

$B^2\Sigma_u^+$ -Zustand und O_2^+ im $b^4\Sigma_g^-$ - und zum geringen Teil im $A^2\Pi_u$ -Zustand gebildet werden. Beim CO_2 tritt neben der Strahlung, die vom CO_2^+ herrührt, ein ebenso hoher Anteil von CO^+ auf. Das Ion CO^+ entsteht durch dissoziativen Ladungsaustausch aus CO_2 . Trotz der Anregungen bleiben sämtliche Reaktionen mit der Ausnahme des dissoziativen Prozesses um 3 bis 5 eV exotherm. Zur Anregung der beobachteten Kometen-

Schwanz-Banden des CO^+ müssen 3 bis 4 eV von der kinetischen Energie des Ne^+ in innere Energie übertragen werden.

Eine ausführliche Darstellung dieser Untersuchungen befindet sich in Vorbereitung.

Herrn Professor Dr. H. RAETHER danke ich für die Überlassung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Das Mikrowellenrotationsspektrum des SiO

T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **23 a**, 777–778 [1968]; eingegangen am 6. März 1968)

In früheren Arbeiten ist über die Spektren der Monoxide von Pb, Ge und Sn ¹ berichtet worden. Die Reihe dieser Untersuchungen wurde jetzt mit der Messung des Mikrowellenrotationsspektrums von SiO abgeschlossen. Um SiO in ausreichender Menge zu verdampfen, benötigt man eine Temperatur von annähernd 1300 °C. Heizbare Absorptionszellen ^{2,3} sind jedoch nur bis zu etwa 1000 °C brauchbar. Die Messungen wurden deshalb wieder mit dem Molekülstrahl-Mikrowellenspektrometer durchgeführt, das bereits bei den Messungen an den anderen Oxiden dieser Gruppe verwendet wurde. Bei dieser Anordnung werden die Moleküle aus einem Molekülstrahl-Ofen in eine kalte Absorptionszelle hineingedampft. Da sich nur der Ofen auf hoher Temperatur zu befinden braucht, lassen sich leicht Temperaturen bis zu 1800 °C erreichen. Bei einer Verdampfungsrate von einigen 10^{19} Molekülen/Sekunde können im Q-Band noch Moleküle mit einer relativen Isotopenhäufigkeit von 1% nachgewiesen werden. Über den Aufbau und die Wirkungsweise dieses Spektrometertyps wird demnächst an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Als Ausgangssubstanz diente reines SiO in kristalliner Form. Mit gleichem Erfolg konnte ein Gemisch aus Si und SiO_2 verwendet werden. Der Molekülstrahl-Ofen bestand aus Tantal. Chemische Schwierigkeiten, die bei den anderen Oxiden dieser Gruppe das Arbeiten sehr erschwerten, traten nicht auf.

Zwischen 42 373 und 43 424 MHz wurden 6 Absorptionslinien gefunden. Sie sind dem Rotationsübergang $J=0 \rightarrow 1$ der Molekülisotopen $Si^{28}O^{16}$ in den Schwingungszuständen $v=0$ bis $v=3$, sowie $Si^{29}O^{16}$ und $Si^{30}O^{16}$ im Schwingungszustand $v=0$ zuzuordnen. Tab. 1 zeigt die gemessenen Linienfrequenzen. Da alle Kerne den Spin $I=0$ oder $I=1/2$ haben, tritt keine Quadrupolhyperfeinstruktur auf. Eine magnetische Hyperfeinstruktur am $Si^{29}O^{16}$ konnte nicht aufgelöst werden.

Isotop	%	v	ν MHz	$\Delta\nu$ MHz
$Si^{28}O^{16}$	92,2	0	$43\,423,76 \pm 0,1$	$+0,03$
		1	$43\,122,03 \pm 0,1$	$-0,03$
		2	$42\,820,48 \pm 0,1$	$+0,02$
		3	$42\,519,34 \pm 0,1$	$-0,02$
$Si^{29}O^{16}$	4,7	0	$42\,879,82 \pm 0,1$	$+0,03$
$Si^{30}O^{16}$	3,1	0	$42\,373,34 \pm 0,1$	$-0,04$

Tab. 1. Gemessene Frequenzen des Übergangs $J=0 \rightarrow 1$.

Zur Auswertung wurde der Ausdruck von DUNHAM ⁴ für die Energie des schwingenden Rotators verwendet:

$$E_{J,v} = \sum Y_{l,j} (v+1/2)^l J(J+1)^j. \quad (1)$$

Für die Frequenzen der Übergänge $J \rightarrow J+1$, $\Delta v=0$ erhält man:

$$\nu = 2 Y_{01} (J+1) + 2 Y_{11} (v+1/2) (J+1) + 2 Y_{21} (v+1/2)^2 (J+1) + 4 Y_{02} (J+1)^3 + \dots \quad (2)$$

Höhere Glieder der Entwicklung wurden bei der Auswertung vernachlässigt. Aus den $Y_{l,j}$ lassen sich die Entwicklungskoeffizienten für das Potential bestimmen, in dem sich die Kerne bewegen.

$$V(r) = a_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots) + B_e J(J+1) (1 - 2 \xi + 3 \xi^2 - 4 \xi^3 + \dots) \quad (3)$$

mit

$$\xi = (r - r_e)/r_e, \quad B_e = h/(8 \pi^2 r_e^2 \mu),$$

μ = reduzierte Masse; r_e = Gleichgewichtsabstand der Kerne.

Die $Y_{l,j}$ stehen mit den bei der Auswertung von Bandenspektren meist verwendeten Konstanten in folgendem Zusammenhang:

$$\begin{aligned} Y_{01} &\cong B_e, & Y_{10} &\cong \omega_e, & Y_{20} &\cong -\omega_e x_e, \\ Y_{02} &\cong -D_e, & Y_{11} &\cong -\alpha_e, & Y_{21} &\cong \gamma_e. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Konstante Y_{02} konnte aus unseren Messungen nicht direkt ermittelt werden, da nur der Rotationsübergang $J=0 \rightarrow 1$ gemessen wurde. Sie läßt sich aber aus der Beziehung

$$-Y_{02} \cong D_e = 4 B_e^3 / \omega_e^2 \quad (5)$$

¹ T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **19 a**, 1426 [1964]; **21 a**, 287 [1966]; **22 a**, 1234 [1967].

² J. HOEFT, Z. Naturforsch. **19 a**, 1134 [1964].

³ D. R. LIDE, P. CAHILL u. L. P. GOLD, J. Chem. Phys. **40**, 156 [1964].

⁴ J. L. DUNHAM, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].



	Si ²⁸ O ¹⁶	Si ²⁹ O ¹⁶	Si ³⁰ O ¹⁶
Y_{01} MHz	$21\,787,462 \pm 0,025$	$21\,514,074 \pm 0,025$	$21\,259,485 \pm 0,025$
$-Y_{02}$ kHz	$29,9 \pm 0,1$	$29,2 \pm 0,1$	$28,5 \pm 0,1$
$-Y_{11}$ MHz	$151,05 \pm 0,04$	$148,22 \pm 0,04$	$145,59 \pm 0,04$
Y_{21} kHz	76 ± 1	74 ± 1	72 ± 1
Y_{10} MHz ⁵	$(3,720 \pm 0,003) \cdot 10^7$	$(3,697 \pm 0,003) \cdot 10^7$	$(3,675 \pm 0,003) \cdot 10^7$
Y_{20} MHz	$(1,793 \pm 0,036) \cdot 10^5$	$(1,771 \pm 0,036) \cdot 10^5$	$(1,750 \pm 0,036) \cdot 10^5$
$a_0 = (5,298 \pm 0,001) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} = (1,588 \pm 0,003) \cdot 10^{10} \text{ MHz}$			
$a_1 = -2,973 \pm 0,002$			
$a_2 = +5,58 \pm 0,1$			
$a_3 = -8,32 \pm 0,75$			
		$B_e = (1 \pm 10^{-6}) \cdot Y_{01}$	
		$r_e = 1,509\,732 \pm 0,000\,04 \text{ \AA}$	

Tab. 2.

berechnen. Dabei wurde der von LAGERQUIST⁵ angegebene Wert $\omega_e = (1241 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ benutzt. Zur Berechnung des Potentialkoeffizienten a_2 wurde außerdem der ebenfalls von LAGERQUIST gemessene Wert von

$$\omega_e x_e = (5,98 \pm 0,12) \text{ cm}^{-1}$$

verwendet. Beide Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit älteren Meßwerten in den Tabellen von HERZBERG⁶ überein. Die $Y_{l,j}$ für verschiedene Molekülisotopen lassen sich mit Hilfe der Beziehungen

$$\begin{aligned} Y_{01} &\sim 1/\mu, & Y_{10} &\sim 1/\mu^{1/2}, & Y_{20} &\sim 1/\mu, \\ Y_{02} &\sim 1/\mu^2, & Y_{11} &\sim 1/\mu^{3/2}, & Y_{21} &\sim 1/\mu^2 \end{aligned} \quad (6)$$

ineinander umrechnen, da die Atommassen genau bekannt sind⁷. Die gemessenen Frequenzen in (2) eingesetzt, liefern dann 6 Gleichungen für die 3 unbekannten Konstanten einer Isotopenkombination. Die Auswertung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Ergebnisse sind zusammen mit den berechneten Potentialkonstanten in Tab. 2 zusammengestellt. Aus den $Y_{l,j}$ wurden rückwärts die Linienfrequenzen berechnet, um die Konsistenz der Messungen zu prüfen. In der letzten Spalte der Tab. 1 sind die Abweichungen $\Delta\nu$ der berechneten von den gemessenen Linienfrequenzen eingetragen. Sie liegen innerhalb der Meßfehler.

Zwischen den B_e und den Y_{01} besteht folgender Zusammenhang:

$$Y_{01} = B_e(1 + \beta_{01} B_e^2/\omega_e^2) \quad (7)$$

⁵ A. LAGERQUIST, Ark. Fys. **6**, 95 [1952].

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

$$\text{mit } \beta_{01} = (Y_{10}^2 Y_{21}/4 Y_{01}^3) + (16 a_1 Y_{20}/3 Y_{01}) - 8 a_1 - 6 a_1^2 + 4 a_1^3$$

$$\text{und } a_1 = (Y_{11} Y_{10}/6 Y_{01}^2) - 1.$$

Mit den angegebenen Werten der Konstanten erhält man:

$$\beta_{01} = (-1,2 \pm 2,6), \quad B_e^2/\omega_e^2 = 3,4 \cdot 10^{-7}.$$

Innerhalb der Meßfehler stimmt B_e also mit Y_{01} überein. Aus B_e berechnet man den in Tab. 2 angegebenen Wert von r_e .

Die Messungen lassen eine Abweichung des Potentialverlaufes vom Morse-Potential erkennen. Im Rahmen des Morse-Potentials gilt:

$$12 a_2 - 7 a_1^2 = 0. \quad (8)$$

Aus dem Experiment erhält man

$$12 a_2 - 7 a_1^2 = 1,27 \pm 0,32.$$

Eine Berechnung der Dissoziationsenergie unter Benutzung des Morse-Potentials nach der Beziehung

$$D = (h/4 B_e) \{ (1/\omega_e) + (a_e/6 B_e^2) \}^{-2} \quad (9)$$

ist daher nur von zweifelhaftem Wert. Das Ergebnis

$$D = 7,4 \text{ eV}$$

stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem bei GAYDON⁸ angegebenen Wert von $(8 \pm 1) \text{ eV}$ überein.

Ich danke Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsvorhaben.

⁷ J. H. E. MATTAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **67**, 1 [1965].

⁸ E. A. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman & Hall, London 1953.