

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

Zur Übersicht sind in Abb. 5 alle bis jetzt bekannten Elektronenzustände des C₂-Moleküls aufgetragen. Es wurde jeweils das Schwingungsniveau „0“ eingezeichnet.

Herrn Hochschuldozenten Dr. H. KREML, 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 C₂-Moleküls durch Rotation

G. MESSERL* und L. KRAUSS

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abtlg. Spektroskopie, Stuttgart

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

The C₂-spectrum was excited in a low pressure arc with an electrically heated tungsten-cathode. In this arc the rotational structure of the C₂ 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 $D_0(C_2) = (6,11 \pm 0,04)$ eV. The dissociation by rotation allows the accurate determination of the dissociation energy. Additionally the dissociation products of the Π_g states could be fixed unambiguously.

1. Experimentelles

Zur Untersuchung des C₂-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 C₂-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 niedrigem Druck, füllt sich das Bogengehäuse mit einem Glimmleuchten. Da das Bogengehäuse eine Leckrate von nur $3,5 \cdot 10^{-5}$ torr · 1/s hatte, war das C₂-Spektrum sehr rein. Die intensiven CN-Banden bei 3883 Å konnten fast ganz unterdrückt werden.

* Teilauszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation „Eine Untersuchung der Π_g -Terme zur spektroskopischen Bestimmung der Dissoziationsenergie des C₂-Moleküls“ des Assessors des Lehramts GERD MESSERL.

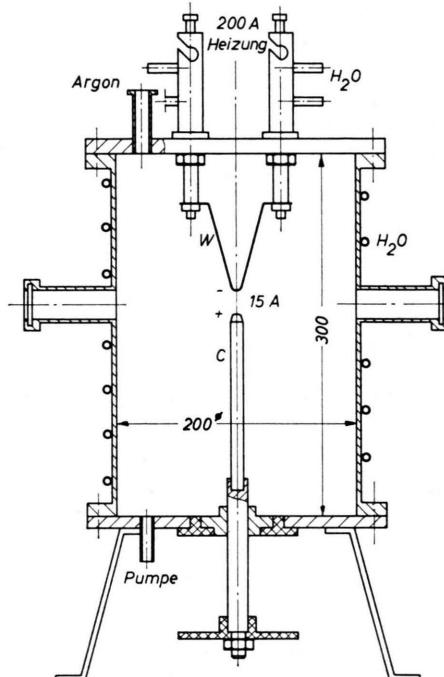


Abb. 1. Bogen zur Anregung des C₂-Spektrums.

Es zeigte sich, daß wegen der hohen Temperatur in diesem Bogen die C₂-Banden bis zu sehr hohen Rotationsquantenzahlen — allerdings nur für niedere Schwingungsquantenzahlen — angeregt werden konnten. Im Zusammenhang mit der Untersuchung des DESLANDRES-D'AZAMBUJA-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Systems ($c^1\Pi_g - b^1\Pi_u$) ergab sich durch Verwendung dieser Lichtquelle die Möglichkeit, Aufschluß über die Dissoziationsprodukte und die Dissoziationsgrenze des $c^1\Pi_g$ -Zustands zu erhalten.

Die Banden wurden in zweiter Ordnung eines 5 m-Ebert-Spektrographen bei einer Dispersion von $0,7 \text{ \AA/mm}$ auf Kodak S-Platten photographiert. Die Belichtungszeiten betrugen einige Minuten. Das Ausmessen der Linien und die Bestimmung der Wellenzahlen der Linien wurde ebenso durchgeführt wie es in einer früheren Arbeit beschrieben ist¹.

2. Diskussion der Dissoziationsprodukte der Π_g -Terme

Es besteht die Annahme, daß der $A^3\Pi_g$ -Term in $C(^3P) + C(^3P)$ und der $B^3\Pi_g$ -Term in $C(^3P) + C(^1D)$ dissoziieren^{2,3}. Allein aus den bisher bekannten spektroskopischen Daten kann die Richtigkeit dieser Annahme — wenngleich sie sehr wahrscheinlich ist — aber nicht nachgewiesen werden. Nach den WIGNER-WITMERSchen Bedingungen (4, Seite 321 und 2, Seite 98) besteht auch die Möglichkeit, daß der $A^3\Pi_g$ -Term in $C(^3P) + C(^1D)$ und der $B^3\Pi_g$ -Term in $C(^3P) + C(^1S)$ dissoziieren.

Der Wert für die Dissoziationsenergie des C_2 -Moleküls würde sich bei der letzteren Möglichkeit um $C(^1D) - C(^3P) = 10194 \text{ cm}^{-1} \triangleq 1,26 \text{ eV}$ verringern.

Der Unterschied zwischen $C(^1S)$ und $C(^1D)$ beträgt 11455 cm^{-1} . Da der Fehler in der Extrapolation des $B^3\Pi_g$ -Terms aber mehr als 1000 cm^{-1} betragen kann³, ist die Entscheidung über die Dissoziationsprodukte allein aus der Betrachtung der Π_g -Terme nicht möglich.

Eine Entscheidung kann aber aus der Betrachtung der Dissoziationsprodukte des $c^1\Pi_g$ -Terms erfolgen, wenn es möglich ist, einen Näherungswert für die Konvergenz des $c^1\Pi_g$ -Terms anzugeben.

Für den $c^1\Pi_g$ -Zustand kommen nach den WIGNER-WITMERSchen Bedingungen als Dissoziationsprodukte $C(^3P) + C(^3P)$ und $C(^1D) + C(^1D)$ in Betracht. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Möglichkeiten beträgt $20387 \text{ cm}^{-1} \triangleq 2,52 \text{ eV}$. Damit kann die Entscheidung über die Dissoziationsprodukte aus dem Vergleich der $^3\Pi_g$ -Terme und des $c^1\Pi_g$ -Terms erfolgen.

3. Abbrechen der Rotationslinien in der (0—0)-Bande

Es fiel auf, daß die (0—0)-Bande des DESLANDRES-d'AZAMBUJA-Systems im Kohlebogen bis zu sehr hohen Rotationsquantenzahlen angeregt wurde. Aus der Rotationsanalyse ergab sich, daß der P-Zweig der Bande nach $J = 104$ und der R-Zweig nach $J = 102$ abbricht, obwohl die letzten beobachteten Linien noch mit großer Intensität auftreten (Abb. 2*). Der Abbruch liegt also im Schwingungsniveau „0“ des $c^1\Pi_g$ -Terms nach $J = 103$.

Das letzte beobachtete Rotationsniveau des Schwingungsniveaus „0“ des $c^1\Pi_g$ -Terms liegt $52415 \text{ cm}^{-1} \triangleq 6,50 \text{ eV}$ über dem Grundzustand $x^1\Sigma_g^+$. Nimmt man die Dissoziation des $c^1\Pi_g$ -Terms zu $C(^1D) + C(^1D)$ an, so müßten von den $6,50 \text{ eV}$ noch mindestens $2,52 \text{ eV}$ subtrahiert werden, um $D_0(C_2)$ zu erhalten. Ein Wert für $D_0(C_2)$, der unter 4 eV liegt, widerspricht aber den Resultaten, die aus der Untersuchung der $^3\Pi_g$ -Terme erzielt wurden.

Deshalb bleibt für die Dissoziationsprodukte des $c^1\Pi_g$ -Terms nur die Möglichkeit $C(^3P) + C(^3P)$. Damit ist auch die Gültigkeit der Annahmen für $A^3\Pi_g \rightarrow C(^3P) + C(^3P)$ und $B^3\Pi_g \rightarrow C(^3P) + C(^1D)$ erwiesen.

4. Die Grenzkurve der Dissoziation des $c^1\Pi_g$ -Terms

Die Beobachtung des Abbrechens der Rotation in dem Schwingungsniveau „0“ des $c^1\Pi_g$ -Terms legt die Vermutung nahe, daß in den Schwingungsniveaus mit $v > 0$ ebenfalls ein solcher Abbruch der Rotation zu beobachten ist.

Als nächste wurde die Bande (1—0) analysiert. In ihr wurde ein Abbruch nach $J = 98$ festgestellt. Die letzten beobachteten Linien sind P_{99} und R_{97} . Auch die Bande (2—1) konnte bis zum Abbrechen der Rotation analysiert werden. Die letzten beobachteten Linien sind P_{94} und R_{92} . Der Abbruch erfolgt also nach $J = 93$ im Schwingungsniveau „2“ des $c^1\Pi_g$ -Terms. Die Rotationsanalyse der Bande (3—2) gelang ebenfalls noch. Diese Bande weist jedoch — wie bereits in einer früheren Arbeit er-

¹ G. MESSERLE, DLR-Forschungsbericht 66—31 [1966].

² E. A. BALLIK u. D. A. RAMSAY, *Astrophys. J.* **137**, 84 (1963).

* Abb. 2 auf Tafel S. 2026 a

³ G. MESSERLE u. L. KRAUSS, *Z. Naturforschg.* **22a**, 1744 [1967].

⁴ G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton N.J., 1950.

wähnt⁵ — im Gegensatz zu den drei zuvor analysierten Banden homogene Rotationsstörungen auf. Die Bande konnte aus Intensitätsgründen nur bis $J = 70$ analysiert werden. Die Rotationsanalysen dieser Banden werden in einem DLR-Forschungsbericht veröffentlicht^{5a}.

Wegen der Rotation tritt für große J -Werte zwar eine Lockerung der Molekülbindung ein, aber es existieren noch stabile Rotationsniveaus — selbst oberhalb der Dissoziationsgrenze — solange das Molekül noch durch einen Potentialwall vom dissoziierten Zustand getrennt ist. Für die Energie $U_J(v)$ der sog. effektiven Potentialkurven mit $J > 0$ (Abb. 3) ergibt sich:

$$U_J(v) = G(v) + F_v(J), \quad (1)$$

$G(v)$ ist der Schwingungsanteil und $F_v(J)$ der Rotationsanteil an der Gesamtenergie.

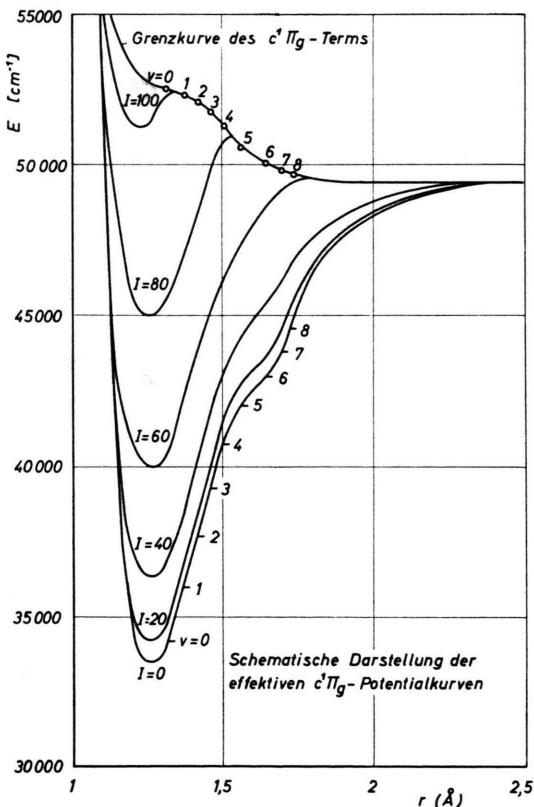


Abb. 3. Schematische Darstellung der effektiven $c^1\Pi_g$ -Potentialkurven

⁵ G. MESSERLE u. L. KRAUSS, Z. Naturforschg. **22a**, 2015 [1967].

^{5a} G. MESSERLE, DVL-Bericht 692, im Druck.

⁶ G. A. KHACHKURUZOV, Opt. Spectr. **21**, 91 (1966).

Nach KHACHKURUZOV⁶ ergibt sich für den größten J -Wert, der für eine Schwingungsquantenzahl v auftreten kann:

$$J_v = J_0(1 - v/v_{\max}). \quad (2)$$

Darin bedeuten: $J_0 = J_{\max}$ für $v = 0$,

$$J_v = J_{\max} \quad \text{für } v = v.$$

v_{\max} ist dasjenige v , bei dem die Dissoziation allein durch Schwingung eintritt (d. h.: $J = 0$).

Kennt man für einige Schwingungsquantenzahlen v den Abbruch der Rotation, so lässt sich v_{\max} aus Gl. (2) eliminieren. Weiter können nun aus dieser Gleichung die maximalen J -Werte für solche Schwingungs niveaus berechnet werden, wo sie nicht mehr zu beobachten sind.

Aus Beobachtungen sind Abbruchstellen in den Schwingungs niveaus „0“, „1“ und „2“ des $c^1\Pi_g$ -Terms bekannt. Des weiteren kennt man die Schwingungs niveaus von $v = 0$ bis $v = 8$ und die zugehörigen Rotationskonstanten⁵. Aus den Analysen ergab sich:

$$J_0 = 103, \quad J_1 = 98 \quad \text{und} \quad J_2 = 93.$$

Setzt man J_0 und J_1 in Gl. (2) ein, dann ergibt sich $v_{\max} = 20,6$. Berechnet man nun nach Formel (2) J_2 , so erhält man tatsächlich $J_2 = 93$, wie es auch die Beobachtung ergibt.

Nach Gl. (2) wurden die J_v -Werte bis $v = 8$ berechnet. Diese Werte in Gl. (3)

$$F(J) = B \cdot J(J + 1) - D \cdot J^2(J + 1)^2 \quad (3)$$

eingesetzt, ergeben, da ja $B(v)$ und $D(v)$ bekannt sind, die maximale Rotationsenergie in den betrachteten Schwingungs niveaus des $c^1\Pi_g$ -Terms. Da weiterhin die absolute Lage der Schwingungs niveaus $G(v)$ des $c^1\Pi_g$ -Terms bis $v = 8$ bekannt ist, kann auch die tatsächliche Energie $U_J(v)$ der letzten auftretenden Rotationsniveaus angegeben werden.

In Abb. 4 (vgl. 4, Seite 428) sind die letzten beobachteten (Kreise), die letzten berechneten (Quadrat e) und die ersten nicht mehr beobachteten Rotationsniveaus (Kreuze bzw. Sterne) gegen $J(J + 1)$ für $v = 0$ bis $v = 8$ aufgetragen. Abweichend von der HERZBERGSchen Abbildung ergibt sich wegen der Schwingungsstörung im $c^1\Pi_g$ -Term für kleine v -Werte eine positive Krümmung der Grenzkurve der Rotation.

Aus einer kurzen Extrapolation ergibt sich für die Dissoziationsgrenze des $c^1\Pi_g$ -Terms (49300 ± 300) cm^{-1} . Da die Dissoziation des $c^1\Pi_g$ -Terms in

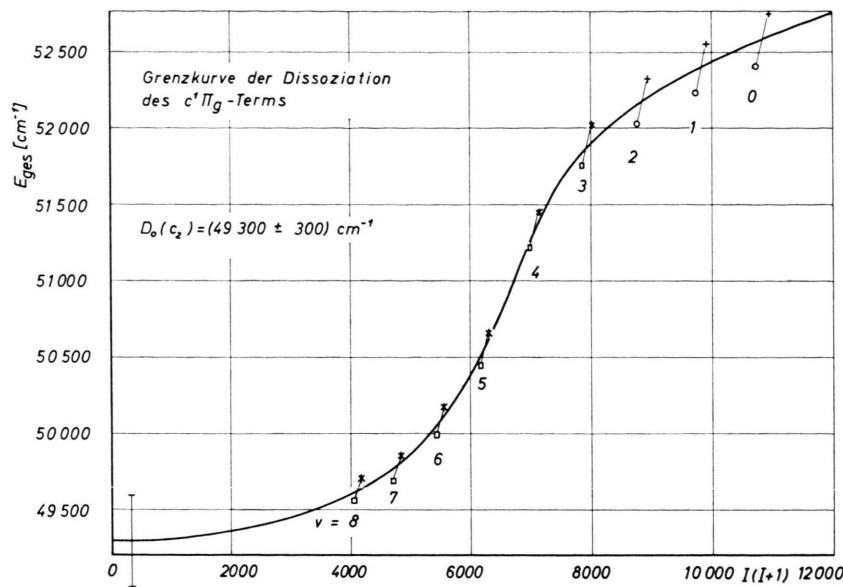


Abb. 4. Grenzkurve der Dissoziation des $c^1\Pi_g$ -Terms.

C(³P) + C(³P) erfolgt (Abschnitt 3), ist dieses Resultat gleichzeitig ein weiterer Wert für die Dissoziationsenergie des C₂-Moleküls.

Dieser Wert für $D_0(C_2) = (6,11 + 0,04)\text{eV}$ ist der genaueste Wert, der für die Dissoziationsenergie des C₂-Moleküls existiert. Er steht in guter Übereinstimmung zu den Resultaten, die aus der Konvergenz der ³ Π_g -Terme erhalten wurden³.

Herrn Hochschuldozenten Dr. H. KREML, 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.

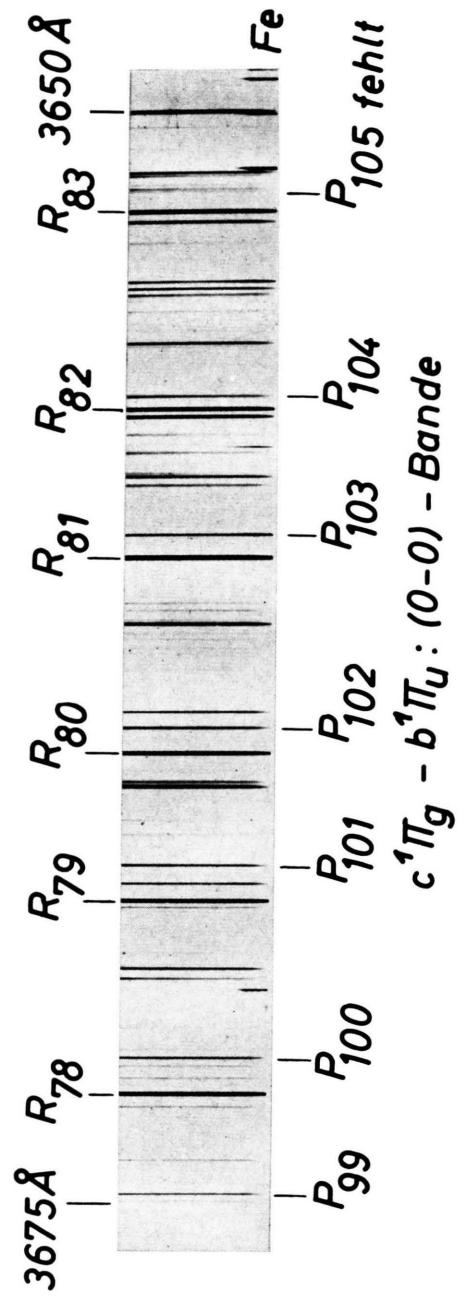


Abb. 2. Abbrechen der Rotation im P-Zweig.

