

# Eine Untersuchung des $O^+ \leftarrow {}^1\Sigma^+$ -Systems des $FCl^{35}/FCl^{37}$ im Sichtbaren

W. STRICKER \* und L. KRAUSS

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abteilung Spektroskopie, Stuttgart-Vaihingen

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1116–1121 [1968]; eingegangen am 4. Mai 1968)

The absorption band spectrum of  $FCl^{35}/FCl^{37}$  is photographed in the region 5200–4600 Å using a 5 m Ebert spectrograph. 27 bands of the  $O^+ \leftarrow {}^1\Sigma^+$ -system are analyzed and their origins calculated. The isotopic shifts measured on 7 bands allow the determination of the exact numbering of the vibrational levels of the excited  $O^+$ -term. Furthermore molecular constants of both states involved could be determined. By means of this set of bands an empirical formula representing irregular vibrational terms of diatomic molecules is tested.

Connecting the dissociation energy of FCl and  $Cl_2$  and the formation energy of FCl a value of the dissociation energy of the  $F_2$ -molecule is derived.

WAHRHAFTIG<sup>1</sup> berichtete erstmals von rotabschattierten Banden des  $FCl^{35}/FCl^{37}$ , die ihrer Struktur nach den Banden des  $ICl$ -<sup>2</sup> und  $IBr$ -Moleküls<sup>3</sup> analog sind und einem  $O^+ \leftarrow {}^1\Sigma^+$ -Übergang zugeordnet wurden. Er konnte mehrere Nullstellen einer  $v'$ -Progression des  $FCl^{35}$  mit dem unteren Niveau  $v''=0$  angeben, außerdem zwei Banden mit dem unteren Niveau  $v''=1$ . Weiter teilte er die Nullstellen von zwei Banden des isotopen Moleküls  $FCl^{37}$  ( $v''=0$ ) mit. Schwache Banden zwischen 5300 und 4600 Å wurden von SCHMITZ und SCHUMACHER<sup>4</sup> gefunden, doch gelang dort keine Rotationsanalyse. Zwei der von WAHRHAFTIG angegebenen Banden wurden von SCHUMACHER et al.<sup>5</sup> nochmals analysiert und die Ergebnisse bestätigt. Aus dem Mikrowellenspektrum wurden von GILBERT et al.<sup>6</sup> Molekülkonstanten für den Grundzustand erhalten. PARKINSON und Mitarb.<sup>7</sup> beobachteten das IR-Spektrum und bestimmten die Fundamentalschwingung  $v=0 \rightarrow 1$  für  $FCl^{35}$ .

Bezüglich der Zählung der Schwingungsquanten des angeregten  $O^+$ -Terms bestehen noch Meinungsverschiedenheiten in der Literatur bis zu 3 Einheiten in  $v'$  (siehe ROSEN<sup>8</sup>). Mit Hilfe der Isotopieaufspaltung  $FCl^{35}/FCl^{37}$  soll eine endgültige Entscheidung in der Numerierung der Schwingungsterme getroffen werden.

Außerdem stellt das FCl-Molekül ein seltenes Beispiel dafür dar, daß Banden über eine Schwingungsstörung hinaus bis zur Konvergenzgrenze des Systems beobachtet werden können. Diese Tatsache ermöglicht es, eine von BRODERSEN<sup>9</sup> vorgeschlagene Formel zur Darstellung unregelmäßig verlaufender Schwingungsniveaus anzuwenden und die berechnete mit der experimentell bestimmten Konvergenzgrenze des FCl zu vergleichen.

Mit der Dissoziationsenergie des FCl und Energiedaten von  $Cl_2$  und FCl kann über einen thermochemischen Kreisprozeß eine Aussage über die Dissoziationsenergie des  $F_2$ -Moleküls erhalten werden. Dieser Wert wird zum Vergleich mit der direkt aus dem Vakuum-UV-Absorptionsspektrum des  $F_2$  resultierenden Bindungsenergie herangezogen.

## 1. Experimentelles

Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums wird mit  $FCl^{35}/FCl^{37}$  im natürlichen Isotopenverhältnis bei Zimmertemperatur gearbeitet. Um einen hohen Reinheitsgrad zu bekommen, wird  $FCl^{35}/FCl^{37}$  aus den Elementen synthetisiert und das Reaktionsprodukt mehrmals umkondensiert. Damit wird freies  $Cl_2$  und  $F_2$ , das gelöst im Endprodukt noch enthalten ist, beseitigt. Es wird mit absorbierenden Schichtlängen bis 350 cm bei 400 Torr gearbeitet. In die Deckelflange des Absorp-

\* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation „Die Bestimmung der Dissoziationsenergie des  $F_2$ -Moleküls und ein Beitrag zu den Bandenspektren des  $F_2$  und  $FCl$ “ des Dipl.-Phys. WINFRIED STRICKER. Tag der Promotion: 7. 12. 1967.

<sup>1</sup> A. L. WAHRHAFTIG, J. Chem. Phys. **10**, 248 [1942].

<sup>2</sup> W. G. BROWN u. G. E. GIBSON, Phys. Rev. **40**, 529 [1932].

<sup>3</sup> W. G. BROWN, Phys. Rev. **40**, 544 [1932].

<sup>4</sup> H. SCHMITZ u. H. J. SCHUMACHER, Z. Naturforsch. **2 a**, 359 [1947].

<sup>5</sup> H. J. SCHUMACHER, H. SCHMITZ u. P. H. BRODERSEN, Anales Asoc. Quim. Argent. **188**, 98 [1950].

<sup>6</sup> D. A. GILBERT, A. ROBERTS u. P. A. GRISWOLD, Phys. Rev. **76**, 1723 [1949].

<sup>7</sup> T. F. PARKINSON, E. A. JONES u. A. H. NIELSEN, Phys. Rev. **76**, 199 [1949].

<sup>8</sup> B. ROSEN, Tables de constantes et données numériques, Vol. V, Hermann et Cie., Paris 1952.

<sup>9</sup> P. H. BRODERSEN, mündliche Mitteilung 1965.



tionsrohres sind  $\text{CaF}_2$ -Scheiben als optische Fenster eingelassen. Sie erweisen sich nach mehrstündiger Trocknung bei  $70^\circ\text{C}$  im Vakuumexsikkator als völlig resistent gegenüber  $\text{FCl}$ .

Das Spektrum wird mit einem 5 m-Ebert-Spektrographen in 2. Ordnung photographiert (Dispersion  $0,7 \text{ \AA/mm}$ ; Auflösung 220 000). Die Belichtungszeiten auf Perutz-Platten S 550 liegen zwischen 2 und 16 Minuten, wenn als Lichtquelle kontinuierlicher Strahlung eine Wolframbandlampe OSRAM Wi 14 (5 Volt; 80 Watt) verwendet wird. Weitere experimentelle Einzelheiten findet man in einem DLR-Forschungsbericht<sup>10</sup>. Dort sind auch die Rotationsanalysen sämtlicher Banden veröffentlicht.

## 2. Vervollständigung des $O^+ \leftarrow {}^1\Sigma^+$ -Bandensystems

Es werden insgesamt 31 rotabschattierte Banden gefunden, wobei die Banden mit analysierbarer Rotationsstruktur aus R- und P-Zweig bestehen. Es liegt der Hundsche Kopplungsfall c vor. Bei einem  ${}^3\Pi \leftarrow {}^1\Sigma$ -Übergang treten dann gemäß der Auswahlregel  $\Delta\Omega = 0; \pm 1$  nur die Unterbanden  ${}^3\Pi_0 \leftarrow {}^1\Sigma$  mit zwei Zweigen und  ${}^3\Pi_1 \leftarrow {}^1\Sigma$  mit drei Zweigen auf. Im vorliegenden Fall repräsentiert  ${}^3\Pi_1$  den Ab-

stoßungsterm, durch dessen Wechselwirkung mit  ${}^3\Pi_0$  die Schwingungsstörung hervorgerufen wird.

Von 27 Banden können Rotationsanalysen ausgeführt werden. Dabei werden 10 Nullstellen des  $\text{FCl}^{35}$  und 6 Nullstellen des  $\text{FCl}^{37}$  erstmalig erhalten. An 7 Banden des Systems wird die Isotopieverschiebung mit hoher Genauigkeit gemessen. Nullstellen und Isotopieverschiebungen sind im Deslandres-Schema der Tab. 1 enthalten. Erstmals analysierte Banden sind mit \* bezeichnet. Infolge der hohen Dispersion des Spektrographen lassen sich die diffusen Kanten (11–0), (12–0) und (13–0) nur ungenau messen. Die Meßfehler können hier bis zu einigen  $\text{cm}^{-1}$  betragen. (Wegen der Zählung der Schwingungsquanten beachte man Abschnitt 3.)

Im Schwingungsniveau  $v' = 7$  wird eine Rotationsstörung beobachtet. Die Linien R(13) und P(15) spalten nach Intensität und Lage symmetrisch in zwei Linien auf, die um  $1,28 \text{ cm}^{-1}$  getrennt sind. Über den störenden Term läßt sich keine Aussage machen, da bis zu den höchsten beobachteten Rotationsquanten  $J = 35$  keine weiteren Störungen auftreten. Das ausgeprägte Resonanzverhalten der Störung deutet darauf hin, daß die Rotationskonstante

$v''$	0	$\text{FCl}^{35}$		$\text{FCl}^{37}$		Isotopieverschiebung $\text{FCl}^{35} - \text{FCl}^{37} \quad v'' = 0$
		1	0	1		
$v'$						
3	* 19594,57 287,94					
4	* 19882,51 267,35	773,51	* 19109,00 267,40			
5	* 20149,86 245,92	773,46	* 19376,40 245,93	* 20140,0 245,1		$9,86 \pm 0,30$
6	20395,78 223,88	773,45	* 19622,33 223,88	* 20385,1 223,4		$10,68 \pm 0,30$
7	20619,66 200,89	773,45	* 19846,21 200,90	* 20608,5 200,33		$11,16 \pm 0,25$
8	20820,55 176,67	773,44	20047,11 176,65	20808,83 177,04	766,03	* 20042,8 $11,72 \pm 0,08$
9	20997,22 148,58	773,46	* 20223,76 148,54	* 20985,87 150,16		$11,35 \pm 0,09$
10	21145,80	773,50	20372,30	21136,03		$9,77 \pm 0,08$
11	H 21254					
12	H 21336					
13	H 21399					
14	21445,91 34,22	773,43	* 20672,5	* 21444,31		$1,60 \pm 0,40$
15	21480,13 21,97					
16	* 21592,1 (8,9)					
17	H 21511					

H = Kantenmessung

Tab. 1. Deslandres-Schema für  $\text{FCl}^{35}/\text{FCl}^{37}$ .

<sup>10</sup> W. STRICKER, Deutsche Luft- und Raumfahrt, Forschungsbericht 66-04 [1966].

des störenden Terms wesentlich verschieden von der Rotationskonstanten  $B_7'$  des gestörten Terms sein muß. Die analoge Störung tritt in der dazugehörigen Isotopenbande ( $\text{FCl}^{37}$ ) für R(15) und P(17) auf.

Bei der Bande (3–0) kann nur noch ein „Zweig“ gemessen werden, da R- und P-Zweig zusammenfallen. Die Auswertung der Bande an Hand der gemessenen Rotationslinien führt zu Ergebnissen, bei denen  $B_0''$  erheblich von dem  $B_0'$  abweicht, das aus der Analyse der Banden mit der höheren Meßgenauigkeit resultiert. Die Doppellinien werden daher rechnerisch derart aufgespalten, daß das  $B_0''$  aus dieser Bande mit dem Mittelwert aller anderen, aus den Banden mit den Niveaus  $v'=4 \dots 10$  bestimmten  $B_0''$  innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Die Schwingungsniveaus  $v'=3, 4, 5$  und 16 des  $\text{FCl}^{35}$  konnten erstmals bestimmt werden. Für das isotope Molekül  $\text{FCl}^{37}$  werden die Niveaus  $v''=1$  und  $v'=5, 6, 7, 9$  und 14 festgelegt.

In Tab. 2 sind die Rotationskonstanten für  $\text{FCl}^{35}$  und  $\text{FCl}^{37}$  angegeben. Bei mehreren Banden mit einem gemeinsamen Niveau werden die Mittelwerte aufgeführt. Die Fehler für  $B_v$  betragen  $\pm 0,0005 \text{ cm}^{-1}$  bis  $v=10$ , oberhalb  $v=10$  maximal  $\pm 0,0015 \text{ cm}^{-1}$ .

$X^1\Sigma^+$	$v''$	$\text{FCl}^{35}$			$\text{FCl}^{37}$	
		$B_v^e$		$D_v^e\cdot 10^6$	$B_v^e$	$D_v^e\cdot 10^6$
	0	0,5144		0,83	0,5048	1,2
	1	0,5099		0,5	0,5006	1,9
$O^+$	$v'$	$B_v'$	$B_{v,\text{ber}}'$	$D_v'\cdot 10^6$	$B_v'$	$D_v'\cdot 10^6$
	3	0,3096	0,3094	0,9		
	4	0,3010	0,3012	1,4		
	5	0,2916	0,2921	1,6	0,2877	(2,2)
	6	0,2813	0,2819	2,0	0,2753	1,2
	7	0,2698	0,2703	2,3	0,2643	1,7
	8	0,2574	0,2570	2,9	0,2529	2,1
	9	0,2429	0,2417	3,9	0,2398	3,9
	10	0,2241	0,2241	6,8	0,2222	6,5
	14	0,1316	0,1342	14	0,1325	11
	15	0,1095	0,1079	23		
	16	0,0804	0,0804	20		

Tab. 2. Rotationskonstanten für  $\text{FCl}^{35}$  und  $\text{FCl}^{37}$ .

Die  $B_v$ -Werte des  $X^1\Sigma^+$ -Terms genügen für  $\text{FCl}^{35}$  der Beziehung

$$B_v'' = B_e'' - \alpha_e'' \cdot (v + \frac{1}{2}) \quad (1)$$

mit den Konstanten

$$B_e'' = 0,5167 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \alpha_e'' = 0,0045 \text{ cm}^{-1}.$$

Für  $\text{FCl}^{37}$  besteht Gl. (1) analog, nur mit anderen Koeffizienten. Sie lauten:

$$B_e'' = 0,5069 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \alpha_e'' = 0,0042 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Rotationskonstanten des  $O^+$ -Terms lassen sich nicht durch einen Polynomausdruck in  $v$  wiedergeben, da die Niveaus durch die Störung beeinflusst sind. Ihre Darstellung gelingt mit einem Ausdruck, der von BRODERSEN<sup>9</sup> angegeben wurde.

$$B_v = B_0 - v \left( \alpha + \frac{\beta}{\sqrt{v^2 + c_2^2}} \right) - \gamma \left( \frac{2v^2 + c_1^2}{\sqrt{v^2 + c_1^2}} - c_1 \right). \quad (2)$$

Mit den folgenden Konstanten ergeben sich die Werte von  $B'_{v,\text{ber}}$ , wie sie in Tab. 2, Spalte 3, enthalten sind.

$$\begin{aligned} v &= v' - 10 \\ \alpha &= 0,0018242 & B_0 = B'_{10} &= 0,2241 \text{ cm}^{-1} \\ \beta &= 0,001 & c_1 &= 9 \\ \gamma &= 0,006475 & c_2 &= 2,25. \end{aligned}$$

### 3. Isotopieeffekt und Zählung der $v'$ -Quanten

An sieben Banden des Systems  $O^+ \leftarrow ^1\Sigma^+$  kann die Isotopieverschiebung  $\text{FCl}^{35}/\text{FCl}^{37}$  gemessen werden (siehe Tab. 1). Mit Hilfe dieser Isotopieverschiebung ist es möglich, die Numerierung der Schwingungsquanten des oberen Terms festzulegen.

Die im Spektrum beobachtbare Isotopieverschiebung  $\Delta^i v$  stellt sich nach Abb. 1 dar durch

$$\Delta^i v = \nu_0 - \nu_0^i = \Delta_i G'(v) - \Delta_i G''(v). \quad (3)$$

Man mißt also im Spektrum die Differenz der Isotopieaufspaltung im oberen und unteren Schwingungsniveau.

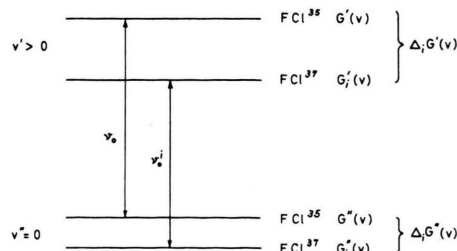


Abb. 1. Energieniveauschema für  $\text{FCl}^{35}/\text{FCl}^{37}$  zur Herleitung von Gl. (3).

Die Schwingungsterme  $G(v)$  bzw.  $G_i(v)$  genügen den folgenden Beziehungen:

$$G(v) = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 \pm \dots, \quad (4)$$

$$G_i(v) = \varrho \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \varrho^2 \cdot \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 \pm \dots, \quad (5)$$

$\varrho$  bedeutet den Isotopiefaktor, definiert durch  $\varrho^2 = \mu/\mu_i$ , wobei  $\mu$  bzw.  $\mu_i$  die reduzierten Massen von FCl<sup>35</sup> bzw. FCl<sup>37</sup> in Atomgewichtseinheiten (bezogen auf C<sup>12</sup>) sind. Für FCl<sup>35</sup>/FCl<sup>37</sup> hat der Isotopiefaktor den Wert  $\varrho = 0,990446$ .

Mit der vereinfachenden Annahme, daß der angeregte Term des FCl einer quadratischen Gleichung genügt, was für die Schwingungsniveaus  $v' \leq 7$  gut erfüllt ist, erhält man durch Differenzbildung aus (4) und (5) die Isotopieaufspaltung im oberen Zustand

$$\Delta_i G'(v) = (1 - \varrho) \cdot (v' + \frac{1}{2}) \cdot (\Delta G'_{v+\frac{1}{2}} + \omega_e x_e'). \quad (6)$$

Als einzige Vernachlässigung wurde in Gl. (6)  $1 + \varrho = 2$  gesetzt. Die Größe  $\omega_e x_e'$  ist für den oberen Term auf Grund der Störung nicht für den gesamten Bereich der Potentialkurve definiert. Für die Niveaus mit niedrigen Schwingungsquantenzahlen ( $v' \leq 7$ ) ergibt sich aus der Schwingungsanalyse  $\omega_e x_e' \approx 8,8 \text{ cm}^{-1}$ .

Zur Berechnung der Isotopieaufspaltung im unteren Term, hier für das Niveau  $v'' = 0$ , gilt die Beziehung (6) analog. Die Größe  $\Delta G''_{\frac{1}{2}}$  kann aus dem Spektrum entnommen werden, nicht aber der Wert für  $\omega_e x_e''$ , da keine Bande mit dem Niveau  $v'' = 2$  beobachtet wird und somit keine zweite Differenz  $\Delta_2 G''(v)$  gebildet werden kann. Da jedoch  $\omega_e x_e''$  im Vergleich zum Schwingungsquant  $\Delta G''_{\frac{1}{2}}$  klein ist, fällt ein Fehler bei der Abschätzung von  $\omega_e x_e''$  bei der Berechnung von  $\Delta_i G''(v)$  kaum ins Gewicht.

Aus der Analyse des FCl-Spektrums erhält man den Wert

$$\Delta G''_{\frac{1}{2}} = \omega_e'' - 2 \omega_e x_e'' = 773,46 \text{ cm}^{-1}. \quad (7)$$

Eine weitere Beziehung zwischen den Molekülkonstanten  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\alpha_e$  und  $B_e$  liefert im Fall eines Morse-Potentials die Pekeris-Formel (siehe <sup>11</sup>, Seite 108). Sie lautet:

$$\alpha_e = 6 \sqrt{\omega_e x_e B_e^3 / \omega_e} - 6 B_e^2 / \omega_e. \quad (8)$$

$B_e$  und  $\alpha_e$  sind aus der Rotationsanalyse der FCl-Banden mit hoher Genauigkeit bekannt. Aus Gl. (7) und (8) berechnet sich der Wert  $\omega_e x_e'' \approx 5,3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 10\%$ ).

Für die Isotopieaufspaltung im Grundzustand für  $v'' = 0$  erhält man damit nach (6)

$$\Delta_i G''(v) = 3,72 \text{ cm}^{-1}.$$

$\Delta^1 v$	$\Delta_i G'(v)$	$(v' + 1/2)_{\text{ber}}$	$v'$	$\Delta$
9,86	13,58	5,66	5	+0,16
10,68	14,40	6,58	6	+0,08
11,16	14,88	7,55	7	+0,05
11,72	15,44	8,88	8	+0,38
11,35	15,07	10,25	9	+0,75
9,77	13,49	12,49	10	+1,99

Tab. 3. Zur Berechnung der Quantenzahlen  $v'$ .

Um die Quantenzahl  $v'$  berechnen zu können, muß  $\Delta_i G''(v)$  zu der gemessenen Isotopieverschiebung addiert werden, damit die Isotopieaufspaltung des oberen Terms erhalten wird. Tab. 3 enthält die Ergebnisse. Für die beiden Schwingungsquantenzahlen  $v' = 9$  und  $10$  werden die Abweichungen  $\Delta$  sehr groß. Eine Erklärung gibt der Ansatz zu Gl. (6); denn für die höheren Schwingungsniveaus genügt zur Darstellung keine quadratische Gleichung. Die Schwingungsstörung verursacht eine Verbiegung der Potentialkurve und damit ein Abweichen vom Morse-Potential. Für eine Festlegung der  $v'$ -Zählung reichen aber die ersten vier  $v'$ -Werte aus.

#### 4. Dissoziationsprodukte und Moleküldaten

Für die Bestimmung der Dissoziationsenergie des FCl im Grundzustand ist es Voraussetzung, die Dissoziationsprodukte an der ermittelten Konvergenzgrenze zu kennen. Aus einer Birge-Sponer-Extrapolation ergibt sich für die Grenze des Systems:  $K = (21514 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ . Da noch  $12 \text{ cm}^{-1}$  vor dem Limes eine analysierbare Bande gemessen wird, ist der Extrapolationsweg kurz und somit die Unsicherheit in der Ermittlung der Konvergenzgrenze gering.

Da eine tiefer liegende Prädissoziationsstelle existiert, scheidet eine Dissoziation in unangeregte Atome  $\text{F}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$  aus. Von BRODERSEN und SICRE<sup>12</sup> wurde das FBr-Spektrum untersucht, das die zu FCl analoge Schwingungsstörung zeigt. Die Autoren konnten zwei Konvergenzgrenzen messen, die um die Dublettaufspaltung des Br-Atoms im Grundzustand ( $^2\text{P}_{3/2} - ^2\text{P}_{1/2} = 3685 \text{ cm}^{-1}$ ) getrennt sind. Das Maximum der Schwingungsstörung liegt in diesem Fall etwa  $1400 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb der Konvergenzgrenze  $\text{F}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{Br}^*(^2\text{P}_{1/2})$ . In Analogie dazu muß man bei FCl eine Dissoziation des O<sup>+</sup>-Terms in  $\text{F}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$  annehmen. Das Stö-

<sup>11</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand & Co., New York 1950.

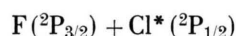
<sup>12</sup> P. H. BRODERSEN u. J. E. SICRE, Z. Phys. **141**, 519 [1955].



rungsmaximum bei FCl liegt ungefähr  $368\text{ cm}^{-1}$  unterhalb des Limes bei  $21514\text{ cm}^{-1}$ . Da die Dublett-aufspaltung für Fluor ( $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ ) nur  $404\text{ cm}^{-1}$  beträgt, ist es unwahrscheinlich, daß an der Konvergenzgrenze  $F^*(^2P_{1/2})$  entsteht.

Eine allgemeingültige Regel dafür, welches der Halogene bei den Interhalogenmolekülen an der Dissoziationsgrenze energetisch höher liegender Terme im angeregten Zustand entsteht, läßt sich nicht aufstellen. Bei ICl und IBr ergibt sich empirisch, daß hier jeweils das leichtere Atom angeregt wird, während bei FBr und FCl das schwerere Atom im angeregten Zustand entsteht.

Mit den Dissoziationsprodukten



ergibt sich  $D_0(\text{FCl})$  wie folgt:

Konvergenz:  $(21514 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$

$Cl(^2P_{3/2}) - Cl(^2P_{1/2})$ :  $881\text{ cm}^{-1}$

$D_0(\text{FCl})$ :  $(20633 \pm 2)\text{ cm}^{-1} \triangleq (2,557 \pm 0,001)\text{ eV}$

Damit dürfte eine Entscheidung zugunsten des niedrigeren der beiden Alternativwerte  $2,557\text{ eV}$  und  $2,616\text{ eV}$  für  $D_0(\text{FCl})$  getroffen sein.

In Tab. 4 sind die wichtigsten Moleküldaten von  $\text{FCl}^{35}$  und  $\text{FCl}^{37}$  zusammengestellt. Für den  $O^+$ -Term sind die Schwingungs- und Rotationskonstanten nicht für den ganzen Verlauf der Potentialkurve definiert. Sie sind deshalb nur für  $v' < 9$  angegeben und gültig. Sie werden mit einem kubischen Ansatz berechnet.

	$\text{FCl}^{35}$	$X\ 1\Sigma^+$	$\text{FCl}^{37}$
$\omega_e$	$(784,1 \pm 1,0)\text{ cm}^{-1}$		$(776,6 \pm 1,0)\text{ cm}^{-1}$
$\omega_e x_e$	$(5,3 \pm 0,5)\text{ cm}^{-1}$		$(5,2 \pm 0,5)\text{ cm}^{-1}$
$B_e$	$(0,5167 \pm 0,0002)\text{ cm}^{-1}$		$(0,5069 \pm 0,0002)\text{ cm}^{-1}$
$\alpha_e$	$(0,0045 \pm 0,0004)\text{ cm}^{-1}$		$(0,0042 \pm 0,0004)\text{ cm}^{-1}$
$r_e$	$(1,628 \pm 0,001)\text{ Å}$		$(1,628 \pm 0,001)\text{ Å}$
		$O^+$	
	$\text{FCl}^{35}$		$\text{FCl}^{37}$
$\omega_e$	$(362,4 \pm 1,0)\text{ cm}^{-1}$		$(359,0 \pm 1,0)\text{ cm}^{-1}$
$\omega_e x_e$	$(8,8 \pm 0,5)\text{ cm}^{-1}$		$(8,7 \pm 0,5)\text{ cm}^{-1}$
$\omega_e y_e$	$(0,14 \pm 0,10)\text{ cm}^{-1}$		$(0,14 \pm 0,10)\text{ cm}^{-1}$
$B_e$	$(0,3295 \pm 0,0002)\text{ cm}^{-1}$		$(0,3233 \pm 0,0003)\text{ cm}^{-1}$
$\alpha_e$	$(0,0038 \pm 0,0001)\text{ cm}^{-1}$		$(0,0038 \pm 0,0002)\text{ cm}^{-1}$
$\gamma_e$	$(0,558 \pm 0,002) \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$		$(0,530 \pm 0,002) \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$
$r_e$	$(2,038 \pm 0,001)\text{ Å}$		$(2,038 \pm 0,001)\text{ Å}$

Tab. 4. Molekülkonstanten von  $\text{FCl}^{35}/\text{FCl}^{37}$ .

## 5. Anwendung der Schwingungsformel von Brodersen

Die Analyse des FCl-Spektrums ergibt für die  $v'$ -Progression ( $v''=0$ ) einen in sich geschlossenen Satz von elf Nullstellen, wovon drei Nullstellen jenseits des Störungsgebietes liegen. Der Verlauf der 1. und 2. Differenzen dieser Schwingungsniveaus ist in Abb. 2 skizziert.

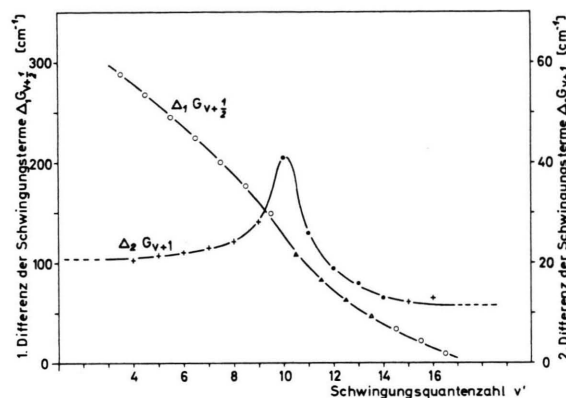


Abb. 2. Verlauf der 1. und 2. Differenzen der Schwingungsterme des  $O^+$ -Zustandes des  $\text{FCl}^{35}$ .

Derartige Störungen, die ein ausgeprägtes Maximum aufweisen und nach beiden Seiten abklingen, eignen sich für die Anwendung einer empirischen Formel von BRODERSEN<sup>9</sup>. Sie lautet:

$$G(v) = \nu_0 + \omega v - \omega x v^2 + \Delta x v (\sqrt{v^2 + c_1^2} - c_1) + \Delta y \sqrt{v^2 + c_2^2}. \quad (9)$$

Die beiden Glieder mit den Wurzelausdrücken beschreiben die Abweichung der Schwingungsniveaus vom regulären Verlauf, die sich als eine gegenseitige Abstoßung der Niveaus bemerkbar macht und mit größer werdendem Abstand der ungestörten Niveaus abnimmt. Die Anwendbarkeit dieser Schwingungsformel ist an die Bedingung geknüpft, daß eine möglichst scharf ausgeprägte Schwingungsstörung im Bandensystem vorliegt. Das Maximum der Störung wird Nullpunkt der  $v$ -Zählung.  $\Delta x$  und  $\Delta y$  stellen ein Maß für die Störung dar, und zwar beschreibt  $\Delta x$  die Größe der Störung, gerechnet als die Hälfte der beiden  $\Delta_2 G_{v+1}$ -Werte vor und nach der Störung, und  $\Delta y$  die Breite des gestörten Bereiches.  $c_1$  und  $c_2$  sind Konstanten. Die Funktion (9) besitzt für  $dG(v)/dv = 0$  ein Maximum. Der Wert der horizontalen Tangente in diesem Maximum gibt die Konvergenzgrenze.

Die Durchführung der Rechnung ergibt für FCl die folgenden Konstanten:

$$\begin{aligned} v &= v' - 10 & \nu_0 &= 21237,75 \text{ cm}^{-1} \\ \omega &= 127,93 \text{ cm}^{-1} & \Delta x &= 3,93 \text{ cm}^{-1} \\ \omega x &= 7,47 \text{ cm}^{-1} & \Delta y &= -43 \text{ cm}^{-1} \\ c_1 &= 9 & c_2 &= 2,25. \end{aligned}$$

Die Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  haben wieder Werte wie in Gl. (2). Die gemessenen und berechneten Termwerte sind in Tab. 5 einander gegenübergestellt. Die eingeklammerten Werte sind auf Nullstellen reduzierte Kantenmessungen.

Das Maximum der Funktion wird graphisch bestimmt. Es ergibt sich für die Konvergenz  $K = 21521 \text{ cm}^{-1}$ , und daraus folgt für  $D_0(\text{FCl}) = 20640 \text{ cm}^{-1}$ . Die Abweichung gegenüber dem experimentell gewonnenen Ergebnis beträgt  $7 \text{ cm}^{-1}$ .

$G(v)_{\text{exp}}$	$G(v)_{\text{ber}}$	$\Delta$
19594,57	19593,98	-0,59
19882,51	19882,87	+0,36
20149,86	20150,13	+0,27
20395,78	20395,41	-0,37
20619,66	20619,75	+0,09
20820,55	20820,85	+0,30
20997,22	20996,28	-0,94
21145,80	21141,00	-4,80
(21253,57)	21252,58	-0,99
(21335,62)	21336,03	+0,41
(21398,67)	21398,81	+0,14
21445,91	21445,53	-0,38
21480,13	21480,35	+0,22
21502,10	21503,71	+1,61

Tab. 5. Vergleich der experimentellen und berechneten Termwerte von FCl<sup>35</sup>.

## 6. Die Dissoziationsenergie des F<sub>2</sub>-Moleküls

Unter Einbeziehung thermochemischer Daten ist es möglich, aus der Dissoziationsenergie des Chlormonofluorids  $D(\text{FCl})$ , der Bildungsenergie des FCl aus den Elementen  $Q(\text{FCl})$  und der Dissoziationsenergie des Chlors  $D(\text{Cl}_2)$  die Bindungsenergie des F<sub>2</sub>-Moleküls zu berechnen.

$$D(\text{F}_2) = 2 D(\text{FCl}) + 2 Q(\text{FCl}) - D(\text{Cl}_2). \quad (10)$$

$D(\text{FCl})$  ist mit hoher Genauigkeit aus dem FCl-Absorptionsspektrum bekannt.  $D(\text{Cl}_2)$  ist nach GAYDON<sup>13</sup> ebenfalls gesichert. Die unsichere Größe ist die Bildungswärme des FCl. Für die Rechnung wird ein Mittelwert aller Messungen<sup>14-16</sup> mit

$$Q(\text{FCl}) = -(0,57 \pm 0,10) \text{ eV}$$

angenommen. Damit folgt aus (10)

$$D(\text{F}_2) = (1,50 \pm 0,20) \text{ eV.}$$

Dieses Ergebnis fällt in den Bereich der Fehlergrenzen des Wertes der Dissoziationswärme des F<sub>2</sub>-Moleküls, wie er sich aus dem F<sub>2</sub>-Absorptionsspektrum im Vakuum-UV<sup>17</sup> zu

$$D(\text{F}_2) = (1,44 \pm 0,07) \text{ eV}$$

mit höherer Genauigkeit ergibt.

Herrn Hochschuldozenten Dr. H. KREMPL vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Hochschule München sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit sehr dankbar.

<sup>13</sup> A. G. GAYDON, Dissociation Energies, Chapman & Hall, London 1953.

<sup>14</sup> E. WICKE, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, S. 89 [1946].

<sup>15</sup> E. WICKE u. H. FRIZ, Z. Elektrochem. **57**, 15 [1953].

<sup>16</sup> H. SCHMITZ u. H. J. SCHUMACHER, Z. Naturforsch. **2a**, 362 [1947].

<sup>17</sup> W. STRICKER u. L. KRAUSS, Z. Naturforsch. **23a**, 486 [1968].