

# Die Bestimmung von Molekülkonstanten aus nicht aufgelösten Bandenspektren am Beispiel des PO- $\beta$ -Systems

H. MEINEL und L. KRAUSS

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abt. Spektroskopie, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 21 a, 1878—1883 [1966]; eingegangen am 14. Juli 1966)

For  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_a$  transitions (e. g. PO  $\beta$ -system), a method is described for calculation of rotational constants  $B(v)$  from the doublet splitting of the bandheads. In that way the classification of both the violet and the red shaded PO  $\beta$ -bands (some 30 bands are new analysed) into one system can be shown, which seemed to be doubtful recently. From the discrepancies between the observed and the calculated additional heads in some subbands the rotational constant  $D$  has been evaluated, which plays an important part particularly for higher values of  $J$  as correction term in our calculation. Small systematic deviations in the graph of the rotational constant  $B(v)$  for some sequences  $\Delta v = v' - v''$  are interpreted as an indication for the interaction between electronic and nuclear motion; the effect corresponds to a deformation in the flanks of the potential curve in the order of 0.001 Å for higher vibrational quantum numbers ( $v > 5$ ). The potential curves for the PO  $\beta$ - and  $\gamma$ -system have been computed, and from their relative position the observed perturbation of the level  $v' = 10$  ( $\beta$ -system) and the range of perturbation starting at  $v' = 0$  ( $\gamma$ -system) is explained. By calculation of the band origins a cubic equation for the vibrational levels of the  $B^2\Sigma$ -state is deduced. The extrapolation of the differences between two successive vibrational levels yields a new value of dissociation energy  $D_0^0(\text{PO}) = 5.15$  eV.

Bei schwereren Molekülen werden für eine Rotationsanalyse von Banden die Anforderungen an den Spektrographen bezüglich Auflösung und Dispersion immer größer, um die Rotationslinien trennen zu können, zumal bei höheren Schwingungsquantenzahlen i. a. noch mehrere Banden überlagert sind. Für eine konventionelle Rotationsanalyse ist dann sehr bald eine apparativ bedingte Grenze erreicht.

Ein Maß für den Abstand von Rotationslinien innerhalb einer Bande ist die Rotationskonstante  $B$ ; gleichzeitig stellt sie eine fundamentale Molekülkonstante dar, die die Zuordnung von Banden zu einem Molekülsystem zu entscheiden gestattet und die durch ihren Zusammenhang mit dem mittleren Gleichgewichtsabstand  $r$  gemäß ihrer Definition

$$\bar{B}^v = (\hbar/4 \pi \mu c) (\bar{1}/r^2)^v$$

grundlegende Aussagen zuläßt über die Lage von Potentialkurven und eventuelle gegenseitige Störungen.

Am Beispiel des  $\beta$ -Spektrums des PO-Moleküls soll gezeigt werden, wie sich die Rotationskonstanten  $B(v)$  bestimmen und sich daraus andere wichtige Molekülkonstanten ableiten lassen, ohne daß die Rotationsfeinstruktur aufgelöst sein muß. Gleichzeitig soll der

Nachweis erbracht werden, daß dieses Spektrum, in dem rot und violett abgeschattete Banden auftreten, einem  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ -System zuzuordnen ist, nachdem die Deutung des Spektrums als ein System nach DRESSLER<sup>1</sup> sowie die Analyse einiger violett abgeschatteter Banden (0,0; 0,1; 1,1) nach SINGH<sup>2</sup> in jüngster Zeit angezweifelt wurde<sup>3</sup>. Wir haben uns bereits früher mit der Analyse nach<sup>3</sup> beschäftigt<sup>4</sup>.

## Experimentelles

Als Anregungsquelle der Banden diente eine Hohlkathodenanlage<sup>5</sup>; die Eisenkathode wurde mit einem Gemisch aus rotem Phosphor und Kupferpulver beschickt, wodurch eine ruhige Entladung bei Stromstärken bis zu 250 mA erreicht werden konnte. Als Trägergas (Gasdruck 2–3 mm Hg) verwendeten wir „nasses“ Argon bzw. Helium (Partialdruck von Wasserdampf  $\approx 1$  Torr); der Sauerstoff stammt aus den Dissoziationsprodukten des Wasserdampfes.

Die Spektren wurden aufgenommen mit einem 1,5 m-EBERT-Spektrographen (Lineardispersion 5,5 Å/mm in I. Ordnung) bzw. mit einem JARRELL-ASH 5 m-EBERT-Spektrographen (Dispersion 1,55 Å/mm in I. Ordnung, praktisches Auflösungsvermögen  $\approx 250\,000$  in II. Ordnung). Einen Ausschnitt aus dem Spektrum zeigt Tafel 1 auf S. 1880 a; die beobachteten Bandenköpfe wur-

<sup>1</sup> K. DRESSLER, Helv. Phys. Acta **28**, 563 [1955].

<sup>2</sup> N. L. SINGH, Can. J. Phys. **37**, 136 [1959].

<sup>3</sup> H. CORDES u. E. WARKEHR, Z. Phys. Chem. Frankfurt **46**, 26 [1965].

<sup>4</sup> H. MEINEL u. L. KRAUSS, Z. Naturforsch. **21 a**, 1520 [1966].

<sup>5</sup> J. MAIERHOFER, A. REIS u. W. SETZ, Z. Instrumentenk. **74**, 165 [1966]. — H. KREML, H. MEINEL u. J. MAIERHOFER, Z. Angew. Phys., demnächst.



$v'$ \ $v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	3246,21 3270,47	3379,78 3405,69 +3386,37*	3523,34 3551,39										
1		3255,28 3280,47*	3387,92 3414,14	3530,46 3558,71	3683,93* 3714,61*								
2			3266,64* —	3397,81 3424,64	3539,41 3567,93*	3691,83* 3722,68*							
3				— 3296,31	3409,80 —	3550,35* 3579,31*	3701,80* 3732,89*						
4					3285,79* 3311,81 +3300,8 *	— 3442,41*	3563,47 —	3713,97* 3745,49*					
5						3302,86 3328,24 +3319,7*	3431,45* 3460,05	— —	3728,54* 3760,78*				
6							3320,96 3346,18 +3339,37*	3450,70* 3478,54	— —				
7								3340,58 3365,92 +3360,58*	3471,09 3498,57	3609,41* 3640,16*			
8									3362,05 3387,61 +3383,28*	3492,81* 3520,50*	3632,09* 3662,31*		
9										3385,50 3411,35*	3516,64* 3544,59*	3656,44* 3686,77*	
10													3682,93* 3713,57*

Tab. 1. DESLANDRES-Tafel des PO- $\beta$ -Systems. + P<sub>1</sub> bzw. R<sub>2</sub>-Zweig, \* neu analysierte Banden.

den in Tab. 1 zusammengestellt. Die mit \* gekennzeichneten Banden sind neu analysiert, die übrigen Banden hat bereits DRESSLER<sup>1</sup> angegeben, wobei die Genauigkeit der Wellenlängenangabe auf  $\pm 0,01 \text{ \AA}$  bestätigt werden konnte. Die Beobachtung von zusätzlichen zweiten Bandkanten in einzelnen Banden ( $P_1$ -Zweig in der 0, 1-Bande bzw.  $R_2$ -Zweig in den 4, 4...8, 8-Banden, in Tab. 1 mit + gekennzeichnet) ist als ein wesentliches Argument für die Klassifizierung in ein  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_a$ -System anzusehen<sup>4</sup>; außerdem ist damit auch eine Abschätzung der Rotationskonstanten  $D$  möglich (siehe Abschn. 2).

### 1. Bestimmung der Rotationskonstanten $B(v)$

Die Gesetzmäßigkeit der Dublettabstände der Bandenköpfe  $\Delta_{\text{exp}}$  in den verschiedenen Sequenzen  $\Delta\nu$ , wie sie für einen  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_a$ -Übergang erwartet werden darf auf Grund der Aufspaltung in 2 Unter-systeme, wurde bereits in unserer früheren Notiz<sup>4</sup> (Abb. 1) gezeigt. Ein derartiger monotoner Verlauf von  $\Delta_{\text{exp}}$  läßt sich aus folgender Rechnung ableiten:

Die Termwerte lauten für einen  ${}^2\Sigma$ -Zustand (HERZBERG<sup>6</sup>, S. 258)

$$F_1'(J) = B'K(K+1) = B'(J-1/2)(J+1/2),$$

$$F_2'(J) = B'K(K+1) = B'(J+1/2)(J+3/2)$$

bzw. für einen  ${}^2\Pi$ -Zustand

$$F_1''(J) = B_1'' \text{eff} J(J+1),$$

$$F_2''(J) = B_2'' \text{eff} J(J+1)$$

wobei nach MULLIKEN

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

$$(A = \text{Kopplungskonstante}). \quad (1)$$

Durch Kombination der für die im Termschema gefundenen erlaubten Übergänge ergeben sich die Gleichungen der betreffenden Zweige<sup>7</sup>. Der  $J$ -Wert am Bandenkopf ergibt sich aus der Bedingung  $d\nu/dJ=0$ , und damit erhält man als Differenz  $\Delta\nu$  zwischen Bandenursprung und -kopf (vgl. <sup>1</sup>) z. B. für den  $P_1$ -Zweig

$$\Delta\nu \equiv \nu_K - \nu_0^{(1)} = \frac{3}{4} B' - \frac{1}{4} \frac{(2B' + B_1 \text{eff})^2}{B' - B_1 \text{eff}}. \quad (2)$$

Da die experimentelle Bestimmung der Nulllinien  $\nu_0$  für die einzelnen Banden, falls überhaupt möglich, meist nur sehr ungenau ist, wurden die betreffenden Differenzen  $\Delta\nu$  zu Dubletts kombiniert, so daß nur

noch die Nulliniendifferenzen in die Rechnung eingehen. Nach einer theoretischen Formel von HILL und VAN VLECK (in <sup>6</sup>, S. 232) ist aber

$$F_{1,2}(J) = B_v [(J + \frac{1}{2})^2 - A^2 \mp \mp \frac{1}{2} \sqrt{4(J + \frac{1}{2})^2 + Y(Y-4)A^2}] \quad (3)$$

wo  $Y = A/B_v$ .

Für  $J=0$  (Nulllinie) ausgewertet ergibt sich daraus  $\nu_0^{(1)} - \nu_0^{(2)} \approx A - 2B_v$ , eine Beziehung, die durch die experimentellen Daten aus der 0,0-Bande bestätigt werden konnte (mit  $A = 224,2 \text{ cm}^{-1}$ <sup>7, 8</sup>). Die so ermittelte Gleichung für die rot abschattierten Dubletts (vgl. analoge Gleichung für die violett abschattierten Banden<sup>4</sup>) lautet dann

$$(\Delta B)^2 + \Delta B \left[ a + \frac{a(2B_1 \text{eff} + a)}{4\delta} \right] - \frac{a}{4\delta} E_{1 \text{eff}}^2 = 0, \quad (4)$$

wobei

$$\Delta B = B_1 \text{eff} - B',$$

$$\delta = \Delta_{\text{exp}} - (A - 2B_v),$$

$$a = B_2 \text{eff} - B_1 \text{eff}.$$

Damit kann bei Kenntnis einer Größe (z. B.  $B''$ ) der Wert der Rotationskonstanten des anderen Zustandes berechnet werden. Bei Beobachtung mehrerer Sequenzen  $\Delta\nu$  gestattet diese Gleichung die Bestimmung der  $B$ - und  $\alpha$ -Werte durch iterative Näherung: Bei richtiger Annahme eines  $B$ -Wertes müssen sich äquidistante Kurven (Geraden) ergeben. Abb. 1 zeigt ein Diagramm der nach Gl. (4) berechneten Werte für die  $\beta$ -Banden.

Aus dem Abstand und der Neigung der Geraden in Abb. 1 können die  $\alpha$ -Werte ( $\alpha' = 0,0096$  und  $\alpha'' = 0,0055 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw.

$$\Delta B_0 = B_0' - B_{1 \text{eff}}^0 = 0,0134 \text{ cm}^{-1}$$

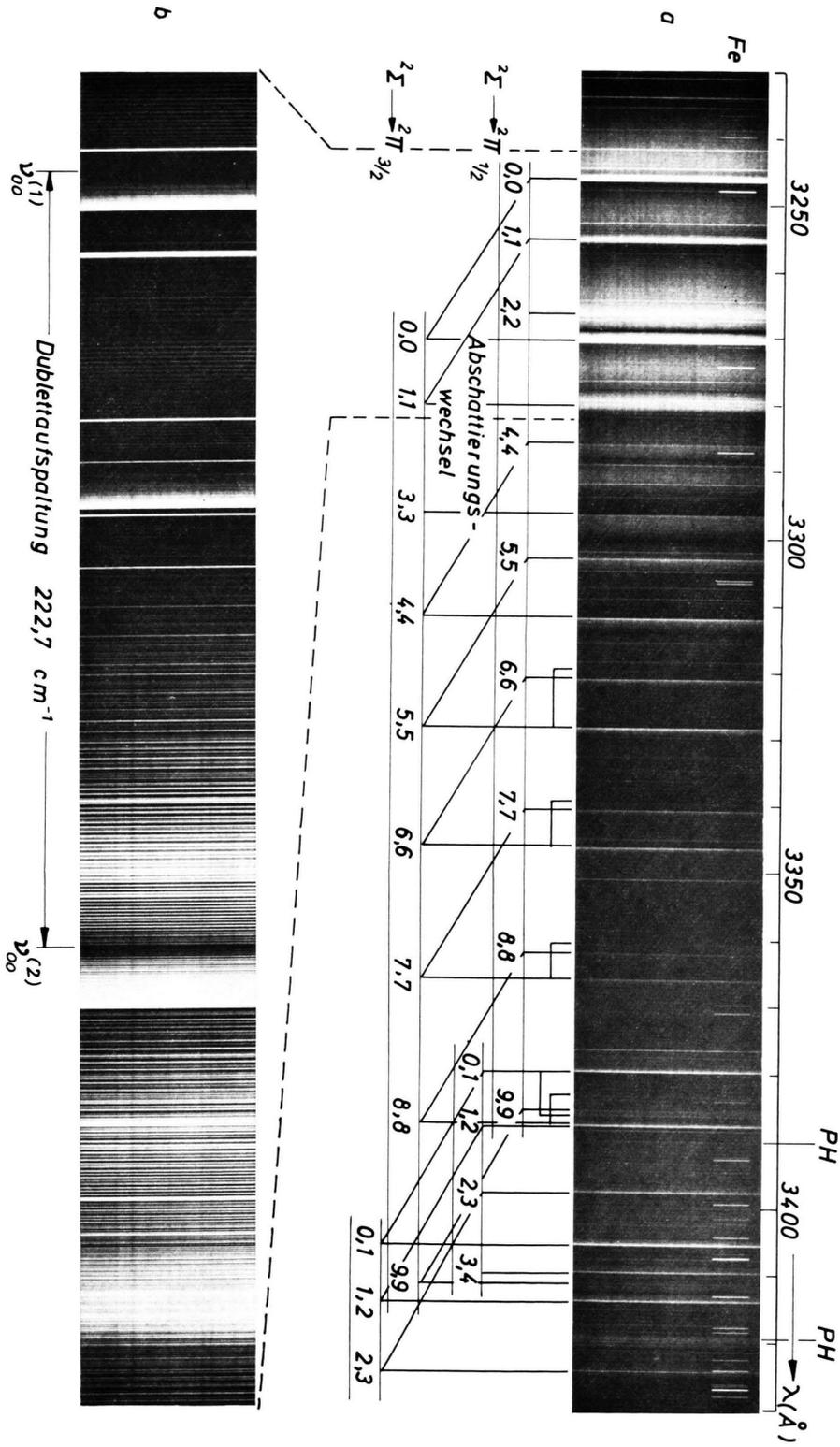
direkt abgelesen werden. Mit der Größe  $B_0'' = 0,7321 \text{ cm}^{-1}$ , die den Berechnungen zugrunde liegt, und Gl. (1) ergibt sich damit  $B_0' = 0,7432 \text{ cm}^{-1}$  in Übereinstimmung mit den Werten von SINGH<sup>2</sup>. Der Verlauf der Effektivwerte  $B_{1,2 \text{ eff}}$  für den  ${}^2\Pi_r$ -Grundzustand wird unter diesen Annahmen durch einige (ungestörte)  $B$ -Werte von GUENEBAUT et al.<sup>9</sup> bzw. NARASIMHAM et al.<sup>7</sup> ( $B_0^{(2)}$ ,  $B_2^{(1)}$ ,  $B_3^{(1)}$ ) aus Rotationsanalysen des  $\gamma$ - bzw.  $C' {}^2\Sigma - X {}^2\Pi$ -Systems bestätigt. RAOS<sup>8</sup> Analyse des  $\gamma$ -Systems ergibt ebenfalls  $\alpha'' = 0,0055 \text{ cm}^{-1}$ , der  $B_0''$ -Wert liegt allerdings bei

<sup>6</sup> G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Co., Princeton 1950.

<sup>7</sup> N. A. NARASIMHAM, M. N. DIXIT u. V. SETHURAMAN, Proc. Indian Acad. Sci. A **62**, 314 [1965].

<sup>8</sup> K. S. RAO, Can. J. Phys. **36**, 1526 [1958].

<sup>9</sup> H. GUENEBAUT, C. COUET u. B. COUQUART, C. R. Acad. Sci. Paris **261**, 2324 [1965].



Tafel 1. Ausschnitt aus dem PO- $\beta$ -Spektrum. a) 1,5 m-Ebert-Spektrograph, I. Ordnung (Lineardispersion 5,5  $\text{\AA}/\text{mm}$ ); Referenzspektrum: Eisenbogen. b) JARRELL-ASH-5 m-Ebert-Spektrograph, II. Ordnung (Lineardispersion 0,75  $\text{\AA}/\text{mm}$ ).



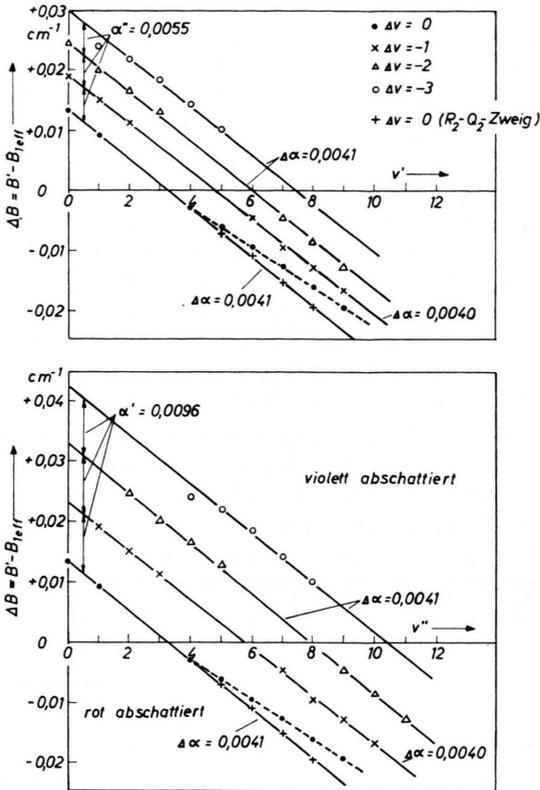


Abb. 1. Bestimmung der  $\Delta B$ -Werte aus den Dublettabständen der Bandenköpfe in verschiedenen Sequenzen  $\Delta v$ , a) bezogen auf die Schwingungsquantenzahl  $v'$  des angeregten Zustandes, b) bezogen auf die Schwingungsquantenzahl  $v''$  des Grundzustandes.

$0,7303 \text{ cm}^{-1}$ . Der  $\alpha$ -Wert des betrachteten  $B^2\Sigma$ -Zustandes ( $0,0096 \text{ cm}^{-1}$ ) steht in Übereinstimmung mit  $\alpha' = 0,00964$  nach einer theoretischen Formel von PEKERIS (in <sup>6</sup>, S. 108) bei Annahme eines MORSE-Potentials; dagegen ergibt sich nach SINGH <sup>2</sup>  $\alpha' = 0,0088 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2. Einfluß der Rotationskonstanten $D$

In den bisherigen Gleichungen wurde die Größe  $D$ , die den Einfluß der Zentrifugalkräfte berücksichtigt, vernachlässigt; die Termwerte lassen sich in folgender Weise schreiben

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2. \quad (5)$$

Die Rotationskonstante ist vor allem bei der Auswertung der Subbanden, bei denen ein zusätzlicher zweiter Bandenkopf erscheint, zu berücksichtigen, da die Bandkanten bei verschiedenen großen  $J$ -Werten ge-

bildet werden (z. B. für die 0,1-Bande im  $Q_1$ -Zweig  $J_K \approx 19$ , im  $P_1$ -Zweig  $J_K \approx 58$ ). Die Gleichungen für die Bandenkopfabstände einer Subbande ergeben sich durch analoge Kombination wie in § 1 beschrieben [vgl. Gl. (2)]

$$(\Delta\nu)_{\text{theor}} \equiv (\nu_K)_{Q_1} - (\nu_K)_{P_1} = -B' + \frac{B'(B'+B_{1\text{eff}})}{B'-B_{1\text{eff}}}. \quad (6)$$

Der Vergleich von  $(\Delta\nu)_{\text{theor}}$  mit dem experimentellen Wert aus dem Spektrum  $(\Delta\nu)_{\text{exp}}$  zeigt für die  $0,1 - 2\Sigma - 2\Pi_{1/2}$ -Subbande eine Diskrepanz von  $0,8 \text{ cm}^{-1}$ , die der Vernachlässigung des  $D$ -Wertes zuzuschreiben ist. Es ergibt sich für die Kombination  $Q_1/P_1$ -Zweig die Beziehung

$$(\Delta\nu)_{\text{exp}} = (\Delta\nu)_{\text{theor}} - J^4(D' - D'') + J^3(4D' + 2D'') + \dots \quad (7)$$

in der bereits quadratische Terme in  $J$  vernachlässigt werden können. Damit berechnet sich bei bekanntem  $D'' = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  des Grundzustandes aus dem  $\gamma$ -System <sup>9</sup> der Wert  $D' = 1,81 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . Mit den so ermittelten  $D$ -Werten lassen sich nun alle anderen Meßwerte mit ähnlichen Beziehungen wie Gl. (7) korrigieren, so daß z. B. in Gl. (4) nicht mehr die experimentell gefundenen, sondern die analog Gl. (7) korrigierten Werte eingesetzt werden. In Abb. 1 sind nach diesem Verfahren die mit „+“ bezeichneten Punkte, sowie die Werte für die 5,8- und 4,4-Bande [ $(J_K)_{Q_2} \approx 113$ ], die vorher noch streuten, bereits korrigiert worden.

## 3. Diskussion der Rotationskonstanten $B(v)$

Auch bei Berücksichtigung der  $D$ -Werte in den Termniveaus bleiben teilweise noch geringe (systematische) Abweichungen von den äquidistanten parallelen Geraden für die  $(\Delta B)$ -Werte bestehen – Abb. 1 (gestrichelter Verlauf für die Sequenz  $\Delta v = 0$ ;  $\Delta\alpha = 0,0040$  für  $\Delta v = -1$  statt  $0,0041$  sonst).

Das Bild bzw. die Ursache dieser Abweichungen wird klarer, wenn man nun den Verlauf der Rotationskonstanten für den  $B^2\Sigma$ -Zustand als bekannt ansieht ( $B_{v'} = 0,7480 - 0,0096(v' + \frac{1}{2})$ ) und die Aufspaltung  $a = B_{2\text{eff}} - B_{1\text{eff}}$  der Effektivwerte des  $2\Pi$ -Grundzustandes als Unbekannte betrachtet, also einen Test der MULLIKENSchen Formel [Gl. (1)] durchführt – Abb. 2.

Es zeigt sich, daß der Verlauf für  $B_{2\text{eff}}$  ( $2\Pi_{3/2}$ -Zustand) durch die mit „+“ bezeichneten Punkte aus dem Subsystem mit zweifachen Bandkanten be-

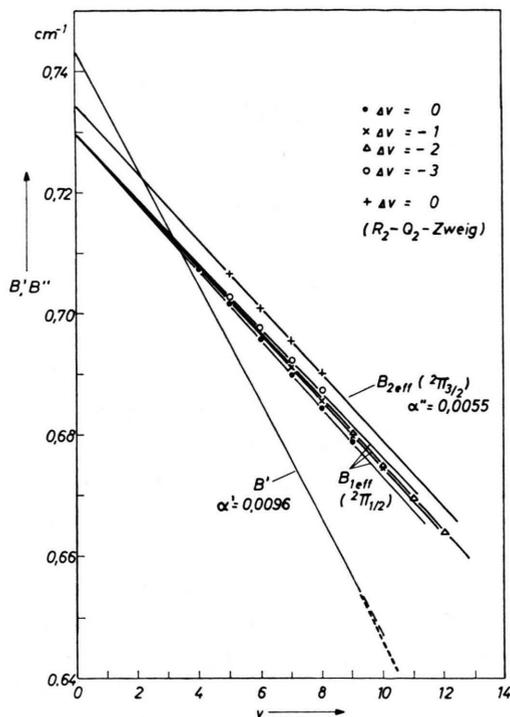


Abb. 2. Verlauf der Rotationskonstanten  $B'$ ,  $B''$  des PO- $\beta$ -Spektrums in verschiedenen Sequenzen  $\Delta v$ .

stättigt werden kann. Da andererseits die Streuung gerade für die Sequenz  $\Delta v = 0$  besonders auffällig ist, jene „+“-Punkte sich aber aus dem Subsystem  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$  der Sequenz  $\Delta v = 0$  ergeben, haben wir die Abweichung dem anderen  ${}^2\Pi_{1/2}$ -Subniveau zugeschrieben. Aus Abb. 2 ersieht man, daß die Rotationskonstante  $B_{1\text{eff}}$  noch eine Funktion der Sequenz sein muß ( $\Delta v$  Parameter) und somit der Übergang innerhalb der Termniveaus eines Moleküls noch einen Einfluß auf die Größe der Rotationskonstanten hat. Da aber gemäß ihrer Definition

$$\bar{B}^v = (\hbar/4\pi\mu c) \cdot (\overline{1/r^2})^v$$

die Rotationskonstante mit dem mittleren Gleichgewichtsabstand  $r$  der Atome und damit mit der Form der Potentialkurve zusammenhängt, kann daher eine Potentialkurve nicht als absolute Größe angesehen werden. Eine Abschätzung zeigt, daß der maximale Effekt der Aufspaltung etwa bei  $v' = 10$  in der Größenordnung von  $1/1000 \text{ \AA}$  liegt; um diesen Betrag erscheinen die Flanken der Potential-

kurve je nach der Sequenz  $\Delta v$  „verbogen“. Quantenmechanisch wäre dieser Effekt als Nachweis für die Grenzen der BORN-OPPENHEIMERSCHEN Näherung, also der totalen Entkopplung von Elektronen- und Kernbewegung, anzusehen. In Wirklichkeit sind im HAMILTON-Operator des Kernproblems noch Zusatzterme zu berücksichtigen, die die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung beschreiben<sup>10</sup>, so daß für die Kernbewegung eine effektive SCHRÖDINGER-Gleichung<sup>11</sup> gelöst werden muß. Die Zusatzterme mit dem Faktor Elektronen-/Kernmasse stellen die kinetische Energie dar auf Grund der Tatsache, daß die Elektronen um die Kerne gezogen werden, wobei diese gleichzeitig ihre Rotations- und Schwingungsbewegungen ausführen. Dieses Pulsieren (Wobbeln) der Kernbewegung relativ zur Elektronenbewegung ist offenbar mit der Änderung der Schwingungsquantenzahl  $\Delta v = v' - v''$  gekoppelt (Relaxationserscheinung), wobei der Effekt mit der Schwingungsquantenzahl  $v$  wächst.

Prinzipiell wäre auch bei der Auswertung von Intensitätsfragen in Molekülen die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Schwingungsbewegung zu berücksichtigen, wie JAIN und SAHNI<sup>12</sup> analog für die allerdings viel größere Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung bei der Bestimmung der FRANCK-CONDON-Faktoren zeigten. Für die Variation des elektrischen Übergangsmomentes  $R_e(\bar{r}_{v',v''})$  mit dem Kernabstand  $\bar{r}_{v',v''}$  ( $r$ -centroid approach) sind dann für verschiedene Sequenzen  $\Delta v$  etwas unterschiedliche Kurven zu erwarten<sup>13</sup>.

#### 4. Verlauf der Potentialkurven

Die Lage der Potentialkurven des  $\beta$ -Systems ( $B^2\Sigma - X^2\Pi_r$ ) und des  $\gamma$ -Systems ( $A^2\Sigma - X^2\Pi_r$ ), sowie die beobachteten Schwingungsniveaus zeigt Abb. 3. Die Kurven wurden unter Annahme eines MORSE-Potentials nach den spektroskopisch gewonnenen Daten berechnet.

##### a) Dissoziationsenergie

Da die Nulllinien der Banden i. a. nicht gemessen werden konnten, wurden sie analog Gl. (2) berechnet. Es zeigte sich, daß die Schwingungsterme am besten durch eine kubische Gleichung dargestellt

<sup>10</sup> B. ROSEN, Handbuch der Physik, Bd. XXVII, S. 303, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.

<sup>11</sup> R. M. HERMAN u. A. ASGHARIAN, J. Mol. Spectr. **19**, 305 [1966].

<sup>12</sup> D. C. JAIN u. R. C. SAHNI, Proc. Phys. Soc. London **88**, 495 [1966].

<sup>13</sup> TH. C. JAMES, J. Mol. Spectr. **20**, 77 [1966].

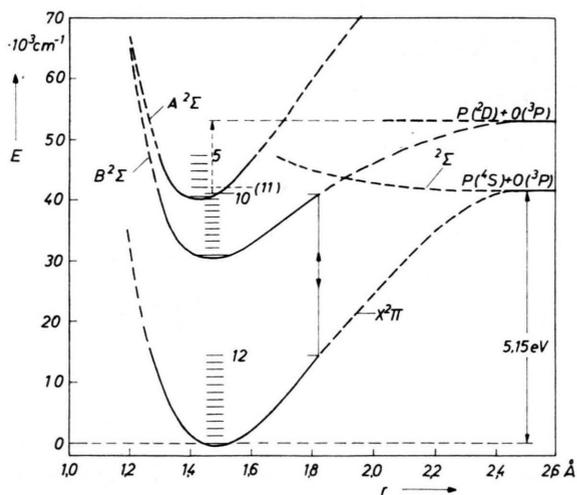


Abb. 3. Potentialkurven der niedrigsten beobachteten Elektronenzustände des PO-Moleküls ( $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -System).

werden können

$$G(v') = 1165,1 \cdot (v' + \frac{1}{2}) - 13,70 \cdot (v' + \frac{1}{2})^2 - 0,033 \cdot (v' + \frac{1}{2})^3. \quad (8)$$

Die entsprechende quadratische Gleichung (linearer Abfall) würde  $\omega_e' = 1165,9$  und  $\omega_e' x_e' = 14,15 \text{ cm}^{-1}$  ergeben (vgl. die Werte von DRESSLER<sup>1</sup>  $\omega_e' = 1166,2$  bzw.  $\omega_e' x_e' = 14,10 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Differenzen

$$\Delta G_{v'+1/2} = G(v'+1) - G(v')$$

von aufeinanderfolgenden Termen gemäß Gl. (8) ergeben bis zur Dissoziationsgrenze aufsummiert rd.  $22\,100 \text{ cm}^{-1}$ . Da der Term  $v' = 0$  um  $30\,807 \text{ cm}^{-1}$  über dem Niveau  $v'' = 0$  des Grundzustandes liegt, ergibt sich unter Annahme der Dissoziation des  $B^2\Sigma$ -Zustandes von PO in ein normales Sauerstoffatom ( $^3P$ ) und ein angeregtes Phosphoratom ( $^2D_{3/2}$ -Term mit  $11\,362 \text{ cm}^{-1}$  über dem  $^4S$ -Grundterm), die Dissoziationsenergie zu  $22\,100 + 30\,807 - 11\,362 = 41\,545 \text{ cm}^{-1}$ , also  $D_0^0(\text{PO}) = 5,15 \text{ eV}$ . (Der linear extrapolierte Wert liegt bei  $5,32 \text{ eV}$ , vgl.  $5,40 \text{ eV}$  nach DRESSLER<sup>1</sup>.)

### b) Störung durch den $A^2\Sigma$ -Zustand

Auf Grund der Lage der Potentialkurven sind Störungen für den  $B^2\Sigma$ -Zustand vom Niveau  $v' = 10$  an und im  $A^2\Sigma$ -Zustand von  $v' = 0$  an zu erwarten. (Die Größe der Störung zwischen zwei gleichen Energiezuständen  $i$  und  $j$  wird durch Matrixelemente der Form  $H_{ij} = \int \psi_i H' \psi_j d\tau$  beschrieben). Eine Störung wurde im Niveau  $v' = 10$ , das über die 10,12-Bande beobachtet werden konnte, bestätigt, da  $B_{10}'$  von der bis  $v' = 9$  ungestörten Geraden für  $B'$  streut (gestrichelter Verlauf in Abb. 2). Das Auftreten der 10,12-Bande (andere Übergänge vom Niveau  $v' = 10$  aus konnten nicht beobachtet werden) ist aus dem FRANCK-CONDON-Prinzip (Abb. 3) zu erklären. Vom Niveau  $v' = 11$  konnten keine Bandenköpfe gefunden werden, da dieser Term nur rd.  $80 \text{ cm}^{-1}$  unter dem Niveau  $v' = 1$  des störenden  $A^2\Sigma$ -Zustandes liegt. Die Störung des  $\gamma$ -Systems im Niveau  $v' = 0$  hat schon RAO<sup>8</sup> beobachtet, der bereits darauf hinwies, daß möglicherweise der Term  $v' = 9$  des  $\beta$ -Systems die Ursache dafür sein könnte. Allerdings sind im Niveau  $v' = 9$  erst Rotationsstörungen der  $J$ -Werte, die größer sind als  $J_K$  zu erwarten, so daß sie bei der hier angewandten Methode nicht festgestellt werden können.

Das beschriebene Verfahren läßt sich für Moleküle mit einer  $^2\Sigma - ^2\Pi_a$ -Struktur durchaus verallgemeinern: Bei neuen Bandenspektren kann die Methode zur Bestimmung der Rotationskonstanten eine Hilfe für die Klassifizierung des Spektrums sein; außerdem können damit bestehende Alternativwerte in Moleküldaten, mögliche Störungen in Molekülzuständen usw., untersucht werden.

Herrn Doz. Dr. H. KREML, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München, danken wir sehr herzlich für sein stets förderndes Interesse. — Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat in dankenswerter Weise die Mittel für die Hohlkathodenanlage zur Verfügung gestellt.