

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen
Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über den $A^1\Pi$ -Zustand des CO.

Von L. Gerö in Budapest.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1935.)

Eine Methode wird beschrieben, die — bei genügender Anzahl von Meßdaten und entsprechender Meßgenauigkeit — das Auffinden von Perturbationen in einer Bande ermöglicht, ohne Mitberücksichtigung anderer Banden des Systems, auch wenn die Rotationsstruktur sonst ungestört erscheint. Auf Grund der Meßergebnisse der vorangehenden Arbeit wird das Verfahren auf den gemeinsamen Endzustand der Ängström- und Herzberg-Banden angewandt und die Rotationskonstanten daselbst zu $B_e = 1,6113$ und $\alpha = 0,0225 \text{ cm}^{-1}$ berechnet.

In der vorangehenden Mitteilung wurden die Meßergebnisse einiger Ängström- und Herzberg-Banden dargestellt und die Bandkonstanten für die oberen Zustände berechnet. In der vorliegenden Arbeit sollen die Meßdaten bezüglich des gemeinsamen $A^1\Pi$ -Zustandes verwertet werden. In der jüngst erschienenen Untersuchung von Coster und Brons¹⁾ sind die Störungen der Ängström-Banden (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3) und (0, 4) behandelt worden. Die stärksten Perturbationen soll die Bande (0, 0) anzeigen: Eine bei den höheren Werten der Rotationsquantenzahl J , deren Ursache die Kreuzung des $A^1\Pi$ -Endterms mit einem $^3\Pi$ -Term sei; ferner bei mittleren Werten von J eine — von welcher Sorte auch die übrigen Banden gestört sind — von $^3\Sigma$ -Termen stammende Perturbation; und schließlich eine dritte, bei den allerniedrigsten J -Werten wirksame, einem $^1\Pi$ -Term zugeschriebene Perturbation. Das Vorhandensein dieser zuletzt angeführten Störung wurde in der Weise aufgefunden, daß diese Verfasser auf Grund der übrigen Banden — die als weniger gestört galten — eine theoretische, ungestörte (0, 0)-Bande berechneten und die Linien dieser Bande mit den beobachteten Linien verglichen. Die Zahlenreihe $\Delta = \nu_{\text{beob.}} - \nu_{\text{ber.}}$ zeigte bei der Nulllinie bzw. im Kopfgebiet ungefähr acht Einheiten, um (abgesehen von der Perturbation infolge der Kreuzung mit dem $^3\Sigma$ -Zustande, die aber mit Hilfe der „A-Typ“-Dublettdifferenzen klar erkennbar ist) gegen $J \simeq 25$ auf Null zusammenschrumpfen.

Es mag wohl der Gedanke auftauchen, ob man nicht in der Lage sei, das Vorhandensein irgendwelcher Art von Störungen durch das Studium

¹⁾ D. Coster u. F. Brons, Physica 1, 634, 1934.

der betreffenden Bande selbst — also ohne Mitberücksichtigung weiterer Banden des Systems — festzustellen. Ein solches Verfahren würde besonders in den Fällen am meisten wünschenswert sein, wo infolge der allmählichen Verrückung der Linien — ohne eigentliche Verwirrung der Bandenstruktur — die Bande als Ganzes verschoben zu sein scheint, also bei den sogenannten „Schwingungsstörungen“. Für den vorliegenden ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ -Übergang kann folgender Weg eingeschlagen werden:

Mit einer ziemlich guten Näherung lassen sich obere und untere Terme durch die Formel

$$F(J) = B(J + \frac{1}{2})^2 - D(J + \frac{1}{2})^4 + \text{Const} \quad (1)$$

darstellen. Für den Q -Zweig bekommt man also:

$$Q(J) = (B' - B'')(J + \frac{1}{2})^2 - (D' - D'')(J + \frac{1}{2})^4 + \text{const.} \quad (2)$$

Nun werden zwei Nachbarlinien kombiniert und die Differenz durch das Doppelte der größeren Rotationsquantenzahl dividiert:

$$\frac{Q(J) - Q(J - 1)}{2J} = (B' - B'') - (D' - D'')(2J^2 + \frac{1}{2}). \quad (3)$$

Ermittelt man die linke Seite aus den Meßdaten der Q -Linien und trägt diese Größe als Funktion von J auf, so sollte eigentlich eine horizontale Gerade erhalten werden, weil der Einfluß des zweiten Gliedes (wegen der Kleinheit der Differenz beider an und für sich kleinen Größen D) nur bei sehr hohen Werten von J bemerkbar ist. Liegt aber eine Störung vor, so kann man Kurven von verschiedenster Art erwarten.

Die angegebene Methode liefert das Diagramm der einen A -Dublett-komponente des ${}^1\Pi$ -Zustandes, nämlich derjenigen, auf welcher die Q -Übergänge endigen. Im vorliegenden Falle ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ sind dies die „ e “-Terme. Um auch das Diagramm der „ d “-Terme — auf welchen die P - und R -Übergänge endigen — zu bekommen, verfährt man etwa folgendermaßen: Man berechnet zuerst die Kombinationsserie $\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$ des oberen Zustandes und baut daraus die Termserie $F'(J)$ selbst auf. [Zweckmäßigerweise berechnet man zuerst die Rotationskonstanten B' und D' und wendet Formel (1) an.] Die Bildung der Kombinationen $F'(J - 1)_{\text{ber.}} - P(J)_{\text{beob.}}$ oder $F'(J + 1)_{\text{ber.}} - R(J)_{\text{beob.}}$ führt — bis auf eine unbekannte Konstante — zur Termserie „ d “ des unteren Zustandes $F''_d(J)_{\text{ber.}}$. Schließlich werden die Differenzen $F'(J)_{\text{ber.}} - F''_d(J)_{\text{ber.}}$ gebildet, wodurch man die Wellenzahlen der Linien eines fiktiven $Q^*(J)$ -Zweiges bekommt, die den fiktiven Übergängen $F'_c(J) \rightarrow F''_d(J)$ entsprechen würden. Man behandelt auch diesen Q^* -Zweig, wie es in der Formel (3)

für den tatsächlichen Q -Zweig vorgeschrieben worden ist. Der Abstand der zwei $[Q(J) - Q(J - 1)] : 2J$ - bzw. $[Q^*(J) - Q''(J - 1)] : 2J$ -Kurven stellt den Einfluß des A -Dubletts dar.

Die Methode ist besonders anschaulich, wenn die Differenz der Bandenkonstanten ($B' - B''$) in der Tat sehr groß gegen ($D' - D''$) ist, was aber häufig der Fall zu sein scheint, da ($B' - B''$) meistens die Größenordnung 10^{-1} cm^{-1} , dagegen ($D' - D''$) in zahlreichen Fällen die von $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ hat. Sogar bis zu $J = 30, 40$ kann dann ($D' - D''$) ($2J^2 + \frac{1}{2}$), als eine Größe von der Ordnung $10^{-3} \sim 10^{-4}$ gegen ($B' - B''$) vernachlässigt

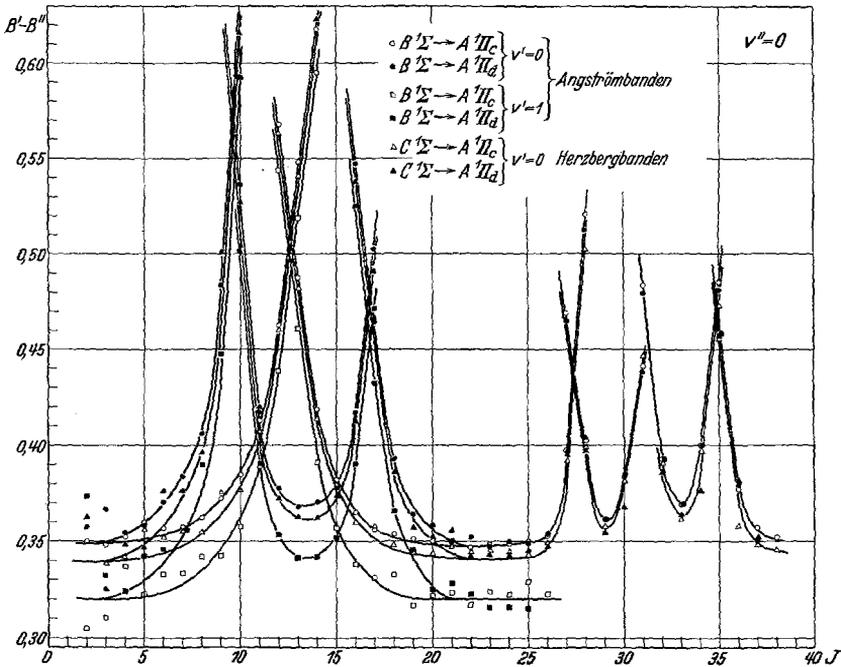


Fig. 1.

werden und man bekommt in Wirklichkeit horizontale Gerade. Sehr empfindlich ist aber das Verfahren gegen Meßfehler, insbesondere bei kleineren J -Werten (Kopfgebiet!), weil es hier auf die Differenzen zweier Nachbarlinien herauskommt. Bei höheren J -Werten werden dann die gelegentlichen Unregelmäßigkeiten — infolge der Division durch $2J$ — ausgeglichen.

In der vorangehenden Arbeit wurden die Messungen einiger Ängström- und Herzberg-Banden mitgeteilt, deren Genauigkeit die Anwendung des Verfahrens ermöglicht. Auch die neuesten Messungen von Goster und

Brons (l. c.) betreffs der Ängström-Banden (0, 2), (0, 3) und (0, 4) sind in die Konstruktion der Diagramme einbezogen worden. Die Forderung, daß $(D' - D'') (2J^2 + \frac{1}{2})$ klein sei, ist hier als vollkommen befriedigend anzusehen. Denn, wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt wurde, betragen

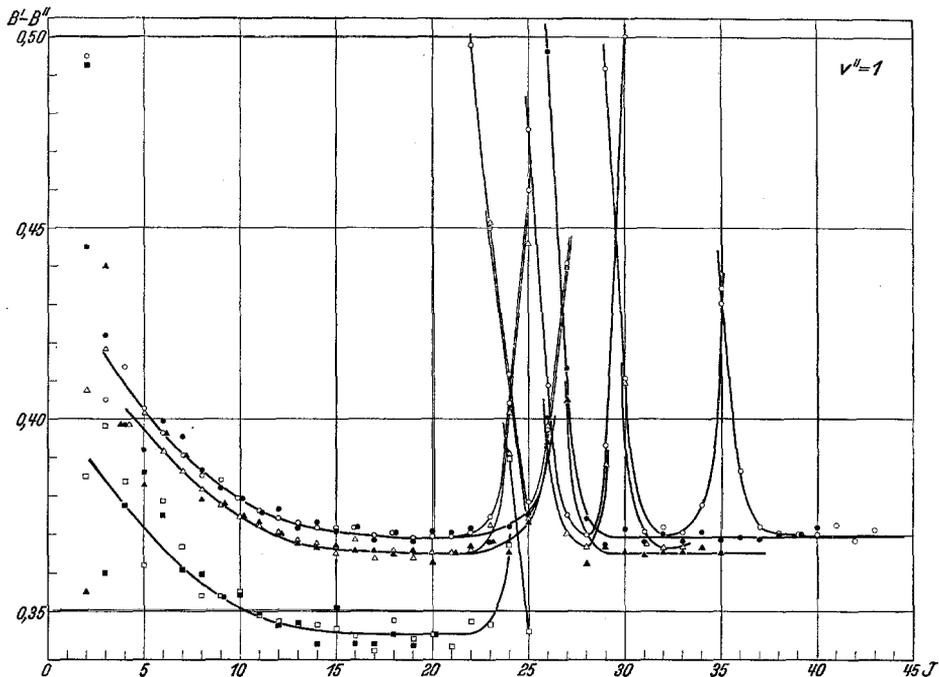


Fig. 2.

die D' -Werte der oberen Zustände etwa $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$; für den ${}^1\Pi$ - unteren Zustand kann man wieder D'' auf Grund der allgemeingültigen Beziehung¹⁾:

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$$
 mit ω_e ung. gleich 1517 und $B_e = 1,61$ auf etwa $7 \cdot 10^{-6}$ schätzen.

In den Fig. 1 bis 5 sind Diagramme von Banden mit demselben Endzustand gemeinsam aufgezeichnet. Die glatt ausgezeichneten Verbindungslinien sollen nur das Auge im Durcheinander der verschiedenen Perturbationen leiten. Die vertikalen Verschiebungen der sonst kongruenten Kurven entsprechen den Differenzen der Rotationskonstanten der Anfangszustände. — Ohne hier in die Besprechung der Eigentümlichkeiten der

¹⁾ Siehe z. B. W. Jevons, Band Spectra and Molecular Structure. Cambridge, 1932, S. 27 und die Tabelle für CO, S. 286.

einzelnen Störungen einzugehen — die schon von Coster und Brons in interessanter Weise durchgeführt worden ist — betrachte man einstweilen

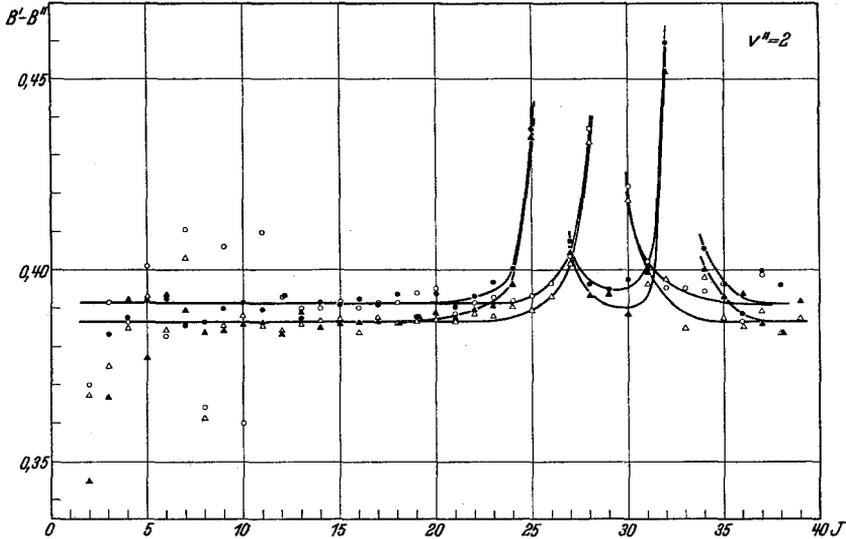


Fig. 3.

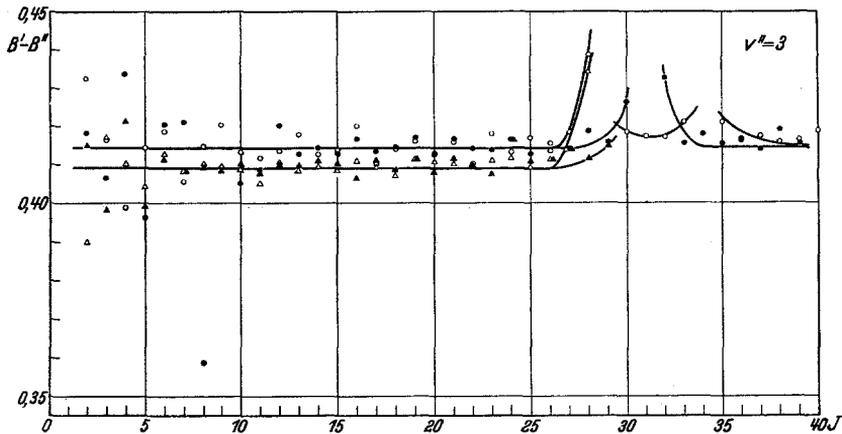


Fig. 4.

nur die Diagramme mit $v'' = 0$ und $v'' = 1$. Man sieht, daß (für $v'' = 1$) — von den mittleren J -Werten abwärts bis zur Nulllinie — die Beobachtungsreihen keinesfalls horizontale Gerade darstellen; man hat vielmehr eine starke Schwenkung nach oben. Die „c“- und „d“-Komponenten gehen dabei zusammen und die Rotationsstruktur galt immer in dieser Gegend

als durchaus regelmäßig. Doch fühlt man sich berechtigt, hier für $v'' = 1$ eine nicht unbedeutende Perturbation anzukündigen, wogegen das Vorhandensein einer solchen für $v'' = 0$ abgelehnt werden muß, weil die Nullstelle des $v' = 0$ -Zustandes nach Zeugnis der Fig. 1 noch ungestört zu sein

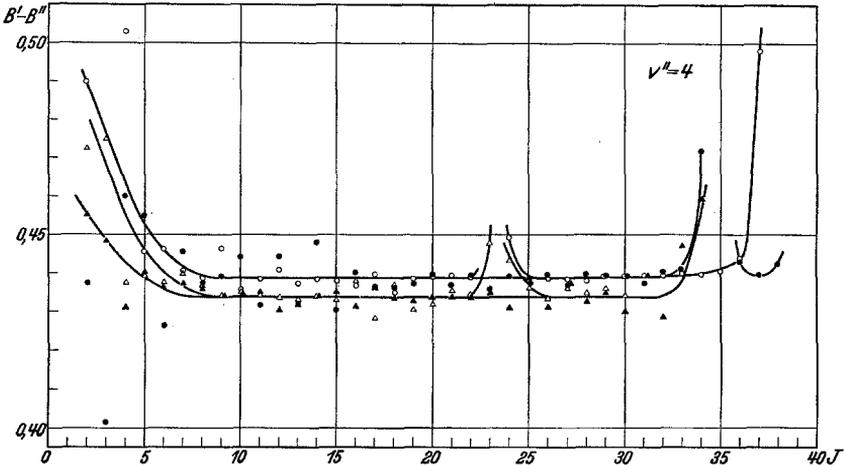


Fig. 5.

scheint. — Auch bei der Nullstelle des Zustandes mit $v'' = 4$ zeigt sich eine, wenn auch viel kleinere Perturbation. Diese muß aber einer anderen Gattung zugeschrieben werden, denn hier verlaufen „c“- und „d“-Komponenten nicht beisammen.

Obzwar die Forscher in der Mehrzahl die Nullstelle des Termes mit $v'' = 0$ als gestört anzeigen, nehmen Johnson und Asundi¹⁾ den Term mit $v'' = 1$ als gestört und den mit $v'' = 0$ als ungestört an, weil eine Schwingungsformel des betreffenden Zustandes $A^{1/11}$ bei dieser Annahme die niedrigsten Abweichungen (Beob. — Ber.) liefert.

Fig. 6 stellt das Ergebnis der Anwendung des Verfahrens auf die $7 \rightarrow 1$ -Bande der vierten positiven Kohlenoxydgruppe dar. Die Rotationsanalyse dieser Banden stammt von Read²⁾. Die Ursache der starken Streuung der Punkte liegt offenbar in dem ungünstigeren Spektralbereich dieser Banden und in der kleineren Dispersion des angewendeten Apparates.

In der vorangehenden Arbeit wurden die B' -Werte der Anfangszustände mit ziemlicher Genauigkeit ermittelt. Auf Grund der hier angegebenen

¹⁾ R. C. Johnson u. R. K. Asundi, Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 560, 1929.

— ²⁾ D. N. Read, Phys. Rev. **46**, 571, 1934, bzw. Dissertation. Princeton, 1934.

Diagramme mögen nun die Werte ($B' - B''$) abgelesen werden, um daraus die Rotationskonstanten des $^1\Pi$ -Zustandes selbst ermitteln zu können.

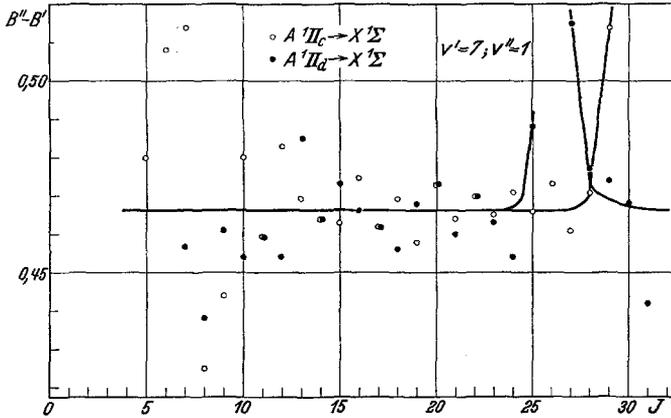


Fig. 6.

Da alle Perturbationen hier die ($B' - B''$)-Kurven zu heben scheinen, nimmt man zweckmäßigerweise für „($B' - B''$) ohne Störung“ die Ordinate der durch die niedrigsten Werte gehenden horizontalen Geraden an. Man erhält in dieser Weise:

	$v'' =$	0	1	2	3	4
($B' - B''$) aus Ångström	$v'' = 0$	0,3476	0,3701	0,3926	0,4151	0,4376
($B' - B''$) aus Ångström	$v'' = 1$	0,3205	0,3430	—	—	—
($B' - B''$) aus Herzberg	$v'' = 0$	0,3425	0,3650	0,3875	0,4100	0,4325
Mittelwert für B''_v		1,6001	1,5775	1,5550	1,5324	1,5099

Für B_e und α des $A^1\Pi$ -Zustandes ergeben sich somit: $B_e = 1,6113$, $\alpha = 0,0255 \text{ cm}^{-1}$.

Die experimentelle Grundlage der vorliegenden Arbeit bilden die Spektalaufnahmen, die von Herrn Privatdozenten R. Schmid im Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, unter der Leitung des Herrn Prof. Robert S. Mulliken erhalten worden sind. Die weitere Auswertung erfolgte im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.