

# ÜBER DEN ${}^4\Pi$ -ZUSTAND DES $\text{O}_2^+$ -MOLEKÜLS

Von

Á. BUDÓ und I. KOVÁCS

(Eingegangen : 8. XI. 1954)

SPEKTROSKOPISCHE ABTEILUNG DES PHYSIKALISCHEN ZENTRALFORSCHUNGSINSTITUTES  
DER UNG. AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

Die am  ${}^4\Pi_u$ -Zustand des  $\text{O}_2^+$  Moleküls beobachtete Multiplettaufspaltung, die als Funktion der Rotationsquantenzahl von den auf Grund der van Vleckschen Theorie abgeleiteten Formeln abweicht, kann durch eine Störung des  ${}^4\Pi$ -Zustandes von zwei  ${}^2\Pi$ -Zuständen in hinreichend guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen gedeutet werden. Aus der Theorie dieser Störung lassen sich die angenäherte Lage und die Multiplettkonstante des einen, bisher noch nicht beobachteten  ${}^2\Pi$ -Termes angeben.

Unter den Elektronenzuständen der zweiatomigen Moleküle kennt man bisher nur einen  ${}^4\Pi$ -Zustand, dessen Feinstruktur genauer untersucht wurde; das ist der  ${}^4\Pi_u$ -Zustand des  $\text{O}_2^+$  Moleküls, das untere Elektronenniveau der von *Nevin* analysierten ersten negativen ( ${}^4\Sigma_g^- - {}^4\Pi_u$ ) Banden [1]. Die experimentell gefundene Multiplettaufspaltung dieses  ${}^4\Pi$ -Termes zeigt in ihrer Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl  $J$  keine gute Übereinstimmung mit den Formeln, die *Brandt* von der van Vleckschen Theorie ausgehend abgeleitet hat [2], [3], sondern es ergibt sich eine Abweichung von einigen  $\text{cm}^{-1}$ , im wesentlichen von solcher Art, dass die mittleren zwei Komponenten der eine von den äusseren näher kommen, als es theoretisch zu erwarten wäre.

Diese Abweichungen sind nicht dadurch bedingt, dass die *Brandtschen* Formeln die ersten Glieder einer Reihenentwicklung sind; rechnet man nämlich auf Grund der erweiterten Formeln

$$\begin{aligned}
 W_1 \equiv F_4(J) &= B \left[ J(J+1) + \frac{3}{2} \left\{ y_1 + 4J(J+1) + \frac{23}{9} + \frac{2\delta}{9} \right\}^{1/2} - \right. \\
 &\quad \left. - 2 \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{14}{3} \cdot \frac{[y_2 - 2J(J+1)]^2}{[y_1 + 4J(J+1)]^{3/2}} \right], \\
 W_2 \equiv F_3(J) &= B \left[ J(J+1) + \frac{1}{2} \left\{ y_1 + 4J(J+1) - 5 - 2\delta \right\}^{1/2} + \right. \\
 &\quad \left. + 2 \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)} + 6 \frac{[y_2 - 2J(J+1)]^2}{[y_1 + 4J(J+1)]^{3/2}} \right], \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$W_3 \equiv F_2(J) = B \left[ J(J+1) - \frac{1}{2} \left\{ y_1 + 4J(J+1) - 5 - 2\delta \right\}^{1/2} + \right. \\ \left. + 2 \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)} - 6 \frac{[y_2 - 2J(J+1)]^2}{[y_1 + 4J(J+1)]^{3/2}} \right],$$

$$W_4 \equiv F_1(J) = B \left[ J(J+1) - \frac{3}{2} \left\{ y_1 + 4J(J+1) + \frac{23}{9} + \frac{2\delta}{9} \right\}^{1/2} - \right. \\ \left. - 2 \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)} + \frac{14}{3} \cdot \frac{[y_2 - 2J(J+1)]^2}{[y_1 + 4J(J+1)]^{3/2}} \right],$$

$$[\text{wo } y_1 = Y(Y-4), y_2 = Y(Y-1), Y = \frac{A}{B}, \delta = \frac{6Y(Y+4)}{2y_1 + 8J(J+1) + 7}]$$

ist und  $B$  die Rotationskonstante,  $A$  die Multiplettkonstante bedeuten], oder löst man die entsprechende Säkulargleichung für einzelne  $J$ -Werte numerisch auf, so bedeutet dies nur ganz unwesentliche Änderungen. Die Diskrepanz zwischen den experimentellen und theoretischen Werten ist umso bemerkenswerter, weil sich die van Vlecksche Theorie im Falle der  $II$ -Terme niedrigerer Multiplizität recht gut bewährt hat.

Für die Erklärung der Abweichung kann die Wechselwirkung der  $4II$ -Termkomponenten mit anderen Molekülzuständen in Betracht kommen. Durch die Berücksichtigung der Wechselwirkung mit einem  $4\Sigma$ -Zustand gelang es den Verfassern, die  $A$ -Aufspaltungen bei dem in Rede stehenden  $4II$ -Term in Übereinstimmung mit den Messungen zu deuten [4], und dieselbe Rechnungen ergeben auch Verschiebungen in der gegenseitigen Lage der Termkomponenten, doch sind diese Verschiebungen gegen die genannten Abweichungen viel zu klein (sie bleiben unter  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ). Es zeigte sich, dass die Wechselwirkungen mit einem anderen  $4II$ - und mit einem  $4A$ -Zustand ebenfalls zu vernachlässigbar kleinen Verschiebungen führen.

Es gibt aber Wechselwirkungen auch zwischen Termen verschiedener Multiplizität, die durch den Operator  $\sum a_i (\mathbf{l}_i \mathbf{s}_i)$  der Bahn-Spin-Kopplung der einzelnen Elektronen vermittelt werden [5], so dass zur Deutung des fraglichen Problems die Wechselwirkungen des  $4II$ -Zustandes mit  $2\Sigma$ -,  $2II$ - und  $2A$ -Termen in Frage kommen. Unter Beachtung der entsprechenden Auswahlregeln [s. die spätere Gl. (24)] ergibt sich, dass nur der  $2II$ -Term eine Verschiebung der beschriebenen Art in der gegenseitigen Lage der  $4II$ -Komponenten bewirken kann. Das wird auch dadurch unterstützt, dass im Termschema des  $O_2^+$  auch mehrere  $2II$ -Terme zu finden sind, die verhältnismässig nahe an dem betrachteten  $4II$ -Zustand liegen.

Zur Erläuterung und mit Rücksicht auf das Folgende sind die Term-schemata von  $O_2$  und  $O_2^+$  — nach *Mulliken* [6], aber durch die neueren Ergebnissen ergänzt — in Abb. 1 dargestellt.

Da nach dem Obigen die beobachtete anomale Verschiebung der  ${}^4\Pi$ -Term-komponenten durch ihre Wechselwirkung mit einem  ${}^2\Pi$ -Term (bzw. mit mehreren  ${}^2\Pi$ -Termen) verursacht werden kann, wollen wir im folgenden diese Wechsel-wirkung näher untersuchen.

Die Lösung der Wellengleichung des zweiatomigen Moleküls hat bekannt-lich unter Vernachlässigung gewisser (die Separation hindernden) Glieder in der Gleichung die Form

$$\Psi = \Phi Ru ; \tag{2}$$

dabei ist  $\Phi$  die Lösung der Wellengleichung

$$[\mathbf{H} - V(r)] \Phi = 0 \tag{3}$$

des Zweizentrensystems,  $u$  und  $R$  sind die Eigenfunktionen der Wellengleichung des symmetrischen Kreisels bzw. des anharmonischen Oszillators. Wir wollen den Teil des *Hamilton*-Operators  $\mathbf{H}$  in (3), in dem Spinglieder nicht vorkommen, mit  $\mathbf{H}_0$ , die entsprechenden Eigenfunktionen mit  $\Phi_0$  bezeichnen :

$$[\mathbf{H}_0 - V(r)] \Phi_0 = 0, \tag{4}$$

und den erwähnten Operator

$$\mathbf{H}_p = \sum a_i (\mathbf{I}_i \mathbf{s}_i) \tag{5}$$

der Bahn-Spin Wechselwirkung als Störung betrachten ; die im allgemeinen viel kleineren gemischten Glieder mit  $\mathbf{I}_i \mathbf{s}_j$  und die Spin-Spin-Wechselwirkung können hier ausser acht bleiben.

Die erste Aufgabe ist die Bestimmung der Eigenfunktionen  $\Phi_0$  derjenigen Elektronenzustände von  $O_2^+$ , die bei unserem Problem eine Rolle spielen. Das sind fünf  $\Pi$ -Zustände, die wir im folgenden der Kürze halber mit

$${}^2\Pi^a, {}^4\Pi, {}^2\Pi^b, {}^2\Pi^c, {}^2\Pi^d \tag{6}$$

bezeichnen. Den Grundzustand  ${}^2\Pi^a$  — nach der Mullikenschen Bezeichnung ...  $(w\pi)^4 (v\pi) X^2\Pi_g^-$  — kann man nach Mulliken aus dem Grundzustand ...  $(w\pi)^4 (v\pi)^2 {}^3\Sigma_g^-$  des  $O_2$  entstanden denken, indem man ein Elektron aus der äusseren  $v$ -Schale entfernt. Ähnlich gehen die übrigen vier Zustände von (6)

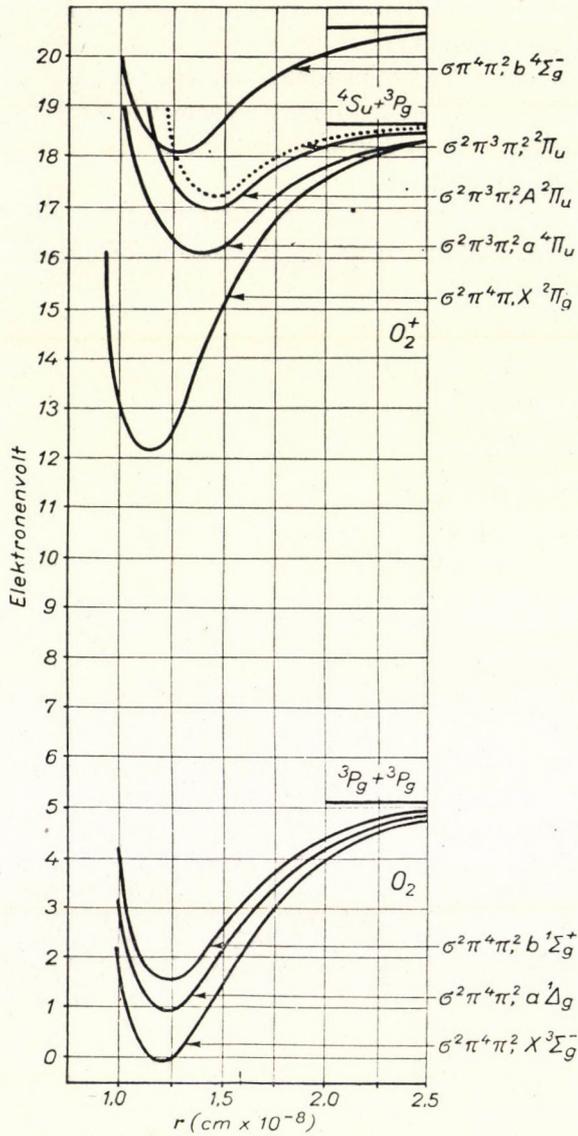


Abb. 1. Ein Teil von den Termschemata (Potentialkurven) des  $O_2$  und  $O_2^+$ -Moleküls. Die Zustände  $X^2\Pi_g$ ,  $A^2\Pi_g$  und der gestrichelt eingezeichnete, bisher noch nicht beobachtete  $^2\Pi$  Term von  $O_2$  entsprechen der Reihe nach den später im Text mit  $^2\Pi^a$ ,  $^2\Pi^b$ ,  $^2\Pi^c$  bezeichneten Zuständen.

aus der  $(w\pi)^4(v\pi)^2$ -Konfiguration des  $O_2$  durch Entfernen eines [je nach den einzelnen Zuständen verschiedenen] Elektrons aus der  $w$ -Schale hervor — alle vier Zustände haben also die Konfiguration . . .  $(w\pi)^3(v\pi)^2$  —, und zwar sollen die bekannten  ${}^4\Pi$ - und  ${}^2\Pi^b$ -Terme in diesem Sinne dem Term  ${}^3\Sigma_g^-$  von  $O_2$ , die unbekanntenen  ${}^2\Pi^c$ - und  ${}^2\Pi^d$ -Terme den metastabilen  ${}^1\Sigma_g^+$  bzw.  ${}^1\Delta_g$  von  $O_2$  entsprechen (vgl. auch Abb. 1).

Bei der Bestimmung von  $\Phi_0$  gehen wir von den Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen aus, die in Zylinderkoordinaten  $\varrho$ ,  $z$ ,  $\varphi$  die Form  $p(z, \varrho) e^{i\lambda\varphi} \alpha$ , bzw.  $p(z, \varrho) e^{i\lambda\varphi} \beta$  haben.  $\alpha$  und  $\beta$  sind die zu den Werten  $+\frac{1}{2}$  bzw.  $-\frac{1}{2}$  der Spinquantenzahl  $\sigma$  gehörenden Spineigenfunktionen, für  $\pi$ -Elektronen ist  $\lambda = \pm 1$ ; die Funktion  $p$  beziehe sich auf die  $w$ -Schale, die entsprechende Funktion für die  $v$ -Schale sei  $r$ . Die vier möglichen Eigenfunktionen der Elektronen der  $w$ -Schale sind also  $p e^{i\varphi} \alpha$ ,  $p e^{-i\varphi} \alpha$ ,  $p e^{i\varphi} \beta$ ,  $p e^{-i\varphi} \beta$ , diejenigen der  $v$ -Schale:  $r e^{i\varphi} \alpha$  usw.

Sieht man zunächst in (4) von der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen ab, so lassen sich bekanntlich Eigenfunktionen für die einzelnen Konfigurationen in Determinantenform angeben. Betrachten wir z. B. die Zustände mit  $\Lambda = \Sigma \lambda_i = +1$ ,  $\Sigma = \Sigma \sigma_i = +\frac{1}{2}$  (also mit  $\Omega = \Lambda + \Sigma = \frac{3}{2}$ ), so ist die entsprechende Eigenfunktion für die Konfiguration  $(w\pi)^4(v\pi)$  (unter Fortlassen der Elektronen der inneren abgeschlossenen Schalen) :

$$D_0 = \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{vmatrix} p_1 e^{i\varphi_1} \alpha_1 & p_2 e^{i\varphi_2} \alpha_2 & p_3 e^{i\varphi_3} \alpha_3 & p_4 e^{i\varphi_4} \alpha_4 & p_5 e^{i\varphi_5} \alpha_5 \\ p_1 e^{i\varphi_1} \beta_1 & p_2 e^{i\varphi_2} \beta_2 & p_3 e^{i\varphi_3} \beta_3 & p_4 e^{i\varphi_4} \beta_4 & p_5 e^{i\varphi_5} \beta_5 \\ p_1 e^{-i\varphi_1} \alpha_1 & p_2 e^{-i\varphi_2} \alpha_2 & p_3 e^{-i\varphi_3} \alpha_3 & p_4 e^{-i\varphi_4} \alpha_4 & p_5 e^{-i\varphi_5} \alpha_5 \\ p_1 e^{-i\varphi_1} \beta_1 & p_2 e^{-i\varphi_2} \beta_2 & p_3 e^{-i\varphi_3} \beta_3 & p_4 e^{-i\varphi_4} \beta_4 & p_5 e^{-i\varphi_5} \beta_5 \\ r_1 e^{i\varphi_1} \alpha_1 & r_2 e^{i\varphi_2} \alpha_2 & r_3 e^{i\varphi_3} \alpha_3 & r_4 e^{i\varphi_4} \alpha_4 & r_5 e^{i\varphi_5} \alpha_5 \end{vmatrix} \equiv \frac{1}{\sqrt{5!}} \left[ \begin{matrix} (+ & + & - & -) \\ (a_1 & \beta_2 & a_3 & \beta_4) \end{matrix} \begin{matrix} (+ \\ a_5) \end{matrix} \right] \quad (7)$$

[In der leicht verständlichen abgekürzten Bezeichnung [ ] der Determinante bezieht sich also die erste runde Klammer auf die  $w$ -, die zweite auf die  $v$ -Schale.]

Für die Konfiguration (ebenfalls mit  $\Lambda = +1$ ,  $\Sigma = +\frac{1}{2}$ ) ergeben sich vier Eigenfunktionen, und zwar mit den abgekürzten Bezeichnungen die folgenden :

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{5!}} \left[ \begin{matrix} (+ & + & -) \\ (a_1 & \beta_2 & a_3) \end{matrix} \begin{matrix} (+ & -) \\ (a_4 & \beta_5) \end{matrix} \right], \quad D_2 = \frac{1}{\sqrt{5!}} \left[ \begin{matrix} (+ & + & -) \\ (a_1 & \beta_2 & a_3) \end{matrix} \begin{matrix} (+ \\ \beta_4 & a_5) \end{matrix} \right], \quad (8)$$

$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{5!}} \left[ \begin{matrix} (+ & + & -) \\ (a_1 & \beta_2 & \beta_3) \end{matrix} \begin{matrix} (+ & -) \\ (a_4 & a_5) \end{matrix} \right], \quad D_4 = \frac{1}{\sqrt{5!}} \begin{matrix} (- & + & -) \\ (a_1 & a_2 & \beta_3) \end{matrix} \begin{matrix} (+ & +) \\ (a_4 & \beta_5) \end{matrix}.$$

Die fünf zueinander orthogonalen Eigenfunktionen  $D_i$  sind, wie man leicht nachweist, zugleich Eigenfunktionen des Operators  $\mathbf{L}_z = \Sigma \mathbf{l}_{zi}$  mit dem Eigenwert  $\Lambda = 1$  und die des Operators  $\mathbf{S}_z = \Sigma \mathbf{s}_{zi}$  mit dem Eigenwert  $\Sigma = \frac{1}{2}$ . Die Eigenfunktionen der Zustände (6) müssen aber ausserdem auch Eigenfunktionen des Operators  $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_x^2 + \mathbf{S}_y^2 + \mathbf{S}_z^2$  mit den entsprechenden, die Multiplizität der Terme bestimmenden Eigenwerten  $S(S+1)$  sein. Die Eigenfunktionen, die auch der letzteren Forderung genügen, die also schon den Zuständen (6) zugeordnet werden können, seien mit  $B_i$  bezeichnet. Nun ergibt die Anwendung des Operators  $\mathbf{S}^2$  auf die  $D_i$  folgendes:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 D_0 &= \hbar^2 \cdot \frac{3}{4} D_0 = \hbar^2 \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) D_0, \text{ also } ({}^2\Pi_{3/2}^a): B_0 = D_0; \\ \mathbf{S}^2 D_1 &= \hbar^2 \left( \frac{7}{4} D_1 + D_2 + D_3 \right); \\ \mathbf{S}^2 D_2 &= \hbar^2 \left( D_1 + \frac{7}{4} D_2 + D_3 \right); \\ \mathbf{S}^2 D_3 &= \hbar^2 \left( D_1 + D_2 + \frac{7}{4} D_3 \right); \\ \mathbf{S}^2 D_4 &= \hbar^2 \cdot \frac{3}{4} D_4, \text{ also } ({}^2\Pi_{3/2}^d): B_4 = D_4. \end{aligned} \quad (9)$$

Während also  $D_0$  und  $D_4$  die Eigenfunktionen der Zustände  ${}^2\Pi_{3/2}^a$  und  ${}^2\Pi_{3/2}^d$  darstellen (wie erwähnt, ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen), hat man die Eigenfunktionen von  ${}^4\Pi$ ,  ${}^2\Pi^b$  und  ${}^2\Pi^c$  als Linearkombinationen  $\sum_1^3 c_i D_i$  aus der Forderung

$$\mathbf{S}^2 \sum_1^3 c_i D_i = \hbar^2 \lambda \sum_1^3 c_i D_i \quad [\text{mit } \lambda = S(S+1)] \quad (10)$$

zu bestimmen. Dies führt zu den Gleichungen

$$\begin{aligned} \left( \frac{7}{4} - \lambda \right) c_1 + c_2 + c_3 &= 0, \\ c_1 + \left( \frac{7}{4} - \lambda \right) c_2 + c_3 &= 0, \\ c_1 + c_2 + \left( \frac{7}{4} - \lambda \right) c_3 &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Die Wurzeln der Säkular determinante und die entsprechenden S-Werte sind :

$$\lambda^{(1)} = \frac{15}{4}, S^{(1)} = \frac{3}{2}; \lambda^{(2)} = \lambda^{(3)} = \frac{3}{4}, S^{(2)} = S^{(3)} = \frac{1}{2}.$$

Die Wurzel  $\lambda^{(1)}$ , zu der die Lösung  $c_1^{(1)} = c_2^{(1)} = c_3^{(1)}$  gehört, entspricht also dem  ${}^4\Pi_{3/2}$ -Zustand, mithin ist seine normierte Eigenfunktion :

$$({}^4\Pi_{3/2}) : B_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(D_1 + D_2 + D_3). \quad (12)$$

Für die zur Doppelwurzel  $\lambda^{(2)} = \lambda^{(3)}$  gehörenden Zustände  ${}^2\Pi^b$  und  ${}^2\Pi^c$  folgt nur :  $c_3^{(2)} = -(c_1^{(2)} + c_2^{(2)})$ ,  $c_3^{(3)} = -(c_1^{(3)} + c_2^{(3)})$ , d. h. [mit  $c_i^{(2)} = c_i$ ,  $c_i^{(3)} = c'_i$ ] :

$$({}^2\Pi_{3/2}^b) : B_2 = c_1 D_1 + c_2 D_2 - (c_1 + c_2) D_3; \quad (13)$$

$$({}^2\Pi_{3/2}^c) : B_3 = c'_1 D_1 + c'_2 D_2 - (c'_1 + c'_2) D_3. \quad (14)$$

Die Eigenfunktionen dieser Zustände bleiben also nach diesem Verfahren noch unbestimmt, und die Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung der Elektronen, durch die die Entartung aufgehoben wäre, lässt sich quantitativ kaum durchführen. Wenn wir aber die Mullikensche Zuordnung zu Hilfe nehmen [nach der der  ${}^2\Pi^b$ -Zustand in dem erwähnten Sinne dem  ${}^3\Sigma$ -Zustand von  $O_2$ , und  ${}^2\Pi^c$  dem  ${}^1\Sigma$ -Zustand des  $O_2$  entspricht] und beachten, dass zur  $(v\pi)^2$ -Schale beim  ${}^1\Sigma(O_2)$  nur die Bestandteile  $\binom{+-}{\alpha\beta}$  und  $\binom{+-}{\beta\alpha}$  gehören, die nach (8) nur in  $D_1$  und  $D_2$  auftreten, so können wir annehmen, dass die Eigenfunktion des dem  ${}^1\Sigma(O_2)$  entsprechenden  ${}^2\Pi_{3/2}^c$ -Zustandes nur  $D_1$ - und  $D_2$ -Anteile und keinen  $D_3$ -Anteil haben kann. Setzt man dementsprechend in (14)  $c_1 + c_2 = 0$ , d. h.  $c_2 = -c_1$ , so ist die normierte Eigenfunktion

$$({}^2\Pi_{3/2}^c) : B_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 - D_2).$$

Die Eigenfunktion  $B_2$  von  ${}^2\Pi^b$  ergibt sich daraus, dass  $B_2$  und  $B_3$  zueinander orthogonal sein müssen ; das führt zu  $c_1 = c_2$  und nach Normierung zu

$$({}^2\Pi_{3/2}^b) : B_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(D_1 + D_2 - 2D_3).$$

Ähnlich kann man auch die  $B$ -Funktionen der anderen Komponenten der in (6) stehenden Terme erhalten. Wir fassen die Resultate zusammen :

$$\begin{aligned}
 ({}^2\Pi_{3/2}^a): B_0 &= D_0; & ({}^2\Pi_{1/2}^a): B'_0 &= D'_0; \\
 ({}^4\Pi_{5/2}): B_5 &= D_5; & ({}^4\Pi_{-1/2}): B'_5 &= D'_5; \\
 ({}^4\Pi_{3/2}): B_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(D_1 + D_2 + D_3); & ({}^4\Pi_{1/2}): B'_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(D'_1 + D'_2 + D'_3); \\
 ({}^2\Pi_{3/2}^b): B_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(D_1 + D_2 - 2D_3); & ({}^2\Pi_{1/2}^b): B'_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(D'_1 + D'_2 - 2D'_3); \\
 ({}^2\Pi_{3/2}^c): B_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 - D_2); & ({}^2\Pi_{1/2}^c): B'_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(D'_1 - D'_2); \\
 ({}^2\Pi_{3/2}^d): B_4 &= D_4; & ({}^2\Pi_{1/2}^d): B'_4 &= D'_4;
 \end{aligned} \tag{15}$$

dabei ist

$$D_5 = \frac{1}{\sqrt{5!}} \left[ \begin{matrix} + & + & - \\ \alpha_1 & \beta_2 & \alpha_3 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} + & - \\ \alpha_4 & \alpha_5 \end{matrix} \right], \tag{16}$$

und die Funktionen  $D_i$  gehen aus den entsprechenden  $D_i$  durch «Spiegelung» der Spinfunktionen — d. h. Ersetzen jedes  $\alpha_k$  durch  $\beta_k$  und jedes  $\beta_k$  durch  $\alpha_k$  — hervor. Sämtliche  $B$ -Funktionen sind orthogonal zueinander und normiert.

Die Funktionen  $B_i$  würden, wie erwähnt, im Falle der Vernachlässigung der gegenseitigen Wechselwirkung der Elektronen die Eigenfunktionen  $\Phi_0$  von (4) darstellen. Wir betrachten die  $B_i$  als Näherungseigenfunktionen und berechnen mit ihnen die Matrixelemente des Operators  $\mathbf{H}_p = \Sigma a_i (\mathbf{l}_i \mathbf{s}_i)$ , und zwar zuerst die Diagonalelemente für die Termkomponenten

$${}^2\Pi_{3/2}^a, {}^4\Pi_{3/2}, {}^2\Pi_{3/2}^b, {}^2\Pi_{3/2}^c, {}^2\Pi_{3/2}^d.$$

Die Diagonalelemente haben bekanntlich die Form  $A\Lambda\Sigma$ , wo die Multipliett-konstanten  $A$  bei mehreren Termen aus Messungen bekannt sind. Auf Grund der folgenden Rechnungen werden eben diese Konstanten mit gewissen Mittelwerten der im  $\mathbf{H}_p$  stehenden  $a_i$  in Beziehung gesetzt, wodurch auch die Bestimmung der nichtdiagonalen Matrixelemente von  $\mathbf{H}_p$  möglich wird. Für die Diagonalelemente ergeben sich auf Grund der bekannten Eigenschaften der Operatoren  $\mathbf{l}_i$  und  $\mathbf{s}_i$  die folgenden Resultate.

$$\begin{aligned}
 1) \quad {}^2\Pi^a (A = +1, \Sigma = +1) : A^2\Pi^a A\Sigma &= \frac{1}{2} A^2\Pi^a = \int B_0^* \Sigma a_i (\mathbf{l}_i \mathbf{s}_i) B_0 d\tau = \\
 &= \frac{1}{5!} \int \left[ \begin{pmatrix} + & + & - & - \\ \alpha_1 & \beta_2 & \alpha_3 & \beta_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ \alpha_5 \end{pmatrix} \right]^* \Sigma a_i \mathbf{l}_{zi} \mathbf{s}_{zi} \left[ \begin{pmatrix} + & + & - & - \\ \alpha_1 & \beta_2 & \alpha_3 & \beta_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ \alpha_5 \end{pmatrix} \right] d\tau = \frac{1}{2 \cdot 5!} \Sigma P ( - \overline{p_i^* a_i p_i} - \\
 - \overline{p_k^* a_k p_k} + \overline{p_l^* a_l p_l} + \overline{p_m^* a_m p_m} + \overline{r_n^* a_n r_n} ) &= \frac{1}{2} ( -a_p - a_p + a_p + a_p + a_r ) = \\
 &= \frac{1}{2} a_r ; \tag{17}
 \end{aligned}$$

die Bezeichnung  $\Sigma P( )$  bedeutet dabei das Summieren des in der ( ) stehenden Ausdruckes über alle Permutationen von  $(iklmn) = (12345)$ , ferner ist

$$a_r = \overline{r_n^* a_n r_n} = \hbar^2 \int r^* (\varrho_n, z_n) a (\varrho_n, z_n) r (\varrho_n, z_n) \varrho_n d\varrho_n dz_n \tag{18}$$

und entsprechend  $a_p$ . Unter Verwendung des experimentellen Wertes von  $A^2\Pi^a$  [8] besagt also (17) :

$$A^2\Pi^a = a_r = 195 \text{ cm}^{-1}. \tag{19}$$

Zum gleichen Resultat gelangt man natürlich durch die Betrachtung der  ${}^2\Pi_{1/2}^a$  Komponente mit Hilfe der Eigenfunktion  $B_0'$  in (15).

2)  ${}^4\Pi$ -Zustand. Hier (und bei den folgenden zwei Zuständen) lässt sich die Berechnung der Diagonalelemente nach (15) auf die Integrale

$$\begin{aligned}
 \int D_1^* \mathbf{H}_p D_1 d\tau &= \frac{1}{2} ( -a_p + 2a_r ), & \int D_2^* \mathbf{H}_p D_2 d\tau &= \frac{1}{2} ( -a_p - 2a_r ), \\
 \int D_3^* \mathbf{H}_p D_3 d\tau &= \frac{1}{2} a_p, & \int D_i^* \mathbf{H}_p D_k d\tau &= 0 \quad (i, k = 1, 2, 3; i \neq k)
 \end{aligned} \tag{20}$$

zurückführen. Die erhaltene Beziehung nebst dem beobachteten Wert von  $A_{4\Pi}$  [8] lautet :

$$A_{4\Pi} = -\frac{1}{3} a_p = -48 \text{ cm}^{-1}, \text{ also } a_p = +144 \text{ cm}^{-1}. \tag{21}$$

3) Bei dem  ${}^2\Pi^b$ -Zustand ergibt sich

$$A^2\Pi^b = \frac{1}{3} a_p, \tag{22}$$

d. h. nach (21) sollte  $A^2\Pi^b = +48 \text{ cm}^{-1}$  sein, während der experimentelle Wert  $8,2 \text{ cm}^{-1}$  beträgt [8].

4) und 5) Bei den unbekanntem  ${}^2\Pi^c$  und  ${}^2\Pi^d$ -Zuständen führen die Rechnungen zu

$$A_{2\Pi^c} = -a_p, \quad A_{2\Pi^d} = +a_p. \quad (23)$$

Unter den nichtdiagonalen Matrixelementen von  $\mathbf{H}_p = \sum a_i (\mathbf{l}_i \mathbf{s}_i)$  können bekanntlich nur diejenigen von Null verschieden sein, die den Übergängen

$$\Delta\Omega = 0, \quad \Delta L = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0, \pm 1 \quad (24)$$

entsprechen. Die Rechnung ergibt, dass in unserem Fall auch einige von diesen Elementen verschwinden; die von Null verschiedenen sind:

$$\begin{aligned} H_p ({}^4\Pi_{3/2}, {}^2\Pi_{3/2}^b) &= -H_p ({}^4\Pi_{1/2}, {}^2\Pi_{1/2}^b) = -\frac{\sqrt{2}}{3} a_p = -67,88, \\ H_p ({}^4\Pi_{3/2}, {}^2\Pi_{3/2}^c) &= -H_p ({}^4\Pi_{1/2}, {}^2\Pi_{1/2}^c) = \sqrt{\frac{2}{3}} a_r = +159,22, \\ H_p ({}^2\Pi_{3/2}^b, {}^2\Pi_{3/2}^c) &= -H_p ({}^2\Pi_{1/2}^b, {}^2\Pi_{1/2}^c) = \frac{1}{\sqrt{3}} a_r = +112,58. \end{aligned} \quad (25)$$

Die Zahlenwerte der Matrixelemente (25), die für das Spätere von Wichtigkeit sind, können aber nicht hinreichend zuverlässig erscheinen, da die Abweichung des theoretischen Wertes ( $48 \text{ cm}^{-1}$ ) von  $A_{4\Pi^b}$  in (22) vom beobachteten Wert ( $8,2 \text{ cm}^{-1}$ ) darauf hinweist, dass die ohne Berücksichtigung der gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkung der Elektronen erhaltenen Eigenfunktionen (15) modifiziert werden müssen. Die elektrostatische Wechselwirkung bewirkt, dass die richtigen Eigenfunktionen (bei einigen von den betrachteten Zuständen) die Linearkombinationen der Funktionen  $B_i$  werden. Da bekanntlich die elektrostatische Wechselwirkung schon in viel einfacheren Fällen nicht genau in Rechnung zu tragen ist, suchen wir die Koeffizienten der Linearkombinationen aus der Forderung zu gewinnen, dass der theoretische Wert von  $A_{2\Pi^b}$  mit dem beobachteten übereinstimme.

Die elektrostatische Wechselwirkung ergibt bekanntlich Matrixelemente nur zwischen solchen Zuständen bzw. Funktionen  $B_i$  einer gegebenen Elektronenkonfiguration, zu denen dieselben Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $S$  gehören, in unserem Fall also zwischen den Termkomponenten  ${}^2\Pi_{3/2}^b$ ,  ${}^2\Pi_{3/2}^c$ ,  ${}^2\Pi_{3/2}^d$  (und zwischen  ${}^2\Pi_{1/2}^b$ ,  ${}^2\Pi_{1/2}^c$ ,  ${}^2\Pi_{1/2}^d$ ). Daher hat die Eigenfunktion  $\Phi_0$  von  ${}^2\Pi_{3/2}^b$  die Form [vgl. (15)]:  $\Phi_0 ({}^2\Pi_{3/2}^b) = S_{2b} B_2 + S_{3b} B_3 + S_{4b} B_4$ , und ähnliche Form haben auch  $\Phi_0 ({}^2\Pi_{3/2}^c)$  und  $\Phi_0 ({}^2\Pi_{3/2}^d)$ . ( $S_{2b}, S_{3b}, \dots$  sind die Koeffizienten der Linearkombination.) Zur Bestimmung von  $S_{2b}, S_{3b}, \dots$  reicht offenbar die Kenntnis der erwähnten Konstante  $A_{2\Pi^b}$  allein nicht aus, und es liegt keine andere verwendbare Grösse vor. Wählt man nun nur einen von den beiden Zuständen  ${}^2\Pi_{3/2}^c$  und  ${}^2\Pi_{3/2}^d$ , so

führt — wie leicht zu zeigen ist — die Wechselwirkung des  ${}^2\Pi_{3/2}^b$  Zustandes mit dem  ${}^2\Pi_{3/2}^d$  zu dem der Beobachtung widersprechenden Wert  $A_{2\Pi^b} > \frac{1}{3} a_p$ . Mit Rücksicht hierauf nehmen wir eine Wechselwirkung nur zwischen den  ${}^2\Pi^b$  und  ${}^2\Pi^c$ -Zuständen an, d. h. wir setzen :

$$\Phi_0({}^2\Pi_{3/2}^b) = S_{2b}B_2 + S_{3b}B_3, \tag{26}$$

$$\Phi_0({}^2\Pi_{3/2}^c) = S_{2c}B_2 + S_{3c}B_3.$$

Die Koeffizienten  $S$  lassen sich aus den Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen ( $S_{2b}S_{2c} + S_{3b}S_{3c} = 0$ ,  $S_{2b}^2 + S_{3b}^2 = 1$ ,  $S_{2c}^2 + S_{3c}^2 = 1$ ) und aus der erwähnten Bedingung

$$\begin{aligned} \int \Phi_0^*({}^2\Pi_{3/2}^b) \mathbf{H}_p \Phi_0({}^2\Pi_{3/2}^c) d\tau &= S_{2b}^2 \left( \frac{1}{6} a_p \right) + S_{3b}^2 \left( -\frac{1}{2} a_p \right) + 2S_{2b}S_{3b} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} a_r \right) = \\ &= A_{2\Pi^b} A \Sigma = \frac{1}{2} A_{2\Pi^b} = 4,1 \end{aligned} \tag{27}$$

bestimmen; wir geben gleich ihre Zahlenwerte an :

$$S_{2b} = S_{3c} = 0,99633, \quad S_{3b} = -S_{2c} = -0,08557. \tag{28}$$

Mit diesen  $S$ -Werten hat man ausser (26) auch die Eigenfunktionen

$$\Phi_0({}^2\Pi_{1/2}^b) = S_{2b}B_2' + S_{3b}B_3'; \quad \Phi_0({}^2\Pi_{1/2}^c) = S_{2c}B_2' + S_{3c}B_3' \tag{29}$$

zu bilden, die  $\Phi_0$ -Eigenfunktionen der übrigen Zustände sind nach unserer Annahme mit den entsprechenden  $B$ -Funktionen identisch.

Mit den Eigenfunktionen  $\Phi_0$  gerechnet, bleiben die Werte von  $A_{2\Pi^b}$ ,  $A_{\Pi}$ ,  $A_{2\Pi^d}$  ungeändert, für  $A_{2\Pi^b}$  und  $A_{2\Pi^c}$  gilt (27) bzw.

$$A_{2\Pi^c} = S_{2c}^2 \left( \frac{1}{3} a_p \right) + S_{3c}^2 (-a_p) + 4 S_{2c} S_{3c} \left( \frac{a_r}{\sqrt{3}} \right) = -104,2, \tag{30}$$

und für die nichtdiagonalen Matrixelemente ergibt sich statt (25) :

$$H_p({}^4\Pi_{3/2}, {}^2\Pi_{3/2}^b) = -H_p({}^4\Pi_{3/2}, {}^2\Pi_{3/2}^c) = S_{3b} \sqrt{\frac{2}{3}} a_r - S_{2b} \frac{\sqrt{2}}{3} a_p \equiv \varrho = -81,26,$$

$$H_p({}^4\Pi_{3/2}, {}^2\Pi_{3/2}^c) = -H_p({}^4\Pi_{1/2}, {}^2\Pi_{1/2}^c) = S_{3c} \sqrt{\frac{2}{3}} a_r - S_{2c} \frac{\sqrt{2}}{3} a_p \equiv \sigma = + 152,82 ,$$

$$H_p({}^2\Pi_{3/2}^b, {}^2\Pi_{3/2}^c) = -H_p({}^2\Pi_{1/2}^b, {}^2\Pi_{1/2}^c) = S_{2c} S_{2c} \left( \frac{1}{3} a_p \right) - S_{3c} S_{3c} a_p + \quad (31)$$

$$+ (S_{2c} S_{3c} + S_{3c} S_{2c}) \frac{1}{\sqrt{3}} a_r \equiv \tau = + 127,30 ,$$

d. h. die kleinen  $B_3$ - bzw.  $B_2$ -Anteile der Eigenfunktionen (26) rufen nur verhältnismässig kleine Änderungen in den Werten der nichtdiagonalen Matrixelemente vor.

Wir gehen nun von dem bisher betrachteten Zweizentrensystem zu dem schwingenden und rotierenden Molekül über. Als seine ungestörten Eigenfunktionen wählen wir mit Rücksicht auf (2)–(4) die Funktionen

$$\Psi_0 = \Phi_0 R u , \quad (32)$$

und betrachten  $\mathbf{H}_p + \mathbf{H}_1$  als Störung, wo der Operator  $\mathbf{H}_1$  die bei der Separation der vollständigen Wellengleichung vernachlässigten Glieder [2] repräsentiert. Dann ergibt sich, dass die hier untersuchte Wechselwirkung der  ${}^4\Pi$ -Termkomponenten mit den  ${}^2\Pi$ -Termen in erster Näherung durch die Säkulargleichung

$$\begin{array}{l} {}^4\Pi_{3/2} \\ {}^4\Pi_{3/2} \\ {}^4\Pi_{1/2} \\ {}^4\Pi_{-1/2} \\ {}^2\Pi_{3/2}^b \\ {}^2\Pi_{1/2}^b \\ {}^2\Pi_{3/2}^c \\ {}^2\Pi_{1/2}^c \end{array} \begin{array}{l} \left| \begin{array}{cccccccc} W_1^0 - W & H_{12}^0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{21}^0 & W_2^0 - W & H_{23}^0 & 0 & H_{25}^0 & 0 & H_{27}^0 & 0 \\ 0 & H_{32}^0 & W_3^0 - W & H_{34}^0 & 0 & H_{36}^0 & 0 & H_{38}^0 \\ 0 & 0 & H_{43}^0 & W_4^0 - W & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{52}^0 & 0 & 0 & W_5^0 - W & H_{56}^0 & H_{57}^0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{63}^0 & 0 & H_{65}^0 & W_6^0 - W & 0 & H_{68}^0 \\ 0 & H_{72}^0 & 0 & 0 & H_{75}^0 & 0 & W_7^0 - W & H_{78}^0 \\ 0 & 0 & H_{83}^0 & 0 & 0 & H_{86}^0 & H_{87}^0 & W_8^0 - W \end{array} \right. \\ \end{array} = 0 \quad (33)$$

beschrieben wird; hier bedeuten:

$$W_1^0 = B^4 \Pi \left( x - \frac{19}{4} \right) + \frac{3}{2} A^4 \Pi; \quad W_5^0 = \nu ({}^4\Pi; {}^2\Pi^b) + B^2 \Pi^b \left( x - \frac{7}{4} \right) + \frac{1}{2} A^2 \Pi^b;$$

$$\begin{aligned}
 W_2^0 &= B_{1I} \left( x + \frac{5}{4} \right) + \frac{1}{2} A_{1I}; & W_6^0 &= \nu(4I; 2I^b) + B_{2I^b} \left( x + \frac{1}{4} \right) - \frac{1}{2} A_{2I^b}; \\
 W_3^0 &= B_{1I} \left( x + \frac{13}{4} \right) - \frac{1}{2} A_{1I}; & W_7^0 &= \nu(4I; 2I^c) + B_{2I^c} \left( x - \frac{7}{4} \right) + \frac{1}{2} A_{2I^c}; \\
 W_4^0 &= B_{1I} \left( x + \frac{5}{4} \right) - \frac{3}{2} A_{1I}; & W_8^0 &= \nu(4I; 2I^c) + B_{2I^c} \left( x + \frac{1}{4} \right) - \frac{1}{2} A_{2I^c};
 \end{aligned}
 \tag{34}$$

$$H_{12}^0 = B_{1I} \sqrt{3 \left( x - \frac{15}{4} \right)}; \quad H_{56}^0 = B_{2I^b} \sqrt{x - \frac{3}{4}};$$

$$H_{23}^0 = 2 B_{1I} \sqrt{x - \frac{3}{4}}; \quad H_{78}^0 = B_{2I^c} \sqrt{x - \frac{3}{4}};$$

$$H_{34}^0 = B_{1I} \sqrt{3 \left( x + \frac{1}{4} \right)}; \quad H_{57}^0 = -H_{68}^0 = \tau;$$

$$H_{25}^0 = -H_{36}^0 = \varrho; \quad H_{27}^0 = -H_{38}^0 = \sigma; \quad H_{ik}^{0*} = H_{ki}^0,$$

und  $x = J(J + 1)$ . Von den Abständen  $\nu(4I, 2I^b)$  und  $\nu(4I, 2I^c)$  der entsprechenden Terme ist der erstere  $-6900 \text{ cm}^{-1}$ ; der letztere sowie  $B_{2I^c}$  sind nicht bekannt. Die für die entsprechenden Terme mit  $\lambda = -1$  gültige Determinantengleichung ist mit (33) identisch.

Die Diagonalelemente von (33) sind die Energiewerte, die sich aus der separierten Wellengleichung des Moleküls ergeben und die dem Hundschen Fall a) entsprechen; bei ihnen ist die infolge der Rotation auftretende gegenseitige Wechselwirkung der Multipllett-komponenten nicht berücksichtigt. Diesen Wechselwirkungen entsprechen die Matrixelemente innerhalb der durch gestrichelte Linien getrennten Quadrate; die übrigen Matrixelemente ergeben sich dadurch, dass der Operator  $\mathbf{H}_p = \sum a_i (\mathbf{l}_i \mathbf{s}_i)$  in die bei der Separation der Wellengleichung vernachlässigten Glieder aufgenommen wurde, bzw. dass wir von den Eigenfunktionen (32) ausgegangen sind.

Transformiert man die Matrix  $\mathbf{H}^0$  von (33) mit einer solchen unitären Matrix  $\mathbf{S}$ , dass die  $4I$  und  $2I$ -Anteile von  $\mathbf{H}^0$  Diagonalf orm annehmen, so stellen in der transformierten Matrix

$W_1$	0	0	0	$H_{15}$	$H_{16}$	$H_{17}$	$H_{18}$
0	$W_2$	0	0	$H_{25}$	$H_{26}$	$H_{27}$	$H_{28}$
0	0	$W_3$	0	$H_{35}$	$H_{36}$	$H_{37}$	$H_{38}$
0	0	0	$W_4$	$H_{45}$	$H_{46}$	$H_{47}$	$H_{48}$
$H_{51}$	$H_{52}$	$H_{53}$	$H_{54}$	$W_5$	0	$H_{57}$	$H_{58}$
$H_{61}$	$H_{62}$	$H_{63}$	$H_{64}$	0	$W_6$	$H_{67}$	$H_{68}$
$H_{71}$	$H_{72}$	$H_{73}$	$H_{74}$	$H_{75}$	$H_{76}$	$W_7$	0
$H_{81}$	$H_{82}$	$H_{83}$	$H_{84}$	$H_{85}$	$H_{86}$	0	$W_8$

(35)

die Diagonalelemente  $W_1, W_2, W_3, W_4$  gerade die Brandtschen Energieausdrücke (1), die Diagonalelemente  $W_5, W_6$  und  $W_7, W_8$  die bekannten Hill-van Vleckschen Formeln [2] für die  ${}^2\Pi^b$ - und  ${}^2\Pi^c$ -Terme dar, ferner sind

$$\begin{aligned}
 H_{k5} &= S_{2k} S_{55} H_{25}^0 + S_{3k} S_{65} H_{36}^0; & H_{k7} &= S_{2k} S_{77} H_{27}^0 + S_{3k} S_{87} H_{38}^0; \\
 H_{k6} &= S_{2k} S_{56} H_{25}^0 + S_{3k} S_{66} H_{36}^0; & H_{k8} &= S_{2k} S_{78} H_{27}^0 + S_{3k} S_{88} H_{38}^0; & (36) \\
 & & & & (k = 1, \dots, 4) \\
 H_{l7} &= S_{5l} S_{77} S_{57}^0 + S_{6l} S_{87} H_{68}^0; & H_{l8} &= S_{5l} S_{78} H_{57}^0 + S_{6l} S_{88} H_{68}^0 \\
 & & & & (l = 5, 6).
 \end{aligned}$$

Für die Elemente von  $S$  gilt [4], [9]

$$\begin{aligned}
 s_{ik} &= [s_{1k}^2 + s_{2k}^2 + s_{3k}^2 + s_{4k}^2]^{-1/2} s_{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3, 4), \\
 s_{1k} &= \left[ 3 \left( J - \frac{3}{2} \right) \left( J + \frac{5}{2} \right) \right]^{1/2} \left| (W_3^0 - W_k)(W_4^0 - W_k) - 3 \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \right|, \\
 s_{2k} &= - (W_1^0 - W_k) \left[ (W_3^0 - W_k)(W_4^0 - W_k) - 3 \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \right], & (37) \\
 s_{3k} &= 2 \left[ \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \right]^{1/2} (W_1^0 - W_k)(W_4^0 - W_k), \\
 s_{4k} &= - 2 \left[ 3 \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \right]^{1/2} \left( J + \frac{1}{2} \right) (W_1^0 - W_k).
 \end{aligned}$$

Von  $(S_{55}, S_{56}, S_{65}, S_{66})$  und  $(S_{77}, S_{78}, S_{87}, S_{88})$  genügt es für das Folgende nur soviel zu wissen, dass sie je eine unitäre Teilmatrix bilden; die übrigen Elemente von  $S$  sind Null.

Wendet man nun auf die Matrix (35) die üblichen Formeln der Störungstheorie von nichtentarteten Systemen an und bedenkt, dass die gegen die Multiplettaufspaltung grossen Termdifferenzen  $\nu(^4\Pi, ^2\Pi^b)$  und  $\nu(^4\Pi, ^2\Pi^c)$  für alle Termkomponenten als gleich genommen werden können, so erhält man für die Energiewerte der  $^4\Pi$ -Komponenten:

$$W'_k = W_k + \alpha (S_{2k}^2 + S_{3k}^2) \quad (k = 1, 2, 3, 4) \quad (38)$$

mit

$$\alpha = \frac{\varrho^2}{\nu(^4\Pi, ^2\Pi^b)} + \frac{\sigma^2}{\nu(^4\Pi, ^2\Pi^c)} \quad (39)$$

Nach dem Obigen ruft also die Wechselwirkung des  $^4\Pi$ -Zustandes mit den  $^2\Pi$ -Termen in dem gegenseitigen Abstand der  $^4\Pi$ -Komponenten die Abweichungen

$$\Delta W'_{ki} - \Delta W_{ki} = (W'_k - W'_i) - (W_k - W_i) = \alpha (S_{2k}^2 + S_{3k}^2 - S_{2i}^2 - S_{3i}^2) \quad (40)$$

von den auf Grund der Brandtschen Formeln (1) erwarteten Werten vor. Die beobachteten Abweichungen sind für den Schwingungszustand  $v = 0$  des  $^4\Pi$ -Termes, nach der Tabelle XX der Nevinschen Arbeit, in Abb. 2 durch Kreise dargestellt; die ausgezogenen Kurven zeigen die theoretischen Werte, die aus (40) mit der Konstante  $\alpha = -3,712 \text{ cm}^{-1}$  [nach numerischer Berechnung von  $S_{ik}$ ] gewonnen wurden. Man sieht, dass die beobachteten Abweichungen durch die untersuchte Wechselwirkung im wesentlichen erklärt werden können.

Wir bemerken, dass die Gültigkeit der Resultate von (38) bzw. (40) von den unter (14) und bei (26) gemachten Annahmen nicht berührt wird; ohne diese würden nur in der Konstante  $\alpha$  in (39) auch andere Grössen auftreten. Den mit diesen Annahmen erhaltenen Ausdruck von  $\alpha$  können wir aber dazu benutzen, um gewisse Aussagen über die Lage des bisher nicht beobachteten  $^2\Pi^b$ -Termes zu machen.

Zunächst folgt aus der Richtung der beobachteten Abweichungen [die mittleren Komponenten von  $^4\Pi$  kommen der tiefsten näher], dass  $\alpha < 0$  ist. Da nach der Analyse der  $^2\Pi^b$ - $^2\Pi^a$ -Banden [7] der  $^2\Pi^b$ -Term über dem  $^4\Pi$  liegt [d. h.  $\nu(^4\Pi, ^2\Pi^b) < 0$  ist], gilt nach (39):  $\nu(^4\Pi, ^2\Pi^c) < 0$ . Bei der Bestimmung von  $\nu(^4\Pi, ^2\Pi^c)$  beachten wir, dass das  $v=0$ -Niveau des  $^4\Pi$ -Termes von allen Schwingungsniveaus von  $^2\Pi^b$  und  $^2\Pi^c$  gestört werden kann. Dementsprechend schreibt man genauer statt des ersten Gliedes von  $\alpha$ :

$$\sum_{v'=0}^n \frac{[\int R_0^* \varrho(r) R_v dr \int u^* u d\tau_{rot}]^2}{\nu(^4\Pi_{v=0}; ^2\Pi_{v'}^b)} \approx \sum_{v'=0}^n \frac{\varrho^2 [\int R_0^* R_v dr]^2}{\nu(^4\Pi_{v=0}; ^2\Pi_{v'}^b)} \equiv \beta, \quad (41)$$

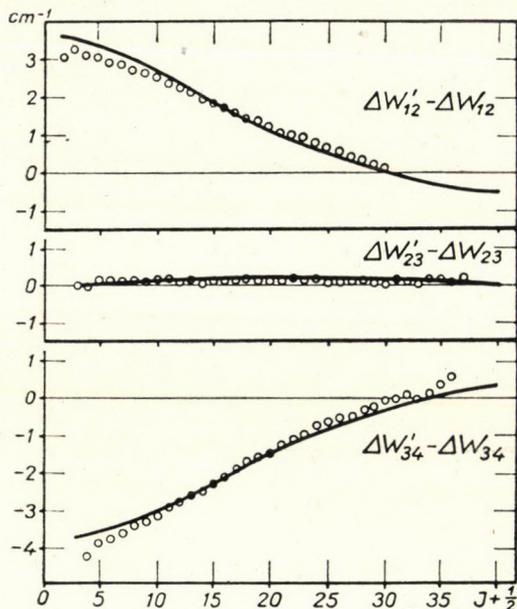


Abb. 2. Die Kreise bedeuten die in den gegenseitigen Abständen der  ${}^4\Pi$ -Komponenten beobachteten Abweichungen von den nach der bisherigen Theorie erwarteten Werten, also der Reihe nach die aus der Tabelle XX der Nevinschen Arbeit [1] entnommenen Differenzen  $\Delta F_{43, \text{obs}}(J) - \Delta F_{43, \text{calc}}(J)$ ,  $\Delta F_{32, \text{obs}}(J) - \Delta F_{32, \text{calc}}(J)$ ,  $\Delta F_{21, \text{obs}}(J) - \Delta F_{21, \text{calc}}(J)$ . Die ausgezogenen Kurven stellen die durch die Störung des  ${}^4\Pi$ -Zustandes von zwei  ${}^2\Pi$ -Termen verursachten, aus der theoretischen Formel (40) berechneten Verschiebungen  $\Delta W'_{12}(J) - \Delta W_{12}(J)$ ,  $\Delta W'_{23}(J) - \Delta W_{23}(J)$  und  $\Delta W'_{34}(J) - \Delta W_{34}(J)$  dar.

wo  $R_0$  und  $R_v$ , die Schwingungseigenfunktionen von  ${}^4\Pi$  ( $v'' = 0$ ) bzw.  ${}^2\Pi^b(v')$  bedeuten und

$$\begin{aligned} \nu({}^4\Pi_{v=0}; {}^2\Pi^b_{v'}) &= \nu_e({}^4\Pi; {}^2\Pi^b) + \frac{1}{2} \omega_e'' - \frac{1}{4} \omega_e'' x_e'' - \omega_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right) + \\ &+ \omega_e' x_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2, \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \nu_e({}^4\Pi; {}^2\Pi^b) &= -6895 \text{ cm}^{-1}, \omega_e'' = 1035,69 \text{ cm}^{-1}, \omega_e'' x_e'' = 10,39 \text{ cm}^{-1}, \omega_e' = \\ &= 900 \text{ cm}^{-1}, \omega_e' x_e' = 13,4 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

sind [8].

Da sich die Kernabstände der  ${}^4\Pi$  und  ${}^2\Pi^b$ -Zustände in der Gleichgewichtslage ( $r_e = 1,3813$  bzw.  $1,409 \text{ \AA}$ ) sowie ihre Schwingungskonstanten  $\omega_e$  nur relativ wenig voneinander unterscheiden, kann man annehmen, dass das Schwingungsniveau  $v'' = 0$  des  ${}^4\Pi$  hauptsächlich vom Niveau  $v' = 0$  des  ${}^2\Pi^b$  gestört wird. Im Falle von kleinen Schwingungsquantenzahlen  $v'$  können die Eigenfunktionen  $R_0, R_v$  des anharmonischen Oszillators angenähert durch diejenigen

des harmonischen Oszillators ersetzt werden. Die mit den letzteren nach den Hutchissonschen Formeln [10]\* berechneten Integrale  $\int R_0^* R_v dr$  führen zu

$$\beta \approx \sum_{v'=0}^5 \varrho^2 \frac{[\int R_0^* R_{v'} dr]^2}{v({}^4\Pi_{v=0}; {}^2\Pi_{v'}^b)} = - (0,8598 + 0,0942 + 0,0010 + 0,0001 + 0,0003 + 0,0003) = - 0,96. \quad (43)$$

Was nun den unbekanntem  ${}^2\Pi^c$ -Term betrifft, können wir annehmen, dass bei ihm der Kernabstand und die Schwingungskonstante nicht wesentlich von denjenigen der  ${}^4\Pi$ - und  ${}^2\Pi^b$ -Terme abweichen, da ja alle drei Terme zu derselben Elektronenkonfiguration gehören. Das bedeutet, dass das Niveau  $v'' = 0$  des  ${}^4\Pi$ -Termes im wesentlichen ebenfalls nur vom Niveau  $v' = 0$  des  ${}^2\Pi^c$  gestört wird. Der Abstand des letzteren von dem  ${}^4\Pi_{v=0}$  Niveau ergibt sich aus (41) und nach dem Obigen zu

$$v({}^4\Pi_{v=0}, {}^2\Pi_{v=0}^c) = \frac{\sigma^2}{\alpha - \beta} \approx - 8500 \text{ cm}^{-1}. \quad (44)$$

Nach unseren Überlegungen sollte also der bisher nicht beobachtete  ${}^2\Pi^c$  Zustand (in der Abb. 1. gestrichelt eingezeichnet) um etwa  $8500 \text{ cm}^{-1}$  über dem  ${}^4\Pi_{v=0}$ -Niveau, oder [nach (42)] um etwa  $1700 \text{ cm}^{-1}$  über dem bekannten  ${}^2\Pi_{v=0}^b$ -Niveau liegen; seine Multiplettkonstante beträgt nach (30) etwa  $- 104 \text{ cm}^{-1}$ .

#### LITERATUR

1. T. E. Nevin, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), **237**, 471, 1938.
2. J. H. van Vleck, Phys. Rev., **33**, 467, 1929; E. Hill, J. H. van Vleck, Phys. Rev., **32**, 250, 1928.
3. W. H. Brandt, Phys. Rev., **50**, 778, 1936.
4. Á. Budó, I. Kovács, Phys. Zeitschr., **45**, 122, 1944.
5. J. H. van Vleck, Phys. Rev., **40**, 544, 1932; Á. Budó, I. Kovács, Zeitschr. f. Phys. **109**, 393, 1938; **111**, 633, 1939.
6. R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 51, 1932.
7. L. Bozóky, R. Schmid, Phys. Rev. **48**, 465, 1935; L. Bozóky, Zeitschr. f. Phys. **104**, 275, 1937; D. S. Stevens, Phys. Rev., **38**, 1292, 1931.
8. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York. 1951. S. 560–561.
9. Á. Budó, I. Kovács, Act. Phys. Hung., **1**, 84, 1951.
10. E. Hutchisson, Phys. Rev., **36**, 410, 1930.

\* Die Formel für die Konstante  $C_3$  in der Hutchissonschen Arbeit S. 415 oben ist nicht richtig; sie muss lauten (im Falle von auf 1 normierten Schwingungseigenfunktionen):

$$C_3 = \sqrt{\frac{2\alpha}{1 + \alpha^2}} e^{-\frac{\delta^2}{2(1 + \alpha^2)}}.$$

О СОСТОЯНИИ  ${}^4\Pi$  МОЛЕКУЛЫ  $O_2^+$ 

А. БУДО и И. КОВАЧ

*Резюме*

Мультиплетное расщепление спектральной линии молекулы  $O_2^+$ , наблюдаемое в состоянии  ${}^4\Pi_u$ , которое, как функция вращательного квантового числа отличается от формулы, выведенной на основе теории Ван-Флека, настоящей работой объясняется возмущением состояния  ${}^4\Pi$  двумя состояниями  ${}^2\Pi$ , что дает хорошее совпадение с экспериментальными данными. Из теории данного возмущения можно задать приближенное положение и мультиплетную константу до сих пор неизвестного  ${}^2\Pi$ -терма.