Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 29 (1956)
Heft: II

Artikel: Rotationsanalyse der NO+-Banden
Autor: Miescher, E.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112700

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: 04.07.2025

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

Rotationsanalyse der NO^+-Banden*)

von **E. Miescher** (Basel).

(27. II. 56.)

Abstract: High dispersion spectra of NO^+-bands (1350—1650 Å) have been obtained from a hollow cathode discharge as light source. Rotational analyses are given for seven bands of the $A\,^1\Pi$—$X\,^1\Sigma^+$-system and the following constants for NO^+ are determined:

$$X\,^1\Sigma^+:\ B_e = 2{,}002\ \mathrm{cm}^{-1},\ r_e = 1{,}0619\ \text{Å}$$
$$A\,^1\Pi\ :\ B_e = 1{,}587\ \mathrm{cm}^{-1},\ r_e = 1{,}1926\ \text{Å}$$

From rotational perturbations observed in the $^1\Pi$-state a value $B = 1{,}251\ \mathrm{cm}^{-1}$ for the perturbing $^3\Sigma^-$-state is derived.

I. Einleitung.

§ 1. Von Baer und Miescher[1]) ist die Schwingungsanalyse eines Bandensystems des Moleküls NO^+ gegeben worden, das auf Grund der Analogie mit den Lyman-Birge-Hopfield-Banden von N_2 und den 4. positiven Banden von CO als $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$-System gedeutet wurde. Auch Tanaka[2]) hat dieselben Banden beobachtet und hat das System nach kürzeren Wellen erweitert. Um die Feinstruktur dieser im Schumanngebiet liegenden Banden zu untersuchen, wird ein leistungsfähiger Vakuumspektrograph benötigt mit einem Auflösungsvermögen von mindestens 100000. Eine solche Apparatur ist kürzlich von Herzberg[3]) im Laboratorium des National Research Council of Canada aufgestellt worden. Sie enthält ein 3 Meter Bausch- und Lomb-Gitter (30000 lines/inch, blaze für 6000 Å in 1. Ordnung) und eine wirkungsvolle Vorzerlegungseinrichtung, so dass sie mit grosser Lichtstärke Schumann-Spektren in 4. Ordnung mit einer Dispersion von 0,62 Å/mm aufzunehmen gestattet. Dieser Vakuumspektrograph stand dem Verfasser während eines Gastaufenthaltes in Ottawa zur Neuaufnahme der NO^+-Banden zur Verfügung[4]).

*) Communication from the Division of Pure Physics of the National Research Council of Canada.

II. Experimentelles.

§ 2. Zur Anregung der NO^+-Banden diente eine Hohlkathodenentladung, ähnlich der von Douglas und Routly[5]) benützten, in rasch strömendem Helium, dem wenig NO beigemischt wurde. Das Helium gelangte direkt aus der Stahlflasche durch ein Nadelventil in die Hohlkathode und wurde durch eine rasch wirkende Pumpe wieder entfernt. Im eigentlichen Entladungsraum (Fig. 1) war der Druck 3 mm Hg. Die Stromstärke betrug 200 mA. Das Beimischen von NO-Gas ergab eine scharfe Erniedrigung der Brennspannung. Es erwies sich für die Entwicklung der NO^+-Banden als am günstigsten, die zuströmende NO-Menge derart zu wählen, dass dieser Spannungsabfall noch nicht den vollen Wert erreichte; die Entladung färbte sich dabei kaum merklich rot. Stickstoffbanden blieben unter diesen Umständen im Schumanngebiet aus, dagegen traten stark auf die β'-, γ- und ε-Banden von NO, die jedoch nur den langwelligen Teil des NO^+-Systems überlagern.

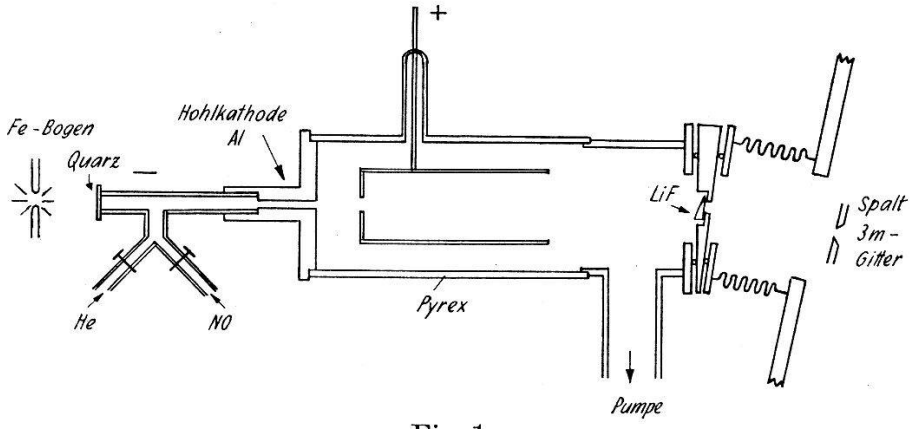

Fig. 1.
Gasentladungsrohr und Vorzerlegung.

Der Hohlkathode aus Aluminium wurde ein rechteckiger Querschnitt (2 × 5 mm) gegeben, dessen Längsseite vertikal, parallel dem Spektrographenspalt stand. Auf diese Weise bewirkte die Lithiumfluoridprismenlinse eine wirksame Vorzerlegung zur fast gänzlichen Unterdrückung des langwelligen Lichtes der niedrigeren Ordnungen. Eine schlitzförmige Blende auf der Anode schirmte unerwünschtes Licht aus dem Entladungsraum ab. Die ganze Lichtquelle konnte um eine durch das Lithiumfluoridprisma gehende Achse geschwenkt werden, so dass mit einigen Probeaufnahmen der gewünschte Bereich der Vorzerlegung leicht einzustellen war. Auf Ilford Q 2 Platten erhielt man bei 0,01 mm Spaltweite in zirka einer Stunde gut exponierte Spektren.

Auf jede Aufnahme wurde zum Zwecke der Vermessung ein Eisenbogen-Spektrum in der zweiten Ordnung des Gitters photographiert. Hiezu gelangte nach einer passenden Schwenkung des Entladungsrohres das Licht eines Eisenbogens durch ein Quarzfenster und durch die Hohlkathode hindurch auf den Spalt, zugleich deckte ein Schieber vor der photographischen Platte die Kassettenblende zu $^2/_3$ ab.

III. Resultate.

§ 3. Vermessung und Rotationsanalyse umfassen die folgenden sieben Banden: 1383,0 (1,1); 1413,5 (0,1); 1428,7 (0,1); 1461,2 (0,2); 1511,5 (0,3); 1564,5 (0,4); 1620,8 (0,5) Å (v', v''). Kürzerwellige Banden erschienen nicht mit genügender Intensität, weitere Banden auf der langwelligen Seite sind in störender Weise überlagert. Alle Banden des NO^+-Systems sind nach langen Wellen abschattiert.

Die Vermessung erfolgte wenn möglich auf mehreren Aufnahmen unterschiedlicher Schwärzung. Die nach Edléns Tabellen auf Vakuum reduzierten MIT-Wellenlängenwerte der Fe-Linien zweiter Ordnung lieferten nach Division durch 2 die Referenzwerte im Spektrum vierter Ordnung. Die kleinen Abweichungen von der Linearität der Dispersion wurden graphisch interpoliert.

Tabelle 1 enthält die Wellenzahlen der gemessenen Rotationslinien und Fig. 2 zwei Banden in starker Vergrösserung. Man erkennt leicht drei Zweige, einen starken Q-Zweig und die P- und R-Zweige, wovon der letztere eine Kante bildet. Die J-Numerierung ergibt sich unschwer in eindeutiger Weise. In der Tabelle 2 sind die B_v-Werte zusammengestellt, wie sie aus der graphischen Mittelung der Kombinationsdifferenzen folgen. Die ersten ($\Delta_1 F$) und die zweiten ($\Delta_2 F$)-Kombinationsdifferenzen liefern übereinstimmende Werte, woraus folgt, dass keine messbare Λ-Aufspaltung vorliegt.

Die Rotationsanalyse zeigt, dass das NO^+-System, wie schon auf Grund der Aufnahmen kleiner Dispersion vermutet wurde, einen $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$-Übergang bildet. Intensität und Anzahl der Linien in den Bandenzweigen stehen mit dieser Deutung in Übereinstimmung, das charakteristische Fehlen der $Q(0)$-, $P(0)$- und $P(1)$-Linien kann allerdings mangels hinreichender Auflösung nicht festgestellt werden. Die Termkonstanten (Tab. 2), wie sie aus der Analyse resultieren, ergeben Werte, wie man sie für den Grundzustand und den ersten angeregten Singulettzustand des NO^+-Moleküls erwartet. Der Kernabstand im Grundzustand ist zufolge des Wegfallens des bindungslockernden π-Elektrons wesentlich kleiner (8%) als im neutralen NO-Molekül, er stimmt praktisch überein mit dem Abstand im

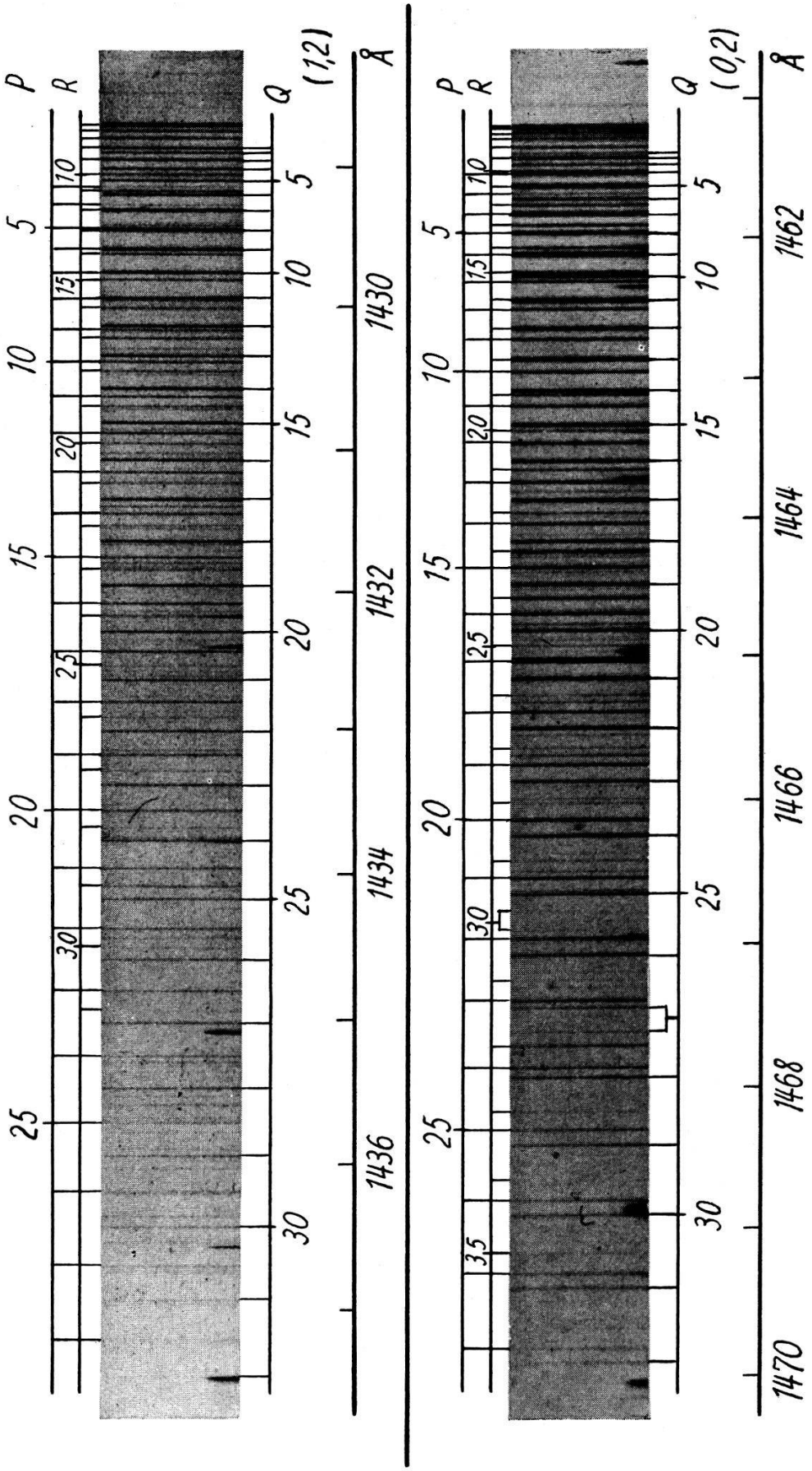

Fig. 2. NO^+-Banden.

Tabelle 1.

Wellenzahlen der Rotationslinien der NO^+-Banden.

J	1,1-Bande 1383,0 Å			0,1-Bande 1413,5 Å		
	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$
0						70 742,36
1		72 299,16			70 738,85	744,73
2		297,70		70 730,44	736,93	746,37
3		295,14	72 307,04	724,86	734,87	747,05
4		291,62	307,04	718,55	731,25	747,05
5		287,73	305,82	711,07	727,39	746,37
6	72 263,86	282,42	304,16	703,68	722,74	744,73
7	254,03	276,64	301,38	694,85	717,23	742,36
8	244,83	269,98	297,70	685,42	711,07	738,85
9	234,63	262,34	293,27	674,91	703,68	734,87
10	223,69	254,03	287,73	664,25	695,82	730,44
11	210,63	244,83	282,42	652,63	687,16	724,86
12	197,60	234,63	275,09	640,00	677,56	718,55
13	183,60	223,69	267,38	626,62	667,43	711,07
14	168,69	212,09	259,01	612,43	656,30	703,68
15	153,08	199,39	248,95	597,45	644,42	694,85
16	136,47	186,10	238,71	581,71	631,84	685,42
17	119,19	171,79	227,48	564,87	618,43	674,91
18	101,09	156,76	215,66	547,54	604,15	664,25
19	082,03	140,78		529,45	589,07	651,83
20	062,20	123,98		510,39	573,24	638,87
21	041,41	106,37		490,60	556,38	625,49
22	72 020,03	087,78		470,00	539,05	610,51
23	71 997,66	068,48		448,44	520,78	597,45
24	974,39	048,53		425,74	501,81	580,54
25	950,53	027,50		404,28	481,72	563,65
26		72 005,46		380,40	460,79	546,04
27		71 982,91		355,82	{ 442,47 434,57	527,81
28		959,53		330,36	418,49	508,84
29		935,33		304,30	395,24	—
30				277,43	371,42	{ 472,27 464,65
31					346,53	
32					321,16	
33					295,19	
34					268,42	
35					241,26	
36					212,47	

Tabelle 1 (Fortsetzung 1).

J	1,2-Bande 1428,7 Å			0,2-Bande 1461,2 Å		
	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$
0			69 991,19			68 430,98
1		69 987,76	993,71		68 427,06	433,42
2	69 978,74	986,31	995,43	68 419,38	425,59	435,24
3	974,54	983,80	996,09	413,85	423,33	435,96
4	968,12	980,68	996,09	407,63	420,40	435,96
5	961,00	976,67	995,43	400,79	416,51	435,24
6	952,85	971,83	993,71	393,21	411,99	434,06
7	944,62	966,36	991,19	384,64	406,72	431,98
8	935,96	959,58	987,76	375,53	400,79	429,06
9	924,73	952,85	983,80	365,58	393,92	425,59
10	913,71	944,62	978,74	354,93	386,34	420,94
11	901,73	935,96	972,96	343,50	378,12	415,94
12	889,02	926,27	966,36	331,32	369,04	409,94
13	875,48	915,75	959,58	318,41	359,21	403,26
14	861,26	904,58	951,10	304,65	348,70	395,84
15	846,10	892,57	942,18	290,30	337,37	387,63
16	830,16	879,75	932,48	275,04	325,32	378,75
17	813,59	866,15	921,91	259,03	312,47	369,04
18	796,32	851,64	910,57	242,41	298,94	358,68
19	777,81	836,45	898,34	225,02	284,56	347,42
20	758,71	820,43	885,38	206,88	269,50	335,32
21	738,91	803,66	871,78	187,89	253,54	322,52
22	718,22	786,01	857,09	168,17	237,13	308,21
23	696,76	767,69	841,85	147,58	219,63	295,58
24	674,54	748,32	825,70	125,59	201,59	280,26
25	651,54	728,37	808,51	105,14	182,57	264,45
26	627,75	707,52	790,72	082,20	162,56	247,98
27	602,74	685,97	772,14	058,56	{ 145,40 137,56	230,53
28		663,49	752,87	034,38	122,43	212,44
29		640,30	732,71	68 009,39	100,28	193,51
30		616,17		67 983,47	077,54	{ 176,54 171,08
31				956,84	054,03	154,17
32				{ 931,90 925,44	029,90	132,91
33				902,36	68 004,92	111,01
34					67 979,16	088,59
35					952,70	065,13
36					925,44	040,97
37					897,54	015,95

Tabelle 1 (Fortsetzung 2).

J	0,3-Bande 1511,5 Å			0,4-Bande 1564,5 Å		
	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$
0						
1						
2		66 146,78				
3		144,85				
4		141,81	66 157,08			
5	66 122,43	138,16	157,39	63 876,87		
6	115,00	133,96	155,94	868,44		
7	106,79	128,78	154,13	861,77		
8	098,03	123,33	151,48	853,25		
9	088,37	116,82	148,18	843,98		
10	078,13	109,54	144,15	834,07	63 865,55	
11	067,13	101,72	139,45	823,52	858,06	
12	055,41	093,07	133,96	812,30	849,95	
13	042,94	083,81	127,84	800,35	841,20	
14	029,83	073,99	120,99	787,59	831,63	
15	015,93	063,05	113,43	ü	821,44	
16	66 001,39	051,57	105,04	760,24	810,73	63 863,93
17	65 986,11	039,29	096,02	745,83	799,15	855,70
18	970,02	026,54	086,21	730,52	786,92	846,65
19	953,36	66 012,92	075,71	714,54	ü	836,82
20	935,83	65 998,69	064,45	697,82	761,14	826,19
21	917,71	983,65	052,40	680,42	746,44	815,17
22	898,75	967,83	039,29	662,43	731,35	802,49
23	879,17	951,25	027,22	643,54	715,68	791,17
24	858,08	934,12	66 012,92	623,49	699,42	ü
25	838,55	916,02	65 998,02	605,00	682,30	764,23
26	816,41	896,97	982,49	583,87	664,26	749,70
27	794,00	880,77 873,03	966,15	562,41	649,15 641,43	734,42
28	771,00	858,89	949,03	540,23	628,37	718,37
29	747,15	837,88	931,16	517,41	608,48	701,63
30	722,37	816,41	909,87	493,82	587,99	686,74 681,80
31	696,79	794,00	894,30		566,79	667,10
32	673,10 667,88	771,00	874,20		544,74	648,44
33	644,88	747,15	853,57		522,72	628,90
34		722,99	832,13			608,48
35		697,82	810,36			
36		672,00	787,33			
37		645,36	763,86	ü = überlagert		

Tabelle 1 (Fortsetzung 3).

J	0,5-Bande 1620,8 Å			J	0,5-Bande 1620,8 Å		
	$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$		$P(J)$	$Q(J)$	$R(J)$
0			61 692,27	13	61 590,20	61 631,08	61 675,06
1		61 688,56	694,71	14	578,14	622,10	669,28
2		687,16	696,40	15	565,40	612,40	662,83
3	61 676,27	685,22	697,83	16	552,02	602,07	655,76
4	670,17	682,72	698,40	17	538,10	591,43	647,93
5	663,80	679,52	698,40	18	523,49	579,92	639,40
6	656,84	675,70	697,83	19	508,20	567,77	630,68
7	649,24	671,25	696,40	20	492,30	554,98	620,75
8	640,99	666,14	694,56	21		541,40	
9	632,05	660,40	691,84	22		527,44	
10	622,50	654,01	688,56	23		512,78	
11	612,40	647,04	684,80	24		497,36	
12	601,73	639,40	680,17				

angeregten $A^2\Sigma$-Zustand von NO, für den auch die Kernfrequenz fast genau dieselbe ist. Der Abstand ist auch noch etwas kleiner (3%) als im isoelektronischen N_2-Molekül. In Tabelle 3 ist diese durch die im Ion erhöhte Kernladung bedingte Verkleinerung gegenüber isoelektronischen neutralen Molekülen für die Molekülgruppen mit 12,

Tabelle 2.

Rotations- und Vibrationskonstanten.

NO^+ $\mu_A = 7{,}4687$.

	$X\ ^1\Sigma^+$	$A\ ^1\Pi$
B_0	—	$1{,}575 \pm 0{,}001$ cm^{-1}
B_1	$1{,}972 \pm 0{,}001$ cm^{-1}	$1{,}555 \pm 0{,}001$ cm^{-1}
B_2	$1{,}952 \pm 0{,}001$ cm^{-1}	
B_3	$1{,}931 \pm 0{,}001$ cm^{-1}	
B_4	$1{,}911 \pm 0{,}002$ cm^{-1}	
B_5	$1{,}892 \pm 0{,}002$ cm^{-1}	
B_e	2,002 cm^{-1}	1,587 cm^{-1}
r_e	1,0619 Å	1,1926 Å
α	0,0202 cm^{-1}	0,024 cm^{-1}
D	$6 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1}	$8 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1}
ω_e	2377,1 cm^{-1}	1608,9 cm^{-1}
$\omega_e x_e$	16,35 cm^{-1}	23,3 cm^{-1}
T_e	0 cm^{-1}	73469,6 cm^{-1}

13, 14 und 15 Elektronen in einer Übersicht zusammengestellt. Die im $^1\Pi$-Zustand erneut auftretende Lockerung der Bindung hat dasselbe Ausmass wie im N_2- und CO-Molekül.

Tabelle 3.

Relative Verkleinerung des Kernabstandes $(r - r^+)/r$ für Gruppen isoelektronischer Moleküle und Ionen.

M^+ (r^+)	M (r)	M (r)	Anzahl Elektronen
$a\ ^1\Sigma^+$ CN^+(1,1727)	C_2 (1,2422) 5,8%	BN(—) —	12
$^2\Sigma^+$ N_2^+ (1,1162) CO^+(1,1151)	CN(1,1718) 4,9% 5,0%	BO(1,2049) 7,6% 7,7%	13
$^1\Sigma^+$ NO^+(1,0619)	N_2 (1,0976) 3,3%	CO (1,1282) 6,0%	14
$^2\Pi$ O_2^+ (1,1227)	NO(1,1508) 2,6%	CF (1,2708) 12,5%	15

r-Werte aus G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, 1950 und A. E. Douglas und P. M. Routly, Astrophys. Journ. **119**, 303, 1954 (CN^+), B. P. Stoicheff, Canad. Journ. of Phys. **32**, 630, 1954 (N_2), E. B. Andrews und R. F. Barrow, Proc. Phys. Soc. London A. **64**, 481, 1951 (CF).

In Tabelle 2 sind ferner auf Grund eines Nullinienschemas berechnete Vibrationskonstanten enthalten. Sie gründen sich ausser auf die sieben analysierten Banden auch noch auf einige Messungen auf Platten erster Ordnung, wobei mit Hilfe der B_v-Werte berechnete Kanten—Nulliniendifferenzen berücksichtigt wurden. Die neuen Werte unterscheiden sich nur wenig von den früher mitgeteilten, aus Kantenmessungen stammenden Zahlen.

§ 4. *Störungen.* Im Niveau $v' = 0$ des $^1\Pi$-Terms ist eine kleine Störung in den Rotationsfolgen beobachtbar, am deutlichsten in der (0,2)-Bande (vgl. Fig. 2). P- und R-Zweige zeigen die Störung bei $J = J_1$ und J_3, der Q-Zweig bei $J = J_2$, wobei $J_1 < J_2 < J_3$. Dieses Störungsbild ist charakteristisch für eine $^1\Pi - {}^3\Sigma^-$-Störung[6]). Aus den Kurven

$$T_{P,R}(J) = \frac{R(J-2) - R(J-1) + P(J) - P(J+1)}{4J}, \quad T_Q(J) = \frac{Q(J-1) - Q(J)}{2J}$$

ergibt sich übereinstimmend aus den (0,2)-, (0,3)- und (0,4)-Banden Kulmination der Störung bei $J_1 = 23{,}8$, $J_2 = 27{,}4$ und $J_3 = 31{,}4$, welche Werte gut der Gleichung $J_2(J_2 + 1) = J_1(J_3 + 1)$, die man

aus der Störungstheorie erhält, genügen. Das Verhältnis der B-Werte von störendem ($^3\Sigma^-$) und gestörtem ($^1\Pi$) Term berechnet sich gemäss

$$\frac{B_\Sigma}{B_\Pi} = \frac{J_3(J_3+1)-J_1(J_1+1)}{(J_3+1)(J_3+2)-(J_1-1)J_1} = \frac{J_2(J_2+1)-J_1(J_1+1)}{J_2(J_2+1)-(J_1-1)J_1}$$

zu 0,794, somit $B(^3\Sigma^-) = 1{,}251\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Ferner folgt für die Lage des störenden $^3\Sigma^-(v)$-Niveaus über dem $^1\Pi(v=0)$-Niveau

$$C = (B_\Pi - B_\Sigma)\, J_2(J_2+1) = 250\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Die Tatsache, dass im Niveau $v=1$ des $^1\Pi$-Zustandes keine Störung für $J < 30$ beobachtet wird, liefert als Schranken für $\omega(^3\Sigma^-)$

$$800 < \omega(^3\Sigma^-) < 1300\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Der die Störung verursachende $^3\Sigma^-$-Term entspricht dem $e^3\Sigma^-$-Term, der im CO-Molekül in der Höhe des $^1\Pi$-Terms bekannt ist[7]). Die Vibrationsquantenzahl kann nicht bestimmt werden. Nimmt man an, dass die Vibrationsfrequenz im selben Verhältnis geschwächt ist, wie im CO-Molekül $\omega_\Sigma/\omega_\Pi = 0{,}72$, so ergibt sich für NO^+ $\omega(^3\Sigma^-) \approx 1150\ \mathrm{cm}^{-1}$, was gut zu den angegebenen Schranken passt.

Herrn Dr. G. Herzberg sei aufs beste gedankt für die liebenswürdige Aufnahme in Ottawa und für zahlreiche Diskussionen, ebenso auch Herrn Dr. A. E. Douglas und Herrn J. Shoosmith für tatkräftige Hilfe. Herrn Dr. A. Lagerqvist danke ich für eine Diskussion der Störung und der Freiwilligen Akademischen Gesellschaft in Basel für Mittel zur Anschaffung einer Rechenmaschine.

Basel, Physikalisches Institut der Universität.

Literatur.

1) P. Baer und E. Miescher, Helv. Phys. Acta **26**, 91 (1953).
2) Y. Tanaka, Journ. Chem. Phys. **21**, 562 (1953).
3) P. Brix und G. Herzberg, Canad. Journ. of Phys. **32**, 110 (1954).
4) E. Miescher, Canad. Journ. of Phys. **33**, 355 (1955).
5) A. E. Douglas und P. M. Routly, Astrophys. Journ. **119**, 303 (1954).
6) A. Lagerqvist und U. Uhler, Arkiv f. Fys. **6**, 95 (1952).
7) G. Herzberg und T. J. Hugo, Canad. Journ. of Phys. **33**, 757 (1955).