

Ein neues c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub> – b'<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>-Bandensystem des C<sub>2</sub>-Moleküls

G. MESSERLE\* und L. KRAUSS

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abtlg. Spektroskopie, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **22 a**, 2015—2023 [1967]; eingegangen am 12. Juli 1967)

Homogeneous rotational perturbations ( $\Delta A = 0$ ) were found in the DESLANDRES-D'AZAMBUJA bands ( $c'^1\Pi_g - b'^1\Pi_u$ ) for  $v' \geq 3$ . The rotational analysis showed that the  $c'^1\Pi_g$  state is perturbed by an hitherto unknown  $c'^1\Pi_g$  state. Vibrational levels of the  $c'^1\Pi_g$  state were determined from  $v = 0$  up to  $v = 5$ . Furthermore some additional vibrational levels of the  $c'^1\Pi_g$  state could be identified up to  $v = 8$ .

The detection of the  $c'^1\Pi_g$  state explains the observed strong vibrational perturbation of the  $c'^1\Pi_g$  state. The mutual position of the two  $^1\Pi_g$  potential curves is plotted approximately.

Im Rahmen eines Programms über Potentialkurven, die nicht durch eine quadratische Schwingungsformel dargestellt werden können, wurde das DESLANDRES-D'AZAMBUJA-System<sup>1</sup> ( $c'^1\Pi_g - b'^1\Pi_u$ ) des C<sub>2</sub>-Moleküls spektroskopisch weiter untersucht, weil der stark gestörte  $c'^1\Pi_g$ -Term ebenfalls zur Anwendung der Schwingungsformel von BRODERSEN<sup>2</sup> und damit zur neuerlichen Bestimmung der Dissoziationsenergie des C<sub>2</sub>-Moleküls geeignet erschien.

Während JOHNSON<sup>3</sup> Kanten und Intensitäten einiger Banden dieses Systems veröffentlichte, haben DIEKE und LOCHTE-HOLTGREVEN<sup>4</sup> gleichzeitig Rotationsanalysen von Banden mit  $v' = 0, 1$  und  $2$  ausgeführt. Schließlich bestimmten HERZBERG und SUTTON<sup>5</sup> durch Rotationsanalysen von Schwanzbanden die Schwingungsniveaus des  $c'^1\Pi_g$ -Zustands bis  $v = 6$ .

Aus der raschen Abnahme der ersten Differenzen der Schwingungsniveaus des  $c'^1\Pi_g$ -Terms schlossen HERZBERG und SUTTON auf eine baldige Konvergenz der  $c'^1\Pi_g$ -Potentialkurve. Sie führten die Extrapolation aus und erhielten als Wert für die Dissoziationsgrenze des  $c'^1\Pi_g$ -Terms 35900 cm<sup>-1</sup> über dem Schwingungsniveau  $v'' = 0$  des  $b'^1\Pi_u$ -Terms. Da zur Zeit der HERZBERG-SUTTONSchen Arbeit noch nichts über die absolute Höhe des  $b'^1\Pi_u$ -Terms

über dem Grundzustand bekannt war, konnten HERZBERG und SUTTON noch nicht auf die Dissoziationsenergie des C<sub>2</sub>-Moleküls schließen.

Seit kurzem weiß man, daß der  $b'^1\Pi_u$ -Term 8268,50 cm<sup>-1</sup> über dem Grundzustand  $x^1\Sigma_g^+$  liegt<sup>6</sup>. Damit ergibt sich aus der HERZBERG-SUTTONSchen Extrapolation:

$$D_0(C_2) = 44168 \text{ cm}^{-1} \triangleq 5,47 \text{ eV}.$$

Dieser Wert steht im Widerspruch zu dem heute für richtig erachteten Wert: 7,8, 9,2

$$D_0(C_2) \approx 6,10 \text{ eV}.$$

Damit ist ein erstes Argument gegen die Gültigkeit der HERZBERG-SUTTONSchen Extrapolation angeführt.

Bereits wenige Jahre nach der Veröffentlichung der HERZBERG-SUTTONSchen Arbeit haben GERÖ und SCHMID<sup>10,11</sup> zwei kurze Notizen publiziert, in denen sie behaupten, daß der  $c'^1\Pi_g$ -Term von einem anderen  $^1\Pi_g$ -Zustand gestört werde und so eine scheinbare Konvergenz des  $c'^1\Pi_g$ -Terms vorge täuscht werde.

PHILLIPS<sup>12</sup> hat eine Arbeit über die Rotationsanalyse der 3670 Å-Bande veröffentlicht. Aus der Analyse ergab sich, daß die Bande zu einem

\* Teilauszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München, genehmigten Dissertation „Eine Untersuchung der  $\Pi_g$ -Terme zur spektroskopischen Bestimmung der Dissoziationsenergie des C<sub>2</sub>-Moleküls“ des Assessors des Lehramts Gerd Messerle.

<sup>1</sup> H. DESLANDRES u. C. R. D'AZAMBUJA, Acad. Sci. Paris **140**, 917 [1905].

<sup>2</sup> G. MESSERLE u. L. KRAUSS, Z. Naturforschg. **22 a**, 1744 [1967].

<sup>3</sup> R. C. JOHNSON, Nature **125**, 89 [1930].

<sup>4</sup> G. H. DIEKE u. W. LOCHTE-HOLTGREVEN, Z. Phys. **62**, 767 [1930].

<sup>5</sup> G. HERZBERG u. R. B. SUTTON, Can. J. Res. **18**, 74 [1940].

<sup>6</sup> E. A. BALLIK u. D. A. RAMSAY, Astrophys. J. **137**, 84 [1963].

<sup>7</sup> J. DROWART, R. P. BURNS, G. DEMARIA u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. **31**, 1131 [1959].

<sup>8</sup> L. BREWER, W. T. HICKS u. O. H. KRIKORIAN, J. Chem. Phys. **36**, 182 [1962].

<sup>9</sup> D. STEELE, Spectrochim. Acta **19**, 411 [1963].

<sup>10</sup> L. GERÖ u. R. SCHMID, Naturwiss. **30**, 420 [1942].

<sup>11</sup> L. GERÖ u. R. SCHMID, Phys. Rev. **62**, 82 [1942].

<sup>12</sup> J. G. PHILLIPS, Astrophys. J. **112**, 131 [1950].





$1I_g$ - $b^1I_u$ -Übergang gehört. Es steht fest, daß die Bande als Endzustand das Schwingungsniveau „6“ des  $b^1I_u$ -Terms hat. Das obere Schwingungsniveau hat PHILLIPS mit  $v=x$  bezeichnet. In seiner Diskussion hält PHILLIPS die Lösung für die wahrscheinlichste, daß  $x=7$  ist und  $G(x)$  das siebte Schwingungsniveau des  $c^1I_g$ -Terms ist.

Da  $G(x)$  aber bereits über der HERZBERG-SUTTONschen Konvergenzgrenze des  $c^1I_g$ -Terms liegt, ist dies ein weiterer Einwand gegen die Gültigkeit der HERZBERG-SUTTONschen Extrapolation. Falls  $G(x)$  aber zu dem evtl. vorhandenen störenden  $1I_g$ -Term gerechnet wird, kann die scheinbare Konvergenz des  $c^1I_g$ -Terms dadurch erklärt werden.

### 1. Eigene Untersuchungen des Deslandres-d'Azambuja-Systems

Die Betrachtung der ersten und insbesondere der zweiten Differenzen des  $c^1I_g$ -Zustands (Abb. 1) führte zu der Vermutung, daß das PHILLIPSSche Schwingungsniveau „ $x$ “, falls es zum  $c^1I_g$ -Term gerechnet wird, nicht — wie PHILLIPS vorschlägt — mit „7“, sondern mit „8“ eingeordnet werden sollte. Dann müßte aber ein noch nicht entdecktes Schwingungsniveau „7“ existieren.

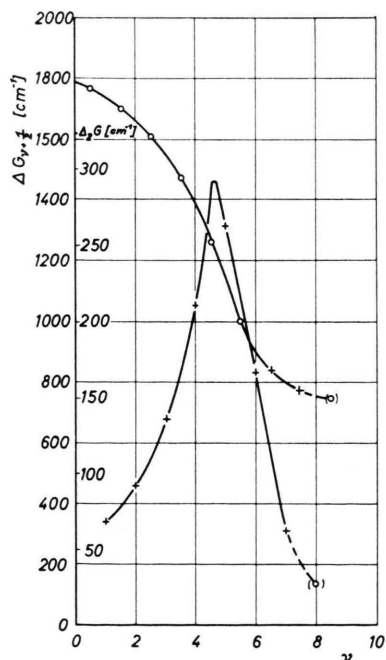


Abb. 1. Erste und zweite Differenzen der Schwingungsniveaus des  $c^1I_g$ -Terms des  $C_2$ -Moleküls.

Deshalb wurden Aufnahmen von Spektralgebieten gemacht, in denen Banden mit dem oberen Schwingungsniveau „7“ des DESLANDRES-D'AZAMBUJA-Systems zu erwarten waren. Die experimentelle Technik war die gleiche wie sie bei der Untersuchung der SWAN-Banden<sup>13</sup> angewendet wurde.

Im Gebiet der intensiven (0—0)-Bande (3852 Å) und der (1—1)-Bande (3826 Å) wurde eine schwache Bande gefunden. Die Rotationsanalyse ergab, daß es die Bande (7—6) ist, wenn man sie zum DESLANDRES-D'AZAMBUJA-System rechnen will. Auffällig an dieser Bande ist, daß bei  $J=18$  eine intensive Rotationsstörung einsetzt.

Des weiteren wurden im Kantengebiet der (0—0)-Bande einige Linien gefunden, die evtl. zur Bande (9—7) zu rechnen sind. Da eine Rotationsanalyse aber nicht mit Sicherheit durchgeführt werden konnte, scheidet diese Bande aus der weiteren Betrachtung aus.

Der Verlauf der zweiten Differenzen der nun bekannten Schwingungsniveaus des  $c^1I_g$ -Terms (Abb. 1) legt es nahe, jetzt auch auf diesen Term die Formel von BRODERSEN

$$G(v) = w_0 + \omega v - x v^2 + \Delta x (\sqrt{c_1^2 + v^2} - c_1) v + \Delta y \sqrt{c_2^2 + v^2} \quad (1)$$

anzuwenden. Die zweiten Differenzen  $\Delta_2 G$  zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die zweiten Differenzen des  $A^3I_g$ -Terms<sup>2</sup>. Die maximale Störung liegt bei  $v'=4,5$ , und im letzten beobachteten Schwingungsniveau ( $v'=8$ ) scheint die Störung bereits weithin abgeklungen zu sein.

Bei dem Versuch, aus den neun bekannten Schwingungsniveaus des  $c^1I_g$ -Terms die Konstanten in Gl. (1) zu bestimmen, stellte sich heraus, daß keine Lösung existiert. Insbesondere zeigten die aus verschiedenen Gleichungen berechneten Werte  $x$  und  $\Delta x$  große unsystematische Schwankungen. Ein Satz Konstanten für Gl. (1), mit dem die beobachteten Schwingungsniveaus des  $c^1I_g$ -Terms auch nur näherungsweise darstellbar sind, existiert nicht. Die Formel (1), die sich bei der Anwendung auf die Triplett-Terme gut bewährt hat<sup>2</sup>, ist für den  $c^1I_g$ -Zustand unbrauchbar.

Bei einer genaueren Betrachtung der ersten und zweiten Differenzen des  $c^1I_g$ -Terms (Abb. 1) stellt sich heraus, daß die Störung bei  $v'=8$  noch gar nicht abgeklungen sein kann, sondern, daß die zweiten Differenzen wieder ansteigen müssen. Bei einer weiteren fallenden Tendenz der zweiten Diffe-



renzen ist es nicht möglich, daß die ersten Differenzen von etwa 770 cm<sup>-1</sup> auf Null cm<sup>-1</sup> abnehmen.

Gegenüber dem Verlauf der zweiten Differenzen der <sup>3</sup>I<sub>g</sub>-Terme<sup>2</sup> fällt weiter auf, daß die Verbindungskurve der zweiten Differenzen des c<sup>1</sup>I<sub>g</sub>-Zustands zwischen  $v' = 5$  und  $v' = 7$  sehr steil abfällt und keinerlei Tendenz zeigt, gegen einen konstanten Wert zu streben.

Wegen der bestehenden Unklarheiten über den c<sup>1</sup>I<sub>g</sub>-Term und wegen der Ungewißheit, ob die Banden, die mit (7—6) und (8—6) bezeichnet wurden, wirklich zum DESLANDRES-D'AZAMBUJA-System zu rechnen sind, wurde das gesamte Bandensystem noch einmal experimentell untersucht. Insbesondere stand die Untersuchung unter dem Aspekt, aus eventuell auftretenden Rotationsstörungen in den analysierbaren Banden auf das Aussehen des störenden Terms zu schließen.

## 2. Die Identifizierung des c<sup>1</sup>I<sub>g</sub>-Terms

Es zeigte sich, daß unter den Bedingungen in einer Entladungsröhre, die für das Auftreten der SWAN-Banden günstig sind, die DESLANDRES-D'AZAMBUJA-Banden ebenfalls sehr intensiv angeregt werden. Deshalb wurde die schon bewährte Lichtquelle<sup>13</sup> wieder verwendet.

Die Banden wurden in zweiter Ordnung des 5-m-Ebert-Spektrographen bei einer Dispersion von etwa 0,7 Å/mm photographiert. Da die Banden im nahen UV liegen, wurden Perutz S 450- und Kodak-S-Platten verwendet. Die Belichtungszeiten betrugen bis zu 60 Minuten.

Das Ausmessen der Linien und die Bestimmung der Wellenzahlen der Linien wurde ebenso ausgeführt wie schon früher beschrieben<sup>13</sup>.

### Rotationsanalyse

Beim Vergleich der Rotationsanalysen von DIEKE und LOCHTE-HOLTGREVEN<sup>4</sup>, die die Schwingungsniveaus des c<sup>1</sup>I<sub>g</sub>-Terms von  $v = 0$  bis  $v = 2$  festlegten und der Rotationsanalysen von HERZBERG und SUTTON<sup>5</sup>, die die Schwingungsniveaus von  $v = 3$  bis  $v = 6$  bestimmten, fällt auf, daß die Analysen von DIEKE und LOCHTE-HOLTGREVEN bis etwa  $J = 60$ , einige Male sogar bis  $J = 70$  durchgeführt wurden, während die HERZBERG-SUTTONSchen Analysen teilweise schon bei  $J = 22$  abbrechen und nur in einem Fall bis  $J = 40$  ausgeführt wurden.

Da beide Autorengruppen ähnliche Lichtquellen verwendeten, ist nicht zu erwarten, daß bei den HERZBERG-SUTTONSchen Versuchen die Intensität

der Banden so schnell abnehmen sollte; auch dann nicht, wenn man berücksichtigt, daß die von ihnen analysierten Banden höhere Schwingungsniveaus enthalten.

Während DIEKE und LOCHTE-HOLTGREVEN nur eine kleine Rotationsstörung im Schwingungsniveau „1“ des b<sup>1</sup>I<sub>u</sub>-Terms fanden, erwähnen HERZBERG und SUTTON gar keine Rotationsstörungen.

Die eigenen Rotationsanalysen begannen an der von HERZBERG und SUTTON mit (5—4) bezeichneten Bande (3618 Å), die von anderen Banden nur wenig überlagert ist. HERZBERG und SUTTON haben diese Bande bis  $J = 31$  analysiert.

Da die eigene Rotationsanalyse dieser Bande zu sehr interessanten Ergebnissen führte, soll der Gang der Analyse im einzelnen mitgeteilt werden. Es bereitete keine Schwierigkeiten, sowohl im R-Zweig, der die Kante bildet, wie im P-Zweig für kleine  $J$ -Werte aufeinanderfolgende Rotationslinien zu finden. Der gegenseitige Zusammenhang der Linien beider Zweige und die absolute  $J$ -Numerierung konnten ebenfalls bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden die zweiten Differenzen der Wellenzahlen der Linien — die ja nahezu konstant sein sollen, wenn keine Rotationsstörung vorliegt — gebildet, und mit ihrer Hilfe konnte der Übergang von P- zu R-Zweig und umgekehrt über die Nullücke hinaus vollzogen werden.

Als Bestätigung für die Richtigkeit der Zuordnung wurden für einige  $J$ -Werte die Kombinationsdifferenzen

$$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$$

gebildet und mit den von BALLIK und RAMSAY<sup>6</sup> am (b<sup>1</sup>I<sub>u</sub>-x<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)-System bestimmten Differenzen

$$\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$$

verglichen. Die Übereinstimmung war vorzüglich.

Auch beim Vergleich der HERZBERG-SUTTONSchen Rotationsanalyse mit der eigenen ergab sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

An der Stelle des P-Zweigs, wo HERZBERG und SUTTON ihre Analyse beendeten, bricht auf dem eigenen Spektrum die Bande aber keineswegs ab. Der weitere Verlauf der Linien des P-Zweigs kann ohne Schwierigkeiten zu höheren  $J$ -Werten fortgesetzt werden. Bei Bildung der zweiten Differenzen ergeben sich für  $J$ -Werte um 35 jedoch starke Schwankungen in den Differenzen. Hier liegt eine große Rotationsstörung vor. Für höhere  $J$ -Werte

<sup>13</sup> G. MESSERLE, DLR-Forschungsbericht 66—31 [1966].



nehmen die zweiten Differenzen wieder einen normalen Verlauf an.

Die  $\Delta_2 F''(J)$ -Werte bleiben aber auch an der Störungsstelle regelmäßig. Deshalb liegt die Rotationsstörung im oberen, also im  $c^1\Pi_g$ -Term vor. Unter Verwendung der von BALLIK und RAMSAY<sup>6</sup> gefundenen Kombinationsdifferenzen für den  $b^1\Pi_u$ -Zustand konnte die eigene Rotationsanalyse bis  $J = 55$  fortgesetzt werden. Etwa bei  $J = 50$  setzt eine erneute Rotationsstörung ein. Deshalb ist die Zuordnung der letzten Rotationslinien nicht ganz sicher, zumal für Linien im P-Zweig mit  $J > 50$  die Überlagerung durch die 3670 Å-Bande beginnt.

Zur Bestimmung der Rotationskonstanten  $B$  und  $D$  des  $c^1\Pi_g$ -Terms werden die Differenzen (<sup>14</sup>, S. 181)

$$\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J)$$

$$= (4B' - 6D')(J + \tfrac{1}{2}) - 8D'(J + \tfrac{1}{2})^3 \quad (2)$$

gebildet.

Im Zusammenhang der Rotationsanalyse der Bande (5—4) interessieren nur noch die Konstanten  $B'$  und  $D'$  des Schwingungsniveaus „5“ des  $c^1\Pi_g$ -Zustands. Die Rotationskonstanten  $B''$  und  $D''$  des  $b^1\Pi_u$ -Terms haben BALLIK und RAMSAY<sup>6</sup> für die Schwingungsniveaus von  $v = 0$  bis  $v = 8$  sehr genau bestimmt.

Trägt man die Werte

$$\Delta_2 F'(J)/(J + \tfrac{1}{2}) = 4B' - 6D' - 8D'(J + \tfrac{1}{2})^2 \quad (3)$$

gegen  $(J + \tfrac{1}{2})^2$  auf, dann muß sich eine Gerade ergeben. Aus der Neigung läßt sich  $D'$  und aus dem Ordinatenabschnitt  $B'$  bestimmen.

Beim Auftragen der  $\Delta_2 F'(J)/(J + \tfrac{1}{2})$ -Werte der (5—4)-Bande ergab sich die Merkwürdigkeit, daß die Werte bis zum Erreichen der Rotationsstörung auf einer Geraden und nach dem Abklingen der Störung wieder auf einer Geraden — allerdings mit anderer Neigung — liegen. Die Geraden schneiden sich im Gebiet der maximalen Störung (Abb. 2).

Die Erklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens ergab sich folgendermaßen: der  $c^1\Pi_g$ -Term unterliegt einer homogenen ( $\Delta A = 0$ ) Störung. Bis zum Auftreten der Rotationsstörung kombiniert der  $c^1\Pi_g$ -Term mit dem  $b^1\Pi_u$ -Zustand. Nach dem Abklingen der Störung bis zum Auftreten der zweiten Rotationsstörung kombinieren der bisher unbekannte  $^1\Pi_g$ -Term und der  $b^1\Pi_u$ -Term. Im Gebiet der Rotationsstörungen vermischen sich die beiden  $^1\Pi_g$ -Terme.

Gemäß der Nomenklatur von BALLIK und RAMSAY<sup>6</sup> wird der jetzt identifizierte Zustand mit  $c^1\Pi_g$  bezeichnet. Über die Schwingungsquantenzahl  $v$  des nun zusätzlich bestimmten Niveaus des  $c^1\Pi_g$ -Terms kann noch keine feste Aussage gemacht werden. Dazu müssen erst weitere Schwingungsniveaus des  $c^1\Pi_g$ -Zustands bekannt sein.

HERZBERG und SUTTON haben mit ihrer Rotationsanalyse also nur das Schwingungsniveau „5“ des  $c^1\Pi_g$ -Terms festgelegt, weil es ihnen nicht gelang, über die Rotationsstörung hinaus zu analysieren.

Die Nullstellen  $\nu_0$  der Banden wurden nach der von HERZBERG<sup>14</sup> (Seite 174, IV,38) angegebenen

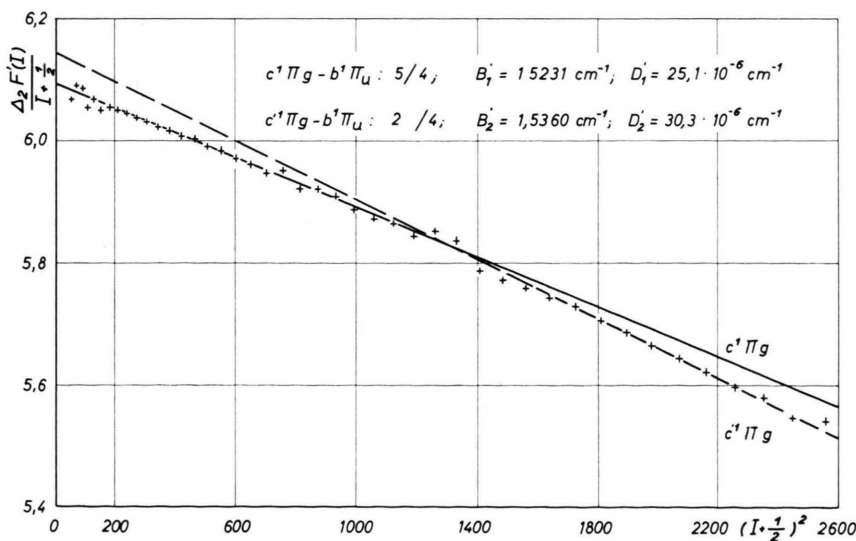


Abb. 2. Bestimmung der Rotationskonstanten  $B$  und  $D$ .

<sup>14</sup> G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Co., Inc. Princeton, N. J., 1950.



Gleichung für P- und R-Zweig getrennt bestimmt. Bis auf 0,02 cm<sup>-1</sup> stimmen beide Werte überein.

Ähnliche Erscheinungen wie hier für das C<sub>2</sub>-Molekül haben BENGSSON und OLSSON<sup>15</sup> sowie GERÖ und SCHMID<sup>16</sup> (siehe auch <sup>14</sup>, Seiten 294/295) am AgH und später LAGERQVIST und MIESCHER<sup>17</sup> am NO beobachtet.

### 3. Die Analyse weiterer Banden

Um weitere Auskunft über Schwingungsniveaus des c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Terms zu erhalten, wurden weitere Banden des DESLANDRES-D'AZAMBUJA-Systems analysiert. In der Sequenz Δ*v* = 2 wurde zuerst die Bande (4—2) analysiert. In ihr wurde ebenfalls eine homogene Rotationsstörung gefunden. Sie erstreckt sich über eine größere Zahl von *J*-Werten. Ihr Maximum liegt etwa bei *J* = 34. Die Rotationskonstanten beider <sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Terme unterscheiden sich etwas weniger als im ersten analysierten Beispiel.

In der Bande (3—1) beginnt die Störung erst bei *J* = 40 und reicht bis *J* = 44. Aus den wenigen Linien, die sich noch nach der Störungsstelle identifizieren ließen, konnten die Rotationskonstanten und ebenfalls das Schwingungsniveau des c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Terms nicht genau errechnet werden. Es gelang aber, die Bande (3—2) im Bogen, der in der späteren Arbeit<sup>18</sup> genau beschrieben wird, bis *J* = 70 anzuregen. Nach Abklingen der Rotationsstörung waren genügend Linien vorhanden, so daß die zugehörigen Rotationskonstanten und das Schwingungsniveau des c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Terms sehr genau festgelegt werden konnten.

Anschließend wurde in der Sequenz Δ*v* = 2 die bisher nicht analysierte Bande (2—0) bis *J* = 49 analysiert. In ihr fand sich keine Rotationsstörung. In anderem Zusammenhang<sup>18</sup> wurden die Banden (2—1), (1—0) und (0—0) bis etwa *J* = 100 analysiert. Diese Banden zeigen keinerlei Rotationsstörungen, wie sie in den zuvor analysierten Banden beobachtet wurden.

Das legt den Schluß nahe, daß in den Banden, die das Schwingungsniveau „3“ des c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Terms als oberes Niveau für kleine *J*-Werte enthalten, für höhere *J*-Werte (nach der Rotationsstörung) das Schwingungsniveau „0“ des c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Terms enthalten ist. Bevor diese Aussage noch erhärtet wird, sollen die Banden mit höheren *v*-Werten untersucht werden:

In der Bande (6—5) liegt das Maximum der Rotationsstörung bei *J* = 30. Während in den Banden mit den Schwingungsniveaus „5“, „4“ und „3“ des c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Terms, bzw. mit den Niveaus „2“, „1“ und „0“ des c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Terms, die Neigung der Geraden Δ<sub>2</sub>*F'*(*J*)/(*J* + ½) vor der Störungsstelle geringer war als nachher (Abb. 2), ist es hier umgekehrt. Deshalb ist das nach HERZBERG und SUTTON angebliche Schwingungsniveau „6“ nicht zum c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Term, sondern als Niveau „3“ zum c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Term zu rechnen. Das Schwingungsniveau „6“ des c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Terms wurde erst durch die eigene Rotationsanalyse über die Störungsstelle hinaus festgelegt.

In der schwachen Bande, die in Abschnitt 1 mit (7—6) bezeichnet wurde, beginnt bei *J* = 18 eine Rotationsstörung, über die nicht hinweganalysiert werden konnte, weil die Bande zu sehr überlagert war. Aus dem Verlauf der Δ<sub>2</sub>*F'*(*J*)/(*J* + ½)-Werte im Bereich der Rotationsstörung wird aber deutlich, daß das beobachtete Schwingungsniveau als Niveau „4“ zum c'<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>-Term zu rechnen ist.

Schließlich ergab die erneute Rotationsanalyse der 3670 Å-Bande, die in Abschnitt 1 mit (8—6) eingeordnet wurde, daß in ihr wieder zwei obere Terme deutlich zu unterscheiden sind. PHILLIPS<sup>12</sup> hat die Bande bis *J* = 28 analysiert. Die Rotationsstörung setzt bei *J* = 23 ein und hört bei *J* = 26 wieder auf. Die eigene Rotationsanalyse führte bis *J* = 43. Hier ist — wie zu erwarten — die Neigung der Δ<sub>2</sub>*F'*(*J*)/(*J* + ½)-Geraden für kleine *J*-Werte wieder größer als für die höheren *J*-Werte, die hinter der Störungsstelle liegen. Weil PHILLIPS' Rotationsanalyse in Wirklichkeit schon über die Störungsstelle hinausreichte, legte er eine mittlere Gerade durch die Δ<sub>2</sub>*F'*(*J*)/(*J* + ½)-Werte. Deshalb liegt das von ihm bestimmte *B'* = 1,2910 cm<sup>-1</sup> zwischen den beiden eigenen Werten *B*<sub>1</sub>' = 1,2903 cm<sup>-1</sup> und *B*<sub>2</sub>' = 1,2920 cm<sup>-1</sup>.

Die von HERZBERG und SUTTON bestimmten Rotationskonstanten stimmen — bis auf Meßungenauigkeiten — mit einem der beiden eigenen Werte überein, da diese Autoren immer nur diejenigen Linien verwendet haben, die vor der Störungsstelle liegen.

Die Rotationsanalysen der hier untersuchten Banden werden in einem weiteren DLR-Forschungsbericht<sup>18a</sup> veröffentlicht.

<sup>15</sup> E. BENGSSON u. E. OLSSON, Z. Phys. **72**, 163 [1931].

<sup>16</sup> L. GERÖ u. R. SCHMID, Z. Phys. **121**, 459 [1943].

<sup>17</sup> A. LAGERQVIST u. E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **31**, 221 [1958].

<sup>18</sup> G. MESSERLE u. L. KRAUSS, Z. Naturforschg. **22a**, 2033 [1967].

<sup>18a</sup> G. MESSERLE, DVL-Bericht 692, im Druck.



#### 4. Konstanten des $c'^1\Pi_g$ -Zustands

Vom  $c'^1\Pi_g$ -Term sind insgesamt sechs Schwingungsniveaus festgelegt worden. Eine weitere Bestärkung für die Richtigkeit des Schlusses, daß es sich um die unteren sechs Niveaus handelt, ergibt sich aus dem Intensitätsvergleich der beobachteten Banden.

Die Banden (0—1) und (0—2) sind stark; ebenfalls die Banden (1—2) und (2—4). Die Bande (3—5) ist etwas schwächer. Als schwach ist die Bande (4—6) zu bezeichnen; dagegen ist die Bande (5—6) wieder etwas intensiver. Es existieren noch weitere Banden, die aber nicht analysiert worden sind, weil sie stärker überlagert sind und außerdem keine unbekannten Schwingungsniveaus mehr enthalten. Das sind die Banden (1—3) und (2—3). Trotz intensiver Suche nach weiteren Banden, insbesondere nach solchen mit höheren Schwingungsniveaus, konnten keine weiteren Niveaus des  $c'^1\Pi_g$ -Terms festgelegt werden.

In Tab. 1 sind die Nullstellen der analysierten Banden des  $c'^1\Pi_g - b^1\Pi_u$ -Systems zusammengestellt.

Die regelmäßig verlaufenden Schwingungsniveaus des  $b^1\Pi_u$ -Terms lassen sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$G''(v) = 1596,26 \cdot v - 12,093 \cdot v^2 - 0,01 \cdot v^3. \quad (4)$$

Mittels dieser Gleichung können die Schwingungsniveaus  $G'(v)$  des  $c'^1\Pi_g$ -Terms aus den Nullstellen der analysierten Banden berechnet werden.

Tab. 2 enthält die Schwingungsniveaus  $G'(v)$  des  $c'^1\Pi_g$ -Zustands. Außerdem sind die ersten und zweiten Differenzen  $\Delta G'_{v+1/2}$  und  $\Delta_2 G'$  der Schwingungsniveaus aufgenommen.

Die  $\Delta_2 G'$ -Werte haben einen ähnlichen Verlauf wie die zweiten Differenzen der Schwingungsniveaus des  $c^1\Pi_g$ -Terms (Abb. 1). Wie nicht anders zu erwarten, sind die Schwingungsniveaus  $G'(v)$  des  $c'^1\Pi_g$ -Terms (durch den  $c^1\Pi_g$ -Term) stark gestört.

$\begin{smallmatrix} v'' \\ v' \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	4	5	6
0		29 437,17	27 878,11				
1			29 354,47				
2					27 562,92		
3						27 081,29	
4							26 450,03
5							27 219,94

Tab. 1. Nullstellen der  $c'^1\Pi_g - b^1\Pi_u$ -Banden in  $\text{cm}^{-1}$ .

$v$	$G'(v)$	$\Delta G'_{v+1/2}$	$\Delta_2 G'$
0	0		
1	1476,36	1476,36	221,05
2	2731,67	1255,31	250,12
3	3736,86	1005,19	174,12
4	4567,93	831,07	61,16
5	5337,84	769,91	

Tab. 2. Schwingungsniveaus des  $c'^1\Pi_g$ -Zustands in  $\text{cm}^{-1}$ .

Obwohl es daher wenig Bedeutung hat,  $\omega_e$  und  $\omega_e x_e$  anzugeben, wurde durch Einsetzen der unteren Schwingungsniveaus in Gl. (5)

$$G(v) = \omega_e(v + \tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \tfrac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \tfrac{1}{2})^3 + \dots \quad (5)$$

ein Näherungswert für  $\omega_e$  berechnet.

Die Rotationskonstanten  $B(v)$  und  $D(v)$  zeigen ebenso wie die Schwingungsniveaus einen unregelmäßigen Verlauf.

In Tab. 3 sind die Rotationskonstanten der ersten sechs Schwingungsniveaus des  $c'^1\Pi_g$ -Zustands aufgeführt.

$v$	$B(v)$	$D(v) \cdot 10^6$
0	1,6898	14,09
1	1,6265	19,8
2	1,5360	30,3
3	1,4100	24,1
4	1,3368	(15,6)
5	1,2920	19,0

Tab. 3. Rotationskonstanten des  $c'^1\Pi_g$ -Terms in  $\text{cm}^{-1}$ . Der Wert von  $D(4)$  ist wenig genau.

Die Rotationskonstanten  $B(v)$  und  $D(v)$  genügen zwar *nicht* den Gleichungen:

$$B(v) = B_e - \alpha_e(v + \tfrac{1}{2}) + \dots \quad (6)$$

und 
$$D(v) = D_e + \beta_e(v + \tfrac{1}{2}) + \dots, \quad (7)$$



dennoch wurden durch Einsetzen der unteren Rotationskonstanten  $B(v)$  und  $D(v)$  in die Gln. (6) bzw. (7) Näherungswerte für  $B_e$  und  $D_e$  errechnet.

$$\text{Aus} \quad B_e = h/(8\pi^2 c \mu r_e^2) \quad (8)$$

wurde durch Einsetzen der bekannten Werte  $r_e$  berechnet.

In Tab. 4 sind die wesentlichen Molekülkonstanten des  $c'^1\Pi_g$ -Terms zusammengestellt.

$B_e = 1,7113$	$\text{cm}^{-1}$	$\nu_{00} = 31022,18$	$\text{cm}^{-1}$
$D_e = 11,25 \cdot 10^{-6}$	$\text{cm}^{-1}$	$\omega_e = 1697$	$\text{cm}^{-1}$
$r_e = 1,2813$	$\text{\AA}$		

Tab. 4. Konstanten des  $c'^1\Pi_g$ -Terms.

### 5. Der $c'^1\Pi_g$ -Zustand

Weil die eigenen Untersuchungen des DESLANDRES-D'AZAMBUJA-Systems ( $c'^1\Pi_g - b'^1\Pi_u$ ) die Resultate von HERZBERG und SUTTON in manchen Punkten erweitern oder korrigieren, werden die eigenen Ergebnisse mitgeteilt. Die Nullstellen der analysierten Banden sind in Tab. 5 wiedergegeben. Die Nullstelle der Bande (7—6) konnte aus der Lage der Bande (4—6) des  $c'^1\Pi_g - b'^1\Pi_u$ -Systems bis auf  $1 \text{ cm}^{-1}$  Genauigkeit abgeschätzt werden.

Aus den Nullstellen der Banden wurden mittels Gl. (4) für den  $b'^1\Pi_u$ -Term die Schwingungsniveaus  $G(v)$  des  $c'^1\Pi_g$ -Terms berechnet. Sie sind mit ihren ersten und zweiten Differenzen  $\Delta G_{v+1/2}$  und  $\Delta_2 G$  in Tab. 6 enthalten.

Die in Abschnitt 1, Abb. 1 aufgetragenen Differenzen des  $c'^1\Pi_g$ -Terms sind für die höheren  $v$ -Werte nicht mehr richtig, weil dort teilweise anstelle der Schwingungsniveaus des  $c'^1\Pi_g$ -Terms Niveaus des  $c'^1\Pi_g$ -Terms herangezogen wurden. Die Korrektur ist aber nur gering.

$v''$ $v'$	0	1	2	3	4	5	6
0	25 969,33						
1	27 733,57						
2	29 430,33	27 846,09					
3		29 450,75	27 891,08				
4			29 359,17				
5					27 571,30		
6						27 084,73	
7							(26 451,00)
8							27 220,51

Tab. 5. Nullstellen der DESLANDRES-D'AZAMBUJA-Banden in  $\text{cm}^{-1}$ .

$v$	$G(v)$	$\Delta G_{v+1/2}$	$\Delta_2 G$
0	0		
1	1764,24	1764,24	67,56
2	3460,92	1696,68	91,78
3	5065,82	1604,90	136,81
4	6533,91	1468,09	209,10
5	7792,90	1258,99	258,74
6	8793,15	1000,25	171,65
7	(9621,75)	828,60	59,09
8	10391,26	769,51	

Tab. 6. Schwingungsniveaus des  $c'^1\Pi_g$ -Zustands in  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Rotationskonstanten  $B(v)$  und  $D(v)$  der neun bekannten Niveaus des  $c'^1\Pi_g$ -Terms sind in Tab. 7 zusammengestellt.

$v$	$B(v)$	$D(v) \cdot 10^6$
0	1,7735	7,15
1	1,7483	7,69
2	1,7181	8,95
3	1,6774	11,15
4	1,6180	16,9
5	1,5231	25,1
6	1,4043	21,1
7	(1,3320)	(18,5)
8	1,2903	16,2

Tab. 7. Rotationskonstanten des  $c'^1\Pi_g$ -Terms in  $\text{cm}^{-1}$ . Die Konstanten des siebten Niveaus wurden interpoliert.

In Abb. 3 sind die Rotationsenergien der einzelnen Schwingungsniveaus des  $c'^1\Pi_g$ -Terms (ausgezogen) und des  $c'^1\Pi_g$ -Terms (gestrichelt) aufgetragen. Da sich beide Zustände energiemäßig nur wenig unterscheiden (die ausgezogenen und die gestrichelten Linien würden aufeinanderfallen), wurde immer



nur der Term eingezeichnet, der in den analysierten Banden beobachtet wurde. An den durch kleine Kreuze markierten Stellen wird das Maximum der Rotationsstörung beobachtet.

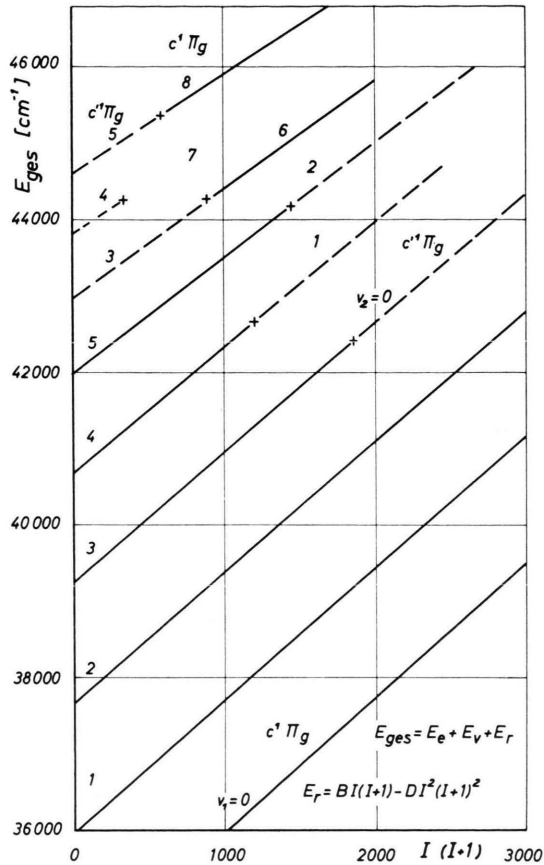


Abb. 3. Beobachtete Rotationsniveaus der  $1\Pi_g$ -Terme.

Der ungefähre Verlauf der beiden  $1\Pi_g$ -Potentialkurven ist aus Abb. 4 zu ersehen. Sehr deutlich ist aus dem Verlauf der niederen Schwingungsniveaus zu erkennen, daß der  $c'1\Pi_g$ -Term beabsichtigt, in  $C(^1D) + C(^1D)$  zu dissoziieren, während der  $c'1\Pi_g$ -Term zur Dissoziation in  $C(^3P) + C(^3P)$  tendiert. Wegen des Überkreuzungsverbots für Potentialkurven gleicher Rasse (<sup>14</sup>, Seite 295) weichen beide Potentialkurven einander aus. Als Folge der Wechselwirkung beider Zustände treten die beobachteten starken Schwingungsstörungen auf. Die analoge Erscheinung wurde bereits bei den  $A^3\Pi_g$ - und  $B^3\Pi_g$ -Potentialkurven beobachtet.

Der Beweis, daß der  $c'1\Pi_g$ -Term tatsächlich in  $C(^3P) + C(^3P)$  dissoziiert, wird in einer späteren Veröffentlichung erbracht<sup>18</sup>.

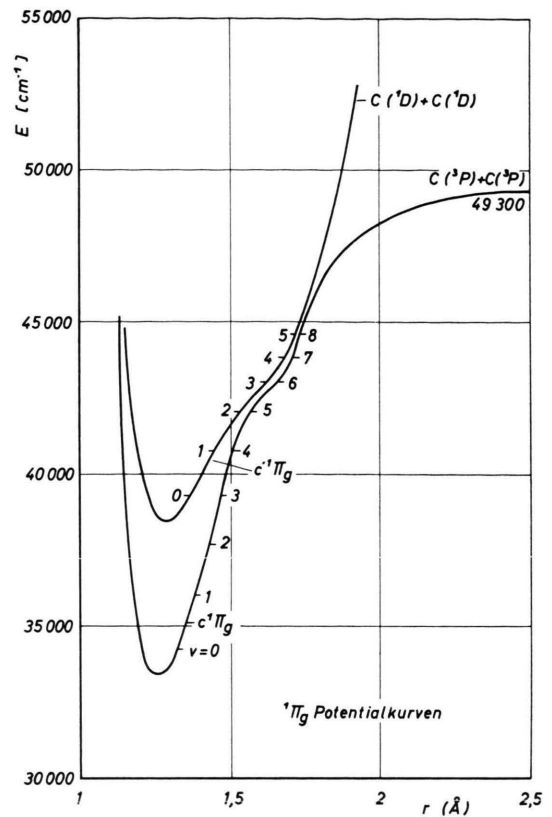


Abb. 4.  $1\Pi_g$ -Potentialkurven.

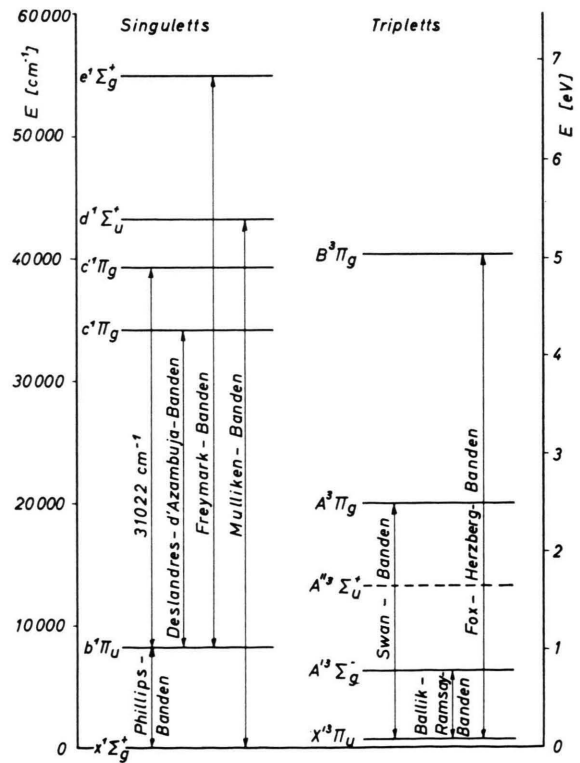


Abb. 5. Termschema des  $C_2$ -Moleküls.



Auf Grund der Identifizierung des  $c'^1\Pi_g$ -Terms kann jetzt im Potentialkurvendiagramm von BALIK und RAMSAY (6, Seite 99) das einzige zweifelhafte Gebiet korrigiert werden.

Zur Übersicht sind in Abb. 5 alle bis jetzt bekannten Elektronenzustände des C<sub>2</sub>-Moleküls aufgetragen. Es wurde jeweils das Schwingungsniveau „0“ eingezeichnet.

Herrn Hochschuldozenten Dr. H. KREMPL, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München, sind wir für die aktive Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Ebenso gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. F. DÖRR für sein Interesse an den aufgezeigten Problemen.

## Die Dissoziation des C<sub>2</sub>-Moleküls durch Rotation

G. MESSERLE\* und L. KRAUSS

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abtlg. Spektroskopie, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 22 a, 2023—2026 [1967]; eingegangen am 19. Juli 1967)

The C<sub>2</sub>-spectrum was excited in a low pressure arc with an electrically heated tungsten-cathode. In this arc the rotational structure of the C<sub>2</sub> bands could be followed up to very high rotational quantum numbers. In the  $c'^1\Pi_g$  state a dissociation by rotation was observed. This effect yields  $D_0(\text{C}_2) = (6,11 \pm 0,04) \text{ eV}$ . The dissociation by rotation allows the accurate determination of the dissociation energy. Additionally the dissociation products of the  $\Pi_g$  states could be fixed unambiguously.

### 1. Experimentelles

Zur Untersuchung des C<sub>2</sub>-Spektrums wurde als Lichtquelle ein Kohlebogen entwickelt. Abb. 1 zeigt eine Skizze des Bogens. Als Kathode dient ein Wolframbügel, der an zwei wassergekühlten Stromdurchführungen befestigt ist. Das Metallgehäuse (Innendurchmesser 200 mm) ist ebenfalls wassergekühlt. Durch einen Strom von etwa 200 A, der einem 40 kW-Niederspannungstransformator entnommen wurde, konnte der Wolframbügel zur Weißglut erhitzt werden. Auf der Spitze der beweglichen Metallanode sitzt ein Stift aus Spektralkohle.

Der Bogen wurde in sehr reinem Argon mit einem Strom von ca. 15 A gebrannt. Die Zündung des Bogens erfolgte bei evakuiertem Gehäuse und Heizung des Wolframbügels allein durch Anlegen der Bogenzündspannung. Erst dann wurde Argon zugegeben.

Das C<sub>2</sub>-Spektrum zeigte sich dann am besten, wenn der Bogen — durch eine dicke dunkle Glasscheibe betrachtet — intensiv grün leuchtete. Das war in einem Druckbereich von 10 Torr bis zu etwa 100 Torr. Dann brannte der Bogen völlig ruhig zwischen den Spitzen der beiden Elektroden. Verwendet man als Kathode ebenfalls Kohle, so brennt der Bogen nicht ruhig. Oft, besonders bei niedrigerem Druck, füllt sich das Bogengehäuse mit einem Glimmleuchten. Da das Bogengehäuse eine Leckrate von nur  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ torr} \cdot 1/\text{s}$  hatte, war das C<sub>2</sub>-Spektrum sehr rein. Die intensiven CN-Banden bei 3883 Å konnten fast ganz unterdrückt werden.

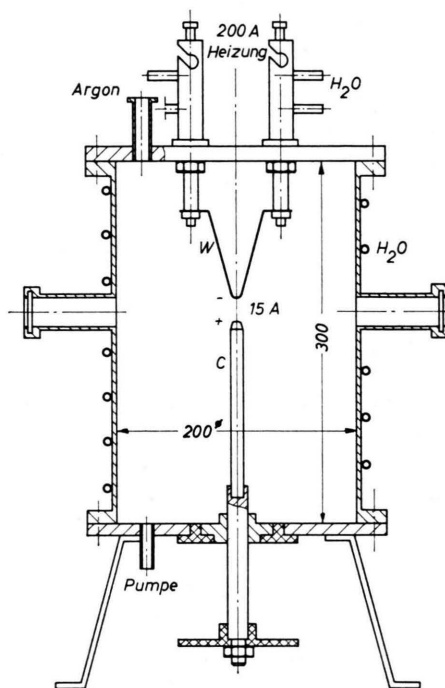


Abb. 1. Bogen zur Anregung des C<sub>2</sub>-Spektrums.

\* Teilauszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation „Eine Untersuchung der  $\Pi_g$ -Terme zur spektroskopischen Bestimmung der Dissoziationsenergie des C<sub>2</sub>-Moleküls“ des Assessors des Lehramts GERD MESSERLE.

Es zeigte sich, daß wegen der hohen Temperatur in diesem Bogen die C<sub>2</sub>-Banden bis zu sehr hohen Rotationsquantenzahlen — allerdings nur für niedere Schwingungsquantenzahlen — angeregt werden konnten. Im Zusammenhang mit der Untersuchung des DESLANDRES-D'AZAMBUJA-