Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 18 (1945)
Heft: I

Artikel: Beitrag zur Struktur der Ozon-Huggins-Bande
Autor: Melcher, D.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111599

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: 16.07.2025

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

Beitrag zur Struktur der Ozon-Huggins-Bande

von **D. Melcher.**

(6. I. 1945.)

Zusammenfassung. In der nachfolgenden Arbeit wurde das Hugginsbandensystem des Ozons ausgemessen, die Messresultate mit denjenigen von CHALONGE aus dem Jahre 1933 verglichen und die Anwendbarkeit einer von KONDRATJEW angegebenen Formel auf jetzige und frühere Messungen geprüft.

I. Einleitung.

Das Huggins'sche Bandensystem[1]) des Ozons, welches zwischen 3050 Å und 3400 Å liegt, war zuletzt von CHALONGE und LEFEBRE[2]) ausgemessen und über die ursprüngliche Ausdehnung bis 3600 Å verfolgt worden. Es enthält ca. 60 zu demselben Elektronenzustand gehörige Vibrationsniveaus. Der Absorptionskoeffizient der Bandenmaximas beträgt bei 3205 Å = 0,330 und nimmt gegen längere Wellen stark ab ($\alpha_{3520\,\text{Å}} = 0{,}008$). Das Beer'sche Gesetz ist im ganzen Bereiche gültig, dagegen zeigen sowohl die Absorptionsminima als auch die Bandenkanten starke Temperaturabhängigkeit[3]).

KONDRATJEW machte 1932[4]) auf Grund seiner Messungen einen Ansatz, mit dem er die Absorptionskanten des ganzen Bandenbereiches erfasste. Dieser wurde auf Grund von neuen, im Detail nicht veröffentlichten Messungen im Jahre 1936 abgeändert[5]) und lautet in dieser Fassung folgendermassen:

$$\nu = 28447 + 636{,}3\,\nu_1' - 16{,}0\,\nu_1'^2 - 0{,}33\,\nu_1'^3 + 351{,}7\,\nu_2' - 4{,}5\,\nu_2'^2 - 0{,}17\,\nu_2'^3 - 12{,}0\,\nu_1'\nu_2' - 1{,}5\,\nu_1'^2\nu_2' - 0{,}5\,\nu_1'\nu_2'^2 - (1058\,\nu'' - 11{,}5\,\nu''^2).$$

ν_1' und ν_2' bedeuten darin die Quantenzahlen zweier symmetrischer Schwingungen (ν, s) und (δ, s). Das Fehlen der asymmetrischen Schwingung (ν, a) beruht auf einer von HERZBERG und TELLER[6])

---

[1]) O. HUGGINS, Proc. Roy. Soc. **48**, (1890), 216.
[2]) D. CHALONGE & M. LEFEBRE, C.R. **197** (1933), 444.
[3]) D. BARBIER & D. CHALONGE, Ann. de Phys., 11. Serie, **17** (1942), 272.
[4]) V. KONDRATJEW, Phys. Z. d. Sowjetunion **1** (1932), 471.
[5]) A. JAKOLEWA & V. KONDRATJEW, Phys. Z. d. Sowjetunion **9** (1936), 106.
[6]) G. HERZBERG & E. TELLER, Z. f. physikal. Chemie, **21** (1933), 410.

stammenden Betrachtung über das Prinzip v. FRANK und CONDON. ν'' ist die Quantenzahl einer angeregten Schwingung des Moleküls im Elektronengrundzustande, deren Frequenz angenähert gleich der im Ultra-rot gemessenen Grundschwingung $\nu(s) = 1037\ \mathrm{cm}^{-1}$ st.

Nach den von JAKOLEWA und KONDRATJEW ausgeführten Überlegungen müssen die Dissoziationsprodukte der Hugginsbande aus einem O_2-Molekül im Δ- und einem O-Atom im D-Zustand bestehen, während die Dissoziationsprodukte des O_3-Moleküls des Grundzustandes sich im $^3\Sigma$- bzw. ^{3}P-Zustande befinden. Betrachtet man diese Übergänge getrennt von einander, so ergibt sich:

I. für das O-Atom: $^3\mathrm{P} \rightarrow {}^1\mathrm{D}$

II. für das O_2-Molekül: $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$.

Gegenüber diesen Annahmen, die auf Grund der Energiegleichungen der Dissoziationsprodukte gewonnen wurden, ist zu bemerken, dass I der allgemein gültigen Auswahlregel für Schwingungsübergänge $\Delta S = 0$ und dass II den Auswahlregeln $\Delta S = 0$ und $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ widerspricht. (S = Spinquantenzahl, Λ = Elektronendrehimpulsquantenzahl in Richtung der Kernverbindungslinie). Trotzdem können die genannten Übergänge reell sein, da die Absorptionskoeffizienten klein sind, also geringen Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechen. Für die obigen Ansätze I und II spricht ferner der Umstand, dass der verbotene $^3\mathrm{P} - {}^1\mathrm{D}$-Übergang auch von MECKE[1]) in seiner Ozonzerfallstheorie (Dissoziation in der Hartleybande) gefordert wird. Falls man also den metastabilen ^{1}D-Zustand als reell annimmt, genügt von den verfügbaren O_2-Niveaus tatsächlich nur noch der verbotene $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$-Übergang der Energiegleichung für die Dissoziationsgrenze der Hugginsbande.

II. Ausführung der Messung.

Die O_3-Absorptionsbanden wurden auf dem Untergrunde des H-Kontinuums photographisch aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine H_2-Lampe System ALMASY[2]), als Spektralapparat ein HILGER E_3 mit einer Dispersion von ca. 17 Å/mm. Die zur Erreichung von genügend starker Absorption notwendige Ozonschichtdicke wurde dadurch erreicht, dass das Ozon verflüssigt und dann in ein 70 cm langes, mit Quarzfenstern versehenes Absorptionsrohr verdampft wurde. Die Anlage der Ozonverflüssigung stimmte im

[1]) R. MECKE, Phys. Z. **33** (1932), 1.
[2]) F. ALMASY, H.P.A. **X**, (1937), 471.

Prinzip mit der von Barbier und Chalonge[1]) angegebenen Anordnung überein. Die erreichte reduzierte Schichtdicke betrug 8,2 cm O_3. Die photographischen Platten wurden mit dem Mollschen Photometer ausphotometriert und die erhaltenen Diagramme (Fig. 1 und 2) ausgemessen. Die Genauigkeit der Bandenkantenmessungen beträgt ± 1 Å $= \pm 10$ cm^{-1}.

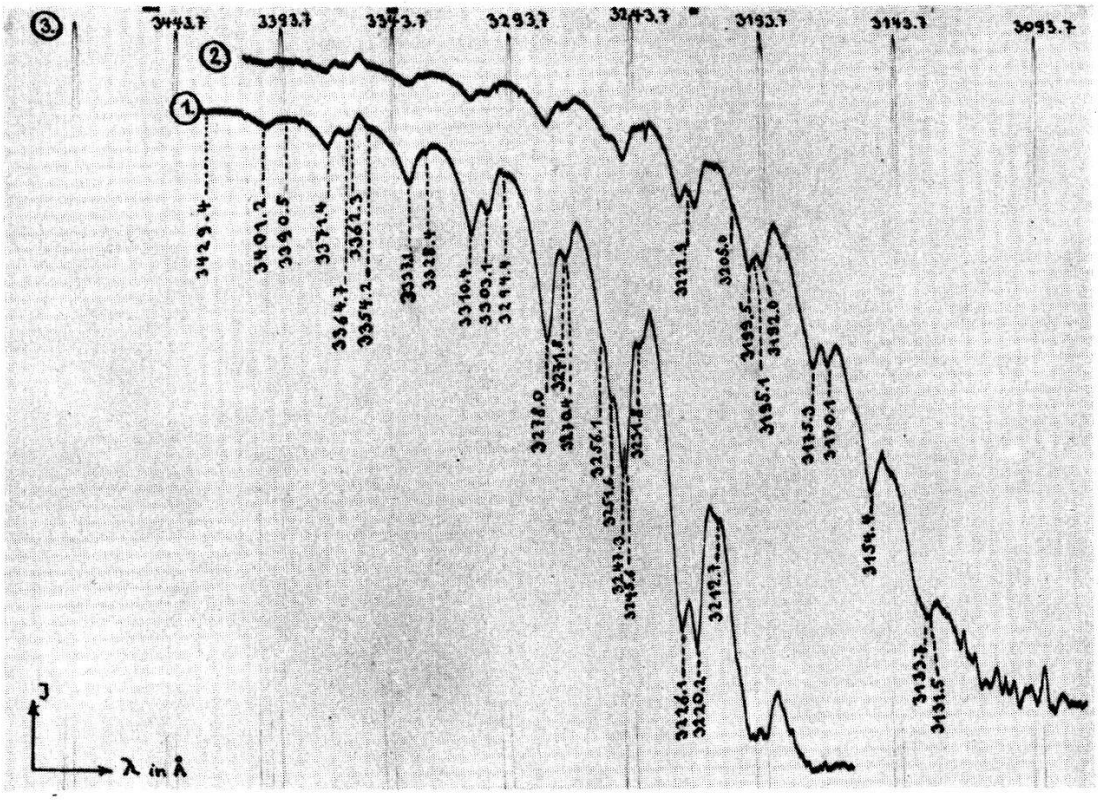

Fig. 1.
Beginn des Hartleykontinuums mit überlagerter Hugginsbande.
1. O_3-Schichtdicke ca. 8,2 cm
2. O_3-Schichtdicke ca. 4,1 cm
3. Eichskala.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen denjenigen von Chalonge (l. c.) gegenübergestellt. Ausserdem wurden sie verglichen mit den aus der Formel von Jakolewa und Kondratjew sich ergebenden Kanten. Dabei sind für die oberen Schwingungsniveaus (v') die Quantenzahlen 1 bis 8, für den Elektronengrundzustand (v'') die Niveaus 0 und 1 berücksichtigt. In der Diskussion wird ferner Bezug genommen auf die älteren Messungen von Kondratjew (1932), die aber 1936 von diesem Autor selbst korrigiert wurden und deshalb in der veröffentlichten Form nur qualitativ zu einem Vergleich herangezogen werden dürfen.

[1]) Barbier & Chalonge, Journ. de Physique, Serie 8, I (1940), 217.

Chalonge		ν_1'	ν_2'	ν''	Theoret. Wert	Eigene Messungen
λ in Å	ν in cm^{-1}				ν in cm^{-1}	ν in cm^{-1}
		1	0	0	29067 ± 1	29057 ± 10
3428,0	29163 ± 5	3	0	1	29156	29251
		1	1	0	29400	29393
3395,0	29447	3	1	1	29452	
3389,5	29494	3	5	1	29496	29486
3380,5	29572	0	7	1	29583	
3376,5	29608					
3371,0	29656	2	0	0	29653	29653
3364,0	24718	1	2	0	29722	29712
3362,0	29736	3	2	1	29735	29734
3360,0	29753	0	4	0	29771	
3355,5	29793	2	4	1	29794	29805
3345,0	29887					
3337,5	29954	2	1	0	29969	29957
3332,0	30003	3	3	1	30005	
3329,0	30030	1	3	0	30032	30036
3322,0	30094	1	7	1	30085	
3319,0	30121					
3317,0	30139	5	0	1	30140	
3312,5	30180	4	2	1	30200	30179
3310,2	30201	3	0	0	30203	
3308,0	30221					
3304,0	30258	3	4	1	30269	30265
3301,0	30285	2	2	0	30276	
3295,0	30340	2	6	1	30335	20346
3293,0	30359	0	6	0	30358	
3291,0	30377					
3289,0	30396	5	1	1	30387	
3287,0	30414					
3282,0	30460	4	3	1	30445	
3279,0	30488	3	1	0	30499	30498
3275,0	30525					
3271,8	30555	6	0	1	30561	30555
3269,0	30582	2	3	0	30564	30567
3267,3	30597	1	5	0	30612	
3265,3	30616	5	2	1	30619	
3262,7	30640	0	7	0	30630	
3261,2	30655	4	4	1	30672	
3255,3	30710	4	0	0	30715	30703
						30745
3247,8	30781	3	2	0	30782	30786
3244,5	30812	3	6	1	30812	30802
3242,3	30833	2	4	0	30841	
3240,3	30852	2	8	1	30860	
3235,0	30903					
3232,5	30927					30934
3229,0	30960					
3226,5	30984	4	1	0	30988	30988
3222,7	31021	3	7	1	31018	31019
3220,3	31044	3	3	0	31051	31045
3215,0	31095	2	5	0	31103	
		1	7	0	31131	31122

Chalonge		ν_1'	ν_2'	ν''	Theoret. Wert	Eigene Messungen
λ in Å	ν in cm^{-1}				ν in cm^{-1}	ν in cm^{-1}
3205,8	31184 ± 5	5	0	0	31187 ± 1	31192 ± 10
3199,8	31243	4	2	0	31247	31245
3194,3	31296	8	0	1	31298	31289
		3	4	0	31305	31319
3185,5	31383	2	6	0	31381	31383
3182,5	31413	4	8	1	31401	
3180,0	31437	5	1	0	31434	
3178,5	31452	8	1	1	31459	
3175,7	31480	4	3	0	31491	31484
3170,3	31534	3	5	0	31543	31536
						31552
3163,5	31601	2	7	0	31609	
3161,2	31624	6	0	0	31617	
		5	8	0	31639	31632
3155,0	31686	8	3	1	31696	31694
		7	5	1	31707	31701
3149,3	31743					
3146,5	31772	8	4	1	31790	31781
						31805
		6	8	1	31809	31821
		7	7	1	31866	31861
3136,0	31878	5	3	0	31883	31876
3134,0	31899	2	8	0	31907	31896
3130,5	31934	4	5	0	31930	31940
3128,0	31960	7	0	1	31957	
						32002
3121,5	32027	6	2	0	32038	32049
3113,0	32114	4	6	0	32114	32114
3111,0	32135					
3109,0	32155					
3106,5	32181	7	1	0	32190	32174
3104,5	32202					
3102,0	32228	6	3	0	32222	32229
3098,5	32264	5	5	0	32262	
3096,0	32290	4	7	0	32296	32283
3089,5	32358	8	0	0	32344	32351
3085,5	32400	6	4	0	32405	32351
3081,0	32447	4	8	0	32448	
3076,0	32500	8	1	0	32505	

III. Diskussion der Ergebnisse.

Aus der vorliegenden Tabelle und den dazugehörigen Photometerdiagrammen können folgende Tatsachen entnommen werden:

1. Der grösste Teil der gefundenen Bandenkanten wird durch die Formel von Kondratjew innerhalb der Fehlergrenzen wiedergegeben.

2. Von den fünf Kanten, deren Werte theoretisch nicht vorausberechnet werden können, sind zwei (30745 und 30934 cm^{-1}) reell,

da je eine davon von KONDRATJEW bzw. von CHALONGE ebenfalls registriert wurde. Ihnen sind für ν_1' und ν_2' Quantenzahlen > 8 zuzuschreiben, was ihrer geringen Intensität entsprechen würde. Die Banden bei 31552 cm^{-1}, 31805 cm^{-1} und 32002 cm^{-1} sind wahrscheinlich ireell, da eine Bestätigung durch die genannten Autoren fehlt. Neben den genannten 5 Kanten treten noch solche auf, die wohl theoretisch errechenbar sind, aber einen ausserhalb

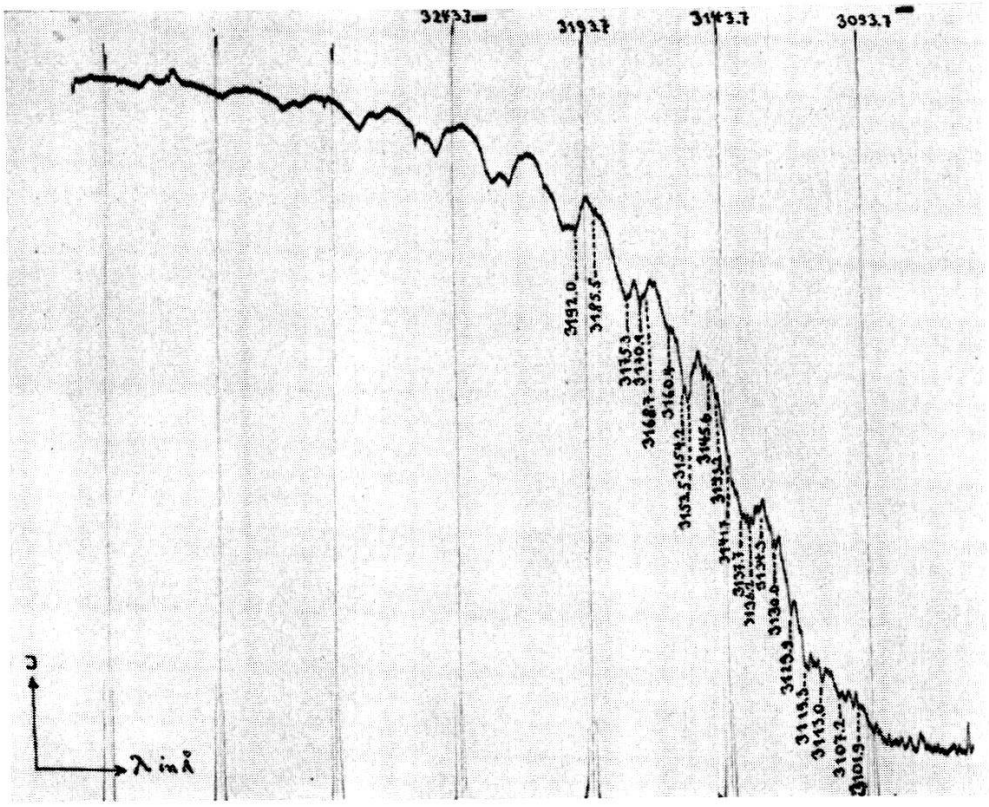

Fig. 2.
Beginn des Hartleykontinuums mit überlagerter Hugginbande.
O_3-Schichtdicke ca. 3,1 cm.

der Fehlergrenze liegenden Wert haben. Es sind dies die Kanten: 30703 cm^{-1}, 31319 cm^{-1}, 32174 cm^{-1}. Ihre Abweichungen vom theoretischen Wert beträgt 12, 14 und 16 cm^{-1}, während das durch die Fehlergrenzen überdeckte Intervall nur $\pm$ 11 cm^{-1} beträgt. Alle drei werden entweder von CHALONGE oder KONDRATJEW angegeben, so dass anzunehmen ist, dass die jetzige Messung, infolge einer aussergewöhnlichen Unschärfe der Kante, mit einem Fehler $> \pm$ 10 cm^{-1} behaftet sei.

3. Die Messgenauigkeits-Angabe von CHALONGE, $\pm$ 5 cm^{-1}, scheint zu gross zu sein. Nur ein kleiner Teil seiner Banden wird innerhalb dieser Grenzen durch die berechneten Werte reproduziert.

4. Von den von CHALONGE angegebenen Bandenkanten können 14 nicht vorausberechnet werden. Davon sind 5 auch von KONDRATJEW, und von diesen 5 eine (30927 cm^{-1}) in der vorliegenden Arbeit reproduziert worden. Diesen 5 Kanten sind wahrscheinlich höhere Quantenzahlen zuzuordnen ($\nu' > 8$, $\nu'' > 1$). Die Realität der restlichen 9 Absorptionsmaxima ist fraglich.

5. Sämtliche in den Photometerdiagrammen stark hervortretenden Absorptionsstellen sind Übergänge aus einem Ausgangszustand, dessen Schwingungsquantenzahl $\nu'' = 0$ ist. Dies entspricht der relativ grossen Anzahl O_3-Moleküle, die sich bei Zimmertemperatur im Grundzustand befinden.

Ich danke meinen verehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. EDGAR MEYER und Herrn Prof. Dr. K. ZUBER für das wohlwollende Interesse, das sie meiner Arbeit stets entgegenbrachten, sowie für viele wertvolle Ratschläge.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.