Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 21 (1948)
Heft: V

Artikel: Komplexspektren zweiatomiger Manganhalogenide
Autor: Bacher, Jean
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111917

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: 02.07.2025

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

Komplexspektren zweiatomiger Manganhalogenide

von **Jean Bacher.**

(2. VII. 1948.)

Inhalt: Die komplexen Molekülspektren zweiatomiger Manganhalogenide (MnX) werden systematisch untersucht und als Septettsysteme gedeutet. MnF-Banden bei 3500 ÅE werden in Emission, MnCl-, MnBr- und MnJ-Banden im nahen U.V. in Absorption im überhitzten MnX_2-Dampf mit grosser Dispersion (2,8 ÅE/mm) aufgenommen. Die Analyse der Multiplettstruktur auf Grund der Kantenmessungen ergibt in teilweiser Abänderung früherer Resultate MÜLLERS $^7\Pi - {}^7\Sigma$-Übergänge. Die Vibrations- und Kopplungskonstanten der Molekülterme werden berechnet und es wird auf die enge Analogie mit dem Termschema des Mn-Atoms hingewiesen.

I. Einleitung.

§ 1. Die charakteristische Erscheinung in den Elektronenspektren zweiatomiger Moleküle sind die Banden, deren Deutung mittels der Theorie des symmetrischen Kreisels allbekannt ist. Im Falle aus schwereren Atomen gebildeter Moleküle, deren Trägheitsmoment gross ist, etwa im Vergleich zum Wert bei Hydriden, können die Banden in der Regel auch mit grossen Gitterspektrographen nicht mehr in einzelne Rotationslinien aufgelöst werden; beobachtbar bleiben nur die Zweige einer Bande als Kontinua, wovon ein Grossteil in Form von Kanten scharf messbare Frequenzen darbietet. Einfache P-, Q- und R-Zweige kennzeichnen entsprechend der Auswahlregel $\Delta J = +1, 0, -1$ für die Drehimpulsquantenzahl J das Spektrum des symmetrischen Kreisels; zur Deutung feinerer Einzelheiten, wie insbesondere einer grösseren Mannigfaltigkeit der in einer Bande beobachteten Zweige, müssen die Effekte des Elektronenspins hinzugezogen werden, die sich in einer „*Fein*struktur", der spektroskopischen Multiplizität, äussern. Ausserdem zeigen die Bandenspektren schwerer Moleküle wohl als auffälligste Erscheinung die „*Grob*struktur" der Schwingung, die in einer gesetzmässigen, eine zweidimensionale Mannigfaltigkeit (Kantenschema) bildenden Wiederholung der Einzelbanden besteht. Mit wachsendem Atomgewicht der Molekülpartner wird die Feinstruktur zufolge stärkerer Kopplung der Elektronenspins gröber, die Grobstruktur zufolge Abnehmens der Schwingungsstufen feiner, so dass

sich die Masstäbe dieser beiden Strukturen überschneiden. Praktisch werden in extremen Fällen die Komponenten eines Molekülmultipletts als gesonderte Elektronenterme behandelt, wenn sie als im Spektrum fast oder gänzlich voneinander getrennte Bandensysteme auftreten. Im Zwischengebiet dagegen, in dem die beiden Strukturen von derselben Grössenordnung sind, wird man Molekülspektren komplizierterer Art erwarten, insbesondere dann, wenn der resultierende Spin der Elektronen hohe Werte annimmt. Tatsächlich kennt man, teils seit langem[1]), von Verbindungen des Manganatoms Bandenspektren solcher Natur, die man in Analogie zu den Verhältnissen bei den Atomen *Komplex*spektren nennen kann. Das Manganatom behält den Maximalwert $S = {}^5/_2$ des Spins der mit 5 Elektronen halb abgeschlossenen $3d$-Schale auch in den meisten angeregten Zuständen bei, so dass nach der — in gewissem Sinne auch als Anregung aufzufassenden — Molekülbildung grosse Spinmomente auftreten. MESNAGE[2]) hat genauere Angaben über Mangan-Chlorid und -Bromid-Komplexspektren publiziert. ROCHESTER und OLSSON[3]) fanden ein analoges Spektrum des Fluorids. In beiden Fällen wurden mehratomige Moleküle als Träger dieser Spektren vermutet. Dagegen hat MÜLLER[4]) erkannt, dass die Systeme des Chlorids und Bromids den zweiatomigen Molekülen MnCl und MnBr angehören. Er deutete beide als Übergänge zwischen zwei $^7\Pi$-Termen und konnte Werte für die siebenfache, nahezu äquidistante Aufspaltung sowie für die Vibrationskonstanten der Terme angeben. Schliesslich hat NEVIN[5]) eine äusserst komplexe, in Linien aufgelöste Bande des Manganhydrids MnH in vollständiger Weise analysiert und hat ebenfalls Septett-Terme gefunden. Seine Arbeiten diskutieren erstmals eingehend die Struktur einer Bande hoher Multiplizität und weisen überzeugend nach, wie sich das Liniengewirr im MnH-Spektrum als $^7\Pi - {}^7\Sigma$-Bande ordnen lässt.

Es war nun das Ziel der vorliegenden Arbeit[6]), weitere Komplexspektren der Manganhalogenide MnX zu untersuchen, insbesondere das bereits von ROCHESTER und OLSSON kurz beschriebene System des Fluorids, von dem zu erwarten war, dass es hinsichtlich der Masstäbe von Grob- und Feinstruktur zwischen die Spektren des Hydrids und Chlorids falle. Ferner schien es von Interesse zu sein, nach einem Bandensystem von MnJ zu suchen, um die Prüfung der gefundenen Gesetzmässigkeit auf ein noch schwereres Molekül auszudehnen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Multiplettanalyse, wie sie MÜLLER für MnCl und MnBr angegeben hat, zur Deutung der neuen Spektren nicht verwendet werden kann. Aus diesem

Grunde sind mit neuer Versuchstechnik auch von den Spektren des Chlorids und Bromids Neuaufnahmen grosser Dispersion gemacht worden, welche weit besser als alle früheren geworden sind und als Grundlage einer neuen Multiplettanalyse dienen konnten.

II. Experimentelles.

§ 2. *Emissionsaufnahmen von MnF.*

Die von MESNAGE[2]) und MÜLLER[4]) zur Anregung der MnCl- und MnBr-Spektren erfolgreich verwendete Hochfrequenzentladung im geschlossenen Quarzrohr mit Aussenelektroden kann für schwerflüchtige Fluoride nicht in Betracht kommen, da Quarzglas bei der unvermeidbar hohen Temperatur mit dem Fluorid reagiert und zur

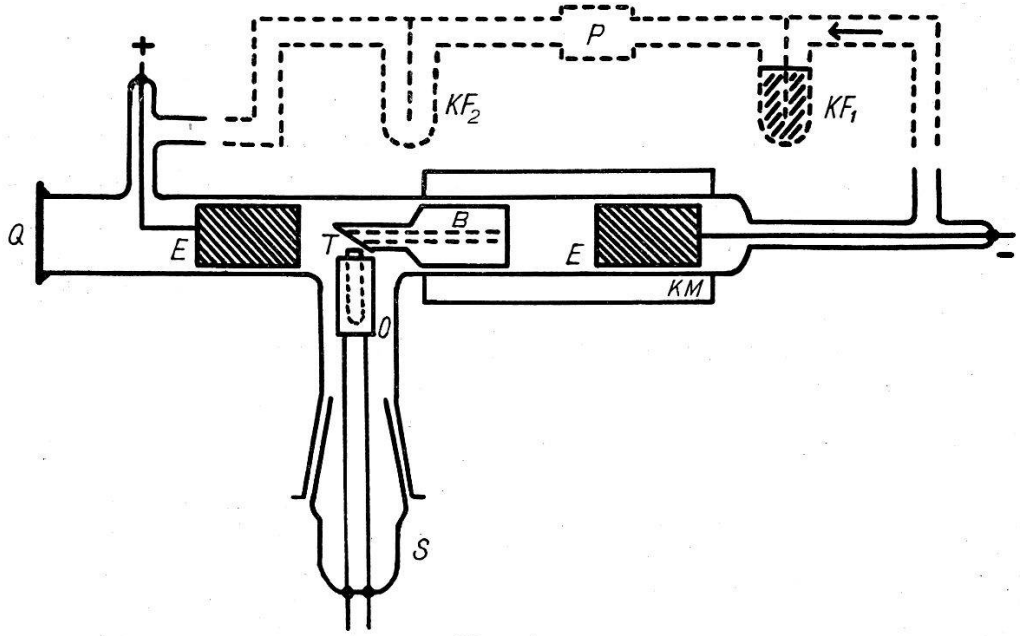

Fig. 1.
Entladungsrohr mit He-Kreislauf.

E = Nickelelektroden, B = Durchbohrter Einsatz aus Eisen, O = Elektrischer Ofen, T = Platintiegel, S = Schliff mit Durchführungen für die Ofenheizung, KM = Kühlmantel, Q = Quarzfenster, P = Hg-Diffusionspumpe, KF_1 = Kühlfalle mit Aktivkohle, KF_2 = Kühlfalle ohne Kohle.

Bildung von leichtflüchtigem Siliciumfluorid führt, dessen SiF-Banden das ganze Spektrum verdecken würden. Es wurde deshalb in Anlehnung an PEARSE und GAYDON[7]) ein Entladungsrohr konstruiert, in dem der heisse Fluoriddampf unmittelbar am Ort der Lichtemission im Innern eines metallischen Hohlraums erzeugt wird, wobei ein Gasstrom dafür sorgt, dass Reaktions- und Zersetzungsprodukte sofort aus der Entladungsstrecke fortwandern.

Das Gas, Helium, bildet gleichzeitig den Träger der Entladung und zirkuliert in einem Kreislauf, der eine Hg-Diffusionspumpe und eine mit flüssiger Luft gekühlte Kohlefalle enthält. Fig. 1 zeigt schematisch die Apparatur. Die Elektroden bestehen aus Nickelblech. Der Einsatz aus Eisen besitzt eine Bohrung von 3 mm Durchmesser und schnürt die Entladung zusammen unter gleichzeitiger Steigerung der Helligkeit. Zum Betrieb diente eine Gleichspannung von 2000 Volt mit grossem Stabilisierungswiderstand. Die Brennspannung am Rohr betrug 1000 Volt bei einem Strom von 300 mA und einem Heliumdruck von 1 mm Hg. Die an B und der Kathode A freiwerdende Wärme wurde mittels der Wasserkühlung abgeleitet. Zur Verdampfung des reinen und sorgfältig entwässerten MnF_2-Präparates diente der kleine Platintiegel T, welcher mittels eines Ofens aus Widerstandsdraht regulierbar geheizt werden konnte. Diese Fremdheizung bewirkte im Gegensatz zu dem an sich einfacheren Verfahren von Pearse und Gaydon[7]), bei dem die Entladung selbst heizt, dass der Betrieb des Rohres und die Einhaltung der zur Anregung günstigen elektrischen und thermischen Bedingungen wenig kritisch war, so dass mit einmaliger Füllung des Tiegels eine längere Exposition gemacht werden konnte. Die Anregung der MnF-Banden war so lichtstark, dass am 3-m-Gitter Aufnahmezeiten von 10 Minuten genügten. Störende Fremdspektren traten im allgemeinen nicht in Erscheinung; die verwendete Methode dürfte sich deshalb auch in anderen Fällen zur Gewinnung von Fluoridspektren bewähren.

§ 3. *Absorptionsaufnahmen von MnCl, MnBr und MnJ.*

Müller war es unter Verwendung eines Hochtemperaturofens von 1800° C möglich zu zeigen, dass die ultravioletten MnCl- und MnBr-Bandensysteme in Absorption beobachtet werden können, wenn es ihm auch nicht gelang, Gitteraufnahmen zu machen. Die von Wieland[8]) in anderen Fällen bei weit tieferen, noch im Quarzglasgebiet liegenden Temperaturen erzielten Erfolge veranlassten uns, zu versuchen, in einer Anordnung nach Fig. 2 Absorptionsspektren zu erhalten. Die abgeschmolzenen Quarzrohre von 10 cm Länge mit Planfenstern enthalten das sorgfältig eindestillierte wasserfreie Salz und einen Überschuss an Mangan. Sie können im Widerstandsofen ohne ernstliche Trübung auf 1200° C erhitzt werden. Das Kondensat befindet sich dabei in einem Ansatz, dessen Temperatur (T_2) unabhängig einstellbar ist. Tatsächlich wurden so (vgl. Fig. 4) für alle 3 Salze schon zwischen Temperaturen von 1000—1200° C und durch Wahl von T_2 passend eingestellter Dampf-

dichte ausgezeichnete Aufnahmen der Komplexspektren in Absorption gewonnen, die zufolge vollkommenen Fehlens störender Atomlinien die Emissionsaufnahmen weit übertreffen. Als kontinuierliche Lichtquelle eignete sich eine 7,5 Amp. Osram Punktlampe.

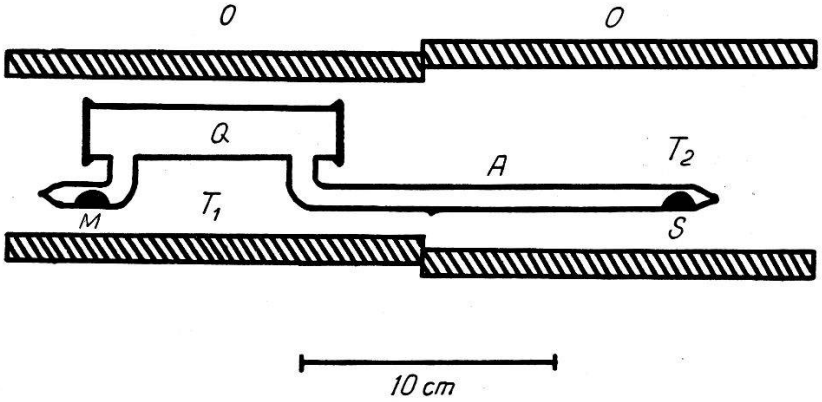

Fig. 2.
Absorptionsanordnung.
Q = Quarzrohr, A = Ansatz, O = Ofen, T_1, T_2 = Ort der Temperaturmessung, S = Salz, M = Manganmetall.

Sämtliche Aufnahmen wurden auf Lumière „Lumichrome"-Platten bzw. -Filmen gemacht. Die Dispersion des in zweiter Ordnung verwendeten Rowland-3-m-Gitters beträgt 2,8 ÅE/mm.

III. Resultate.

§ 4. Fig. 3 gibt eine Übersicht über die bis jetzt bekannten Bandensysteme der MnX-Moleküle. Ein kurzwelliges System α einfacher Struktur ist von Rochester und Olsson[3]) beim MnF beobachtet worden. Die Absorptionsaufnahmen des MnCl zeigen das entsprechende bisher unbekannte Spektrum, das aus 4 violettabschattierten Kanten bei (0,1) 40392, (1,1) 40709, (0,0) 40776 und (1,0) 41096 cm^{-1} besteht. Analoge Systeme dürften auch die übrigen MnX-Moleküle besitzen, doch wird das ganze kurzwellige Spektralgebiet vom mehratomigen Dampf verschluckt, so dass die Beobachtung erst bei sehr starker Überhitzung erfolgen könnte. Die im nahen Ultraviolett gelegenen Systeme β enthält Fig. 4 nach Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen. Sie sind vom Typus der Komplexspektren; ihr Ursprung verschiebt sich beim Übergang vom Fluorid zum Jodid systematisch nach längeren Wellen. Sie zeigen, mit Ausnahme des Jodidspektrums, eine ausgeprägte Vibrationsstruktur mit hervortretenden Bandengruppen Δv = const. In allen Spektren können nur Kanten gemessen werden, da eine Auflösung der Ro-

tationsstruktur weit grössere Dispersion erfordern würde. Die Banden sind in überwiegender Anzahl violett abschattiert.

Die im Sichtbaren liegenden γ-Systeme hat für MnCl und MnBr schon MESNAGE[2]) vermessen; die Emissionsspektren von MnF zeigen ein vollkommen analoges System, während im MnJ-Dampf mittels Hochfrequenzentladung, offenbar infolge vollständiger Zersetzung, keinerlei MnJ-Banden gefunden werden, wie das auch eigene Versuche bestätigten. In den Absorptionsspektren fehlen die γ-Banden völlig.

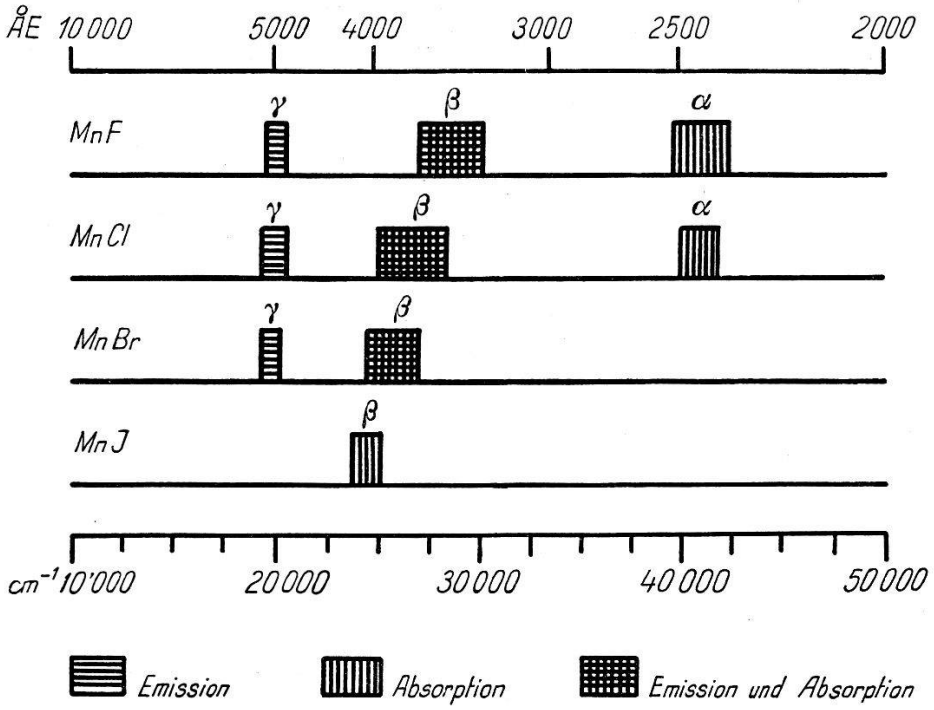

Fig. 3.

Übersicht über die bis jetzt bekannten Bandensysteme der MnX-Salze.

Im folgenden werden in aller Kürze die Messergebnisse an den ihres komplexen Charakters wegen besonders interessierenden β-Systemen mitgeteilt.

§ 5. *MnF*. Der Vergleich unserer Emissionsspektren mit den Absorptionsaufnahmen von ROCHESTER und OLSSON*)[3]) ergibt im einzelnen nur geringe Unterschiede. In beiden treten beidseitig scharf begrenzte schmale Banden auf, vor allem in den kurzwelligen Gruppen $\Delta v = +1$ und $+2$, in Emission allein sieht man (vgl. die in Fig. 4a mit x markierten Stellen) Anhäufungen rot abschattierter Kanten, welche durch Linien hoher Rotationsquantenzahl in den

*) Dr. G. ROCHESTER überliess uns in freundlicher Weise die Originalvorlagen der Figuren, wofür ihm aufs beste gedankt sei.

R-Zweigen gebildet werden. Wie vielfach in Bandensystemen mit ausgesprochener Gruppenstruktur beobachtet, tritt auch im MnF-Spektrum ein Wechsel der Abschattierung auf, ein Zeichen dafür, dass die Rotationskonstanten B der beiden Terme nahezu gleich gross sind. In solchen Fällen wirken sich die höheren Glieder in der Formel der Rotationsenergie $[D\,J^2(J+1)^2]$ und die Wechselwirkung mit der Schwingung entscheidend auf die Ausbildung

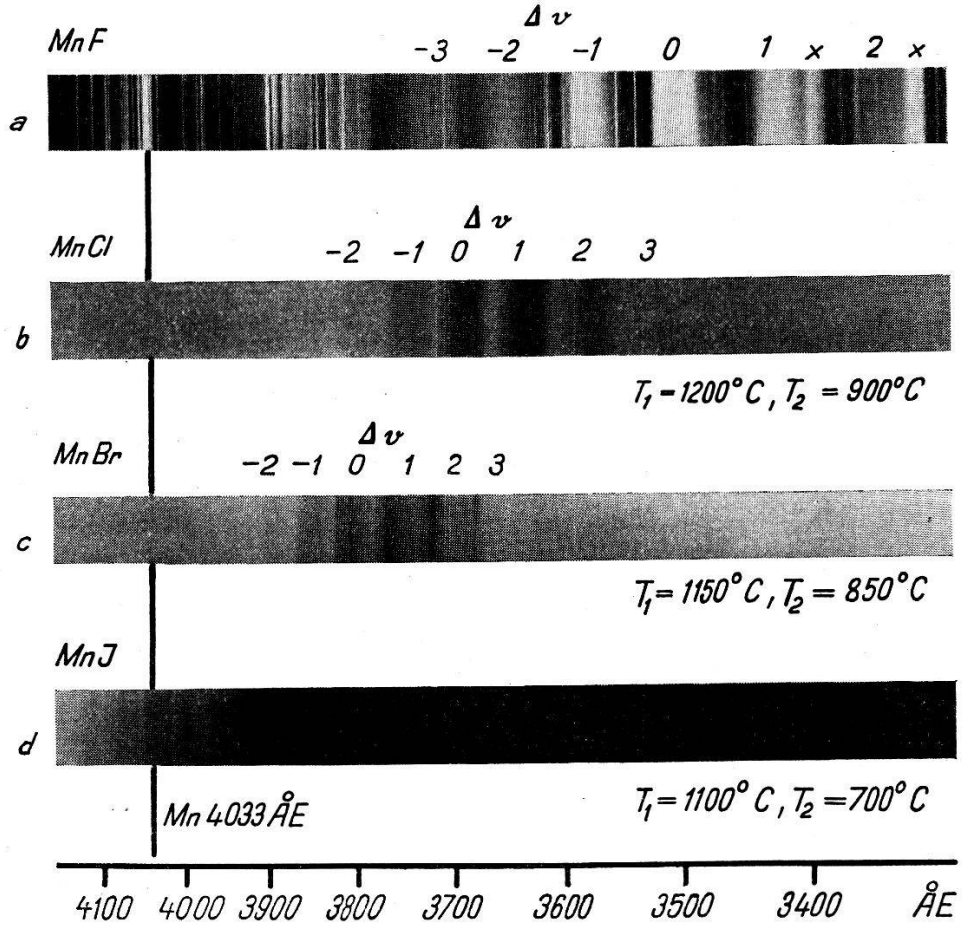

Fig. 4.

Bandensysteme β der MnX. (Prismenaufnahmen).

a: Emission, *b — d:* Absorption.

der Kanten aus. Wenn $|D'| > |D''|$, d. h. wenn die Molekülbindung durch die Rotation im angeregten Zustande stärker aufgelockert wird, tendieren für grosse J alle Zweige zu rotabschattierten Kanten. Dabei entstehen die Kanten in grossem und von Bande zu Bande wechselndem Abstand von der Banden-Nullinie, so dass die Kanten selbst kaum mehr gesetzmässig angeordnet sind. Unter solchen Umständen kann natürlich von einer vollständigen Analyse des Spektrums keine Rede sein.

Tabelle 1.

Kanten von MnF.

1 cm⁻¹	2 *I*	3 *v′,v″*	4 *Z*	5 *B*
Gruppe $\Delta v = -2$ (3671 – 3648 ÅE)				
27232,2	2	0,2		
27236,5	2	0,2		*l*
27274,8	3	*a:* 1,3	P_7	
27295,7	3	*b:* 1,3	P_6	
27311,8	3	0,2		*l*
27317,3	3	*c:* 1,3	P_5	*u*
27338,9	3	*d:* 1,3	P_4	*u*
27359,5	3	*e:* 1,3	P_3	
27374,6	2	*f:* 1,3		
27380,2	2		P_2	
27401,6	3		P_1	
Gruppe $\Delta v = -1$ (3595 – 3580 ÅE)				
27813,4	3	*a:* 0,1	P_7	
27837,2	4	*b:* 0,1		
27849,7	3			
27855,2	4	*c:* 0,1	P_5	
27872,1	3	*a:* 1,2		*)
27880,8	4	*d:* 0,1	P_4	
27891	3	*b:* 1,2		*u*
27901,3	4	*e:* 0,1		
27909,0	3		P_3	
27917,5	4	*f:* 0,1		
27920	4			*b*
27924,5	3			
Gruppe $\Delta v = 0$ (3521 – 3498 ÅE)				
28390,9	0	0,0		
28406,0	0	0,0		
28418,6	3	0,0		
28427,7	5	*a:* 0,0	P_7	
28446,8	4	*b:* 0,0	P_6	
28457,5	4			*l*
28463	2			*u*
28468,3	4	*c:* 0,0	P_5	
28478,1	4	*a:* 1,1		
28493,0	5	*d:* 0,0	P_4	
28511,6	5	*e:* 0,0		*l*
28515,9	3	0,0	P_3	
28528,6	4	*f:* 0,0		
28533,9	2			
28543,3	2	0,0	P_2	
28556,1	3			
28573,0	4	0,0	P_1	
Gruppe $\Delta v = +1$ (3439 – 3426 ÅE)				
29068,7	} 4	1,0		*b*
29071,9				
29084,4	2	1,0		
29092,8	} 4	*a:* 1,0	P_7	*b*
29095,9				
29112,2	4	*b:* 1,0	P_6	
29116,0	} 4			*b*
29119,1				
29124,2	1	2,1		
29134,3	5	*c:* 1,0	P_5	
29140,9	4			
29152,9	4	2,1		
29158,9	5	*d:* 1,0	P_4	
29168,2	3			
29177,1	4	*e:* 1,0		
Gruppe $\Delta v = +2$**) (3360 – 3344 ÅE)				
29749,2	1	*a:* 2,0	P_7	
29766,7	2	*b:* 2,0	P_6	
29786,2	3	*c:* 2,0	P_5	
29807,8	3	*d:* 2,0	P_4	
29823,9	2			
29836,2	2			*r*
29840,1	2	3,1		
29851,0	4			
29887,7				

I = Intensität; *v′, v″* = Vibrationsquantenzahlen; *Z* = Zweige; B = Bemerkung; *u* = unscharf; *l* = linienhaft; *r* = rot abschattiert; *b* = beidseitig scharf begrenzte Banden.

*) In Emission verdeckt durch Mn 3586,5 ÅE.

**) Auf den Kopien der Absorptionsaufnahmen von Rochester ausgemessen.

Tabelle 1 enthält das Zahlenmaterial zum MnF-Spektrum unter Weglassung schwacher und undeutlicher Kanten. Fig. 5 gibt nach einer Gitteraufnahme die intensivste Gruppe wieder, welche zweifellos die Gruppe $\Delta v = 0$ darstellt. Da sowohl Mn wie F nur 1 stabiles Isotop besitzen, fehlen Isotopenaufspaltungen in allen Grup-

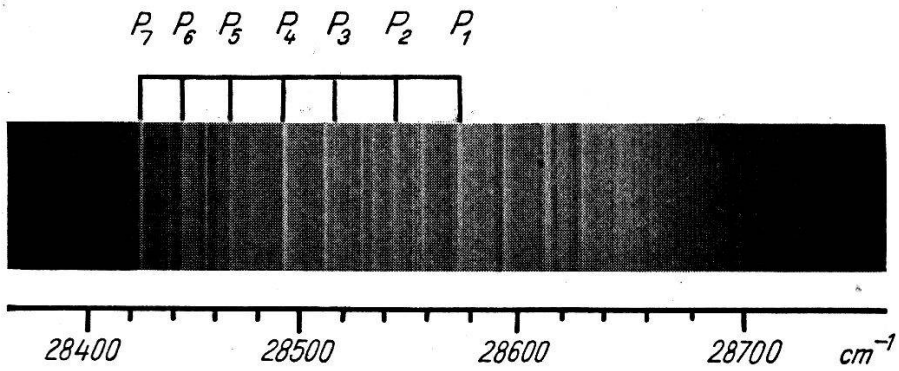

Fig. 5.
MnF. Gruppe $\Delta v = 0$ des Bandensystems β.
(Emission).

pen des Spektrums. Wegen der mangelnden Gesetzmässigkeit in der Lage der Kanten lässt sich ein Kantenschema, das einen wesentlichen Teil der beobachteten Kanten umfassen würde, nicht aufstellen. Vielmehr müssen die Vibrationsfrequenzen aus den Differenzen zwischen Banden mit analoger Rotationsstruktur entnommen werden. So zeigt Tabelle 2, dass die aus den Kanten der (0,0)-

Tabelle 2.
MnF. Kernfrequenzen (cm^{-1}).

v', v''	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
0,0	28427,7	28446,8	28468,3	28493,0	28511,6	28528,6
0,1	27813,4	27837,2	27855,2	27880,8	27901,3	27917,5
ω''	614,3	609,6	613,1	612,2	610,3	611,1
1,0	29092,8	29112,2	29134,3	29158,9	29177,1	
0,0	28427,7	28446,8	28468,3	28493,0	28511,6	
ω'	665,1	665,4	666,0	665,9	666,5	

und (0,1)-Gruppen eindeutig gebildete Grundfrequenz ω'' die Grösse 612 cm^{-1} besitzt, was innerhalb der Fehlergrenze mit der Frequenz übereinstimmt, welche Rochester und Olsson im kurzwelligen System α von MnF auffanden. Kolonne 3 der Tabelle 1 enthält weitere Angaben über die Einordnung der schwächeren Kanten, auch in den Gruppen $\Delta v = -2$ und $+2$, die jedoch im einzelnen nicht ohne Willkür gemacht werden können. In ganz ähn-

licher Art (vgl. Tabelle 2) folgt eindeutig für die Frequenz des angeregten Zustandes $\omega' = 665$ cm^{-1}, also wie bei der überwiegenden Violettabschattierung zu erwarten ist, grösser als ω''. Aus den Frequenzen der Tabelle 1 können die Anharmonizitäten $x'\omega'$ und $x''\omega''$ zu 6 cm^{-1} bzw. 3 cm^{-1} abgeschätzt werden, letztere in Übereinstimmung mit dem kurzwelligen System α.

§ 6. *MnCl*: Die ausführlichen Angaben der Arbeit MÜLLERS[4]) über das zwischen 3500–4000 ÅE gelegene System β von MnCl können auf Grund der von Atomlinien freien, neuen Absorptionsaufnahmen in wesentlichen Punkten ergänzt werden, indem es sich zeigt, dass

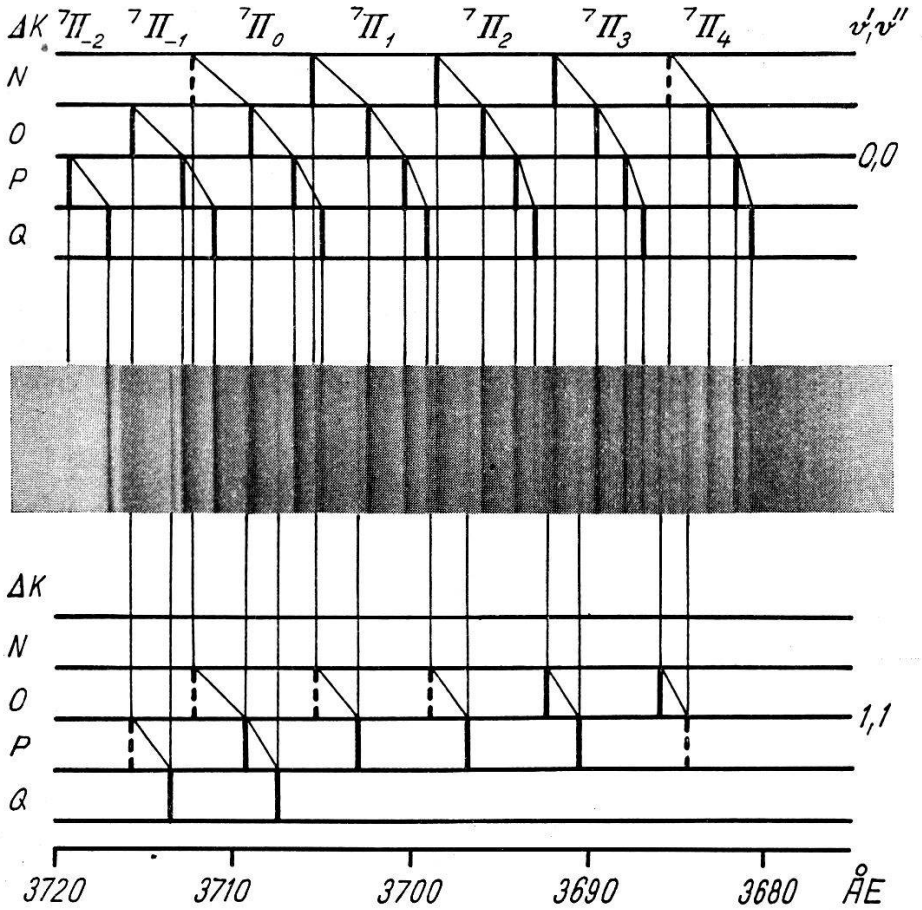

Fig. 6.
MnCl. Gruppe $\Delta v = 0$ des Bandensystems β.
——— Beobachtete Kanten.
····· Verdeckte oder sehr schwache Kante (in Tab. 3 nicht enthalten).

einzelne Kanten durch Linien vorgetäuscht waren, während andere durch solche verdeckt wurden, insbesondere lassen jedoch die neuen Aufnahmen ausgeprägtere Intensitätsunterschiede erkennen. Dieselbe Anordnung der Kanten wiederholt sich von Gruppe zu Gruppe; in den Nebengruppen ($\Delta v \neq 0$) erkennt man die Cl-Isotopenaufspaltung, so dass sich die Schwingungsanalyse leicht

Tabelle 3.

Kanten von MnCl. Gruppe $\Delta v = 0$.

λ (ÅE)	ν (cm^{-1})	I	v', v''	ΔJ −1	0	+1
3719,18	26880,1	1	0,0	P_7		
3716,96	26896,8	6	0,0	${}^{Q}P_{76}$	Q_7	
3716,18	26901,7	2				
3715,57	26906,1	1	0,0	${}^{O}P_{67}$		
3713,40	26921,9	6	1,1	${}^{Q}P_{76}$	Q_7	
3712,74	26926,7	7	0,0	P_6	${}^{P}Q_{67}$	
3710,97	26939,5	8	0,0	${}^{Q}P_{65}$	Q_6	${}^{Q}R_{67}$
3709,20	26952,4	2	1,1	P_6	${}^{P}Q_{67}$	
3708,94	26954,3	5	0,0	${}^{O}P_{56}$	${}^{O}Q_{57}$	
3707,36	26965,7	2	1,1	${}^{Q}P_{65}$	Q_6	${}^{Q}R_{67}$
3706,45	26972,3	10	0,0	P_5	${}^{P}Q_{56}$	${}^{P}R_{57}$
3705,30	26980,7	3	0,0	${}^{N}P_{46}$	${}^{N}Q_{47}$	
3704,96	26983,2	6	0,0	${}^{Q}P_{54}$	Q_5	${}^{Q}R_{56}$
3702,92	26998,1	3	1,1	P_5	${}^{P}Q_{56}$	${}^{P}R_{57}$
3702,39	27001,9	10	0,0	${}^{O}P_{45}$	${}^{O}Q_{46}$	${}^{O}R_{47}$
3700,27	27017,4	9	0,0	P_4	${}^{P}Q_{45}$	${}^{P}R_{46}$
3699,06	27026,2	4	0,0	${}^{Q}P_{43}$	Q_4	${}^{Q}R_{45}$
3698,53	27030,1	6	0,0	${}^{N}P_{35}$	${}^{N}Q_{36}$	${}^{N}N_{37}$
3696,80	27042,8	2	1,1	P_4	${}^{P}Q_{45}$	${}^{P}R_{46}$
3695,94	27049,0	10	0,0	${}^{O}P_{34}$	${}^{O}Q_{35}$	${}^{O}R_{36}$
3694,13	27062,3	8	0,0	P_3	${}^{P}Q_{34}$	${}^{P}R_{35}$
3693,03	27070,4	3	0,0	${}^{Q}P_{32}$	Q_3	${}^{Q}R_{34}$
3692,41	27074,9	5	1,1	${}^{O}P_{34}$	${}^{O}Q_{35}$	${}^{O}R_{36}$
3691,97	27078,1	6	0,0	${}^{N}P_{24}$	${}^{N}Q_{25}$	${}^{N}R_{26}$
3690,64	27087,9	3	1,1	P_3	${}^{P}Q_{34}$	${}^{P}R_{35}$
3689,57	27095,7	10	0,0	${}^{O}P_{23}$	${}^{O}Q_{24}$	${}^{O}R_{25}$
3687,97	27107,5	9	0,0	P_2	${}^{P}Q_{23}$	${}^{P}R_{24}$
3687,68	27109,6	4				
3686,95	27115,0	6	0,0	${}^{Q}P_{21}$	Q_2	${}^{Q}R_{23}$
3685,99	27122,1	6	1,1	${}^{O}P_{23}$	${}^{O}Q_{24}$	${}^{O}R_{25}$
3683,24	27142,3	6	0,0	${}^{O}P_{12}$	${}^{O}Q_{13}$	${}^{O}R_{14}$
3681,79	27153,0	8	0,0	P_1	${}^{P}Q_{12}$	${}^{P}R_{13}$
3680,87	27159,8	7	0,0		Q_1	${}^{Q}R_{12}$

I = Intensität, v', v'' = Vibrationsquantenzahlen.

ausführen lässt, welche die von MÜLLER berechneten Vibrationsfrequenzen bestätigt. Wie beim MnF stimmen die Grundfrequenzen der Systeme α und β miteinander überein. Für die Multiplettanalyse (vgl. § 10) genügt die nähere Betrachtung der Hauptgruppe $\Delta v = 0$, für die die Messergebnisse in Tabelle 3 wiedergegeben sind; Fig. 6 zeigt in starker Vergrösserung eine Gitteraufnahme dieser Gruppe. Ihre Struktur lässt 7, sich teilweise überschneidende Kantenfolgen erkennen, deren Abstände nahezu konstant 45 cm^{-1} betragen. Sie alle bilden (0,0)-Banden des MnCl-Septetts. Im Abstand von ca. 25 cm^{-1} auf der kurzwelligen Seite davon tritt wesentlich schwächer das Multiplett der (1,1)-Banden auf. In den Nachbargruppen ($\Delta v \neq 0$), die hier nicht ausführlich wiedergegeben werden können, ist der Intensitätsabfall weit weniger stark, wie das in den Bandensystemen mit Gruppenstruktur zu erwarten ist.

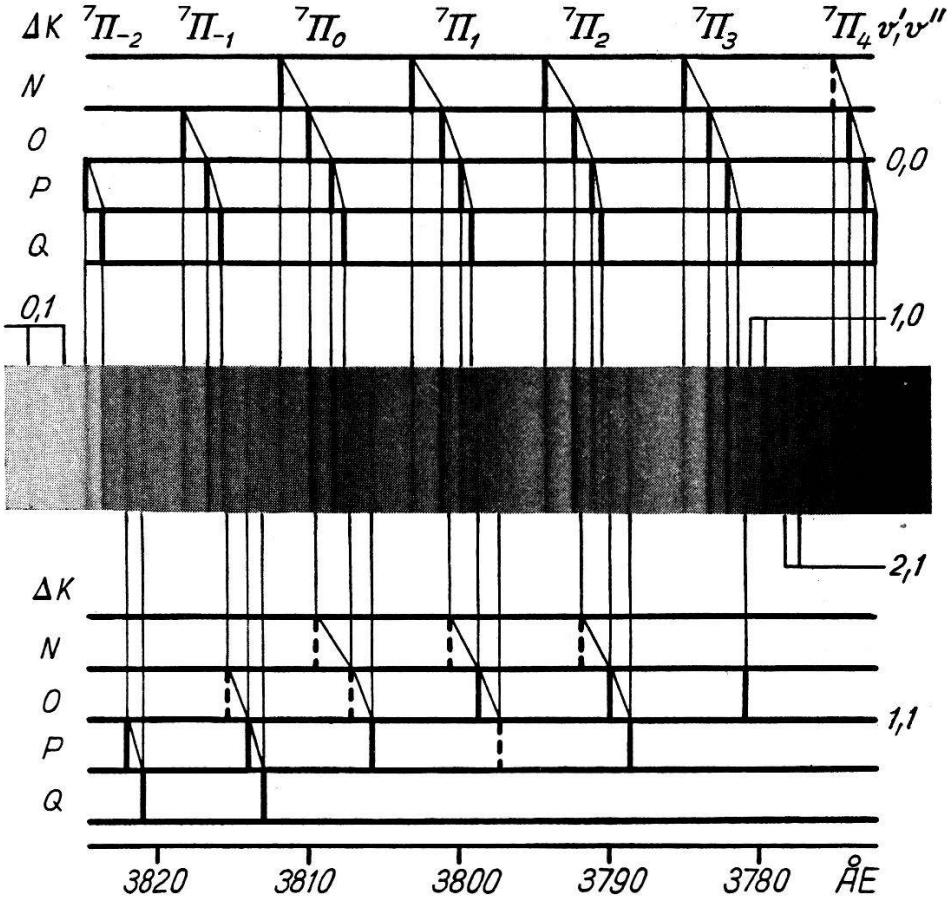

Fig. 7.

MnBr Gruppe $\Delta v = 0$ des Bandensystems β.

——— Beobachtete Kanten.

····· Verdeckte oder sehr schwache Kanten (in Tab. 4 nicht enthalten).

§ 7. *MnBr.* Das System β des MnBr hat MÜLLER[4]) nur kurz beschrieben. Es unterscheidet sich von dem sonst weitgehend analogen

Tabelle 4.

Kanten von MnBr. Gruppe $\Delta v = 0$.

(ÅE)	cm^{-1}	I	v',v''	ΔJ −1	0	+1
3824,57	26139,3	5	0,0	P_7		
3823,47	26146,9	7	0,0	${}^{Q}P_{76}$	Q_7	
3821,92	26157,5	2	1,1	P_7		
3820,85	26164,8	3	1,1	${}^{Q}P_{76}$	Q_7	
3818,11	26183,6	5	0,0	${}^{O}P_{67}$		
3816,48	26194,8	8	0,0	P_6	${}^{P}Q_{67}$	
3815,48	26201,6	6	0,0	${}^{Q}P_{65}$	Q_6	${}^{Q}R_{67}$
3813,94	26212,2	3	1,1	P_6	${}^{P}Q_{67}$	
3812,91	26219,3	1	1,1	${}^{Q}P_{65}$	Q_6	${}^{Q}R_{67}$
3811,62	26228,1	2	0,0	${}^{N}P_{57}$		
3809,65	26241,7	9	0,0	${}^{O}P_{56}$	${}^{O}Q_{57}$	
3808,09	26252,5	9	0,0	P_5	${}^{P}Q_{56}$	${}^{P}R_{57}$
3807,33	26257,7	2	0,0	${}^{Q}P_{54}$	Q_5	${}^{Q}R_{56}$
3805,59	26269,7	3	1,1	P_5	${}^{P}Q_{56}$	${}^{P}R_{57}$
3802,81	26288,9	7	0,0	${}^{N}P_{46}$	${}^{N}Q_{47}$	
3800,93	26301,9	8	0,0	${}^{O}P_{45}$	${}^{O}Q_{46}$	${}^{O}R_{47}$
3799,52	26311,7	6	0,0	P_4	${}^{P}Q_{45}$	${}^{P}R_{46}$
3798,86	26316,2	2	0,0	${}^{Q}P_{43}$	Q_4	${}^{Q}R_{45}$
3798,50	26318,7	1	1,1	${}^{O}P_{45}$	${}^{O}Q_{46}$	${}^{O}R_{47}$
3797,55	26350,6	6	0,0	${}^{N}P_{35}$	${}^{N}Q_{36}$	${}^{N}R_{37}$
3793,91	26363,3	8	0,0	${}^{O}P_{34}$	${}^{O}Q_{35}$	${}^{O}R_{36}$
3792,07	26372,5	7	0,0	P_3	${}^{P}Q_{34}$	${}^{P}R_{35}$
3790,16	26376,7	2	0,0	${}^{Q}P_{32}$	Q_3	${}^{Q}R_{34}$
3789,65	26380,2	3	1,1	${}^{O}P_{34}$	${}^{O}Q_{35}$	${}^{O}R_{36}$
3788,50	26388,2	3	1,1	P_3	${}^{P}Q_{34}$	${}^{P}R_{35}$
3784,75	26414,3	5	0,0	${}^{N}P_{24}$	${}^{N}Q_{25}$	${}^{N}R_{26}$
3783,07	26426,1	8	0,0	${}^{O}P_{23}$	${}^{O}Q_{24}$	${}^{O}R_{25}$
3781,87	26434,5	8	0,0	P_2	${}^{P}Q_{23}$	${}^{P}R_{24}$
3781,17	26439,4	3	0,0	${}^{Q}P_{21}$	Q_2	${}^{Q}R_{23}$
3780,76	26442,2	2	1,1	${}^{O}P_{23}$	${}^{O}Q_{24}$	${}^{O}R_{25}$
3773,80	26491,0	6	0,0	${}^{O}P_{12}$	${}^{O}Q_{13}$	${}^{O}R_{14}$
3772,67	26498,9	10	0,0	P_1	${}^{P}Q_{12}$	${}^{P}R_{13}$
3771,96	26503,9	9	0,0		Q_1	${}^{Q}R_{12}$

I = Intensität, v', v'' = Vibrationsquantenzahlen.

System des MnCl darin, dass die *Gruppen* sich teilweise überschneiden. An den Überdeckungsstellen erlaubt jedoch die Br-Isotopieaufspaltung die Zugehörigkeit der Kanten zu den Schwingungsgruppen festzustellen. Die 7 Kantenfolgen, die sich beim MnCl überschneiden, sind im MnBr-Spektrum voneinander getrennt. Sie folgen in nahezu äquidistanten Abständen aufeinander, wie die in Fig. 7 abgebildete Absorptionsaufnahme der Gruppe $\Delta v = 0$ deutlich erkennen lässt. Die (1,1)-Kanten, die hier viel schwächer sind als auf den Emissionsaufnahmen, sind um rund 17 cm^{-1} gegen die entsprechenden (0,0)-Kanten nach kurzen Wellen verschoben, was aus Tabelle 4, in der die Messergebnisse der Gruppe $\Delta v = 0$ zusammengestellt sind, entnommen werden kann. Aus Raumgründen sind die Zahlenwerte der übrigen Gruppen $\Delta v \neq 0$ weggelassen. Sie zeigen wie beim MnCl alle die gleiche Anordnung der Kanten und geben somit für die Multiplettanalyse keine neuen Anhaltspunkte. Müller hat beim MnBr ausser einer groben Abschätzung der Kernfrequenzen ($\omega'' = 285$ cm^{-1}, $\omega' = 320$ cm^{-1}) keine Vibrationsanalyse vorgenommen. Da zu jedem Schwingungsübergang (v', v'') ca. 25 Kanten gehören, könnten ebensoviele Kantenschemata der Schwingung aufgestellt werden, die jedoch alle dieselben Kernfrequenzen und

Tabelle 5.

MnBr. Kantenschema der P_5-Kanten.

v' \ v''	0		1		2
0	26252,5	288,0	25964,5		
	305,4		305,2		
1	26557,9	288,2	26269,7	285,4	25984,3
	303,4		304,0		
2	26861,3	287,6	26573,7		
			301,9		
3			26875,6	286,9	26588,7

Anharmonizitäten ergäben. Als Beispiel zeigt Tabelle 5 das Schema der P_5-Kanten, welche sich auch in den schwächeren Gruppen $\Delta v \neq 0$ noch gut ausmessen lassen. Die Formel

$$\nu = 26243{,}9 + 306{,}7\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 0{,}7\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 289{,}7\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 0{,}9\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2$$

gibt die Frequenzen dieser Kanten auf Bruchteile eines cm^{-1} genau wieder.

§ 8. *MnJ*. Das Absorptionsspektrum des überhitzten MnJ_2-Dampfes ist nach einer Aufnahme am 3-m-Gitter in Fig. 8 abgebildet. Es fehlt ihm die Gruppenstruktur, dafür fallen Bandenzüge auf mit dem Intensitätsmaximum in unmittelbarer Nähe des $^6P - {}^6S$ Mn-Resonanz Tripletts bei 4033 ÅE. Die komplexe Struktur des Spektrums ist in Fig. 8 deutlich zu erkennen. Käufliches MnJ_2 (BDH) wie auch ein aus $MnCl_2$ (Kahlbaum) selbst hergestelltes Präparat ergaben genau dasselbe Spektrum. Das im Überschuss ins Quarzrohr beigegebene Mn-Metall (Johnson, Matthey and Co. Ltd.) war spektroskopisch auf Verunreinigungen geprüft. Da das aus

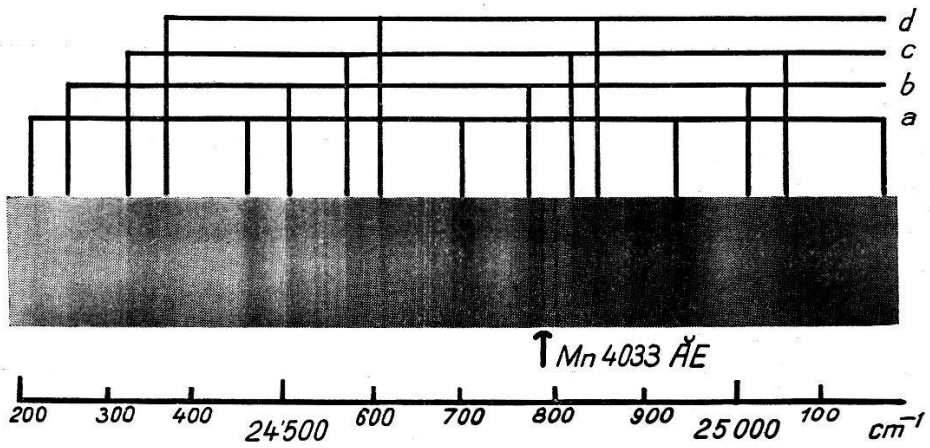

Fig. 8.
MnJ. Bandensystem β.

sehr zahlreichen Banden bestehende Spektrum mit keinem bekannten identifiziert werden kann, ist Manganjodid als Träger anzunehmen; da es nur nach Überhitzung des MnJ_2-Dampfes auftritt, und da es nach Lage und Aussehen den bekannten Mn-Halogenid-Spektren analog ist, kann nur das zweiatomige MnJ in Frage kommen. Der mehratomige Dampf bewirkt auf der kurzwelligen Seite des Bandensystems intensive kontinuierliche Absorption, welche bei Steigerung des Dampfdrucks auch das Bandensystem überdeckt.

Tabelle 6 enthält einige Zahlenangaben über die Bandenzüge. Wie darin vermerkt, und wie auch in Fig. 8 erkennbar ist, sind alle diese Banden mehrfach in fast völlig unregelmässiger Art. Alle Banden sind violettabschattiert, einige nahezu linienhaft. Auch in den Bandenausläufern ist keinerlei Rotationsstruktur aufgelöst. Die kurzwelligsten Kanten der mit *a* bezeichneten Komplexe sind die intensivsten Absorptionsstellen. Auf Grund der aus ihnen gebildeten Differenzen (vgl. Tabelle 6) ist man geneigt, sie als Bandenzug des Grundtermes aufzufassen, wodurch man für das MnJ-

Molekül die Grundfrequenz $\omega'' = 240$ cm^{-1} erhält, was ausgezeichnet der Grösse entspricht, die man nach bekannten Abschätzungsverfahren berechnen kann. Ähnliche Differenzen bilden auch die anderen mit *b*—*d* bezeichneten Bandenzüge.

Tabelle 6.

Kanten von MnJ.

	cm^{-1}		Differenzen				Bemerkungen
a	23998,9		231,8				
b, *c*		*K*					
d	24146					233	
a	24230,7		231,6				
b	268	u. 272		237			und 280 und 285
c	334	> *K*			236		$A = 4 \times 11$ cm^{-1}
d	379	> *K*				231	
a	24462,3	> *K*	235,2				$A = 3 \times 4$ cm^{-1}
b	504	u. 509		248			
c	570	> *K*			251		$A = 10$ cm^{-1}
d	610					239	linienhaft
a	24697,5	*K*	238,1				$A = 5 \times 10$ cm^{-1}
b	752	u. 772		246			
c	821				242		
	(886	u. 893)					
d	849						linienhaft
a	24935,6	> *K*	238				$A = 9$ und 3 cm^{-1}
b	25018	(u. 024)		243			
c	063	*K*					
a	25174	> *K*					
b	261	> *K*					
	653		227				
	880	> *K*	239				$A = 13$ und 11 cm^{-1}
	26119	> *K*					

K = Bandenkomplex.
> *K* = kurzwelligste Kante des Komplexes.
A = Abstand der Komponenten des Komplexes.

IV. Diskussion der Resultate.

§ 9. Wie die folgende Diskussion zeigt, kann die von Müller[4]) vorgeschlagene Deutung der Systeme β als $^7\Pi - {}^7\Pi$-Übergänge mit dem neuen Beobachtungsmaterial nicht in Einklang gebracht werden. Eine zwanglose Erklärung der beobachteten Gesetzmässigkei-

ten ergibt sich jedoch aus der Struktur eines $^7\Pi - {}^7\Sigma$-Übergangs. Es soll deshalb zunächst untersucht werden, was unter dieser Annahme zu erwarten ist.

Im Σ-Grundzustand ist die Komponente des Elektronendrehimpulses in Richtung der Molekülachse $\Lambda = 0$ und die Spinsumme $S = 3$. Der Spin kann nur an die Rotation K des Moleküls gekoppelt sein (HUND'scher Fall b), was bedeutet, dass K und S sich vektoriell zum Gesamtdrehimpuls J zusammensetzen.

$$J = (K + S),\ (K + S - 1),\ \ldots.\ |K - S|$$

Die Multiplizität macht sich in einer kleinen, mit K zunehmenden Aufspaltung der Rotationsniveaus bemerkbar.

Während ein Σ-Term immer streng dem Fall b gehorcht, kann der Π-Term auch dem Falle a (Kopplung des Spins an die Molekülachse) angehören. Sehr oft ist für kleine Rotationsquantenzahlen Fall a, für grosse Fall b besser erfüllt. Im Falle a setzt sich Λ mit Σ, der Komponente des Spins in Richtung der Molekülachse, zur Resultierenden Ω zusammen. Der $^7\Pi$-Term wird in sieben Komponenten, $^7\Pi_{-2}\ldots\Pi_4$, zerlegt, die durch den als Index geschriebenen Wert von Ω unterschieden werden. Die Aufspaltung im Falle a ist äquidistant und durch die Formel

$$T = T_0 + A\Lambda\Sigma$$

wiedergegeben. T_0 bedeutet dabei den Termschwerpunkt und A die Kopplungskonstante, die für normale Terme positiv, für verkehrte Terme negativ ist.

Im folgenden wird die im Falle b übliche Bezeichnungsweise benützt, die beim $^7\Pi$-Term nur für grosse K einen strengen Sinn besitzt, sich jedoch auf kleine K-Werte ausdehnen lässt.

Für Übergänge $^7\Pi(b) - {}^7\Sigma$ gelten die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta K = 0, \pm 1$. Für $^7\Pi(a) - {}^7\Sigma$ bleibt nur noch die erstere erhalten. In Fällen der Spinumkopplung ($a \rightarrow b$) kann $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$, auch ± 3 und ± 4 beobachtet werden. Die Intensität der Satellitenzweige ($\Delta K \neq \Delta J$) nimmt mit wachsendem ΔK stark ab.

Für die „Form" der Zweige sind die Werte von ΔK massgebend, die als linke obere Indizes den Symbolen der Zweige (P, Q, R) beigefügt werden. Es haben die Buchstaben

	T,	S,	R,	Q,	P,	O,	N
die Bedeutung[9]): ΔK	$+3$	$+2$	$+1$	0	-1	-2	-3.

Wird die Wechselwirkung zwischen Spin und Rotation als klein

angesehen, so lautet die allgemeine Formel für die Rotationslinien der Zweige unter Weglassung der in K biquadratischen Glieder:

$$\nu = \nu_0 + F'(K') - F''(K'') = \nu_0 + B'K'(K'+1) - B''K''(K''+1)$$

ν_0 bedeutet die Frequenz der Nullinie einer Bande.

Hieraus folgt für die einzelnen Zweige:

Zweig	ΔK	
T	$+3$	$\nu = \nu_0 + F'(K+3) - F''(K)$
		$= \nu_0 + 12\,B' + (7\,B' - B'')\,K + (B' - B'')K^2$
S	$+2$	$\nu = \nu_0 + F'(K+2) - F''(K)$
		$= \nu_0 + (1)\,6\,B' + (5\,B' - B'')\,K + (B' - B'')K^2$
R	$+1$	$\nu = \nu_0 + F'(K+1) - F''(K)$
		$= \nu_0 + 2\,B' + (3\,B' - B'')\,K + (B' - B'')K^2$
Q	0	$\nu = \nu_0 + F'(K) - F''(K)$
		$= \nu_0 + (B' - B'')K + (B' - B'')K^2$
P	-1	$\nu = \nu_0 + F'(K-1) - F''(K)$
		$= \nu_0 - (B' + B'')K + (B' - B'')K^2$
O	-2	$\nu = \nu_0 + F'(K-2) - F''(K)$
		$= \nu_0 + 2\,B' - (3\,B' + B'')\,K + (B' - B'')\,K^2$
N	-3	$\nu = \nu_0 + F'(K-3) - F''(K)$
		$= \nu_0 + 6\,B' - (5\,B' + B'')\,K + (B' - B'')K^2$

Wenn $B' > B''$ ist (Violettabschattierung), können in der benutzten Näherung nur die Zweige mit $\Delta K \leqslant 0$ Kanten bilden. Aus obigen Formeln erhält man K_h, die Quantenzahl, bei welcher die Kantenbildung erfolgt und ebenso $\nu_h - \nu_0$, die Differenz zwischen Nullinie und Kante.

ΔK	0	-1	-2	-3
„Form“	Q	P	O	N
K_h	0	$\frac{B' + B''}{2\,(B' - B'')}$	$\frac{3\,B' + B''}{2\,(B' - B'')}$	$\frac{5\,B' + B''}{2\,(B' - B'')}$
$\nu_h - \nu_0$	0	$\frac{-(B' + B'')^2}{4\,(B' - B'')}$	$2\,B' - \frac{(3\,B' + B'')^2}{4\,(B' - B'')}$	$6\,B' - \frac{(5\,B + B'')^2}{4\,(B' - B'')}$

Die Formeln lassen erkennen, dass die Grössen K_h und $|\nu_h - \nu_0|$ mit wachsendem ΔK abnehmen, d. h. z. B. für N-Zweige grösser sind als für O, P, Q-Zweige. Bei Spinentkopplung ($a \rightarrow b$) hängen sie ferner noch von der Spineinstellung (Wert von Σ) ab. Ist diese Entkopplung klein, so kann, wie MULLIKEN[10]) gezeigt hat, B' durch B'_{eff} ersetzt werden, wobei gilt

$$B'_{\text{eff}} = B'\left(1 + \frac{2\,\Sigma\,B'}{\Delta A} + \ldots\right)$$

In Fig. 9 sind schematisch die Zweige eingezeichnet, die unter den gemachten Voraussetzungen ($B' > B''$) Kanten bilden. Zweige mit $\Delta K < -3$ sind weggelassen, da ihre Kanten erst bei grossen K lägen. Hohe Rotationsniveaus sind schwach besetzt, und zudem verursacht die mit K wachsende Spinumkopplung ($a \rightarrow b$) eine Schwächung der Satellitenzweige, deren Kanten somit leicht der Beobachtung entgehen können.

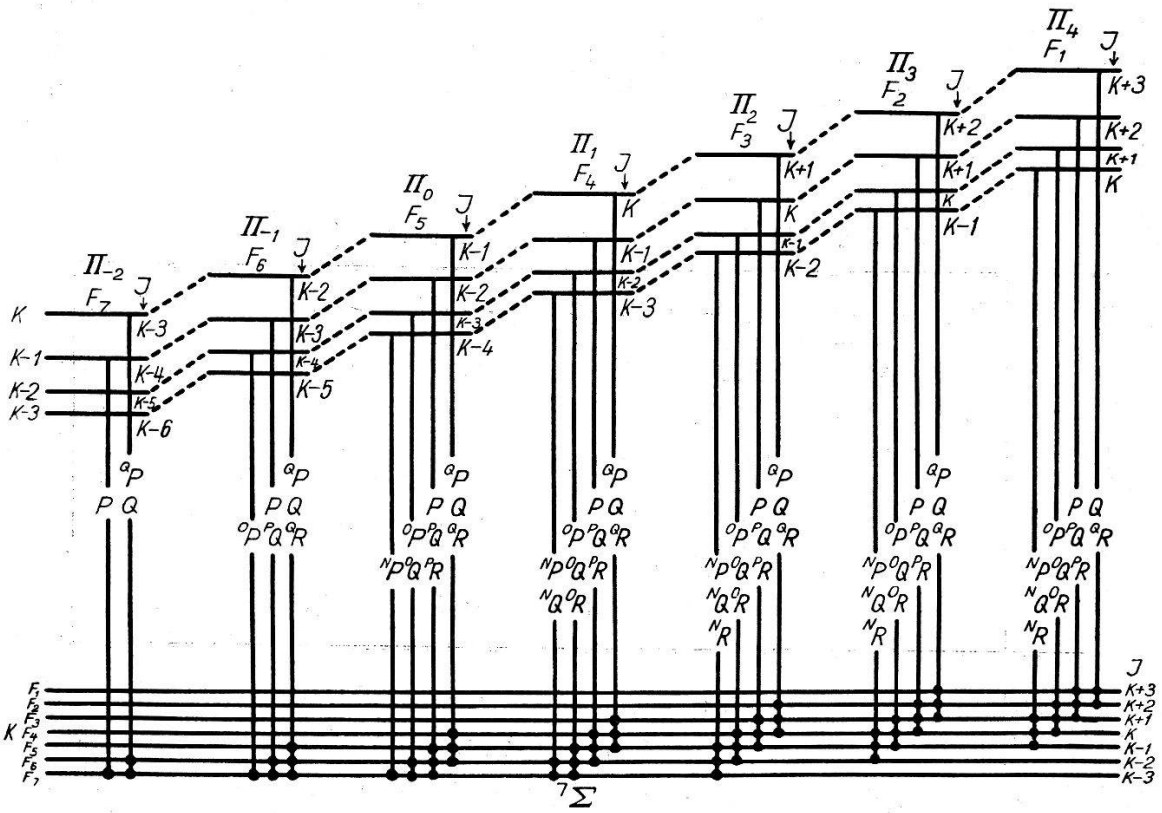

Fig. 9.

Schema eines $^7\Pi_{(a)} - {}^7\Sigma$ Übergangs für Kanten bildende Zweige im Falle $B' > B''$

---------- verbindet Terme mit gleichem K-Wert.

Die Komponenten der Septett-Terme sind mit F_1 bis F_7 bezeichnet und zwar so, dass zu der am tiefsten liegenden Komponente F_7 der Wert $J = K - 3$, zu der Komponente grösster Energie F_1 der Wert $J = K + 3$ gehört. Diese Zuordnung hat zur Folge, dass, wie aus Fig. 9 zu entnehmen ist, für die beiden langwelligsten Banden des Multipletts keine N-Zweige und ausserdem für die langwelligste kein O-Zweig auftritt. Die energetische Reihenfolge der Multiplettkomponenten des Σ-Termes kann bei unaufgelöster Rotationsstruktur aus den Aufnahmen nicht entnommen werden. Es fallen die 3 Zweige, deren Symbole in Fig. 9 untereinander geschrieben sind, sehr nahe zusammen und geben nur zu einer einzigen beobachtbaren Kante Anlass.

§ 10. Im Multiplett der *MnBr*-(0,0)-Banden (Fig. 7) tritt die in § 9 beschriebene Struktur des $^7\Pi - {}^7\Sigma$-Übergangs am deutlichsten in Erscheinung. Sämtliche 24 beobachteten 0,0-Kanten können den nach Fig. 9 zu erwartenden kantenbildenden Zweigen zugeordnet werden, wie dies im oberen Teil der Fig. 7 eingezeichnet ist. Für die (1,1)-Banden ist die entsprechende Zuordnung im unteren Teil der Figur vorgenommen. Die letzte Kolonne der Tabelle 4 enthält die Symbole der Bandenzweige, wovon wegen der nicht beobachteten Aufspaltung des Σ-Termes bis 3 zusammenfallen. Die Indizes entsprechen der Numerierung der Termkomponenten F im angeregten und im Grundzustand.

Tabelle 7.

MnBr. Differenzenschema der (0,0)-*Kanten* (cm^{-1}).

ΔK	$^7\Pi_{-2}$ ⟷	$^7\Pi_{-1}$ ⟷	$^7\Pi_0$ ⟷	$^7\Pi_1$ ⟷	$^7\Pi_2$ ⟷	$^7\Pi_3$ ⟷	$^7\Pi_4$
Q	**54,7**	**56,1**	**58,5**	**60,5**	**62,7**	**64,5**	
↕	*7,6*	*6,8*	*5,2*	*4,5*	*4,2*	*4,9*	*5,0*
P	**55,5**	**57,7**	**59,2**	**60,8**	**62,0**	**64,4**	
↕	*11,2*	*10,8*	*9,8*	*9,2*	*8,4*	*7,9*	
O	**58,1**	**60,2**	**61,4**	**62,8**	**64,9**		
↕	*13,6*	*13,0*	*12,7*	*11,8*			
N	**60,8**	**61,7**	**63,7**				

Die Abstände zwischen den Kanten der Zweige gleicher „Form" sind fettgedruckt in den Horizontalreihen der Tabelle 7 zusammengestellt. Die aus den Q-Kanten gebildeten Zahlen sind die Multiplettaufspaltungen des $^7\Pi$-Terms, für den die Kopplungskonstante $A = 60$ cm^{-1} wird. Die Abweichung von der Äquidistanz ist gering und im Sinne einer Zunahme der Aufspaltung mit wachsender Energie, weshalb die im Falle normaler Π-Terme übliche Bezeichnung gewählt ist. Tabelle 7 enthält ferner kursiv gedruckt in den Vertikalreihen die Abstände zwischen den Kanten *einer* Multiplettkomponente und zeigt das Zusammenrücken der zu einer Komponente gehörenden Kanten mit zunehmendem Ω, bzw. Σ. Dies entspricht der in § 9 erwähnten theoretischen Erwartung, laut welcher im Falle der Spinentkopplung infolge des Anwachsens von B'_{eff} mit Σ die Differenz $B' - B''$ grösser und als Folge davon $|\nu_h - \nu_0|$ kleiner wird.

In gleicher Weise werden die beobachteten Kanten der Gruppe $\Delta v = 0$ des *MnCl* den nach Fig. 9 zu erwartenden kantenbildenden Zweigen zugeordnet, was aus Fig. 6 und Tabelle 3 (letzte Kolonne) hervorgeht. Die Abstände $|\nu_h - \nu_0|$ sind beim MnCl, wie dies für

das leichtere Molekül zu erwarten ist, grösser als beim MnBr und die Aufspaltung des Π-Termes ist kleiner, was zur gegenseitigen Überdeckung der Bandenfolgen führt. Die fettgedruckten Zahlen in den Horizontalreihen der Tabelle 8 geben die Abstände zwischen den (0,0)-Kanten der Zweige gleicher „Form" wieder. Der Wert der Kopplungskonstante $A = 44$ cm^{-1} folgt aus den Differenzen zwischen den Frequenzen der Q-Kanten, die auch hier eine leichte Zunahme in Richtung wachsender Werte von Ω resp. Σ zeigen. Hingegen wird eine Abnahme der Abstände zwischen den P-, den O- und den N-Zweigen festgestellt, die von der Spinumkopplung herrührt, welche sich in einem mit Ω abnehmendem Wert von $|\nu_h - \nu_0|$ äussert. Noch deutlicher geht diese Umkopplung aus den Vertikalreihen der in Tabelle 8 kursiv gedruckten Zahlen hervor, welche das Zusammenrücken der zur gleichen Multiplettkomponente gehörenden Kanten mit zunehmendem Ω erkennen lassen.

Tabelle 8.

MnCl. Differenzenschema der (0,0)-*Kanten* (*cm*$^{-1}$).

ΔK	$^7\Pi_{-2}$ ⟷		$^7\Pi_{-1}$ ⟷		$^7\Pi_0$ ⟷		$^7\Pi_1$ ⟷		$^7\Pi_2$ ⟷		$^7\Pi_3$ ⟷		$^7\Pi_4$
Q		**42,7**		**43,7**		**43,0**		**44,2**		**44,6**		**44,8**	
↕	*16,7*		*12,8*		*10,9*		*8,8*		*8,1*		*7,5*		*6,8*
P		**46,6**		**45,6**		**45,1**		**44,9**		**45,2**		**45,5**	
↕			*20,6*		*18,0*		*15,5*		*13,3*		*11,8*		*10,7*
O				**48,2**		**47,6**		**47,1**		**46,7**		**46,6**	
↕							*21,2*		*18,9*		*17,6*		
N								**49,4**		**48,0**			

2 von den 33 ausgemessenen Kanten der Gruppe $\Delta v = 0$ können nicht in unser System eingeordnet werden, während die Multiplettanalyse MÜLLERS 8 beobachtete (0,0)-Kanten nicht erfasst und sich auf Kanten stützt, die auf den Emissionsaufnahmen durch Linien vorgetäuscht waren.

Die beim MnCl und MnBr beobachtete Regelmässigkeit in der Kantenbildung innerhalb einer Gruppe beruht wesentlich auf dem Umstand, dass sich für die Werte K_h die Umkopplung, selbst in den N-Zweigen, noch nicht stark auswirkt. Im Spektrum des *MnF* ist dies keineswegs mehr der Fall, da es sich um ein relativ leichtes Molekül handelt und zudem die Kanten, wie in § 5 gezeigt wurde, erst bei hohen K gebildet werden. Dadurch wird erklärt, dass im MnF-Multiplett weniger Kanten beobachtet sind als beim MnCl und MnBr. Wie aus der Tabelle 9 entnommen werden kann, tritt in jeder Gruppe eine Reihe intensiver Kanten auf, die in Analogie

zu den schwereren Molekülen MnCl und MnBr als Reihe der P-Kanten aufgefasst werden kann und deren Abstände in Richtung kurzer Wellen zunehmen. In Fig. 5, welche die Gruppe $\Delta v = 0$ darstellt, sind diese P-Kanten markiert. Hieraus sieht man, dass die Kopplungskonstante A im $^7\Pi$-Term von MnF die Grössenordnung 25 cm^{-1} haben muss.

Tabelle 9.

Frequenzen der P-Kanten des MnF (cm^{-1}).

v', v''	1,3	0,1	0,0	1,0	2,0
P_7	27274,8	27813,4	28427,7	29092,8	29749,2
	20,9	19,6	19,1	19,4	17,5
P_6	27295,7	(27833,0)	28446,8	29112,2	29766,7
	21,6	22,2	21,5	22,1	19,5
P_5	27317,3	27855,2	28468,3	29134,3	29786,2
	21,6	25,6	24,7	24,6	21,6
P_4	27338,9	27880,8	28493,0	29158,9	29807,8
	20,6	28,2	22,9		
P_3	27359,5	27909,0	28515,9		
	20,7	30,2	27,4		
P_2	27380,2	(27939,0)	28543,3		
	21,4		30,7		
P_1	27401,6		28573,0		

Eingeklammerte Werte beziehen sich auf unsicher beobachtete Kanten (in Tabelle 1 nicht enthalten).

Während im Spektrum des Fluorids die spektrale Breite des Multipletts ($6\,A \sim 150$ cm^{-1}) noch klein ist gegen die Grobstruktur der Schwingung ($\omega \sim 600$ cm^{-1}), wird schon für das Bromid $6\,A \sim 360$ cm^{-1} merklich grösser als die Schwingungsfrequenz von 300 cm^{-1}. Für das *Jodid* ist ein weiteres Anwachsen der „Feinstruktur" zu erwarten, so dass sogar die Abstände der Multiplettkomponenten die Grössenordnung der Vibrationsfrequenz erreichen können. Damit wird aber der Grad der Komplexheit erheblich verstärkt, insbesondere, wenn auch noch mit einer Aufspaltung der Kanten infolge des komplexen $^7\Sigma$-Terms gerechnet werden muss. Tatsächlich hat es sich trotz grosser Bemühungen als hoffnungslos erwiesen, aus den Kanten des in § 8 dieser Arbeit beschriebenen MnJ-Spektrums eine Gesetzmässigkeit der Multiplettstruktur herauszufinden. Ohne vollständige Rotationsanalyse lassen sich keine exakten Angaben über die Kanten der Bandenzweige machen, so dass auch keine theoretischen Beziehungen zur Multiplettanalyse

allein aus Kantenmessungen zur Verfügung stehen, wenn wie im Falle des MnJ jegliche direkt erkennbare Gesetzmässigkeit fehlt.

§ 11. In Tabelle 10 sind die Konstanten der Komplexterme der MnX-Moleküle mit Ergebnissen der NEVIN'schen[5]) Analyse der

Tabelle 10.

Zusammenstellung der Resultate (cm^{-1}).

		MnH	MnF	MnCl	MnBr	M MnJ
$(^7\Sigma)$	ν_0		41240	40776		
	ω'		637	320		
$^7\Pi$	ν_0	17610	28390,9	26880,1	26139,3	25000
	ω'	1720	665	410,9	306,7	
	$x\omega'$		6	1,5	0,7	
	A	(3)	25	44	60	(200)
$^7\Sigma$	ω''	1580	612	384,9	289,7	240
	$x\omega''$		3	1,4	0,9	1,5

MnH-Banden zusammengestellt. Fig. 10 gibt ein Termschema unter Einschluss der tiefsten Terme des Manganatoms. Es wird dabei angenommen, dass die beobachteten Absorptionssysteme α der MnF-

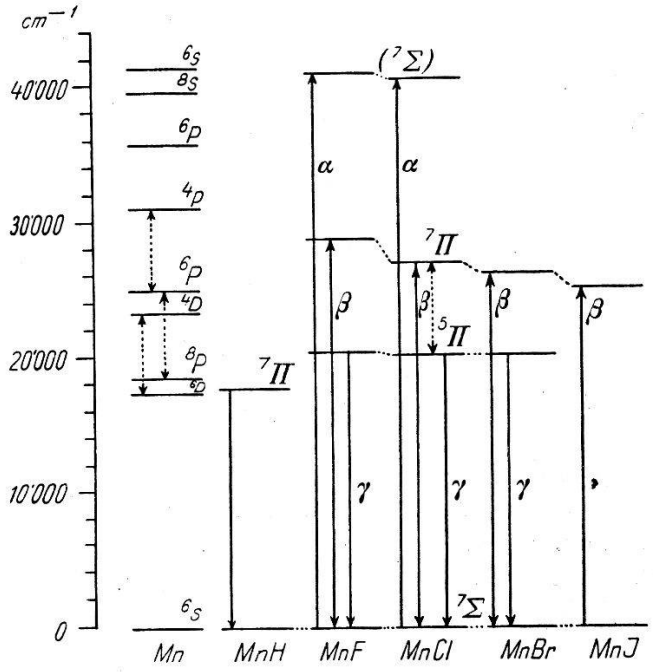

Fig. 10.

Termschema der MnH- und MnX-Moleküle.

und MnCl-Moleküle, welche keine Multiplizität zeigen, vom $^7\Sigma$-Grundzustand zu einem angeregten $^7\Sigma$-Term führen, und dass die

in den Emissionsspektren von MnF, MnCl und MnBr auftretenden Systeme γ, welche in Lage und Struktur erstaunlich übereinstimmen und offensichtlich die Grundfrequenzen dieser Moleküle enthalten, von Quintett-Termen ausgehen und als Interkombinationssysteme wesentlich geringere Absorptionsstärken aufweisen. Der Abstand im Betrage von etwa 6000 cm^{-1} zwischen dem $^7\Pi$-Term und $^5\Pi$-Term der Moleküle — in Fig. 10 mit gestrichelten Pfeilen eingezeichnet — findet sich mehrfach im Termschema des Mn-Atoms wieder als Abstände der Terme benachbarter Multiplizität. Auch die Grössenordnung der Kopplungskonstanten A der $^7\Pi$-Terme der Moleküle stimmt überein mit der entsprechenden Grösse desjenigen ^6P-Termes des Atoms, welcher nahezu dieselbe Anregungsenergie besitzt.

Die besondere Stabilität der mit 5 Elektronen halb abgeschlossenen $3d^5$ (^6S) Schale des Mangans, auf die LAPORTE[11]) hingewiesen hat, ist zweifellos die Ursache dafür, dass auch in den Verbindungen dieses Atoms Elektronenkonfiguration und Termwerte so weitgehend erhalten bleiben, wie es in Fig. 10 zum Ausdruck kommt. In diesem Sinne nehmen deshalb vielleicht die MnX-Moleküle, für die allein bisher Genaueres über komplexe Molekülspektren bekannt ist, eine Sonderstellung ein.

Herrn Prof. Dr. E. MIESCHER, unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, danke ich für seine stets fördernde Hilfe. Herrn Prof. Dr. M. FIERZ bin ich für wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.

Dem Aluminium Fonds Neuhausen ist für finanzielle Hilfe bei der Beschaffung der spektroskopischen Apparate zu danken.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

Literaturverzeichnis.

1) J. M. EDER und E. VALENTA, Atlas typischer Spektren, Tafeln VII, 1; VIII, 7 (1911).
2) P. MESNAGE, Ann. d. physique **12**, 5 (1939).
3) G. D. ROCHESTER und E. OLSSON, Z. S. f. Physik **114** 495 (1939).
4) W. MÜLLER, Helv. Phys. Acta **16** 1 (1943).
5) T. E. NEVIN, Proc. Roy. Irish Acad. A. **48**, 1 (1942); **50**, 123 (1945).
6) Vorläufige Mitteilung s. J. BACHER und E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **20**, 245 (1947).
7) R. W. B. PEARSE und A. G. GAYDON, Proc. Phys. Soc. London **50**, 201 (1938).
8) K. WIELAND und A. HERCZOG, Helv. Chim. Acta **29**, 1702 (1946).
9) W. JEVONS, Rep. on Band Spectra, p. 129.
10) R. S. MULLIKEN, Rev. of Mod. Phys. **3**, 110 (1931).
11) O. LAPORTE, Hdb. d. Astrophysik, Bd. III, 2. Hälfte, 3. Teil, p. 692 und 712.