

Ein Beitrag zur Analyse des PO- β -Spektrums

H. MEINEL und L. KRAUSS

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abt. Spektroskopie
Stuttgart-Vaihingen

(Z. Naturforsch. 21 a, 1520—1522 [1966]; eingegangen am 25. Mai 1966)

In einer Arbeit von CORDES und WARKEHR¹ wird das β -System des PO-Moleküls einem violettblau abschattierten ($B_2^2\Sigma-X^2\Pi$)- und einem rot abschattierten ($B_1^2\Pi-X^2\Pi$)-System zugeordnet und damit die Rotationsanalyse der 0,0-, 1,1- und 0,1-Bande von SINGH², der eine Schwingungsanalyse von DRESSLER³ zugrunde liegt, angezweifelt.

Die Klassifizierung des β -Spektrums in 2 Systeme nach¹ scheint uns aber nicht notwendig zu sein. Die Rotationsanalyse der 7,6-Bande aus dem (rot abschattierten) $^2\Pi - ^2\Pi$ -System konnte zwar nicht überprüft werden, da die Sequenz $\Delta v = +1$ bei uns infolge der geänderten Anregungsbedingungen (Hohlkathodenentladung) nicht erscheint. Aber bei diesem $^2\Pi_a - ^2\Pi_a$ -Übergang wäre das Auftreten eines zweiten Bandenkopfes (R_2 -Zweig) in den 4,4 ... 8,8- ($^2\Sigma - ^2\Pi_{3/2}$)-Banden, die wir beobachten konnten, nicht zu erklären: Ein $^2\Pi_a - ^2\Pi_a$ -System spaltet in 2 Untersysteme auf ($^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2}$), deren Bandenstruktur jeweils einem $^1\Pi - ^1\Pi$ -Übergang (mit nur einem Bandenkopf) ähnlich ist.

Die Beobachtung einer angeblichen Störung als Anhaltspunkt für diese Klassifizierung kann uns nicht recht überzeugen. In diesem Gebiet findet gerade der Abschattierungswechsel für die Sequenz $\Delta v = 0$ statt (Abb. 1), wo zwangsläufig die größten Abweichungen von Kantenformeln zu erwarten sind. Außerdem ist der Begriff der Verbreiterung von Rotationslinien als Indiz für eine Störung fragwürdig, solange man deren Dublettstruktur (Spin-Dublett-Aufspaltung, mit K wachsend) nicht auflösen kann.

Einige der in¹ aufgeführten Banden wurden von uns nicht beobachtet — die Deutung der Bandekanten des rot abschattierten Systems der Niveaus $v' = 0$ bis 3 (ausgenommen die 3,3-Subbande bei $30\ 328,4\text{ cm}^{-1}$) sowie $v' = 4$ bis 6 im violettblau abschattierten System erscheint uns zweifelhaft. Bei dem als 1,1-Bande ($30\ 870,8\text{ cm}^{-1}$) klassifizierten Übergang im rot abschattierten System dürfte es sich um die 8,7-Bande handeln; die 4,5-Bande ($29\ 190,4\text{ cm}^{-1}$) im violettblau abschattierten System ist die $2,3 - ^2\Sigma - ^2\Pi_{3/2}$ -Subbande.

Wir konnten im PO- β -Spektrum etwa 30 neue Banden analysieren, darunter Übergänge der Sequenz $\Delta v = -3$. Die Dublettaufspaltung der Bandenkopfe in den verschiedenen Sequenzen ist in Abb. 1 dargestellt.

Man ersieht daraus, daß sich die Dublett-Aufspaltung in erster Näherung durch eine monotone Kurve darstellen läßt, bei der nur Werte in den beiden Flanken experimentell beobachtbar sind (der linke Ast bedeutet

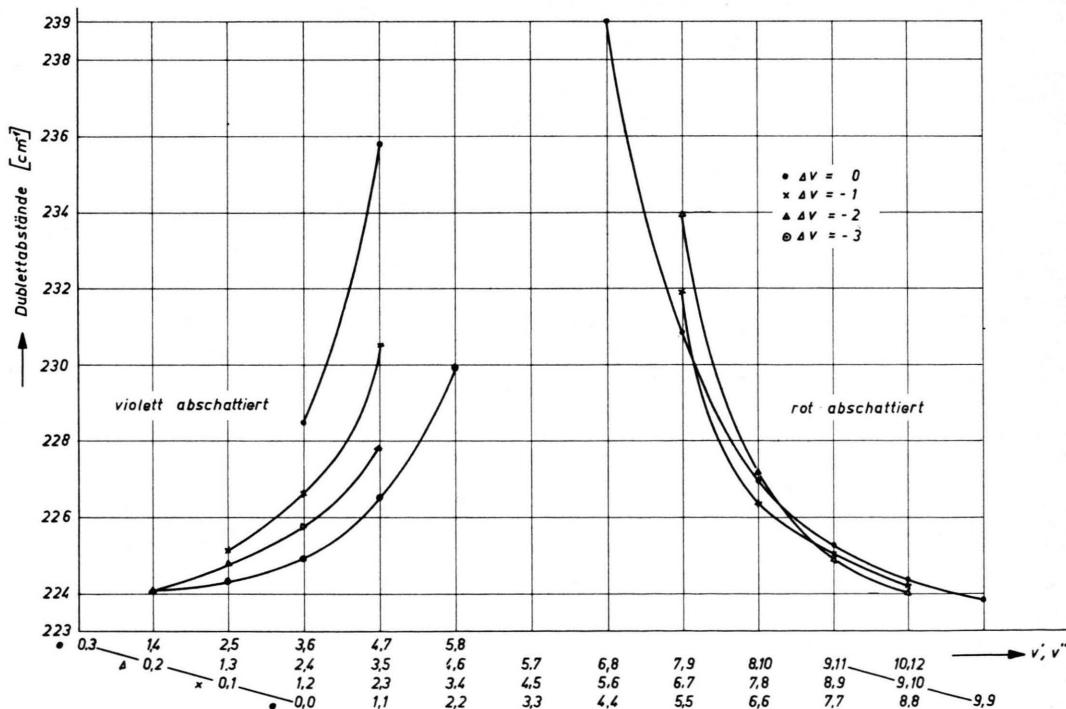


Abb. 1. Dublettabstände der Bandenkopfe für verschiedene Sequenzen.

¹ H. CORDES u. E. WARKEHR, Z. Phys. Chem. Frankfurt **46**, 26 [1965].

² N. L. SINGH, Can. J. Phys. **37**, 136 [1959].
³ K. DRESSLER, Helv. Phys. Acta **28**, 563 [1955].



Violett-, der rechte Rot-Abschattierung); die einzelnen Äste sind lediglich um mehr als eine Schwingungsquantenzahl gegeneinander verschoben (aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgte nur eine Verschiebung um eine v -Einheit). Die Lücke zwischen diesen Ästen kommt dadurch zustande, daß die Differenz der B -Werte von Grund- und angeregtem Zustand sehr klein wird, so daß die Bandenköpfe ins Unendliche wandern: Abschattungswchsel. Es erscheinen uns daher einige von GUENEBAUT et al.^{4,5} angegebene Banden sehr zweifelhaft, deren Dublettabstände vor allem in diesem Zwischengebiet Werte annehmen, die zumeist wesentlich kleiner als 224 cm^{-1} sind und keinerlei Gesetzmäßigkeit erkennen lassen.

Um aus den gemessenen Dublettabständen die B -Werte zu bestimmen, wurden die Gleichungen der für einen ($^2\Sigma - ^2\Pi_a$)-Übergang charakteristischen Zweige aufgestellt^(3, 6, S. 258). Dabei wurde der Einfluß der Rotationskonstanten D zunächst vernachlässigt. Der Abstand vom Bandenursprung wurde bestimmt und so zu Dublets kombiniert, daß nur noch die Nulliniendifferenzen in die Rechnung eingingen. (Die Auswertung der theoretischen Formel von HILL und VAN VLECK in⁶, S. 232 für Dublettzustände ergibt für $J=0$ als Aufspaltung $A - 2B_v$, wo A = Kopplungskonstante). So lautet die Gleichung z. B. für die violett abschattierten Dublets

$$x^2 - x \left[\frac{(2B_{\text{eff}}^{(1)} + a) a}{4\delta} + a \right] - \frac{a}{4\delta} B_{\text{eff}}^{(1)2} = 0 \quad (1)$$

wobei $x = B' - B_{\text{eff}}^{(1)}$,

$\delta = A_{\text{exp}} - (A - 2B_v)$ (A_{exp} aus Abb. 1),

$a = B_{\text{eff}}^{(2)} - B_{\text{eff}}^{(1)}$

mit $B_{\text{eff}} = B''(1 \pm B''/A)$ (2)

nach MULLIKEN in⁶, S. 233.

Man ersieht daraus, daß für dieses Verfahren die (ungefähre) Kenntnis des Wertes B'' des Grundzustandes von Vorteil ist; bei Beobachtung mehrerer Sequenzen gestattet diese Methode jedoch die Bestimmung beider Werte durch iterative Näherung⁷. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Abb. 2 aufgetragen und in Tab. 1 zusammengestellt.

Durch die Beobachtung des zusätzlichen Bandenkopfes (P_1 -Zweig) in der $0,1\cdot(^2\Sigma - ^2\Pi_{1/2})$ -Bande konnte aus dem Unterschied des experimentell gefundenen Abstandes der beiden Bandenköpfe ($P_1 - Q_1$ -Zweig) und des nach der entsprechenden quadratischen Gleichung ermittelten Abstandes der Wert D' bestimmt werden (Tab. 1). Mit deren Kenntnis konnten die entsprechenden B' -Werte, wie sie aus den Bandenköpfen der

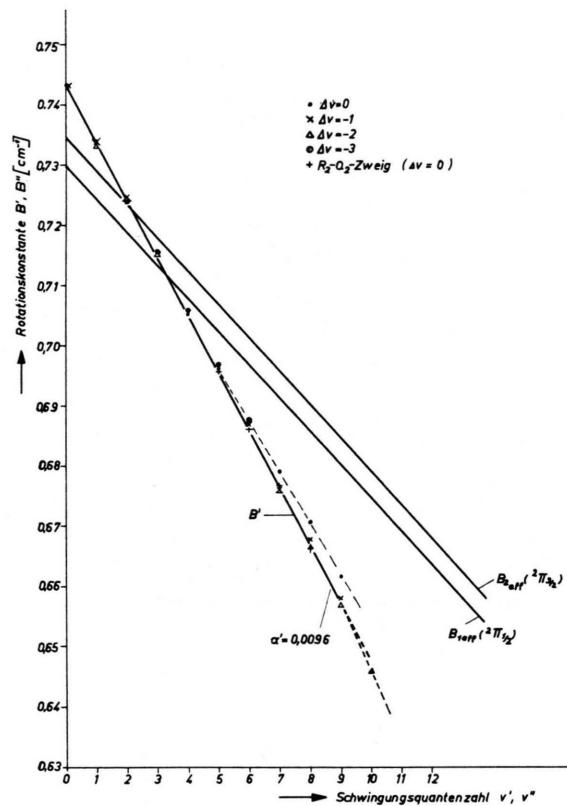


Abb. 2. Berechneter Verlauf der Rotationskonstanten (B $^2\Sigma - X$ $^2\Pi$ -System) nach Gl. (1) für verschiedene Sequenzen.

($^2\Sigma - ^2\Pi_{3/2}$)-5,5 ... 8,8-Banden gefunden wurden, korrigiert werden („+“-Punkte in Abb. 2; ebenso wurde der Wert für die 4,4-Bande korrigiert).

Es zeigte sich, daß die Abweichungen der Meßpunkte in der Sequenz $\Delta v=0$ im wesentlichen vom ($^2\Sigma - ^2\Pi_{1/2}$)-Übergang herrühren müssen, d. h. daß die MULLIKENSche Formel

$$B_{\text{eff}} = B''(1 \pm B''/A)$$

zumindest in der Sequenz $\Delta v=0$ und für höhere Schwingungsquantenzahlen durch einen Term, der zu unsymmetrischer Aufspaltung führt, modifiziert werden muß⁷. Diese Abweichung könnte als Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenbewegung (Relaxationseffekte) gedeutet werden und zeigt die Grenze, in der die BORN-OPPENHEIMERSche Näherung zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung erfüllt ist.

Im Niveau $v'=10$ konnte eine Störung durch den A $^2\Sigma$ -Zustand nachgewiesen werden⁷ — Abb. 2.

⁴ H. GUENEBAUT, B. PASCAT, C. COUET u. L. MARSIGNY, C. R. Acad. Sci. Paris **257**, 135 [1963].

⁵ H. GUENEBAUT, C. COUET u. D. MOULON, C. R. Acad. Sci. Paris **258**, 3457, 6370 [1964].

⁶ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, van Nostrand Co. New York 1950.

⁷ H. MEINEL u. L. KRAUSS, Z. Naturforschg. **21a** [1966], im Druck.

Zustand	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_0 in cm^{-1}	α	B_e	r_e in \AA	D_0 in cm^{-1}
$B^2\Sigma$	1165,1	13,70	-0,033	0,7432	0,0096	0,7480	1,461	$1,8 \cdot 10^{-6}$
$X^2\Pi$	1233,12	6,56	-	0,7321	0,0055	0,7349	1,474	$1,7 \cdot 10^{-6}$

Tab. 1.

Schließlich ergab die Extrapolation der Schwingungsniveaustände bis zur Dissoziationsgrenze bei Berücksichtigung bis zu kubischen Termen (Tab. 1) den neuen Wert der Dissoziationsenergie $D_0^0(\text{PO}) = 5,15 \text{ eV}$.

Herrn Doz. Dr. H. KREML, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München, danken wir recht

herzlich für tatkräftige Unterstützung. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung der Mittel zur Anschaffung der Hohlkathodenanlage bestens gedankt.

⁸ H. GUENEBAUT, C. COUET u. B. COUART, C. R. Acad. Sci. Paris **261**, 2324 [1965].

Mechanische Härtung von Steinsalz mit γ -Strahlen

WALTER GORSKI und SIEGFRIED HELLER

Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, Göttingen

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1522 [1966]; eingegangen am 3. August 1966)

Der Versuch, die mit RÖNTGEN-Strahlen erzielbare mechanische Härtung von Steinsalz auch mit den γ -Strahlen eines Co^{60} -Präparates mit 1,4 Curie zu erzeugen, war seinerseits fehlgeschlagen¹. Auf Grund einer Abschätzung der absorbierten Photonenanzahl wurde von uns vermutet, daß durch Verwendung eines wesentlich stärkeren Präparats eine mit der Härtung durch RÖNTGEN-Strahlen vergleichbare mechanische Härtung auch durch γ -Strahlen erzielt werden könnte.

Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. G. O. SCHENCK² konnten nun einige Versuche mit einem 5000 Curie-Präparat durchgeführt werden.

Unter der Annahme, daß jedes absorbierte Photon unabhängig von seinem Energieinhalt einen Beitrag zur Härtung leisten kann und daß ferner für die mit 5 p Last gemessenen Härtekennwerte³ eine Steinsalzschicht von 5 μ maßgebend ist, wurde für eine RÖNTGEN-Strahlung von 50 kV, 20 mA und 4,0 cm Fokusabstand die in 2 Stunden absorbierte Photonenanzahl zu $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Diese Trefferzahl lieferte im Versuch eine Härtung von 11,3 HV (VICKERS-Härteneinheiten).

Für das vorliegende Co^{60} -Präparat wurden aus der Aktivität unter Berücksichtigung der Präparatgestalt für den Bestrahlungsort $5,55 \cdot 10^{11}$ Quanten $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ errechnet. Um nun $4 \cdot 10^{17}$ Absorptionen cm^{-3} zu erreichen, ergab sich eine Bestrahlungszeit von 816 h.

Bei einer derart langen Bestrahlungszeit fällt die durch rückläufige Prozesse bewirkte Dosisleistungsabhängigkeit des Härtungsvorganges, eine dem SCHWARZSCHILD-Effekt analoge Erscheinung, stärker ins Gewicht.

¹ Dissertation W. GORSKI, Hamburg 1959 und Naturwiss. **47**, 537 [1960].

² Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr.

Bei gleicher Trefferzahl wird man daher nicht die genannte Härtung von 11,3 HV, sondern eine geringere zu erwarten haben.

Die Versuche ergaben nun die Werte der folgenden Tabelle.

Proben-Nr. M 287-	Bestrahlungszeit in h	Anfangshärtekennwert in HV	Endhärtekennwert in HV	Anstieg in HV mit γ	Rö
N 157.1	816	$20,1 \pm 0,5$	$26,6 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,6$	11,3
N 157.2	81,6	$20,5 \pm 0,4$	$23,7 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,6$	4,1
N 157.3	8,16	$20,5 \pm 0,3$	$21,8 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,5$	1,1

Die Übereinstimmung bei den kleinen Bestrahlungszeiten ist recht gut, bei der langen jedoch wurde ein merklich kleinerer Wert gefunden. (Der „SCHWARZSCHILD-Exponent“ errechnet sich hieraus zu $p=0,89$).

Die Proben waren nach der Bestrahlung tiefschwarz gefärbt. Die absorbierte Energie betrug $1,14 \cdot 10^{11} \text{ erg/g}$ für die Co^{60} -Strahlung gegen $0,0576 \cdot 10^{11} \text{ erg/g}$ für die RÖNTGEN-Strahlung. (Vgl. die trotzdem höhere Härtung im RÖNTGEN-Bestrahlungsversuch!).

Der auf der Grundlage der Trefferwirkung abgeschätzte Versuchsverlauf konnte somit durch das Experiment zufriedenstellend bestätigt werden, solange der „SCHWARZSCHILD-Effekt“ noch vernachlässigbar ist. Damit ist die Annahme einer reinen Trefferwirkung für die mechanische Härtung von Steinsalz auch für energiereiche ionisierende Strahlung bestätigt. Durch Anwendung einer noch stärkeren Co^{60} -Quelle ließe sich der „SCHWARZSCHILD-Effekt“ weiter vermindern.

Wir danken Herrn Dipl.-Phys. H. KRÖNERT² für die Ausführung der Bestrahlungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln.

³ Härtemessungen mit „Durimet“ (Firma Leitz): 25 Werte, 5 p, 4 mm/min Eindringgeschwindigkeit der VICKERS-Pyramide, 15 s Einwirkungsdauer; Steinsalzfläche (100), Diagonalenrichtung [010].