

# ROTATIONSANALYSE EINIGER BLAUEN BANDEN DES SrO-MOLEKÜLS

Von

I. DEÉZSI, E. KOCZKÁS und T. MÁTRAI

SPEKTROSKOPISCHE ABTEILUNG DES PHYSIKALISCHEN ZENTRALFORSCHUNGSINSTITUTES DER  
UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von I. Kovács. — Eingegangen 16. März 1953)

Die vorliegende Abhandlung befasst sich mit der Rotationsanalyse der Banden (1,0), (1,6) und (2,6) des blauen Systems des SrO-Moleküls, als Fortsetzung zu den von I. Kovács und A. Budó an den Banden (1,0), (1,1), (0,2), (0,3), (1,4) und (1,5) desselben Systems bereits durchgeführten Rotationsanalysen. Bei Anwendung der von diesen Verfassern für den unteren bzw. oberen Zustand erhaltenen Resultate ergibt sich, dass die Rotationskonstanten  $B$  aus folgenden zwei Formeln berechnet werden können:

$$B'_v = 0,2937_7 - 0,0015_5 (v' + \frac{1}{2})B, \quad B''_v = 0,3380_9 - 0,0021_3 (v'' + \frac{1}{2}).$$

Kovács und Budó haben neuerdings die Rotationsanalyse der Banden (0,1), (1,1), (0,2), (0,3), (1,4) und (1,5) des blauen Bandensystems des SrO-Moleküls durchgeführt [1]. Sie stellen hierbei fest, dass dieses Bandensystem einem Elektronenübergang  ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$  entspricht, und bestätigten sodann die Annahme von Almkvist und Lagerqvist [2], dass der  ${}^1\Sigma$ -Zustand mit dem unteren Zustand des infraroten Bandensystems gemeinsam ist. Nach der letzten Mitteilung von Almkvist und Lagerqvist [3] ist auch der untere Zustand des ultravioletten Bandensystems des SrO-Moleküls mit dem unteren Zustand des infraroten und des blauen Systems gemeinsam. Dieser  ${}^1\Sigma$ -Zustand ist zugleich der Grundzustand des SrO-Moleküls.

In Ergänzung zu den Untersuchungen von Kovács und Budó wurde die Rotationsanalyse von weiteren drei Banden, nämlich der Banden (1,0), (1,6) und (2,6) durchgeführt.

Auf die Untersuchungsmethode soll hier nicht näher eingegangen werden, da die Ausmessung der Banden (1,0), (1,6) und (2,6) von derselben Aufnahmereihe vorgenommen wurde wie die Ausmessung der Banden (0,1), (1,1), (0,2), (0,3), (1,4) und (1,5). Die bezüglichen Versuchsverhältnisse sind ausführlich unter [1] angegeben.

Auf den Aufnahmen sind die Banden ineinander verflochten, oft wird ein beträchtlicher Teil der Bande von Atomlinien überdeckt, die Übersichtlichkeit wird auch von fremden Banden gestört. Nichtsdestoweniger war in allen drei Banden je ein Zweig — der  $Q$ -Zweig — erkennbar. Bei Verwendung des  $Q$ -Zweiges wurden dann in allen drei Banden die beiden anderen Zweige mit der Methode von Loomis und Wood [4] herausgesucht. Die Zweige konnten aber in keiner Bande ganz bis zum Kopf verfolgt werden, weshalb die  $J$ -Quantenzahl mit

TABELLE I  
Die Wellenzahlen der Linien der Bande (1,0)

$J$	$R(J)$	$Q(J)$	$P(J)$
11	—	—	—
12	—	—	—
13	—	—	—
14	—	—	—
15	—	—	—
16	—	25 135,31	—
17	—	133,66	—
18	—	131,92	—
19	—	130,17*	—
20	—	128,54	—
21	—	126,52	—
22	—	124,59	—
23	25 136,22*	122,43	—
24	134,68	120,16	25 106,31*
25	133,00	117,90*	103,41*
26	131,22	115,65*	100,48*
27	129,33	113,13*	097,38*
28	127,25	110,56*	094,24*
29	125,09	107,86*	090,98*
30	122,88	105,13*	087,63
31	120,51*	102,15*	084,10*
32	118,10*	099,15*	080,53
33	115,65*	096,18*	076,72*
34	113,13*	092,83*	072,97*
35	110,56*	089,64*	069,20
36	107,86*	086,39*	065,32*
37	105,13*	083,06	061,43*
38	102,15*	079,65	057,43
39	099,15*	076,19	053,43
40	096,18*	072,47*	049,23*
41	092,83*	068,54	044,89*
42	089,64*	064,72*	040,49
43	086,29*	060,83	035,75*
44	082,71*	056,75	031,07*
45	079,12*	052,56	026,38
46	075,47	048,27	021,66
47	071,79*	043,94*	016,90*
48	067,99*	039,52	011,91
49	063,91	035,17*	006,68
50	059,78	030,57*	001,46
51	055,78	025,82*	24 996,18
52	051,43	021,10*	990,89
53	047,15	016,06	985,47
54	042,86	011,16	—
55	038,32	006,08	—
56	033,49	000,81	—
57	028,99	24 995,59	—
58	024,26	990,13	—
59	019,60*	984,87*	—
60	014,39	979,56	—
61	009,33	—	—
62	004,01	—	—

TABELLE II  
Die Wellenzahlen der Linien der Bande (1,6)

$J$	$R(J)$	$Q(J)$	$P(J)$
21	—	—	—
22	—	—	—
23	21 388,85	21 374,79*	—
24	387,82	373,49	21 359,47*
25	386,93	371,96	357,23*
26	385,82	—	355,03*
27	384,71	—	352,61*
28	383,47	366,47*	350,24*
29	382,21	364,87	347,75*
30	380,78	362,70	345,31*
31	379,40	360,79	342,64*
32	377,86	358,75	339,89*
33	376,41	356,56	337,28*
34	374,79*	354,49	334,45*
35	372,98	352,21	331,68*
36	371,36*	349,80	329,03*
37	—	347,42	326,08*
38	367,65	345,07	323,13*
39	365,72*	342,64*	320,05*
40	363,79	339,89*	316,91*
41	361,64	337,28*	313,51*
42	359,47*	334,45*	310,09
43	357,23*	331,68*	306,79
44	355,03*	329,03*	303,44
45	352,61*	326,08*	299,98
46	350,24*	323,13*	296,37
47	347,75*	320,05*	292,73
48	345,31*	316,91*	289,25
49	342,64*	313,71	285,50*
50	339,89*	310,52	281,64
51	337,28*	307,20	277,76
52	334,45*	303,82	273,77
53	331,68*	300,44	269,75
54	328,75	296,85	265,53
55	325,74	293,35	261,58
56	322,71	289,79	257,12
57	319,41	286,09	—
58	316,34	282,18*	248,81
59	313,04*	278,35	244,48
60	309,68	274,63	240,11*

TABELLE III  
Die Wellenzahlen der Linien der Bande (2,6)

$J$	$R(J)$	$Q(J)$	$P(J)$
11	—	—	—
12	—	—	—
13	—	—	—
14	—	21 891,57*	—
15	—	890,52*	—
16	—	889,56	—
17	—	888,33	—
18	—	887,18	—
19	—	885,87*	—
20	—	884,48*	—
21	—	883,10*	—
22	—	881,63	—
23	—	880,03*	—
24	21 892,72	878,24	21 864,26
25	891,57*	876,53	862,02
26	890,37*	874,74	859,75*
27	888,96	872,91	857,27*
28	887,65	870,95	854,84
29	886,22*	868,95	852,26*
30	884,63*	866,76	849,54*
31	883,10*	864,61	846,84
32	881,45	862,37	843,95
33	879,72	860,04*	841,07*
34	877,87	857,73	838,07*
35	876,00	855,29	835,12*
36	874,00	852,75	832,04
37	871,98	850,25*	828,89
38	869,88	847,63	825,70
39	867,62	844,86*	822,30
40	865,45	842,03*	819,02
41	863,13	839,12*	815,66
42	860,76*	836,21*	812,16
43	858,36	833,16*	808,42
44	855,85	830,09	804,87
45	853,35	826,97	801,34
46	850,61	823,68	797,26
47	847,87	820,36	793,45
48	845,01*	816,99	789,55
49	842,13*	813,50	785,55*
50	839,12*	809,97	781,53
51	836,21*	806,31	777,36*
52	833,06	802,59	773,08
53	829,70	798,81*	768,65
54	826,43	795,01	764,14
55	822,95	791,01	759,66
56	819,55	786,96	755,14
57	—	782,84*	—
58	—	778,65	—

Hilfe der Kombinationsdifferenzen der bereits analysierten Banden festgestellt wurde.

Die grösste Mühe verursachte die Analyse der Bande (1,0), da ihre Intensität gering ist, die Linien diffus sind, und viele fremde Linien die Bande überdecken.

Die Analyse der Bande (1,6) wurde durch den Umstand erschwert, dass einige Linien des  $R$ -Zweiges und dann des  $Q$ -Zweiges gemeinsam mit den Linien des  $P$ -Zweiges verlaufen, wobei diese drei Zweige bei vier Linien sogar zusammenfallen.

In der Bande (2,6) sind nur bei der Überschneidung des  $R$ -Zweiges mit dem  $Q$ -Zweig einige gemeinsame Linien vorhanden.

Eine Kontrolle der erhaltenen Ergebnisse war dadurch gegeben, dass jeder Zustand mit Ausnahme des Zustandes  $v' = 2$  aus zumindest zwei Banden bekannt ist, während der Zustand  $v'' = 0$  in der Analyse von *Lagerqvist* vorkommt. So können die Ergebnisse der durchgeführten Analyse trotz der vielen störenden fremden Linien als zuverlässig bezeichnet werden.

In den Tabellen I, II und III sind die Wellenzahlen der Bandenlinien angegeben. Die diffusen oder zusammenfallenden Linien sind mit einem Stern bezeichnet. Die fehlenden Linien waren jeweils von einer breiten Atomlinie überdeckt.

Die Indizes  $c$  und  $d$  bezeichnen die beiden Komponenten der  $\Lambda$ -Verdopplung, wobei sich  $c$  auf das niedrigere und  $d$  auf das höhere Niveau bezieht.

Die Rotationskonstanten wurden auf die übliche Weise — wie schon von *Kovács* und *Budó* — bestimmt. Diese Konstanten sind in Tabelle IV zusammengefasst.

TABELLE IV  
Die Werte der Rotationskonstanten  $B$  und  $D$  in  $\text{cm}^{-1}$

Bande	$B'_d$	$B'_d$ Mittelwert	$B'_c$	$B'_c$ Mittelwert	$10^{-4}$ $D'_d$	$10^{-4}$ $D'_d$ Mittelwert	$10^{-4}$ $D'_c$	$10^{-4}$ $D'_c$ Mittelwert	$B''$	$B''$ Mittelwert	$10^{-4}$ $D''$	$10^{-4}$ $D''$ Mittelwert
(1,0)	0,2912	0,2915	0,2914	0,2917	0,46	0,48	0,48	0,52	0,3371	—	0,40	—
(1,6)	0,2918		0,2921		0,50		0,56		0,3241	—	0,49	
(2,6)	0,2897	—	0,2899	—	0,80	—	0,87	—	0,3242	0,3242	0,60	0,55

Bei Berücksichtigung der  $B$ -Werte der von *Kovács* und *Budó* analysierten Banden wurden für den unteren Zustand die Werte

$$B''_e = 0,3380_9 \quad \alpha''_e = 0,0021_3$$

und für den oberen Zustand die Werte

$$B'_e = 0,2937_7 \quad \alpha'_e = 0,0015_5$$

ermittelt.

Die Wellenzahlen der  $\nu_0$ -Werte der einzelnen Banden wurden nach der Methode von Kovács [5] berechnet. Diese Methode beruht auf dem Umstand, dass aus den Wellenzahlen der Bandenlinien Kombinationen gebildet werden können, welche — im Falle, dass keine Perturbation auftritt — unabhängig von der  $J$ -Quantenzahl dieselbe Konstante ergeben. Diese Konstante ist im wesentlichen der Wellenzahl von  $\nu_0$  gleich. Bei Singulettzuständen lauten diese Kombinationen aus den Linien des  $Q$ -Zweiges

$$g_Q \equiv \frac{1}{2} [(J+1)Q(J-1) - (J-1)Q(J)] = \nu_0 = \nu_Q$$

und aus den Linien des  $P$ - bzw.  $R$ -Zweiges

$$g_{PR} \equiv \frac{1}{4} \{ (J+1)[P(J) + R(J-2)] - (J-1)[P(J+1) + R(J-1)] \} = \\ = \nu_0 - B'' = \nu_{PR},$$

bzw.

$$g_{\bar{P}\bar{R}} \equiv \frac{1}{4} \{ (J+1)[P(J-1) + R(J-1)] - (J-1)[P(J) + R(J)] \} = \\ = \nu_0 + B' = \nu_{\bar{P}\bar{R}}.$$

Bei grösseren Quantenzahlen ist es möglich, dass diese sog.  $\nu_0$ -Linien von der Horizontalen abweichen. In diesem Falle müssen auch die mit den Rotationskonstanten  $D$  gebildeten Korrektionsglieder berücksichtigt werden. Mit diesen Korrektionsgliedern lauten die obigen Zusammenhänge folgenderweise

$$g_Q = \nu_Q + (D' - D'')(J-1)J^2(J+1), \\ g_{PR} = \nu_{PR} + 2D'' + (D' - D'')(J-1)J^2(J+1), \\ g_{\bar{P}\bar{R}} = \nu_{\bar{P}\bar{R}} - 2D' + (D' - D'')(J-1)J^2(J+1).$$

Insofern kein Störung vorhanden ist, ergeben die als Funktion der  $J$ -Quantenzahl dargestellten  $g_Q$ ,  $g_{PR}$  und  $g_{\bar{P}\bar{R}}$ -Kombinationen Horizontalen. Diese sog.  $\nu_0$ -Linien weichen an der Perturbationsstelle stark von der Geraden ab, weshalb diese Methode auch äusserst geeignet ist, etwaige Perturbationen aufzudecken. Wenn sich die Störung im  $Q$ -Zweig befindet, so ist dies aus den  $g_Q$ -Kombinationen ersichtlich. Die im  $P$ - bzw.  $R$ -Zweig auftretenden Perturbationen lassen sich aus den  $g_{PR}$ - bzw. den  $g_{\bar{P}\bar{R}}$ -Kombinationen feststellen, je nachdem ob der obere oder der untere Elektronenzustand gestört ist.

Abb. 1 zeigt die Bestimmung der  $\nu_0$ -Linie der von den Verfassern analysierten (2,6)-Bande.

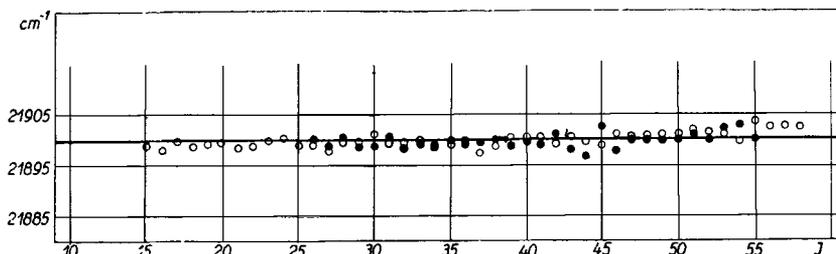


Abb. 1. Bestimmung von  $\nu_0$  in der Bande (2,6) des blauen Bandensystems des SrO-Moleküls. Die  $\nu_Q$ -Werte sind durch einen weissen, die  $\nu_{PR}$ -Werte durch einen schwarzen Kreis bezeichnet. Die die  $\nu_Q$ -Werte ausgleichende Gerade kann in der Abbildung nicht von der die  $\nu_{PR}$ -Werte ausgleichenden Geraden unterschieden werden.

Es ist ersichtlich, dass eine Berücksichtigung der  $D$ -enthaltenden Glieder wegen der geringen Grösse von  $D' - D''$  nicht notwendig war. Die Entfernung der zu  $\nu_a$  und  $\nu_{PR}$  gehörenden Geraden voneinander beträgt  $B''$ , sie kann aber bei dem hier angewandten Massstab nicht wahrgenommen werden.

Die erhaltenen  $\nu_0$ -Werte sind zusammen mit den Ergebnissen von Kovács und Budó in Tabelle V enthalten, wobei die  $\nu_0$ -Werte der von den Verfassern analysierten Banden kursiv gedruckt sind.

TABELLE V  
Die Wellenzahlen der Nulllinien

$\nu'$ \ $\nu''$	0	1	2
0	—	25 147,70	—
1	23 988,94	24 502,36	—
2	23 351,45	—	—
3	22 721,31	—	—
4	—	22,612,98	—
5	—	21 999,19	—
6	—	21 392,77	21 899,70

Aus den Wellenzahlen der  $\nu_0$ -Werte wurden auf Grund der bekannten Formel

$$\nu_{Sch} = \nu_0 - \frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')}$$

die Wellenzahlen der Bandenköpfe berechnet. Diese Zahlen sind zusammen mit den entsprechenden Angaben von Kovács und Budó in Tabelle VI zusammengefasst.

TABELLE VI  
Die Wellenzahlen der Bandenköpfe

$\begin{matrix} v' \\ v'' \end{matrix}$	0	1	2
0	—	25 149,86	—
1	23 991,29	24 504,61	—
2	23 353,90	—	—
3	22 723,90	—	—
4	—	22 615,58	—
5	—	22 001,95	—
6	—	21 395,72	21 902,44

Es wurden auch die zum oberen Zustand des blauen Bandensystems gehörenden Vibrationskonstanten berechnet, wobei sich die Werte

$$\omega'_e = 519,9_1 \quad \text{und} \quad \omega'_e x'_e = 3,2_4$$

ergaben. Zur Ermittlung der den unteren Zustand kennzeichnenden Vibrationskonstanten wurden auch die aus den Analysen von *Kovács* und *Budó* bekannten Angaben in Rechnung gestellt. Die so erhaltenen Werte

$$\omega''_e = 653,3_7 \quad \text{und} \quad \omega''_e x''_e = 3,9_4$$

unterscheiden sich nicht wesentlich von den Ergebnissen von *Kovács* und *Budó*.

Die aus der Analyse der Banden (1,0), (1,6) und (2,6) gewonnenen Resultate bekräftigen — da sie sich ja an die Analyse der Banden (0,1), (1,1), (1,4), (0,2), und (1,5) anschliessen — die Annahme von *Kovács* und *Budó*, dass das blaue Bandensystem einen Elektronenübergang  ${}^1I-{}^1\Sigma$  darstellt. Die Kombinationsdifferenzen des unteren Zustandes der Bande (1,0) weisen darauf hin, dass das blaue und das infrarote Bandensystem einen gemeinsamen unteren Zustand besitzen, wie dies von *Almkvist* und *Lagerqvist* angenommen wurde.

An dieser Stelle sei Prof. *I. Kovács* und Prof. *Á. Budó* für ihre wertvollen Ratschläge der beste Dank der Verfasser ausgesprochen.

#### LITERATUR

1. *I. Kovács* und *Á. Budó*, Acta Phys. Hung. **I**, 469, 1952.  
*I. Kovács* und *Á. Budó*, Ann. d. Phys. **12**, 17, 1953.
2. *G. Almkvist* und *A. Lagerqvist*, Arkiv för Fysik **1**, 477, 1949.
3. *G. Almkvist* und *A. Lagerqvist*, Nature **170**, 885, 1952.
4. *Loomis* und *Wood*, Phys. Rev. **32**, 223, 1928.
5. *I. Kovács*, Acta Phys. Hung. **2**, 151, 1952.

## РОТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НЕСКОЛЬКИХ СИНИХ ПОЛОС SrO

И. Дежи, Е. Қоцкаш и Т. Матран

## Резюме

В статье приведен ротационный анализ полос (1,0), (1,6) и (2,6) синего спектра молекулы SrO. Статья примыкает к ротационному анализу от И. Ковач и А. Будо проведён на полосах (0,1), (0,2), (0,3), (1,1), (1,4) и (1,5) того же спектра. Используя и результаты указанной статьи, ротационные постоянные для нижнего и верхнего состояний могут быть выражены следующими формулами:

$$B'_v = 0,2937_7 - 0,0015_5 \left( v' + \frac{1}{2} \right),$$

$$B''_v = 0,3380_9 - 0,0021_3 \left( v'' + \frac{1}{2} \right).$$