

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

Prädissoziation am $C^1\Sigma$ -Zustand des CO.

Von **R. Schmid** und **L. Gerö** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1935.)

Die Betrachtung des Verlaufs der $C^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ (Herzberg)-Bandenlinien läßt es mit ziemlicher Gewißheit behaupten, daß mit dem 29. Rotationsniveau des $C^1\Sigma$ -Zustandes eine plötzliche Intensitätsschwächung in der Linienfolge stattfindet. Wird diese Erscheinung als die Folge einer Kreuzung des $C^1\Sigma$ -Zustandes mit einer Prädissoziationsgrenze aufgefaßt, so ergibt sich für deren Höhe über dem $X^1\Sigma$ -Grundzustand des CO-Moleküls $93\,520\text{ cm}^{-1}$. Die Höhe dieser neuen Prädissoziationsgrenze über den schon bekannten beträgt $3900\text{ cm}^{-1} = 0,48\text{ Volt}$. Die Bestrebung, diesen Abstand mit den Termabständen der möglichen Dissoziationsprodukte in Beziehung zu bringen, liefert für die Dissoziationsenergie des CO-Moleküls $8,40\text{ Volt}$, ein Wert, der auch von der Lage der Konvergenzstellen der $X^1\Sigma$ -, $A^1\Pi$ - und $F^1\Pi(?)$ -Terme einigermaßen gestützt wird.

In einer vorhergehenden Mitteilung¹⁾ wurde über Meßergebnisse von $C^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ - (Herzberg-) Banden berichtet. Im Laufe jener Untersuchung konnte in der Auslese und Verfolgung dieser, meistens schwächeren, Bandenlinien in der Fülle der überlagernden fremden Linien eine nicht unwesentliche Hilfe dadurch erreicht werden, daß Spektren verschiedener Lichtquellen, wie langes Geissler-Rohr, Hohlkathode, „Back-box“, die das Auftreten verschiedener Bandensysteme verschiedenerweise begünstigen, nebeneinander photographiert erhalten wurden. Es stellte sich z. B. heraus, daß an den — übrigens nicht besonders stark exponierten — Aufnahmen, die mit „Back-box“ photographiert wurden, die Herzberg-Bandenlinien leicht bis zu verhältnismäßig hohen Rotationsstufen verfolgbar waren, dagegen verloren sich diese an stärker exponierten Hohlkathodeaufnahmen ziemlich rasch zwischen den überlagernden fremden CO-, CO⁺-, CO₂-Bandenlinien. Dieselbe Beobachtung konnte auch betreffend die Ängström-banden gemacht werden. Ein besonderes Interesse erhielt diese Erscheinung aber, als zufälligerweise festgestellt wurde, daß auch die plötzliche Intensitätsschwächung infolge der Prädissoziation in der Linienfolge der Ängström-bandenlinien²⁾ auf den „Back-box“-Aufnahmen nicht so augenscheinlich sei wie z. B. an Hohlkathode- oder Geissler-Rohraufnahmen. Die Schuld

¹⁾ R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 656, 1935. — ²⁾ D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 634, 1934.

für diesen Effekt scheint nicht so sehr das Magnetfeld selbst, als vielmehr die Art der Entladung im „Back-box“ zu tragen. Wie schon berichtet wurde¹⁾, drückt das Magnetfeld hier die Entladung dicht an die Polflächen an, es mögen sich daher „Druckeffekt“-ähnliche Erscheinungen leicht ausbilden. Daß auch Prädissoziationserscheinungen solchen Effekten unterliegen, ist schon längst bekannt²⁾. In dieser Weise erhob sich für die Herzberg-Bandenlinien — die meistens eben an „Back-box“-Aufnahmen verfolgt wurden — die Frage, ob nicht ein etwaiges Auftreten irgendeiner Prädissoziation daselbst der Beobachtung entging? Die Tatsache, daß weder für die Herzberg-Banden, noch für die sogenannten 3 *A*-Banden, deren oberer Zustand ebenfalls in der Höhe des $C^1\Sigma$ -Zustandes liegt, Bandenserien außer $v' = 0$ zu beobachten sind, spricht schon selbst für das Vorhandensein einer Prädissoziationsgrenze, die irgendwo in der Höhe vom Betrage der im CO-Spektrum üblichen Vibrationskonstanten, ungefähr um $1600 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ über dem $C^1\Sigma$ -Zustand gelagert sein muß.

Als Ergebnis einer erneuten Durchforschung des gesamten Plattenmaterials kann nun mit einer ziemlichen Sicherheit behauptet werden, daß bei dem 29. Rotationsniveau des $C^1\Sigma$ -Zustandes die Herzberg-Bandenlinien eine plötzliche Intensitätsschwächung erleiden. Eine eindeutige Festlegung der Stelle des Abschwächens ist in diesen Banden wegen der zahlreichen und in den einzelnen Banden an verschiedenen Stellen stattfindenden Störungen ziemlich schwierig. Am günstigsten liegt vielleicht die (0, 4)-Herzberg-Bande, wo der experimentelle Befund etwa der folgende ist:

- P* (29) noch ziemlich stark,
- P* (30) überlagert,
- P* (31) schon geschwächt,
- Q* (28) noch ziemlich stark,
- Q* (29) schon geschwächt,
- R* (27) wahrscheinlich noch stark, Entscheidung wegen der Nähe anderer Linien unmöglich,
- R* (28) schon ziemlich schwach.

Auf der „Back-box“-Aufnahme erscheint aber *Q* (29) viel weniger schwächer gegen *Q* (28) als an der Hohlkathodenaufnahme. An der (0, 1)-Herzberg-Bande läßt sich bestimmt feststellen, daß *P* (29) noch erheblich stärker als *P* (30) sei. Auch *Q* (28) ist viel intensiver als *Q* (30); leider

¹⁾ R. Schmid, Phys. Rev. **39**, 539, 1932. — ²⁾ Siehe z. B. G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, 253, 1931.

tritt bei $Q(29)$ eine Störung auf und die R -Linien liegen in dieser Gegend nicht frei. An der $(0, 2)$ -Bande erlaubt die Störung keine übersichtliche Beobachtung; auch an der $(0, 3)$ -Bande muß man die für die nur einigermaßen freiliegenden P -Linien gefundene Beziehung $P(29) > P(30)$ mit einer gewissen Vorsicht betrachten.

Entsprechend der Formel $T(J) = BJ(J + 1)$ mit $B = 1,9422 \text{ cm}^{-1}$ für den $C^1\Sigma$ -Zustand ergibt sich die Höhe des letzten, noch ungeschwächten Niveaus für $J = 28$ um $1573,3 \text{ cm}^{-1}$, die Höhe des ersten, schon geschwächten Niveaus für $J = 29$ um $1685,4 \text{ cm}^{-1}$ über dem nullten Rotationsniveau des $C^1\Sigma$ -Zustandes.

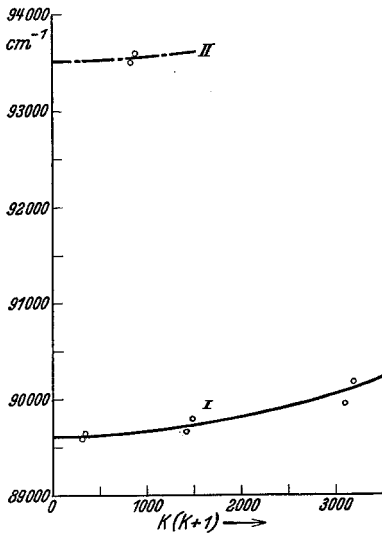


Fig. 1.

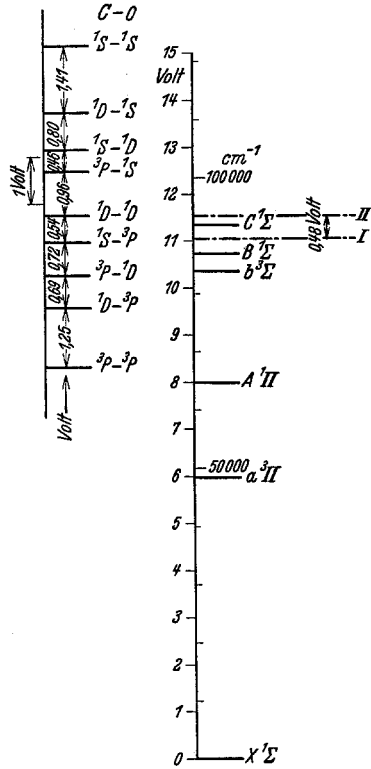


Fig. 2.

Faßt man nun die Intensitätsschwächung als Folge einer Prädissociation auf, so mag zwischen den oben erhaltenen zwei Grenztermwerten etwa eine ähnliche Kurve in der $T[K(K + 1)]$ -Bildebene gezeichnet werden, wie sie in einer vorhergehenden Arbeit von Gerö¹⁾ für die Prädissociationshöhe als Funktion von $K(K + 1)$ angegeben wurde. Dazu ist die Kenntnis des Abstandes zwischen den Nullniveaus der $B^1\Sigma$ - und $C^1\Sigma$ -Zustände, die sich

¹⁾ L. Gerö, ZS. f. Phys. **95**, 747, 1935.

aus Kombination von entsprechenden Ängström- und Herzberg-Bandenlinien mit gemeinsamem Endzustand und durch Extrapolation auf $J = 0$ der erhaltenen Differenzen zu $5003,1 \text{ cm}^{-1}$ berechnen läßt, nötig. Wie Fig. 1 zeigt, weisen die zwei Prädissoziationskurven den gegenseitigen Abstand von ungefähr 3900 cm^{-1} , d. h. ungefähr 0,48 Volt auf.

Die rechte Hälfte der Fig. 2 stellt die Lage einiger CO-Terme mit den zwei Prädissoziationsgrenzen I und II in Volt- und Wellenzahlmaßstab dar. In demselben Maßstab stellt die linke Hälfte die relative Lage der Terme der möglichen Dissoziationsprodukte $C + O$ dar. Versucht man, die Intervalle der $C + O$ -Terme mit

den Abständen I und II in Beziehung zu bringen, so bietet sich zuerst das Intervall $^1S^1D - ^3P^1S = 0,46 \text{ Volt}$ dar. In diesem Fall ergibt sich für die Höhe des $C + O$ -Grundzustandes $^3P^3P$ über dem CO-Grundzustand — die üblicherweise die Disso-

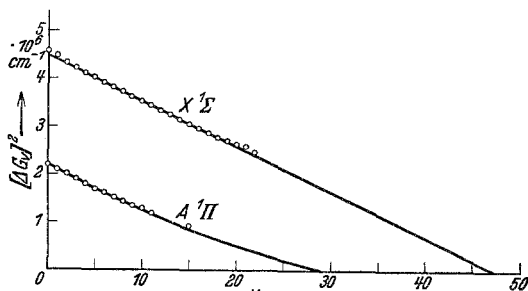


Fig. 3.

ziationsenergie des CO-Moleküls genannt wird — der allerdings ziemlich niedrige Wert von 6,90 Volt. Läßt man dagegen den Abstand I—II = 0,48 Volt mit $^1D^1D - ^1S^3P = 0,54 \text{ Volt}$ korrespondieren, so ergibt sich für die Dissoziationsenergie 8,40 Volt. Es sei hier noch bemerkt, daß eben dieser Wert von Coster und Brons¹⁾ — zwar ohne jede Begründung — als der zur Zeit wahrscheinlichste bezeichnet wird.

Eine Stütze erhält der Wert $D(\text{CO}) = 8,40 \text{ Volt}$ ferner durch die Lagen der Schwingungskonvergenzstellen der $X^1\Sigma$ - und $A^1\Pi$ -Terme. Wie Rydberg²⁾ angab, läßt sich durch Auftragen der $(\Delta G_v)^2$ -Werte — Quadrate der Abstände zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schwingungsstufen — als Funktion von v und Extrapolieren auf $(\Delta G_v)^2 = 0$ einer der linearextrapolierten ΔG_v an Genauigkeit überlegene Näherung der Konvergenzstelle erzielen. Während nämlich die lineare Extrapolation zu hohe Werte liefert, ergibt diese Methode nur ein wenig niedrige Werte. Fig. 3 veranschaulicht das Verfahren. Die ΔG -Werte sind aus den Arbeiten von Estey³⁾ bzw. von Read⁴⁾ über die IV. Pos. CO-Banden

¹⁾ D. Coster u. F. Brons, *Physica* **1**, 634, 1934, letzter Satz, S. 648.
²⁾ R. Rydberg, *ZS. f. Phys.* **73**, 376, 1932. — ³⁾ R. S. Estey, *Phys. Rev.* **35**, 309, 1930. — ⁴⁾ D. N. Read, ebenda **46**, 571, 1934.

entnommen worden. Man sieht, daß die Beobachtungsreihe von $X^1\Sigma$ fast linear verläuft und auf $v_{\max} = 47$ zielt. Den Wert $\sum_{v=0}^{v_{\max}} \Delta G_v$ erhält man auf Grund der Gleichung

$$\Delta G_v = \Delta G_0 \left(1 - \frac{v}{v_{\max}}\right)^{1/2}$$

zu $D = 2/3 \Delta G_0 \cdot v_{\max}$; mit $\Delta G_0 = 2142,8 \text{ cm}^{-1}$ und $v_{\max} = 47$ ergibt sich für D_x tatsächlich der Wert 8,28 Volt. Die Beobachtungsreihe des $A^1\Pi$ -Zustandes verläuft zwar nicht so linear, zielt aber doch (mit einer gewissen Unsicherheit natürlich) auf $v_{\max} = 29$ hin; mit $\Delta G_0 = 1482,1 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich ungefähr $D_A = 3,54$ Volt. Addiert man noch die Höhe des nullten $A^1\Pi$ -Niveaus [Nulllinie der (0,0)-IV. Pos.-CO-Bande] 7,9 Volt, so ergibt sich für die „Absoluthöhe“ von D_A etwa 11,53 Volt. Falls die Höhe von $^3P^3P$ wirklich bei 8,40 Volt angesetzt wird, findet man bei 11,59 Volt das $^1D^1D$ -Niveau, welches mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit tatsächlich als Dissoziationszustand für $A^1\Pi$ angesehen werden mag. Eine weitere Stütze liefert der stark konvergierende $F^1\Pi$ (?) -Zustand¹⁾ mit $\omega_e = 2112$ und $\omega_e x_e = 198$. Für die Konvergenzstelle dieses Zustandes ergibt sich der (wegen der Kürze der Extrapolation ziemlich als gesichert anzusehende) Wert von 0,55 bis 0,60 Volt. Die Absoluthöhe des F -Zustandes liegt bei etwa 12,30 Volt, so daß für die Absoluthöhe der Konvergenzstelle sich etwa 12,9 Volt ergibt. Fig. 2 zeigt fast genau in dieser Höhe $^1S^1D$ an, was als Dissoziationsprodukt für einen vermutlichen $^1\Pi$ -Zustand gar nicht schlecht paßt. Wie nun der hier aus verschiedensten, einander nicht widersprechenden, spektroskopischen Daten erhaltene Wert von $D(\text{CO}) = 8,40$ Volt mit möglichen Deutungen der Ergebnisse von Elektronenstoß²⁾ und thermischen Methoden vereinbaren läßt, fällt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

Die experimentelle Grundlage der vorliegenden Arbeit bilden die Spektralaufnahmen, die im Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, unter der Leitung des Herrn Prof. Robert S. Mulliken gewonnen 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.

¹⁾ W. Jevons, Band Spectra of Diatomic Molecules, S. 286. — ²⁾ Siehe z. B. W. W. Lozier, Phys. Rev. **46**, 268, 1934; auch P. Goldfinger, W. Lasareff u. B. Rosen, Nature **135**, 1097, 1935.