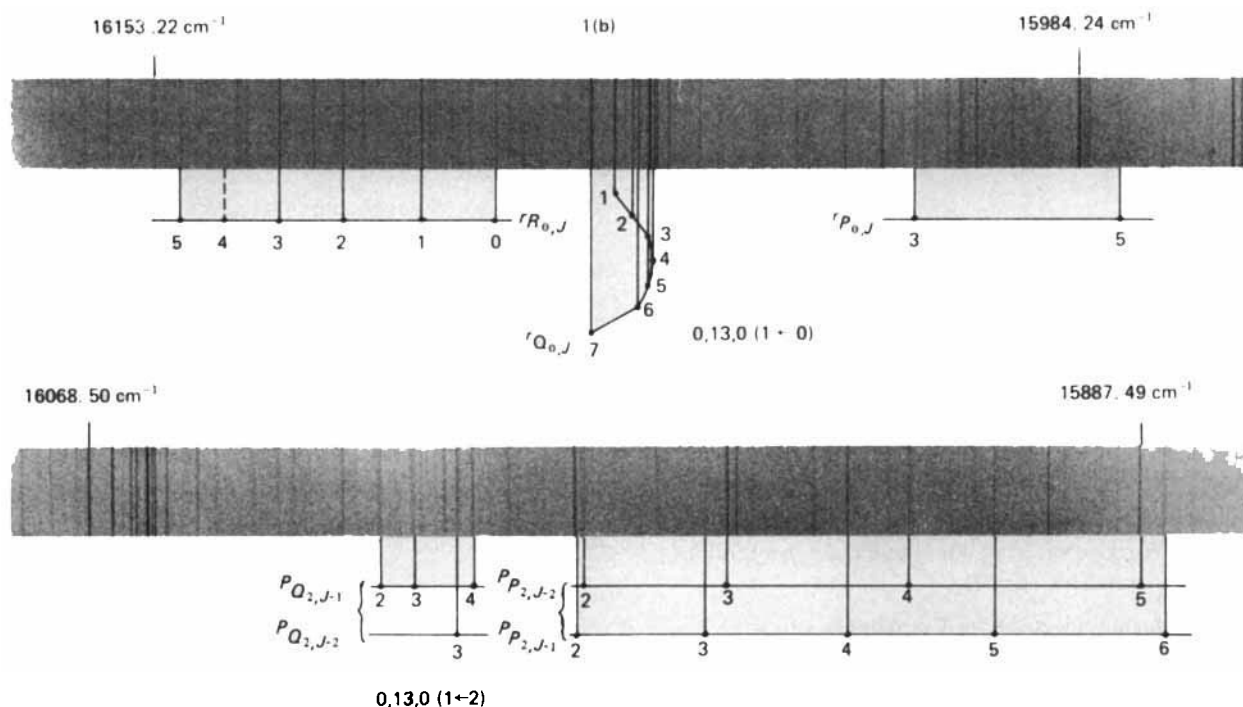
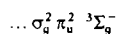


Abb. 18. Zwei Unterbanden (1-0 und 1-2) der 0,13,0 - 000-Bande des roten Absorptionssystems von CH_2 .

Zum Glück erhielten wir mit Hilfe von Dr. *Leitch* in Ottawa sofort etwas deuteriertes Diazomethan und konnten auf diese Weise klarstellen, daß sich die neue Absorption bei 1415 Å wirklich verschiebt, wenn Wasserstoff durch Deuterium ersetzt wird, wie Abbildung 16 zeigt. Danach waren wir wenigstens sicher, daß das für diese Absorption verantwortliche Molekül oder Radikal Wasserstoff enthielt, aber natürlich bewies dieser Befund noch nicht, daß das Radikal CH_2 war.

In hochaufgelösten Spektren von teilweise oder voll deuteriertem Diazomethan lag die Hauptbande je nach der Deuteriumkonzentration an drei verschiedenen Stellen. Diese in Abbildung 17 wiedergegebenen Spektren zeigen bei zwei der Isotopen eine klare und einfache Feinstruktur. Bei CD_2 sieht man darüber hinaus einen charakteristischen Intensitätswechsel, der auf eine symmetrische Lage der beiden D-Atome hinweist. Die einfache Struktur der Banden legt nahe, daß das Molekül linear ist. Aufgrund der Theorie der Molekülzustände muß der Grundzustand des linearen CH_2



sein, und übereinstimmend damit sind die ungeraden Linien in der CD_2 -Bande stark. Wir schlossen daher, daß der

Unterbande mit $K=0$ mehrere andere Unterbanden mit $K \neq 0$ geben. Als 1960 diese Unterbanden nicht beobachtet wurden, wurde dies als starker Hinweis darauf gewertet,

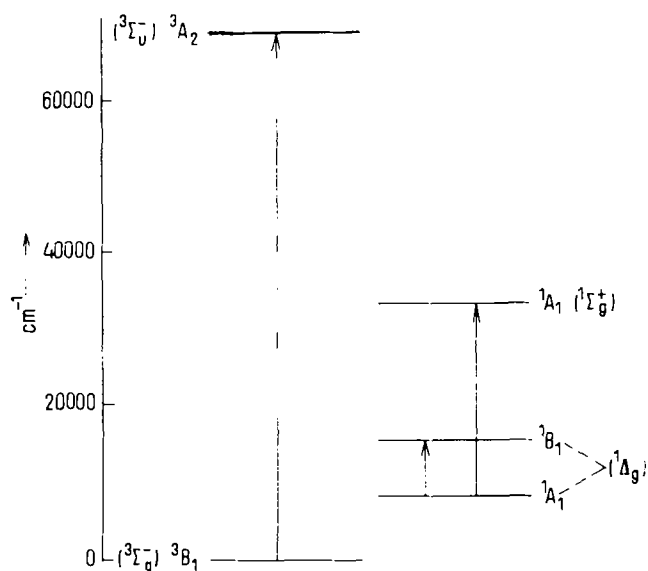


Abb. 19. Beobachtete Elektronenzustände von CH_2 . Die Lage der Singulets relativ zu den Triplets ist nicht bekannt, aber der niedrigste Triplettzustand ist Grundzustand des Radikals.

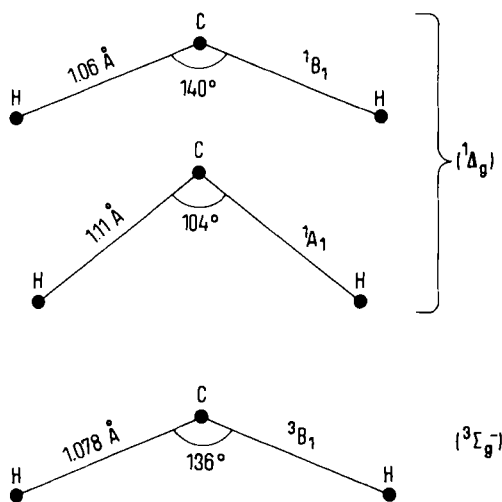


Abb. 20. Geometrie von CH_2 in den drei niedrigsten Zuständen.

daß das Molekül linear sei. Im Hinblick auf die neuen ESR-Erkenntnisse muß man jedoch die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß die Unterbanden mit $K \neq 0$ so stark prädissoziiert sind, daß sie der Beobachtung entgehen [Herzberg und Johns^[49]]. In der Tat ergibt eine Berechnung aus den beobachteten B_0 -Werten von CD_2 und CHD einen Bindungswinkel von 136° und einen Bindungsabstand von $1,078 \text{ \AA}$. Wir glauben jetzt, daß dies die richtige Struktur des Grundzustandes von CH_2 ist.

Zusätzlich zum Spektrum im Vakuum-UV wurde im Roten und im photographischen Infrarot eine Reihe von Banden mit komplizierter Feinstruktur gefunden^[44, 50], wovon Abbildung 18 ein Beispiel gibt. Dieses Spektrum wurde als das eines asymmetrischen Kreisel analysiert und entspricht einer zweiten Form von CH_2 mit dem Spin Null

(Singulett- CH_2). Seine Lebensdauer ist kürzer als die der ersten (Triplet-) Form, was darauf hinweist, daß diese den Grundzustand darstellt. In Abbildung 19 wird ein Diagramm der Energieniveaus der beobachteten Zustände gezeigt. Die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten Singulett- und Tripletzustand ist unsicher. Man beachte, daß die beobachteten niedrig liegenden Zustände genau die sind, die man für die gegebene Elektronenkonfiguration für die lineare Form voraussagt: $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$.

In Abbildung 20 ist die geometrische Struktur von CH_2 in den niedrigsten Zuständen graphisch dargestellt.

3. Andere Dihydride

Mehrere Jahre, ehe das Spektrum von CH_2 beobachtet wurde, fanden Dressler und Ramsay^[51] in Ottawa das Spektrum des NH_2 -Radikals, das sie durch Blitzlichtphotolyse von NH_3 erzeugten, und analysierten es. Das Spektrum ist recht kompliziert, da das Molekül ein asymmetri-

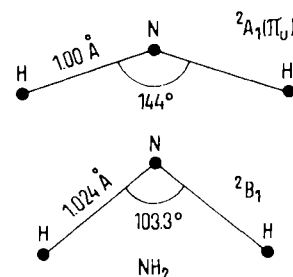


Abb. 21. Geometrie von NH_2 in den beiden bekannten Elektronenzuständen.

scher Kreisel ist, und seine Analyse durch Dressler und Ramsay stellte eine sehr beachtliche Leistung dar. Die von

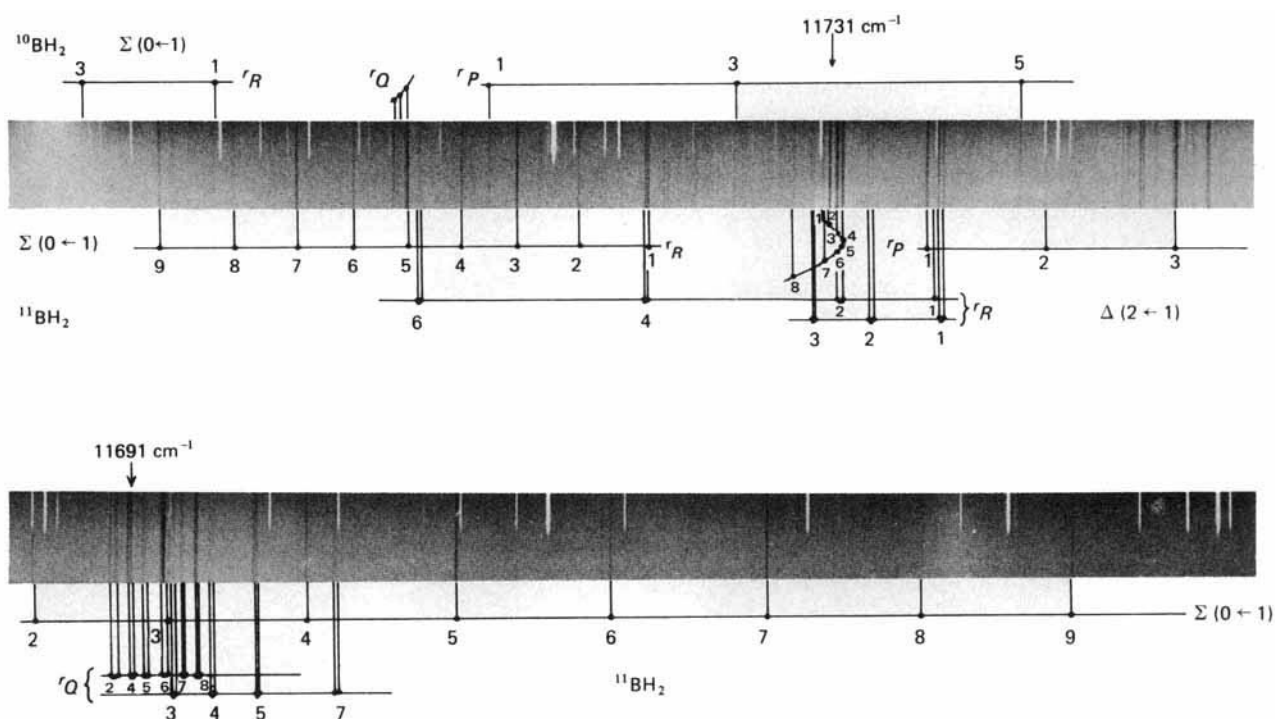


Abb. 22. Unterbanden der BII_2 -Banden bei 8520 \AA . Nach Herzberg und Johns [52]. Linien von $^{10}\text{BH}_2$ sind oberhalb, solche von $^{11}\text{BH}_2$ unterhalb der Spektren gekennzeichnet.

ihnen gemachte Erfahrung war bei der Analyse des Singulettspektrums von CH_2 , von dem vorher die Rede war, sehr nützlich. Abbildung 21 zeigt die aus dem Spektrum abgeleitete Struktur von NH_2 .

Etwas später erhielten Dr. Johns und ich^[52] das Spektrum von BH_2 durch Blitzlichtphotolyse von BH_3CO . Dieses Spektrum liegt in der gleichen Gegend wie das von NH_2 . Abbildung 22 zeigt einen Ausschnitt aus dem Spektrum, welches die ^{10}B – ^{11}B -Isotopenverschiebung erkennen läßt, und Abbildung 23 zeigt die Struktur, die sich ergab. Tabelle 6 faßt die Bindungswinkel zusammen, die an diesen und anderen Dihydriden beobachtet wurden.

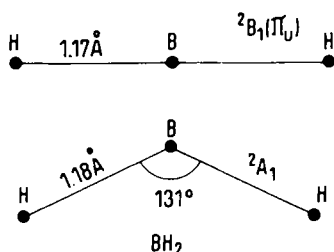


Abb. 23. Geometrie von BH_2 in den beiden bekannten Elektronenzuständen.

Tabelle 6. Bindungswinkel in den Grundzuständen dreiatomiger Dihydride.

BH_2 131°	CH_2 136° (Triplett) 104° (Singulett)	NH_2 103.3°	H_2O 105.2°
AlH_2 119°	SiH_2 92.1° (Singulett)	PH_2 91.5°	H_2S 92.2°

Mehrere Jahre, ehe diese Strukturen spektroskopisch aufgeklärt wurden, gab Walsh^[53] zur Voraussage solcher Strukturen auf Grund halbempirischer Annahmen über die Molekülorbitale in diesen Systemen einige Regeln an. In dem in Abbildung 24 gezeigten Walsh-Diagramm für XH_2 -Moleküle sind die vorhergesagten Energien der niedrigsten Orbitale in Abhängigkeit vom Bindungswinkel (von 90° bis 180°) aufgetragen. Die mit $2a_1$ und $1b_2$ (oder $2\sigma_g$ und $1\pi_u$) bezeichneten Orbitale begünstigen die lineare Form geringfügig, während das als eine Komponente von $1\pi_u$ auftretende Orbital $3a_1$ stark die geknickte Form begünstigt. Das andere Orbital $1b_1$ aus $1\pi_u$ begünstigt keine der beiden Formen.

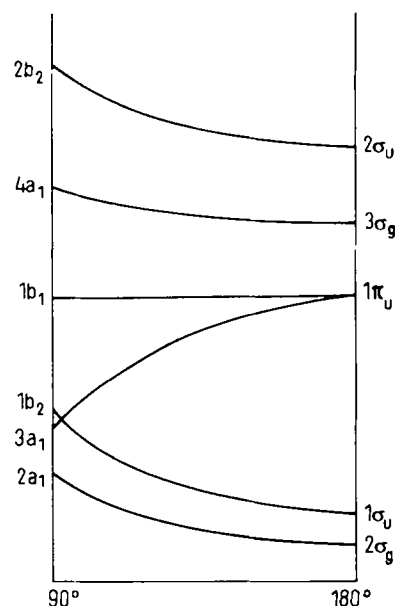
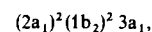
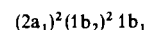


Abb. 24. Walsh-Diagramm für XH_2 -Moleküle. Es wird die Änderung der Orbitalenergie in Abhängigkeit von den Bindungswinkeln (90 bis 180°) gezeigt.

Im Grundzustand von BH_2 ist die Elektronenkonfiguration



daher ist in diesem Zustand das Molekül geknickt (siehe Tabelle 6); im ersten angeregten Zustand



besteht jedoch kein Anlaß zur Knickung, und man erwartet, übereinstimmend mit der Beobachtung, daß das Molekül linear ist. Auf ähnliche Weise kann man die anderen Moleküle von Tabelle 6 behandeln: Zwei Elektronen im $3a_1$ -Orbital führen stets zu starker Knickung wie im Grundzustand von H_2O , mit einem Winkel von ungefähr 105°.

4. Dreiatomige Monohydride

Eine Anzahl von dreiatomigen Radikalen mit einem H-Atom sind untersucht worden. Das erste war HCO , von

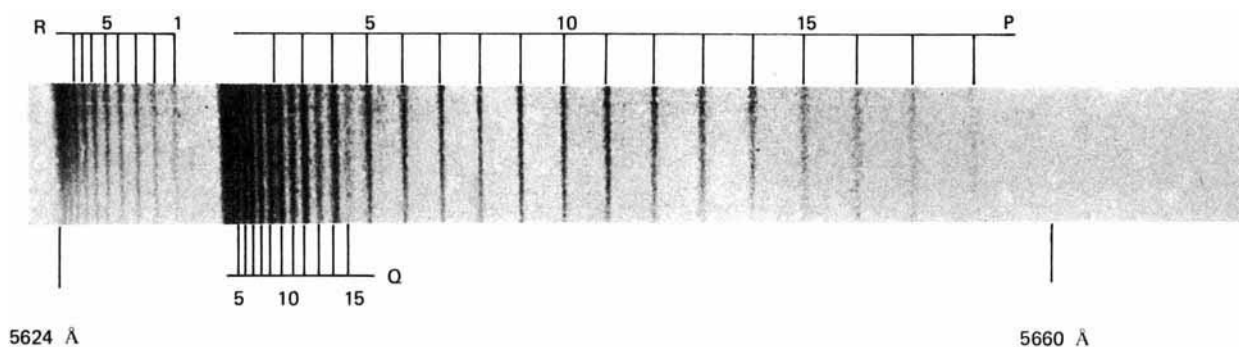


Abb. 25. Die 0110-000-Bande des \tilde{A} – \tilde{X} -Systems von HCO bei 5624 Å. Nach Herzberg und Ramsay [54]. Nur die Unterbande 0-1 wird beobachtet. Jede Linie ist ein nicht aufgelöstes Dublett.

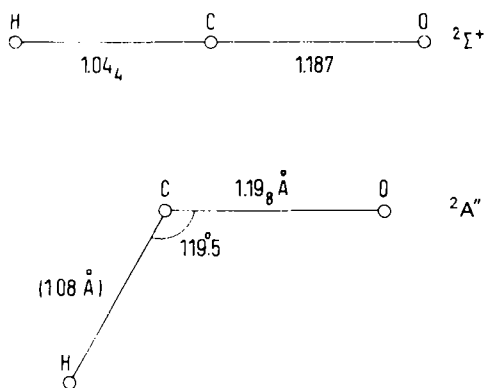


Abb. 26. Geometrie von HCO in den beiden bekannten Elektronenzuständen.

dem Abbildung 25 eine Absorptionsbande zeigt [Herzberg und Ramsay^[54]]. Auch hier findet beim Elektronenübergang eine auffallende Formänderung des Moleküls statt, wie in Abbildung 26 gezeigt wird. Darüber hinaus ist dies ein weiterer Fall (der erste, bei dem das erkannt wurde), bei dem nur ein K-Wert, hier $K = 1$, erscheint, da im oberen Zustand (in dem das Molekül linear ist) alle Niveaus mit $l \neq 0$ stark prädissoziiert sind.

Die in Abbildung 27 und 28 gezeigten Spektren von HNO [Dalby^[55]] und HCF [Merer und Travis^[56]] sind Beispiele für Fälle, bei denen die Radikale sowohl im oberen als auch im unteren Zustand geknickt sind und bei denen keine Prädissoziation stattfindet; d. h. es werden mehrere Unterbanden mit verschiedenem K beobachtet. Die aus

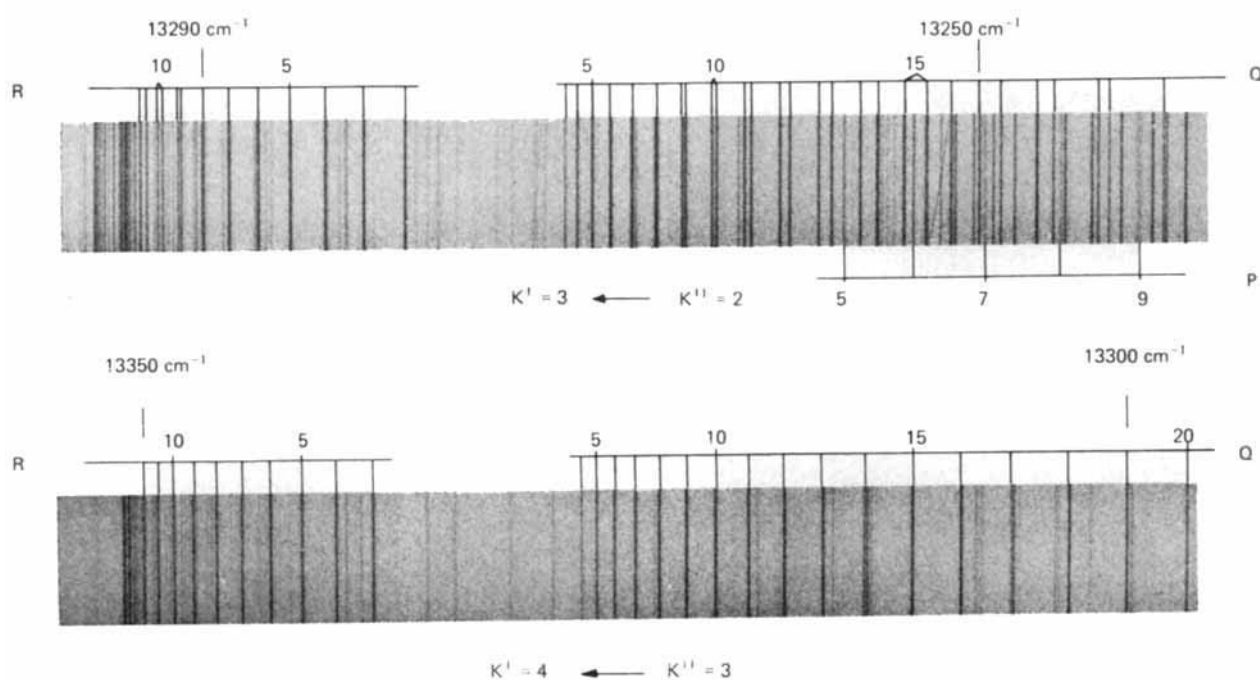


Abb. 27. Zwei Unterbanden der 000-000-Bande im $\tilde{A}-\tilde{X}$ -System des HNO-Radikals. Nach Dalby [55].

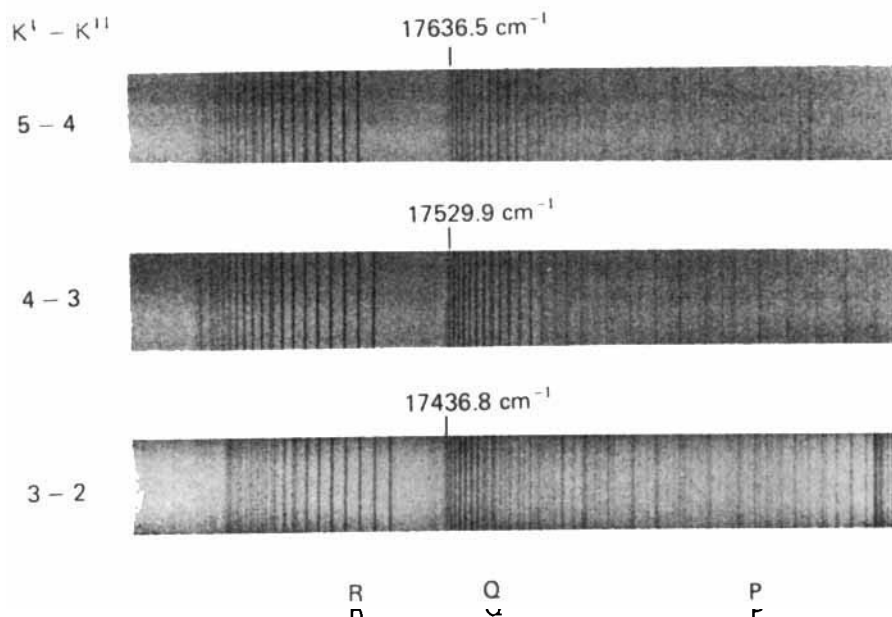


Abb. 28. Unterbanden der 000-000-Bande im $\tilde{A}-\tilde{X}$ -System des HCF-Radikals. Nach Merer und Travis [56].

der Analyse dieser Spektren hervorgegangenen geometrischen Strukturen werden in den Abbildungen 29 und 30 gezeigt.

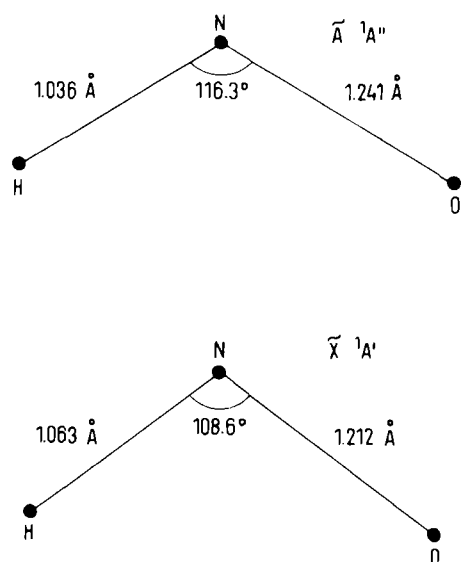


Abb. 29. Geometrie des HNO-Radikals in den beiden bekannten Elektronenzuständen.

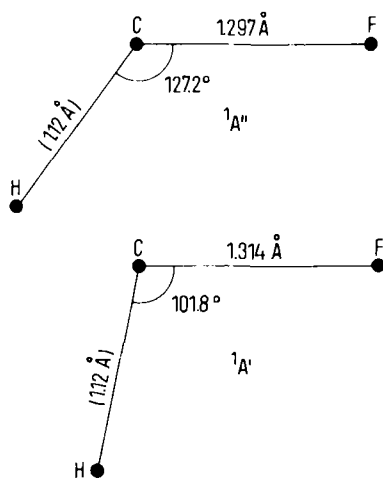


Abb. 30. Geometrie des HCF-Radikals in den beiden bekannten Elektronenzuständen.

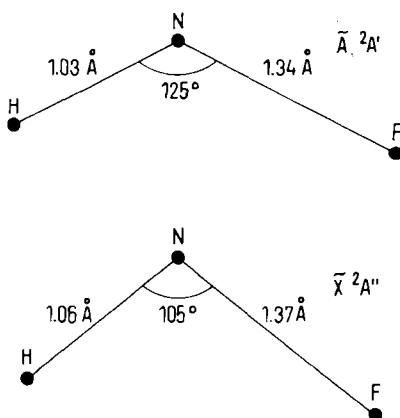


Abb. 31. Geometrie des HNF-Radikals in den beiden bekannten Elektronenzuständen.

Die neuesten in dieser Gruppe untersuchten Radikale sind HNF [Woodman^[57]] und HSiJ [Billingsley^[58]], deren Strukturen in den Abbildungen 31 und 32 wiedergegeben sind.

HNF ist eines der ersten Beispiele für einen asymmetrischen Kreisel, bei dem die Spinverdopplung voll aufgelöst und analysiert ist.

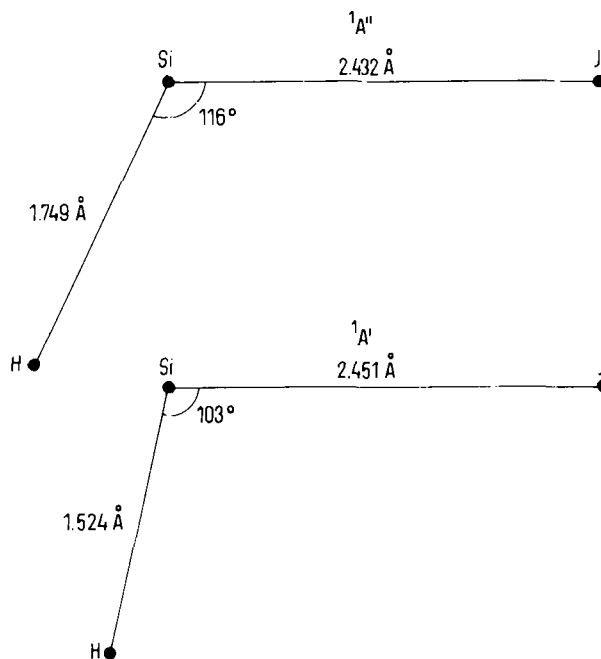


Abb. 32. Geometrie des HSiJ-Radikals in den beiden bekannten Elektronenzuständen.

5. Dreiatomige Moleküle ohne Wasserstoff

Von den dreiatomigen Molekülen ohne Wasserstoff wurde das C_3 -Radikal schon diskutiert. Es ist linear sowohl im oberen als auch im unteren Zustand des einzigen bekannten Elektronenübergangs, der zum Typ ${}^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g^+$ gehört. Im angeregten Zustand (${}^1\Pi_u$) liegt eine starke Wechselwirkung zwischen den Drehimpulsen der Elektronenbewegung und der Schwingung (Renner-Teller-Effekt) vor, die zu beträchtlichen Unregelmäßigkeiten in den Abständen zwischen den Schwingungsniveaus führt. Im Grundzustand (${}^1\Sigma_g^+$) ist die Deformationsfrequenz mit nur 63 cm^{-1} erstaunlich klein. Die entsprechende Kraftkonstante beträgt nur $1/100$ von der des CO_2 , d. h. das Molekül ist sehr schlaff. Die Elektronenkonfigurationen der beiden Zustände sind

$$\begin{aligned} &\dots (1\pi_u)^4 (3\sigma_u) (1\pi_g) \quad \text{und} \\ &\dots (1\pi_u)^4 (3\sigma_u)^2. \end{aligned}$$

Radikale mit einem zusätzlichen Elektron, das in ein π_g -Orbital gehen muß, sind die von Merer und Travis^[59] in Ottawa beobachteten CCN und CNC. Das NCN-Molekül hat zwei Elektronen im π_g -Orbital und daher einen ${}^3\Sigma_g^-$ -Grundzustand; es wurde von Travis und mir^[60] untersucht, das ähnliche Molekül CCO von Devillers und Ram-

say^[61]. Wir haben nach dem entsprechenden Spektrum des Ions N_3^+ gesucht, das dieselbe Anzahl Elektronen aufweist. Ledbetter^[62] fand in Blitzentladungen durch Stickstoff eine komplizierte Absorptionsbande, die man nichts anderem zuordnen kann, aber es wurde noch kein Beweis dafür erhalten, daß sie zu N_3^+ gehört. Mehrere Radikale und Ionen mit drei Elektronen im π_g -Orbital wurden von verschiedenen Forschern untersucht.

Tabelle 7. Molekülkonstanten im Grundzustand linearer dreiatomiger Moleküle ohne Wasserstoff.

Molekül	Zustand	ΔG [cm ⁻¹]	B_0 [cm ⁻¹]	r_0 [Å]	N [a]
C ₃	$^1\Sigma_g^+$	63.1	0.4305	1.277	12
CCN	$^2\Pi_g$	(325)	0.3981		13
CNC	$^2\Pi_g$	321	0.4535	1.245	
NCN	$^3\Sigma_g^-$	(423)	0.3968	1.232	14
CCO	$^3\Sigma_g^-$	379.4	0.3851		
NCO	$^2\Pi_g$	(539)	0.3894		15
N ₃	$^2\Pi_g$		0.4312	1.182	
BO ₂	$^2\Pi_g$	464	0.3292	1.265	16
CO ₂	$^1\Sigma_g^+$	667.4	0.3902	1.162	

[a] N = Anzahl der Valenzelektronen.

Tabelle 7 faßt die Molekülkonstanten der Grundzustände dieser Gruppe von Molekülen zusammen. Man beachte das starke Anwachsen der Deformationsfrequenz ν_2 (ΔG -Werte) in Abhängigkeit von der Anzahl der π_g -Elektronen.

6. CH₃ und CH₄⁺

Das Spektrum des Methylradikals war leichter zu erhalten als das von Methylen^[44]. Zuerst wurde durch Blitzlichtphotolyse von Hg(CH₃)₂, später auch von vielen anderen die Methylgruppe enthaltenden Verbindungen ein Spektrum erhalten, das aus zwei diffusen Maxima bei etwa 2160 Å besteht, wie Abbildung 33a zeigt. Bei CD₃ beobachtet man (Abb. 33b) eine einfache (obwohl immer noch diffuse) Feinstruktur, die zum Schluß führt, daß im Grundzustand CD₃ eben (oder nahezu eben) ist und daß der

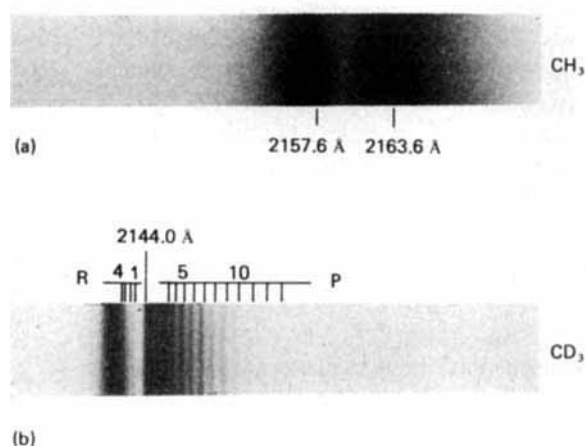
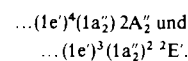


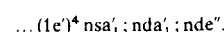
Abb. 33. Absorptionsbanden von (a) CH₃ und (b) CD₃ bei 2150 Å. Nach Herzberg [44].

CD-Abstand 1.079 Å beträgt. Ferner wurden im Bereich 1500–1280 Å mehrere Rydberg-Serien beobachtet, die genaue Werte für die Ionisierungsenergie liefern [I. P. (CH₃) = 9.843 eV].

Die Elektronenkonfigurationen der beiden niedrigsten Zustände von CH₃ sind unter der Annahme von D_{3h}-Symmetrie

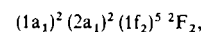


Der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen sollte im sichtbaren Gebiet liegen; er ist aber für ebenes CH₃ verboten und wurde bisher nicht beobachtet. Die oberen Zustände aller beobachteten Übergänge sind Rydberg-Zustände vom Typ

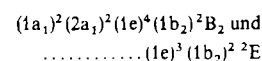


Das Spektrum von SiH₃ sollte natürlich dem von CH₃ sehr ähnlich sein, aber trotz erheblicher Mühe konnten wir es noch nicht beobachten. Daher ist es noch immer eine offene Frage, ob SiH₃ im Grundzustand eben ist oder nicht, obwohl letzteres wahrscheinlicher ist.

Ein molekulares System mit derselben Anzahl Elektronen wie CH₃ ist das Ion CH₄⁺. Wäre CH₄⁺ tetraedrisch wie CH₄, dann hätte sein Grundzustand die Elektronenkonfiguration



d. h., er wäre dreifach entartet. Nach dem Jahn-Teller-Theorem kann jedoch in einem solchen dreifach entarteten Zustand die Gleichgewichtsform nicht die eines symmetrischen Tetraeders sein. Neuere theoretische Berechnungen [siehe z. B. Dixon^[63]] weisen darauf hin, daß CH₄⁺ eine D_{2d}-Struktur hat und die Elektronenkonfigurationen der beiden niedrigsten von ²F₂ abgeleiteten Elektronenzustände



sind. Hätte CH₄⁺ dagegen C_{3v}-Symmetrie (d. h. wäre eine CH-Bindung länger als die anderen drei), würden sich die Zustände ²A₁ und ²E ergeben mit Elektronenkonfigurationen, die denen der beiden niedrig liegenden Zustände von CH₃ noch ähnlicher wären. Jetzt ist aber der Übergang zwischen diesen Zuständen nicht verboten. Daß diese beiden niedrig liegenden Zustände von CH₄⁺ existieren, wurde schlüssig durch die Photoelektronenspektroskopie gezeigt. Abbildung 34 zeigt das Photoelektronenspektrum, wie es von Price^[64] beobachtet wurde. Die beiden Maxima rechts entsprechen Photoelektronen, die CH₄⁺ in einen oder anderen der beiden Zustände zurücklassen. Der erlaubte Übergang zwischen diesen beiden Zuständen würde im sichtbaren Gebiet liegen, wurde aber noch nicht beobachtet.

Ein Grund (außer dem, daß es an sich interessant ist), warum wir beträchtliche Mühe aufgewandt haben, dieses Spektrum zu beobachten, liegt darin, daß es möglicherweise eine astrophysikalische Bedeutung hat. Es ist mög-

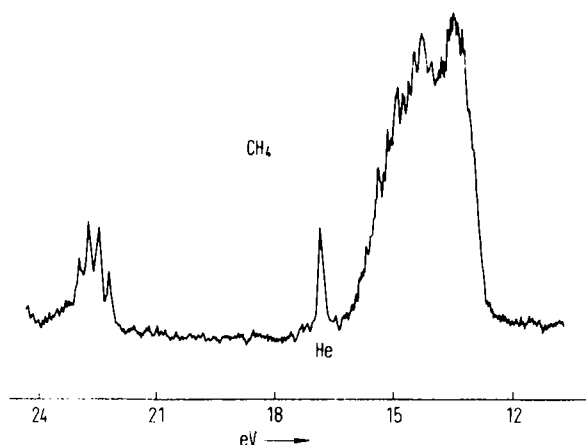


Abb. 34. Photoelektronenspektrum von CH_4 , angeregt mit der He^+ -Linie bei 304 Å. Nach Price [64].

lich, daß die diffusen interstellaren Linien (die das letzte größere Zuordnungsproblem in der astronomischen Spektroskopie darstellen) auf diesem Übergang in CH_4^+ beruhen; ihre diffuse Natur rührt dann von einer Prädissoziation des oberen Zustandes her (die Dissoziationsenergie von CH_4^+ beträgt nur etwa 1 eV). Da CH_4 im interstellaren Medium fast sicher vorkommt, wäre es nicht überraschend, wenn eine Stationärkonzentration von CH_4^+ bestünde, die für das Auftreten des $^2\text{E}-^2\text{B}_2$ -Übergangs ausreicht.

7. HNCN

Als letztes Beispiel möchte ich ein Radikal erwähnen, das, wie viele andere, bei der Blitzlichtphotolyse von Diazomethan beobachtet wurde, nämlich HNCN [Herzberg und

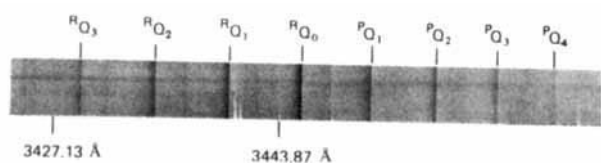


Abb. 35. Die 0-0-Bande im $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ -System des HNCN-Radikals bei 3440 Å in Absorption. Nach Herzberg und Warsop [65].

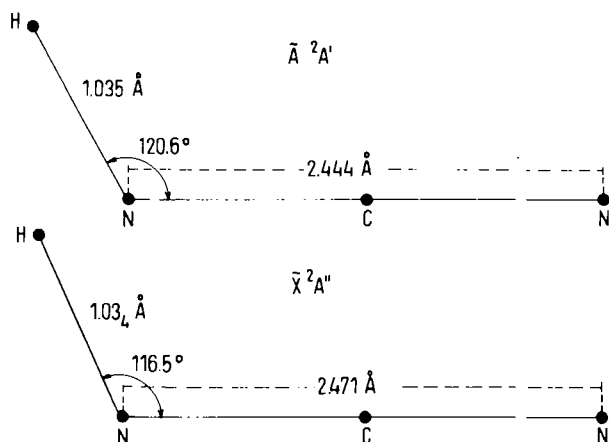


Abb. 36. Geometrie von HNCN in den beiden bekannten Elektronenzuständen.

Warsop^[65]. Wie in Abbildung 35 gezeigt wird, erscheint ein besonders einfaches Spektrum, ein Schulbeispiel einer Senkrecht-Bande eines fast symmetrischen Kreisels, die aus einer Reihe fast äquidistanter Unterbanden besteht. Der große Abstand zwischen den Unterbanden zeigt, daß die schweren Atome sehr genau auf einer geraden Linie liegen, während das H-Atom abseits dieser Linie liegt. Isotopeneffekte mit D und ^{13}C zeigen, daß nur ein Wasserstoff- und ein Kohlenstoffatom vorhanden sind. Abbildung 36 zeigt die abgeleitete Struktur; die Lage des C-Atoms kann mit den vorliegenden Daten nicht genau angegeben werden.

D. Schlußbetrachtung

In der vorangegangenen Diskussion habe ich die in unseren Arbeiten benutzten Methoden nicht beschrieben. Die wichtigste, die Blitzlichtphotolyse, ist von Norrisch und Porter in ihren Nobel-Vorträgen^[43] beschrieben worden. Wir haben neuerdings zwei weitere Verfahren zum Studium der Spektren von Molekülionen entwickelt: Die Blitzentladungsmethode, die der Blitzlichtphotolyse nahe verwandt ist, und die Methode der Blitzradiolyse (oder Pulsradiolyse), bei der ein starker Elektronenstrahlimpuls durch die Absorptionsszelle geschickt wird, der viele Ionen erzeugt. Beide Methoden sind in meinem Faraday-Vortrag^[66] eingehender beschrieben worden. Die mit der zweiten Methode erhaltenen Ergebnisse sind bisher noch sehr spärlich, aber wir hoffen, einige von den Schwierigkeiten zu überwinden und Absorptionsspektren von Ionen wie C_2H_2^+ , HCN^+ , CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , H_3O^+ , H_2O^+ ... CH_6^+ und vielen anderen zu erhalten, von denen zur Zeit noch nichts bekannt ist. Die so gewonnene Erkenntnis wäre für ein tiefergehendes Verständnis der Elektronenstruktur dieser Ionen sowie der entsprechenden neutralen Moleküle ungemein nützlich. Die neuen Arbeitstechniken mit stimmbaren Lasern versprechen, wie von Patel und seinen Mitarbeitern^[67] gezeigt wurde, Infrarotspektren von Radikalen und Ionen zu liefern, über die bis jetzt sehr wenig bekannt ist. Zum Beispiel sind zur Zeit die Schwingungsfrequenzen im Grundzustand von CH_2 noch nicht bekannt. Diese wenigen Bemerkungen mögen als Hinweis darauf genügen, daß bei der Untersuchung der geometrischen Struktur und der Elektronenstruktur von Radikalen und Molekülionen noch eine Menge zu tun bleibt.

Dank

Die in diesem Vortrag beschriebenen Arbeiten hätten ohne wirksame Hilfe und unabhängige Untersuchungen vieler Mitarbeiter nicht vollendet werden können. Die Liste der Literaturzitate nennt die meisten mit Namen. Ich möchte besonders die beständige Unterstützung hervorheben, die ich in Form der überaus wertvollen Kritik und Anregung von Dr. A. E. Douglas genoß, der jetzt mein Nachfolger als Leiter der physikalischen Abteilung des National Research Council ist. Ich möchte mich auch für die hingebungsvolle Hilfe bedanken, die mir von Herrn J. Shoosmith zwanzig Jahre lang zuteil wurde, der alle experimentellen Arbeiten tüchtig, tatkräftig und geschickt ausführte.

Bei der Verleihung des Nobelpreises bin ich mir der Schuld zutiefst bewußt, in der ich bei all diesen Mitarbeitern und technischen Helfern wegen ihrer beständigen Hilfe und Unterstützung stehe.

Eingegangen am 13. März 1972 [A 911]
Übersetzt von Dr. Gerhard Herzog, Regensburg

- [1] J. Curry, I. Herzberg u. G. Herzberg, *Z. Physik* **86**, 348 (1933).
- [2] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* **21**, 536 (1925).
- [3] R. T. Birge u. H. Sponer, *Phys. Rev.* **28**, 259 (1926).
- [4] R. S. Mulliken: *Les Prix Nobel en 1966*, Stockholm 1967; vgl. *Angew. Chem.* **79**, 541 (1967).
- [5] W. Kolos u. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 219 (1960).
- [6] W. Kolos u. L. Wólniewicz, *J. Chem. Phys.* **48**, 3672 (1968); **49**, 404 (1968).
- [7] G. Hunter u. H. O. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **46**, 2153 (1967).
- [8] G. Herzberg, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 147 (1970).
- [9] P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 478 (1972).
- [10] B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **35**, 730 (1957).
- [11] G. Herzberg, *Can. J. Res. A* **28**, 144 (1950).
- [12] O. Fink, T. A. Wiggins u. D. H. Rank, *J. Mol. Spectrosc.* **18**, 384 (1965); T. V. Foltz, D. H. Rank u. T. A. Wiggins, *ibid.* **21**, 203 (1966).
- [13] G. Herzberg u. L. L. Howe, *Can. J. Phys.* **37**, 636 (1959).
- [14] H. Bredohl u. G. Herzberg, noch unveröffentlicht.
- [15] J. D. Poll u. G. Karl, *Can. J. Phys.* **44**, 1467 (1966).
- [16] G. Herzberg u. C. Jungen, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 425 (1972).
- [17] S. Takezawa: *Abstracts, Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy*, Columbus, Ohio 1971.
- [18] B. Jeziorski u. W. Kolos, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 677 (1969).
- [19] J. H. Van Vleck, *Astrophys. J.* **80**, 161 (1934).
- [20] J. F. Noxon, *Can. J. Phys.* **39**, 1110 (1961).
- [21] G. Herzberg, *Naturwissenschaften* **20**, 577 (1932); *Can. J. Phys.* **30**, 185 (1952); **31**, 657 (1953).
- [22] G. Herzberg, *Trans. Roy. Soc. Canada* **46**, 1 (1952).
- [23] G. Herzberg, *Mem. Soc. Roy. Sci. Liege Ser. V*, **17**, S. 121 (1969).
- [24] Heurlinger, *Dissertation*, Universität Lund 1918.
- [25] Heurlinger u. E. Hulthén, *Z. Wiss. Photogr., Photophys. Photochem.* **18**, 241 (1919).
- [26] E. Hulthén, *Z. Physik* **11**, 284 (1922); *Dissertation*, Universität Lund 1923.
- [27] T. Hori, *Z. Physik* **59**, 91 (1929).
- [28] G. Herzberg u. J. W. C. Johns, *Astrophys. J.* **158**, 399 (1969).
- [29] P. Swings u. L. Rosenfeld, *Astrophys. J.* **86**, 483 (1937).
- [30] A. McKellar, *Publ. Astron. Soc. Pac.* **52**, 307 (1940); *Publ. Dominion Astrophys. Observ.* **7**, 251 (1941).
- [31] W. S. Adams, *Astrophys. J.* **93**, 11 (1941).
- [32] A. E. Douglas u. G. Herzberg, *Astrophys. J.* **94**, 381 (1941); *Can. J. Res. A* **20**, 71 (1942).
- [33] G. Herzberg u. A. Lagerqvist, *Can. J. Phys.* **46**, 2363 (1968).
- [34] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **51**, 1952 (1969).
- [35] W. C. Lineberger u. T. A. Patterson, *Chem. Phys. Lett.* **13**, 40 (1972).
- [36] H. Meinel, *Can. J. Phys.* **50**, 158 (1972).
- [36a] C. K. Ingold u. G. W. King, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2702.
- [36b] K. K. Innes, *J. Chem. Phys.* **22**, 863 (1954).
- [36c] G. Herzberg u. K. K. Innes, *Can. J. Phys.* **35**, 842 (1957).
- [37] P. Swings, *Publ. Astron. Soc. Pac.* **54**, 123 (1942).
- [38] G. Herzberg, *Rev. Mod. Phys.* **14**, 195 (1942).
- [39] R. S. Mulliken, zitiert in [38].
- [40] G. Herzberg, *Astrophys. J.* **96**, 314 (1942).
- [41] A. Monfils u. B. Rosen, *Nature* **164**, 713 (1949).
- [42] K. Clusius u. A. E. Douglas, *Can. J. Phys.* **32**, 319 (1954).
- [43] R. G. W. Norrish u. G. Porter, *Nature* **164**, 658 (1949); siehe auch *Les Prix Nobel en 1967*, Stockholm 1968; R. G. W. Norrish, *Angew. Chem.* **80**, 868 (1968); G. Porter, *ibid.* **80**, 882 (1968).
- [44] G. Herzberg, *Proc. Roy. Soc. A* **262**, 291 (1961).
- [45] J. F. Harrison u. J. C. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 807 (1969).
- [46] C. F. Bender, H. F. Schaefer u. V. O'Neil, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4984 (1970).
- [47] R. A. Bernheim, H. W. Bernard, P. S. Wang, L. S. Wood u. P. S. Shell, *J. Chem. Phys.* **53**, 1280 (1970).
- [48] E. Wasserman, W. A. Jager, V. J. Kuch u. R. S. Hutton, *Chem. Phys. Lett.* **7**, 409 (1970); *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 7491 (1970).
- [49] G. Herzberg u. J. W. C. Johns, *J. Chem. Phys.* **54**, 2276 (1971).
- [50] G. Herzberg u. J. W. C. Johns, *Proc. Roy. Soc. A* **295**, 107 (1966).
- [51] K. Dressler u. D. A. Ramsay, *Phil. Trans. A* **251**, 553 (1959).
- [52] G. Herzberg u. J. W. C. Johns, *Proc. Roy. Soc. A* **298**, 142 (1967).
- [53] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260, 2266, 2288, 2296.
- [54] G. Herzberg u. D. A. Ramsay, *Proc. Roy. Soc. A* **233**, 34 (1955).
- [55] F. W. Dalby, *Can. J. Phys.* **36**, 1336 (1958).
- [56] A. J. Merer u. D. N. Travis, *Can. J. Phys.* **44**, 1541 (1966).
- [57] C. M. Woodman, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 311 (1970).
- [58] J. Billingsley, *Can. J. Phys.* **50**, 531 (1972).
- [59] A. J. Merer u. D. N. Travis, *Can. J. Phys.* **43**, 1795 (1965); **44**, 353 (1966).
- [60] G. Herzberg u. D. N. Travis, *Can. J. Phys.* **42**, 1658 (1964).
- [61] C. Devillers u. D. A. Ramsay, *Can. J. Phys.* **49**, 2839 (1971).
- [62] J. Ledbetter, unveröffentlicht.
- [63] R. N. Dixon, *Mol. Phys.* **20**, 113 (1971).
- [64] W. C. Price in P. W. Hepple: *Molecular Spectroscopy*, Inst. Petroleum, London 1968, S. 221.
- [65] G. Herzberg u. P. A. Worsop, *Can. J. Phys.* **41**, 286 (1963).
- [66] G. Herzberg, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **25**, 201 (1971).
- [67] C. K. N. Patel, Vortrag auf dem Esfahan Symposium on Fundamental and Applied Laser Physics, 1971.