Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 28 (1955)

Heft: V-VI

Artikel: Ultraviolett- und Schumannspektren der neutralen und ionisierten Moleküle PO, PS, NS, P2

Autor: Dressler, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112624

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Ultraviolett- und Schumannspektren der neutralen und ionisierten Moleküle PO, PS, NS, P_2

von **K. Dressler** (Basel).

(12. VIII. 1955.)

Abstract. Ten new band systems have been observed in the UV and Schumann regions, using a Geissler discharge tube as light source. The new bands are attributed to the molecules PO, P_2, and to the formerly unknown molecule PS and the ions PS^+, NS^+, PO^+. The data on the molecular states involved are collected in table 10. The electronic structures of the molecules and ions are discussed and compared with those of isoelectronic molecules. A new vibrational analysis of the β-bands of PO (B—$X^2\Pi$) is carried out, and the vibrational and approximate rotational constants for the B state are evaluated. A short extrapolation of the B state levels as well as a predissociation limit observed in the E state lead to a determination of the heat of dissociation of PO (D_0'' = 5·4 eV).

I. Einleitung.

§ 1. Zum Verständnis der Struktur zweiatomiger Moleküle ist es nützlich, innerhalb von Molekülgruppen mit gleicher Elektronenkonfiguration Vergleiche zu ziehen. Eine solche Gruppe wird zum Beispiel gebildet durch die Oxyde und Sulfide von Stickstoff und Phosphor: NO, NS, PO, PS. Für das Molekül NO ist eine grosse Zahl von angeregten Dublett-Termen bekannt[1][2]), und auch für NS liegen aus Analysen der β- und γ-Banden zuverlässige Resultate vor[3]). Demgegenüber ist beim PO erst das γ-System näher untersucht worden[4]), während für die β-Banden nur provisorische Vibrationskonstanten angegeben worden sind[5]). PS-Spektren schliesslich waren bisher überhaupt nicht bekannt.

Vorläufige Resultate der vorliegenden Arbeit sind kurz mitgeteilt worden[6]). Die dort aufgeführten neuen Bandensysteme von PO, PS, PS^+ und P_2 werden hier zusammen mit weiteren, inzwischen dem PO, PO^+ und NS^+ zugeordneten Banden beschrieben. An Hand der PO-Platten konnte ausserdem eine vollständige Vibrationsanalyse der PO-β-Banden ausgeführt werden, welche die von Curry, Herzberg und Herzberg[5]) ohne detaillierte Angaben vertretene, in neuerer Zeit aber widersprochene[7]) Deutung der Banden als einheitliches System bestätigt.

Das in der früheren Mitteilung mit $C—X$ bezeichnete Bandensystem von PO im nahen Schumanngebiet wird im folgenden $E—X$ genannt. Die ultravioletten PS-Banden erhalten die Bezeichnung $C—X^2\Pi$, da weitere rotabschattierte Banden im Sichtbaren auf die Existenz eines tiefer liegenden Terms B deuten und da der in Analogie zu NO, NS und PO zu erwartende, stärker gebundene $A^2\Sigma^+$-Zustand (γ-Banden) für PS nicht gefunden worden ist.

Nachdem Baer und Miescher[8]) ein Bandensystem $A^1\Pi—X^1\Sigma$ von NO^+ gefunden haben, welches inzwischen von Miescher[2]) vollständig analysiert worden ist, sind jetzt auch Spektren der analogen Ionen NS^+, PO^+ und PS^+ identifiziert worden. Zwei bisher unbekannte, auffallend starke Banden konnten als Fragmente eines $A^1\Pi—X^1\Sigma$-Übergangs von NS^+ gedeutet werden, und eine sorgfältige Untersuchung der PO-Platten brachte auch dort ein PO^+-Singulettsystem ($A—X^1\Sigma$) zum Vorschein. Das dem PS^+-Ion zugeordnete Singulettspektrum wird wie die ihm entsprechenden P_2-Banden als Übergang $A^1\Sigma—X^1\Sigma$ gedeutet.

Die Vielzahl der Spektren, welche hier behandelt werden sollen, lässt sich auf zweierlei Art nach gemeinsamen Gesichtspunkten ordnen: Vom Experiment her gesehen liegt es nahe, das neutrale Molekül mit seinem Ion zusammenzufassen. Diese Einteilung nach Substanzen legen wir der Beschreibung der Resultate zugrunde. Für die Diskussion wird es zweckmässiger sein, die Dublettspektren der isoelektronischen Moleküle unter sich, und gesondert die Singulettspektren der entsprechenden Ionen zu vergleichen.

Molekülterme und Bandensysteme, die ohne Quellennachweis und nicht erstmals in dieser Arbeit aufgeführt werden, sind in den Tabellen von Herzberg[1]) oder Rosen[9]) zu finden.

II. Experimentelles.

§ 2. Für die Aufnahme der PS- und PS^+-Banden diente ausser Prismenapparaten mittlerer Dispersion das 3-m-Gitter in 2. Ordnung (2,8 Å/mm). Die PO-β-Banden wurden in der 2. Ordnung des 1-m-Vakuumgitters photographiert (4,2 Å/mm); für alle übrigen Spektren wurde dieses Gitter in 1. Ordnung verwendet (8,4 Å/mm).

Als Lichtquelle diente durchwegs ein luftgekühltes Geisslerrohr mit Al-Elektroden und einer Einschnürung der positiven Säule auf etwa 5 mm Durchmesser. Zirkulierendes Helium von 1 bis 5 mm Druck bewährte sich als Entladungsträger und zur Sauberhaltung des Flußspatfensters. Um die Fensterpartie möglichst kühl halten zu können, wurde die ihr nähere Elektrode im Gleichstrombetrieb als Anode benützt. Mit Stromstärken von etwa 150 mA konnte

andererseits die Temperatur des Pyrexrohrs so hoch gehalten werden, dass sich in der Einschnürung keine Phosphor- und Schwefelkondensate bildeten.

Die Substanzen wurden durch Vakuumdestillation gereinigt und in geringen Mengen aus einem Pyrexansatz unmittelbar vor der Einschnürung dem Heliumstrom zugeführt. Wenig Dampf von weissem Phosphor oder Phosphortrisulfid erzeugten die Spektren von P_2 bzw. PS; zusätzliche geringe Beimischung von O_2 oder N_2 zu Phosphor oder Schwefel lieferte die PO- und NS-Banden.

§ 3*). Die Verwendung von Helium als Entladungsträger mit sehr kleinem Zusatz der zu untersuchenden Substanz begünstigt bekanntlich die Emission von Ionenspektren. Als wirksame Anregungsprozesse haben DUFFENDACK und SMITH[11]) in ihren Experimenten die Stösse zweiter Art

$$He' + AB \rightarrow AB^{+\prime} + He + e$$

und

$$He^{+} + AB \rightarrow AB^{+\prime} + He$$

festgestellt. An Stelle des metastabilen bzw. ionisierten Heliums kann auch ein anderes Edelgas stehen, wobei aber für die Beobachtung des Ionenspektrums $AB^{+\prime} \rightarrow AB^{+} + h\nu$ notwendig ist, dass die Anregungsenergie oder mindestens die Ionisierungsenergie des Edelgases ausreicht, um das neutrale Molekül in den angeregten Zustand des Ions zu heben.

Experimente mit verschiedenen Edelgasen in dem von mir stets verwendeten Geisslerrohr haben gezeigt, dass auch unter diesen Anregungsbedingungen die Ionisierungsenergie des Edelgases eine obere Grenze für die Höhe der angeregten Terme des Molekülions darstellt. Zum Beispiel bleiben die mit Helium ($I[He] = 24{,}6$ eV) leicht als Verunreinigung erscheinenden B—X-Banden von CO^{+} (Anregungsenergie 19,7 eV) völlig fern, wenn als Trägergas Krypton ($I = 14{,}0$ eV) verwendet wird. Das B—X-System von N_2^{+} (18,8 eV) wird im Geisslerrohr wohl mit Helium (24,6 eV) und Neon (21,6 eV), nicht aber mit Argon (15,8 eV) oder Krypton (14,0 eV) angeregt, während die C—X-Banden dieses Ions (23,6 eV) überhaupt nur mit Helium beobachtet worden sind. Anregungsexperimente mit verschiedenen Edelgasen können deshalb als Hilfsmittel bei der Identifizierung von Spektren angewendet werden, bei welchen als Träger ein Ion vermutet wird, indem Ionenspektren daran zu erkennen sind, dass sie beim Betrieb der Lichtquelle mit Helium erscheinen, mit Krypton aber ausbleiben.

*) Über die §§ 3, 16 und 17 dieser Arbeit ist in dieser Zeitschrift kurz berichtet worden[10]).

III. Resultate.

PO B—$X^2\Pi$.

§ 4. Obwohl das β-System von PO zu den am frühesten beobachteten Molekülspektren zählt, ist es bis heute nicht befriedigend analysiert worden. Vor bald 50 Jahren hat GEUTER[12]) diese Banden mit grosser Dispersion (0,9 Å/mm) photographiert und sowohl die Kanten als auch eine grosse Zahl von Rotationslinien der Bande bei 3246 Å gemessen. Aber erstens fehlte damals die Theorie für eine verständliche Darstellung, zweitens erschwerten möglicherweise überlagerte Fremdspektren den Überblick über die Vibrationsstruktur, und drittens präsentiert sich das System wegen des Vorkommens beider Abschattierungsrichtungen nicht in der meistens beobachteten, einfachen Form. Veranlasst durch die letztgenannte Schwierigkeit haben RAMANADHAM, RAO und RAMASASTRY[7]) 1946 diese Banden in zwei getrennte Systeme mit einheitlicher Abschattierung eingeordnet. Sie haben dazu richtig bemerkt, dass es nicht möglich ist, eine einheitliche Kantenformel von der üblichen Form anzugeben. Dies ist aber lediglich eine Folge der grossen Verschiedenheit der Abstände zwischen Kanten und Nullinien, welch letztere ausnahmslos durch eine einzige Formel dargestellt werden können. Auf dieser Grundlage haben CURRY, HERZBERG und HERZBERG[5]) schon 1933 provisorische Vibrationskonstanten angegeben, ohne jedoch eine nähere Beschreibung des Systems noch eine Tabelle der beobachteten Banden mitzuteilen.

Die in Figur 1 reproduzierte Aufnahme zeigt deutlich, dass innerhalb der abgebildeten Gruppe ($v' = v''$) mit wachsendem v ein stetiger Übergang von violett- zu rotabschattierten Banden stattfindet. Das dazwischenliegende kantenlose Stadium ($B' = B''_{\text{eff}}$) fällt wegen der Verschiedenheit der effektiven B-Werte von $X^2\Pi_{3/2}$ und $X^2\Pi_{1/2}$ nicht für beide Dublettkomponenten auf das gleiche v. Die beobachtete Bandenstruktur erklärt sich zwanglos durch den in Figur 2 dargestellten Verlauf der B-Werte als Funktion von v, während sich der erwähnte Einordnungsversuch in zwei getrennte Systeme[7]) weder als nötig noch haltbar erweist.

Die gemessenen Wellenlängen der Kanten finden sich in Tabelle 1 (λ_{Luft}, $\pm$ 0,01 Å). Obwohl die Rotationsstruktur keiner Bande aufgelöst ist, konnten doch die Nullücken von 20 Banden direkt als Schwärzungsminima auf $\pm$ 1 cm^{-1} genau ermittelt werden. Für die Dublettaufspaltung ergibt sich daraus ein vorläufiger Wert von 223 cm^{-1}, welcher mit demjenigen der γ-Banden ($A^2\Sigma^+$—$X^2\Pi$) übereinstimmt. Das heisst, dass der B-Term sehr nahe dem Kopplungsfall b anzunehmen ist, wobei unabhängig von seinem Λ-Wert

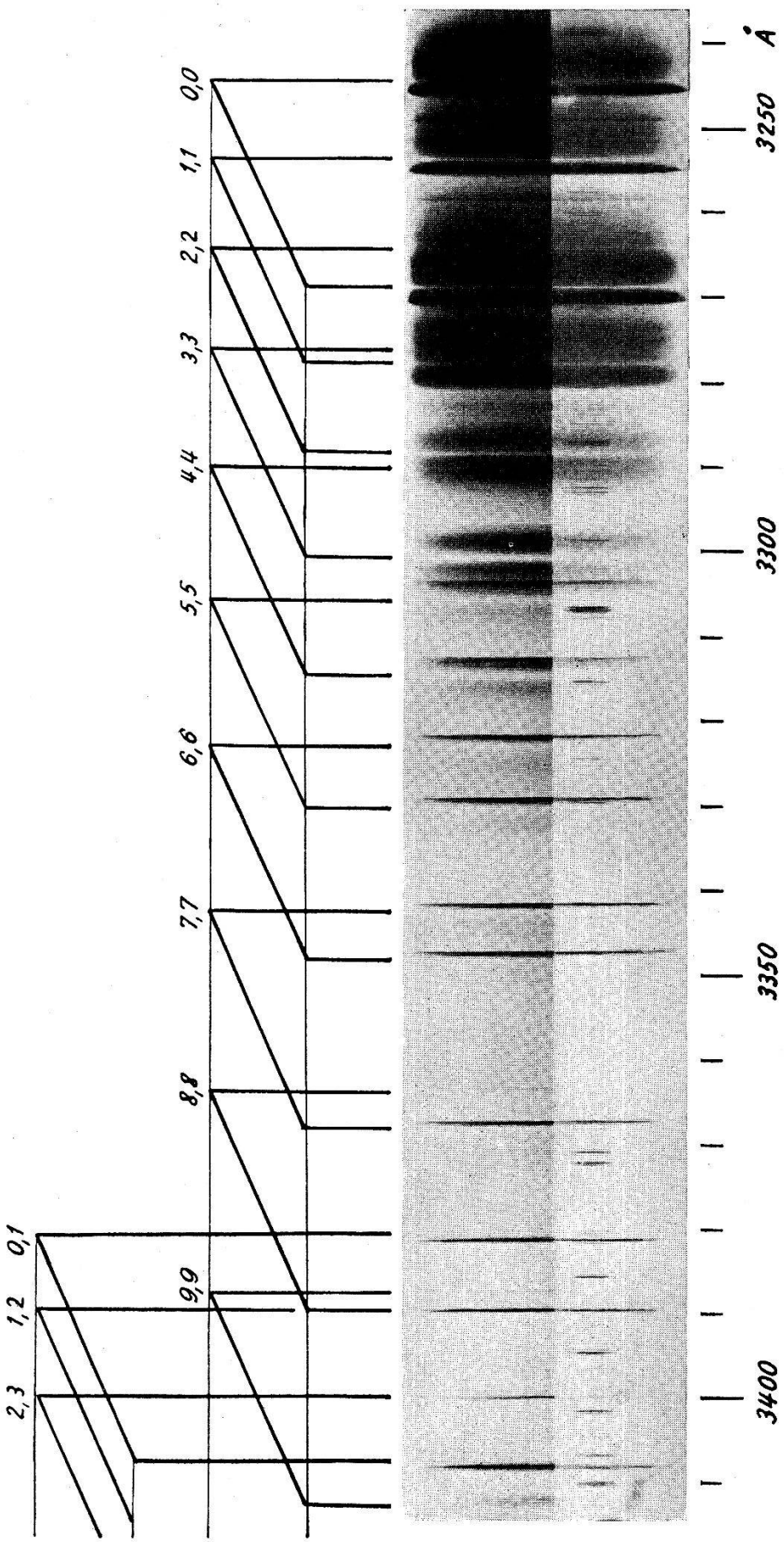

Fig. 1.
$B-X^2\Pi$ – System von PO.

in jeder Bande vier Kanten erwartet werden (Fig. 3). Zwei koinzidierende Zweige der Form $1/2\,P$ (im Fall $^2\Pi(b) - {}^2\Pi(a)$ nur 1 solcher Zweig) bilden, wenn $B' > B''$ ist, in jeder Dublettkomponente eine Kante im Abstand $\nu\,(1/2)$ von der Nullinie; die andere Kante

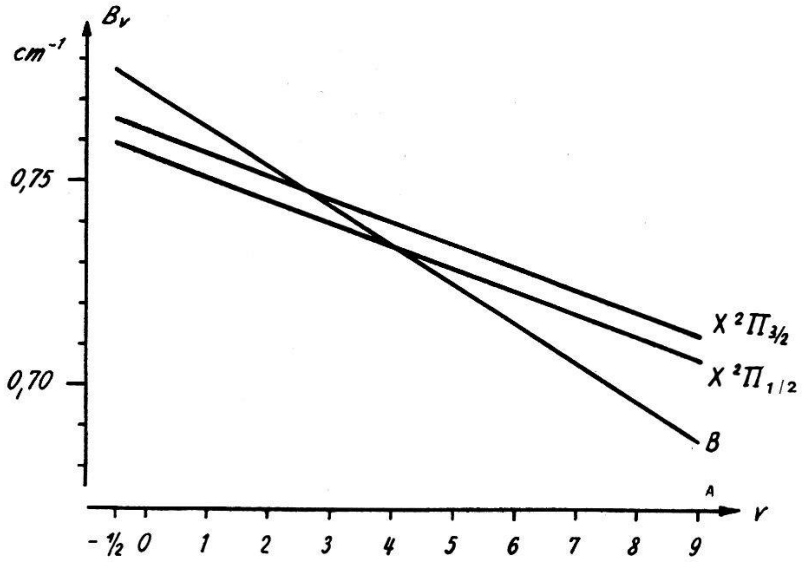

Fig. 2.
B_v-Werte für die Terme B und $X\,^2\Pi$ von PO.

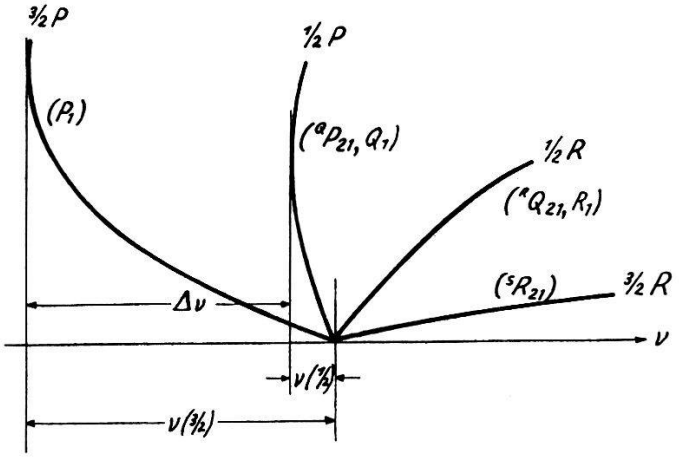

Fig. 3.
Bezeichnung der Zweige und Kantenabstände für eine Dublettkomponente eines Übergangs $^2X\,(b) \rightarrow {}^2\Pi\,(a)$. In Klammern stehen die Zweige für die Komponente mit $^2\Pi_{1/2}$.

folgt im Abstand $\nu(3/2)$, gebildet durch einen Zweig der Form $3/2\,P$ (Bezeichnung der Zweige nach MULLIKEN[13]). Wenn B' und B'' von ähnlicher Grösse sind, gelten die Formeln

$$\nu\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{4}\,\frac{B'B''}{B'-B''}, \qquad \nu\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{9}{4}\,\frac{B'B''}{B'-B''}.$$

Weil nun die Differenz $B'-B''$ in PO β sehr klein ist, werden in allen

Tabelle 1.
Wellenlängen der Bandenkanten (Å).

1 λ	2 I	3 v', v''	4 Z
PO $B-X$ (λ_{Luft})			
3198,73 R	2	6,5	R_1
3218,13 R	3	7,6	R_1
3246,21 V	10	0,0	${}^{Q}P_{21}$
3255,29 V	8	1,1	${}^{Q}P_{21}$
3268,56 V	ü	2,2	${}^{Q}P_{21}$
3270,47 V	9	0,0	P_2
3296,27 R	1	3,3	${}^{Q}R_{12}$
3302,84 R	5	5,5	R_1
3311,80 R	5	4,4	${}^{Q}R_{12}$
3320,96 R	7	6,6	R_1
3328,24 R	7	5,5	${}^{Q}R_{12}$
3340,58 R	7	7,7	R_1
3346,19 R	7	6,6	${}^{Q}R_{12}$
3362,05 R	3	8,8	R_1
3365,92 R	7	7,7	${}^{Q}R_{12}$
3379,78 V	6	0,1	${}^{Q}P_{21}$
3385,50 R	2	9,9	R_1
3387,59 R	3	8,8	${}^{Q}R_{12}$
3387,92 V	6	1,2	${}^{Q}P_{21}$
3397,81 V	4	2,3	${}^{Q}P_{21}$
3405,72 V	6	0,1	P_2
3409,8 V	2	3,4	${}^{Q}P_{21}$
3414,14 V	5	1,2	P_2
3424,62 V	1	2,3	P_2
3460,09 R	1	5,6	${}^{Q}R_{12}$
3470,89 R	1	7,8	R_1
3478,53 R	2	6,7	${}^{Q}R_{12}$
3498,55 R	2	7,8	${}^{Q}R_{12}$
3523,3 V	1	0,2	${}^{Q}P_{21}$
3530,4 V	1	1,3	${}^{Q}P_{21}$
3539,4 V	1	2,4	${}^{Q}P_{21}$
3550,3 V	1	3,5	${}^{Q}P_{21}$
3551,3 V	1	0,2	P_2
3558,7 V	1	1,3	P_2
PO $C-X$ ($\lambda_{\text{Vak.}}$)			
1976,9	$v'+5, v''$		
1985,8	$v'+5, v''$		
2004,7	$v'+4, v''$		
2013,9	$v'+4, v''$		
2042,6	$v'+3, v''$		
2063,2	$v'+2, v''$		
2073,2	$v'+2, v''$		
2094,9	$v'+1, v''$		
2104,8	$v'+1, v''$		
2127,9	v', v''		
2138,1	v', v''		

1 λ	2 I	3 v', v''	4 Z
PO $D-X$ ($\lambda_{\text{Vak.}}$)			
2053,8	10	0,0	
2062,0	10	0,0	
2106,6	8	0,1	
2115,2	8	0,1	
2161,6	6	0,2	
2170,5	6	0,2	
PO$^+$ $A-X$ ($\lambda_{\text{Vak.}}$)			
1897,98	ü	3,0	R
1933,52	ü	2,0	R
1971,07	ü	1,0	R
2010,6	ü	0,0	R
2026,8	ü	1,1	R
2068,6	ü	0,1	R
2129,7	ü	0,2	R
2193,6	ü	0,3	R
PO $E-X$ ($\lambda_{\text{Vak.}}$)			
1825,62	2	1,0	${}^{Q}P_{21}$
1833,20	2	1,0	P_2
1867,24	5	1,1	${}^{Q}P_{21}$
1875,05	5	1,1	P_2
1875,53	10	0,0	${}^{Q}P_{21}$
1876,91	5	0,0	P_1
1883,42	10	0,0	P_2
1885,10	2	0,0	${}^{O}P_{12}$
1910,28	3	1,2	${}^{Q}P_{21}$
1911,51	1	1,2	P_1
1918,46	3	1,2	P_2
1919,41	4	0,1	${}^{Q}P_{21}$
1920,60	1	0,1	P_1
1927,70	4	0,1	P_2
1929,11	1	0,1	${}^{O}P_{12}$
PS $C-X$ (λ_{Luft})			
2726,69	6	4,0	${}^{S}R_{21}$
2744,1	4	5,1	${}^{S}R_{21}$
2750,3	6	4,0	R_2
2764,99	8	3,0	${}^{S}R_{21}$
2768,9	4	5,1	R_2
2782,32	6	4,1	${}^{S}R_{21}$
2789,79	8	3,0	R_2
2804,95	10	2,0	${}^{S}R_{21}$
2805,27	10	2,0	R_1
2822,5	4	3,1	${}^{S}R_{21}$
2830,47	10	2,0	R_2

Tabelle 1 (Fortsetzung).

1 λ	2 I	3 v', v''	4 Z
2846,62	10	1,0	${}^{S}R_{21}$
2847,01	10	1,0	R_1
2872,91	10	1,0	R_2
2889,8	8	0,0	${}^{S}R_{21}$
2907,36	8	1,1	${}^{S}R_{21}$
2917,2	8	0,0	R_2
2934,77	8	1,1	R_2
2952,62	10	0,1	${}^{S}R_{21}$
2981,4	10	0,1	R_2
3017,5	10	0,2	${}^{S}R_{21}$
3047,5	10	0,2	R_2
3084,65	8	0,3	${}^{S}R_{21}$
PS $B-X$ (λ_{Luft})			
4243,5	ü	3,0	
4328,4	ü	4,1	
4379,0	ü	3,1	
4422,0	ü	3,1	
4476,7	ü	2,1	
4521,9	ü	2,1	
4579,5	ü	1,1	
4627,8	ü	1,1	
4736,5	ü	1,2	
4788,0	ü	1,2	
4902,7	ü	1,3	
4957,7	ü	1,3	
5027,1	ü	0,3	
5086,3	ü	0,3	
5213,7	ü	0,4	
5412,8	ü	0,5	
5625,4	ü	0,6	
5696,9	ü	0,6	
5852,8	ü	0,7	
5931,2	ü	0,7	
PS+ $A-X$ (λ_{Luft})			
2333,84	2	4,0	R
2349,0	2	5,1	R
2365,21	4	3,0	R

1 λ	2 I	3 v', v''	4 Z
2380,43	2	4,1	R
2398,18	6	2,0	R
2432,53	6	1,0	R
2468,47	6	0,0	R
2483,15	6	1,1	R
2520,63	10	0,1	R
2574,62	10	0,2	R
2630,50	8	0,3	R
2645,91	2	1,4	R
2688,45	6	0,4	R
2704,10	2	1,5	R
2748,29	2	0,5	R
P_2 $B-X$ ($\lambda_{\text{Vak.}}$)			
1683,2	8	0,0	R
1705,47	10	0,1	R
1709,6	4	1,2	R
1728,14	10	0,2	R
1732,24	6	1,3	R
1751,23	6	0,3	R
1755,10	2	1,4	R
P_2 $C-X$ ($\lambda_{\text{Vak.}}$)			
1508,70	10	0,0	R
1510,75	8	1,1	R
1512,85	8	2,2	R
1515,03	8	3,3	R
1526,50	8	0,1	R
1528,45	6	1,2	R
1530,54	6	2,3	R
NS+ $A-X$ (λ_{Luft})			
2326,49	10	$v'+1, v''$	R
2327,16	10	$v'+1, v''$	Q
2380,81	10	v', v''	R
2381,65	10	v', v''	Q

R, V in Kolonne 1 beim System PO $B-X$ bezeichnet die Abschattierungsrichtung.

I = Intensität (innerhalb jedes Systems auf 10 bezogen).

ü = Intensitätsschätzung wegen Überlagerung unmöglich.

Z = Zweig (P_2, ${}^{Q}R_{12}$, ${}^{Q}P_{21}$, R_1 stehen, wenn der betr. Übergang nicht ${}^{2}\Pi(b)-{}^{2}\Pi(a)$ ist, an Stelle von bzw. $P_2+{}^{P}Q_{12}$, ${}^{Q}R_{12}+Q_2$, ${}^{Q}P_{21}+Q_1$, $R_1+{}^{R}Q_{21}$).

Banden nur die ersten Kanten beobachtet, während am Ort der neunmal weiter entfernten zweiten Kanten die Intensität schon zu klein ist. Obwohl jede Bande nur zwei Kanten zeigt, darf also hier nicht auf einen Übergang $^2\Pi(a) - {}^2\Pi(a)$ geschlossen werden. Ohne Aufnahmen mit grösserer Dispersion kann über den Λ-Wert des B-Terms nicht entschieden werden.

Bestimmung der Rotationskonstanten. Die 20 direkt gemessenen Kantenabstände wurden durch Auftragen der reziproken Werte von $\nu(1/2)$ als Funktion von v' graphisch gemittelt. Innerhalb je einer Sequenz und Dublettkomponente erhält man angenähert eine Gerade, was wegen

$$\frac{1}{\nu(1/2)} = \frac{4}{B'_{v'} B''_{v''}} (B'_{v'} - B''_{v''})$$

bedeutet, dass die B-Werte beider Terme gut durch die lineare Formel $B_v = B_e - \alpha(v + 1/2)$ dargestellt werden. (Das Produkt $B'_{v'} B''_{v''}$ variiert in dem betrachteten Intervall nur wenig.) Das Verfahren liefert die folgenden Mittelwerte für die Differenzen der Rotationskonstanten:

$$\begin{aligned} B'_0 - B''_{0\,\mathrm{eff}}{}^{(1)} &= 0{,}0146 \pm 0{,}0007 \ \mathrm{cm}^{-1}, \\ B'_0 - B''_{0\,\mathrm{eff}}{}^{(2)} &= 0{,}0093 \pm 0{,}0007 \ \mathrm{cm}^{-1}, \\ B''_{\mathrm{eff}}{}^{(2)} - B''_{\mathrm{eff}}{}^{(1)} &= 0{,}0051 \pm 0{,}0007 \ \mathrm{cm}^{-1}, \\ \alpha' - \alpha'' &= 0{,}0040 \pm 0{,}0002 \ \mathrm{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Durch Anschluss dieser Differenzen an das Resultat der Analyse des γ-Systems nach Sen Gupta[4]): $B''_e = 0{,}7629$ cm^{-1}, $\alpha'' = 0{,}0055$ cm^{-1}, erhalten wir die in Tabelle 10 aufgenommenen und in Figur 2 dargestellten Daten

$$B'_e = 0{,}7769 \ \mathrm{cm}^{-1}, \qquad \alpha' = 0{,}0095 \ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Weil die hier bestimmten Differenzen klein sind, fallen diese mit einer relativ groben Methode gewonnenen Angaben für den B-Term nur wenig ungenauer aus als die Werte, an welche sie angeschlossen sind. Die Differenz $0{,}0051 \pm 0{,}0007$ cm^{-1} zwischen den B-Werten der beiden Komponenten von $X^2\Pi$ stimmt überein mit dem Wert $0{,}0052$ cm^{-1}, der sich mit $A = 223$ und $B'' = 0{,}7629$ aus der Formel für Kopplungsfall a: $B''_{\mathrm{eff}} = B''(1 \pm B''/A)$ gleich wie aus den strengen Formeln nach Hill-Vanvleck berechnet.

Bestimmung der Vibrationskonstanten. Aus den oben erhaltenen B-Werten lassen sich nun genauere Kantenabstände $\nu(1/2)$ berechnen, welche zusammen mit der Kantenmessung für die meisten

Banden zu einer besseren Lokalisierung der Nullücken führen. Diese sind in die Tabelle 2 aufgenommen und lassen sich, wie die Diffe-

Tabelle 2.

Nullinien des β-Systems von PO
(ermittelt aus den Kantenabständen).

1 ν_{vac}	2 v', v''	3 beob. -ber.	1 ν_{vac}	2 v', v''	3 beob. -ber.	1 ν_{vac}	2 v', v''	3 beob. -ber.
31244,5	6,5	+0,7	30025,5	5,5	+1,3	29434,9	2,3	+0,3
31058,0	7,6	−0,1	30090,2	6,6	+1,1	29339	3,4	+3
30806,3	0,0	0,0	29867,5	6,6	+0,8	28871,0	5,6	+1,3
30583,8	0,0	+0,1	29917,0	7,7	+0,4	28726,4	6,7	+1,2
30723,7[a]	1,1	−1,1	29694,3	7,7	+0,3	28788,1	7,8	0,0
30500,8[a]	1,1	−1,4	29728,0	8,8	−0,7	28565,6	7,8	+0,1
30627[a]	2,2	−1	29505,3	8,8	−0,8	28380	0,2	0
30404,4[a]	2,2	−1,1	29523,3	9,9	−2,2	28157	0,2	−1
30292,1[a]	3,3	−1,5	20586,5	0,1	−0,3	28324	1,3	−1
30388[a]	4,4	−1	29363,8	0,1	−0,4	28101	1,3	−1
30165,9[a]	4,4	−0,6	29517,4	1,2	−0,9	28253	2,4	−1
30247,5	5,5	+0,7	29295,4	1,2	−0,3	28169	3,5	+1

ν_{vac} = Wellenzahl in cm^{-1}.
a = direkte Messung.

renzen in der 3. Kolonne zeigen, gut durch die folgende Nullinienformel darstellen:

$$\nu_0 = \begin{cases} 30841{,}3 \\ 30618{,}7 \end{cases} \begin{matrix} +1166{,}2\,(v'+\frac{1}{2}) - 14{,}10\,(v'+\frac{1}{2})^2 \\ -1232{,}5\,(v''+\frac{1}{2}) + \ \ 6{,}50\,(v''+\frac{1}{2})^2. \end{matrix}$$

Gegenüber den approximativen Vibrationskonstanten für den B-Term nach Curry, Herzberg und Herzberg[5]): $\omega'_e = 1157$, $\omega'_e x'_e = 6{,}6$ ist damit insbesondere der Wert von $\omega'_e x'_e$ wesentlich genauer ermittelt. Für den Grundzustand resultieren kleine Abweichungen gegenüber den Daten nach Ghosh und Ball[14]), da diese Autoren beim γ-System nicht die Nullinien, sondern die Kanten dargestellt haben.

PO C—X²Π.

§ 5. Auf den die PO-Banden stark enthaltenden Platten findet sich im Gebiet 1970–2140 Å eine Gruppe von 6 Dublettbanden, welche als System C—X dem PO-Molekül zuzuschreiben ist. Sie wird von den A—X-Banden des P_2-Moleküls störend überlagert. Die Zuordnung zu PO stützt sich auf die beobachtete Dublettaufspal-

tung von etwa 226 cm^{-1}. Die rotabschattierten Banden bilden eine $v'' = \text{const}$-Folge, deren Vibrationsfrequenzen gleichmässig von $\Delta G'_{v'} = 740$ auf $\Delta G'_{v'+4} = 700$ cm^{-1} abnehmen. Tabelle 1 enthält die gemessenen Wellenlängen.

PO D—X²Π.

§ 6. Ebenfalls in dem durch P_2-Banden störend überlagerten Gebiet finden sich zwischen 2050 und 2170 Å weitere drei rotabschattierte Dublettbanden. Ihre Zuordnung zu PO ist durch die Beobachtung der für den Grundterm charakteristischen Differenzen $\Delta G''_{1/2} = 1220$ und $\Delta G''_{3/2} = 1207$ cm^{-1} sichergestellt. Aus dem beobachteten Dublettintervall von 193 cm^{-1} folgt für den D-Term eine Aufspaltung von 30 cm^{-1}. Die Banden weisen je zwei stark hervortretende, fast linienförmige Kanten auf; es lässt sich aber vorläufig nicht feststellen, ob diese durch die Q-Zweige eines $^2\Delta(a)—^2\Pi(a)$ oder die R-Zweige eines $^2\Pi(a)—^2\Pi(a)$-Übergangs gebildet werden. Wegen der Steilheit der Zweige muss B' von ähnlicher Grösse wie B'' sein. Die Banden werden am plausibelsten als (0,0)-, (0,1)- und (0,2)-Glieder gedeutet; in diesem Sinne sind ihre Wellenlängen in die Tabelle 1 aufgenommen.

PO⁺ A—X.

§ 7. Die 8 rotabschattierten, dem PO^+ zugeschriebenen Banden liegen gleich wie die beiden vorgängig erwähnten PO-Systeme in dem durch P_2-Banden überdeckten Gebiet 1900–2200 Å, so dass die

Tabelle 3.

Kantenschema des $A—X$-Systems von PO^+.

v' \ v''	0		1		2		3
0	**49736**	1394	**48342**	1387	**46955**	1368	**45587**
	998		997				
1	**50733,9**	1395	**49339**				
	985,2						
2	**51719,1**						
	968,3						
3	**52687,4**						

Messungen für die meisten Kanten dieses neuen Singulettsystems nur auf einige Zehntel Å genau sind (Tabelle 1). Die Einordnung in ein Kantenschema (Tabelle 3) liefert die Vibrationskonstanten, welche sich in Tabelle 10 finden. Da an keiner Bande Q-Zweige mit

Sicherheit festgestellt werden können, bleibt die Art des Übergangs unsicher. Die Singulettstruktur, das mit PO-Spektren gleichzeitige Erscheinen, sowie die Grösse der Vibrationskonstanten (siehe § 16) sprechen dafür, dass das System einen Übergang zum Grundzustand $X^1\Sigma$ des bisher unbekannten PO^+-Ions darstellt.

PO E—$X^2\Pi$.

§ 8. Figur 4 zeigt die fünf an der Grenze des Schumanngebietes (1820–1930 Å) gefundenen Dublettbanden, welche den Übergang von einem mit E bezeichneten Niveau zum Grundterm $X^2\Pi$ von PO darstellen. Wegen des grossen Intensitätsabfalls von der (0,0)-Bande zu den übrigen Gliedern des Systems verwundert es zunächst wenig, dass nur die angegebenen fünf Banden beobachtet werden.

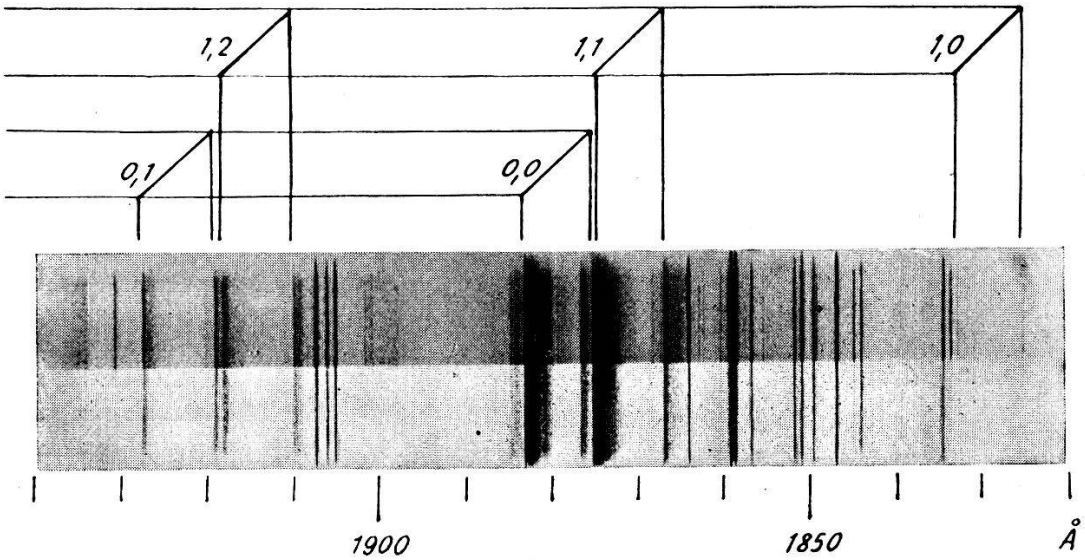

Fig. 4.
$E-X\ ^2\Pi$-System von PO.

Sehr wahrscheinlich ist aber das Fehlen von Gliedern mit $v' > 1$ auf Prädissoziation zurückzuführen; denn in den Banden mit $v' = 0$ und $v' = 1$ wird ein Abbrechen der Rotationsstruktur beobachtet, welches allerdings mit der verfügbaren Auflösung nicht genügend ausgewertet werden kann. Die Abbruchstelle liegt etwa 55000 cm^{-1} oberhalb $v'' = 0$ von $X^2\Pi_{1/2}$.

Die E—X-Banden weisen je vier Kanten auf, deren Vakuumwellenlängen in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Die Dublettaufspaltung beträgt wie beim β- und γ-System 223 cm^{-1}, so dass auch der E-Term sehr nahe dem Kopplungsfall b liegen muss. Die vier Kanten einer Bande werden dann gebildet durch die Zweige ${}^{O}P_{12}$, $P_2 + {}^{P}Q_{12}$; P_1, ${}^{Q}P_{21} + Q_1$, wobei im Falle Π—Π die beiden Q-Zweige praktisch fehlen. Da auch hier die in § 4 gegebenen Formeln für die

Abstände der Kanten von den Nullinien gelten, lässt sich aus den beobachteten Kantenabständen

$$\nu\left(\frac{3}{2}\right) - \nu\left(\frac{1}{2}\right) \equiv \Delta\nu = 2\,\frac{B'B''}{B'-B''}$$

und unter Beachtung der Beziehung $\nu(1/2) = 1/8\,\Delta\nu$ die Lage der Nullücken angenähert berechnen. Das Nullinienschema der Tabelle 4 gibt die Einordnung der so erhaltenen Zahlen, aus welchen die in

Tabelle 4.
Nullinienschema des E—X-Systems von PO.

v' \ v''	0		1		2
0	**53100,7**	1220,7	**51880,0**		
	222,4		222,8		
	53323,1	1220,3	**52102,8**		
1	1456,9		1458,1		
	1458,2		1457,3		
	54557,6	1219,5	**53338,1**	1208,0	**52130,1**
	223,7		222,0		223,0
	54781,3	1221,2	**53560,1**	1207,0	**52353,1**

Tabelle 10 gegebenen Vibrationskonstanten für den Term E folgen. In bezug auf den Grundterm ergibt sich Übereinstimmung mit dem Resultat in § 4.

Die obige Formel ist auch für eine Abschätzung der Rotationskonstanten ausgewertet worden. Angewendet in der Form $B' = B''_{\text{eff}} \cdot \Delta\nu/(\Delta\nu - 2\,B''_{\text{eff}})$ erhält man für den E-Term die Daten in Tabelle 10. Sie sind an die bekannten Werte für B'' angeschlossen.

PS C—$X^2\Pi$.

§ 9. Das im Gebiet 2700–3100 Å gefundene Dublettspektrum ist schon in der früheren Mitteilung[6]) dem bisher unbekannten Molekül PS zugeordnet worden. Das Spektrum erscheint dann und nur dann, wenn gleichzeitig Phosphor und Schwefel (oder eine P-S-Verbindung) in die Entladung gebracht werden. Von einer Verunreinigung kann es nicht herrühren, da die Platten ausser den neuen Banden nur diejenigen von P_2 und S_2 und Atomlinien von P, S und He enthalten, während Banden und Linien anderer Elemente vollständig fehlen. Vollends zugunsten von PS spricht, wie im folgenden gezeigt wird, die Struktur des Spektrums, welche ausser mit PS höchstens noch mit dem isoelektronischen S_2^+ vereinbar ist. Das

*

Ion als Träger lässt sich aber ausschliessen, da die Banden bei Anregung mit Krypton, welche keines der bekannten ultravioletten Ionenspektren zu erzeugen vermag, gleich stark wie mit Helium erscheinen.

Tabelle 5.

Kantenschema des C—X-Systems von PS.

v' \ v''	0		1		2		3
	34270	739	**33531**	727	**32804**		
0	324		327		327		
	34594	736	**33858,4**	727	**33131**	722	**32409,2**
	528		533				
	525		527,0				
	34797,7	733,4	**34064,3**				
1	321,4		321,1				
	35119,1	733,7	**34385,4**				
	521,8						
	521,7						
	35319,5						
2	321,3						
	35640,8						
	514,9						
	515,0						
	35834,4						
3	321,4						
	36155,8	737	**35419**				
	515						
	507,9		512				
	36349						
4	315						
	36663,7	733,1	**35930,6**				
			500				
			36105				
5			326				
			36431				

Vibrationsstruktur. Die Tabellen 1, 5 und 10 geben bzw. die Wellenlängen der 21 rotabschattierten Kanten, die Einordnung in ein Kantenschema, und die Vibrationskonstanten. Aus der Grösse der Dublettaufspaltung (321 cm^{-1}) darf mit Sicherheit geschlossen werden, dass das untere Niveau mit dem Grundzustand $X^2\Pi$ des PS-Moleküls identisch ist. Nimmt man die Aufspaltung des oberen

Niveaus als vernachlässigbar klein an, was weiter unten begründet wird, so fügt sich PS mit der Grundtermaufspaltung 321 cm^{-1} gut in die Reihe der bekannten Dubletterme analoger Moleküle ein. Dies zeigt die Ähnlichkeit der in Tabelle 11 verglichenen Quotienten zwischen den Grundterm-Intervallen analoger Moleküle und ihrer unsymmetrischeren Nachbarn. Dasselbe gilt für die in dieser Tabelle verglichenen Vibrationsfrequenzen. Mit $\omega_e'' = 740$ cm^{-1} liegt PS ausserdem wie zu erwarten zwischen ω_e'' (P_2) = 780 und ω_e'' (S_2) = 725 cm^{-1}.

Rotationsstruktur. Die Banden besitzen vier nahezu gleichstarke Kanten, welche in jeder Dublettkomponente ein enges Paar bilden (Abstand etwa 4 cm^{-1}). Die bei einer Bande teilweise aufgelöste Feinstruktur und der beobachtete Kantenabstand sind zur Abschätzung des Trägheitsmoments ausgewertet worden. Unter der Voraussetzung, dass für den C-Term der Kopplungsfall b gilt, sind die folgenden auf etwa 5% genauen Werte ermittelt worden:

$$B'' = 0{,}29 \text{ cm}^{-1},\ B' = 0{,}26 \text{ cm}^{-1}.$$

Mit μ_A(PS) = 15,75 berechnet sich so der Kernabstand $r'' = 1{,}92$ Å, welcher sehr ähnlich den Werten für P_2 und S_2 ausfällt. Die Grundtermkonstanten der Molekülgruppe P_2, PS, S_2, welche sich in Tabelle 6 vergleichen lassen, zeigen die gleichen Ähnlichkeiten, wie sie in der analogen Gruppe N_2, NO, O_2 gefunden werden. Würde man dagegen die Formeln für einen Übergang $^2\Delta(a)$—$^2\Pi(a)$ anwenden ($^2\Pi[a]$—$^2\Pi[a]$ kommt wegen der Zahl der Kanten nicht in Frage), so resultierten die mit dem PS-Molekül schlecht vereinbaren Werte $B'' = 0{,}40$ cm^{-1}, $r'' = 1{,}64$ Å.

Tabelle 6.
Konstanten für die Molekülgruppen
P_2, PS, S_2 bzw. N_2, NO, O_2.

	ω_e''	r_e''(Å)	B_e''		ω_e''	r_e''(Å)	B_e''
P_2	780	1,89	0,303	N_2	2360	1,09	2,01
PS	740	1,92	0,29	NO	1904	1,15	1,70
S_2	725	1,89	0,296	O_2	1580	1,21	1,45

§ 10. *Andere PS-Banden* (B—X). Gleichzeitig mit dem C—X-System von PS erscheinen im Bereich 4000–6000 Å zahlreiche weitere rotabschattierte Banden, welche jedoch nur auf Aufnahmen kleiner Dispersion vermessen werden konnten. Sie lassen sich nicht in das B—X-System von S_2 einordnen, sondern bilden eher einen

Übergang B ($^2\Pi_r$ oder $^2\Delta_r$)—$X^2\Pi$ von PS. Nach der in Tabelle 1 vorgenommenen Zuordnung der Vibrationsquantenzahlen liegt der B-Term bei 22000 cm^{-1}, seine Aufspaltung beträgt etwa 100 cm^{-1} und die Vibrationsfrequenz $\omega' = 510$ cm^{-1}.

PS^+ $A^1\Sigma$—$X^1\Sigma$.

§ 11. Im Gebiet 2330–2750 Å findet sich ein System von rotabschattierten, einfachen Banden, welches bei Anregung mit Helium ein konstantes Intensitätsverhältnis zu den C—X-Banden von PS aufweist. Seine Zuordnung zu PS^+ wird durch die Singulettstruktur nahegelegt, und hiefür spricht auch die Grösse der Vibrationskonstanten. Eine Bestätigung bildet das Fehlen dieses Systems bei Anregung mit Krypton oder Argon, wie es für Ionenspektren charakteristisch ist.

Die Wellenlängen der Kanten, das Kantenschema und die Vibrationskonstanten sind bzw. in den Tabellen 1, 7 und 10 zusammengestellt. Die Bezeichnung des Systems als Übergang $A^1\Sigma$—$X^1\Sigma$ erfolgt in Analogie zum entsprechenden System in P_2 und steht im Einklang damit, dass keine Q-Zweige beobachtet werden.

P_2.

§ 12. *P_2-Spektrum im Schumanngebiet.* Mit Hilfe der hier angewandten Heliumtechnik konnte erstmals die Emission von P_2 im Schumanngebiet photographiert werden. Das bekannte und ausgedehnte Hauptsystem von P_2 ($A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$) wird bis zu den kurzwelligsten Banden (10,0) und (11,0) beobachtet, in denen die zuerst von Herzberg[15]) an langwelligen Banden ($v'' = 29$ bis 32) untersuchte Prädissoziation des $A^1\Sigma^+$-Zustandes frei von Überlagerung zutage tritt.

Im kurzwelligeren Gebiet erscheinen zwei Systeme von rotabschattierten Banden (Tabelle 1), deren Intensität sehr viel kleiner ist als diejenige des A—X-Systems. Die in Tabelle 8 gegebene Einordnung in zwei Kantenschemata zeigt, dass in beiden Gruppen die ersten Schwingungsquanten des P_2-Grundterms als Differenzen auftreten.

Vom *System $B - X$ (1680—1760 Å)* werden sieben Kanten mit $v' = 0$ und $v' = 1$ beobachtet. Obwohl einige der Banden beidseitig scharf begrenzt erscheinen, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob das Fehlen von Gliedern mit höheren v' auf Prädissoziation beruht, denn die Banden mit $v' = 1$ sind schon merklich schwächer als diejenigen mit $v' = 0$; und die relativ zum Streulicht geringe Intensität der Banden sowie die verfügbare Auflösung setzten der Untersuchung eine Schranke. Nach der Herzbergschen Zuordnung[15])

Tabelle 7.
R-Kanten des *A*—*X*-Systems von PS^+.

v' \ v''	0		1		2		3		4		5
0	**40498,7**	838,0	**39660,7**	831,6	**38829,1**	824,8	**38004,3**	819,2	**37185,1**	809,6	**36375,5**
	598,3		598,6						597,8		594,4
1	**41097,0**	837,7	**40259,3**						**37782,9**	813,0	**36969,9**
	588,6										
2	**41685,6**										
	581,0										
3	**42266,6**										
	568,1										
4	**42834,7**	838,3	**41996,4**								
			562								
5			**42558**								

der im A-Term beobachteten Prädissoziationsgrenze (51983 cm^{-1}) zu den Produkten $P(^4S) + P(^2D)$ liegt das Niveau $v' = 0$ des B-Zustands um 80 cm^{-1} über der nächsthöheren Grenze $P(^4S) + P(^2P)$, so dass eine Prädissoziation von B in einen Abstossungszustand mit diesen Dissoziationsprodukten energetisch möglich ist.

Tabelle 8.

R-Kanten der Systeme B—X und C—X von P_2.

v' \ v''	0		1		2		3		4
	P_2 B—X								
0	**59409**	774	**58634,9**	769,2	**57865,7**	763,0	**57102,7**		
1					626 **58492**	763	626,0 **57728,7**	751,9	**56976,8**
	P_2 C—X								
0	**66282**	773	**65509**						
1			683 **66192**	766	**65426**				
2					674 **66100**	764	**65336**		
3							669 **66005**		

Das *System* $C - X$ bildet zwei enge Gruppen zwischen 1500 und 1530 Å. Auch hier können den Aufnahmen keine feineren Einzelheiten entnommen werden, da bei längeren Expositionszeiten nicht nur das Streulicht, sondern auch die zahlreich auftretenden Phosphorlinien stören.

$$NS^+ \; A^1\Pi - X^1\Sigma.$$

§ 13. Auf Platten, welche die Banden von NS enthalten, fallen zwei bisher unbekannte, rotabschattierte Banden bei 2327 und 2381 Å auf, welche mit Helium gleich intensiv angeregt werden wie das benachbarte, starke (0, 0)-Dublett des NS-γ-Systems. Sie liegen in einem für NS gut untersuchten Gebiet, gehören jedoch nicht zu den ohne Einordnung publizierten NS-Banden[9]). Figur 5 gibt eine Reproduktion des betreffenden Spektralbereichs und zeigt zugleich, dass bei der Verwendung von Krypton als Entladungsträger diese Banden gänzlich ausbleiben, während sämtliche NS-Banden sich mit unveränderter Stärke präsentieren. Auf Grund der Anregungsbedingungen ist deshalb der einzige plausible Träger dieser

Banden das bisher unbekannte NS^+-Ion. Diese Deutung ist auch mit der Struktur der Banden vereinbar. Für eine Rotationsanalyse stehen zwar keine Aufnahmen mit genügender Auflösung zur Verfügung, aber die teilweise erkennbare Feinstruktur und die gemessenen Abstände von P- und Q-Kanten gestatten eine Abschätzung der B-Werte. Man erhält so auf etwa 5% genau $B'' = 1{,}09\ \mathrm{cm}^{-1}$, $B' = 1{,}00\ \mathrm{cm}^{-1}$, und mit $\mu_A(NS^+) = 9{,}74$: $r'' = 1{,}25$ Å, $r' = 1{,}31$ Å.

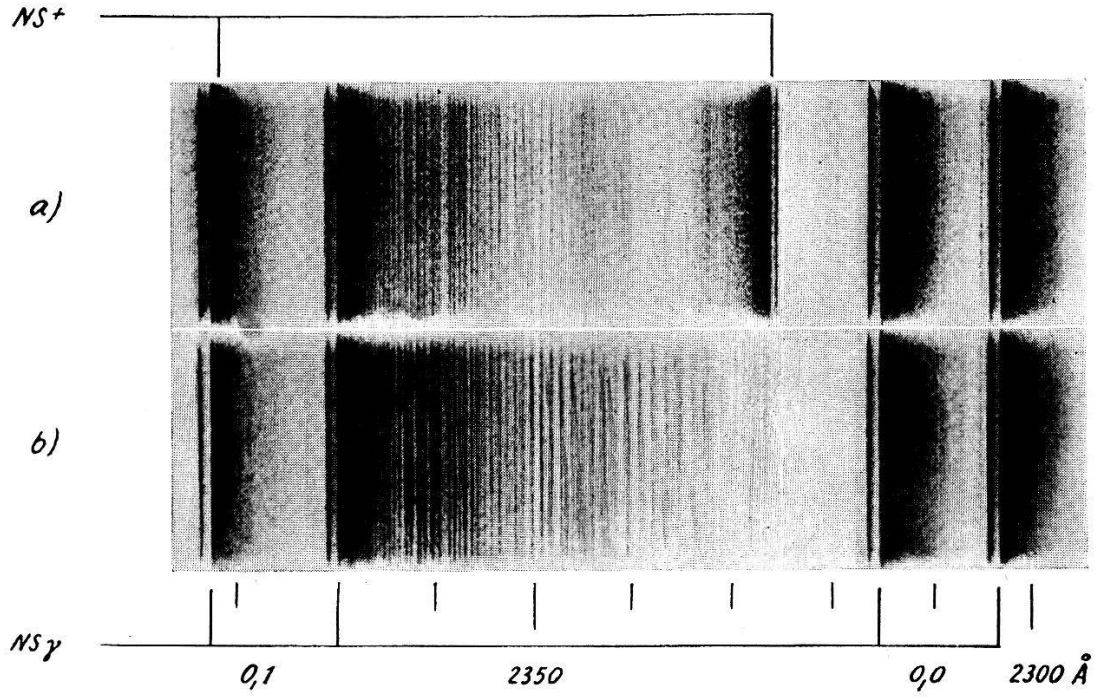

Fig. 5.
NS-Spektrum: Anregung *a)* mit Helium, *b)* mit Krypton.

Der Kernabstand des Ions ist somit im Grundzustand um etwa 17% kleiner als derjenige von NS, während vergleichsweise die Ionisierung von NO den Kernabstand um 8% verkleinert (Tabelle 9).

Tabelle 9.

	r_e''	B_e''		r_e''	B_e''
NS	1,50	0,77	NO	1,15	1,70
NS^+	1,25	1,09	NO^+	1,06	2,00

Die grosse Intensität der Banden, ihre einem $^1\Pi$—$^1\Sigma$-Übergang entsprechende Struktur, sowie die Anregungsenergie von rund 42000 cm^{-1} legen es nahe, dass diese Banden als Analogon zum $A\ ^1\Pi$—$X\ ^1\Sigma$-System des isoelektronischen Moleküls PN ($\nu = 40000\ \mathrm{cm}^{-1}$) zu deuten sind. Ein weiteres Argument dafür, dass die Banden zum Grundzustand von NS^+ führen, bildet die Beobachtung, dass sie zwar nicht mit Krypton, wohl aber mit Argon an-

geregt werden. Daraus folgt nämlich gemäss den in § 3 gemachten Feststellungen für die Höhe des angeregten NS^+-Terms über dem Grundniveau von NS ein Wert zwischen I (A) = 15,8 und I (Kr) = 14,0 eV. Nach Abzug der Elektronenenergie 5,2 eV (42000 cm^{-1}) bleiben als untere und obere Schranke für I(NS):

$$8{,}8 \text{ eV} < I(\text{NS}) < 10{,}6 \text{ eV}.$$

Damit kommt man in die gleiche Grössenordnung wie bei NO: I(NO) = 9,4 eV. Deutet man aber die beobachteten Banden als

Tabelle 10.
Resultate.

Term		T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α	r_e(Å)
PO	E	[53323,1]	[1457,6]		0,792	0,008	1,420
	D	{[48720] [48690]					
	C	(47235)	(750)	(5)			
	$A^2\Sigma^+$	40408,6[a]	1391,0[a]	7,65[a]	0,8121[a]	0,0056[a]	1,403[a]
	B	30841,3	1166,2	14,10	0,7769	0,0095	1,434
	$X^2\Pi$	{222,6 0	1232,5	6,50	0,7629[a]	0,0055[a]	1,447[a]
PS	C	34687	535,5	3,5	(0,26)		(2,03)
	B	{(22270) (22170)	(510)				
	$X^2\Pi$	{321,4 0	739,5	3,0	(0,29)		(1,92)
PO^+	A	49930	1017	8			
	$X^1\Sigma$	0	1405	(5)			
NS^+	$A^1\Pi$	(42000)	[983]		(1,00)		(1,31)
	$X^1\Sigma$	0			(1,09)		(1,25)
PS^+	$A^1\Sigma$	40617,5	607,5	4,5			
	$X^1\Sigma$	0	844,6	3,3			
P_2	C	66330	690	3,5			
	B	59480	[626]				
	$A^1\Sigma$	46942,7[b]	475,2[b]	2,63[b]	0,2417[b]	0,0017[b]	2,122[b]
	$X^1\Sigma$	0	780,4[b]	2,80[b]	0,3033[b]	0,0014[b]	1,894[b]

[a] = Die Daten stammen von GHOSH und BALL[14]).
[b] = Die Konstanten für P_2 $X^1\Sigma$ und $A^1\Sigma$ stammen von HERZBERG[15]).
() = Daten in runden Klammern sind unsicher.
[] = Daten in eckigen Klammern unter T_e sind T_0-Werte, unter ω_e stellen sie $\Delta G_{1/2}$-Werte dar.

Übergang zwischen angeregten NS^+-Termen, so müsste man, da keine tiefliegenden NS^+-Singuletterme zu erwarten sind, die unwahrscheinlich niedrige Grenze $I(NS) <$ etwa 6 eV akzeptieren.

Ausser den zwei erwähnten, sehr starken Banden konnten keine weiteren zum gleichen System gehörenden Banden gefunden werden, obwohl beim Vorhandensein auch von wesentlich schwächeren Kanten diese der Beobachtung nicht so vollkommen entgehen könnten. Da so grosse Intensitätsunterschiede sich nicht durch das Franck-Condon-Prinzip erklären lassen, muss angenommen werden, dass in einem der beiden kombinierenden Terme nur ein einziges Schwingungsniveau, im andern nur deren zwei stabil sind. In angeregten Molekültermen lässt sich ein solcher Tatbestand prinzipiell durch Prädissoziation erklären, für den Grundzustand bleibt er aber anhand des bis heute vorliegenden experimentellen Materials unverständlich.

Welchem Term die beobachtete Frequenzdifferenz von 983 cm^{-1} als Vibrationsfrequenz zuzuschreiben ist, lässt sich vor einer exakten Bestimmung der Kombinationsdifferenzen der Rotationsniveaux oder vor Versuchen mit $N^{15}S^+$ nicht entscheiden. Der Vergleich mit den isoelektronischen Molekülen PO^+ und PN spricht aber für die Zuordnung von $\Delta G = 983$ cm^{-1} zum $A\ ^1\Pi$-Term (siehe § 16).

Diskussion

NO, NS, PO, PS.

§ 14. *Termschemata.* Auf gewisse Regelmässigkeiten in den Grundterm-Eigenschaften der betrachteten Moleküle ist bereits in § 9 hingewiesen worden. Wie sich in Tabelle 11 verfolgen lässt, vergrössern sich beim Schritt von PO zu PS wie von NO zu NS die Dublettaufspaltung und der Kernabstand in ähnlichem Masse, während die Vibrationsfrequenz entsprechend abnimmt.

In den Termschemata von NO, NS, PO und PS, welche in Figur 6 zusammen mit demjenigen von SiF dargestellt sind, lässt sich eine Anzahl von analogen Termen finden, doch zeigen sich in bezug auf deren Lage und Reihenfolge nicht viel Ähnlichkeiten. Die isoelektronischen Nachbarmoleküle NS und PO, deren Grundtermkonstanten auf wenige Prozent genau übereinstimmen, zeigen in den angeregten Zuständen kaum eine Analogie, während für das sich in der Kernladung ebenfalls um eins unterscheidende Paar PO und SiF die angeregten Zustände nach einer kleinen Parallelverschiebung in ungefähr die gleiche Höhe zu liegen kommen. Der Term B von

PO scheint in Lage und Bindung $A\ ^2\Pi$ von SiF zu entsprechen, weshalb es von Interesse wäre, den Λ-Wert des ersteren festzustellen. Sowohl die Zustände $A\ ^2\Sigma$ und E von PO als auch $B\ ^2\Sigma$ und D von SiF sind stark gebunden, und die PO D—X-Banden stellen möglicherweise das Analogon zu SiF C—X dar, da man für beide Systeme $r' \simeq r''$ findet. Bei NS existiert eine Anzahl von teilweise recht intensiven Banden, welche noch nicht gedeutet worden sind[3] [9]) und die möglicherweise zum Teil ein dem PO β entsprechendes System bilden. Bei 37204/36982 cm^{-1} liegen z. B. die Nullücken von zwei Banden um den Dublettabstand von $X\ ^2\Pi_{3/2}$—$X\ ^2\Pi_{1/2}$ getrennt, welche offenbar zufolge $B' \simeq B''$ kantenlos verlaufen und somit grosse Ähnlichkeit mit den PO β-Banden besitzen.

Tabelle 11.

Verhältnisse der Dublettaufspaltungen A und Vibrationsfrequenzen ω_e für die Grundterme isoelektronischer Molekül-Paare, und Kernabstände r_e.

	A''	ω_e''	r_e'' (Å)
NO / CF	$\frac{121}{77} = 1{,}58$	$\frac{1904}{1308} = 1{,}46$	NO 1,15
NS / CCl	$\frac{223}{138} = 1{,}62$	$\frac{1220}{846} = 1{,}45$	NS 1,50
PO / SiF	$\frac{223}{161} = 1{,}38$	$\frac{1232}{857} = 1{,}44$	PO 1,45
PS / SiCl	$\frac{321}{208} = 1{,}54$	$\frac{740}{535} = 1{,}38$	PS 1,92

§ 15. *Elektronenkonfigurationen.* Die Konfiguration für den Grundzustand der Moleküle NO, NS, PO, PS ist, von der Anzahl der abgeschlossenen L-Schalen abgesehen, die folgende:

$$KK\ldots (z\,\sigma)^2\,(y\,\sigma)^2\,(x\,\sigma)^2\,(w\,\pi)^4\,(v\,\pi) : {}^2\Pi_r .$$

Durch die Anregung $v\,\pi \rightarrow u\,\sigma$ entsteht ein $^2\Sigma^+$-Term, welcher zu den wohlbekannten γ-Banden von NO, NS und PO Anlass gibt. Beim PS wird kein analoges Bandensystem beobachtet. Ebenfalls durch Anregung des lockernden $v\,\pi$-Elektrons in ein nicht bindendes σ-Elektron entstehen zweifellos die Zustände $C\ ^2\Sigma^+$, $D\ ^2\Sigma^+$, $E\ ^2\Sigma^+$ von NO, welche alle durch eine deutliche Zunahme der Vibrationsfrequenz gekennzeichnet sind (Fig. 6). Dies gilt auch für den neuen E-Term von PO, doch folgt daraus nicht unbedingt, dass er $^2\Sigma^+$ sein muss. Während für das $v\,\pi$-Elektron von NO als nächste Anre-

gungsstufen nur $\sigma\, 2\, p$ und $\sigma\, 3\, s$ in Frage kommen, dürften bei PO ausser den $\sigma\, 3\, p$ und $\sigma\, 3\, s$ auch die $\delta\, 3\, d$ und $\pi\, 3\, p$ orbitals zur Verfügung stehen.

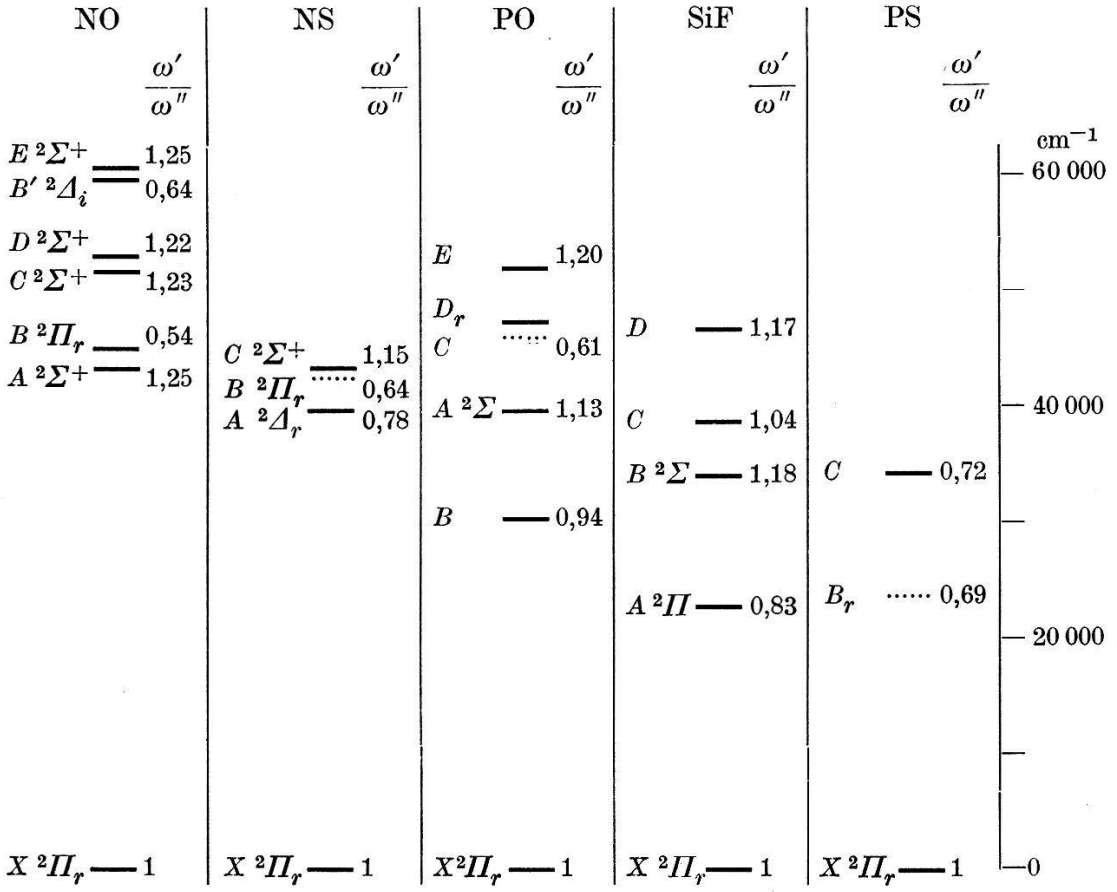

Fig. 6.

Termschemata der Moleküle NO, NS, PO, SiF und PS.

Die Quotienten ω'/ω'' für Zustände desselben Moleküls stellen ein Mass für die Grösse der Bindung dar, aus welchem man durch Quadrieren zufolge der Beziehung $k_e = 4\pi^2 c^2 \mu\, \omega_e^2$ den entsprechenden Quotienten für die Bindungskonstante, k_e'/k_e'' erhält.

Die Bildung eines zweiten $v\, \pi$-Elektrons durch Anregung eines $x\, \sigma$- oder $w\, \pi$-Elektrons führt bei den betrachteten Molekülen zu stark gelockerten Zuständen, welche an einer beträchtlichen Abnahme der Vibrationsfrequenz zu erkennen sind. Den bekannten Zuständen dieser Art:

NO $B\ ^2\Pi_r$ ($\omega' = 0{,}54\ \omega''$), NO $B'\ ^2\Delta_i$ (0,64)[2]),
NS $B\ ^2\Pi_r$ (0,64)[3]), NS $A\ ^2\Delta_r$ (0,78)[3])

werden neu hinzugefügt

PO C (0,61), PO B (0,94),
PS C (0,72), PS B (0,69),

welche wohl alle die Konfiguration

$$\ldots (x\sigma)^2\,(w\pi)^3\,(v\pi)^2 :\ {}^2\Pi$$

oder

$$\ldots (x\sigma)\ (w\pi)^4\,(v\pi)^2 :\ {}^2\Sigma,\ {}^2\Delta$$

besitzen. Der Term $A\ {}^2\Delta$ von NS mit dem relativ grossen Wert $\omega'/\omega'' = 0{,}78$ zeigt, dass in diesem Molekül die $x\,\sigma$-Elektronen merklich weniger bindend wirken als in NO, während die $w\,\pi$-Elektronen ihren stark bindenden Charakter in beiden Molekülen beibehalten. Der B-Term von PO mit dem noch grösseren Wert $\omega'/\omega'' = 0{,}94$ muss durch den Übergang eines bereits schwach lockernden Elektrons in ein $v\,\pi$-Elektron entstehen. Da dies eher ein $x\,\sigma$- als ein $w\,\pi$-Elektron betrifft, wird man für PO B die folgende Konfiguration erwarten:

$$\ldots (w\,\pi)^4\,(x\,\sigma)\,(v\,\pi)^2 :\ {}^2\Sigma,\ {}^2\Delta\ .$$

Der Entscheid zwischen dieser Deutung und derjenigen, welche durch den Vergleich mit dem $A\ {}^2\Pi$-Term von SiF nahegelegt wird, kann vor der Durchführung einer Rotationsanalyse nicht getroffen werden.

$$NO^+,\ NS^+,\ PO^+,\ PS^+.$$

§ 16. Baer und Miescher[8]) haben gefunden, dass das NO^+-Ion wie zu erwarten grosse Ähnlichkeit mit dem isoelektronischen N_2-Molekül besitzt. Die analogen Beziehungen zwischen NS^+ und PN bzw. PS^+ und P_2 sind schon erwähnt worden. Eine Zusammenstellung von charakteristischen Daten für die beobachteten Banden-

Tabelle 12.

Elektronenenergie und Abnahme der Vibrationsfrequenz für den Übergang $x\sigma \rightarrow v\pi$ oder $w\pi \rightarrow v\pi$ bei den betrachteten Ionen und ihren isoelektronischen Nachbarmolekülen.

ν_e	ω'/ω''	ν_e	ω'/ω''	ν_e	ω'/ω''	ν_e	ω'/ω''
NO+	$A^1\Pi$	**NS+**	$A^1\Pi$	**PO+**	A	**PS+**	$A^1\Sigma$
73470,	0,68	42000,		49930,	0,73	40620,	0,72
CO	$A^1\Pi$	**CS**	$A^1\Pi$	**SiO**	$A^1\Pi$	**SiS**	$D^1\Pi$
65070,	0,70	38910,	0,83	42840,	0,68	35030,	0,68
N_2	$a^1\Pi$			**PN**	$A^1\Pi$	**P_2**	$A^1\Sigma$
69290,	0,72			39810,	0,83	46940,	0,61

systeme der Ionen und einiger isoelektronischer Moleküle ist in Tabelle 12 gegeben. Sie enthält ausser der Elektronenenergie ν_e den Quo-

tienten ω'/ω'', welcher die beträchtliche Lockerung ausdrückt, die mit der Anregung $x\,\sigma \rightarrow$ oder $w\,\pi \rightarrow v\,\pi$ verbunden ist.

Der Grundzustand der betrachteten Ionen entsteht aus dem des Moleküls durch die Entfernung des am schwächsten gebundenen $v\,\pi$-Elektrons und besitzt deshalb die Konfiguration

$$KK \ldots (z\,\sigma)^2\,(y\,\sigma)^2\,(x\,\sigma)^2\,(w\,\pi)^4\colon\ {}^1\Sigma^+\,.$$

Aus der Ablösung des stark lockernden $v\,\pi$-Elektrons resultiert ein Bindungszuwachs, der sich in einer Vergrösserung der Vibrationsfrequenz äussert. Dies zeigen die Quotienten ω'' (Ion)/ω'' (Molekül), die in der 1. Zeile von Tabelle 13 gegeben sind.

Der angeregte Ionenterm kann direkt aus dem Grundzustand des Moleküls durch Ablösung eines $x\,\sigma$- oder $w\,\pi$-Elektrons gebildet werden. Die in der 2. Zeile von Tabelle 13 zusammengestellten Quotienten ω'(Ion)/ω''(Molekül) zeigen, dass sich dieser Prozess bei den vier betrachteten Molekülen in einer nahezu gleichen Abnahme der Vibrationsfrequenz äussert.

Tabelle 13.

Die Quotienten $\dfrac{\omega''\,(\text{Ion})}{\omega''\,(\text{Molekül})} > 1$ bzw. $\dfrac{\omega'\,(\text{Ion})}{\omega''\,(\text{Molekül})} < 1$ zeigen die Ablösung eines lockernden ($v\pi$) bzw. bindenden ($x\sigma$ bei NO und NS, $w\pi$ bei PS) Elektrons an. ($k(AB^+)/k(AB) = [\omega(AB^+)/\omega(AB)]^2$.)

	$\frac{NO^+}{NO}$	$\frac{NS^+}{NS}$	$\frac{PO^+}{PO}$	$\frac{PS^+}{PS}$
$\frac{\omega''(AB^+)}{\omega''(AB)}$	$\frac{2377}{1904} = 1{,}25$	$\frac{x}{1220}$	$\frac{1405}{1232} = 1{,}14$	$\frac{845}{740} = 1{,}14$
$\frac{\omega'(AB^+)}{\omega''(AB)}$	$\frac{1609}{1904} = 0{,}85$	$\frac{1000}{1220} = 0{,}82$	$\frac{1020}{1232} = 0{,}83$	$\frac{608}{740} = 0{,}82$

Bei den Molekülen mit kleinerem Kernabstand lässt sich ein $x\,\sigma$-Elektron leichter anregen als $w\,\pi$, so dass für den ersten angeregten Zustand die Konfiguration

$$\ldots (w\,\pi)^4\,(x\,\sigma)\,(v\,\pi)\colon\ {}^1\Pi,\ ({}^3\Pi)$$

resultiert. Für grössere Kernabstände kommt $x\,\sigma$ in der Bindungsreihenfolge unter $w\,\pi$ zu liegen[16]), und man findet den ${}^1\Sigma^+$-Zustand der Konfiguration

$$\ldots (x\,\sigma)^2\,(w\,\pi)^3\,(v\,\pi)\colon\ {}^1\Sigma^\pm,\ {}^1\Delta,\ ({}^3\Sigma^\pm,\ {}^3\Delta)\,.$$

Bei NO^+ und NS^+ findet man wie für N_2 und PN den ${}^1\Pi$-Term, während PS^+ und P_2 den ${}^1\Sigma$-Zustand aufweisen. Im PO^+-Ion ist

die beobachtete Lockerung ($\omega' = 0{,}73\ \omega''$) wohl der Anregung $w\,\pi \rightarrow v\,\pi$ zuzuschreiben, da der Übergang $x\,\sigma \rightarrow v\,\pi$ im PO-Molekül (B-Term) von einer viel geringeren Lockerung begleitet ist.

Auf die Schwierigkeiten in der Interpretation der einzigen zwei NS^+-Banden ist in § 13 hingewiesen worden. Tabelle 13 zeigt indes klar, dass die beobachtete Vibrationsfrequenz von ca. 1000 cm^{-1} ($\Delta G = 983\ cm^{-1}$) nur verständlich ist, wenn sie dem angeregten Zustand zugeordnet wird.

Die Grundfrequenz $\omega_e'' = 2377\ cm^{-1}$ von NO^+ stimmt bekanntlich überein mit der Frequenz $\omega_e' = 2371\ cm^{-1}$ des $A\ ^2\Sigma^+$-Terms von NO, weil das $u\,\sigma$-Elektron des letzteren die Bindung nicht beeinflusst[8]) [16]). Auch bei PO^+ und PO findet man eine nahe Übereinstimmung von $\omega_e''(PO^+) = 1405\ cm^{-1}$ mit $\omega_e'(PO\ A\ ^2\Sigma) = 1391\ cm^{-1}$. Für NS^+ und PS^+ lässt sich dieser Vergleich nicht anstellen, da die Frequenzen von $NS^+(X\ ^1\Sigma^+)$ und $PS\ (^2\Sigma^+)$ nicht bekannt sind.

Dissoziationsenergie von PO.

§ 17. Die lineare Extrapolation der Grundschwingungsquanten liefert mit 7,1 eV (57000 cm^{-1}) einen aller Erwartung nach zu grossen Wert für die Dissoziationswärme von PO. Die neu durchgeführte Analyse des β-Systems zeigt nun, dass die Schwingungsquanten im B-Term sehr rasch konvergieren und deshalb eine zuverlässige Bestimmung dieser Dissoziationsgrenze gestatten. Die Extrapolation der bis zum beobachteten Niveau $v' = 9$ ganz gleichmässig abnehmenden Quanten ergibt $\boldsymbol{D_0'} = 24000\ cm^{-1}$, was einer Grenze bei 55000 cm^{-1} oberhalb $v' = 0$ von $X\ ^2\Pi_{1/2}$ gleichkommt. Ebenfalls bei etwa 55000 cm^{-1} liegt der im E-Term beobachtete Abbruch der Rotationsstruktur in den Banden mit $v' = 0$ und 1. Es liegt deshalb nahe, diesen Abbruch einer Prädissoziation in die gleichen Produkte zuzuschreiben, in welche auch der B-Term dissoziiert.

Je nach der Zuordnung der Grenze bei 55000 cm^{-1} zu verschiedenen Dissoziationsprodukten erhält man die folgenden Werte für $\boldsymbol{D_0''}(PO)$:

$P(^4S) + O(^3P)$:	$\boldsymbol{D_0''} = 55000\ cm^{-1}$,	$\boldsymbol{D_0''} = 6{,}8$ eV
$P(^2D) + O(^3P)$:	$= 55000 - 11370 = 44000\ cm^{-1}$,	$= 5{,}4$ eV
$P(^4S) + O(^1D)$:	$= 55000 - 15870 = 39000\ cm^{-1}$,	$= 4{,}9$ eV
$P(^2P) + O(^3P)$:	$= 55000 - 18730 = 36000\ cm^{-1}$,	$= 4{,}5$ eV
$P(^2D) + O(^1D)$:	$= 55000 - 27230 = 28000\ cm^{-1}$,	$= 3{,}5$ eV

Aus der Kombination $P(^4S) + O(^1D)$ entstehen nur Quartettzu-

stände, so dass der Wert 4,9 sofort ausscheidet. Aus den beiden unangeregten Atomen $P(^4S) + O(^3P)$ können ausser den entsprechenden Quartetts und Sextetts nur je ein $^2\Pi$- und $^2\Sigma^+$-Term gebildet werden, von denen der $^2\Pi$-Term mit dem Grundzustand des Moleküls identisch ist. Der B-Term wäre in diesem Falle als $^2\Sigma^+$ identifiziert; die Prädissoziation von E jedoch müsste unter

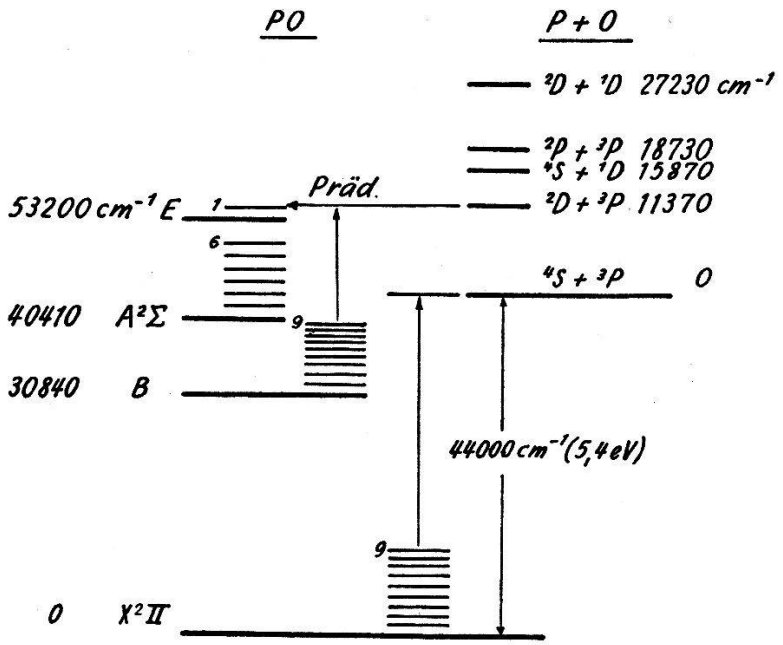

Fig. 7.
Dissoziation von PO.

Durchbrechung des Interkombinationsverbotes in einen Quartettzustand erfolgen, so dass auch $\boldsymbol{D}_0'' = 6{,}8$ eV sehr unwahrscheinlich ist. Falls eine Rotationsanalyse der β-Banden zeigen wird, dass der B-Term nicht $^2\Sigma^+$ ist, kann der Wert 6,8 eV definitiv ausgeschlossen werden. Da sich die Werte 4,5 und 3,5 eV sehr schlecht mit dem extrapolierten: $\boldsymbol{D}'' = 7{,}1$ eV vertragen, bleibt als wahrscheinlichste Möglichkeit die Dissoziation von PO B in $P(^2D) + O(^3P)$ (Fig. 7) mit

$$\boldsymbol{D}_0''(\mathrm{PO}) = 5{,}4 \pm 0{,}1 \text{ eV}.$$

Durch eine Untersuchung der Prädissoziation in den E—X-Banden mit grösserer Auflösung kann die Genauigkeit dieses Wertes noch stark verbessert werden.

Herrn Prof. Dr. E. Miescher, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, möchte ich für seine fortwährende Unterstützung und seine unentbehrlichen Ratschläge aufrichtig danken. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. K. Wieland an dieser Stelle für sein stetes Interesse.

Literatur

[1]) G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules (1950), Tabelle 39, p. 501.
[2]) E. Miescher, Can. J. Phys. **33**, 355 (1955); Y. Tanaka, J. Chem. Phys. **21**, 788 (1953).
[3]) R. F. Barrow, G. Drummond und P. B. Zeeman, Proc. Phys. Soc. London [A] **67**, 365 (1954).
[4]) A. K. Sen Gupta, Proc. Phys. Soc. London [A] **47**, 247 (1935).
[5]) J. Curry, L. Herzberg und G. Herzberg, Z. Physik **86**, 348 (1933).
[6]) K. Dressler und E. Miescher, Proc. Phys. Soc. London [A] **68**, 542 (1955).
[7]) R. Ramanadham, G. V. S. R. Rao und C. Ramasastry, Ind. J. Phys. **20**, 161 (1946).
[8]) P. Baer und E. Miescher, Helv. Phys. Acta **26**, 91 (1953).
[9]) B. Rosen, Tables d. Const. et Données Num. Vol. 4 (1951).
[10]) K. Dressler, Helv. Phys. Acta **28**, 317 (1955).
[11]) O. S. Duffendack und H. L. Smith, Phys. Rev. **34**, 68 (1929).
[12]) P. Geuter, Z. wiss. Photogr. **5**, 33 (1907).
[13]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **3**, 89 (1931).
[14]) P. N. Ghosh und G. N. Ball, Z. Physik **71**, 362 (1931).
[15]) G. Herzberg, Ann. Physik **15**, 677 (1932).
[16]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 1 (1932).