

## UV/Vis-Spektroskopie

### 0. Literatur

P. Atkins, „Physikalische Chemie“, 3. Aufl., Kap. 17, insbes. 17.1

G. Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 5. Aufl., Kap. 3.4.7

H. Haken, H.C. Wolf, „Molekülphysik und Quantenmechanik“, 4. Aufl., Kap. 13. u. 14.

### 1. Einleitung

Aus den Elektronen-Schwingungsspektren eines zweiatomigen Moleküls sollen die Dissoziationsenergie, sowie die Kraftkonstante und die Schwingungsfrequenz dieses Moleküls im Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand berechnet werden. Aus den erhaltenen Werten für  $\bar{\nu}_0$ ,  $f$  und  $D_e$  sollen die Morsepotentiale für dieses Molekül gezeichnet werden.

Des Weiteren soll am Beispiel der Spektren einer organischen Verbindung, aufgenommen mit verschiedenen Instrumentenparametern und Zuständen des Moleküls (gasförmig und in Lösung), eine qualitative Diskussion über Probleme und Stärken der UV/VIS-Spektroskopie geführt werden.

### 2. Theorie

#### 2.1 Struktur der Spektren

Wird ein Molekül mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt, so führt dieses in Abhängigkeit von der Frequenz der Strahlung und des Aufbaus des Moleküls zu unterschiedlichen Prozessen im Molekül. So führt elektromagnetische Strahlung im Bereich des sichtbaren (VIS) und ultravioletten (UV) Lichts bei ihrer Absorption typischerweise zur Elektronenanregung, d.h. ein Elektron wird aus einem Orbital in ein energetisch höhere gelegenes Orbital angehoben. Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle im niedrigsten elektronischen Zustand, dem elektronischen Grundzustand. Entsprechend erfolgt eine Anregung aus diesem Grundzustand in einen angeregten Zustand.

Zusätzlich zu dieser elektronischen Anregung können auch Schwingungs- und Rotationsanregungen erfolgen, wodurch sich die Gesamtenergie, welche ein Molekül bei der Anregung aufnimmt, additiv nach

$$\Delta E_{ges} = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \quad (1)$$

ergibt.

Hierin sind:

$\Delta E_{el}$  : Elektronenanregungsenergie

$\Delta E_{vib}$  : Schwingungsanregungsenergie

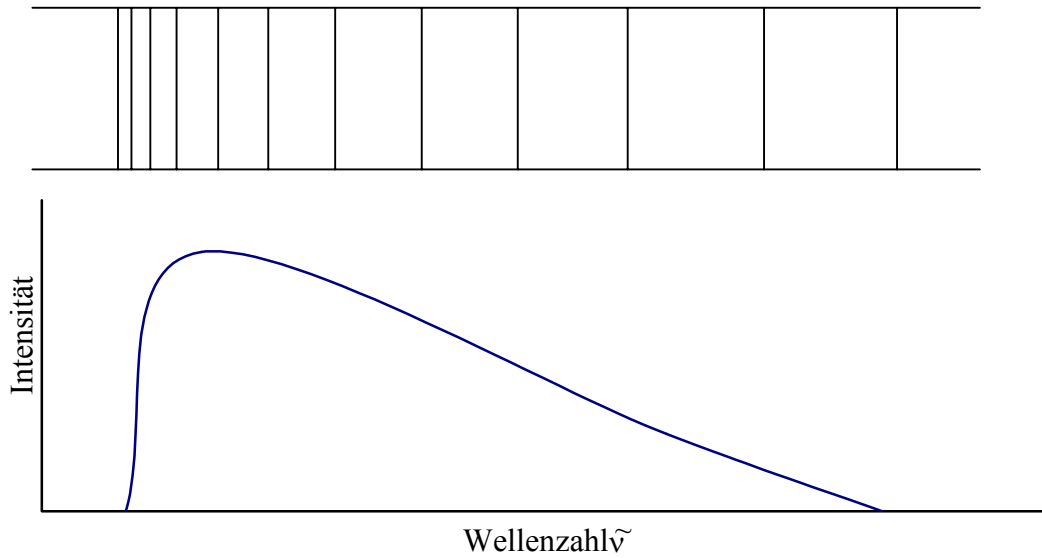
$\Delta E_{rot}$  : Rotationsanregungsenergie

und es gilt:  $\Delta E_{rot} < \Delta E_{vib} < \Delta E_{el}$

Nach der BORN-OPPENHEIMER-Näherung erfolgt der elektronische Übergang dabei so schnell, dass die Atomkerne des Moleküls in dieser Zeit ihre Position nicht ändern, und somit zunächst die Molekülgestalt des Grundzustands beibehalten wird. Aufgrund der geänderten Ladungsverteilung und evtl. Bindungssituation des angeregten Zustand erfolgt im Weiteren ein Einstellen der Kernlagen auf diesen neuen Zustand: das Molekül beginnt zu schwingen und/oder zu rotieren. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass sowohl die Elektronen-, als auch Schwingungs- und Rotations-Übergänge gequantelt sind und nur diskrete Zustände eingenommen werden können. Es ist also ein Absorptionsspektrum mit diskreten Linien zu erwarten.

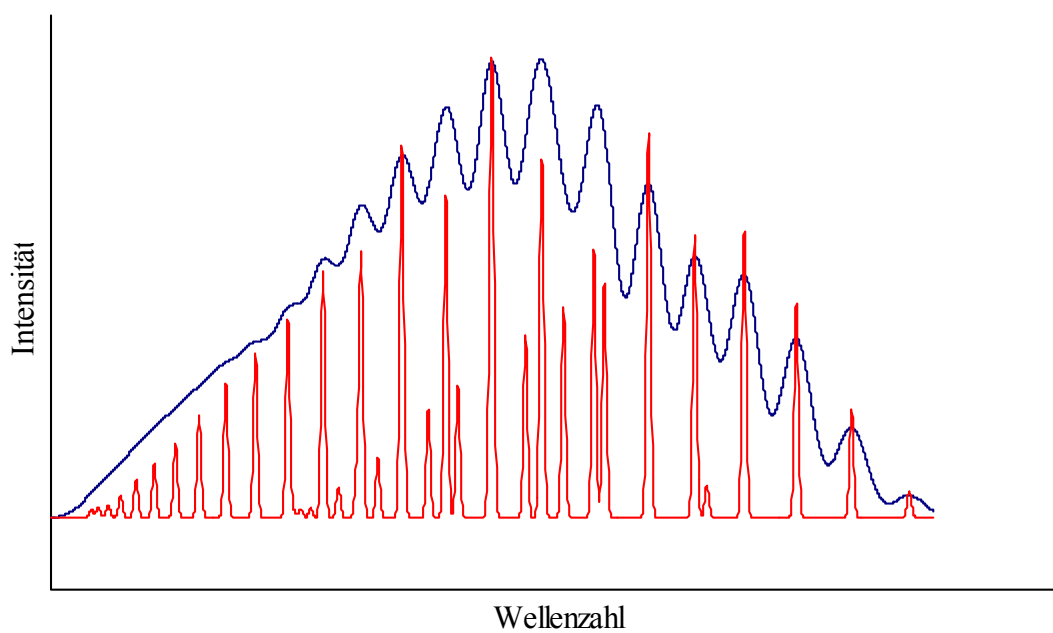
Die Spektren von kleineren, zwei oder mehratomigen Molekülen haben eine Struktur, die -wenn man einmal von der Feinstruktur absieht- den Spektren der Atome ähnlich ist. Man spricht hier entsprechend von Bandenspektren.

Bei der Analyse kann man zwischen der Grob- und Feinstruktur unterscheiden. Die Grobstruktur resultiert aus den Elektronen-Schwingungsübergängen und ist schon bei relativ geringer spektraler Auflösung des Spektrometers nachweisbar. Typische Merkmale dieser Spektren sind Banden mit scharfen Rändern auf der einen Seite und einer nahezu kontinuierlichen Abnahme der Absorption nach der anderen Seite (abschattierte Banden, Abb. 2.1). Die Struktur der Abschattung wird durch eine so genannte Fortratparabel beschrieben (siehe hierzu z.B. Bingel, Theorie der Molekülspektren).



**Abbildung 2.1:** Beispiel für eine blau abgeschattete Bande.

Die Feinstruktur eines Spektrums ist erst bei hoher Auflösung zugänglich und äußert sich durch eine Vielzahl diskreter Linien einer einzelnen Bande. Diese Linien schreibt man den Anregungen in verschiedene Rotationszustände zu (Abb. 2.2).



**Abbildung 2.2:** Hochaufgelöstes Spektrum mit Rotationsfeinstruktur und bei niedriger spektraler Auflösung messbare Einhüllende.

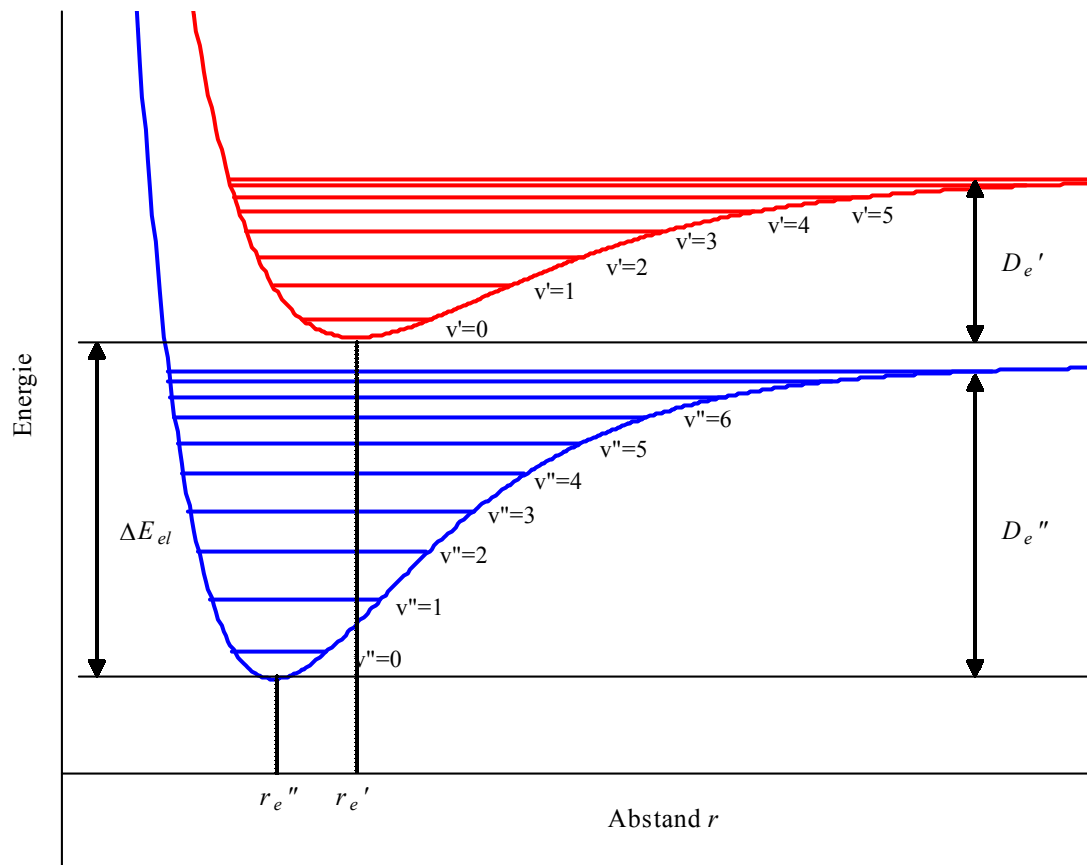
Berechnen lassen sich die einzelnen Linien ausgehend von (1) nach

$$\Delta E_{ges} = E'_{ges} - E''_{ges} = E'_{el} - E''_{el} + E'_{vib} - E''_{vib} + E'_{rot} - E''_{rot} \quad (2)$$

Hierin steht " für den Grundzustand und ' für den angeregten Zustand.

Auch aus Spektren, welche bei geringer spektraler Auflösung gewonnen wurden, lassen sich eine Reihe wertvoller Informationen gewinnen. Die Schwierigkeit besteht darin, dass die Lage des rotationsfreien Übergangs ( $E'_{rot} - E''_{rot} = 0$ ) aufgrund der Abschattierung nicht mit dem Maximum einer gemessenen Bande übereinstimmt. Hier soll jedoch auf diese Feinheit verzichtet werden und angenommen werden, dass das Maximum einer Bande dem rotationsfreien Übergang entspricht.

Somit kann man das in Abb. 2.3 schematisch dargestellte Termschema und die zugehörigen Potentialkurven durch Spektrenanalyse parametrisieren.



**Abbildung 2.3:** Potentialkurven des Grundzustands (blau, oben) und eines elektronisch angeregten Zustands (rot, unten) mit Schwingungsniveaus, jedoch ohne Rotationsniveaus.

## 2.2 Analyse des Elektronenschwingungsspektrums (Grobstruktur)

In der IR-Spektroskopie kann zur Beschreibung der Übergänge das Modell des harmonischen Oszillators in brauchbarer Näherung verwendet werden, weil nur niedriger Anregungszustände ( $v \sim 0, 1, 2$ ) zu betrachten sind.

Bei den im Folgenden betrachteten Elektronenschwingungsübergängen zweiatomiger Moleküle ist dies Näherung nicht zulässig. Hier hat man in der Regel auch Übergänge in höhere Schwingungsniveaus zu betrachten. Experimentell ergibt sich, dass mit höherer Quantenzahl des Schwingungszustands der Abstand zum folgenden immer geringer wird. Zur Beschreibung dieses Verhaltens kann man nun nicht mehr ein Parabelpotential verwenden, sondern man benötigt ein Potential wie das in Abb. 2.3 gezeigt Potential des anharmonischen Oszillators, welches auch die Dissoziation eines Moleküls zu beschreiben vermag.

Wichtigstes und im Weiteren verwandtes Potential ist das MORSE-Potential:

$$V(r) = D_e [1 - \exp(-k(r - r_e))]^2 \quad (3)$$

$$k = \tilde{\nu}_0 \frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}$$

mit: 
$$\tilde{\nu}_0 = \left( \frac{1}{2\pi c} \right) \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Hierin sind:

$D_e$ : Energiedifferenz  $V_{r=\infty} - V_{r=r_e}$

$\tilde{\nu}_0$ : Wellenzahl der Grundschiwingung

$r$ : Kern-Kern-Abstand

$r_e$ : Gleichgewichtsabstand der Kerne

$c$ : Vakuumlichtgeschwindigkeit

$f$ : Kraftkonstante der betrachteten Bindung

$\mu$ : reduzierte Masse

Unter Verwendung dieses Potentials können mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung für dieses rotationslose Schwingungsproblem die Energieeigenwerte berechnet werden.

Sie ergeben in Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl  $v$  zu:

$$E_v = hc\bar{\nu}_0 \left[ (v + 1/2) - \frac{hc\bar{\nu}_0}{4D_e} (v + 1/2)^2 \right] \quad v = 0, 1, 2, \dots, v_{diss} \quad (4a)$$

oder

$$\frac{E_v}{hc} = \bar{\nu}_0 (v + 1/2) - x_e \bar{\nu}_0 (v + 1/2)^2 \quad v = 0, 1, 2, \dots, v_{diss} \quad (4b)$$

mit der Anharmonizitätskonstante  $x_e = \frac{\bar{\nu}_0}{4D_e}$ .

Berücksichtigt man diese Energieeigenwerte der Schwingung und die Potentialkurven eines Moleküls im Grundzustand und elektronisch angeregten Zustand, so lässt sich das in Abb. 2.3 dargestellt Energieschema erstellen.

Die Energien der möglichen, im Spektrum beobachtbaren Elektronenschwingungsübergänge lassen sich somit ausgehend von (2) nach

$$\begin{aligned} \Delta E_{v',v''} &= \Delta E_{el} + E_{v'} - E_{v''} \\ &= \Delta E_{el} + hc\bar{\nu}_0' \left[ (v'+1/2) - \frac{hc\bar{\nu}_0'}{4D_e'} (v'+1/2)^2 \right] \\ &\quad - hc\bar{\nu}_0'' \left[ (v''+1/2) - \frac{hc\bar{\nu}_0''}{4D_e''} (v''+1/2)^2 \right] \end{aligned} \quad (5)$$

berechnen.

Das MORSE-Potential beschreibt die experimentell beobachteten Energiedifferenzen im Rahmen dieses Versuchs ausgezeichnet, allerdings kommt es je nach untersuchter Substanz in der Praxis zu signifikanten Abweichungen. Dies kann durch Verwendung einer allgemeineren Gleichung an Stelle von Gl. 4b berücksichtigt werden:

$$\frac{E_v}{hc} = \bar{\nu}_0 (v + 1/2) - x_e \bar{\nu}_0 (v + 1/2)^2 + y_e \bar{\nu}_0 (v + 1/2)^3 + \dots \quad v = 0, 1, 2, \dots, v_{diss}$$

### **3. Experimentelle Aufgaben**

#### **3.1 Sicherheitsvorschriften und besondere Hinweise**

Beim Füllen der Küvetten mit Jod ist äußerste Vorsicht geboten. Grundsätzlich darf die Küvette nur im laufenden Abzug gefüllt werden, wobei Handschuhe und Schutzbrille getragen werden müssen.

Gleiches gilt für das Arbeiten mit Benzol.

#### **3.2 Gerätebeschreibung**

Die Grundzüge der Bedienung des UV-Spektrometers werden zu Beginn des Versuchs vom Assistenten erläutert. Informieren Sie sich jedoch über die grundsätzliche Funktionsweise und die physikalischen Grundlagen eines 2-Strahl-Spektrometers und über die prinzipiellen Einflüsse der einzelnen Geräte- und Versuchsparameter.

Informieren Sie sich insbesondere über die Aufgabe der beiden Spalte im Monochromator.

#### **3.3 Versuchsdurchführung**

Bei allen Experimenten muss sichergestellt sein, dass sich das System im Gleichgewicht befindet. Dies gilt nicht nur für die zu untersuchenden Proben, sondern auch für die Messapparatur selbst. Daher ist diese ca. 30 min. vor Beginn der Experimente einzuschalten.

Alle Spektren werden in Absorption (früher Extinktion) aufgenommen. Dies hat den Vorteil, dass das Messsignal entsprechend dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz der Substanzmenge proportional ist.

Vor der ersten Messung wird ein Spektrum mit leeren, bzw. lösungsmittelgefüllten Küvetten aufgenommen. Dieses Spektrum wird im Weiteren von den gemessenen Spektren abgezogen (Basislinienkorrektur), um systematische Gerätefehler zu kompensieren. Diese treten auch bei 2-Strahlspektrometern in geringem Maße auf.

### **3.3.1 Benzol-Gas-Spektren**

Halten Sie eine Pasteur-Pipette in den Gasraum in einer Benzolflasche und füllen Sie die Pipette durch mehrmaliges Pumpen mit Benzolgas. Anschließend befüllen Sie eine leere Quarzküvette mit dem Gas und verschließen es sofort nach dem Herausziehen der Pipette mit einem Stopfen.

Setzen Sie die Küvette in die dafür vorgesehene Halterung des Spektrometers mit der Aufschrift „Sample“. Eine luftgefüllte Küvette dient als Referenz (Halterung „Reference“). Nehmen sie nacheinander 3 Absorptionsspektren im Bereich von 220 bis 280 nm unter Variation der spektralen Auflösung von 1 nm, 0,5 nm und 0,1 nm auf.

#### **Aufgabe**

Diskutieren Sie im Protokoll den beobachteten Effekt.

Frage: was ist der Nachteil einer Messung mit hoher spektraler Auflösung?

Nachfolgend befüllen Sie die mit Benzolgas gefüllte Küvette mit Cyclohexan. Öffnen Sie hierzu die Küvette nur einen Spalt weit und füllen Sie mittels einer Pasteurpipette die Küvette zu  $\frac{3}{4}$  mit dem Lösungsmittel. Befüllen Sie auch die Referenzküvette mit Cyclohexan.

Nehmen Sie ein Spektrum mit dem gleichen Parametersatz wie für das höchstauflösende Benzolgaspektrum auf.

#### **Aufgabe**

Diskutieren Sie die Beobachtung im Protokoll. Was sind die Ursachen?

Hinweis: Es ist hier sinnvoll, alle 4 erhaltenen Spektren des Benzols in nur einem Diagramm darzustellen, um den qualitativen Vergleich zu erleichtern.

Nach Aufnahme der Spektren entleeren Sie die Küvetten in das dafür vorgesehene Abfallbehältnis und trocknen sie durch Einblasen von Stickstoff.

### **3.3.2 Jodspektren**

Geben Sie in die Probeküvette einen kleinen Kristall Jod und verschließen Sie sie mit dem Stopfen. Setzen Sie die Probeküvette und die luftbefüllte Referenzküvette in die Halterung ein

und heizen Sie die Küvetten mittels eines Thermostaten auf 70 °C auf. Hierdurch wird der Partialdruck des Jods im Gasraum erhöht und somit die Absorption stärker.

Nehmen Sie ein Gesamtspektrum über einen weiten Spektralbereich (340 nm bis 650 nm) auf und ein hoch aufgelöstes Detailspektrum im Bereich von 650 bis 500.

### **3.4 Auswertung des Jodspektrums**

Die Auswertung des hochaufgelösten Elektronen-Schwingungs-Spektrum des Jods erfolgt sofort nach der Aufnahme am Computer des Spektrometers. Die Auswertung erfolgt unter Verwendung von MICROSOFT EXCEL und unter Hilfestellung des Assistenten.

#### **3.4.1 Aufgabe:**

Ziel der Auswertung ist es, die Morsepotentiale von Grundzustand und angeregtem Zustand zu berechnen und in einem Diagramm darzustellen.

Entsprechend Gl. 3 aus dem Jodspektrum zu ermittelnde Größen sind somit:

Dissoziationsenergien  $D_e''$  und  $D_e'$

Wellenzahl der Schwingungsgrundfrequenzen  $\bar{\nu}_0''$  und  $\bar{\nu}_0'$

Gleichgewichtsabstand der Kerne  $r_e'$  im angeregten Zustand

Die Elektronenanregungsenergie  $\Delta E_{el}$

Des Weiteren sollen die Dissoziationsenergie des elektronischen Grundzustands  $D_e''$  und die Kraftkonstante der Jod-Jod-Bindung mit Literaturwerten verglichen werden.

#### **3.4.2 Durchführung:**

Zunächst ist es notwendig, die beobachteten Übergänge Bandensystemen zuzuordnen. Jedem Bandensystem kann eine Schwingungsquantenzahl  $v''$  im elektronischen Grundzustand zugeordnet werden. Mittels des verwendeten Spektrometers sind nicht mehr als 3 Bandensysteme identifizierbar.

Die einzelnen Peaks innerhalb eines Bandensystems rühren von der Anregung in verschiedene Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands mit unterschiedlichem  $v'$  her.

Die Zuordnung von Schwingungsquantenzahlen zu den einzelnen Übergängen ist dann möglich, wenn mindestens für einen Übergang  $v''$  und  $v'$  bekannt sind. Für den Übergang von  $v''=0$  auf  $v'=14$  liegt die Wellenlänge des Peakmaximums bei ca. 578 nm.

Identifizieren Sie alle weiteren Peakmaxima und ordnen Sie sie Bandensystemen und Quantenzahlen zu, wobei zu berücksichtigen ist, dass nur für das Bandensystem mit  $v''=0$  eine richtige Zuordnung von Beginn an möglich ist.

Ordnen Sie dem Bandensystem mit den energieärmsten Übergängen die höchste Quantenzahl  $v''=2$  zu.

Die weitere Auswertung und die Zuordnung der Quantenzahlen  $v'$  zu den Bandensystemen mit  $v''=1$  und  $v''=2$  erfolgt unter Unterstützung durch die Assistenz und basiert auf folgender Überlegung:

Entsprechend Gl. 5 lässt sich die Energie der gemessenen Übergänge innerhalb eines Bandensystems als Polynom 2. Grades darstellen

$$\Delta E_{v'',v'} = \Delta E_{el} - hc\bar{\nu}_0'' \left[ \underbrace{(v''+1/2) - \frac{hc\bar{\nu}_0''}{4D_e''}(v''+1/2)^2}_a \right] + \underbrace{hc\bar{\nu}_0'}_b (v'+1/2) - \underbrace{\frac{(hc\bar{\nu}_0')^2}{4D_e'}}_c (v'+1/2)^2$$

$$\Delta E_{v'',v'} = a + bx + cx^2 \quad (6)$$

Die Variable  $x$  ist hierin nicht die Schwingungsquantenzahl des elektronisch angeregten Zustands  $v'$  selbst, sondern  $v'+1/2$ !

Durch eine Auftragung der Wellenzahl der Übergänge des Bandensystems mit  $v''=0$  gegen  $(v'+1/2)$  und unter Verwendung einer „Trendlinie“ vom Typ „Polynom 2. Grades“ sind  $a$ ,  $b$  und  $c$  bestimmbar. Aus  $b$  ergibt sich direkt  $\bar{\nu}_0'$  und aus  $c$  kann  $D_e'$  berechnet werden.

Die Wellenzahl der Schwingungsgrundfrequenzen  $\bar{\nu}_0''$  des elektronischen Grundzustands ergibt sich aus der Differenz der Energien der Anregung mit  $v''=0$  und  $v''=1$  in den gleichen Schwingungszuständen des elektronisch angeregten Zustands  $v'$ :

$$\begin{aligned}
 \Delta\Delta E_{v',v''=0,v''=1} &= -hc\bar{\nu}_0'' \left[ (0+1/2) - \frac{hc\bar{\nu}_0''}{4D_e''} (0+1/2)^2 \right] - hc\bar{\nu}_0'' \left[ (1+1/2) - \frac{hc\bar{\nu}_0''}{4D_e''} (1+1/2)^2 \right] \\
 &= -hc\bar{\nu}_0'' \frac{1}{2} + \frac{(hc\bar{\nu}_0'')^2}{4D_e''} \frac{1}{4} + hc\bar{\nu}_0'' \frac{3}{2} - \frac{(hc\bar{\nu}_0'')^2}{4D_e''} \frac{9}{4} \\
 &= hc\bar{\nu}_0'' - \frac{(hc\bar{\nu}_0'')^2}{2D_e''} \\
 &\approx hc\bar{\nu}_0''
 \end{aligned} \tag{7}$$

Die Näherung des letzten Schritts ist angebracht, da die Dissoziationsenergie  $D_e''$  um ein vielfaches höher ist als die Energie der Schwingungsgrundfrequenz.

Um diese Energiedifferenzen bilden zu können, ist es notwendig, den gemessenen Übergängen des Bandensystems mit  $v''=1$  die richtigen Quantenzahlen zuzuordnen. Dies erfolgt durch Variation der Quantenzahlen für dieses Bandensystem in der Tabellenkalkulation (wird vom Assistenten erläutert).

In der Auftragung der Wellenzahl der Übergänge der Bandensystem mit  $v''=0$  und  $v''=1$  gegen  $(v'+1/2)$  ergeben sich bei richtiger Zuordnung der Quantenzahlen zwei parallel zueinander liegende Kurven, deren Abstand zueinander  $\bar{\nu}_0''$  entspricht. Berechnen Sie  $\bar{\nu}_0''$  aus dem Mittelwert aller zur Verfügung stehenden Differenzen.

Verfahren Sie mit dem Bandensystem für  $v''=2$  ebenso und stellen Sie den oben erwähnten Graphen mit den zugehörigen polynomischen Trendlinien im Protokoll dar.

Die für die Erstellung des Morsepotential-Diagramms notwendige Elektronenanregungsenergie  $\Delta E_{el}$  kann aus  $a$  unter Verwendung der oben aufgeführten Näherung berechnet werden.

Die Dissoziationsenergie  $D_e''$  kann wegen der zu geringen Zahl an Bandensystemen nicht wie  $D_e'$  direkt berechnet werden, sondern muss unter Zuhilfenahme von Daten aus Atomabsorptionsspektren bestimmt werden:

Für ein zweiatomiges Molekül aus gleichen Atomen geht man von der Annahme aus, dass sich nach der Dissoziation eines elektronisch Angeregten Moleküls ein Atom im elektronisch angeregten Zustand befindet und das andere im elektronischen Grundzustand.

Anstatt das Molekül elektronisch anzuregen, könnte man den gleichen Endzustand auch dadurch erreichen, dass zunächst im elektronischen Grundzustand des Moleküls dieses dissoziiert wird und nachfolgend eines der Atome elektronisch angeregt wird. Für diesen letzten Schritt wird die Atomanregungsenergie  $\Delta E_{Atom}$  benötigt.

Man erhält dann für  $D_e''$

$$D_e'' = \Delta E_{el} + D_e' - \Delta E_{Atom} \quad (8)$$

Der noch fehlende Gleichgewichtsabstand des Jods im elektronisch angeregten Zustand errechnet sich unter Berücksichtigung der Besetzungswahrscheinlichkeit der verschiedenen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands und unter Berücksichtigung des FRANK-CONDON-Prinzips:

Auch bei der gegebenen Messtemperatur ist der am stärksten besetzte Schwingungszustand im elektronischen Grundzustand der Schwingungsgrundzustand mit  $v''=0$ . Betrachtet man die zu diesem Zustand gehörende Wellenfunktion, bzw. deren Quadrat, so erkennt man, dass der wahrscheinlichste Abstand, in dem sich das Molekül befindet der Ihnen gegebene Gleichgewichtsabstand  $r_e''$  ist. Aus diesem Zustand heraus wird somit am wahrscheinlichsten angeregt werden.

Die Anregung erfolgt entsprechend dem FRANK-CONDON-Prinzip so schnell, dass sich der Bindungsabstand zunächst nicht ändert. Unter der Annahme, dass der wahrscheinlichste Übergang (größter FRANK-CONDON-Faktor) vom Schwingungsgrundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand mit einer Schwingungsquantenzahl  $v' > 0$  erfolgt, kann man voraussetzen, dass der beim Absorptionsmaximum des Spektrums erreichte Schwingungszustand seine höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Rand der Potentialkurve aufweist. Der Kern-Kern-Abstand  $r'$  an dieser Stelle der Potentialkurve ist gleich dem Gleichgewichtsabstand  $r_e''$  des Grundzustands.

Die Energiebetrag  $\Delta E_{\max}$  dieses wahrscheinlichsten Übergangs kann aus der Wellenlänge des Absorptionsmaximums berechnet werden und unter Verwendung von Gl. 3 für das Morse-Potential der Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\max} &= \Delta E_{el} - hc\bar{\nu}_0'' \left[ \frac{1}{2} - \frac{hc\bar{\nu}_0''}{16D_e''} \right] + V'(r_e'') \\ &= \Delta E_{el} - hc\bar{\nu}_0'' \left[ \frac{1}{2} - \frac{hc\bar{\nu}_0''}{16D_e''} \right] + D_e'' [1 - \exp(-k(r_e'' - r_e'))]^2 \quad (9)\end{aligned}$$

Umformen von Gl. 9 nach  $r_e'$  liefert zwei Werte für diesen Gleichgewichtsabstand (Anregung in den linken oder rechten Ast der Potentialkurve) von denen der Wert mit einem größeren Wert für  $r_e'$  als  $r_e''$  der einzig sinnvolle ist, da es durch die Anregung des Jods ein Elektron von einem bindenden Molekülorbital in ein nicht-bindendes Orbital zu einer Bindungsaufweitung und somit zu einer Vergrößerung des Bindungsabstands kommt.