

### ÁLTALÁNOSÍTOTT ELJÁRÁS A PERTURBÁLÓ MOLEKULATERMEK ÁLLANDÓINAK KISZÁMÍTÁSÁRA A PERTURBÁCIÓS ADATOK ALAPJÁN

(Alkalmazás a BaO színeképén található perturbációkra)

KOVÁCS ISTVÁN lev. tag

*Előadta az 1950. május 23-án tartott osztályülésen*

Ismeretes, hogy a molekulák színeképeiben is, az atomokéhoz hasonlóan, az egyes színekpvonalak bizonyos — formulákkal leírható — szabályos egymáskövetkezést mutatnak. Sokszor azonban ez a szabályosság fokozatosan megszűnik, a várt helyeken a spektrumvonalak hiányoznak, s ehelyett ezen helyektől balra, vagy jobbra, esetleg mindkét oldalon, nemvárt helyeken, egyre nagyobb távolságban jelenik meg egy-egy vonal. Növekvő rotációs kvantumszámokon át vizsgálva az említett eltérések egy maximum felé közelednek, majd ezen áthaladva a szabályosság lassan ismét helyreáll és a továbbiakban a színekpvonalak hullámszámai a már említett formuláknak tesznek ismét eleget. Ezt a jelenséget szokás perturbációnak nevezni. Ugyancsak a perturbáció helyén a normális intenzitáseloszlás is megváltozik; a perturbált vonalak intenzitása csökken, mégpedig oly módon, hogy a várt helyüktől legmesszebb eltolódott vonalak szenvedik a legnagyobb intenzitáscsökkenést.

Az elméleti vizsgálatok azt mutatták, hogy a perturbációk két különböző rotációs termsorozat kvantummechanikai kölcsönhatásától erednek, ill. azzal értelmezhetők. Nevezetesen, ha ugyanazon molekula két különböző elektrontermjére felépülő vibrációs és rotációs termemeletek ugyanazon rotációs kvantumszámhoz tartozó nívói egymás közelébe kerülnek, akkor — bizonyos szimmetriafeltételek teljesülése esetén — a két termsor egymástól eltérő iparkodik. Ennek következtében a két termsorozat valamelyikéről induló, vagy arra érkező átmenetekhez tartozó sávvonalak a színeképén rendellenes, „perturbált“ helyet foglalnak el. Az egymástól perturbációs hatást szenvedő két termsorozat közül az átmenetben részt vevő termet „perturbált“, míg a másikat „perturbáló“ termnek nevezzük.

Mivel a perturbáló term létezésére legtöbbször kizárólag magából a perturbációból, vagyis a perturbációs eltérésekből következtetünk (legtöbbször semmiféle átmenet nem ismeretes a perturbációt okozó termsorozatról), kíváncsnak látszik olyan eljárás kidolgozása, mely a perturbáló termék állandóinak meghatározását lehetővé teszi a vonalak szabályszerű helyéről való elmozdulásának számadataiból. Amint a bolygók pályáinak „háborgatásaiból“ új, addig ismeretlen bolygók jelenlétére, sőt helyzetére lehetett következtetni, még

mielőtt a háborgató égitestet magát felfedezhették volna, úgy a sávós színeképek perturbációi is módot nyújtanak olyan molekulatermek állandóinak meghatározására, melyek maguk esetleg tényleges színeképek révén nem is volnának megismerhetők. Ilyen eljárások már ismeretesek, azonban a legtöbbje azzal a hátránnyal bír, hogy egyfelől feltételezi a perturbációs matrixelem ismeretét, másfelől pedig szükségessé teszi a perturbáció helye környékén a perturbált term perturbálatlan helyének meghatározását, hogy így ki lehessen számítani a perturbációs eltéréseket, amelyeknek ismerete a módszer alkalmazásához elengedhetetlenül szükséges. Lehetséges azonban megadni olyan eljárást is, mely az előbbieken említett hátrányokkal nem bír és mindig alkalmazható, valahányszor a perturbáció helye környékén legalább két ú. n. számfölötti (vagyis ugyanazon rotációs kvantumszámhoz rendelt) vonalpárt észlelünk. Ilyen eljárások már ismeretesek, azonban csak  ${}^1II - {}^1\Sigma$  sávra, ahol a  ${}^1II$  állapotot egy  ${}^1\Sigma$  term perturbálja<sup>1,2</sup>. Az eljárás számos hasznos alkalmazásra talált *Schmid* és *Gerő*, valamint tanítványai különböző munkáiban. Az utóbbi időben azonban olyan kísérleti eredmények váltak ismeretessé, melyek kívánatosá tették az eljárást minden olyan gyakorlatilag előforduló átmenetre és perturbációra általánosítani, melyek szingulett termekkel kapcsolatban előfordulhatnak, nevezetesen szingulett-szingulett átmenetek esetére olyankor, amikor az egyik termet egy másik szingulett, ill. triplett term perturbálja.

Hogy ezen általánosítás végrehajtható legyen, szükséges, hogy a megfelelő perturbációs esetek elméleti tárgyalása már készen rendelkezésre álljon. Az azonos multiplicitású termek közötti<sup>3,4</sup>, valamint az ú. n. interkombinációs, tehát pl. szingulett-triplett perturbációk tárgyalása és kvantummechanikai értelmezése az irodalomban már ismeretes<sup>5</sup>.

Az idézett értekezések azonban nem tartalmazzák az összes elképzelhető eseteket és így többek között nem tartalmazzák azokat sem, melyeket svéd kutatók találtak a BaO színeképében<sup>6</sup>. Ezek a kísérleti tények indokoltá tették a még hátralévő perturbációs esetek elméleti tárgyalását<sup>7</sup>. Ezzel egyúttal, a kísérleti anyag mai állását tekintve, a perturbációs kérdéseket nagyjából lezártan tekinthetjük. Az utóbb idézett értekezés rövid áttekintést nyújt az interkombinációs perturbációk elméletéről, megmutatva az egyes elektronok pályaspinimpulzusmomentuma közötti kölcsönhatás tekintetbevételének jelentőségét. Ennek segítségével sikerült már korábban olyan perturbációk bekövetkezését előre jelezni, amelyeket addig még soha nem észleltek<sup>1</sup>, s amelyeket később *Gerő* valóban meg is talált<sup>8</sup>.

Miután ezzel az összes gyakorlatilag előforduló interkombinációs perturbációkat elméletileg értelmeztük, megnyílik a lehetősége annak, hogy a speciális esetre régebben kidolgozott eljárásokat általánosítsuk. A gondolatmenet illusztrálására általános levezetést adunk meg, melynek eredménye bármilyen speciális esetre azonnal gyakorlatilag alkalmazható. Ha két molekulaterm egymás közelébe kerül, akkor a hullámegyenlet szeparációja révén nyert energiakifejezések már

nem tekinthetők jó közelítésnek. Ilyenkor a szeparációnál elhagyott tagokat is figyelembe kell venni a kvantummechanikai perturbáció számítás segítségével. Ezek tekintetbevétele egy szekuláris egyenletre vezet, melynek megoldásai adják a perturbált energiákat:

$$\begin{vmatrix} W_g^0 - W & H_{gs} \\ H_{sg} & W_s^0 - W \end{vmatrix} = 0,$$

vagyis

$$W_g = \frac{W_g^0 + W_s^0}{2} + \Delta; \quad W_s = \frac{W_g^0 + W_s^0}{2} - \Delta; \quad \Delta = \sqrt{\left(\frac{W_g^0 - W_s^0}{2}\right)^2 + |H_{gs}|^2},$$

ahol a  $g$  index a perturbált, az  $s$  index pedig a perturbáló termre vonatkozik. Mint egyszerűen látható,

$$W_g + W_s = W_g^0 + W_s^0, \quad (1)$$

azaz a perturbáció a perturbálatlan termék aritmetikai közepét változatlanul hagyja. Ez a tény teszi lehetővé olyan eljárás megadását, ahol nincs szükség a perturbációs matrixelem ismeretére a perturbáló term állandóinak kiszámításánál. Ugyanezen okból válik érthetővé a „középérték eljárás“ elnevezés is.

Tegyük fel a továbbiakban az egyszerűség kedvéért, hogy a perturbáció a  $Q$ -ágban mutatkozik. Jelöljük  $W^0(J)$ -nek az átmenetben részt vevő,  $J$  rotációs kvantumszámhoz tartozó másik állapotot. Ekkor a perturbált  $W_g(J)$  és  $W_s(J)$  termértékek a perturbáció helye környékén a számfölötti vonalpárok ( $Q(J)$  és  $Q'(J)$ ) segítségével a következőképpen állíthatók elő: (l. 1. ábra)

$$\begin{cases} W_g(J) = W^0(J) - \text{sign } C \cdot Q(J) \\ W_s(J) = W^0(J) - \text{sign } C \cdot Q'(J) \end{cases} \quad (2)$$

ahol  $C$  az átmenetben részt vevő két term rotációnélküli rezgési nivóinak távolságát jelenti. Itt csak az előjele fordul elő: és pedig  $C$  pozitív, ill. negatív aszerint, hogy a perturbált term az átmenetnek alsó, ill. felső állapota. (1) és (2)-ből következik:

$$2W^0(J) - \text{sign } C[Q(J) + Q'(J)] = W_g^0(J) + W_s^0(J). \quad (2a)$$

Képezve ugyanezen kifejezést  $J-1$ -re, a kettőt kivonva egymásból és osztva  $2J$ -vel adódik:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2J}[W_s^0(J) - W_s^0(J-1)] &= \frac{1}{J}[W^0(J) - W^0(J-1)] - \\ &- \frac{1}{2J}[W_g^0(J) - W_g^0(J-1)] - \text{sign } C \cdot \frac{1}{2J}[Q(J) - Q(J-1) + Q'(J) - Q'(J-1)]. \end{aligned} \quad (3)$$

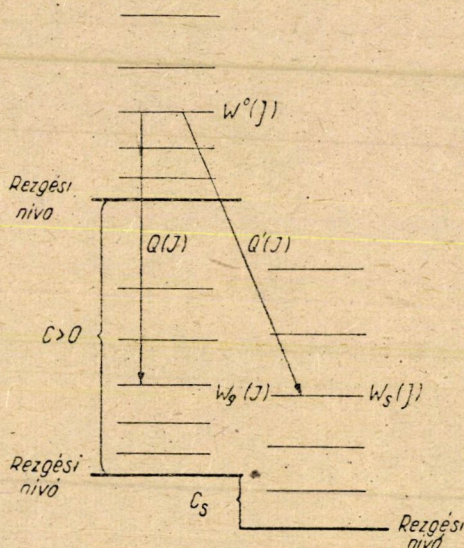
Ha *szingulett termek* esetén a  $J$ -től való függésre felvesszük a következő konkrét kifejezéseket:

$$\begin{aligned} W_g^0(J) &= B_g[J(J+1) - A_g^2]; \quad W_s^0(J) = C_s + B_s[J(J+1) - A_s^2]; \quad W^0(J) = \\ &= C + B[J(J+1) - A^2], \end{aligned} \quad (4)$$

akkor a perturbáló term rotációs állandójára,  $B_s$ -re, a következő kifejezés adódik:

$$B_s = 2B - B_g - \text{sign } C \cdot \frac{1}{2J} [Q(J) - Q(J-1) + Q'(J) - Q'(J-1)], \quad (5)$$

ahol az észlelt két számfölötti vonalpáron  $[Q(J), Q'(J)$  és  $Q(J-1), Q'(J-1)]$  kívül csak az átmenetben részt vevő nem perturbált és a perturbált term rotációs állandója szerepel.



1. ábra

A baloldali alsó termsorozat a perturbált, a jobboldali alsó termsorozat pedig a perturbáló termsorozat. A felső termsorozat az átmenetben részt vevő perturbálatlan termsorozat.

A másik keresett állandóra kapjuk (2a), (4) és (5) felhasználásával:

$$C_s = 2(C - \Lambda^2 B) + \Lambda_g^2 B_g + \Lambda_s^2 B_s + \text{sign } C \cdot \frac{1}{2} \{ (J-1)[Q(J) + Q'(J)] - (J+1)[Q(J-1) + Q'(J-1)] \}. \quad (6)$$

Hasonló kifejezéseket kaphatunk, ha a perturbáció a  $P$ - és  $R$ -ágban jelentkezik, azzal a különbséggel, hogy ott a  $Q$  vonalak helyett a  $P$ - és  $R$ -ágak számfölötti vonalpárjai szerepelnek.

Az itt bemutatott módszer könnyen általánosítható az interkombinációs perturbációk esetére is, ha tehát a *perturbáló term triplétt* term. Minthogy a triplétt termekre nem adható meg olyan egységes formula, mint azt szinguletteknél láttuk, az egyes eseteket itt külön kell tárgyalni, legalább is a perturbáló triplétt term fajtáját illetően.

Ha feltesszük, hogy egy *szingulett termet egy  $^3\Sigma$  term* perturbál, akkor bizonyos elhanyagolások mellett  $W_s^0(J)$  a következő alakban adható meg:

$$W_{s\Sigma}^0(J) = C_{s\Sigma} + B_{s\Sigma}(J+1)(J+2); \quad (7)$$

$$W_{s\Sigma}^0(J) = C_{s\Sigma} + B_{s\Sigma}J(J+1); \quad W_{s1}^0(J) = C_{s\Sigma} + B_{s\Sigma}(J-1)J.$$

Ha ezen értékeket sorban behelyettesítjük (3)-ba  $W_s^0(J)$  helyébe, és  $W_s^0(J)$  és  $W^0(J)$  értékeit ismét (4)-ből vesszük, akkor a perturbáló  ${}^3\Sigma$  term állandóira a következő kifejezéseket kapjuk:

$$B_{s\Sigma} = \frac{J}{J+1} B_s; \quad C_{s\Sigma} = C_s - B_s J; \quad (k=J+1), \quad (8a)$$

$$B_{s\Sigma} = B_s; \quad C_{s\Sigma} = C_s; \quad (k=J), \quad (8b)$$

$$B_{s\Sigma} = \frac{J}{J-1} B_s; \quad C_{s\Sigma} = C_s + B_s J; \quad (k=J-1), \quad (8c)$$

ahol a  $B_s$  és  $C_s$  kifejezések a szingulettekre (5) és (6)-ban megadott értékeket jelentik.

Ha *szingulett termet*  ${}^3\Pi$  term perturbál, akkor hasonló számításokkal a  ${}^3\Pi$  term állandói is megadhatók. A  ${}^3\Pi$  term formula bonyolultsága miatt általános közbülső esetben a kifejezések elég bonyolultak, úgyhogy azokat itt nem is adjuk meg. [Részletesen l. (9).] Ha a  ${}^3\Pi$  term *Hund-féle a)* vagy *b)* esetű, akkor a keresett állandókra adódó kifejezések lényegesen egyszerűsödnek. Így *Hund-féle a)* esetben kapjuk:

$$\begin{aligned} B_{s\Pi} &= B_s; \quad C_{s\Pi} = C_s - B_s(Y-2); & ({}^3\Pi_2), \\ B_{s\Pi} &= B_s; \quad C_{s\Pi} = C_s - 2B_s & ({}^3\Pi_1), \\ B_{s\Pi} &= B_s; \quad C_{s\Pi} = C_s + B_s(Y-2); & ({}^3\Pi_0) \left( Y = \frac{A}{B_{s\Pi}} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

míg *Hund-féle b)* esetben:

$$\begin{aligned} B_{s\Pi} &= \frac{J}{J+1} B_s; \quad C_{s\Pi} = C_s - B_s \left[ J + \frac{1}{J+1} \right]; & (k=J+1), \\ B_{s\Pi} &= B_s; \quad C_{s\Pi} = C_s; & (k=J), \\ B_{s\Pi} &= \frac{J}{J-1} B_s; \quad C_{s\Pi} = C_s + B_s \left[ J + \frac{1}{J-1} \right]; & (k=J-1). \end{aligned}$$

Hasonló eredményeket kapunk, ha a perturbáció  $P$  és  $R$  ágakban jelentkezik.

Ezek a fenti elméleti eredmények tették lehetővé, hogy a BaO színképén fellelhető rendkívül bonyolult perturbációs problémahalmazban rendet lehessen teremteni<sup>10</sup>. A BaO spektrumában 5000 és 7000 Å között egy  ${}^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$  sávrendszer található, ahol az alsó állapot a BaO molekula alapállapota és teljesen perturbációmentes, míg a felső  ${}^1\Sigma^*$  állapoton szokatlanul sok perturbáció található. A perturbációk felfedezése az ú. n.  $B' - B''$  módszer alapján történt<sup>11,2</sup>. Ha ugyanis ábrázoljuk a következő kifejezést:

$$f(Q) = \frac{Q(J) - Q(J-1)}{2J} = B_g - B,$$

akkor ott, ahol nincs perturbáció, ez egyenes vonalat ad. Mihelyt azonban

perturbáció lép fel, a  $B_g - B$  kifejezés fokozatosan átmegy a perturbáló term  $B_s$  rotációs állandójával képezett  $B_s - B$  kifejezésbe, ami annyit jelent, hogy a kezdeti egyenes a perturbáció helye környékén — aszerint, hogy a perturbáló term rotációs állandója nagyobb, vagy kisebb a perturbált term állandójánál — felszáll, vagy lehajlik. A perturbáció helye környékén észlelt számfölötti vonalak felhasználásával két hasonló kifejezés képezhető, amely két görbét eredményez, s a két görbe metszéspontjának ordinátája éppen a két görbe aritmetikai közepe:

$$\frac{f(Q) + f(Q')}{2} = \frac{B_g + B_s}{2} - B.$$

Ez a kifejezés ugyanazon formulához vezet  $B_s$ -t illetően, mint amit a középérték eljárásban már megadtunk. Ebből is meg lehet grafikusán határozni  $B_s$ -t, ha a két görbe metszéspontja létrejön, aminek feltétele ugyancsak legalább két számfölötti vonalpár észlelése. A 2.  $a - e$  ábrák az (1,2), (2,0), (3,0), (4,0), (5,0) sávokon a felső állapot perturbációit mutatják.

Ha a felső termeket  $J(J+1)$  függvényképpen ábrázoljuk, akkor az előbbi görbék alapján be lehet jelölni a megfelelő helyeken a perturbációkat. Ott, ahol legalább két számfölötti vonalpár állt rendelkezésre, ki lehetett számítani a perturbáló term  $B_s$  értékeit egyelőre azzal a feltevésével, hogy csupa szingulett term perturbál. [Tehát az (5) formula alapján.] Ezek az értékek fel vannak tüntetve a 2. ábrák megfelelő helyein és azonkívül még az átmetszéshez tartozó  $J$  értékek.

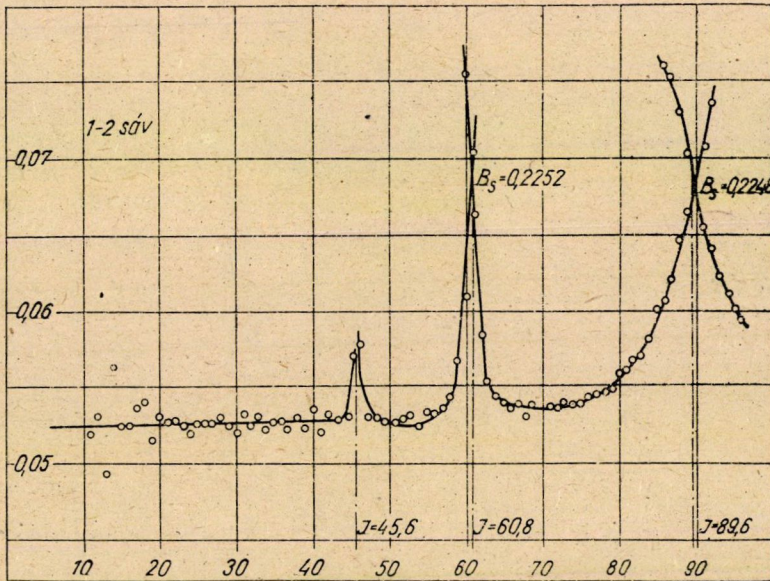
Különböző lehetőségek átvizsgálása után végül is a perturbációk értelmezése a következő módon sikerült. Feltettük, hogy a  $v' = 1$  nívón  $J = 60,3$ -nél egy  ${}^3\Sigma^-$  term  $K = J + 1$  komponense perturbál. Ez azt jelenti az előzőekben ismertettek szerint, hogy a már kiszámított  $B$  és  $C$  értékek modifikálódnak a (8a) formulák szerint. Így adódott  $B_s = 0,2256$  helyett  $B_{3\Sigma} = 0,2219$  és  $C_s = 17\,331,8$  helyett  $C_{3\Sigma} = 17\,318,3$ . Ezen szám adatok birtokában a perturbáló  ${}^3\Sigma^-$  term (7) első formulája alapján numerikusan így állítható elő:

$${}^3\Sigma_{J+1}^-: W_{3\Sigma} = 17\,318,3 + 0,2219(J+1)(J+2).$$

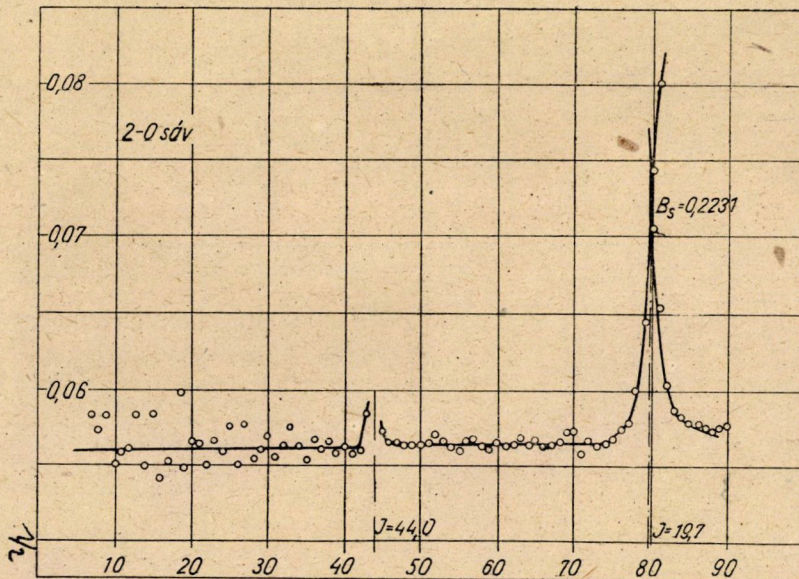
A másik,  $J = 45,6$ -nél talált perturbációról pedig azt állítjuk, hogy az ugyanezen  ${}^3\Sigma^-$  term  $K = J - 1$  komponensétől származik. Sajnos, itt a  $B$  érték a hiányzó számfölötti vonal párok miatt nem volt meghatározható. Minden, amit erről a perturbációról tudunk, az csak az átmetszéshez tartozó  $J$  érték. Ha azonban feltevésünk helyes, akkor (7) harmadik formulája alapján a  $K = J - 1$  komponens term formulája a  $K = J + 1$  komponensnél már meghatározott  $B_{3\Sigma}$  és  $C_{3\Sigma}$  értékekkel a következőképpen állítható elő:

$${}^3\Sigma_{J-1}^-: W_{3\Sigma} = 17\,318,3 + 0,2219(J-1)J.$$

Ismerve a perturbált  ${}^1\Sigma^*(v' = 1)$  term állandóit és ezzel termformuláját:  $17\,217,2 + 0,2564 \cdot J(J+1)$ , a két egyenlet egyenlővé tehetjük és meghatározhatjuk a metszésponthoz tartozó  $J$  rotációs kvantumszámot. Erre adódik



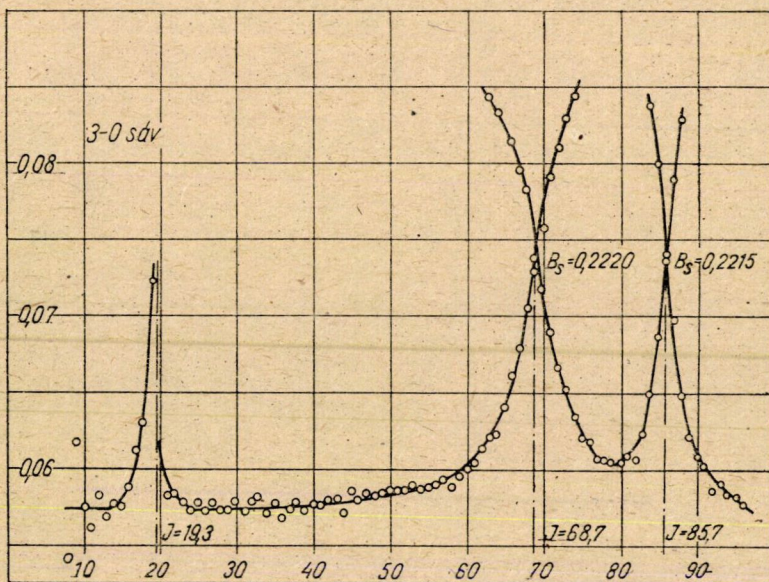
2. a ábra



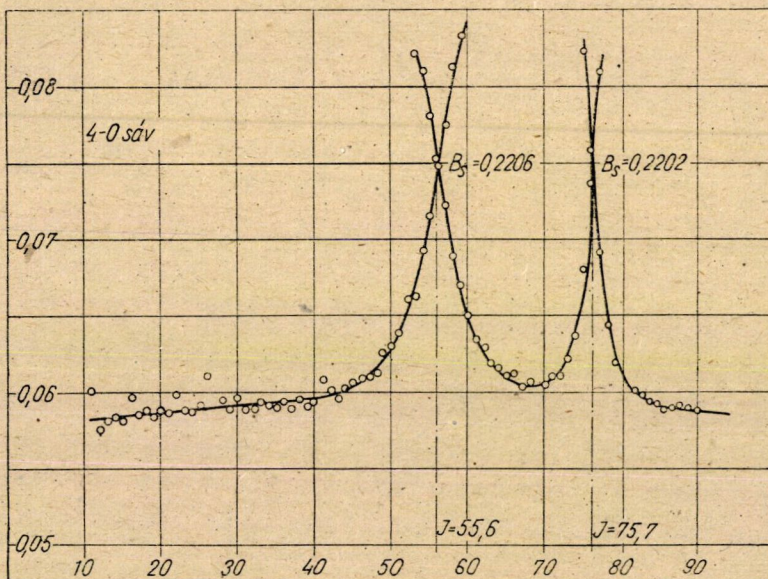
2. b ábra

$J=47,7$ , ami a kísérletileg tapasztalt  $J=45,6$  értékkel olyan jól megegyezik, hogy az alapfeltevést helyesnek kell minősítenünk: a perturbáló term minden valószínűség szerint  ${}^3\Sigma^-$  term.

A következő lépés az volt, hogy a fennmaradó perturbációk egy részét ezen  ${}^3\Sigma^-$  term különböző vibrációs nívói perturbációinak számlájára írtuk,



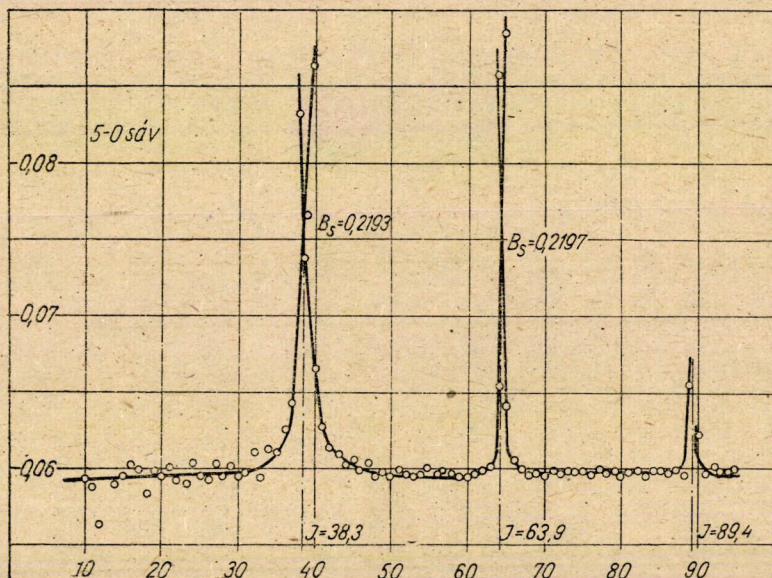
2. c ábra



2. d ábra

éspedig úgy, hogy  $^3\Sigma^-$  term  $K=J+1$  komponense a  $v'=2$ ,  $J=44,0$ ,  $v'=3$ ,  $J=19,3$ , illetve a  $K=J-1$  komponense a  $v'=4$ ,  $J=97,5$ ,  $v'=5$ ,  $J=89,4$  perturbációkat okozza. Sajnos, ezeken a helyeken nem állt rendelkezésre szám-fölötti vonalpár és így  $B$  értékek közvetlenül nem voltak meghatározhatók. Ismeretesek azonban az átmetszési helyhez tartozó  $J$  értékek, valamint az, hogy





2. e. ábra

A 2. a—e ábrákon az  $f(Q)$ , ill.  $f(Q')$  görbék láthatók  $J$  függvényében. Az átmenéseknél az abszcisszán fel van tüntetve az átmenéshez tartozó  $J$  érték, az ordinátán pedig — ahol ki lehetett számítani — a perturbáló term  $B_s$  rotációs állandójának értéke annak feltételzésével, hogy a perturbációkat szingulett termek okozzák.

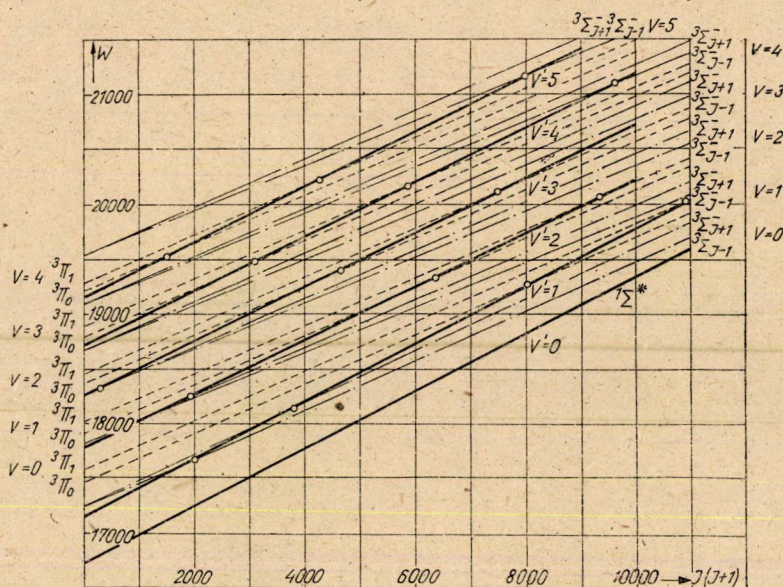
a rotációs állandó és a rezgési term-magasság hogyan függ a  $v$  rezgési kvantumszámtól:

$$B_v = B_e - \alpha \left( v + \frac{1}{2} \right); \quad G(v) = W_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2,$$

ahol  $B_e - \frac{1}{2} \alpha$  és  $W_e + \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e$  már ismeretes a  $v' = 1$  nívón talált perturbációkból. Nyilvánvaló ugyanis, hogy mivel a  $v' = 0$  nívón semmiféle perturbáció nem található, a  $v' = 1$  nívón a perturbáló term  $v = 0$  nívója perturbál. Ha tehát fenti egyenletekben  $v = 0$ -t helyettesítünk, a baloldalakon pedig  $B_v$ , ill.  $G(v)$  helyébe betesszük a 0,2219, illetve 17 318,3 értékeket, egy összefüggést kapunk a fenti állandók között. A többi különböző perturbációs helyeken  $v$  és  $J$  ismeretével még négy-négy összefüggést állíthatunk fel. E fölösszámú egyenletekből a legkisebb négyzetek elve alapján meghatározhatjuk a fenti egyenletben szereplő állandókat és ezekkel a perturbáló  ${}^3\Sigma^-$  term állandóira a következő formula adódik a  $v$  rezgési kvantumszám függvényében:

$$B_v = 0,2225 - 0,00117 \left( v + \frac{1}{2} \right);$$

$$G(v) = 17\,094,6 + 448,7 \left( v + \frac{1}{2} \right) - 1,9 \left( v + \frac{1}{2} \right)^2.$$



3. ábra

A vastagon kihúzott vonalak a perturbált  ${}^1\Sigma^*$  termeket, az eredményvonallal kihúzottak a perturbáló  ${}^3\Sigma$  termeket, a szaggatott vonallal húzottak pedig a perturbáló  ${}^3\Pi$  termeket jelentik. A megállapított perturbációk helyei az ábrán teljes vonallal kihúzott körökkel, a feltételezett perturbációk helyei pedig szaggatott körökkel vannak jelölve.

Ez az összefüggés minden  $v$  értékre megadja a rotációs állandót és a rezgési term-magasságot, amelyeknek alapján (7) felhasználásával minden rezgési nivóra felírható a numerikus termformula. Ezek segítségével kiszámíthatók az így adódó  $J$  átmenési értékek és összehasonlíthatók a valóban észlelt értékekkel; ez látható a mellékelt táblázatban. A megegyezés jónak mondható.

Mindenesetre az elméleti számítások szerint még perturbációnak kellene lenni a  $v' = 2$  nivón  $J = 32,1$ -nél, a  $v' = 3$  nivón  $J = 5,7$ -nél. Ha megnézzük a megfelelő  $B' - B''$  ábrát, akkor azt mondhatjuk, hogy a  $v' = 2$ -nél  $J = 32$  körül a kísérleti adatok igen pontatlanok, úgyhogy nem lehet a kis perturbációt határozottan megállapítani, míg a  $v' = 3$   $J = 5,7$  annyira a sávfej elején van, hogy ott a vonalak gyengesége miatt hiányzik az analízis. A többi elméletileg adódó perturbáció pedig olyan magas rotációs kvantumszámnál volna csak észlelhető, ameddig az analízis már nem terjed ki. Ez volt tehát az első jelentős alkalmazása az előbbieken közölt általánosításnak.

Ugyancsak ezen az alapon sikerült kimutatni, hogy a fennmaradó perturbációk minden valószínűség szerint egy *Hund*-féle  $a$ ) esetű  ${}^3\Pi$  term  ${}^3\Pi_1$  és  ${}^3\Pi_0$  komponensétől származnak. A  ${}^3\Pi$  term *Hund*-féle  $a$ ) esetben  ${}^1\Sigma$  termet nem perturbál<sup>7</sup>. Hasonlóan eljárva a  ${}^3\Pi$  perturbációra közölt (9) formulák alapján sikerült a rotáció állandókra és a rezgési nivókra az összefoglaló egyenletet az előbbiekhöz hasonló eljárással megadni<sup>10</sup>.

TÁBLÁZAT

| $v'$ |         | $J$ észl. | $J$ szám. |
|------|---------|-----------|-----------|
| 1    | $K=J-1$ | 45,6      | 47,7      |
|      | $K=J+1$ | 60,8      | 60,5      |
| 2    | $K=J-1$ | —         | 32,1      |
|      | $K=J+1$ | 44,0      | 44,7      |
| 3    | $K=J-1$ | —         | 5,7       |
|      | $K=J+1$ | 19,3      | 18,4      |
| 4    | $K=J-1$ | 97,5      | 97,5      |
|      | $K=J+1$ | —         | 109,5     |
| 5    | $K=J-1$ | 89,4      | 89,6      |
|      | $K=J+1$ | —         | 101,5     |

Összefoglalva: a számítások azt eredményezték, hogy a BaO felső  $^1\Sigma^+$  termjének különböző vibrációs nívóin minden valószínűség szerint  $^3\Sigma^-$  és  $^3\Pi$  term különböző vibrációs nívói okozzák a perturbációkat. E perturbáló termek állandóit az általánosított eljárás segítségével sikerült numerikusan kiszámítani, tisztán a perturbációs adatokból, valamint ugyancsak ezen eljárás alapján sikerült eldönteni azt, hogy a perturbáló term milyen típusú. Az értelmezés helyességét alátámasztja még az a tény is, hogy a Ba ( $^1D$ ) és O ( $^3P$ ) atomok alapállapotainak termkombinációjából csak két molekulaterm jöhet létre: egy  $^3\Sigma^-$  és  $^3\Pi$  term, ami pedig éppen a mi eredményünk is.

Magyar Tudományos Akadémia  
Központi Fizikai Kutató Intézete  
Spektroszkópiai Osztálya.

## IRODALOM

- <sup>1</sup> R. Schmid, L. Gerő: ZS. f. Phys. 94, (1935), 386.
- <sup>2</sup> I. Kovács: ZS. f. Phys. 106, (1937), 431.
- <sup>3</sup> I. Kovács: ZS. f. Phys. 109, (1938), 387.
- <sup>4</sup> I. Kovács: ZS. f. Phys. 111, (1939), 640.
- <sup>5</sup> A. Budó, I. Kovács: ZS. f. Phys. 109, (1938), 393, 111, (1939), 633.
- <sup>6</sup> R. Barrow, A. Lagerqvist, E. Lind: Proc. Phys. Soc. 63A. (1950), 1132.
- <sup>7</sup> A. Budó, I. Kovács: Act. Phys. Hung. 1, (1951), 84.
- <sup>8</sup> L. Gerő, R. Schmid: ZS. f. Phys. 112, (1939), 679; 116, (1940), 246.
- <sup>9</sup> I. Kovács: Act. Phys. Hung. 1, (1951), 97.
- <sup>10</sup> I. Kovács, A. Lagerqvist: Ark. f. Fys. 2, (1950), 411.
- <sup>11</sup> L. Gerő: ZS. f. Phys. 93. (1935), 669.