

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 29 (1956)

**Heft:** IV

**Artikel:** Rotationsanalyse der  $\nu$ -Banden ( $B^2-X^2$ ) des NO-Moleküls

**Autor:** Miescher, E.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-112709>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 21.12.2024

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

## Rotationsanalyse der $\beta'$ -Banden ( $B' \ ^2\Delta - X \ ^2\Pi$ ) des NO-Moleküls\*)

von E. Miescher, Basel.

(31. V. 1956.)

*Abstract:* From high dispersion spectra, obtained in the fourth order of a 3 meter vacuum spectrograph, rotational analyses have been made of NO-emission bands ( $B' \ ^2\Delta_i - X \ ^2\Pi$ ) in the Schumann region. The following constants of the upper state are determined:

$$\begin{array}{ll}
 B' \ ^2\Delta_i: T_e = 60\,364,5 \text{ cm}^{-1} & \omega_e = 1216,6 \text{ cm}^{-1} \\
 & \omega_e x_e = 15,88 \text{ cm}^{-1} \\
 B_e = 1,330 \text{ cm}^{-1} & \alpha = 0,019 \text{ cm}^{-1} \\
 r_e = 1,303 \text{ \AA} & A = -2,4 \text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

It is suggested that the configuration  $\sigma\pi^4\pi^2$  forms the  $\ ^2\Delta$ -term.

### 1. Einleitung.

§ 1. Vor kurzem ist in dieser Zeitschrift auf Grund von Aufnahmen grosser Dispersion des NO-Emissionsspektrums über die Feinstruktur der NO<sup>+</sup>-Banden (1350—1650 Å) berichtet worden<sup>1</sup>). Dieselben Aufnahmen dienen auch zur Vermessung der  $\beta'$ -Banden des neutralen NO (1500—1900 Å), welche an die langwellige Seite des Bandensystems des Ions anschliessen und dasselbe teilweise noch überdecken. Die  $\beta'$ -Banden von NO sind erstmals von BAER und MIESCHER<sup>2</sup>) beobachtet und in ein Vibrationssystem geordnet worden. Auch TANAKA<sup>3</sup>) hat sie untersucht. Im sehr bandenreichen Absorptionsspektrum des NO-Gases ist die  $\beta'(v', 0)$ -Progression von TANAKA, SEYA und MORI<sup>4</sup>), von SUTCLIFFE und WALSH<sup>5</sup>) und von UEDA<sup>6</sup>) identifiziert worden. Der untere Zustand des  $\beta'$ -Systems ist der wohlbekanntete  $\ ^2\Pi$ -Grundzustand des Moleküls, der obere Zustand  $B'$  ist von BAER und MIESCHER versuchsweise als  $\ ^2\Sigma^-$ -Term gedeutet worden, während TANAKA ihn als  $\ ^2\Pi$ -Term annahm. Die Feinstrukturanalyse, über die im Folgenden berichtet wird, zeigt, dass er ein  $\ ^2\Delta$ -Term ist. Vorläufige Konstanten sind bereits in einer kurzen Mitteilung<sup>7</sup>) publiziert worden. Die experimentelle Anordnung (Hohlkathodenentladungsrohr, 3 m Vakuumgitter in vierter

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

Ordnung, reziproke Dispersion  $0,62 \text{ \AA/mm}$ ) ist in der  $\text{NO}^+$ -Arbeit beschrieben. Ergänzende Messungen wurden auch auf Absorptionsspektren gemacht, die mit derselben Dispersion am Vakuumgitter gewonnen waren (HERZBERG, LAGERQVIST und MIESCHER<sup>8</sup>). Alle Messungen sind an Wellenlängenwerte von in der zweiten Ordnung des Gitters aufgenommenen Eisenlinien angeschlossen.

## 2. Resultate.

§ 2. Die Rotationsanalysen erstreckten sich auf die 8 Banden der Tabelle 1. In der Tabelle 2 sind als Beispiel die Wellenzahlen für die Rotationslinien der (2,0)-Bande enthalten, die in Fig. 1 vergrößert wiedergegeben ist. Man erkennt die charakteristische Dublettstruktur mit 4 Kanten, welche paarweise im Abstand von  $121 \text{ cm}^{-1}$ , der Dublettaufspaltung des  $X^2\Pi$ -Grundzustandes, auf-

**Tabelle 1.**  
NO  $\beta'$ -Banden.

1	2	3	4	5
$\lambda$ (Å) $R_{21}$ -Kante	$v', v''$	$\text{cm}^{-1}$ $\nu_{(1)}$	$\delta$ beob.-ber.	zum Teil überlagert von
1835,08	0,3	54 476,3	+ 1,8	
1775,85	0,2	56 294,7	0,0	
1739,27	1,2	57 479,8	+ 0,2	
1633,49	1,0	61 204,0	+ 0,1	$\text{NO}^+$ (1,6)
1603,30	2,0	62 357,4	+ 0,5	
1575,06	3,0	63 476,5	- 1,8	$\text{N}_2$ (1,0) in 2. Ordnung
1547,83	4,0	64 592	(+ 24)	
1523,47	5,0	65 626,8	+ 1,2	

treten. Mit Hilfe der bekannten Differenzen  $\Delta F''$  des Grundzustandes gelingt es unschwer in jeder Dublett Komponente 6 Zweige zu isolieren und nach den  $J''$ -Werten zu numerieren. Die Auflösung genügt allerdings nicht zur vollständigen Trennung der Linien, so dass Überlagerungen (blended lines) relativ zahlreich sind. Die total 12 Zweige einer Bande bilden die Übergänge  $\Delta J = -1, 0, +1$  zwischen zwei Dublettermfolgen  $F'_1, F'_2$  bzw.  $F''_1, F''_2$  und sind in der Tabelle entsprechend als  $R_{11}, Q_{11}, P_{11}; R_{12}, Q_{12}, P_{12}; R_{21}, Q_{21}, P_{21}; R_{22}, Q_{22}, P_{22}$  bezeichnet. Die Dublettaufspaltung des oberen Terms ist klein im Verhältnis zur Aufspaltung des unteren, so dass



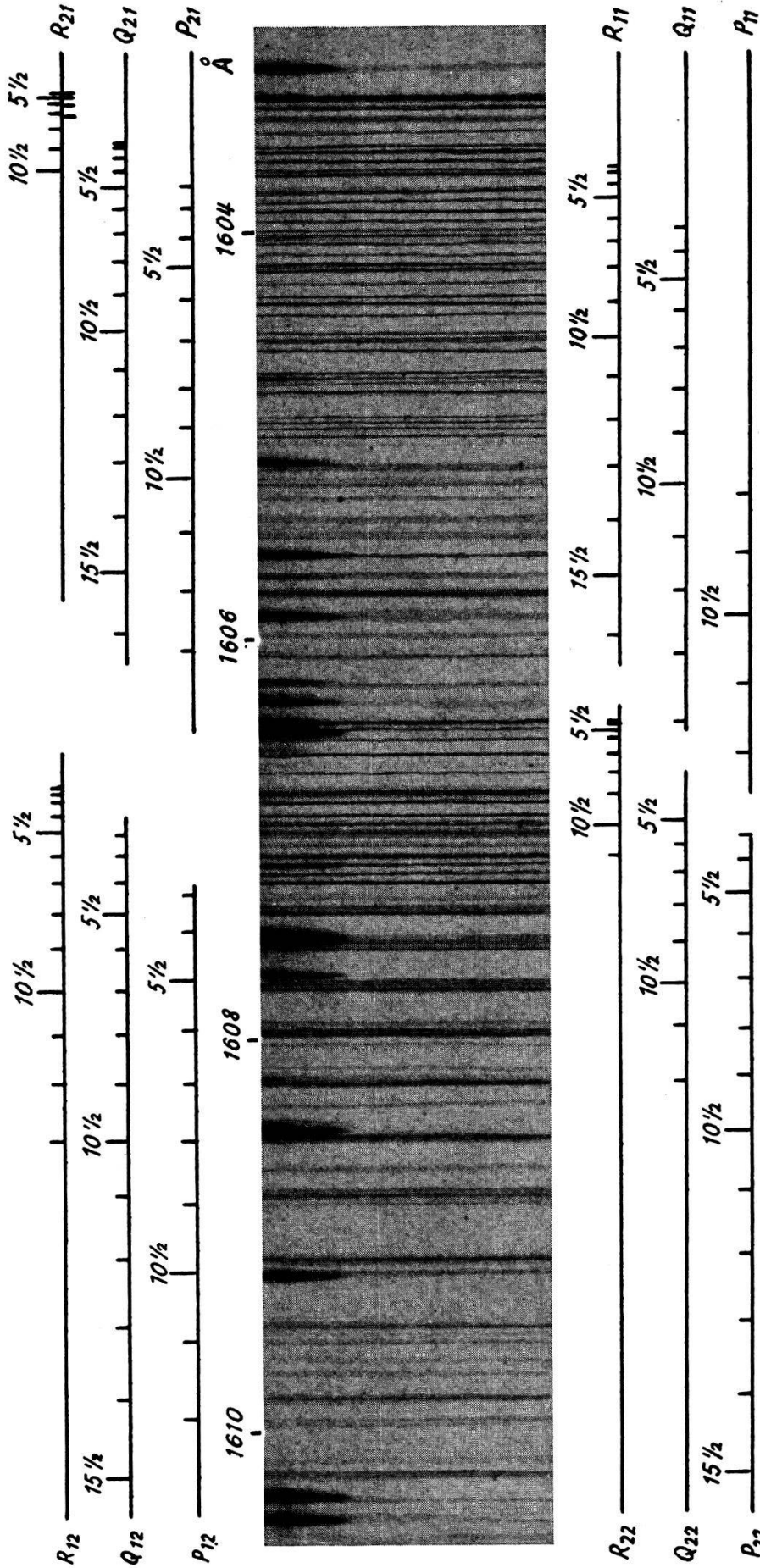


Fig. 1. (2,0)-Bande.

darin ein rascher Übergang zum Kopplungsfall  $b$  eintritt. Die  $\Delta$ -Aufspaltung der  $X^2\Pi$ -Terme liegt innerhalb der Messgenauigkeit und auch für den angeregten Term ist sie nicht feststellbar, so dass zur Konstantenberechnung die ersten Differenzen ( $\Delta_1 F$ ) benützt werden können. Die Linien aller 12 Zweige haben für mittlere  $J$ -Werte vergleichbare Intensität, wie man es für einen Übergang zwischen einem Term mit Kopplungsfall  $b$  zu einem solchen mit  $a$  erwartet; für kleine  $J$ -Werte sind die  $R_{21}, Q_{21}, P_{21}; R_{12}, Q_{12}, P_{12}$ -Zweige deutlich stärker, insbesondere gilt dies für die die kurzweilige Kante bildenden Linien von  $R_{21}$ , für grosse  $J$ -Werte dagegen treten die  $R_{11}, Q_{11}, P_{11}; R_{22}, Q_{22}, P_{22}$ -Zweige mehr hervor, wenn auch zufolge der Überlagerungen dieser Gang in den Intensitäten nicht in allen Banden ausgeprägt ist. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie in den von DOUGLAS und ROUNTLY<sup>9</sup>) kürzlich beschriebenen  $F^2\Delta_r - A^2\Pi_i$  Banden von CN und sind charakteristisch für eine Kombination eines invertierten mit einem regulären Term. Im vorliegenden Fall des NO ist der Grundterm  $^2\Pi$  regulär und nur langsam vom Kopplungsfall  $a$  nach  $b$  übergehend, der angeregte Term invertiert und rasch nach Fall  $b$  strebend. Die Intensitätsverlagerung in den Zweigen entspricht den Auswahlregeln  $\Delta\Sigma = 0$  für kleine  $J$  ( $^2\Delta_{1\frac{1}{2}} \rightarrow ^2\Pi_{\frac{1}{2}}$  und  $^2\Delta_{1\frac{1}{2}} \rightarrow ^2\Pi_{2\frac{1}{2}}$ ) und  $\Delta J = \Delta N$  für grosse  $J$  ( $^2\Delta_{2\frac{1}{2}} \rightarrow ^2\Pi_{\frac{1}{2}}$  und  $^2\Delta_{1\frac{1}{2}} \rightarrow ^2\Pi_{1\frac{1}{2}}$ ). Dass der  $^2\Delta$ -Term invertiert ist, folgt auch aus den den Anfang der Zweige bildenden Linien  $R_{21}(1/2)$  und  $Q_{21}(1/2)$ , die für einen regulären Term fehlen müssten.

§ 3. *Konstanten des  $B'^2\Delta$ -Terms.* Die  $B_v$ -Werte wurden aus der Relation  $\Delta_1 F_1(^2\Delta_{2\frac{1}{2}}) + \Delta_1 F_2(^2\Delta_{1\frac{1}{2}}) = 4 B_v (J + 1)$  durch graphische Mittelung bestimmt zu:

$$\begin{aligned} B_0 &= 1,321 \text{ cm}^{-1} \\ B_1 &= 1,302 \text{ cm}^{-1} \\ B_2 &= 1,282 \text{ cm}^{-1} \\ B_3 &= 1,257 \text{ cm}^{-1} \\ (B_4 &= 1,3-1,6 \text{ cm}^{-1}) \\ B_5 &= 1,227 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Das Niveau  $v' = 4$  ist stark gestört (siehe § 4), so dass es bei der Berechnung von  $B_e$  und  $\alpha$  weggelassen wird. Es ergibt sich

$$B'^2\Delta: \quad B_e = 1,330 \text{ cm}^{-1}, \quad r_e = 1,303 \text{ \AA}, \quad \alpha = 0,019 \text{ cm}^{-1}.$$

Zur Ermittlung eines Wertes  $D$  ist die Genauigkeit nicht ausreichend.

Nach HILL und VAN VLECK gilt für den  ${}^2\Delta$ -Term

$$[F_2(J) - F_1(J)]^2 = 4 B_v^2 [(J + 1/2)^2 + Y(Y - 4)],$$

worin  $Y = A/B_v$ . Die Termdifferenzen

$$\begin{aligned} & F_2(J) - F_1(J) = \\ & = R_{21}(J-1) - R_{11}(J-1) = Q_{21}(J) - Q_{11}(J) = P_{21}(J+1) - P_{11}(J+1) \\ & = R_{22}(J-1) - R_{12}(J-1) = Q_{22}(J) - Q_{12}(J) = P_{22}(J+1) - P_{12}(J+1) \end{aligned}$$

können direkt aus den Wellenzahlen der Linien berechnet werden. Ihre quadrierten Mittelwerte als Funktion von  $(J + 1/2)^2$  aufgetragen ergeben recht gute Geraden. Man erhält  $Y = -1,8 \text{ cm}^{-1}$  und  $A = -2,4 \text{ cm}^{-1}$ , übereinstimmend für die Schwingungszustände  $v = 0, 1$  und  $2$ .

Als  $\nu_{(1)}$ -Werte sind in Tabelle 1 für die vermessenen Banden die aus  $Q$ -Linien nach der Formel

$$\nu_{(1)} = \frac{Q_{11}(J) + Q_{21}(J)}{2} - B_v'(J + 1/2)^2 + F_1''(J) - F_1''(1/2) + F_1'(2 \cdot 1/2)$$

berechneten Zahlen angegeben, worin  $F(J)$  die Termhöhen nach der Hill-VanVleckschen Formel bedeuten.  $\nu_{(1)} = {}^2\Delta_{2\frac{1}{2}}(J = 2 \cdot 1/2) - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(J = 1/2)$  ist die Differenz zwischen den tiefsten Rotationsniveaus der  $F_1$ -Komponenten der beiden kombinierenden Terme. Man erhält daraus für die Vibrationskonstanten des  $B'{}^2\Delta$ -Terms:

$$\omega_e = 1216,6 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e x_e = 15,88 \text{ cm}^{-1}$$

in naher Übereinstimmung mit den früher<sup>2)</sup> aus Kantenmessungen bestimmten Werten.

Die Höhe des  $B'{}^2\Delta$ -Termes über dem  ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}(J = 1/2)$ -Niveau folgt zu  $59414,7 \text{ cm}^{-1}$  und nach Addition der Nullpunktenergie dieses Niveau von  $G''(0) = 948,5 \text{ cm}^{-1}$  für die Schwingung und  $F_1''(1/2) = 1,3 \text{ cm}^{-1}$  für die Rotation ergibt sich  $T_e = 60364,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Die  $\nu_{(1)}$ -Werte der Tabelle 1 folgen sehr gut der Formel

$$\begin{aligned} \nu_{(1)} &= T_e - F_1''(1/2) + \omega_e'(v' + 1/2) - \omega_e'x_e'(v' + 1/2)^2 \\ &\quad - \omega_e''(v'' + 1/2) + \omega_e''x_e''(v'' + 1/2)^2 \\ &= 60\,363,2 \quad + 1216,6(v' + 1/2) - 15,88(v' + 1/2)^2 \\ &\quad - 1904,0(v'' + 1/2) + 13,97(v'' + 1/2)^2 \end{aligned}$$



wie die Differenzen  $\delta$  (beob. — berechn.) in Kolonne 4 der Tabelle 1 zeigen.  $\omega_e''$  und  $\omega_e''x_e''$  sind die Werte nach der Tabelle von HERZBERG<sup>10</sup>).

§ 4. *Störungen.* Im Emissionsspektrum von NO fehlen oberhalb der Dissoziationsgrenze des Moleküls ( $52500\text{ cm}^{-1}$ ) alle Bänder der  $A^2\Sigma-X^2\Pi$ -,  $E^2\Sigma-X^2\Pi$ -,  $B^2\Pi-X^2\Pi$ -,  $C^2\Pi-X^2\Pi$ -Systeme infolge der Wechselwirkung der  $^2\Sigma$ - und der  $^2\Pi$ -Terme mit dem kontinuierlichen  $^2\Sigma$ -Term, der aus den unangeregten Atomen entsteht (HERZBERG, LAGERQVIST und MIESCHER<sup>8</sup>), auch die  $\varepsilon$ -Bänder ( $D^2\Sigma-X^2\Pi$ ) überschreiten in Emission diese Grenze nur wenig. Der  $B'^2\Delta$ -Term dagegen kann nach den Auswahlregeln nicht in das

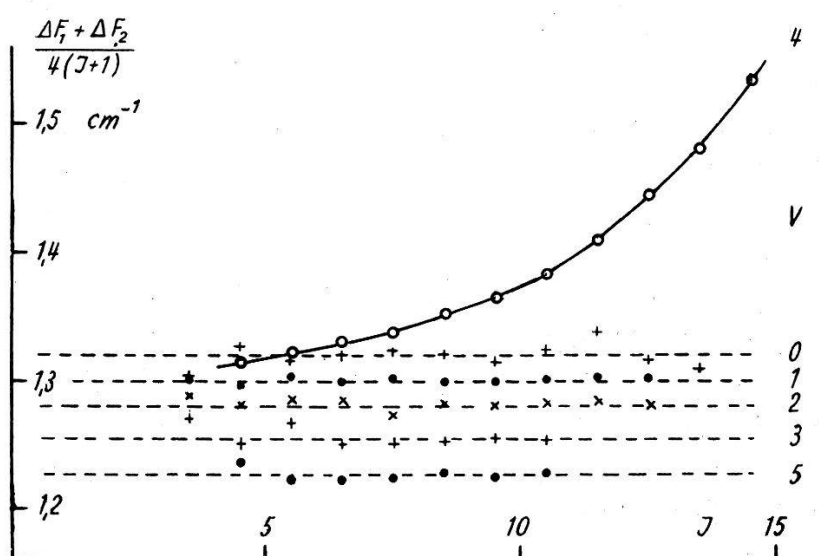


Fig. 2.

$^2\Sigma$ -Kontinuum prädissoziieren, womit verständlich wird, dass die  $\beta'$ -Bänder im kurzwelligen Emissionsspektrum praktisch allein erscheinen. Das Absorptionsspektrum ist jedoch lückenlos erfüllt von Bändern und zeigt die Existenz von zahllosen noch nicht näher bekannten Zuständen. Im Niveau  $v = 4$  des  $B'^2\Delta$ -Terms resultiert aus der Wechselwirkung mit einem solchen Zustand eine starke Störung, die schon früher <sup>2)3)</sup> in den Spektren kleiner Dispersion daran erkannt worden ist, dass die Kanten der  $\beta'(4,0)$ -Bande bei  $1550\text{ \AA}$  beträchtlich gegenüber der berechneten Lage nach kurzen Wellen verschoben sind. Die Feinstruktur dieser Bande ist genau vom Typus der  $\beta'$ -Bänder, jedoch ergibt die Kurve  $(\Delta_1F_1 + \Delta_1F_2)/4(J+1)$  keinen konstanten  $B_4$ -Wert, sondern zeigt (Fig. 2) ein rasches Anwachsen mit  $J$ , das in beiden Dublett Komponenten zur Bildung einer zweiten Kante bei hohem  $J$  führt und diesen das Aussehen beidseitig scharf begrenzter Bänder gibt. Das störende



Niveau, das etwas unterhalb  $B' \ ^2\Delta$  ( $v = 4$ ) liegen und einen  $B$ -Wert grösser als  $1,6 \text{ cm}^{-1}$  haben muss, dürfte einem noch unbekanntem  $\ ^2\Delta$ -Term mit starker Bindung angehören. Ein Abbrechen der Rotationsfolgen zufolge Prädissoziation liegt nicht vor.

Die  $(5,0)$ -Bande zeigt keine Störung und ergibt gut passende Werte für  $\nu_{(1)}$  und  $B_5$ , so dass kein Grund dazu besteht, diese Bande einem neuen System zuzuordnen, wie dies von TANAKA<sup>3)</sup> versuchsweise geschehen ist. Dagegen kann eine  $(6,0)$ -Bande nicht mehr eindeutig identifiziert werden; wohl finden sich bei  $1500 \text{ \AA}$  noch schwache Linien einer vermutlich gestörten NO-Bande, die jedoch nicht geordnet werden konnten. Unterhalb dieser Wellenlänge tritt im Emissionsspektrum nur noch eine einzige schwache Bande mit einer Kante bei  $1457,2 \text{ \AA}$  auf, der auch in Absorption eine Kante entspricht.

§ 5. *Diskussion.* Von der Grundkonfiguration  $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4 (v\pi)$   $\ ^2\Pi$  des NO-Moleküls ausgehend erhält man erstmals mit der Anregung eines  $x\sigma$ -Elektrons für die Konfiguration  $(x\sigma) (w\pi)^4 (v\pi)^2$  einen  $\ ^2\Delta$ -Term. Für diesen ist nach MULLIKEN<sup>11)</sup> eine kleine Kopplungskonstante  $A$  zu erwarten. Zu derselben Konfiguration gehören je ein  $\ ^2\Sigma^+$ -,  $\ ^2\Sigma^-$ - und  $\ ^4\Sigma^-$ -Term. Von diesen ist im NO-Spektrum nur der  $\ ^4\Sigma^-$ -Term gefunden (OGAWA<sup>12)</sup>). Die Kernfrequenz ( $\omega = 1216 \text{ cm}^{-1}$ ) in  $B' \ ^2\Delta$  ist nahezu gleich der Frequenz im  $\ ^4\Sigma^-$ -Term ( $\omega \geq 1168 \text{ cm}^{-1}$ ). Die schon früher<sup>2)</sup> aus dem Vergleich mit der Frequenz des Grundzustandes vorgenommene Zuordnung des  $B'$ -Termes zu  $\sigma \pi^4 \pi^2$  wird dadurch erhärtet.

Die Ionisation des NO-Moleküls im Grundzustand  $\text{NO} : \sigma^2 \pi^4 \pi$  ( $X \ ^2\Pi$ )  $\rightarrow \text{NO}^+ : \sigma^2 \pi^4$  ( $X \ ^1\Sigma^+$ ) erfordert  $9,25 \text{ eV}$  und entspricht der Ablösung des  $v\pi$ -Elektrons, wobei sich die Bindung stark verfestigt und der Kernabstand verkleinert, wie aus den Verhältnissen  $\omega^+/\omega = 1,25$  und  $r^+/r = 0,922$  der Kernfrequenzen und -abstände für Molekül und Ion hervorgeht. Für die Ionisation im  $B' \ ^2\Delta$ -Zustand unter Ablösung eines der beiden  $v\pi$ -Elektronen, entsprechend dem Prozess  $\text{NO} : \sigma \pi^4 \pi^2 (B' \ ^2\Delta) \rightarrow \text{NO}^+ : \sigma \pi^4 \pi (A \ ^1\Pi)$  berechnen sich ein Energiewert von  $10,8 \text{ eV}$  und die Verhältnisse  $\omega^+/\omega = 1,32$  und  $r^+/r = 0,915$ . Ebenfalls nahezu gleich grosse Werte erhält man für den analogen Prozess im  $\text{O}_2$ -Molekül  $\text{O}_2 : \sigma^2 \pi^4 \pi^2 (a \ ^1\Delta) \rightarrow \text{O}_2^+ : \sigma^2 \pi^4 \pi$  ( $X \ ^2\Pi$ ), nämlich als Ionisierungsenergie  $11,2 \text{ eV}$  und  $\omega^+/\omega = 1,24$ ,  $r^+/r = 0,930$ . Für das  $x\sigma$ -Elektron beträgt die Bindungsenergie vergleichsweise  $18,4 \text{ eV}$  und etwa  $2 \text{ eV}$  weniger für ein  $w\pi$ -Elektron.

Lineare Extrapolation der Schwingungsquanten gibt für die Dissoziationsenergie  $D'$  des  $B' \ ^2\Delta$ -Terms  $2,89 \text{ eV}$  und für die Anregungsenergie der Atome nach der Gleichung  $E_a = \nu_0 + D' - D'' =$

$7,36 + 2,89 - 6,50 = 3,75$  eV, was als Maximalwert betrachtet werden muss. Er ist verträglich mit der Anregungsenergie des  $^2D$  (2,38 eV) und des  $^2P$  (3,57 eV)-Zustandes des N-Atoms, welche beide zusammen mit dem  $^3P$ -Grundzustand des O-Atoms  $^2\Delta$ -Terme bilden können.

Die schon lange bekannten und kürzlich von OGAWA<sup>12)</sup> wieder gemessenen NO-Banden im sichtbaren Gebiet bilden den Übergang  $B'^2\Delta - B^2\Pi$ <sup>2)</sup>. Eine Rotationsanalyse dieser Banden ist bisher nicht ausgeführt worden. Im Spektrum der hier verwendeten Lichtquelle ist der sichtbare Teil von Stickstoffbanden überdeckt, so dass diese Banden nicht beobachtet werden konnten.

Herrn Dr. G. HERZBERG danke ich für die Ermöglichung dieser Untersuchung.

Basel, Physikalisches Institut der Universität.

#### Literatur.

- 1) E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta* **29**, 135 (1956).
- 2) P. BAER und E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta* **24**, 331 (1951); **26**, 91 (1953).
- 3) Y. TANAKA, *Journ. Chem. Phys.* **21**, 788 (1953).
- 4) Y. TANAKA, M. SEYA und K. MORI, *Science of Light (Japan)*, **1**, 80 (1951).
- 5) L. H. SUTCLIFFE und A. D. WALSH, *Proc. Phys. Soc. (London) A* **66**, 209 (1953).
- 6) M. UEDA, *Science of Light (Japan)* **3**, 143 (1955).
- 7) E. MIESCHER, *Canad. Journ. of Phys.* **33**, 355 (1955).
- 8) G. HERZBERG, A. LAGERQVIST und E. MIESCHER, *Canad. Journ. of Phys.* **34**, 622 (1956).
- 9) A. E. DOUGLAS und P. M. RUTLY, *Astrophys. Journ. Suppl. Series I*, 295 (1955).
- 10) G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules* 1950.
- 11) R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.* **4**, 1 (1932).
- 12) M. OGAWA, *Science of Light (Japan)* **3**, 39 und 87 (1954).