

# Das $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ -Bandensystem von OH

Von A. MICHEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen  
(Z. Naturforsch. 12 a, 887—896 [1957]; eingegangen am 14. September 1957)

Das in einer Entladung durch strömenden Wasserdampf zwischen 2248 und 2600 Å von SCHÜLER und MICHEL<sup>1</sup> (siehe auch BÉNOIST<sup>3</sup>) beobachtete Spektrum wurde mit größerer Dispersion photographiert, neu analysiert und dem Übergang  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$  von OH zugeordnet. Der  $C^2 \Sigma^+$ -Term führt zu den Dissoziationsprodukten  $O^-(^3P_u)$  und  $H^+(^1S_g)$ . Da allein das nulle und erste Schwingungsniveau beobachtet werden, lassen sich die Gleichgewichtskonstanten teilweise nur abschätzen.

Für  $C^2 \Sigma^+$  von OH ergibt sich:

$$\begin{aligned} T_e &\approx 90\,105 \text{ cm}^{-1}, & a_e &= 0,16_7 \text{ cm}^{-1}, \\ \omega_e &\approx 2\,339 \text{ cm}^{-1}, & r_e &= 2,16_6 \text{ Å}, \\ \omega_e r_e &\approx 32 \text{ cm}^{-1}, & D_e &\approx 45\,093 \text{ cm}^{-1} (5,58_9 \text{ eV}), \\ B_e &= 4,20_7 \text{ cm}^{-1}, & D_0 &= 43\,931 \text{ cm}^{-1} (5,44_5 \text{ eV}). \end{aligned}$$

Ein im SCHUMANN-Gebiet zwischen 1700 und 1900 Å liegendes neues Emissionsspektrum wird kurz diskutiert.

Vor kurzem berichteten SCHÜLER und MICHEL<sup>1</sup> über ein neues Spektrum, welches von einer Glimmentladung durch schnell strömenden Wasserdampf zwischen 2248 und 2600 Å emittiert wird. Die Bänder sind nach Rot abschattiert und bestehen nur aus *P*- und *R*-Zweigen. Eine Aufspaltung der Rotationslinien konnte bisher nicht festgestellt werden. Teile dieses Spektrums wurden bereits früher gefunden; und zwar gaben CHAMBERLAIN und CUTHER<sup>2</sup> in einer Arbeit über die (3,0)- und (3,1)-Bänder des  $A \rightarrow X$ -Übergangs von OH eine Gruppe nicht identifizierter Linien in der Gegend von 2545 Å und BÉNOIST<sup>3</sup> sehr schwache Kanten bei 2544 und 2465 Å an, ohne näher auf die Feinstruktur einzugehen. Die beobachteten Kombinationsdifferenzen und Schwingungen der neuen ultravioletten Bänder ließen vermuten, daß ihr unterer Zustand mit dem unteren Zustand eines von SCHÜLER und WOELDIKE<sup>4</sup> entdeckten Spektrums im Sichtbaren (3864 bis 5500 Å) identisch ist. Das sichtbare Spektrum besteht ebenfalls nur aus *P*- und *R*-Zweigen und wird ausschließlich in einer Entladung durch schnell strömenden Wasserdampf gleichzeitig mit den neuen ultravioletten Bändern beobachtet. Eine Rotationsanalyse des sichtbaren Spektrums wurde erstmalig von SCHÜLER, REINEBECK und MICHEL<sup>5</sup> und BÉNOIST<sup>3</sup> gegeben. Die Schwingungsanalyse der in  $H_2O$ - und

$D_2O$ -Dampf beobachteten Spektren<sup>5, 6</sup> ergab, daß unter Berücksichtigung der Isotopiebeziehung der Übergang zu höher angeregten Schwingungen des unteren Zustandes erfolgen muß und zur Darstellung der Schwingungintervalle ein Polynom dritten Grades in  $v + \frac{1}{2}$  nicht ausreicht.

Da die neuen ultravioletten Bänder mit dem sichtbaren Spektrum nach SCHÜLER und MICHEL<sup>1</sup> einen gemeinsamen unteren Zustand haben sollen, der von BARROW<sup>7, 8</sup> als  $A^2 \Sigma^+$  von OH bzw. OD identifiziert ist, muß ein weiterer, bisher unbekannter Zustand des OH bzw. OD gefordert werden, der mit einer geeigneten, d. h. energetisch genügend tiefen Kombination der Dissoziationsprodukte O und H korreliert. Die Existenz eines solchen Zustandes erscheint aber BARROW unter Hinweis auf die Überlegungen von MULLIKEN und CHRISTY<sup>9</sup> sowie LEACH<sup>10</sup> unwahrscheinlich, so daß er versuchsweise vorschlägt, die neuen ultravioletten Bänder unter der Voraussetzung, daß sie überhaupt von OH emittiert werden, einem Übergang  $B^2 \Sigma^+ \rightarrow a^4 \Sigma^-$  zuzuschreiben, darüber hinaus aber auch die Möglichkeit eines Übergangs  $B^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi$  diskutiert, der im gleichen Spektralbereich zu erwarten ist.

Beide Alternativen sind nicht sehr wahrscheinlich, da die erste einen verbotenen magnetischen Dipolübergang darstellt und die zweite starke *Q*-Zweige

<sup>1</sup> H. SCHÜLER u. A. MICHEL, Z. Naturforsch. 11 a, 403 [1956].

<sup>2</sup> K. CHAMBERLAIN u. H. B. CUTHER, Phys. Rev. 44, 927 [1933].

<sup>3</sup> S. BÉNOIST, Ann. Phys., Paris 10, 363 [1955].

<sup>4</sup> H. SCHÜLER u. A. WOELDIKE, Phys. Z. 44, 335 [1943].

<sup>5</sup> H. SCHÜLER, L. REINEBECK u. A. MICHEL, Z. Naturforsch. 9 a, 279 [1954].

<sup>6</sup> H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Z. Naturforsch. 4 a, 560 [1949].

<sup>7</sup> R. F. BARROW u. A. R. DOWNE, Proc. Phys. Soc., Lond. A 69, 178 [1956].

<sup>8</sup> R. F. BARROW, Ark. Fys. 11, 281 [1956].

<sup>9</sup> R. S. MULLIKEN u. A. CHRISTY, Phys. Rev. 38, 87 [1931].

<sup>10</sup> S. LEACH, J. Chim. Phys. 52, 492 [1955].



erfordert, die nicht beobachtet werden. Eine erneute Untersuchung beider Spektren mit größerem Auflösungsvermögen und größerer Dispersion erschien deshalb als der beste Weg, zu einer Entscheidung zu kommen.

### Experimentelles

Die ultravioletten und die sichtbaren Banden wurden sowohl mit einer Hochfrequenz- als auch mit einer Hohlkathodenentladung angeregt. Der Wasserdampf strömte am spektrographenseitigen Ende in den Entladungsraum ein und kondensierte unmittelbar hinter der Entladung in einer Kühlzelle in flüssigem Stickstoff. Dadurch wurde ein Beschlagen des spektrographenseitigen Quarzfensters mit SiO vermieden, welches sich durch Ionenbombardement der Gefäßwand bildet und für das kurzwellige UV praktisch undurchlässig ist. Eine rotierende Ölpumpe entfernte die nicht kondensierbaren Gase.

Bei der mit Gleichstrom von 250 mA betriebenen Hohlkathodenentladung diente ein Eisenzylinder von 7 cm Länge und 1,8 cm lichter Weite als Kathode. Der Wasserdampf strömte vom spektrographenseitigen Fenster her durch Anode und Kathode zur Kühlzelle. Der Dampfdruck betrug am Ort der Entladung ca. 2 mm Hg und die Strömungsgeschwindigkeit ca. 40 m pro sec. Als Spektrographen standen für den sichtbaren Bereich der Zeiß-Försterlingsche Dreiprismenspektrograph in Autokollimation bei voller Öffnung (experimentelles Auflösungsvermögen ca. 25 000, lineare Dispersion  $21 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ ) und im UV der große HILGER-Quarzspektrograph in Littrow-Anordnung (experimentelles Auflösungsvermögen ca. 20 000, lineare Dispersion  $41 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ ) zur Verfügung. Ausreichend geschwärzte Spektren wurden bei 0,01 – 0,015 mm weitem Spalt auf Kodak 103 a-G, 103 a-O und Ilford Q<sub>2</sub>-Platten in ca. 10 Stdn. erhalten. Dabei zeigte sich bald, daß die Spektren um so besser, d. h. frei von Überlagerungen herauskamen, je größer die Strömungsgeschwindigkeit und der Druck des Wasserdampfes und

je kleiner die Stromstärke (Hohlkathode) bzw. die Senderspannung (Hochfrequenzentladung) waren. Störende Überlagerungen traten auf einerseits durch SiO-Banden in der Hochfrequenz- und andererseits durch Fe-Linien in der Hohlkathodenentladung. Aus diesem Grunde wurden beide Lichtquellen benutzt. Die Interpolation der Wellenzahlen erfolgte graphisch unter Benutzung der MIT-Werte für die Wellenlängen des Eisenvergleichsspektrums. Der mittlere Fehler wird auf  $\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$  geschätzt. Da die kurzwelligste Bande des relativ schwachen ultravioletten Systems bei 2248 Å liegt, bestand der Verdacht, daß weitere, nach kürzeren Wellen hin liegende Glieder durch die beginnende Absorption des Luftsauerstoffs und des Quarzes so stark geschwächt werden, daß sie nicht mehr zu entdecken sind. Es wurden deshalb Aufnahmen sowohl mit der Hochfrequenz- als auch mit der Hohlkathodenentladung und einem 1 m-Vakuumsspektrographen in erster Ordnung (Dispersion 8,3 Å/mm, experimentelles Auflösungsvermögen  $\geq 10 000$ ) gemacht. Mit einer Spaltweite von 0,01 mm und Ilford Q<sub>1</sub>- und Q<sub>2</sub>-Platten konnten in 4 Stdn. die bereits bekannten Banden photographiert, aber darüber hinaus mit Sicherheit keine weiteren Glieder des Systems entdeckt werden. Dagegen trat zwischen 1750 Å und 1900 Å ein neues linienreiches Spektrum hervor, welches weiter unten kurz diskutiert wird.

### Analyse

Das ultraviolette Spektrum besteht aus vier Banden, deren Kanten bei 2545, 2465, 2333 und 2248 Å liegen. Die Photometerkurve der Bande  $\lambda = 2465 \text{ Å}$  ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die relativ weit offene Struktur läßt als Träger ein Hydrid der ersten Reihe des periodischen Systems vermuten, als welches auf Grund der experimentellen Bedingungen nur OH in Frage kommt. Man erkennt leicht vier beinahe bis zur Kante hin aufgelöste Zweige. Da keine weiteren Zweige gefunden werden konnten, müssen die

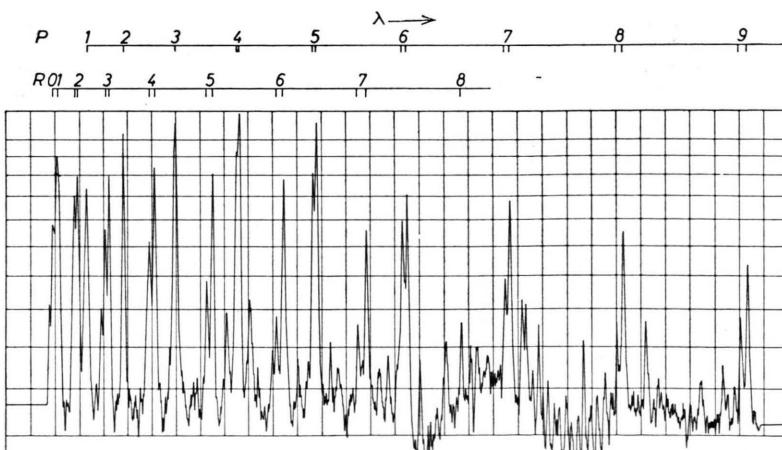


Abb. 1. Photometerkurve der (0,7)-Bande  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ ,  $\lambda = 2465 \text{ Å}$ .

Banden einem  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ -Übergang angehören. Die Möglichkeit, daß sie einen  $^2\Pi \rightarrow ^2\Pi$ -Übergang darstellen, bei dem nur sehr schwache  $Q$ -Zweige auftreten, ist auf Grund der Analyse auszuschließen.

Für einen  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ -Übergang gilt (siehe z. B. HERZBERG<sup>11</sup>) für die Quantenzahl  $K$  des Gesamtdrehimpulses ohne Spin die Auswahlregel  $\Delta K = \pm 1$  und für die Quantenzahl  $J$  des Gesamtdrehimpulses einschließlich Spin  $\Delta J = 0, \pm 1$ .  $\Delta K = +1$  ergibt den  $R$ -,  $\Delta K = -1$  den  $P$ -Zweig. Wegen  $\Delta J = 0, \pm 1$  spaltet jede Linie des  $R$ - und  $P$ -Zweiges dreifach auf. Insgesamt ergeben sich 6 Zweige:  $P_1, P_2, {}^P Q_{12}$  und  $R_1, R_2, {}^R Q_{21}$ , wobei jedoch meist die  ${}^P Q_{12}$ - und  ${}^R Q_{21}$ -Linien, falls die Aufspaltung der Rotationsniveaus im oberen größer als im unteren Term ist, mit den  $P_1$ - bzw.  $R_2$ -Linien zusammenfallen und ihre Intensität sehr rasch mit  $K$  abnimmt. Es resultiert ein Dublett- $R$ - und ein Dublett- $P$ -Zweig, wie es tatsächlich beobachtet wird (siehe Abb. 1).

Die Rotationsterme werden dargestellt durch

$$\begin{aligned} F_{1v}(K) &= B_v K(K+1) - D_v [K(K+1)]^2 \\ &\quad + H_v [K(K+1)]^3 + \dots + \frac{\gamma}{2} K, \\ F_{2v}(K) &= B_v K(K+1) - D_v [K(K+1)]^2 \\ &\quad + H_v [K(K+1)]^3 + \dots - \frac{\gamma}{2}(K+1). \end{aligned} \quad (1)$$

Der Index 1 bezieht sich auf Terme mit  $J = K + \frac{1}{2}$ , 2 auf Terme mit  $J = K - \frac{1}{2}$ . Die Rotationskonstanten  $B_v, D_v$  und  $H_v$  ergeben sich mit Hilfe der Kombinationsdifferenzen:

$$\begin{aligned} R_i(K-1) - P_i(K+1) &= F_i''(K+1) - F_i''(K-1) \\ &= \Delta_2 F_i''(K), \quad (i=1, 2) \\ R_i(K) - P_i(K) &= F_i'(K+1) - F_i'(K-1) \\ &= \Delta_2 F_i'(K). \end{aligned}$$

Das Mittel aus  $\Delta_2 F_1(K)$  und  $\Delta_2 F_2(K)$  ist unabhängig von  $\gamma$  und man erhält wegen Gl. (1):

$$\begin{aligned} \overline{\Delta_2 F_v(K)} &= \frac{1}{2} \{ \Delta_2 F_{1v}(K) + \Delta_2 F_{2v}(K) \} \\ &= 4(K + \frac{1}{2}) (B_v - \frac{3}{2} D_v + \frac{27}{16} H_v) \\ &\quad - 4(K + \frac{1}{2})^3 (2D_v - \frac{17}{2} H_v) \\ &\quad + 4(K + \frac{1}{2})^5 \cdot 3 H_v. \end{aligned}$$

Auf Grund dieser Beziehung wurden mit dem graphischen Verfahren von CRAWFORD und JORGENSEN<sup>12</sup>  $B_v, D_v$  und  $H_v$  bestimmt. In Abb. 2 ist der aus den Banden  $\lambda = 5125, 2465$  und  $2333 \text{ \AA}$  gebildete Mittelwert

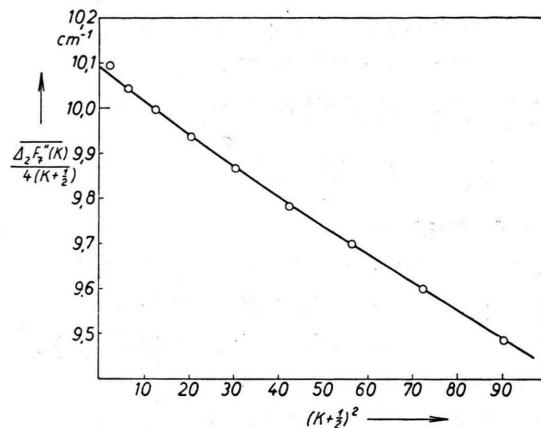


Abb. 2. Dividierte Kombinationsdifferenzen (Mittel aus  $\lambda = 2465, 2333$  und  $5125 \text{ \AA}$ ) als Funktion von  $(K + \frac{1}{2})^2$  für  $A^2 \Sigma^+ v=7$ .  $\Delta_2 F_7''(K) = \frac{1}{2} \{ \Delta_2 F_1''(K) + \Delta_2 F_2''(K) \}$ .

telwert  $\frac{\Delta_2 F_7''(K)}{4(K + \frac{1}{2})}$  gegen  $(K + \frac{1}{2})^2$  aufgetragen. Man erkennt in der Figur die kleine, durch  $H_v$  verursachte Abweichung von einer Geraden.

Für die Dublettaufspaltung gilt

$$\begin{aligned} \Delta v_{12}(R) &= R_1 - R_2 = (\gamma' - \gamma'') K + \frac{1}{2} (3\gamma' - \gamma''), \\ \Delta v_{12}(P) &= P_1 - P_2 = (\gamma' - \gamma'') K - \frac{1}{2} (\gamma' + \gamma''). \end{aligned}$$

Setzt man im  $R$ -Zweig  $K+1=m$  und im  $P$ -Zweig  $K=-m$ , so folgt:

$$\Delta v_{12}(R) = -\Delta v_{12}(P) = \frac{1}{2} (\gamma' + \gamma'') + (\gamma' - \gamma'') m. \quad (2)$$

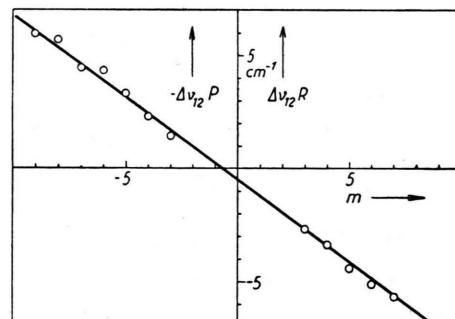


Abb. 3. Dublettaufspaltung der  $(0,7)$ -Bande  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ ,  $\lambda = 2465 \text{ \AA}$ , als Funktion von  $m$ . R-Zweig:  $m = K + 1$ ,  $y = \Delta v_{12}(R)$ ; P-Zweig:  $m = -K$ ,  $y = -\Delta v_{12}(P)$ .

Abb. 3 gibt diese Beziehung für die Bande  $\lambda = 2465 \text{ \AA}$  wieder. Für die Nulllinien folgt aus (1) und

<sup>11</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I: Diatomic Molecules, D. van Nostrand Comp. Inc., Princeton N. J., 1950.

<sup>12</sup> F. H. CRAWFORD u. T. JORGENSEN JR., Phys. Rev. 47, 932 [1935].

$$\begin{aligned}
 R(K) &= \nu_0 + F_v'(K+1) - F_v''(K), \\
 P(K) &= \nu_0 + F_v'(K-1) - F_v''(K), \\
 \overline{R(K-1)} &= \frac{R_1(K-1) + R_2(K-1)}{2}, \\
 \overline{P(K)} &= \frac{P_1(K) + P_2(K)}{2}
 \end{aligned}$$

folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= \frac{1}{2} \{ \overline{R(K-1)} + \overline{P(K)} \} - (B_v' - B_v'' - D_v' \\
 &\quad + D_v'') K^2 + (D_v' - D_v'' - 3H_v' + 3H_v'') K^4 \\
 &\quad - (H_v' - H_v'') K^6 + \frac{1}{4} (\gamma' - \gamma'').
 \end{aligned}$$

Ist für einen Elektronenzustand nur das nullte und erste Schwingungsniveau bekannt, so lassen sich unter gewissen Voraussetzungen  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  und  $D_e$  ungefähr abschätzen. Für die Schwingungsterme gilt

$$\begin{aligned}
 G(v) &= \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 \\
 &\quad + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots, \\
 G_0(v) &= \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 \\
 &\quad + \omega_0 y_0 v^3 + \dots
 \end{aligned} \tag{3}$$

Vernachlässigt man kubische und höhere Glieder, so folgt

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{v+1/2} &= G(v+1) - G(v) = G_0(v+1) - G_0(v) \\
 &= \omega_e - 2\omega_e x_e - 2\omega_e x_e v \\
 &= \omega_0 - \omega_0 x_0 - 2\omega_0 x_0 v,
 \end{aligned}$$

$$\Delta^2 G_{v+1} = G_{v+3/2} - G_{v+1/2} = -2\omega_e x_e = -2\omega_0 x_0.$$

Somit gilt  $\omega_e x_e = \omega_0 x_0$ , (4)

$$\omega_e = \omega_0 + \omega_0 x_0, \tag{5}$$

$$\Delta G_{1/2} = \omega_0 - \omega_0 x_0. \tag{6}$$

Unter der obigen Vernachlässigung gilt für die auf das nullte Schwingungsniveau bezogene Dissoziationsenergie  $D_0 = \omega_0^2/4 \omega_0 x_0$ .

Zusammen mit (6) folgt daraus:

$$\omega_0 = 2D_0 - 2\sqrt{D_0^2 - D_0 \cdot \Delta G_{1/2}},$$

womit sich bei Kenntnis von  $D_0$  wegen Gl. (4), (5) und (6)  $\omega_e$  und  $\omega_e x_e$  sowie  $D_e = D_0 + \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e$  berechnen lassen.

Die gemachte Vernachlässigung bedeutet, daß die Schwingungen eine lineare Funktion von  $v$  sind, was im allgemeinen nicht zutrifft, und daß unterhalb der Dissoziationsgrenze nur eine endliche Anzahl von Schwingungen existiert. Für Ionenzustände, deren Potentialkurven für große  $r$  wie  $1/r$  verlaufen, würden unterhalb der Dissoziationsgrenze unendlich viele Schwingungsterme existieren. Das Problem

liegt hier jedoch ähnlich wie bei Atomen (siehe z. B. UNSÖLD<sup>13</sup>) bezüglich der Terme unterhalb der Ionisierungsgrenze. Ihre Anzahl ist für ein reales Atom im endlichen Raum nur endlich, weil im endlichen Volumen nur endlich viele Eigenfunktionen existieren. Auf ein reales Ionenmolekül übertragen bedeutet dies, daß unterhalb der Dissoziationsgrenze nur endlich viele Schwingungsterme existieren.

Tab. 1 gibt die Wellenzahlen der Rotationslinien des sichtbaren und UV-Spektrums wieder. Die Bänder und Übergänge sind in der endgültig angenommenen Form bezeichnet.

Die beobachtete Aufspaltung der Rotationslinien der (0,8)-Bande des sichtbaren Spektrums beweist endgültig, daß es sich dabei um einen Dublettübergang handelt, d. h. daß die BARROWSche Deutung<sup>7,8</sup> als Übergang  $B^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$  von OH richtig ist. Weiterhin folgt aus der Aufspaltung der Rotationslinien der (0,7)-, (0,8)- und (1,8)-Banden des ultravioletten Spektrums zusammen mit der Übereinstimmung der in Tab. 2 gegebenen Kombinationsdifferenzen, daß die sichtbaren und ultravioletten Bänder ein gemeinsames unteres Niveau, den  $A^2 \Sigma^+$ -Term haben. Das ultraviolette Spektrum ist somit der Übergang  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$  von OH.

In Tab. 2 sind die Kombinationsdifferenzen des  $B^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ - und des  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ -Überganges zusammengefaßt. Die Differenzen wurden aus den Mittelwerten  $(R_1 + R_2)/2$  und  $(P_1 + P_2)/2$  gebildet. Ist in Tab. 1 nur eine Dublettkomponente angegeben, so wurden die Mittelwerte mit Hilfe von Gl. (2) und den Aufspaltungskonstanten berechnet.

Die Übereinstimmung der Kombinationsdifferenzen ist befriedigend, sofern man die beschränkte Meßgenauigkeit infolge der zahlreichen Überlagerungen, des geringen Auflösungsvermögens und der geringen Intensität des ultravioletten Spektrums, insbesondere der Bänder bei 2248 und 2333 Å, beachtet. In Tab. 3 sind die mit Hilfe der oben entwickelten Beziehungen bestimmten spektroskopischen Konstanten zusammengefaßt. Da vom  $B \rightarrow A$ -System nur die Bänder neu untersucht wurden, die für die Analyse des ultravioletten Spektrums notwendig waren, sind nicht alle Konstanten aufgenommen worden. Die Abschätzung für  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  und  $D_e$  beruht auf der Annahme, daß der  $C^2 \Sigma^+$ -Term in  $O^-({}^3P_u) + H^+({}^1S_g)$  zerfällt und daß die beobachtete Schwingung  $\Delta G_{1/2}$  darstellt. Beide Annahmen werden

<sup>13</sup> A. UNSÖLD, Physik der Sternatmosphären, Verlag von Julius Springer, Berlin 1938.

K	(0,6)-Bande $\nu_0 = 21126,8$		(0,7)-Bande $\nu_0 = 19502,1$		(0,8)-Bande $\nu_0 = 18228,8$			
	R(K)	P(K)	R(K)	P(K)	R <sub>1</sub> (K)	R <sub>2</sub> (K)	P <sub>1</sub> (K)	P <sub>2</sub> (K)
0	21137,1		19512,5*		18238,6			
1	134,4	21103,0	512,5*	19482,4*	242,2		18211,8	
2	119,4	686,4	502,8	451,9	239,4		188,7	
3	991,4	020,5	482,4*	412,0	230,3		159,5	
4	651,7	20960,4	453,3	362,6	215,5		124,3	
5	20998,3	887,8	414,4	303,8	194,5	18084,2	18083,6	
6	933,7	803,3	366,2	236,2	18168,8	18168,1	039,2	038,4
7	856,4	707,3	309,0	160,0	138,3	137,5	17989,2	17988,2
8	768,0	599,9	244,0	075,3	104,3	103,3	936,2	935,1
9	668,0	481,9	170,55	18983,0				
10			089,2	883,5				

\* R- und P-Linien überlagern sich.

Tab. 1 a. Wellenzahlen der Rotationslinien ( $\text{cm}^{-1}$ ) der (0,6)-, (0,7)- und (0,8)-Bande von OH  $B^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ .

K	$A_s F_{s''''}(K)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				$A_s F_{s'''}(K)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				$A_s F_{s''}(K)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				$A_s F_{s'}(K)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		$A_s F_{s}(K)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	5481 Å	2545 Å	5125 Å	2465 Å	2333 Å	4731 Å	2248 Å	2465 Å	2546 Å	2248 Å	2333 Å					
1	49,9	49,2	60,6	61,2	60,5	68,7	66,9	24,5	24,4	23,0	23,0					
2	82,7	81,2	100,5	100,4	100,4	113,9	114,1	41,2*	41,0*	39,1	39,9					
3	115,1	115,1	140,2	139,4	140,3*	159,0	159,5	58,1	58,5*	58,5	57,0*					
4	146,4	146,5	178,6	179,2	178,7*	203,6	205,6	73,5	74,1	73,7	72,6*					
5	176,8	177,1	217,1	216,9	217,2	248,3	247,3	91,1	90,5	86,4	87,3*					
6	205,8	205,9	254,4	255,7*	254,3	291,0	291,2	107,1		99,8*	102,8					
7	232,8		290,9	291,4	291,3	333,8	333,7	125,0		118,7	118,9					
8	258,1		326,0	326,7	325,9	374,5	375,1	114,0		134,5	135,2					
9			360,4*				415,4			150,0	150,7					
10							454,6			166,0*						
11							492,1			182,0*						

Tab. 2. Kombinationsdifferenzen der Niveaus  $\nu''=6,7$  und 8 im unteren Zustand der sichtbaren und ultravioletten Banden sowie der Niveaus  $\nu'=0$  und 1 im oberen Zustand der ultravioletten Banden.

K	(0,7)-Bande $\nu_0 = 40551,8$				(0,8)-Bande $\nu_0 = 39278,1$				(1,7)-Bande $\nu_0 = 42826,4$				(1,6)-Bande $\nu_0 = 44450,8$	
	R <sub>1</sub> (K)	R <sub>2</sub> (K)	P <sub>1</sub> (K)	P <sub>2</sub> (K)	R <sub>1</sub> (K)	R <sub>2</sub> (K)	P <sub>1</sub> (K)	P <sub>2</sub> (K)	R <sub>1</sub> (K)	R <sub>2</sub> (K)	P <sub>1</sub> (K)	P <sub>2</sub> (K)	R(K)	P(K)
0	40560,5				39285,2	39286,9			42833,2				44458,1	
1	555,8		40531,3		285,2	276,2	236,8		827,8		42804,8		451,1	44428,1
2	40539,*	40541,8	499,3			279,5			42811,7*	42813,4*	772,7*		430,3	391,2
3	511,9	515,2	40454,7	40456,1	259,7	262,9	—	39205,5	783,2	785,6	727,3*		395,5	337,0
4	472,4	476,8	399,9	402,2	234,9	238,9	39161,0	163,9	—*	746,4	672,2*		344,5	270,8
5	422,9	428,0	332,7	336,0	202,9	207,8	113,3	116,4	691,2	694,8	42604,7	42606,6	276,4	190,0
6	361,9	367,5	255,5	259,8			058,0	062,7	629,2		—*	529,2	197,0*	097,2
7	290,9		167,5	171,9			38997,4	001,4	555,5*	437,1	440,3		103,9	43985,2
8	209,8		070,5	076,2					472,5*	338,1		43997,8*	863,3*	
9			39964,5	39970,5					379,8	229,8		878,8	728,8	
10			848,7									748,5	582,4*	
11												606,2*	424,2	
12												256,4		

\* Intensitätsstörung, Linie sehr schwach.

Tab. 1 b. Wellenzahlen der Rotationslinien ( $\text{cm}^{-1}$ ) der (0,7)-, (0,8)-, (1,6)- und (1,7)-Bande von OH  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ .

$A^2 \Sigma^+$ :						
$v$	$B$	$D$	$H$	$\gamma$	Bemerkungen	
6	$11,444_8$	$3,1_9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$-0,0_2$	*	
7	$10,095_2$	$4,0_0 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$-0,1_{54}$	**	
8	$8,341_7$	$5,1_5 \cdot 10^{-3}$		$-0,1_{93}$	***	
$B^2 \Sigma^+$ :						
$v$	$B$	$D$	$H$	$\gamma$		
0	$5,122_5$	$1,6_9 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$-0,0_{74}$		
$C^2 \Sigma^+$ :						
$v$	$B$	$D$	$H$	$\gamma$	$\alpha$	$r$
( $-1/2$ )	$4,20_7$	0	0		$0,16_7$	$2,16_6$
0	$4,12_3$	0	0	$-0,87_4$		+
1	$3,95_6$	0	0	$-0,6_{66}$		++

$\Delta G_{1/2} = 2275 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_e \approx 45093 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $T_e \approx 90105 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T_0 = 89420 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\omega_{e,e} \approx 32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0 = 43931 \text{ cm}^{-1}$ .  
 $\omega_e \approx 2339 \text{ cm}^{-1}$ ,

- \*  $\gamma_6$  abgeschätzt an Hand von 6 Meßpunkten, entnommen der Photometerkurve der (1,6)-Bande  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ .
- \*\*  $\gamma_7$ : Mittelwert aus  $\gamma_7''$  der (0,7)- und (1,7)-Bande  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ .
- \*\*\*  $\gamma_8$ : Mittelwert aus  $\gamma_8''$  der (0,8)-Bande von  $B^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$  und der (0,8)-Bande von  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ .
- <sup>+</sup>  $\gamma_0$ : Mittelwert aus  $\gamma_0'$  der (0,7)- und (0,8)-Bande  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ .
- <sup>++</sup>  $\gamma_1 = \gamma_1'$  der (1,7)-Bande  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ .

Tab. 3. Spektroskopische Konstanten ( $\text{cm}^{-1}$ ).

weiter unten diskutiert. Auf die Möglichkeit der Dissoziation des  $C$ -Terms in Ionen hat zuerst WIELAND gelegentlich einer Diskussion hingewiesen.

Die Analyse wird durch die befriedigende Übereinstimmung der im sichtbaren Spektrum beobachteten Schwingungsintervalle von

$$\Delta G_{6+\frac{1}{2}} = 1624,7 \text{ cm}^{-1} \text{ und } \Delta G_{7+\frac{1}{2}} = 1273,8 \text{ cm}^{-1}$$

mit

$$\Delta G_{6+\frac{1}{2}} = 1624,5 \text{ cm}^{-1} \text{ und } \Delta G_{7+\frac{1}{2}} = 1273,5 \text{ cm}^{-1}$$

aus dem ultravioletten Spektrum bestätigt. Weiterhin stimmen die unabhängig voneinander aus dem sichtbaren und dem UV-Spektrum bestimmten Aufspaltungskonstanten  $\gamma_8$  für das achte Schwingungsniveau des  $A$ -Terms innerhalb der Meßgenauigkeit überein:

Aus der (0,8)-Bande von

$$B^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+ \text{ folgt } \gamma_8'' = -0,1_{98} \text{ cm}^{-1}$$

und aus der (0,8)-Bande von

$$C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+ \text{ folgt } \gamma_8'' = -0,1_{87} \text{ cm}^{-1}.$$

Eine zusätzliche Bestätigung ergibt sich aus einer Störung, die sowohl in der (0,8)-Bande von  $C^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$  als auch in der (0,8)-Bande von  $B^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$  an der gleichen Stelle beobachtet wird.

## Störungen

In der (1,7)- und der (1,6)-Bande des  $C \rightarrow A$ -Übergangs finden sich zwei leichte Störungen, die bei  $R_1$  und  $P_3$  sowie  $R_4$  und  $P_6$ , d. h. im oberen Term auftreten. Soweit es sich bei dem gegebenen mittleren Auflösungsvermögen und der Meßgenauigkeit beurteilen läßt, ist nur die  $F_1$ -Komponente gestört. Sofern es sich nicht um eine zufällige Prädissoziation handelt (siehe z. B. HERZBERG<sup>11</sup>), müßte der störende Term dann ein  $II$ -Term sein. Ein Versuch, die gestörten Rotationsterme mit dem Verfahren von GERÖ<sup>14</sup> näher festzulegen, scheiterte an der Schwäche der Störung und den großen Abständen der Rotationsterme. Ein weiterer Versuch wurde gemacht, etwaige Frequenzstörungen mit Hilfe der aus den ungestörten Teilen berechneten Rotationskonstanten der gestörten Banden sowie der ungestörten Termfolgen des sechsten und siebten Schwingungsniveaus in  $A^2 \Sigma^+$  und der beobachteten Rotationslinien zu berechnen. Dabei ergab sich qualitativ und unabhängig aus beiden Rechnungen eine maximale Frequenzstörung in  $C^2 \Sigma^+$ ,  $v=1$  für  $K=2$  und  $K=5$ , aber nur eine unbefriedigende quantitative Übereinstimmung. Diese Diskrepanz röhrt wahrscheinlich von ungenauen Rotationskonstanten her.

Eine weitere Störung tritt in der (0,8)-Bande des  $C \rightarrow A$ - und des  $B \rightarrow A$ -Systems von OH auf, und zwar wird ein plötzlicher Intensitätsabfall aller Rotationslinien mit  $K \geq 6$  beobachtet. Abb. 4 gibt die Photometerkurve der (0,8)-Bande des  $B \rightarrow A$ -Systems wieder. Im  $P$ -Zweig ist die Erscheinung infolge von Überlagerungen schlechter zu erkennen. Daß der Effekt dennoch vorhanden sein muß, folgt aus dem völlig regelmäßigen Intensitätsverlauf der (0,7)- und (0,6)-Bande des gleichen Systems. Es ergibt sich daraus, daß es sich um eine Prädissoziation des achten Schwingungsniveaus in  $A^2 \Sigma^+$  handelt. Da dieses Niveau in der Nachbarschaft der Dissoziationsgrenze des  $A$ -Terms liegt<sup>8</sup> und der In-

<sup>14</sup> L. GERÖ, Z. Phys. 93, 669 [1935].

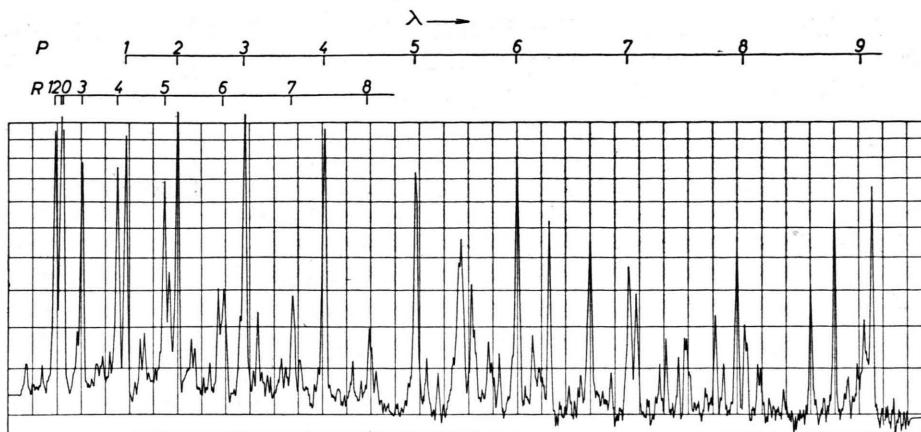


Abb. 4. Photometerkurve der (0,8)-Bande  
 $B^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$ ,  
 $\lambda = 5481 \text{ \AA}$ , Prädissoziation für  $K \geq 6$  im  $P$ - und  $R$ -Zweig.

tensitätsabfall in keiner anderen Bande sonst noch beobachtet wird, bleibt die Frage zunächst offen, ob die Prädissoziation durch Rotation (HERZBERGS Fall III) oder durch den Schnitt der Potentialkurve des  $A$ -Terms mit der eines anderen Elektronenzustandes (HERZBERGS Fall I) verursacht wird. Die von SCHÜLER und MICHEL<sup>1</sup> erwähnte (1,9)-Bande des sichtbaren Spektrums konnte auf den neuen Aufnahmen nicht mit Sicherheit reproduziert werden. Möglicherweise bildet eine Gruppe von nicht identifizierten Linien in der Umgebung von  $18025 \text{ cm}^{-1}$  die ersten Glieder des  $R$ -Zweiges der (1,9)-Bande.

Nimmt man an, daß die Prädissoziation durch Rotation verursacht wird, so ergibt sich mit den BARROWSchen Werten<sup>7,8</sup>

$$\text{für } \nu_{00}(A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi) = 32402 \text{ cm}^{-1},$$

$$G(0)(A^2 \Sigma^+) = 1566 \text{ cm}^{-1},$$

$$G(8)(A^2 \Sigma^+) = 19305,6 \text{ cm}^{-1}$$

zusammen mit

$$F_8(5)(A^2 \Sigma^+) = 245,6 \text{ cm}^{-1}$$

und dem Abstand des Termschwerpunktes  $O(^3P)$  von  $O(^1D)$  von  $15790 \text{ cm}^{-1}$  eine obere Grenze für die Dissoziationsenergie des OH-Grundzustandes von  $D_0 = 34597 \text{ cm}^{-1}$ . Vergleicht man diesen Wert mit dem von BARROW aus der Bandenkonvergenz des  $A$ - sowohl als auch des  $B$ -Terme berechneten von  $D_0 = 35450 \text{ cm}^{-1}$ , so erscheint es wahrscheinlich, daß die beobachtete Prädissoziation nicht durch Rotation, sondern durch den Schnitt der Potentialkurve des  $A$ -Terme mit der eines anderen Elektronenzustandes verursacht wird. Für diesen Zustand kommt der  $^4\Pi$ -Term in Frage, der gemeinsam mit dem  $^2\Pi$ -

Grundzustand aus der Kombination  $O(^3P) + H(^2S)$  entspringt. Eine Aufklärung ist aus dem Studium der Erscheinung in OD zu erwarten.

## Diskussion

### 1. Dissoziationsprodukte von $C^2 \Sigma^+$ und Potentialkurvenschema

In der Analyse wurde unter der Voraussetzung, daß man in Gl. (3) für die Schwingungsterme kubische und höhere Glieder vernachlässigt,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e$  und  $D_e$  abgeschätzt mit der Annahme, daß die beobachteten Schwingungsterme des  $C$ -Zustandes das nullte und erste Schwingungsniveau darstellen und  $D_0$  gegeben ist. Da der Abstand  $T_0$  der tiefsten Schwingungsniveaus des  $C$ - und  $A$ -Zustandes aus den Spektren entnommen werden kann, ist zur Berechnung von  $D_0$  des  $C$ -Terme die Kenntnis der Atomkombination nötig, in die er bei der Dissoziation zerfällt. Die gesuchten Dissoziationsprodukte müssen nach den WIGNER-WITMERSchen Regeln einen Term ergeben, der mit  $^2\Sigma^+$  kombinieren kann und dabei ein Spektrum ohne  $Q$ -Zweige ergibt, d. h. einen  $^2\Sigma^+$ -Term. Eine Inspektion der angeregten Triplet- und Quintett-Terme des neutralen Sauerstoffs zeigt, daß sie mit  $H(^2S_g)$  nur zur Bildung von  $\Sigma^-$ -Terme führen, die mit  $\Sigma^+$  nicht kombinieren können. Dagegen ergeben die Ionen  $O^-(^2P_u)$  und  $H^+(^1S_g)$  einen  $^2\Sigma^+$ -Term (neben  $^2\Pi$ ), dessen Dissoziationsgrenze  $12,13_4 \text{ eV} = 97901 \text{ cm}^{-1}$  über der des Grundzustandes liegt, wenn man für die Elektronenaffinität des Sauerstoffs den Wert von  $1,45 \text{ eV}$  einsetzt. Ein weiterer, höher liegender  $^2\Sigma^+$ -Term entsteht neben  $^2\Pi$  und  $^2\Delta$  aus  $O(^1D_g)$  und  $H(^2S_g)$ , dessen Dissoziationsgrenze  $12,15_2 \text{ eV}$  über der des

Grundzustandes liegt. Mit den Werten von  $97\,901\text{ cm}^{-1}$  für den Abstand der Dissoziationsgrenzen und  $T_0 = 89\,420\text{ cm}^{-1}$  für  $C^2\Sigma^+$  sowie  $D_0 = 35\,450\text{ cm}^{-1}$  für  $X^2\Pi$  ergibt sich die Dissoziationsenergie  $D_0$  des  $C^2\Sigma^+$ -Terms zu  $43\,931\text{ cm}^{-1}$  (5,44<sub>5</sub> eV). Dieser Wert wurde in der Abschätzung verwandt. Mit den resultierenden Werten für  $\omega_e$ ,  $r_e$  und  $D_e$ , den entsprechenden Zahlen für  $X^2\Pi^{11}$ ,  $A$  und  $B^2\Sigma^+{}^8$  sowie

$$T_0 = 32\,402\text{ cm}^{-1} (A^2\Sigma^+)^8,$$

$$T_0 = 68\,369\text{ cm}^{-1} (B^2\Sigma^+)^8$$

und  $T_0 = 89\,420\text{ cm}^{-1} (C^2\Sigma^+)$

wurde das MORSE-Potentialkurvenschema der Abb. 5 gezeichnet. Die eingetragenen Schwingungen stellen

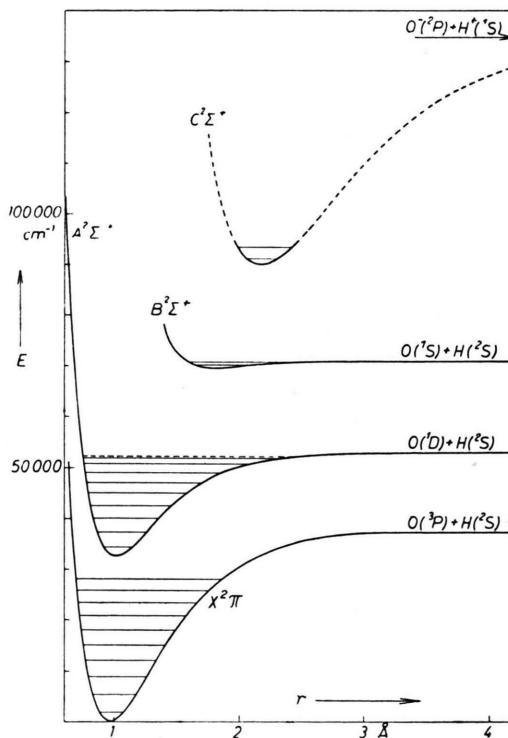


Abb. 5. Potentialkurvenschema für OH. Die eingezzeichneten Schwingungen sind experimentelle Werte und gelten für OH.

die experimentellen Werte für OH dar und stammen für  $X^2\Pi$  von CAWTHON und MCKINLEY JR.<sup>15</sup>, für  $A$ - und  $B^2\Sigma^+$  von BARROW<sup>8</sup>. Die punktierte Linie im  $A$ -Term repräsentiert das letzte, noch nicht prä-

dissozierte Rotationsniveau  $K = 5$  des achten Schwingungsterms. Aus der relativen Lage der Potentialkurven ist ersichtlich, daß der Übergang  $C \rightarrow A$  zu hoch angeregten Schwingungen des  $A$ -Terms erfolgen muß. Weiterhin entnimmt man, daß die (0,8)- und (0,7)-Banden am intensivsten sein müssen. Daran schließen sich in der Reihenfolge abnehmender Intensität (1,7) und (1,6) an. Dies wird auch tatsächlich experimentell beobachtet. Weitere Banden mit  $v' = 0$  und 1 sind kaum zu erwarten und auch nicht gefunden worden. Aus der Übereinstimmung dieser aus dem Potentialkurvenschema gezogenen Folgerungen mit den experimentellen Ergebnissen läßt sich umgekehrt schließen, daß die zu seiner Konstruktion führenden Annahmen richtig oder zumindest plausibel sind. Das heißt, daß a) die in  $C^2\Sigma^+$  beobachteten Schwingungsniveaus das nullte und erste darstellen, b) die oben gemachte Abschätzung für  $\omega_e$ ,  $r_e$ ,  $\omega_e$  und  $D_e$  zulässig ist, c) die Potentialkurve des  $C$ -Terms in der unmittelbaren Umgebung von  $r_e$  durch eine MORSE-Kurve angenähert werden kann und d) daß der  $C$ -Term wahrscheinlich ein reiner Ionenterm ist. Die letztere Annahme wird gestützt durch den großen Wert der beobachteten Schwingung ( $\Delta G_{1/2} = 2275\text{ cm}^{-1}$ ) bei einem Gleichgewichtsabstand von 2,17 Å, was auf eine große Kraftkonstante schließen läßt, wie sie für eine Ionenbindung zu erwarten ist.

## 2. Dublettaufspaltung

Nach den MULLIKENSchen Beziehungen für die Linienstärke  $S(J)$  der Rotationslinien eines  ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ -Übergangs

$$S^R(J) = \frac{(J''+1)^2 - \frac{1}{4}}{J''+1}, \quad S^Q(J) = \frac{2J''+1}{4J''(J''+1)},$$

$$S^P(J) = \frac{J''^2 - \frac{1}{4}}{J''}$$

sind die Komponenten mit  $J = K + \frac{1}{2}$  sowohl im  $P$ - als auch im  $R$ -Zweig stärker als die Komponenten mit  $J = K - \frac{1}{2}$ . Für kleine  $K$  ist das Intensitätsverhältnis merklich von 1 verschieden und nähert sich diesem Wert mit wachsendem  $K$ . Wie aus Abb. 1 (Photometerkurve  $\lambda = 2465\text{ Å}$ ) zu sehen ist, weicht das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten in seinem Gang mit  $K$  von obiger Forderung ab. Da nur Rotationslinien mit  $K \leq 10$  beobachtet werden, könnte man vermuten, daß diese Abweichung durch die Überlagerung der in ihrer Intensität rasch mit  $K$  abfallenden  ${}^RQ_{21}$ - und  ${}^PQ_{12}$ -Linien mit den  $R_2$ -

<sup>15</sup> T. M. CAWTHON u. I. D. MCKINLEY JR., J. Chem. Phys. **25**, 585 [1956].

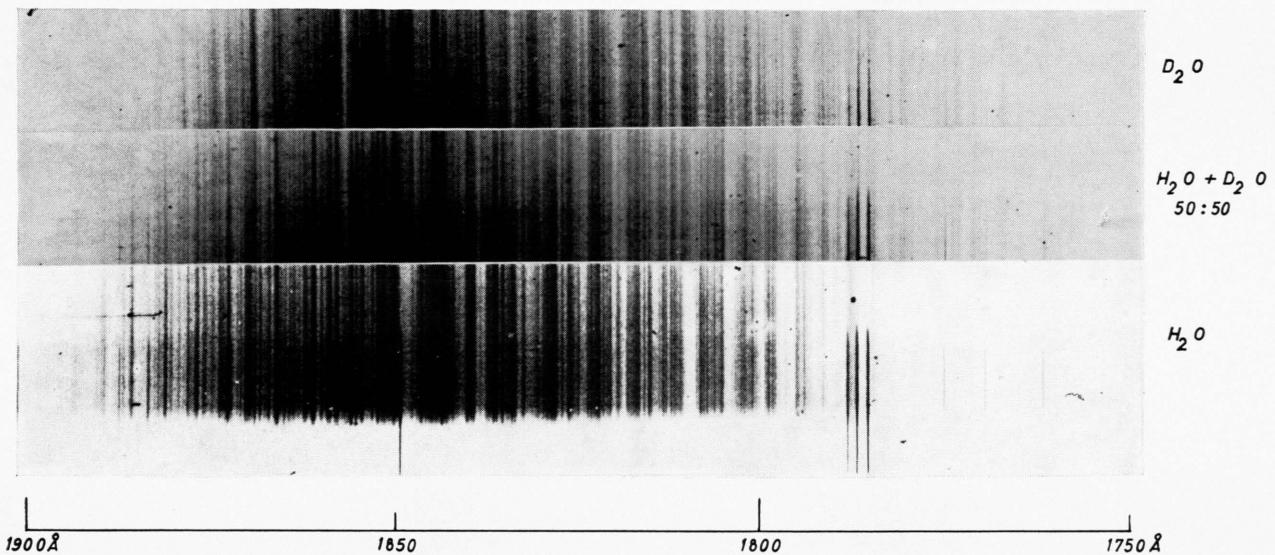


Abb. 7. Neues Emissionsspektrum im Vakuumultraviolet zwischen 1750 und 1900  $\text{\AA}$ .



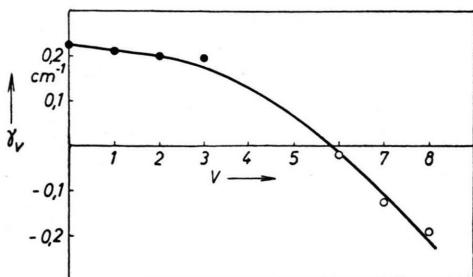


Abb. 6. Doubletaufspaltungskonstante  $\gamma$  als Funktion von  $v$  für  $A^2 \Sigma^+$ . Der Wert  $\gamma_6$  ist unsicher. ●: aus  $A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi$ ; ○: diese Arbeit.

bzw.  $P_1$ -Linien verursacht wird. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß im  $C$ -Term eine weitere Störung vorliegt, über deren Natur zur Zeit nichts Näheres gesagt werden kann.

In Abb. 6 sind die beobachteten Aufspaltungskonstanten  $\gamma_v$  für den  $A$ -Term (siehe Tab. 3) als Funktion von  $v$  aufgetragen. Die voll ausgezogenen Punkte stammen aus der Arbeit von DIEKE und CROSSWHITE<sup>16</sup> über dem  $A \rightarrow X$ -Übergang von OH. Bemerkenswert ist, daß  $\gamma$  mit wachsendem  $v$  das Vorzeichen wechselt.

Die Spinaufspaltung wird zum Teil durch die von der Kernrotation erzeugte Magnetfeldkomponente in Richtung von  $K$  verursacht. Der andere Teil stammt nach VAN VLECK<sup>17</sup> von einer Magnetfeldkomponente in Richtung von  $K$ , welche durch die ungleichmäßige Präzession des Elektronenbahndrehimpulses senkrecht zur Kernverbindungsleitung erzeugt wird. Der von dieser Komponente herrührende Anteil der Aufspaltung hängt nach Größe und Vorzeichen umgekehrt proportional vom Abstand des  $\Sigma$ -Terms von den nächsten  $\Pi$ -Termen ab. Der im  $A^2 \Sigma^+$ -Term beobachtete Vorzeichenwechsel von  $\gamma$  muß demnach durch den bekannten  $X^2 \Pi$ -Term in Konkurrenz mit einem über  $A^2 \Sigma^+$  liegenden weiteren  $\Pi$ -Term verursacht werden. Eventuell ist dies der  $^4\Pi$ , welcher die Prädissoziation des achten Schwingungsniveaus in  $A^2 \Sigma^+$  bewirkt.

### 3. Versuche mit $D_2O$

Im Gegensatz zum  $B \rightarrow A$ -Übergang wird der  $C \rightarrow A$ -Übergang in einer  $D_2O$ -Entladung nicht beobachtet. Da die Besetzung der  $B$ - und  $C$ -Terme nicht vom Grundzustand her erfolgen kann, muß sie über

angeregte Zustände des Wassers oder des Wasserions vor sich gehen. Wegen der verschiedenen Nullpunktsenergie von  $D_2O$  und  $H_2O$  ist es sehr wohl möglich, daß in  $D_2O$  vom Grundzustand aus durch Elektronenstoß Punkte der Potentialflächen erreicht werden, von denen aus eine Besetzung des  $C^2 \Sigma$ -Terms nicht erfolgen kann.

Da das ultraviolette Spektrum in einer  $D_2O$ -Entladung nicht emittiert wird, trifft die von BARROW<sup>8</sup> versuchsweise geäußerte Vermutung nicht zu, daß  $B^2 \Sigma^+$  der gemeinsame obere Zustand der sichtbaren und ultravioletten Banden sei. Das sichtbare Spektrum wird in einer  $D_2O$ -Entladung mit großer Intensität emittiert.

### Vakuum-UV-Spektrum

Wie bereits erwähnt, war die Suche nach weiteren Banden des  $C \rightarrow A$ -Systems mit Hilfe eines Vakuumspektrographen erfolglos. Dafür trat zwischen 1750 und 1900 Å sowohl in der Hohlkathoden- als auch in der Hochfrequenzentladung ein bisher unbekanntes, sehr linienreiches Spektrum auf, dessen Rotationsstruktur noch zu erkennen ist. Vermutlich erstreckt es sich noch weiter nach kürzeren Wellenlängen. Die beginnende Wasserdampfabsorption verhindert aber die Beobachtung. Es kann jedoch mit Sicherheit behauptet werden, daß es über ca. 1620 Å nicht hinausreicht, da unter den beobachteten LYMAN-Banden des  $H_2$  keine zusätzlichen Linien gefunden wurden. Das neue Spektrum ist ungefähr 10-mal intensiver als der damit gleichzeitig beobachtete  $C \rightarrow A$ -Übergang des OH. In Abb. 7\* ist das Spektrum wiedergegeben, wie es in reinem  $H_2O$ -Dampf, reinem  $D_2O$ -Dampf und einer 50:50-Mischung von  $H_2O$  und  $D_2O$  erscheint. Ein sorgfältiger Vergleich der Platten ergab, daß in der 50:50-Mischung kein neues drittes Spektrum auftritt, sondern nur die in reinem  $H_2O$  und  $D_2O$  emittierten Linien vorhanden sind. Die Isotopieverschiebung ist so groß, daß eine Zuordnung der Schwingungen, soweit man die beobachteten Liniengruppen als solche überhaupt ansprechen darf, nicht möglich ist. Es wurde deshalb eine Aufnahme mit  $D_2O$  gemacht, das neben  $O^{16}$  ungefähr 10%  $O^{18}$  enthielt. Sie ergab jedoch nur das in reinem  $D_2O^{16}$  beobachtete Spektrum. Als Träger ist auf Grund der komplizierten engen Struktur ein nichtlineares Molekül wahrscheinlich. Es ver-

<sup>16</sup> G. H. DIEKE u. H. M. CROSSWHITE, Bumblebee Series Report No. 87, 1948, The Johns Hopkins University.

<sup>17</sup> J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. 33, 467 [1927].

\* Abb. 7 auf Tafel S. 894 a.

bleiben somit die Möglichkeiten  $H_2O$ ,  $H_2O^+$ ,  $O_2H$  oder  $O_2H^+$ . Da in der 50:50-Mischung kein drittes neues Spektrum auftritt, wie es für die HDO-Konfiguration zu erwarten wäre, ist anzunehmen, daß in dem Träger nur ein H-Atom vorhanden ist. Da weiter in der Aufnahme mit  $D_2O^{18}$  (10%  $O^{18}$ ) ebenfalls keine neuen Spektren gefunden wurden, ist wahrscheinlich, daß im Träger nicht mehr als zwei O-Atome enthalten sind. Eine versuchsweise Zuordnung des neuen Spektrums zu  $O_2H$  oder  $O_2H^+$  erscheint somit plausibel. Das in der  $H_2O$ -Entladung beobachtete Spektrum wurde ausgemessen, aber kein Versuch einer Analyse gemacht.

Mein Dank gilt vor allem meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor SCHÜLER, für sein stets förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge. Die Untersuchung im SCHUMANN-Gebiet wurde während eines Aufenthalts an der Physikalischen Anstalt der Universität Basel im Laboratorium von Herrn Professor E. MIESCHER durchgeführt, dem ich für seine liebenswürdige Gastfreundschaft, sein dauerndes Interesse und viele Diskussionen zu großem Dank verpflichtet bin. Mein Dank gilt weiter dem Direktor der Physikalisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel, Herrn Professor KUHN, der eine größere Menge  $D_2O^{18}$  sowie  $D_2O^{18}$  großzügig zur Verfügung gestellt hat.

Die Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

## Dichteste Atompakung und Schichtpaket-Bildung in einatomigen Metallschmelzen

Von H. RICHTER, G. BREITLING und F. HERRE

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart  
(Z. Naturforschg. 12 a, 896—925 [1957]; eingegangen am 14. Juni 1957)

Eingehende Betrachtungen der Intensitätskurven einatomiger Metallschmelzen zeigen, daß die Lagen der Maxima im wesentlichen durch den kürzesten Atomabstand  $r_1$  und damit durch eine einzige Interferenzfunktion  $\sin x_1/x_1$  festgelegt werden. Bei Kenntnis von  $r_1$  bzw. des Atomradius  $a_K^*$  läßt sich daher die Lage des ersten Maximums nach der Gleichung  $\sin \vartheta_1/\lambda = 0,6147 \cdot 1/r_1 = 0,307 \cdot 1/a_K^*$  berechnen. Trägt man die aus dem Experiment erhaltenen  $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte über dem Atomradius  $a_K^*$  für Zwölfer-Koordination als Abszisse auf, so sieht man, daß sämtliche  $\sin \vartheta_1/\lambda$ -Werte der bisher untersuchten Metallschmelzen praktisch auf die  $\sin \vartheta_1/\lambda \cdot a_{12}^*$ -Kurve (gleichseitige Hyperbel) fallen, d. h. in den Metallschmelzen liegt eine Zwölfer-Koordination, also eine dichteste Packung der Atome nach Art des statistischen Kugelmodells vor.

Weiter zeigt die Diskussion der Streukurven geschmolzener Metalle, daß die dichteste Atompakung besonders in der Nähe des Schmelzpunktes sehr häufig von einer Paket-Struktur, z. Tl. mit Flächengitter-Charakter, überlagert ist. Mit steigender Temperatur verliert sich diese Schichtpaket-Bildung.

### I. Diskussion der Atomverteilungskurve von geschmolzenem Au und Na

Die Deutung der Atomverteilungskurven einatomiger geschmolzener Metalle in Verbindung mit den zugehörigen Streukurven gestattet nach RICHTER, BREITLING und HERRE<sup>1</sup> einige grundlegende Aussagen über die Atomanordnung in einfachen Metallschmelzen zu machen. Es seien zunächst die kürzesten Atomabstände  $r$  und die zugehörigen Atomzahlen  $N$  im Au- und Na-Gitter (Zwölfer- und Achter-Koordination) betrachtet.

#### Au-Gitter

$$\text{I. Koord. } r_1 = \frac{a_K}{2} \sqrt{2} = 2,88 \text{ \AA} \quad (N_1 = 12),$$

$$\text{II. Koord. } r_2 = r_1 \sqrt{2} = a_K = 4,07 \text{ \AA} \quad (N_2 = 6).$$

#### Na-Gitter

$$\text{I. Koord. } r_1 = \frac{a_K}{2} \sqrt{3} = 3,72 \text{ \AA} \quad (N_1 = 8),$$

$$\text{II. Koord. } r_2 = \frac{2}{3} r_1 \sqrt{3} = a_K = 4,30 \text{ \AA} \quad (N_2 = 6).$$

Läge in der Schmelze von Au bzw. Na eine Atomanordnung wie im zugehörigen Gitter vor, so müßte man die beiden Koordinationen I und II vielleicht schon mit CuK $\alpha$ -Strahlung auflösen können, oder aber die Lage des ersten Maximums in den Atom-

<sup>1</sup> H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Naturw. 44, 109 [1957].