

# Absorptionsspektrum des NO-Moleküls Feinstruktur-Analyse der - und -Banden und homogene Störung C<sup>2-2</sup>

Autor(en): **Lagerqvist, A. / Miescher, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **31 (1958)**

Heft III

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112910>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Absorptionsspektrum des NO-Moleküls Feinstruktur-Analyse der $\delta$ - und $\beta$ -Banden und homogene Störung $C^2\Pi$ -- $B^2\Pi$

von **A. Lagerqvist** (Stockholm) und **E. Miescher** (Basel)

(4. II. 1958)

*Abstract.* The absorption spectrum of nitric oxide (NO) is studied on plates obtained with the Ottawa 3-meter and the Chicago 6-meter vacuum spectrographs. Rotational analyses are given for 5 bands [(0,0), (1,0), (2,0), (3,0) and (4,0)] of the  $\delta$ -system ( $C^2\Pi$ - $X^2\Pi$ ) and for 15 bands [(5,0)-(19,0)] of the  $\beta$ -system ( $B^2\Pi$ - $X^2\Pi$ ) in the wavelength region 1980-1590 Å. The  $B^2\Pi$  and  $C^2\Pi$  excited states show a strong and extended mutual perturbation of the homogeneous type as a consequence of the crossing of the two corresponding potential energy curves. The perturbation parameter  $H$  is calculated and has a pronounced maximum if plotted against the excitation energy (s. Fig. 16). In order to explain quantitatively the observed vibrational and rotational perturbations a "deperturbation" in first and second approximation is carried out on the basis of perturbation theory and the  $H$ -curve. This unusually fine example of a perturbation in bandspectra is compared with hitherto known cases for the AgH and PbH molecules. The observed anomalous vibrational and rotational isotope shifts in the perturbed bands are thoroughly discussed.

## I. Einleitung

§ 1. Im Absorptionsspektrum von Stickoxyd (NO), das LEIFSON<sup>1)</sup> (1926) erstmals photographiert hat, sind die aus der Anregung mit aktivem Stickstoff bekanntgewordenen  $\beta$ - und  $\delta$ -Banden von SPONER und HOPFIELD<sup>2)</sup> (1926) bzw. von KNAUSS<sup>3)</sup> (1928) identifiziert worden. TANAKA<sup>4)</sup> hat 1949 mit grösserer Dispersion die  $\beta$ -Banden Progression bis zu  $v' = 12$  und die  $\delta$ -Banden bis  $v' = 2$  in Absorption beobachtet. SUTCLIFFE und WALSH<sup>5)</sup> haben weitere Banden  $v' = 13, 14, 15$  und  $16$  im  $\beta$ -System,  $v' = 4$  im  $\delta$ -System zugeordnet. Diese Deutungen stützten sich jedoch mehr oder weniger auf Plausibilitätsgründe, da die fraglichen Ban-

\*

den nicht in Linien aufgelöst waren und deshalb eine sichere Zuordnung auf Grund der Feinstruktur nicht möglich war. In den beiden Progressionen zeigten sich starke Störungen in der Lage und in den Intensitäten, einzelne Glieder fehlten oder wurden als diffus erscheinend beschrieben. MARMO<sup>6)</sup> hat das Absorptionsspektrum von NO photoelektrisch untersucht, allerdings mit sehr geringer spektraler Auflösung, so dass er in der Deutung der Banden keinen Fortschritt erzielen konnte.

Die Feinstruktur der im langwelligen Emissionsspektrum von NO erscheinenden  $\beta$ -Banden ist von JENKINS, BARTON und MULLIKEN<sup>7)</sup> 1927 in einer klassischen Arbeit geklärt worden. Die  $\beta$ -Banden bilden einen  ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ -Übergang. Der angeregte Zustand wird mit  $B^2\Pi$  bezeichnet, der untere ist der  $X^2\Pi$ -Grundzustand des NO-Moleküls. Die Rotationsanalysen von JENKINS, BARTON und MULLIKEN umfassen die Vibrationsniveaus  $v = 0, 1, 2$  und  $3$  des  $B^2\Pi$ -Terms. Die Feinstruktur der  $\delta$ -Banden ist von SCHMID<sup>8)</sup> 1930 untersucht worden, allerdings nur an einer einzigen Bande ( $0,3$  bei  $2140$  Å) im Emissionsspektrum, die weder voll aufgelöst noch frei von Überlagerungen durch andere Banden war. SCHMID schloss auf einen  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ -Übergang und seitdem wird der obere Zustand des  $\delta$ -Systems als  $C^2\Sigma$ -Term in allen Tabellen aufgeführt.

Die Banden des  $\delta$ -Systems sind die intensivsten im Absorptionsspektrum von NO oberhalb  $1500$  Å (vgl. MARMO<sup>6)</sup>); sie kommen deshalb als erste für den Nachweis von NO im U.V.-Spektrum in Betracht. Die Absorptionsstärke der  $\beta$ -Banden ist im allgemeinen weit geringer.

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Aufnahmen wurden 1954 während eines Gastaufenthaltes des einen von uns (E. M.) am National Research Council of Canada in Ottawa auf Anregung von Dr. G. HERZBERG gewonnen\*). In der Zwischenzeit hat Miss M. UEDA<sup>10)</sup> eine Untersuchung der NO-Absorption an einem  $3$  m Vakuumgitter und  $2,2$  Å/mm reziproker Dispersion publiziert. Ihre Ergebnisse können jedoch mangels Feinstrukturanalysen und hinreichender Gasreinheit nicht zur Klärung des Spektrums dienen.

## II. Experimentelles

§ 2. Der benützte Vakuumspektrograph enthält ein Bausch- und Lomb-Gitter mit  $30000$  Linien pro inch und  $3$  m Radius. Die Aufnahmen wurden unter Verwendung der von BRIX und HERZBERG<sup>11)</sup> beschriebenen Vorzerlegungseinrichtung in der 4. Ordnung mit der reziproken Dispersion von  $0,65$  Å/mm gemacht. Als Lichtquelle diente eine Lyman-Entladung, photographiert wurde auf Ilford-Q2-Platten. Die Linien eines

\*) Vorläufige Mitteilung siehe 9).

in der 2. Ordnung aufgenommenen Eisenbogenspektrums bildeten die Referenzlinien. Deren Wellenlängen wurden den M.I.T.-Tabellen entnommen, nach EDLÈNS Tabellen auf Vakuum reduziert und durch 2 dividiert.

Das NO-Gas befand sich in einem allseitig mit flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff kühlbaren Rohr von 26,5 cm Länge, wie es von HERZBERG und HUGO<sup>12)</sup> beschrieben worden ist. Die tiefe Temperatur des Gases bewirkt eine Verkürzung der Banden und damit eine Verminderung der Überlagerungen im Spektrum; gleichzeitig wird damit völlige spektrale Reinheit des Gases erreicht. Bei Kühlung mit flüssigem Sauerstoff konnte der Druck des NO-Gases bis 4 mm Hg gesteigert werden. Für die intensiven Banden waren kleinere Drucke (0,8 und 0,1 mm Hg) günstiger. Eine bei Raumtemperatur allerdings mit weitem Spalt gemachte Aufnahme erwies sich in Einzelfällen zur Messung von Rotationslinien bei hohem  $J$  als nützlich.

Der so aufgenommene Spektralbereich umfasst die Wellenlängen 2100 bis 1350 Å, wobei im langwelligen Teil dieses Bereiches bis etwa 1580 Å hinunter die Breite des Spektrographenspaltes 0,01 mm war. Im kurzwelligen Teil musste der Spalt auf das doppelte bis fünffache vergrößert werden, um eine ausreichende photographische Schwärzung zu erzielen, was zusammen mit der rasch abnehmenden Frequenzdispersion einen ins Gewicht fallenden Verlust an Auflösung bewirkte.

Um die Analysen einzelner Banden im Gebiet höherer  $J$ -Werte fortsetzen zu können, stellte uns auf unsere Bitte hin Herr Dr. P. G. WILKINSON (University of Chicago) eine in dritter Ordnung des 6-m-Vakuumgitters in Chicago gewonnene NO-Absorptionsaufnahme in überaus freundlicher Weise zur Verfügung. Das NO-Gas hatte bei dieser Aufnahme Raumtemperatur. Die in Tabelle 2 gegebenen Linien mit hohen  $J$ -Werten sind auf dieser Platte gemessen worden.

### III. Resultate

§ 3. Die in dieser Arbeit mitgeteilten Resultate beschränken sich auf den Bereich oberhalb 1595 Å, in dem alle eindeutig als zum  $\beta$ - bzw.  $\delta$ -System gehörenden Banden liegen. Es fallen in ihn auch  $\gamma$ - ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) und  $\epsilon$ - ( $D^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) Banden, über die gesondert berichtet worden ist (BARROW und MIESCHER<sup>13)</sup>, ferner Banden des  $\beta'$ - ( $B'^2A - X^2\Pi$ )- und des ( $E^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ )-Systems, über deren obere Zustände man aus Feinstrukturanalysen im Emissionsspektrum (MIESCHER<sup>14</sup>, FEAST<sup>15</sup>) Bescheid weiss. Unterhalb 1595 Å häufen sich die Banden mehr und mehr, ohne dass eine Konvergenz oder eine Anordnung in Rydbergserien erkennbar würde. Ausser den restlichen  $\beta'$ -Banden sind nur einige wenige bisher untersucht worden<sup>13)</sup>.



Figur 1 gibt eine Übersicht über das NO-Spektrum und Tabelle 1 eine Liste der vermessenen Banden, die alle vom niedrigsten Schwingungsniveau  $v'' = 0$  des  $X^2\Pi$ -Zustandes ausgehen und die charakteristische Dublettaufspaltung ( $125\text{ cm}^{-1}$ ) des NO-Grundzustandes zeigen. Die Reihe der rotabschattierten  $\beta$ -Banden ist bis  $\beta(12,0)$  leicht zu verfolgen, allerdings ist  $\beta(7,0)$  von  $\delta(0,0)$  und  $\beta(8,0)$  von  $\varepsilon(0,0)$  verdeckt;  $\beta(9,0)$  ist auf-

**Tabelle 1**  
Hauptkanten

| $\lambda_A$ |    | $\beta(v,0)$ | $\delta(v,0)$ |   |
|-------------|----|--------------|---------------|---|
| 1982        | R  | (5,0)        |               |   |
| 1945        | R  | (6,0)        |               |   |
| 1909        | V  |              | (0,0)         | von $\beta(7,0)$ überlagert                               |
| 1877        | R  | (8,0)        |               | von $\varepsilon(0,0)$ überlagert                         |
| 1845        | R  | (9,0)        |               |   |
| 1828        | V  |              | (1,0)         |   |
| 1815        | R  | (10,0)       |               |   |
| 1787        | R  | (11,0)       |               |   |
| 1762        | R  | (12,0)       |               |   |
| 1752        |    |              | (2,0)         | kantenlos   |
|             |    | (13,0)       |               | keine Kante beobachtet, von $\varepsilon(2,0)$ überlagert |
| 1708        | R  | (14,0)       |               |   |
| 1689        | R  |              | (3,0)         |   |
| 1676        | R  | (15,0)       |               |   |
| 1658        | R  | (16,0)       |               |   |
| 1637        | R  | (17,0)       |               | von $\beta'(1,0)$ überlagert                              |
| 1620        | RV |              | (4,0)         |   |
| 1616        | R  | (18,0)       |               |   |
| 1598        | R  | (19,0)       |               |   |

R = rot absch.    V = violett absch.

Fig. 1 (S. 225–228)

*Absorptionsspektrum von NO.*

3-m-Gitter, 4. Ordn. (Ottawa), Lymanlampe, Fe-Linien in 2. Ordn.

NO-Gas: Schichtdicke 26,5 cm, Temperatur  $-180^\circ\text{C}$ .

Druck: 1920–1840 Å    0,1 und 2 mm Hg.

1840–1585 Å    0,8 und 4 mm Hg.

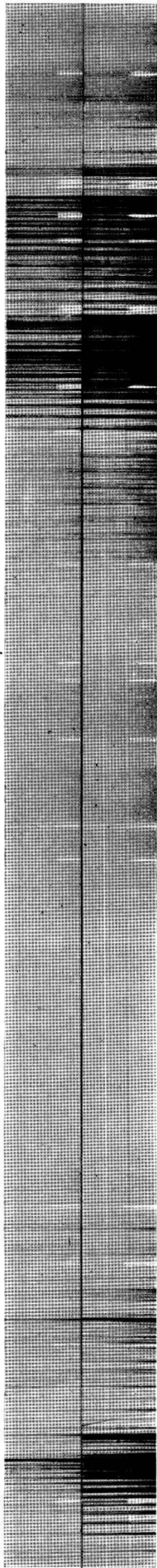
1585–1385 Å    0,15 und 1,5 mm Hg.

Die im kurzwelligen Teil in [ ] gesetzte Bezeichnung ist spekulativ, da für diese Banden Rotationsanalysen nicht vorliegen.

*i* N<sup>1</sup>O<sup>5</sup>    *ii* NO<sup>18</sup>

53 000

1900 Å

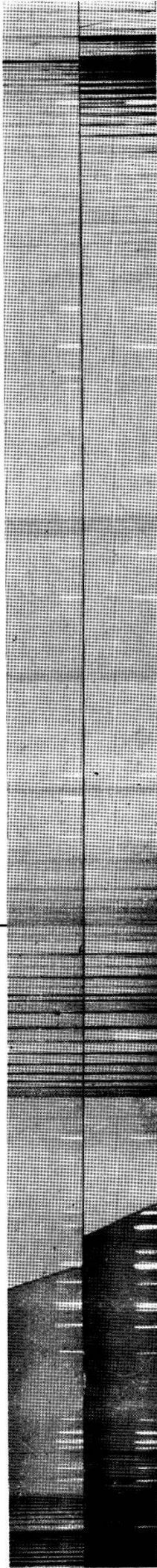


$\beta(8,0)$   
 $\epsilon(0,0)$

$\beta(7,0)$   
 $\delta(0,0)$

54 000

1850 Å



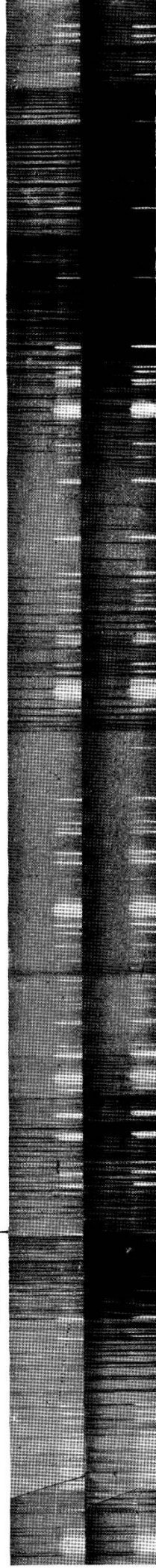
$\beta$

$\beta(9,0)$

$\epsilon(3,0)$   
 $\gamma(4,0)$

55 000

1800 Å



$\beta$

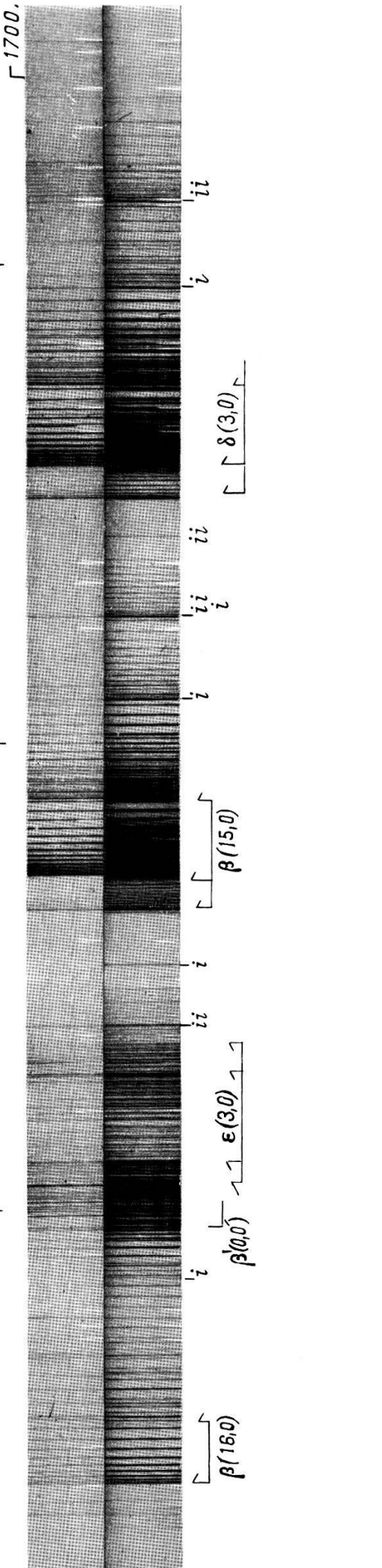
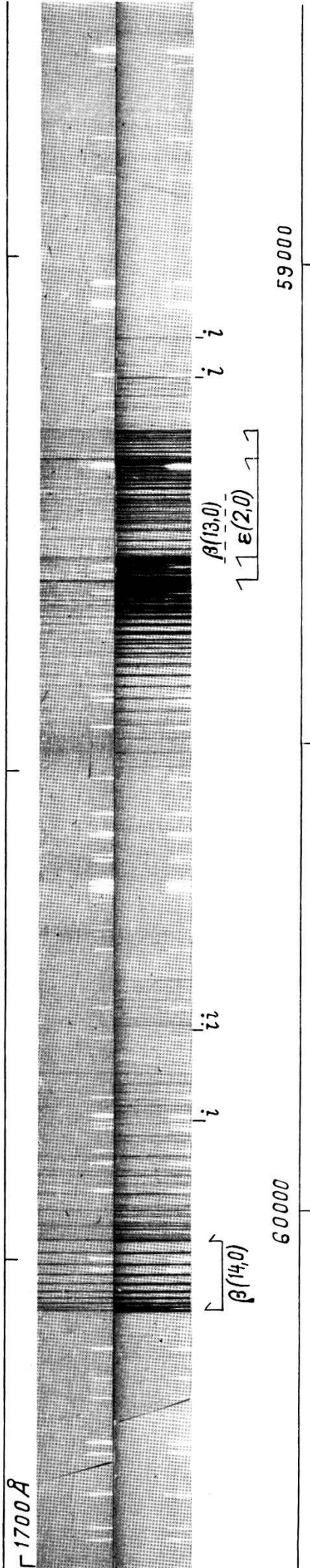
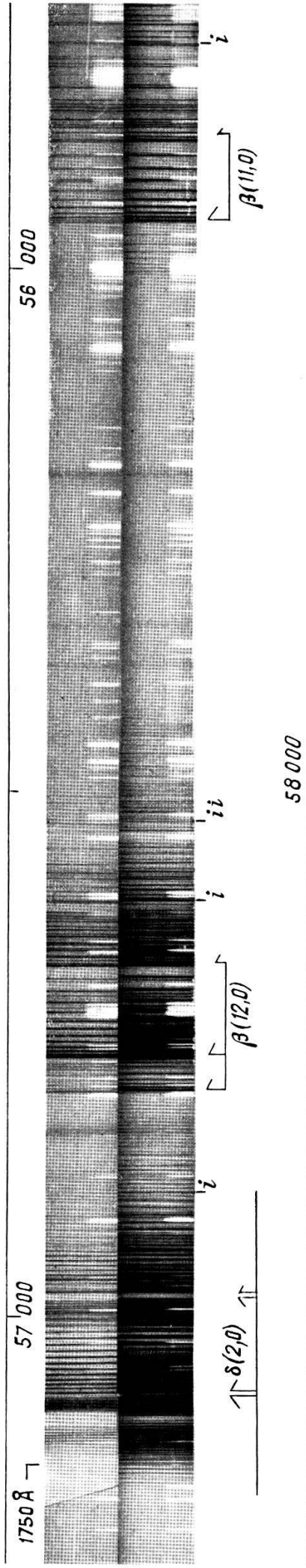
$\beta(10,0)$

$\epsilon(1,0)$

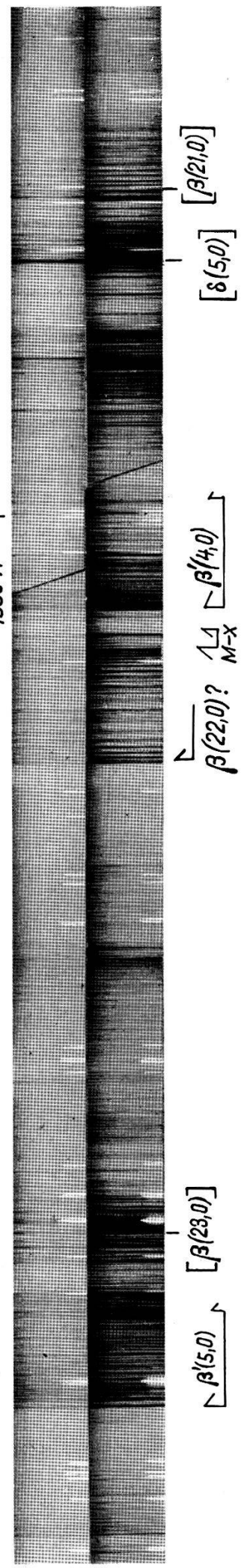
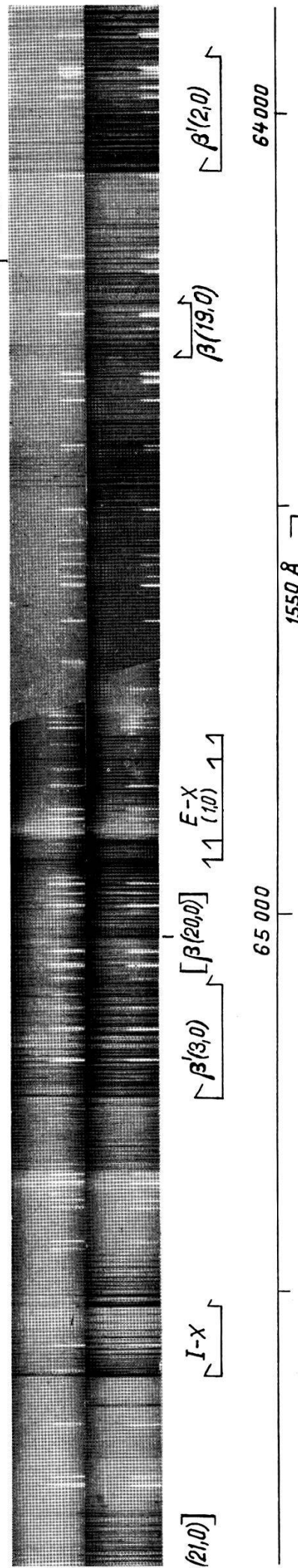
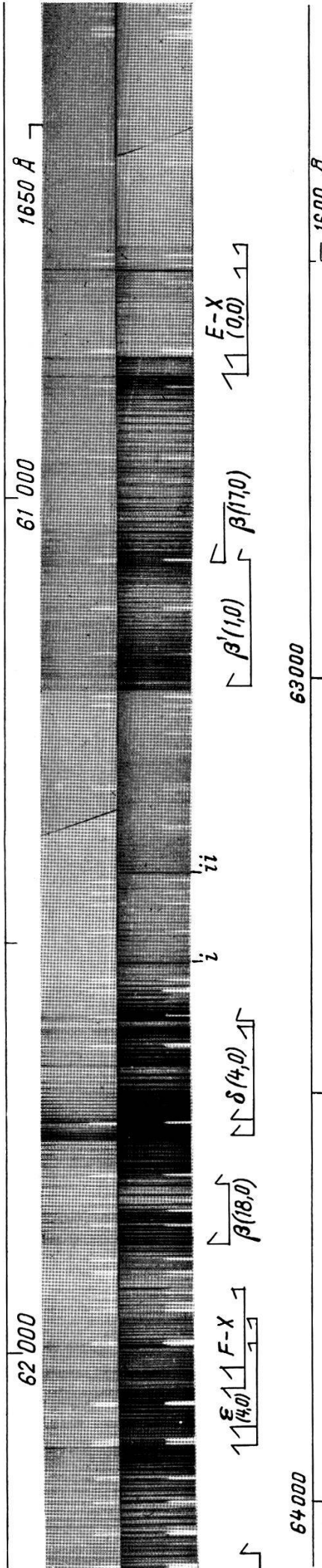
$\gamma(5,0)$

$\delta(1,0)$

$\delta(1,0)$



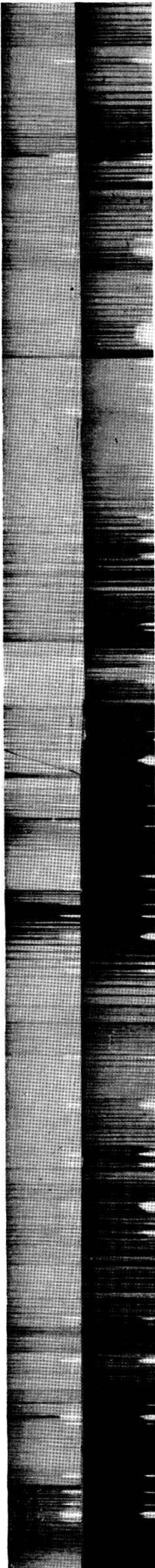




67 000

66 000

┌ 1500 Å



┌ P-X

┌ β'(6,0)

┌ δ(6,0)

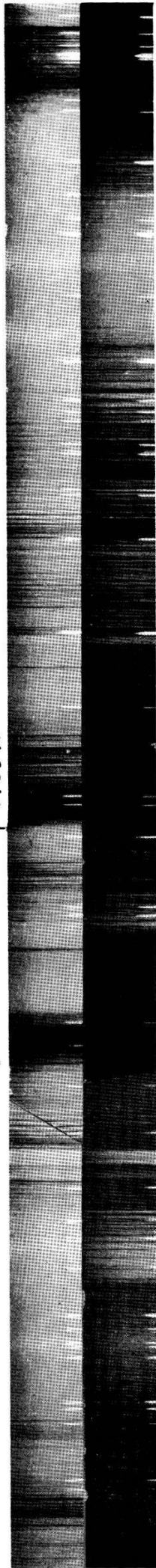
┌ β(2,4,0)?

70 000

69 000

68 000

┌ 1450 Å

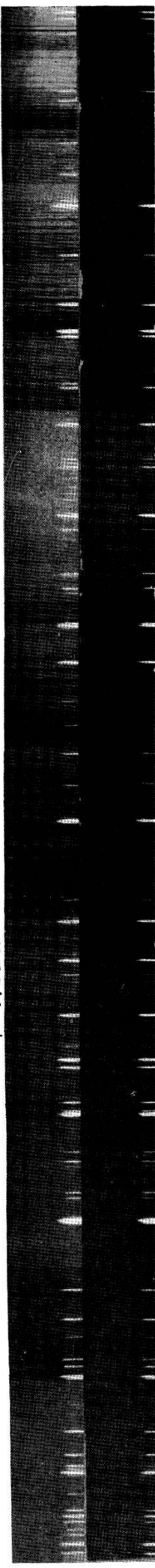


72 000

71 000

70 000

┌ 1400 Å



fallend intensiv, dasselbe gilt noch stärker für  $\beta(11,0)$  und  $\beta(12,0)$ , wobei die letztere Bande auch in der Lage stark verschoben ist.  $\beta(13,0)$  fehlt auf den Tieftemperatur-Aufnahmen gänzlich,  $\beta(14,0)$  und  $\beta(16,0)$  zeigen eindeutig die Struktur der  $\beta$ -Banden, zwischen ihnen erkennt man zwei sehr intensive Banden von fast gleicher,  $\beta$ -ähnlicher Struktur, und es ist zunächst unmöglich zu entscheiden, welche davon  $\beta(15,0)$  ist.  $\beta(17,0)$  ist überlagert von  $\beta'(1,0)$  und  $E^2\Sigma - X^2\Pi(0,0)$ .  $\beta(18,0)$  und  $\beta(19,0)$  schliesslich liegen in einem Gebiet, in dem sich die Banden schon zu häufen beginnen.

Die Reihe der  $\delta$ -Banden beginnt mit den violett abgeschattierten  $\delta(0,0)$ - und  $\delta(1,0)$ -Gliedern, ihre Fortsetzung zeigt in  $\delta(2,0)$  und  $\delta(4,0)$  eine offensichtlich gestörte und in  $\delta(3,0)$ , der zwischen  $\beta(14,0)$  und  $\beta(16,0)$  gelegenen überzähligen Bande, fast  $\beta$ -ähnliche Struktur.

In Figur 1 erkennt man deutlich einige Banden der isotopen Moleküle  $N^{15}O$  und  $NO^{18}$ . Die Intensität der Isotopenbanden ist unerwartet gross, vermutlich infolge einer merklichen Anreicherung der schweren Isotope im Destillationsprozess beim Füllen des Absorptionsrohres.

#### *Rotationsanalysen.*

§ 4. Tabelle 2 enthält die Wellenzahlen der vermessenen Rotationslinien. Die Einordnung in die Bandenzweige und die Numerierung waren dadurch erleichtert, dass die Termdifferenzen  $\Delta F_1$  (von  $X^2\Pi_{1/2}$ ) und  $\Delta F_2$  (von  $X^2\Pi_{1,1/2}$ ) des Grundzustandes bekannt sind<sup>16)</sup> oder aus genauen Konstanten<sup>17)</sup> exakt berechnet werden können.

*$\beta$ -Banden.* Die Mehrzahl der Banden des  $\beta$ -Systems zeigt ein fast ungestörtes Aussehen. Es sind stark die 4 Zweige  $R_{11}$ ,  $P_{11}$ ,  $R_{22}$  und  $P_{22}$ , in den  $Q$ -Zweigen werden nur die ersten Linien beobachtet, wie es für einen  ${}^2\Pi(a) - {}^2\Pi(a)$ -Übergang charakteristisch ist. Schwache Satellitenzweige ( $\Delta\Sigma \neq 0$ ) sind an einzelnen Banden messbar. Die stark gestörten Banden wie  $\beta(12,0)$  und die als  $\beta(15,0)$  bezeichnete Bande dagegen zeigen Satellitenzweige von nahezu der Intensität der Hauptzweige,  $\beta(15,0)$  sogar eine grosse  $\Lambda$ -Aufspaltung.

*$\delta$ -Banden.* Die  $\delta(0,0)$ -Bande zeigt mit Ausnahme des Gebietes der niedrigsten  $J$ -Werte und die  $\delta(1,0)$ -Bande ausser für hohe  $J$ -Werte die Struktur eines normalen  ${}^2\Pi(b) - {}^2\Pi(a)$ -Überganges mit 8 starken Zweigen, von denen vor allem  $R_{21}$ -Linien als kurzweilige Bandenausläufer unüberlagert gut erkennbar sind. Die Linien der  $\delta$ -Banden weisen eine mit  $J$  rasch wachsende, grosse  $\Lambda$ -Aufspaltung auf. In  $\delta(2,0)$  sind auch  $Q$ -Zweige beobachtet, alle Zweige nehmen einen gestörten Verlauf, was insbesondere an den  $R_{21}$ -Linien auffällt, die mit wachsendem  $J$  zunächst zusammen, dann aber auseinanderstreben und deshalb in Aufnahmen kleiner Dispersion eine diffuse Bande vortäuschen können (TANAKA<sup>4</sup>). Die



| Tabelle 2        |                 | $\beta(6,0)$    |                 | R <sub>21</sub> | Q <sub>22</sub> | R <sub>21</sub> |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| J- $\frac{1}{2}$ | R <sub>11</sub> | P <sub>11</sub> | Q <sub>11</sub> | R <sub>22</sub> | P <sub>22</sub> | Q <sub>22</sub> |
| 0                | 51409,5         | 401,4           | 406,4           | 328,5           | 314,7           | 323,2           |
| 1                | 09,5            | 396,1           | 04,5            | 27,1            | 08,0            | 20,1            |
| 2                | 08,2            | 89,4            |                 | 25,1            | 15,4            | 15,4            |
| 3                | 05,7            | 81,5            |                 | 23,3            | 00,0            | 09,6            |
| 4                | 01,7            | 72,3            |                 | 16,3            | 290,7           | 02,5            |
| 5                | 396,6           | 61,7            |                 | 10,1            | 80,1            |                 |
| 6                | 90,1            | 49,8            |                 | 02,5            | 68,2            |                 |
| 7                | 82,3            | 36,6            |                 | 293,5           | 55,0            | 284,2           |
| 8                | 73,2            | 22,1            |                 | 83,2            | 40,5            |                 |
| 9                | 62,8            | 06,3            |                 | 71,7            |                 |                 |
| 10               | 51,1            | 289,2           |                 |                 |                 |                 |
| 11               | 38,1            | 70,8            |                 |                 |                 |                 |
| 12               | 23,8            |                 |                 |                 |                 |                 |

| Tabelle 2        |                 | $\beta(5,0)$    |                 | R <sub>22</sub> | P <sub>22</sub> | Q <sub>22</sub> |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| J- $\frac{1}{2}$ | R <sub>11</sub> | P <sub>11</sub> | Q <sub>11</sub> | R <sub>22</sub> | P <sub>22</sub> | Q <sub>22</sub> |
| 0                | 50455,8         | 447,5           | 452,6           | 373,1           | 359,0           | 367,8           |
| 1                | 55,8            | 42,3            | 50,7            | 72,1            | 52,4            | 64,6            |
| 2                | 54,7            | 35,8            | 47,5            | 69,3            | 44,6            | 60,1            |
| 3                | 52,1            | 27,8            | 42,9            | 66,3            | 35,4            | 54,3            |
| 4                | 48,3            | 18,7            |                 | 61,5            | 25,0            |                 |
| 5                | 43,2            | 08,2            |                 | 55,4            | 13,2            | 47,2            |
| 6                | 36,9            | 396,4           |                 | 47,8            | 00,1            |                 |
| 7                | 29,3            | 83,4            |                 | 39,2            | 285,9           |                 |
| 8                | 20,3            | 69,0            |                 | 29,3            | 70,3            |                 |
| 9                | 10,2            | 53,3            |                 | 18,1            | 53,4            |                 |
| 10               | 398,7           | 36,5            |                 | 05,3            |                 |                 |
| 11               | 85,9            | 18,4            |                 |                 |                 |                 |
| 12               | 72,1            | 298,8           |                 |                 |                 |                 |
| 13               | 56,5            | 78,1            |                 |                 |                 |                 |
| 14               | 40,3            |                 |                 |                 |                 |                 |

| Tabelle 2        |                 | $\beta(8,0)$    |                 | R <sub>22</sub> | P <sub>22</sub> | Q <sub>22</sub> |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| J- $\frac{1}{2}$ | R <sub>11</sub> | P <sub>11</sub> | Q <sub>11</sub> | R <sub>22</sub> | P <sub>22</sub> | Q <sub>22</sub> |
| 0                | 53276,5         | 268,3           | 273,5           | 197,5           | 169,7           | 185,2           |
| 1                | 75,6            | 63,3            | 71,3            | 94,9            | 60,7            | 79,6            |
| 2                | 74,7            | 56,3            | 68,3            | 91,0            | 49,9            | 72,4            |
| 3                | 72,4            | 48,2            | 63,0            | 85,5            | 37,6            |                 |
| 4                | 68,3            | 38,8            | 57,4            | 79,0            | 24,1            |                 |
| 5                | 62,8            | 28,0            | 50,0            | 70,9            | 09,1            |                 |
| 6                | 56,1            | 16,0            |                 | 61,7            | 09,1            |                 |
| 7                | 47,8            | 02,5            |                 | 51,1            | 092,9           |                 |
| 8                | 38,5            | 187,6           |                 | 38,7            | 75,3            |                 |
| 9                | 27,7            | 71,6            |                 | 25,4            | 10,4            |                 |
| 10               | 15,4            | 54,1            |                 | 10,4            | 094,2           |                 |
| 11               | 01,9            | 35,3            |                 |                 |                 |                 |
| 12               | 187,0           | 15,0            |                 |                 |                 |                 |
| 13               | 70,9            | 093,5           |                 |                 |                 |                 |
| 14               | 53,3            | 70,5            |                 |                 |                 |                 |
| 15               | 34,4            | 46,4            |                 |                 |                 |                 |
| 16               |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

| Tabelle 2        |                 | $\beta(7,0)$    |                 | R <sub>21</sub> | P <sub>21</sub> | Q <sub>21</sub> |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| J- $\frac{1}{2}$ | R <sub>11</sub> | P <sub>11</sub> | Q <sub>11</sub> | R <sub>21</sub> | P <sub>21</sub> | Q <sub>21</sub> |
| 0                | 52349,0         | 341,0           | 346,0           | 373,3           | 359,9           | 368,3           |
| 1                | 49,0            | 35,7            | 44,1            | 76,1            | 56,0            | 67,8            |
| 2                | 48,0            | 29,2            | 40,7            | 79,2            | 52,4            | 67,3            |
| 3                | 45,5            | 21,2            | 36,4            | 82,1            | 48,7            | 66,9            |
| 4                | 41,7            | 12,1            | 30,4            | 82,4            | 42,0            | 63,7            |
| 5                | 36,4            | 01,6            | 23,3            | 78,4            | 31,6            |                 |
| 6                | 29,8            | 289,6           | 14,8            | 72,7            | 19,5            |                 |
| 7                | 21,9            | 76,3            |                 | 65,9            |                 |                 |
| 8                | 12,7            | 61,7            |                 |                 |                 |                 |
| 9                | 02,0            | 45,6            |                 |                 |                 |                 |
| 10               | 290,2           | 28,5            |                 |                 |                 |                 |
| 11               | 76,9            | 09,8            |                 |                 |                 |                 |
| 12               | 62,4            | 189,8           |                 |                 |                 |                 |
| 13               | 46,2            | 68,5            |                 |                 |                 |                 |
| 14               | 28,7            | 46,3            |                 |                 |                 |                 |
| 15               |                 | 21,9            |                 |                 |                 |                 |
| 16               |                 |                 |                 |                 |                 |                 |





| Tabelle 2       |          | $\beta(15,0)$ |          |       |          |          |       |          |       |          |       |
|-----------------|----------|---------------|----------|-------|----------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| $J-\frac{1}{2}$ | $R_{11}$ |               | $P_{11}$ |       | $Q_{11}$ | $R_{21}$ |       | $P_{21}$ |       | $Q_{21}$ |       |
|                 | cc       | dd            | cc       | dd    |          | cd       | dc    | cd       | dc    | cd       | dc    |
| 0               | 59648,0  |               |          |       | 644,7    | 59685,7  |       |          |       |          |       |
| 1               | 49,4     |               | 59639,4  |       | 42,9     | 87,0     |       |          |       | 59680,7  |       |
| 2               | 50,0     |               | 34,8     |       | 40,8     | 88,1     |       | 59672,3  |       | 79,0     |       |
| 3               | 49,4     |               | 29,3     |       | 39,6     | 88,1     |       | 67,0     |       | 76,2     |       |
| 4               | 48,0     |               | 23,0     |       | 34,8     | 88,1     |       | 61,2     |       | 73,2     |       |
| 5               | 46,4     |               | 16,2     |       | 29,9     | 87,0     |       | 54,9     |       | 69,4     |       |
| 6               | 44,0     |               | 08,2     |       |          | 685,7    | 685,1 |          |       | 65,1     |       |
| 7               | 41,4     |               | 599,9    |       |          | 83,7     | 83,1  |          |       | 660,6    | 660,1 |
| 8               | 37,8     |               | 90,8     |       |          | 81,6     | 80,7  |          |       |          |       |
| 9               | 634,2    | 633,8         | 81,2     |       |          | 79,0     | 77,7  |          |       |          |       |
| 10              | 29,9     | 29,0          | 71,0     |       |          | 76,2     | 74,7  |          |       |          |       |
| 11              | 25,0     | 23,8          | 560,8    | 560,1 |          | 73,2     | 71,2  | 605,4    | 604,1 |          |       |
| 12              | 20,0     | 18,6          | 49,5     | 48,5  |          | 70,2     | 67,9  | 596,0    | 594,7 |          |       |
| 13              | 14,8     | 12,9          | 38,2     | 37,0  |          | 67,0     | 64,5  | 86,3     | 84,4  |          |       |
| 14              | 09,2     | 07,0          | 26,0     | 25,1  |          | 63,9     | 61,2  | 76,6     | 74,5  |          |       |
| 15              | 03,7     | 01,0          | 14,4     | 12,5  |          |          |       |          |       |          |       |
| 16              |          |               | 02,0     | 00,0  |          |          |       |          |       |          |       |
| 17              |          |               | 490,1    | 487,3 |          |          |       |          |       |          |       |

|    | $R_{22}$ |       | $P_{22}$ |       | $Q_{22}$ |       | $R_{12}$ | $P_{12}$ | $Q_{12}$ |
|----|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|----------|----------|
|    | cc       | dd    | cc       | dd    | cc       | dd    |          |          |          |
| 1  | 59567,9  |       |          |       | 59560,8  |       |          |          |          |
| 2  | 67,9     |       | 59552,2  |       | 58,8     |       | 529,4    | 514,4    | 620,6    |
| 3  | 67,9     |       | 46,9     |       | 56,0     |       | 29,0     | 08,5     | 17,5     |
| 4  | 67,2     |       | 40,6     |       | 52,2     |       | 27,4     | 02,2     | 13,5     |
| 5  | 65,7     |       | 33,6     |       | 48,3     |       | 25,1     | 494,6    | 08,5     |
| 6  | 63,6     |       | 26,0     |       | 43,2     |       | 22,3     | 86,1     |          |
| 7  | 560,8    | 560,2 | 17,5     |       | 37,0     |       | 18,5     | 76,9     |          |
| 8  | 58,1     | 57,2  | 08,5     |       | 531,9    | 531,0 | 14,4     | 67,0     |          |
| 9  | 54,7     | 53,6  | 499,1    | 498,6 |          |       | 09,5     |          |          |
| 10 | 50,9     | 49,5  | 89,4     | 88,5  |          |       |          |          |          |
| 11 | 46,5     | 45,2  | 79,1     | 77,9  |          |       |          |          |          |
| 12 |          |       | 68,3     | 67,0  |          |       |          |          |          |
| 13 |          |       | 57,2     | 55,6  |          |       |          |          |          |
| 14 |          |       |          | 44,2  |          |       |          |          |          |

| Tabelle 2       |          | $\beta(16,0)$ |          |          |          |          |          | $\beta(17,0)$ |          |
|-----------------|----------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------|----------|
| $J-\frac{1}{2}$ | $R_{11}$ | $P_{11}$      | $Q_{11}$ | $R_{22}$ | $P_{22}$ | $Q_{22}$ | $R_{21}$ | $R_{11}$      | $P_{11}$ |
|                 | 0        | 60316,1       |          | 313,2    |          |          |          |               | 61077,4  |
| 1               | 16,1     | 308,2         | 11,3     | 250,8    |          | 245,9    |          | 77,4          | 61069,8  |
| 2               | 14,6     | 02,9          | 08,2     | 49,6     | 237,5    | 42,3     |          | 75,2          | 63,9     |
| 3               | 11,8     | 296,0         | 02,9     | 46,5     | 30,4     | 37,5     |          | 72,0          | 57,0     |
| 4               | 07,5     | 87,9          | 296,7    | 42,3     | 22,0     | 31,2     | 363,0    | 67,1          | 48,7     |
| 5               | 01,9     | 78,4          | 89,1     | 36,6     | 12,3     | 23,2     | 58,4     | 60,9          | 38,7     |
| 6               | 295,0    | 67,4          | 80,0     | 29,5     | 01,0     | 14,1     | 51,6     | 53,0          | 27,0     |
| 7               | 86,9     | 55,1          | 69,9     | 21,0     | 188,3    | 03,6     | 43,7     | 43,9          | 14,0     |
| 8               | 77,1     | 41,5          | 58,3     | 11,1     | 74,3     |          | 34,8     | 33,0          | 60999,7  |
| 9               | 66,5     | 26,5          | 45,4     | 00,2     | 59,1     |          | 24,7     | 21,0          | 83,6     |
| 10              | 54,3     | 10,5          |          | 187,6    | 42,5     |          |          | 07,0          | 66,2     |
| 11              | 41,0     | 192,9         |          |          |          |          |          |               |          |
| 12              | 26,5     | 74,2          |          |          |          |          |          |               |          |
| 13              |          | 54,0          |          |          |          |          |          |               |          |
| 14              |          | 32,8          |          |          |          |          |          |               |          |







| Tabelle 2        |                 | $\delta(3,0)$   |                 |                       |                 | P <sub>12</sub>       |                 |                 |                 |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| J- $\frac{1}{2}$ | R <sub>11</sub> | P <sub>11</sub> | Q <sub>11</sub> | cd R <sub>21</sub> dc | P <sub>21</sub> | cc R <sub>22</sub> dd | Q <sub>22</sub> | R <sub>12</sub> | P <sub>12</sub> |
| 0                | 59212,6         |                 |                 | 59242,8               |                 |                       | 118,4           | 092,8           |                 |
| 1                | 13,1            |                 |                 | 45,5                  | 229,7           |                       | 16,9            | 92,8            | 071,8           |
| 2                | 13,1            | 192,5           | 197,8           | 47,3                  | 25,2            |                       | 14,9            | 92,1            | 65,1            |
| 3                | 12,1            | 86,3            | 93,7            | 47,8                  | 20,4            | 59104,6               | 12,1            | 91,0            | 57,9            |
| 4                | 10,1            | 79,5            | 88,3            | 48,4                  | 14,4            | 099,3                 | 08,8            | 88,6            | 49,5            |
| 5                | 07,3            | 71,8            |                 | 48,4                  | 08,0            | 93,1                  | 04,6            | 85,4            | 40,4            |
| 6                | 03,9            | 63,3            |                 | 47,3                  | 02,1            | 86,2                  | 099,3           | 80,9            |                 |
| 7                | 03,9            | 53,9            |                 | 45,5                  |                 | 78,6                  |                 |                 |                 |
| 8                | 199,4           | 43,6            |                 | 243,1                 | 242,8           | 70,3                  |                 |                 |                 |
| 9                | 92,7            | 53,6            |                 | 39,4                  | 39,0            | 61,2                  |                 |                 |                 |
| 10               | 86,9            | 32,4            |                 | 34,9                  | 34,2            | 50,3                  |                 |                 |                 |
| 11               | 79,5            | 20,2            |                 | 29,1                  | 28,4            | 39,1                  |                 |                 |                 |
| 12               | 70,1            | 06,7            |                 | 22,1                  | 21,2            | 026,9                 |                 |                 |                 |
| 13               | 59,6            | 092,1           |                 |                       |                 | 13,2                  |                 |                 |                 |
| 14               | 47,7            | 76,4            |                 |                       |                 | 094,4                 |                 |                 |                 |
| 15               | 34,2            | 59,0            |                 |                       |                 | 84,7                  |                 |                 |                 |
| 16               |                 | 40,4            |                 |                       |                 | 58998,7               |                 |                 |                 |
| 17               |                 | 21,0            |                 |                       |                 | 81,7                  |                 |                 |                 |

| Tabelle 2        |                 | $\delta(4,0)$         |                       |                       |                    | P <sub>21</sub> dc    |                 | P <sub>22</sub> dd |                    | P <sub>12</sub> dc |  |
|------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|
| J- $\frac{1}{2}$ | R <sub>11</sub> | cc P <sub>11</sub> dd | cc P <sub>11</sub> dd | cd R <sub>21</sub> dc | P <sub>21</sub> dc | cc R <sub>22</sub> dd | Q <sub>22</sub> | R <sub>12</sub> dc | P <sub>12</sub> dc |                    |  |
| 0                | 61725,2         |                       |                       | 61735,2               |                    |                       | 61621,2         | 61607,7            |                    |                    |  |
| 1                | 27,6            |                       |                       | 41,0                  | 61722,4            |                       | 26,4            | 09,9               |                    |                    |  |
| 2                | 30,2            |                       |                       | 46,5                  | 20,9               |                       | 37,5            | 12,3               |                    |                    |  |
| 3                | 32,5            |                       |                       | 58,6                  | 57,7               |                       | 42,6            | 614,2              |                    |                    |  |
| 4                | 35,2            | 61711,9               | 61711,9               | 64,2                  | 63,1               | 61602,3               | 631,7           | 614,2              |                    |                    |  |
| 5                | 37,4            | 07,5                  | 03,4                  | 69,4                  | 68,0               | 598,9                 | 36,6            | 16,0               |                    |                    |  |
| 6                | 39,7            | 699,1                 | 699,1                 | 74,1                  | 72,7               | 597,4                 | 41,5            | 613,4              |                    |                    |  |
| 7                | 41,0            | 94,7                  | 94,7                  | 74,1                  | 76,1               | 96,2                  | 46,2            | 14,8               |                    |                    |  |
| 8                | 39,7            | 690,6                 | 690,6                 | 77,5                  |                    | 94,4                  | 49,8            |                    |                    |                    |  |
| 9                | 38,6            | 85,9                  | 85,9                  |                       |                    | 92,3                  | 52,8            |                    |                    |                    |  |
| 10               |                 | 80,7                  | 80,7                  |                       |                    | 89,4                  |                 |                    |                    |                    |  |
| 11               |                 | 74,4                  | 74,4                  |                       |                    | 85,6                  |                 |                    |                    |                    |  |

$\delta(3,0)$ -Bande ist infolge der Störung, wie schon erwähnt,  $\beta$ -ähnlich rot abgeschattiert, während sich die Struktur von  $\delta(4,0)$  wieder derjenigen der ersten  $\delta$ -Banden nähert.

Als Ergebnis der Rotationsanalysen der  $\delta$ -Banden steht fest, dass deren oberer Zustand C nicht wie bisher angenommen ein  ${}^2\Sigma$ -Term sondern ein  ${}^2\Pi$ -Term ist. Dieser  $C^2\Pi$ -Term der  $\delta$ -Banden und der  $B^2\Pi$ -Term der  $\beta$ -Banden, deren Schwingungsniveaus paarweise koinzidieren, stören sich gegenseitig. Es liegt der Fall einer *homogenen* Störung im Sinne der Mullikenschen Terminologie<sup>18)</sup> vor. Die beiden  ${}^2\Pi$ -Zustände des angeregten NO-Moleküls unterscheiden sich voneinander sehr stark. Im  $B^2\Pi$ -Zustand ist die Bindung im Molekül durch zwei  $v\pi$ -Elektronen gelockert,

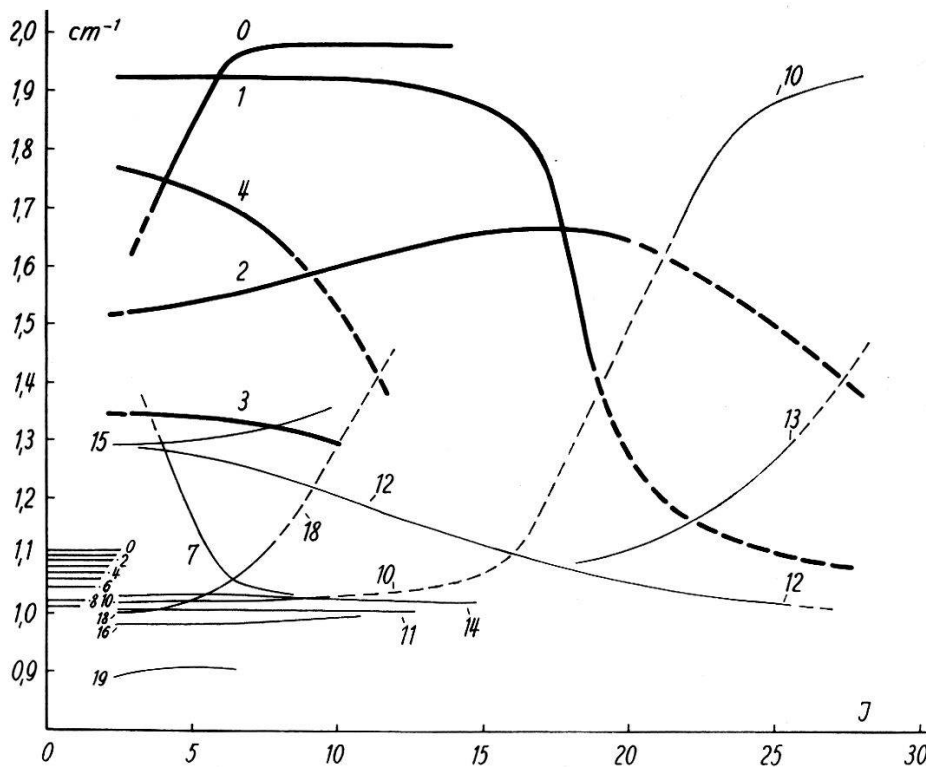


Fig. 2

$B(J) = \frac{\Delta F_1' + \Delta F_2'}{8(J + \frac{1}{2})}$  für die  $\delta$ -Banden (dicke Linien) und  $\beta$ -Banden (dünne Linien).

Die gestrichelten Teile der Kurven sind nicht gemessen. Die Zahlen bedeuten die Vibrationsquantenzahlen.

der Kernabstand ist gross ( $r_e = 1,417 \text{ \AA}$ ), die Vibrationsfrequenz klein ( $\omega_e = 1036 \text{ cm}^{-1}$ ), im  $C^2\Pi$ -Zustand dagegen fehlen lockernde Elektronen, der Kernabstand ist klein ( $r_e = 1,062 \text{ \AA}$ ), die Vibrationsfrequenz gross ( $\omega_e = 2395 \text{ cm}^{-1}$ ), beide nahe den Werten für das Ion  $\text{NO}^+$ . Die Potentialkurven der beiden Zustände gelangen im Bereich der Schwingungsanregung zum Schnitt, so dass die Analyse der  $\delta$ - und  $\beta$ -Banden ins Einzelne gehenden Einblick in den Termverlauf im Kreuzungsgebiet liefert.

Einen Überblick über die Verhältnisse im Störungsgebiet gewinnt man unmittelbar aus den gemessenen Wellenzahlen der Linien durch die Bildung der Termdifferenzen

$$R(J) - P(J) = F'(J + 1) - F'(J - 1) = \Delta_2 F'(J) = 4 B'(J + 1/2)$$

oder

$$B' = \frac{\Delta_2 F'(J)}{4 (J + 1/2)}.$$

Im vorliegenden Falle von Dublett-Termen kann über die Dublett-aufspaltung gemittelt werden durch die Bildung von

$$B' = \frac{\Delta_2 F_1' + \Delta_2 F_2'}{8 (J + 1/2)}$$

wobei  $F_1$  und  $F_2$  die Terme der beiden Dublett-komponenten bedeuten.

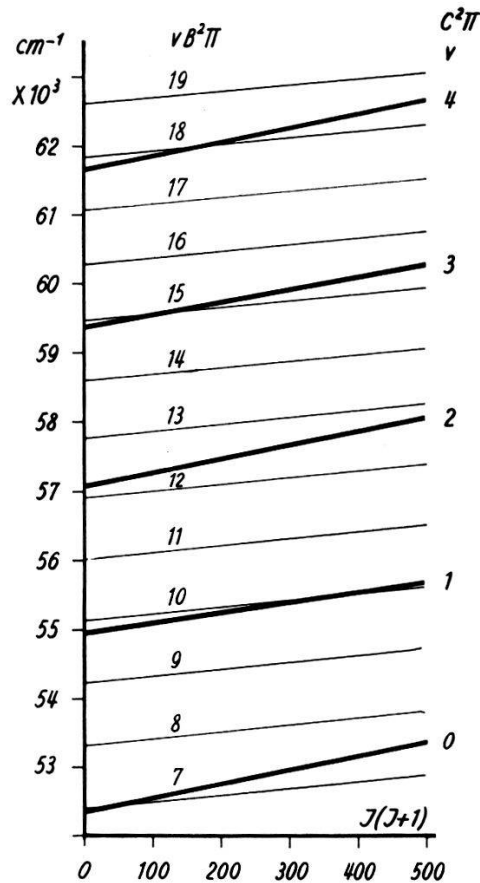


Fig. 3

Das System der sich schneidenden  $\delta(C^2II)$  und  $\beta(B^2II)$ -Terme unter Weglassung der Störung.

Figur 2 stellt die Ergebnisse für alle Banden des  $\delta$ - und  $\beta$ -Systems dar. Ungestörte Banden zeichnen sich durch einen von  $J$  unabhängigen  $B$ -Wert aus, also eine  $B(J)$ -Kurve parallel zur  $J$ -Achse.  $B$  ist dann  $B_v$ , die Rotationskonstante des Schwingungsniveaus, die mit wachsendem  $v$  etwas kleiner wird. Für die Reihe der Schwingungsterme ergibt sich eine

Folge von parallelen Geraden, wie es Figur 2 für die ersten ungestörten  $\beta$ -Niveaus zeigt. Vom Einfluss der Zentrifugalkraft, also der Mitberücksichtigung der  $D$ -Werte in der Rotationsenergie kann abgesehen werden. Für gestörte Banden ergeben sich keine  $B$ -Geraden, vielmehr charakteristische  $B(J)$ -Kurven. Die Rotationsterme solcher Niveaus können nicht in der üblichen Weise formelmässig dargestellt werden, höchstens in Teilbereichen der  $J$ -Skala, wie etwa in  $\delta(v=0)$  für  $J > 7$ , in  $\delta(v=1)$  für  $J < 11$  oder in  $\beta(v=10)$  für  $J < 11$ .

Der Verlauf der  $B(J)$ -Kurven zeigt, dass sich  $\delta(v=0)$  und  $\beta(v=7)$  für kleine  $J$  gegenseitig stören,  $\delta(v=1)$  und  $\beta(v=10)$  für mittlere  $J$ ,  $\delta(v=2)$  wird am Anfang von  $\beta(v=12)$ , am Ende von  $\beta(v=13)$  gestört.  $\delta(v=3)$  und  $\beta(v=15)$  stehen über den ganzen gemessenen  $J$ -Bereich in starker Wechselwirkung, während schliesslich im Paar  $\delta(v=4)$  und  $\beta(v=18)$  die Störung am Ende anwächst.

Die Kurven der Figur 2 sind differenzierte Rotationsenergie-Kurven  $F(J)$ . Sie bringen die Abweichungen der  $F[J(J+1)]$ -Kurve von der Linearität in  $J(J+1)$  besonders deutlich zum Ausdruck. Zum Zwecke einer Übersicht sind in Figur 3 die  $\delta$ - und  $\beta$ -Termkurven unter Weglassung der Störung graphisch dargestellt. Figuren 4–8 geben in grösserem Maßstab den Verlauf der beobachteten Termkurven im Bereich der sich gegenseitig störenden Termpaare und zwar für die beiden Dublett-komponenten der  ${}^2\Pi$ -Terme getrennt. Die ungestörten Termgeraden sind als dünne Geraden eingezeichnet. Man erkennt, dass die Stärke der gegenseitigen Störung, wie dies ja schon der blosse Anblick der fraglichen Banden zeigte, in den fünf Störungsbildern sehr verschieden ist. Die Störung ist maximal für das Paar  $\delta(v=3)$  und  $\beta(v=15)$ . In der Termhöhe dieser koinzidierenden Niveaus muss offenbar der Schnittpunkt der beiden  ${}^2\Pi$ -Potentialkurven liegen. Die quantitative Auswertung dieser Störungsbilder folgt in § 5.

Figur 9 zeigt den Verlauf der beobachteten  $A$ -Aufspaltung in den  $C{}^2\Pi$ -Termen.

Dass alle  $\delta$ -Banden und auch alle  $\beta$ -Banden, soweit sie im Bereich der  $\delta$ -Banden liegen, gestört sind, kommt auch in Figur 10a zum Ausdruck, in der  $\Delta G_{\text{obs}}(v)$ , die Abstände der beobachteten Schwingungsniveaus als Funktion von  $v$  aufgetragen sind. Man erkennt in ihr starke Vibrationsstörungen, wie sie zum Teil schon in den in § 1 zitierten älteren Arbeiten festgestellt worden sind.

### Die homogene Störung $B{}^2\Pi - C{}^2\Pi$

§ 5. Um die paarweise gegenseitige Störung zwischen den  $B$ - und  $C$ -Termen genauer zu behandeln, bezeichnen wir die hypothetischen

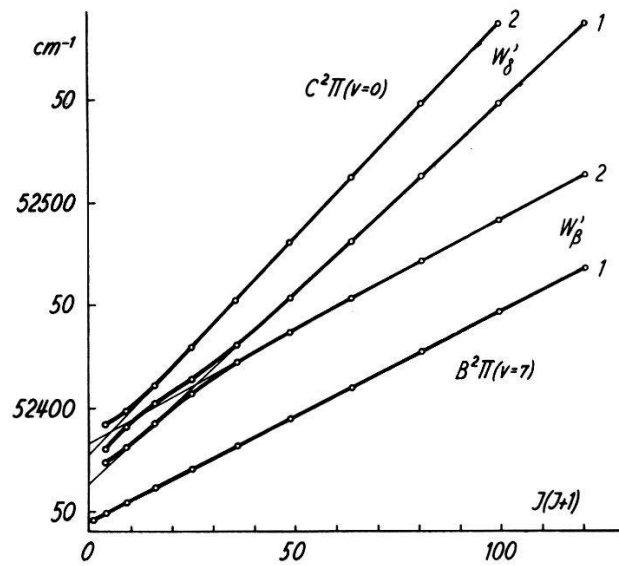


Fig. 4.

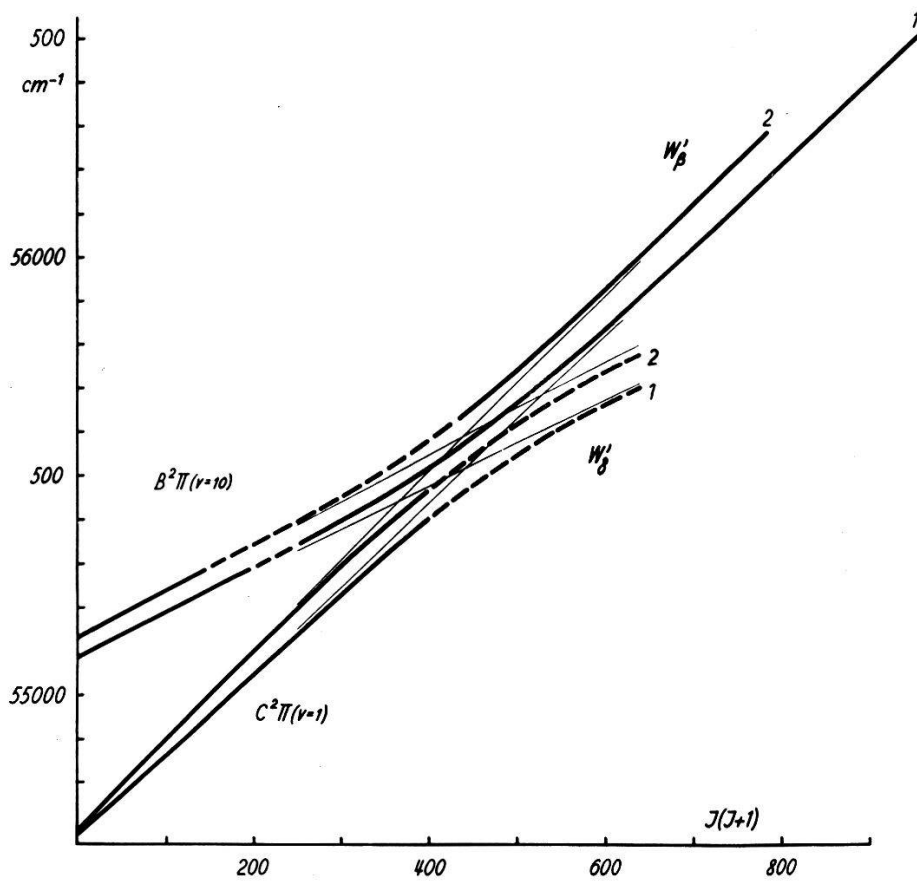
Die Störung  $\delta(0,0) + \beta(7,0)$ .

Fig. 5.

Die Störung  $\delta(1,0) + \beta(10,0)$ .

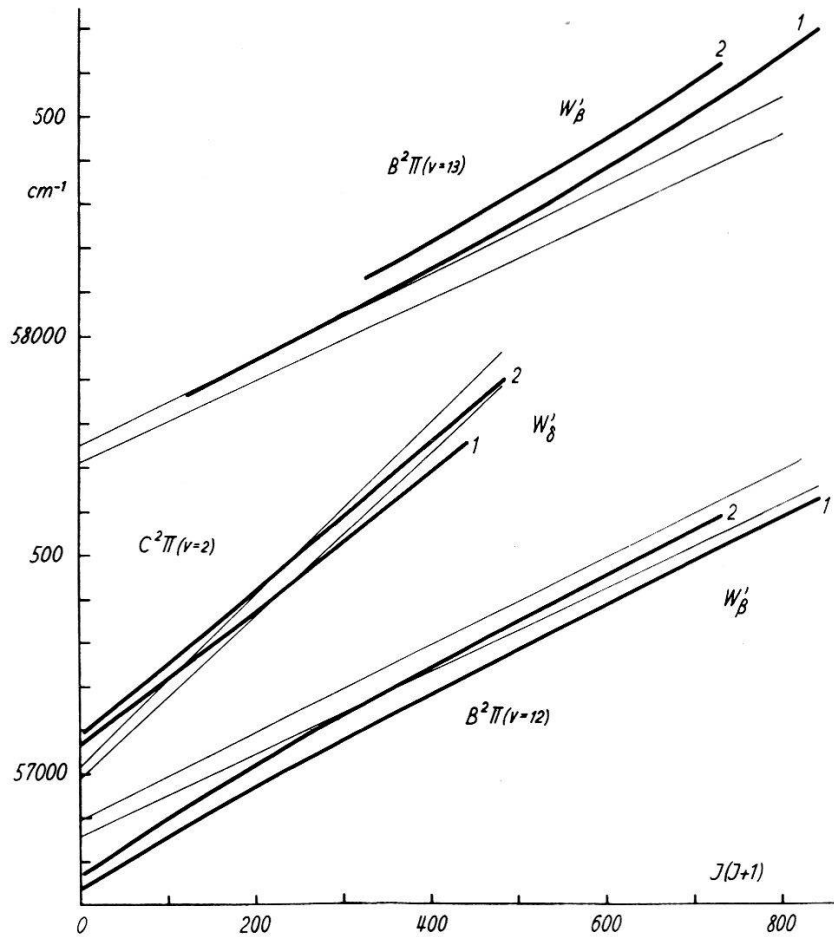


Fig. 6  
Die Störung  $\delta(2,0) + \beta(12,0) + \beta(13,0)$ .

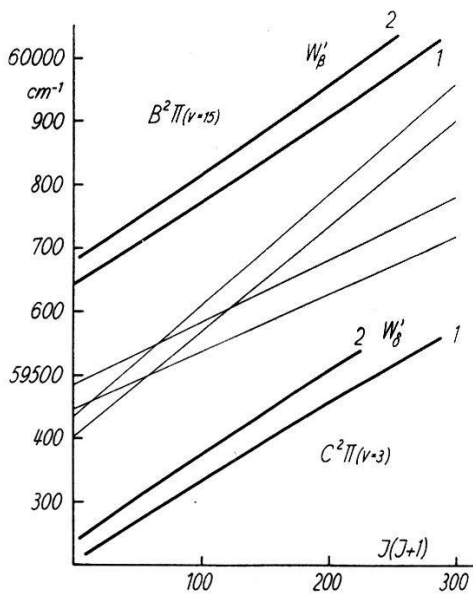


Fig. 7  
Die Störung  $\delta(3,0) + \beta(15,0)$ .

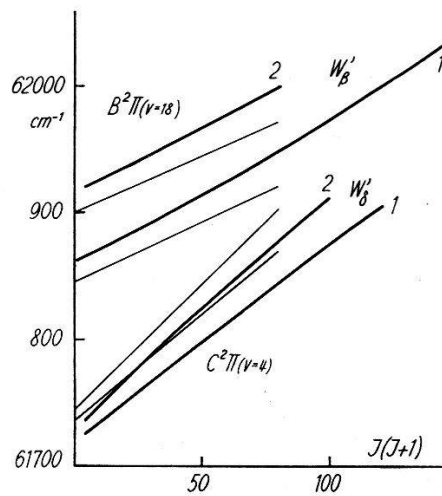


Fig. 8  
Die Störung  $\delta(4,0) + \beta(18,0)$ .

\*



«ungestörten» Rotationsterme mit  $W_\beta$  bzw.  $W_\delta$  und die zugehörigen Rotationskonstanten mit  $B_\beta^*$  bzw.  $B_\delta^*$ , wobei hierfür gelten soll:

B-Term:  $W_\beta(J) = F_\beta(J) + T_\beta^* = B_\beta^* J(J + 1) + T_\beta^*$  (1)

C-Term:  $W_\delta(J) = F_\delta(J) + T_\delta^* = B_\delta^* J(J + 1) + T_\delta^*$

$$W_\delta(0) - W_\beta(0) = T_\delta^* - T_\beta^* = C$$

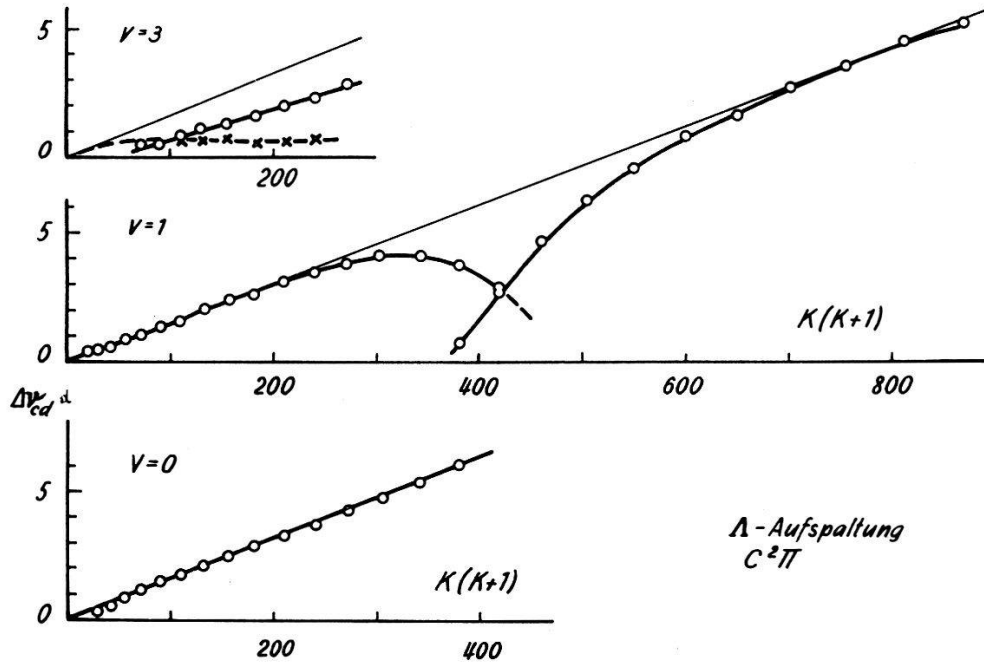


Fig. 9

Die  $\Lambda$ -Aufspaltung der  $C^2\Pi$  ( $v = 0, 1$  und  $3$ )-Terme.

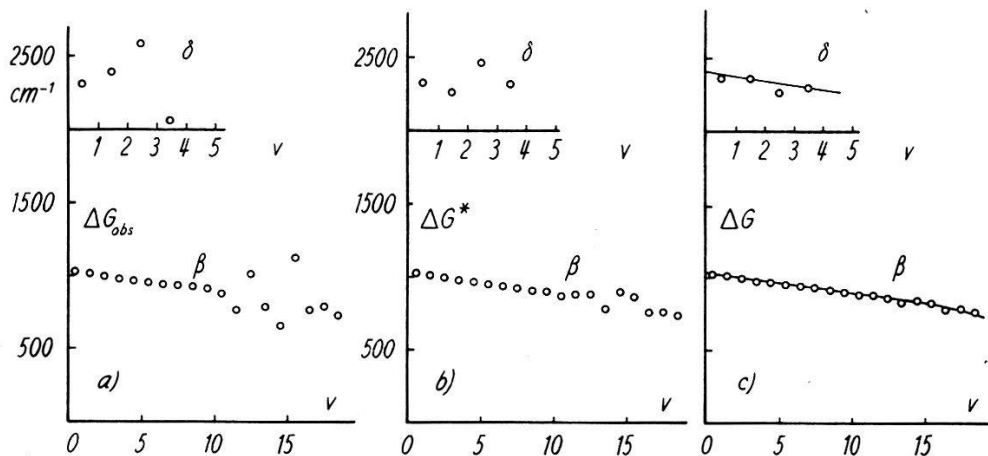


Fig. 10

Schwingungsstufen  $\Delta G$  im  $\delta$ - und  $\beta$ -System.

- a) Beobachtet (Vibrationsstörung)
- b) nach der ersten Entstörung
- c) nach der zweiten Entstörung

Aus der Störung zwischen den Termen gleichen  $J$  resultieren die beobachteten gestörten Terme  $W_{\beta}'$  bzw.  $W_{\delta}'$ , für die nach der Störungstheorie gilt

$$\left. \begin{array}{l} W_{\beta}'(J) \\ W_{\delta}'(J) \end{array} \right\} = \frac{W_{\beta} + W_{\delta}}{2} \pm \sqrt{\frac{(W_{\delta} - W_{\beta})^2}{4} + H^2}. \quad (2)$$

$W_{\beta}'(J)$  und  $W_{\delta}'(J)$  sind durch die Kurven der Figuren 4–8 dargestellt, wobei dasjenige der beiden Kurvenpaare mit  $\delta$  bezeichnet wird, das bei  $J = 0$  die grössere Steigung hat\*). Es gilt also in Formel (2) für  $W_{\delta}'$  das Minuszeichen, wenn der Schnittpunkt der ungestörten Kurven  $W_{\beta}$  und  $W_{\delta}$  bei positivem  $J(J + 1)$  liegt ( $C < 0$ ), das Pluszeichen, wenn er bei negativem  $J(J + 1)$  liegt ( $C > 0$ ). Vgl. Figur 11.

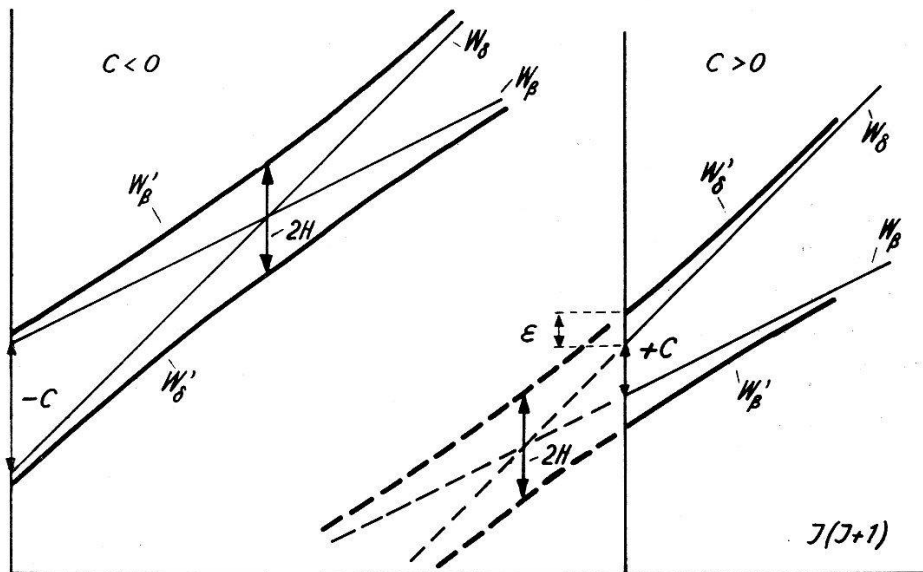


Fig. 11

Gestörte ( $W'$ ) und ungestörte ( $W$ )-Rotationstermcurven.

$H$  ist der Störungsparameter. Falls  $H$  von  $J$  nicht abhängt, so sind nach Formel (2) die  $W'[J(J + 1)]$ -Kurven Hyperbeln. Die Differenz zwischen den gestörten Termen

$$\Delta W' = W_{\delta}' - W_{\beta}' = \sqrt{(W_{\delta} - W_{\beta})^2 + 4 H^2} \quad (3)$$

wird minimal an der Kreuzungsstelle der ungestörten Terme ( $W_{\beta} = W_{\delta}$ ) und beträgt dort

$$|\Delta W'_{\text{Min}}| = 2 H. \quad (4)$$

Bildet man mit Formel (1)

$$\sqrt{\Delta W'^2 - 4 H^2} = (B_{\delta}^* - B_{\beta}^*) J(J + 1) + C, \quad (5)$$

\*) Die Benennung der Banden  $\delta(3,0)$  und  $\beta(15,0)$  ist deshalb gegen früher<sup>9) 13)</sup> vertauscht worden.

so wird dieser Ausdruck linear in  $J(J + 1)$  und man erhält für  $J \approx 0$  die Termdifferenz  $C$ . Die Grösse  $C$  kann im Falle, dass die Störung klein ist, auch direkt durch gradlinige Extrapolation der  $W'$ -Kurven aus dem praktisch ungestörten Gebiet heraus ermittelt werden.

Wenn  $\Delta W'_{\text{Min}}$  nicht in das beobachtete  $J$ -Gebiet fällt, so kann nach Formel (3) und (1)

$$\frac{\Delta W'^2 - \Delta W'_0{}^2}{J(J+1)} = (B_\delta^* - B_\beta^*)^2 J(J+1) + 2C(B_\delta^* - B_\beta^*), \quad (6)$$

worin  $\Delta W'_0 = \Delta W'(J = 0)$  ist, als Funktion von  $J(J + 1)$  aufgetragen werden. Dabei wird  $\Delta W'_0$  so bestimmt, dass eine Gerade entsteht, deren Steigung dann  $(B_\delta^* - B_\beta^*)^2$  gibt, und aus der man für  $J = 0$  die Grösse  $2C(B_\delta^* - B_\beta^*)$  und somit  $C$  erhält. Den Störungsparameter berechnet man alsdann aus

$$H = \frac{\sqrt{\Delta W'_0{}^2 - C^2}}{2} \quad (7)$$

Im Falle der hier vorliegenden Dublett-Terme mit der Aufspaltung  $A$  gelten diese Formeln sinngemäss entweder für die Mittelwerte der beiden Dublett-komponenten, wenn  $H \gg A$ , oder für die Komponenten einzeln, wenn  $H \ll A$ . Im Fall  $H \approx A$  können keine einfachen Formeln angegeben werden.

Fig. 12 (S. 245)

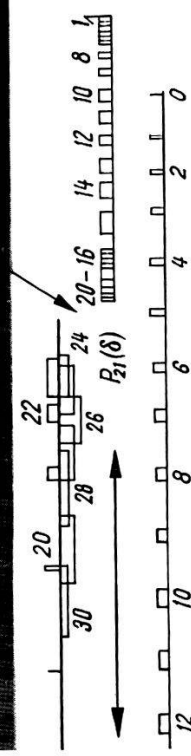
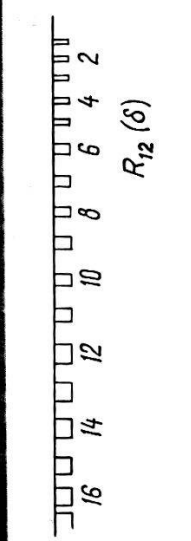
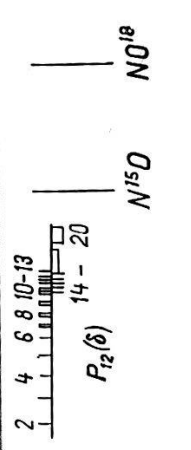
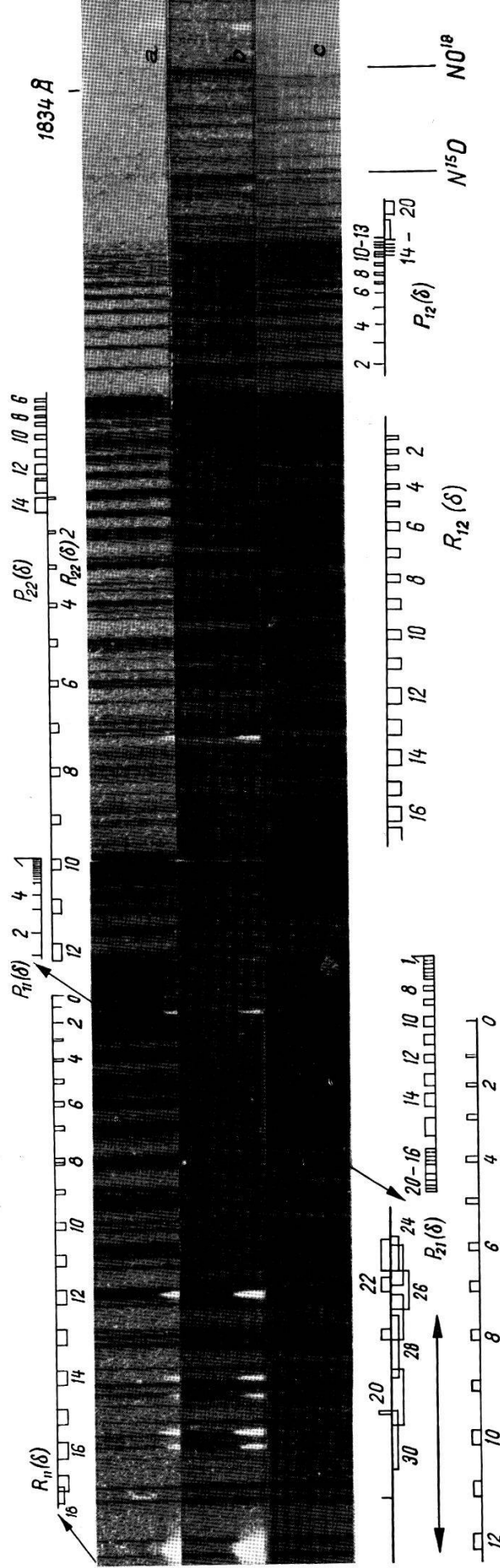
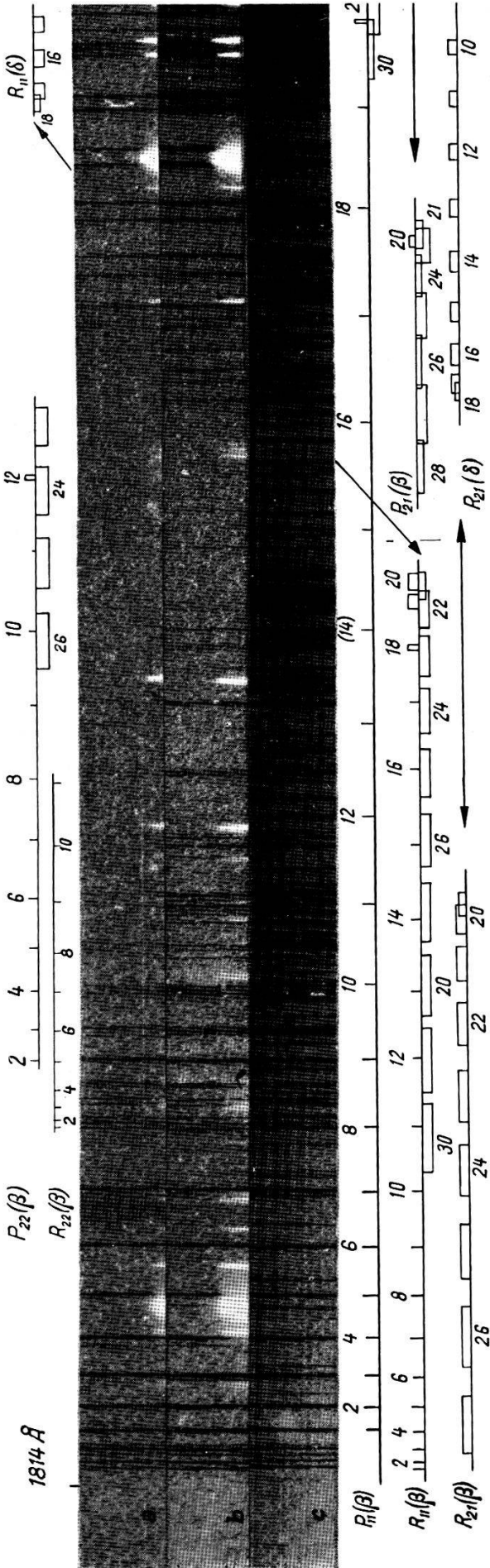
*Die Störung zwischen den Banden  $\delta(1,0)$  und  $\beta(10,0)$ .*

- a)  $-180^\circ\text{C}$ , 0,8 mm Hg, 26,5 cm, (3-m-Gitter, 4. Ordn. Ottawa)
- b)  $-180^\circ\text{C}$ , 4 mm Hg, 26,5 cm, (3-m-Gitter, 4. Ordn. Ottawa)
- c)  $27^\circ\text{C}$ , 2 mm Hg, 45 cm, (6-m-Gitter, 3. Ordn. Chicago,  
P. G. WILKINSON).

Die Pfeile weisen auf die Stellen, an denen die Zweige der  $\delta$ -Bande in den Zweigen der  $\beta$ -Bande ihre Fortsetzung finden. Der Sprung im Spektrum entspricht

$$\approx 2H = 110 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Zahlen bedeuten  $J - \frac{1}{2}$ .



Die Tabelle 3 enthält die rechnerische Auswertung der paarweisen gegenseitigen Störungen. Das erste Paar  $\delta(0,0) + \beta(7,0)$  ergibt einen  $H$ -Wert von zirka  $8 \text{ cm}^{-1}$  und die Störung umfasst nur wenige Rotationsniveaus. Die Genauigkeit der Messungen ist nicht hinreichend gut, um im

Tabelle 3

| 1        | 2       | 3   | 4    | 5            | 6          | 7                        | 8                       | 9                         | 10                       | 11                       | 12           | 13          |
|----------|---------|-----|------|--------------|------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|-------------|
| $\delta$ | $\beta$ | $H$ | $C$  | $J_0(J_0+1)$ | $\epsilon$ | $(B\delta)_{\text{obs}}$ | $(B\beta)_{\text{obs}}$ | $(\Delta B)_{\text{obs}}$ | $B_\delta^* + B_\beta^*$ | $B_\delta^* - B_\beta^*$ | $B_\delta^*$ | $B_\beta^*$ |
| 0        | 7       | 8   | + 4  |              | + 6        | 1,981                    | 1,034                   |                           |                          |                          | 1,981        | 1,034       |
| 1        | 10      | 55  | -409 | + 441        | - 7        | 1,929                    | 1,024                   | 0,019                     | (2,952)                  | (0,944)                  | 1,948        | 1,005       |
| 2        | 12      | 158 | + 80 | - 97         | + 123      | —                        | —                       |                           | 2,787                    | 0,825                    | 1,806        | 0,981       |
| 3        | 15      | 219 | - 48 | + 64         | - 196      | (1,36)                   | (1,28)                  |                           | 2,650                    | 0,748                    | 1,699        | 0,951       |
| 4        | 18      | 49  | -134 | + 138        | - 16       | 1,77                     | 1,00                    | 0,09                      | (2,75)                   | —                        | 1,86         | 0,91        |

Störungsgebiet den Verlauf der Termkurven der einzelnen Dublett Komponenten mit Sicherheit festzulegen. Es wäre von Interesse, diese Störung mit wesentlich grösserer Dispersion zu untersuchen und die ganze

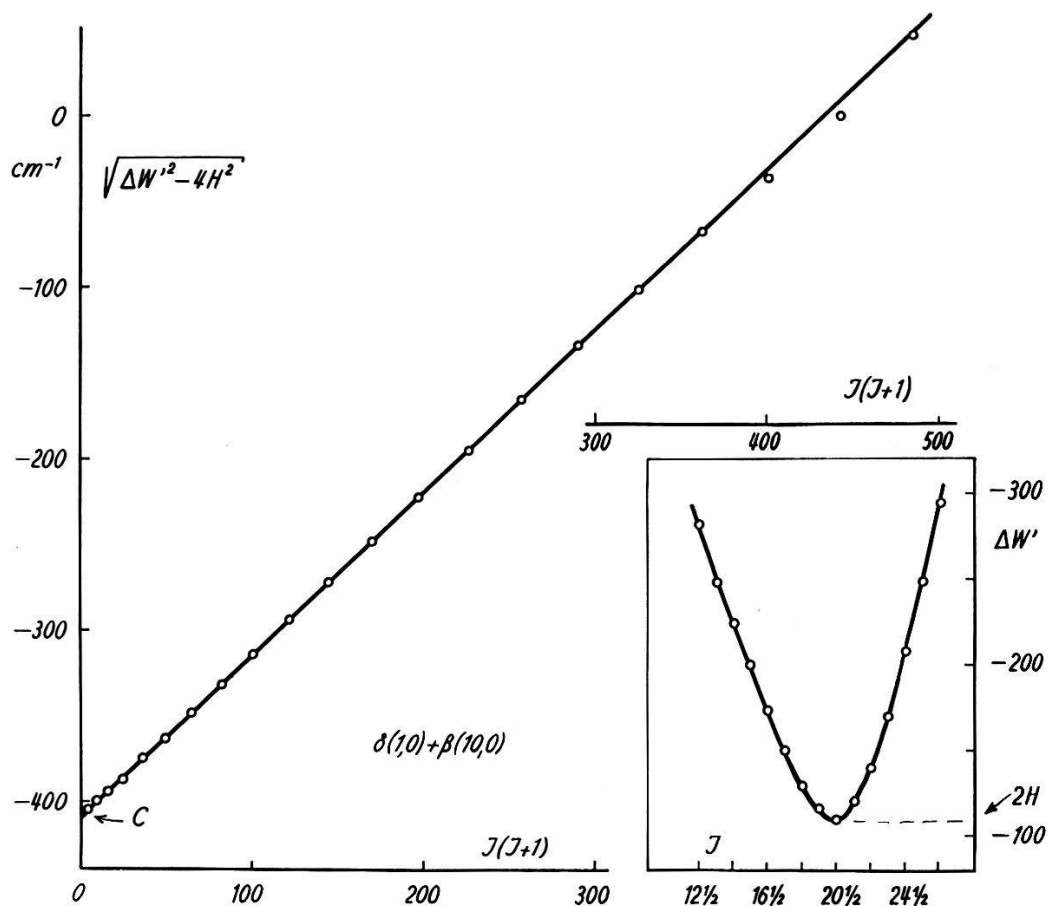


Fig. 13

Auswertung der gegenseitigen Störung  $\delta(1,0) + \beta(10,0)$  nach Formel (5) und Abstand  $\Delta W'$  der beobachteten Terme.

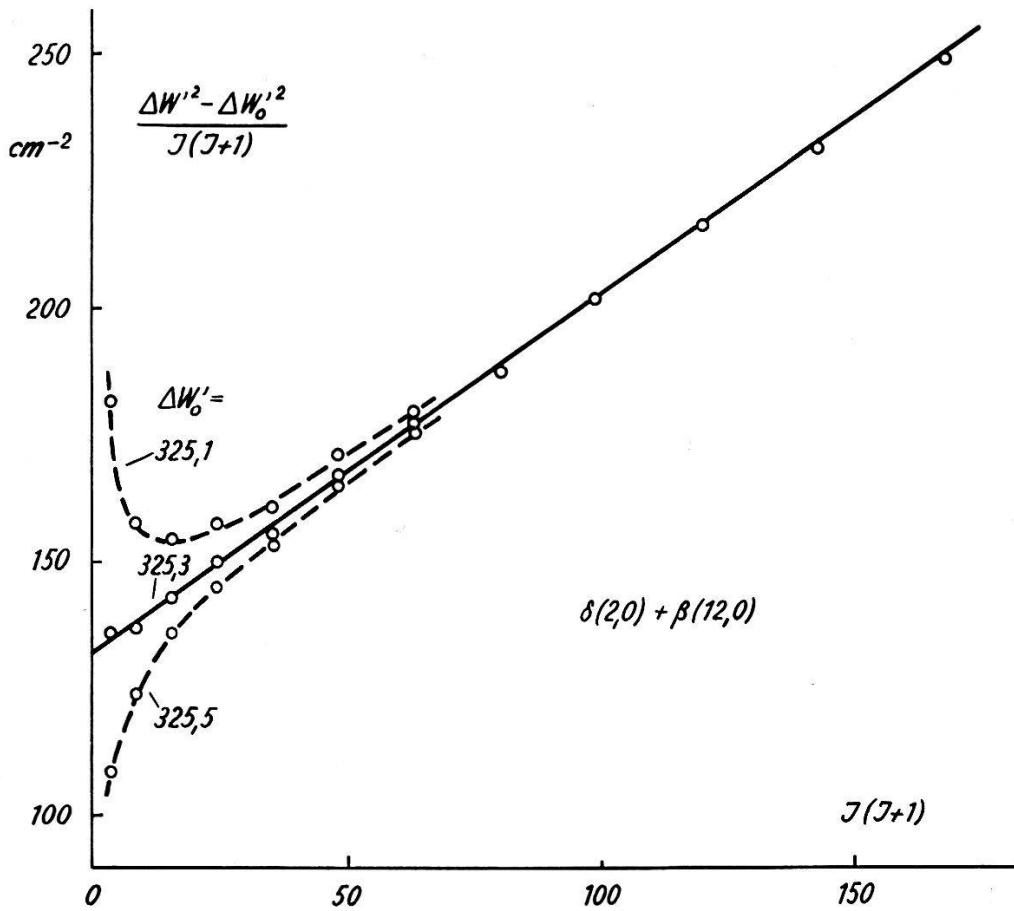


Fig. 14

Auswertung der gegenseitigen Störung  $\delta(2,0) + \beta(12,0)$  nach Formel (6).

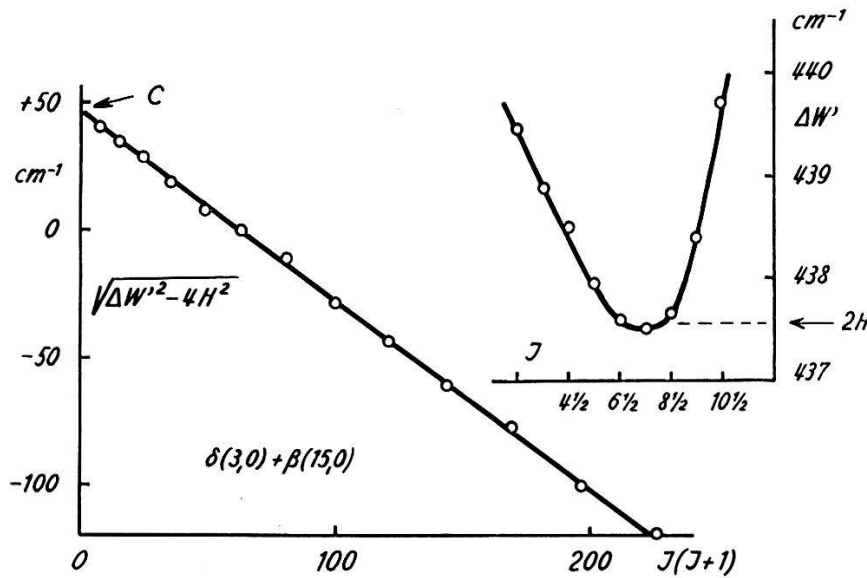


Fig. 15

Auswertung der gegenseitigen Störung  $\delta(3,0) + \beta(15,0)$  nach Formel (5).

(Die Vorzeichen am Ordinaten-Maßstab sind umzukehren.)



Störungsmatrix zu bestimmen. Die  $B^*$ -Werte der Tabelle 3 ergaben sich aus dem ungestörten Verlauf für  $J > 7$ , und der  $C$ -Wert durch Extrapolation aus diesem Gebiet. Das zweite Paar  $\delta(1,0) + \beta(10,0)$  bildet ein besonders schönes Störungsbeispiel, wie es wohl bisher nie beobachtet worden ist. Die Figuren 5 und 12 illustrieren im einzelnen diese Störung. Man erkennt in der Gegend von  $J = 19$  den vollständigen Übergang der Zweige von  $\beta(10,0)$  (niedrige  $J$ ) in rücklaufende Teile (hohe  $J$ ), die die Fortsetzung von  $\delta(1,0)$  bilden. Er ist mit einer starken Intensitätszunahme verknüpft und hat Kantenbildungen (zum Beispiel  $R_{11}$ -Zweig bei  $\lambda = 1821,5 \text{ \AA}$ ) zur Folge. Umgekehrt verlieren die Zweige der  $\delta$ -Bande an der Störstelle an Intensität. Rücklaufende Teile hohen  $J$ , die  $\beta(10,0)$  fortsetzen würden, können nicht beobachtet werden. Figur 13 zeigt die Auswertung nach Formel (5). Die für  $J > 11\frac{1}{2}$  fehlenden  $W_\delta'$ - bzw.  $W_\beta'$ -Werte wurden durch gradlinige Extrapolation der als Funktion von

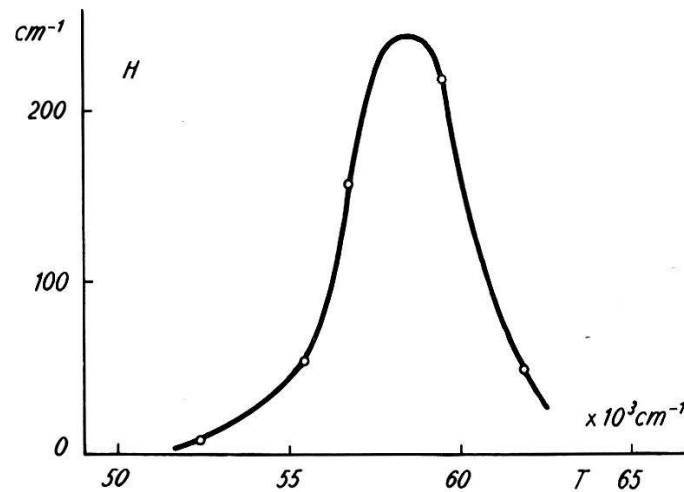


Fig. 16

Störungsparameter  $H$  als Funktion der Termhöhe.

$J(J+1)$  aufgetragenen  $W_\beta' + W_\delta'$  und Subtraktion der gemessenen  $W_\beta'$ , bzw.  $W_\delta'$  berechnet. Figur 14 zeigt die Auswertung nach Formel (6) am dritten Paar  $\delta(2,0) + \beta(12,0)$  und Figur 15 die Bestimmung der Störungsdaten wiederum nach Formel (5) für das am stärksten gestörte Paar  $\delta(3,0) + \beta(15,0)$ . Beim letzten Paar  $\delta(4,0) + \beta(18,0)$  ist die Genauigkeit der Messdaten etwas geringer, jedoch resultiert eindeutig der hier wieder beträchtlich kleinere Störungsparameter  $H = 49 \text{ cm}^{-1}$ .

Trägt man die Störungsparameter  $H$ , wie man sie aus den 5 Paaren erhält, als Funktion der Termhöhe auf, so ergibt sich Figur 16. Die  $H$ -Kurve zeigt ein ausgesprochenes Maximum. Auf der Termhöhe, die diesem Maximum entspricht, liegt der Schnittpunkt der beiden Potentialkurven  $B^2\Pi$  und  $C^2\Pi$ , die sich gegenseitig stören.

## Entstörung (1. Näherung)

§ 6. Kolonne 6 der Tabelle 3 enthält als

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \left[ W'_\delta(0) - W'_\beta(0) - C \right] = \frac{C}{2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4H^2}{C^2}} - 1 \right] \quad (8)$$

Korrekturen (Störungsbeiträge) für die rotationslosen Terme, also Vibrationsstörungen, wie sie aus der paarweisen gegenseitigen Störung folgen. Addiert man dieselben zu den beobachteten  $\beta$ -Termen bzw. subtrahiert man sie von den  $\delta$ -Termen und bildet man alsdann  $\Delta G^*(v)$  aus dieser Reihe der «entstörten» Niveaus, so erhält man die in Figur 10b eingezeichneten Punkte. Diese neuen  $\Delta G^*(v)$ -Werte nähern sich wesentlich aber doch keineswegs vollständig einer glatten Kurve.

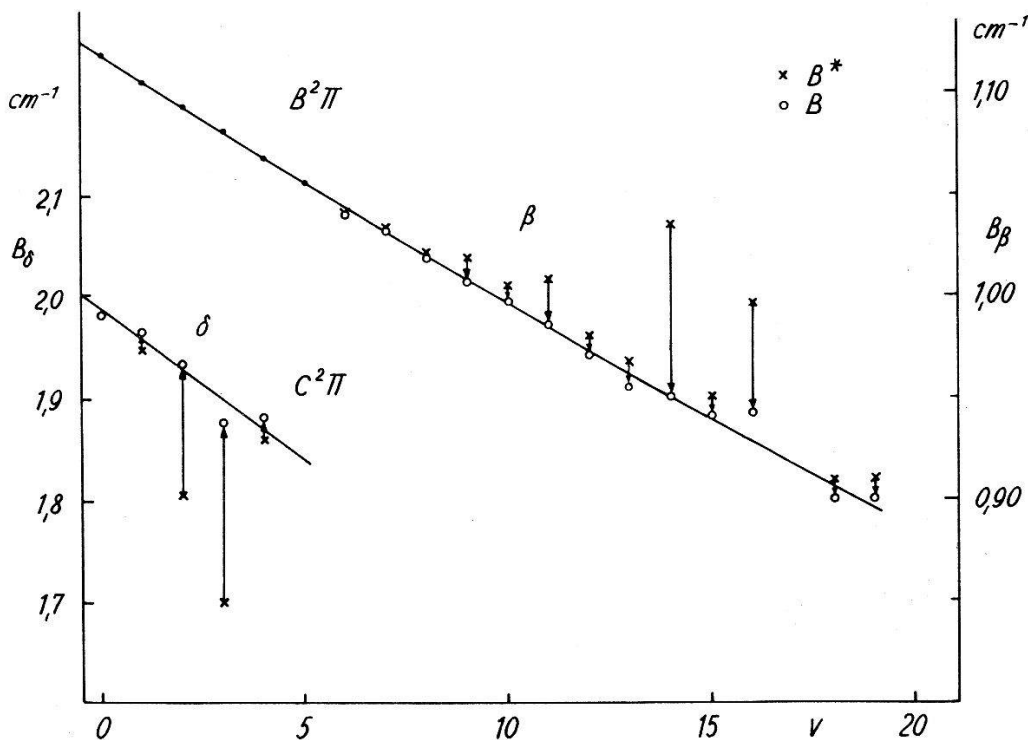


Fig. 17

Rotationskonstanten  $B_v$  der  $B^2II$ - und  $C^2II$ -Terme.

Die Kreuze geben die  $B_v^*$  nach der 1. Entstörung, die Kreise die  $B_v$  nach der 2. Entstörung.

Tabelle 3 gibt in den Kolonnen 7 und 8 unter  $(B_\delta)_{\text{obs}}$  und  $(B_\beta)_{\text{obs}}$   $B$ -Werte, wie sie direkt aus den Beobachtungen gewonnen werden, soweit die Rotationsterme eine nahezu ungestörte Folge bilden (vgl. Fig. 2). In Kolonne 10 sind Zahlen für  $B_\delta^* + B_\beta^*$  gegeben, die man recht genau aus den Werten  $F_\delta + F_\beta = (B_\delta^* + B_\beta^*) J(J + 1)$  bestimmen kann. Für alle 5 Paare sind die Kurven  $W'_\delta(J) + W'_\beta(J)$  als Funktion von  $J(J + 1)$  in weitem  $J$ -Bereich Geraden, da sich bei der Summation ja die wechselseitige Störung heraushebt. In Kolonne 11 sind Werte für  $B_\delta^* - B_\beta^*$  angegeben, die man aus den Neigungen der Geraden, welche Formel (5)

(Fig. 13 und 15) bzw. Formel (6) (Fig. 14) darstellen, berechnen kann. Die Kolonnen 12 und 13 enthalten die «vorläufig entstörten»  $B$ -Werte  $B_\delta^*$  und  $B_\beta^*$ . Für das erste Paar  $\delta(0,0) + \beta(7,0)$ , in dem die Störung klein ist, sind sie mit den Werten  $(B_\delta)_{obs}$  bzw.  $(B_\beta)_{obs}$  der Kolonnen 7 und 8 identisch. Für die stark gestörten Paare  $\delta(2,0) + \beta(12,0)$  und  $\delta(3,0) + \beta(15,0)$  sind sie aus den Summen und Differenzen der Kolonnen 10 und 11 berechnet. Für die Paare  $\delta(1,0) + \beta(10,0)$  und  $\delta(4,0) + \beta(18,0)$  erfolgte die Berechnung aus  $(B_\delta)_{obs}$  bzw.  $(B_\beta)_{obs}$  unter Addition bzw. Subtraktion der Korrektur

$$(\Delta B)_{obs} = \frac{B_\delta - B_\beta}{2} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 4H^2/C^2}} \right) = \frac{B_\delta - B_\beta}{2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon + C/2}. \quad (9)$$

Diese Korrektur berücksichtigt die Differenz in der Steigung der  $W[J(J+1)]$  und  $W'[J(J+1)]$ -Kurven bei  $J = 0$ . Im Falle des Paares  $\delta(1,0) + \beta(10,0)$  erhält man übereinstimmende  $B^*$ -Werte auch aus den Summen und Differenzen (Kolonnen 10 und 11). In Figur 17 sind die  $B_\delta^*$  und  $B_\beta^*$  als Kreuze eingetragen. Sie fügen sich nicht in eine regelmässige  $B(v)$ -Kurve ein, für alle  $\beta$ -Terme fallen sie zu hoch, für alle  $\delta$ -Terme zu tief.

Tabelle 4 enthält in Kolonne 2 die Termwerte der Schwingungsniveaus von  $B^2II$  und  $C^2II$ . Es sind die Mittelwerte der beiden Dublett Komponenten, als Nullpunkt ist das Niveau  $v = 0$  des  $X^2II_{1/2}$ -Grundzustandes genommen. Für die in diesem § besprochenen Niveaus paarweiser Wechselwirkung ist die Korrektur  $\varepsilon$  nach Formel (8) bzw. Tabelle 3 bereits erfolgt. Im Falle  $\beta$  ( $v = 17$ ), wofür nur Linien der  $F_1$ -Dublett Komponente beobachtet sind, ist bei der Mittelung die  $F_2$ -Komponente durch Interpolation ergänzt worden. Das Niveau  $\beta(v = 13)$ , für das nur Linien  $J \geq 11\frac{1}{2}$  im Bereich der Wechselwirkung mit  $\delta(v = 2)$  beobachtet sind, wurde wie folgt behandelt: Für  $17\frac{1}{2} \leq J \leq 20\frac{1}{2}$  liegen Linien für beide, sich gegenseitig störenden Niveaus vor. Daraus berechnet sich  $B_{\delta_2}^* + B_{\beta_{13}}^*$  zu  $2,757 \text{ cm}^{-1}$ . Mit diesem Wert erhält man durch lineare Extrapolation Zahlen für die Summe  $W_\delta' + W_\beta'$  im Bereich grösserer  $J$  und hieraus mit den bekannten  $W_\beta'$  die gesuchten Differenzen  $\Delta W' = W_\delta' - W_\beta'$  bis nahe an den  $J$ -Wert maximaler Störung  $\delta(2,0) + \beta(13,0)$  bei  $J(J+1) \approx 800$ . Es resultiert ein  $\Delta W'_{Min}$ , das im Einklang mit der  $H$ -Kurve (Fig. 16) steht. Es ergibt sich für

$$\sqrt{\Delta W'^2 - \Delta W'_{Min}^2}$$

eine gute Gerade und man findet daraus  $B_{\delta_2}^* - B_{\beta_{13}}^* = 0,832 \text{ cm}^{-1}$  und mit obigem Wert für die Summe schliesslich  $B_{\delta_{13}}^* = 0,963 \text{ cm}^{-1}$ . An diesem Wert ist noch eine Zentrifugalkorrektur von  $2DJ(J+1) = +0,004 \text{ cm}^{-1}$  angebracht  $D = 4B^3/\omega^2 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ , um der Tatsache

Rechnung zu tragen, dass alle Beobachtungsdaten im Bereiche  $J(J+1) \approx 500$ , also hoher Rotation liegen. Tabelle 4, Kolonne 6 enthält deshalb für  $B_{\beta 13}^*$  den Wert  $0,967 \text{ cm}^{-1}$ ; der Termwert in Kolonne 2 ist durch Extrapolation berechnet.

Tabelle 4 ( $\text{cm}^{-1}$ )

| 1          | 2       | 3                 | 4     | 5             | 6            | 7                 | 8          |
|------------|---------|-------------------|-------|---------------|--------------|-------------------|------------|
| $B^2\Pi v$ | $T_v^*$ | $\epsilon_\beta$  | $T_v$ | $\Delta G(v)$ | $B_\beta^*$  | $\Delta B_\beta$  | $B_\beta$  |
| 0          | 45500   | + 5               | 45505 | 1023          |              |                   | 1,118      |
| 1          | 46522   | + 6               | 46528 | 1009          |              |                   | 1,105      |
| 2          | 47531   | + 6               | 47537 | 996           |              |                   | 1,093      |
| 3          | 48526   | + 7               | 48533 | 974           |              |                   | 1,081      |
| 4          | 49499   | + 8               | 49507 | 973           |              |                   | 1,068      |
| 5          | 50471   | + 9               | 50480 | 955           |              |                   | 1,056      |
| 6          | 51425   | + 10              | 51435 | 943           | 1,041        | - 0,001           | 1,040      |
| 7          | 52366   | + 12              | 52378 | 933           | 1,034        | - 0,002           | 1,032      |
| 8          | 53295   | + 16              | 53311 | 915           | 1,022        | - 0,003           | 1,019      |
| 9          | 54203   | + 23              | 54226 | 906           | 1,019        | - 0,012           | 1,007      |
| 10         | 55107   | + 25              | 55132 | 886           | 1,005        | - 0,007           | 0,998      |
| 11         | 55984   | + 34              | 56018 | 881           | 1,009        | - 0,023           | 0,986      |
| 12         | 56878   | + 21              | 56899 | 861           | 0,981        | - 0,010           | 0,971      |
| 13         | 57772   | - 12              | 57760 | 837           | 0,967        | - 0,013           | 0,954      |
| 14         | 58564   | + 33              | 58597 | 854           | 1,035        | - 0,085           | 0,950      |
| 15         | 59467   | - 16              | 59451 | 830           | 0,951        | - 0,010           | 0,941      |
| 16         | 60341   | - 60              | 60281 | 788           | 0,997        | - 0,055           | 0,942      |
| 17         | 61103   | - 34              | 61069 | 778           | —            | - 0,026           |            |
| 18         | 61874   | - 27              | 61847 | 753           | 0,91         | - 0,008           | 0,90       |
| 19         | 62623   | - 23              | 62600 |               | 0,91         | - 0,007           | 0,90       |
| $C^2\Pi v$ |         | $\epsilon_\delta$ |       |               | $B_\delta^*$ | $\Delta B_\delta$ | $B_\delta$ |
| 0          | 52372   | - 8               | 52380 | 2362          | 1,981        | + 0,001           | 1,982      |
| 1          | 54697   | - 45              | 54742 | 2366          | 1,948        | + 0,018           | 1,966      |
| 2          | 56958   | - 150             | 57108 | 2270          | 1,806        | + 0,129           | 1,935      |
| 3          | 59420   | + 42              | 59378 | 2299          | 1,699        | + 0,176           | 1,875      |
| 4          | 61741   | + 64              | 61677 |               | 1,86         | + 0,022           | 1,88       |

### Entstörung (2. Näherung)

§ 7. Im vorhergehenden § ist die homogene Störung zwischen den  $B^2\Pi$ - und  $C^2\Pi$ -Termen im Sinne einer ersten Näherung so behandelt worden, wie wenn eine Wechselwirkung paarweise nur zwischen Termen koinzidierender Schwingungsniveaus stattfände. In zweiter Näherung soll nun auch die Wechselwirkung zwischen entfernteren Niveaus berücksichtigt werden. Auswirkungen dieser Art zeigten sich bereits in dem

Umstände, dass die Differenzen  $B_{\delta}^* - B_{\beta}^*$  für die in § 5 und 6 behandelten Paare zu kleine Werte ergaben, und dass die Vibrationsstörungen nicht quantitativ durch die erste Näherung erklärt werden konnten. Die nicht mit  $\delta$ -Banden koinzidierenden  $\beta$ -Banden scheinen zwar, wie Figur 2 zeigt, ungestört zu sein, da sie konstante  $B$ -Werte, das heisst horizontale  $B$ -Geraden ergeben. Die Grösse der  $B$ -Werte, die man so erhält, sind – in Kolonne 6 der Tabelle 4 als  $B_{\beta}^*$  bezeichnet – in der Figur 17 als Kreuze eingetragen. Sie sind merklich zu gross, vor allem  $B_{\beta}^*(v = 14)$  und  $B_{\beta}^*(v = 16)$ , die zu den im Gebiet maximaler Störung liegenden Termen gehören. Soll eine vollständige «Entstörung» durchgeführt werden, das heisst sollen Werte ermittelt werden, die als Konstanten der ungestörten  $B^2II$ - und  $C^2II$ -Terme gelten können, so ist in einer zweiten Näherung auch den entfernteren Wechselwirkungen Rechnung zu tragen.

Schreibt man die Formeln (8) und (9) nun in der Form

$$\varepsilon_{ik} = \frac{C_{ik}}{2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{4 H_{ik}^2}{C_{ik}^2}} - 1 \right\} \left( = \frac{H_{ik}^2}{C_{ik}}, \text{ wenn } 2 H_{ik} \ll C_{ik} \right) \quad (10)$$

$$\Delta B_{ik} = \frac{B_{\delta_i} - B_{\beta_k}}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 4 H_{ik}^2 / C_{ik}^2}} \right\} \left( = (B_{\delta_i} - B_{\beta_k}) \frac{H_{ik}^2}{C_{ik}^2} \right) \quad (11)$$

worin

$$C_{ik} = W_{\delta_i}(0) - W_{\beta_k}(0),$$

so geben

$$\varepsilon_{\delta_i} = \sum'_k \varepsilon_{ik} \quad \varepsilon_{\beta_k} = \sum'_i \varepsilon_{ik} \quad (12)$$

die Grösse der Vibrationsstörungen der  $\delta(v=i)$ - bzw.  $\beta(v=k)$ -Terme durch die entfernteren Terme. Ferner sind

$$\Delta B_{\delta_i} = - \sum'_k \Delta B_{ik} \quad \Delta B_{\beta_k} = + \sum'_i \Delta B_{ik} \quad (13)$$

die an den zugehörigen Rotationskonstanten  $B^*$  anzubringenden entsprechenden Korrekturen. Die Apostrophe an den Summenzeichen sollen andeuten, dass bei der Summation die in § 6 bereits berücksichtigten koinzidierenden Terme wegzulassen sind. Durch Addition der  $\varepsilon_{\beta_k}$ -Korrekturen zu den  $T_v^*$  ( $v = k$ ) und durch Subtraktion der  $\varepsilon_{\delta_i}$  von den  $T_v^*$  ( $v = i$ ) der Tabelle 4, Kolonne 2 erhält man die in zweiter Näherung entstörten  $T_v$ -Werte der Kolonne 4. Figur 10c zeigt, dass die entstörten  $\Delta G(v)$  (Kolonne 5) eine fast völlig glatte  $\Delta G(v)$ -Kurve liefern. Durch Addition der  $\Delta B$ -Korrekturen (Formeln 13) zu den  $B^*$  der Kolonne 6 entstehen die entstörten  $B$ -Werte der Kolonne 8, die in Figur 17 nun auch nahezu glatt verlaufende  $B(v)$ -Kurven für beide  $^2II$ -Terme ergeben.

Bei der Berechnung der  $\varepsilon_{ik}$  nach Formel (10) und der  $\Delta B_{ik}$  nach Formel (11) ist für  $H_{ik}$  der  $H$ -Wert (Fig. 16) bei der Energie  $T = T_{ik} - F_s$

benutzt worden, wobei  $T_{ik}$  die Energie des meist weit extrapolierten Schnittpunktes der  $W_{\delta_i}$  und  $W_{\beta_k}$ -Kurven bei  $J = J_s$  ist, und  $F_s = B_s J_s(J_s + 1) = h/8\pi^2 c 1/\mu r_s^2 J_s(J_s + 1)$  eine berechnete Rotationsenergie in diesem Schnittpunkt ist. Der Kernabstand im Schnittpunkt ergab sich mit Hilfe plausibler Potentialkurven zu  $r_s = 1,178$  A, womit man für  $B_s$  den Wert  $1,63 \text{ cm}^{-1}$  berechnet. Diese Wahl von  $H_{ik}$  ist zwar nicht streng begründbar, sie ist jedoch dem hier verwendeten Entstörungsverfahren angemessen, das ohnehin für die hohen  $\beta$ - und  $\delta$ -Schwingungsniveaus extrapolierte Werte benutzen muss.

Den Figuren 10c und 17 entnimmt man als Konstanten des entstörten

$$\begin{aligned} C^2II\text{-Term: } \omega_e &= 2395 \text{ cm}^{-1} & \omega x &= 15 \text{ cm}^{-1} \\ B_e &= 2,002 \text{ cm}^{-1} & \alpha &= 0,030 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Die Genauigkeit dieser Zahlen ist natürlich entsprechend ihrer Herleitung beschränkt.

Die  $A$ -Aufspaltung des  $C^2II$ -Terms (Fig. 9) zeigt im Bereich der Störung die Vermischung mit dem  $B^2II$ -Term in Form einer Abnahme bis auf die Hälfte des Wertes, der sich nach der für den ungestörten Bereich gut erfüllten Formel  $\Delta\nu_{ca} = qK(K + 1)$  ergäbe, wobei die andere Hälfte im störenden  $B^2II$ -Term erscheint. Die Grösse von  $q$  ist  $0,016 \text{ cm}^{-1}$ . Nach der im «pure precession»-Fall gültigen Formel

$$q = \frac{2 B^2 l(l+1)}{\nu(II\Sigma)}$$

erhält man für  $l = 1$  als Abstand des die Aufspaltung verursachenden  $^2\Sigma$ -Terms  $\nu(II\Sigma) = 1000 \text{ cm}^{-1}$ , also auffallend genau die Differenz zwischen den  $D^2\Sigma^{+-}$  und  $C^2II$ -Termen.

Für den  $C^2II$ -Term gilt exakt HUNDS Fall  $b$ , es ist also  $A = Y = 0$ . Zufolge der Wechselwirkung mit  $B^2II$ , für den  $Y = 30$  ist, treten aber im Bereich der Störung erhebliche Abweichungen von den gewöhnlichen Termformeln auf. Wiederum beobachtet man als Folge der Vermischung eine 1:1-Aufteilung der Dublettaufspaltung nahe dem Ort maximaler Störung, im Bandenpaar  $\beta(3,0) + \delta(15,0)$  für  $J(J + 1) = 90$ .

#### IV. Diskussion

§ 8. Die in den §§ 5 bis 7 durchgeführte Analyse und Entstörung der  $\delta$ - und  $\beta$ -Banden des NO-Moleküls ist wohl das erste, quantitativ behandelte Beispiel einer homogenen Störung zwischen zwei Molekültermen. Es zeigt anschaulich das vollständige System der Energiezustände im Gebiet der Überschneidung zweier Potentialkurven gleicher Rasse. Vor allem lieferte die vorliegende Untersuchung die in Figur 16 wieder-



gegebene Kurve  $H = H(T)$  für die Grösse des Störungsparameters als Funktion der Anregungsenergie des Moleküls, wofür bisher kein Beispiel vorlag. Der grösste gemessene Wert von  $H$  ist  $220 \text{ cm}^{-1}$ , also wesentlich kleiner als die Schwingungsstufen  $\Delta G$  der beiden sich störenden Terme, so dass in der Frage des Verlaufs der Potentialkurven am Schnittpunkt die Näherung des Überschneidens hier den Verhältnissen besser angepasst ist als die Näherung des Ausweichens (vgl. HERZBERG<sup>19</sup>) p. 297). Tatsächlich sind ja auch oberhalb des Schnittpunktes noch das  $C^2\Pi$  ( $v = 4$ ) und mehrere  $B^2\Pi$  ( $v = 16$  bis  $19$ )-Niveaus sichergestellt, und sind noch höhere  $\beta$ -Niveaus wahrscheinlich vorhanden<sup>13</sup>). Höhere  $\delta$ -Banden scheinen durch eine neue Störung beeinflusst zu werden und können vorläufig nicht mit Sicherheit identifiziert werden.

Das in der Literatur beschriebene, bestuntersuchte Beispiel einer homogenen Störung ist die Wechselwirkung zweier angeregter  $^1\Sigma$ -Terme im AgH-Molekül (GERÖ und SCHMID<sup>20</sup>). Hier ist allerdings die Störung grösser, so dass nur vom *einen* Bandensystem  $^1\Sigma^a - X^1\Sigma$  nahezu ungestörte Teile beobachtet werden können, das andere «störende» System  $^1\Sigma^b - X^1\Sigma$  sich jedoch nur in der Störung der ersten bemerkbar macht. Die paarweise Wechselwirkung koinzidierender Zustände ist deshalb in diesem Beispiel lange nicht so ausgeprägt wie im Falle des NO-Moleküls. Immerhin können, wenigstens formal, aus den von GERÖ und SCHMID publizierten Figuren 1 bis 4 für die ersten 4 Schwingungsniveaus des  $^1\Sigma^a$ -Terms wie folgt  $H$ -Werte berechnet werden, wenn als Störungspartner das Niveau  $v = 0$  des  $^1\Sigma^b$ -Terms allein angenommen wird: Aus den Gleichungen (1) und (2) des § 5 leitet man leicht ab

$$\eta = \frac{d^2 W_a'}{d[J(J+1)]^2} = - \frac{(B_a - B_b)^2}{4 H} \quad (14)$$

für die Steigung  $\eta$  der Wendetangente der  $(B' - B'')$ -Kurven. Diese Kurven stellen ja  $dW_a'/d[J(J+1)]$  dar und haben den Wendepunkt bei  $W_a = W_b$ . Man erhält so mit den Werten  $B_a = 6,1 \text{ cm}^{-1}$  und  $B_b = 3,3 \text{ cm}^{-1}$

| $^1\Sigma^a$ $v'$ | $\eta \text{ cm}^{-1}$ | $H \text{ cm}^{-1}$ |
|-------------------|------------------------|---------------------|
| 0                 | - 0,0061               | 320                 |
| 1                 | - 0,0023               | 860                 |
| 2                 | - 0,00125              | 1600                |
| 3                 | - 0,00084              | 2300                |

Sicherlich hat im Falle des AgH dieses so berechnete  $H$  nicht die strenge Bedeutung des Wechselwirkungsparameters der Gleichungen (2). Es ist aber schon der kleinste Wert  $H = 320 \text{ cm}^{-1}$  für  $v' = 0$  im Verhältnis zu den Abständen der Schwingungsniveaus fast so gross wie der Maximalwert im NO-Molekül.

Nach Gleichung (14) kann auch für die von GERÖ<sup>21)</sup> untersuchte homogene Störung zwischen zwei  ${}^2\Sigma$ -Termen des PbH-Moleküls aus GERÖs Figur 3 ein  $H$ -Wert bestimmt werden. Er ergibt sich zu  $150\text{ cm}^{-1}$ . Da hier die  $B$ -Werte der beiden sich störenden Terme nur wenig voneinander verschieden sind und zudem das Molekül in den beiden Zuständen nur locker gebunden ist, bedeutet dieser relativ kleine Wert auch hier eine grosse Störung.

Figur 18 gibt ein Bild der Potentialkurven der angeregten NO-Zustände und der Lage einiger Schwingungsniveaus. Am Ort der homogenen Störung sind die Kurven als Ausdruck reduzierter Bedeutung gestrichelt gezeichnet. Die Dissoziationsgrenze des  $X^2\Pi$ -Grundzustandes

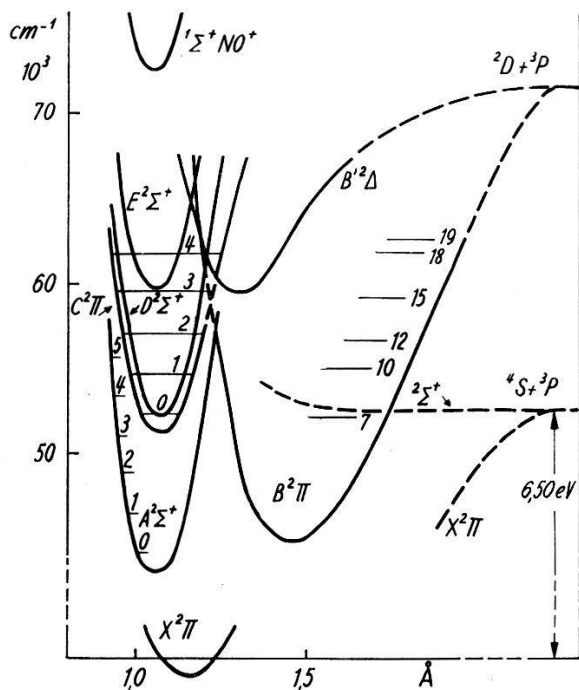


Fig. 18

Potentialkurven des NO-Moleküls.

ist bei  $D_0(0) = 6,50\text{ eV}$  gezeichnet. Wie schon früher hiezu bemerkt<sup>9)</sup>, würde das Niveau  $v = 19$  des  $B^2\Pi$ -Zustandes, das bei  $62600\text{ cm}^{-1}$  liegt, die für den  $B^2\Pi$ -Term allein in Frage kommende Dissoziationsgrenze  $N(^2D) + O(^3P)$  überschreiten, falls man den bis vor kurzem öfters diskutierten kleinen Wert  $D_0(0) = 5,3\text{ eV}$  zugrunde legte. Die Ergebnisse dieser Arbeit schliessen also diesen Wert aus. Der von der Dissoziationsgrenze unangeregter Atome  $N(^4S) + O(^3P)$  ausgehende repulsive  ${}^2\Sigma^+$ -Term erklärt [GLOCKLER<sup>22)</sup>, TANAKA<sup>23)</sup>] das Fehlen von  $\beta$ -Banden für  $v > 7$  im Emissionsspektrum. Das Fehlen der  $\delta$ -Banden für  $v > 0$  in Emission folgt dann aus der in dieser Arbeit diskutierten  $\delta - \beta$  Wechselwirkung. Durch die Tatsache, dass  $\gamma$ -Banden bis  $v' = 5$  gefunden werden konnten<sup>9) 13)</sup>, er-

| Tabelle 5       |           |          | $\beta(11,0)$ |          |           | $\beta(12,0)$ |           |          | $\beta(14,0)$ |          |          |          |
|-----------------|-----------|----------|---------------|----------|-----------|---------------|-----------|----------|---------------|----------|----------|----------|
| $J-\frac{1}{2}$ | $N^{150}$ |          | $N^{18}$      |          | $N^{150}$ |               | $N^{150}$ |          | $N^{150}$     |          | $N^{18}$ |          |
|                 | $R_{11}$  | $P_{11}$ | $R_{11}$      | $P_{11}$ | $R_{11}$  | $P_{11}$      | $R_{11}$  | $P_{11}$ | $R_{11}$      | $P_{11}$ | $R_{11}$ | $P_{11}$ |
| 0               | 55801,5   |          | 55724,8       |          | 56595,6   |               | 58343,8   |          | 58249,9       |          |          |          |
| 1               | 01,5      | 793,8    | 24,8          | 717,4    | 95,6      |               | 43,8      | 336,0    | 49,9          | 242,4    |          |          |
| 2               | 00,2      | 88,7     | 23,6          | 12,3     | 95,6      | 582,3         | 42,6      | 30,9     | 48,7          | 37,3     |          |          |
| 3               | 797,5     | 82,2     | 20,7          | 05,9     | 94,2      | 76,5          | 40,0      | 24,4     | 46,2          | 30,9     |          |          |
| 4               | 93,4      | 74,4     | 16,8          | 698,2    | 91,9      | 69,7          | 36,0      | 16,9     | 42,4          | 23,4     |          |          |
| 5               | 88,1      | 65,2     | 11,6          | 89,1     | 88,2      | 61,7          | 30,9      | 07,9     | 37,3          | 14,5     |          |          |
| 6               | 81,2      | 54,7     | 04,9          | 78,7     | 82,3      | 52,9          | 24,4      | 297,5    | 30,9          | 04,5     |          |          |
| 7               | 73,3      | 42,8     | 697,1         | 67,0     | 72,4      | 43,0          | 16,9      | 85,9     | 23,4          | 193,1    |          |          |
| 8               | 63,8      |          |               |          |           | 30,7          | 07,9      | 73,0     | 14,5          | 80,7     |          |          |
| 9               | 53,1      |          |               |          |           | 13,9          |           | 59,2     |               |          |          |          |

| Tabelle 5       |           |          | $\beta(15,0)$ |          |           | $\delta(1,0)$ |          |          |
|-----------------|-----------|----------|---------------|----------|-----------|---------------|----------|----------|
| $J-\frac{1}{2}$ | $N^{150}$ |          | $N^{18}$      |          | $N^{150}$ |               | $N^{18}$ |          |
|                 | $R_{11}$  | $P_{11}$ | $R_{11}$      | $P_{11}$ | $R_{11}$  | $P_{11}$      | $R_{12}$ | $P_{12}$ |
| 0               | 59459,6   |          | 455,6         |          | 59371,2   |               | 367,5    |          |
| 1               | 61,2      | 450,8    | 54,7          | 376,5    | 72,7      | 362,9         | 66,7     |          |
| 2               | 61,8      | 46,7     | 53,2          | 77,6     | 73,8      | 58,7          |          | 1        |
| 3               | 61,8      | 41,8     | 50,3          | 77,6     | 73,8      | 53,7          |          | 2        |
| 4               | 61,2      | 36,0     |               | 77,6     | 73,8      | 48,3          |          | 3        |
| 5               | 60,2      | 29,7     |               | 76,5     | 72,7      | 42,2          |          | 4        |
| 6               | 58,5      | 22,7     |               |          | 71,2      | 35,5          |          | 5        |
| 7               | 56,2      | 15,0     |               |          | 69,1      | 28,2          |          | 6        |
| 8               | 53,5      | 06,8     |               |          |           | 20,3          |          | 7        |
| 9               |           | 398,1    |               |          |           | 12,1          |          |          |
| 10              |           | 88,9     |               |          |           |               |          |          |

| Tabelle 5       |          |          | $\delta(1,0)$ |          |          |          |
|-----------------|----------|----------|---------------|----------|----------|----------|
| $J-\frac{1}{2}$ | $N^{18}$ |          | $N^{18}$      |          | $N^{18}$ |          |
|                 | $R_{12}$ | $P_{12}$ | $R_{12}$      | $P_{12}$ | $R_{12}$ | $P_{12}$ |
| 1               | 54505,5  |          |               |          |          |          |
| 2               | 08,2     | 490,4    |               |          |          |          |
| 3               | 11,5     | 86,0     |               |          |          |          |
| 4               | 15,0     | 32,2     |               |          |          |          |
| 5               |          | 78,8     |               |          |          |          |
| 6               |          | 75,8     |               |          |          |          |
| 7               |          | 73,7     |               |          |          |          |

| Tabelle 5       |           |          | $\delta(2,0)$ |          |           | $\delta(2,0)$ |          |          |
|-----------------|-----------|----------|---------------|----------|-----------|---------------|----------|----------|
| $J-\frac{1}{2}$ | $N^{150}$ |          | $N^{18}$      |          | $N^{150}$ |               | $N^{18}$ |          |
|                 | $R_{22}$  | $P_{22}$ | $R_{22}$      | $P_{22}$ | $R_{22}$  | $P_{22}$      | $R_{22}$ | $P_{22}$ |
| 0               | 56847,0   |          | 56888,0       |          | 56879,0   |               | 56788,1  |          |
| 1               | 50,4      | 56830,5  | 90,4          | 56879,0  | 75,3      | 56788,1       | 91,8     |          |
| 2               | 53,9      | 27,2     | 92,6          | 71,4     | 94,5      | 95,4          | 95,4     | 56768,6  |
| 3               | 57,0      | 23,9     | 94,5          | 67,3     | 96,8      | 99,2          | 99,2     | 65,7     |
| 4               | 860,7     | 860,1    | 98,2          | 62,8     | 98,2      | 803,2         | 802,7    | 62,9     |
| 5               | 64,2      | 63,4     | 900,1         | 58,4     | 899,6     | 07,1          | 06,4     | 760,2    |
| 6               |           | 14,4     | 901,6         | 53,9     | 901,6     | 10,5          | 09,8     | 759,5    |
| 7               |           |          | 01,9          | 849,5    | 03,9      | 849,5         | 849,1    | 57,1     |
| 8               |           |          | 06,7          | 45,0     | 05,8      | 45,0          | 44,5     |          |
| 9               |           |          |               | 40,8     |           | 40,8          | 39,7     |          |
| 10              |           |          |               |          |           |               |          |          |

| Tabelle 5       |           |          | $\delta(3,0)$ |          |           | $\delta(3,0)$ |          |          |
|-----------------|-----------|----------|---------------|----------|-----------|---------------|----------|----------|
| $J-\frac{1}{2}$ | $N^{150}$ |          | $N^{18}$      |          | $N^{150}$ |               | $N^{18}$ |          |
|                 | $R_{11}$  | $P_{11}$ | $R_{11}$      | $P_{11}$ | $R_{11}$  | $P_{11}$      | $R_{11}$ | $P_{11}$ |
| 0               | 59024,4   |          | 940,6         |          | 934,2     |               | 935,3    |          |
| 1               | 25,8      | 016,3    | 42,0          | 925,7    | 32,4      | 927,1         | 36,0     | 927,1    |
| 2               | 26,2      | 11,7     | 42,0          | 20,7     | 30,4      | 36,6          | 22,6     | 30,4     |
| 3               | 25,8      | 06,5     | 41,3          | 15,3     |           | 36,0          | 17,2     |          |
| 4               | 24,4      | 00,3     | 40,0          | 08,7     |           | 34,4          | 11,2     |          |
| 5               | 22,2      | 993,4    | 38,0          | 01,6     |           | 31,9          | 04,1     |          |
| 6               | 19,0      | 85,6     |               | 893,7    |           | 28,7          | 896,3    |          |
| 7               | 14,7      | 76,9     |               | 84,8     |           | 24,2          | 87,5     |          |
| 8               | 09,6      | 67,3     |               |          |           | 18,9          | 77,9     |          |
| 9               | 03,7      | 56,7     |               |          |           | 12,4          | 67,0     |          |
| 10              | 58996,1   | 45,1     |               |          |           |               |          |          |

| Tabelle 5       |           |          | $\delta(4,0)$ |          |           | $\delta(4,0)$ |          |          |
|-----------------|-----------|----------|---------------|----------|-----------|---------------|----------|----------|
| $J-\frac{1}{2}$ | $N^{150}$ |          | $N^{18}$      |          | $N^{150}$ |               | $N^{18}$ |          |
|                 | $R_{11}$  | $P_{11}$ | $R_{11}$      | $P_{11}$ | $R_{11}$  | $P_{11}$      | $R_{11}$ | $P_{11}$ |
| 0               | 61532,3   |          | 440,4         |          | 432,2     |               | 429,2    |          |
| 1               | 34,2      | 523,7    | 43,1          | 424,0    | 32,2      | 420,9         | 30,9     | 420,9    |
| 2               | 35,4      | 19,5     | 45,8          | 20,9     | 30,9      | 16,6          | 30,9     | 16,6     |
| 3               | 35,4      | 14,7     | 47,7          | 16,6     | 30,9      | 11,5          | 30,9     | 11,5     |
| 4               | 35,4      | 09,5     | 48,9          | 12,6     | 29,2      | 05,7          | 29,2     | 05,7     |
| 5               | 33,7      | 03,3     | 48,9          | 07,7     | 27,6      | 26,4          | 398,9    | 26,4     |
| 6               | 31,0      | 496,5    | 48,9          | 02,7     | 24,0      | 22,7          | 90,8     | 22,7     |
| 7               | 27,1      | 88,3     | 48,9          |          |           | 17,4          | 82,0     | 17,4     |
| 8               | 21,3      | 79,3     |               | 396,2    |           |               | 71,7     |          |
| 9               |           | 68,9     |               | 88,7     |           |               | 60,3     |          |
| 10              |           | 56,9     |               |          |           |               | 47,3     |          |

übrigt sich die etwas gekünstelt erscheinende Glocklersche Annahme über den Verlauf des repulsiven  ${}^2\Sigma^+$ -Terms. An keiner Absorptionsbande des NO-Moleküls wird eine Verbreiterung der Linien oder ein Abbrechen der Bandenzweige beobachtet; die Prädissoziation in das  ${}^2\Sigma^+$ -Kontinuum muss demzufolge schwach sein.

### V. Isotopen-Banden

§ 9. Wie schon in § 3 erwähnt, lassen sich auf den Platten auch Banden der Isotopen-Moleküle  $\text{N}^{15}\text{O}$  und  $\text{NO}^{18}$  beobachten und zwar gerade die starken Banden im Gebiete maximaler Störung. Die Isotopie-Verschiebungen sind im Bereich der Störung völlig anomal, weshalb es von Interesse ist, darauf näher einzugehen. Die vermessenen Rotationslinien sind in der Tabelle 5 enthalten. Man berechnet daraus für den Grundzustand  $X^2\Pi$  die  $B$ -Werte der Tabelle 6, die mit früheren Bestimmungen<sup>17) 24)</sup>, soweit solche vorliegen, und mit theoretischen Werten ausgezeichnet übereinstimmen.

Tabelle 6

$B$ -Werte des Grundzustandes  $X^2\Pi$  ( $v'' = 0$ )  $\text{cm}^{-1}$

|                              | $B_{\text{eff}}$  | 17)   | 24)   | $B_0''$ | theoret. |
|------------------------------|---|---|---|---------|----------|
| $\text{N}^{14}\text{O}^{16}$ |   |   |   | 1,6957  |          |
| $\text{N}^{15}\text{O}^{16}$ | $\left\{ \begin{array}{l} {}^2\Pi_{1/2} \quad 1,614 \\ {}^2\Pi_{3/2} \quad 1,657 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 1,6137 \\ 1,6575 \end{array} \right.$     | $\left\{ \begin{array}{l} 1,6146 \\ 1,6577 \end{array} \right.$     | 1,636   | 1,6358   |
| $\text{N}^{14}\text{O}^{18}$ | $\left\{ \begin{array}{l} {}^2\Pi_{1/2} \quad 1,588 \\ {}^2\Pi_{3/2} \quad 1,627 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{—} \\ \text{—} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{—} \\ \text{—} \end{array} \right.$ | 1,608   | 1,6077   |

Hinsichtlich der angeregten Zustände liegen vollständige Ergebnisse für die Niveaus  $\delta(v = 3)$  und  $\beta(v = 15)$  des Moleküls  $\text{N}^{15}\text{O}$  vor. Für den Störungsparameter  $H^i$  dieses Term-paars erhält man aus den Isotopenbanden nach der in § 5 beschriebenen Methode auf  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  genau denselben Wert wie beim Hauptisotop. Der Abstand der in erster Näherung entstörten Niveaus  $C^i = T_\delta^i - T_\beta^i = + 10 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich wegen der Kürze der Isotopenbanden nur auf etwa  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$  genau bestimmen, ist aber eindeutig grösser als für  $\text{N}^{14}\text{O}$  ( $C = - 48 \text{ cm}^{-1}$ ) und erreicht einen positiven Wert\*). Die positive Differenz  $C^i - C = \Delta^i w_\beta^* - \Delta^i w_\delta^* = + 58 \text{ cm}^{-1}$

\*) Im Sinne der in § 5 vereinbarten Bezeichnungsweise müsste deshalb eigentlich die Benennung der Banden  $\delta(3,0)$  und  $\beta(15,0)$  der Isotopenmoleküle vertauscht werden. Hievon wird jedoch abgesehen, damit einander entsprechende Terme in allen Molekülen gleich benannt bleiben.

zeigt erwartungsgemäss, dass die Vibrationsisotopie-Verschiebung  $\Delta^i w_\beta^* = w_\beta^* - w_\beta^{*i}$  des  $\beta(v=15)$ -Terms grösser ist als  $\Delta^i w_\delta^*$  des  $\delta(v=3)$ -Terms. Figur 19 gibt die Isotopie-Verschiebungen  $\Delta^i W' = W' - W'^i$  für die beiden Niveaus. Sie sind aus den Bandenlinien berechnet unter Berücksichtigung der Isotopie-Verschiebungen im Grundzustand. Figur 19a zeigt den Isotopieeffekt für die Dublett-komponenten der Terme einzeln, Figur 19b für deren Mittelwerte. Diese Isotopie-Verschiebungen werden einander exakt gleich beim Abszissenwert  $J_0(J_0 + 1) = 53$ , also  $J_0 = 7\frac{1}{2}$ ,

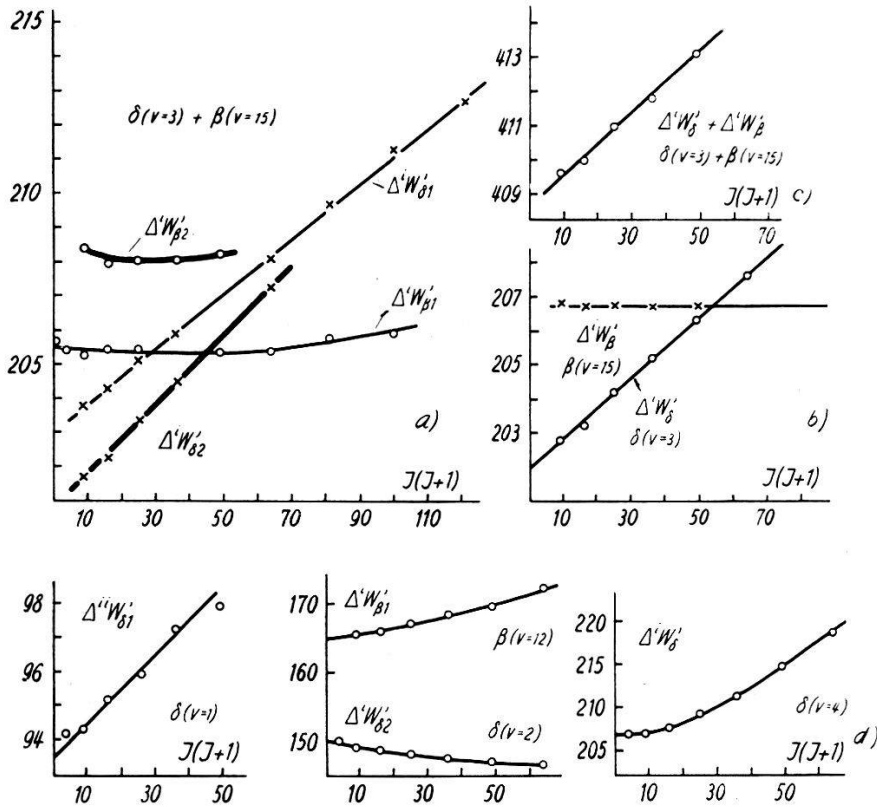


Fig. 19

Beobachtete Isotopieaufspaltungen der Terme

welches nach Tabelle 3 auch der  $J$ -Wert maximaler Störung, das heisst der Schnittpunkt der entstörten Terme  $W_\delta(J_0) = W_\beta(J_0)$  ist. In Figur 19c ist die Summe  $\Delta^i W_\delta' + \Delta^i W_\beta'$  gegen  $J(J+1)$  aufgetragen. Die entstehende Gerade hat die Steigung  $(B_\delta^* + B_\beta^*) - (B_\delta^{*i} + B_\beta^{*i}) = 0,089 \text{ cm}^{-1}$ . Nach Tabelle 3 ist  $B_\delta^* + B_\beta^* = 2,650 \text{ cm}^{-1}$ , so dass man erhält:  $B_\delta^{*i} + B_\beta^{*i} = 2,561 \text{ cm}^{-1}$ . Dies stimmt völlig mit dem für den unstarren Rotator in üblicher Weise berechneten Wert überein ( $\varrho^2 = 0,9646$ ,  $\alpha_\delta = 0,030 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v = 3$ ;  $\alpha_\beta = 0,012 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v = 15$ ).

Nach Figur 19b ist die Steigung der Kurven des *Rotations*-Isotopieeffektes

$$S_\delta = \frac{d \Delta^i W_\delta'}{d J(J+1)} = 0,089 \text{ cm}^{-1}, \quad S_\beta = \frac{d \Delta^i W_\beta'}{d J(J+1)} = 0,000 \text{ cm}^{-1}$$

für  $\delta$ - und  $\beta$ -Term ganz verschieden gross. Aus den Formeln (1) und (2) des § 5 erhält man leicht für  $2H \gg W_\delta - W_\beta$ :

$$\Delta^i W'_\beta = \text{const.} + \frac{1}{2} \left\{ (1 - \varrho^2) (B_\delta^* + B_\beta^*) J(J+1) \pm \frac{1}{4H} \left[ 2(C - \varrho^2 C^i) \times (B_\delta^* - B_\beta^*) J(J+1) + (1 - \varrho^4) (B_\delta^* - B_\beta^*)^2 J^2(J+1)^2 \right] \right\}, \quad (15)$$

worin const. die Vibrations-Isotopie-Verschiebung enthält. Aus (15) folgt:

$$S_\beta = (1 - \varrho^2) \frac{B_\delta^* + B_\beta^*}{2} \pm \frac{C - \varrho^2 C^i}{4H} (B_\delta^* - B_\beta^*) \pm (1 - \varrho^4) \frac{(B_\delta^* - B_\beta^*)^2}{4H} \times J(J+1). \quad (16)$$

Mit den Zahlenwerten  $1 - \varrho^2 = 0,0354$ ,  $H = 219 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_\delta^* + B_\beta^* = 2,650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_\delta^* - B_\beta^* = 0,748 \text{ cm}^{-1}$  wird im  $J$ -Bereich, für den Beobachtungen vorliegen, der dritte Term in (16) klein gegen den ersten,  $S_\beta$  und  $S_\delta$  werden also nahezu konstant. Setzt man  $J(J+1) = 40$ , wie es etwa der Mitte des beobachteten  $J$ -Bereiches entspricht, so erhält man aus (16) zahlenmässig:

$$\begin{aligned} S_\beta &= 0,049 + (C - \varrho^2 C^i) 0,00085 = 0,000 \text{ cm}^{-1} & (a) \\ S_\delta &= 0,045 - (C - \varrho^2 C^i) 0,00085 = 0,089 \text{ cm}^{-1} & (b) \end{aligned} \quad (17)$$

Aus (17)a folgt  $C - \varrho^2 C^i = -57 \text{ cm}^{-1}$ , aus (17)b für dieselbe Grösse  $-52 \text{ cm}^{-1}$ . Setzt man den Mittelwert  $C - \varrho^2 C^i = -54,5 \text{ cm}^{-1}$ , so folgt mit  $C = -48 \text{ cm}^{-1}$ :  $C^i = +7 \text{ cm}^{-1}$  in Übereinstimmung mit dem direkt bestimmten Wert. Figur 20 soll schematisch den Rotations-Isotopie-Effekt veranschaulichen und soll zeigen, wie seine Verteilung auf  $\delta$ - und  $\beta$ -Term durch die Grössen  $C$  und  $C^i$  entscheidend bestimmt wird. Die Figur ist nicht maßstäblich für  $\delta(v=3) + \beta(v=15)$  gezeichnet, um sie klarer zu gestalten.  $C$  und  $C^i$  sind beim fraglichen Term-paar klein gegen  $2H$ .

Einige der aus den übrigen Isotopen-Banden der Tabelle 5 berechneten Isotopie-Verschiebungen im  $\delta$ - und  $\beta$ -Termsystem sind in Figur 19d graphisch dargestellt. Da in allen diesen Fällen das Beobachtungsmaterial unvollständig ist, sollen sie nicht quantitativ behandelt werden. Für  $\delta(v=1)$  ist  $\Delta^{ii} W'_{\delta 1}$  (Isotop  $\text{NO}^{18}$ ) beobachtet für  $J(J+1) < 50$ , in welchem Gebiet  $H \ll |W_\delta - W_\beta|$  ist, die Störung sich also noch nicht bemerkbar macht. Dementsprechend stimmt der gemessene Effekt mit dem in einfacher Weise theoretisch berechneten Wert überein. Dasselbe gilt für  $\beta(v=11$  und  $14)$ .  $\delta(v=2) + \beta(v=12)$  zeigen qualitativ den Verlauf entsprechend dem in Figur 20 gekennzeichneten  $J$ -Bereich oberhalb der Kreuzungsstelle. Für  $\delta(v=4)$  fällt der gemessene Bereich unterhalb die-



sen Punkt und somit wächst die Isotopie-Verschiebung mit  $J$  gegen den grösseren Effekt im  $\beta$ -System hin.

**Tabelle 7**

Vibrations-Isotopie-Effekt ( $\text{cm}^{-1}$ )

| $\text{N}^{15}\text{O}$  |                                |                                      |                         | $\text{NO}^{18}$                  |   |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---|
| $\delta$ -Terme $C^2\Pi$ |                                |                                      |                         |                                   |   |
| $v$                      | $\Delta^i w_{\delta}'$<br>obs. | $\Delta^i w_{\delta}^{(c)}$<br>calc. | $\Delta^i w_{\delta}^*$ | $\Delta^{ii} w_{\delta}'$<br>obs. | $\Delta^{ii} w_{\delta}^{(c)}$<br>calc. |
| 1                        | 64*                            | 62                                   |                         | 94                                | 90                                      |
| 2                        | 150                            | 102                                  |                         | 212                               | 152                                     |
| 3                        | 202                            | 140                                  | 176                     | 302                               | 205                                     |
| 4                        | 207                            | 183                                  |                         | 320                               | 269                                     |
| $\beta$ -Terme $B^2\Pi$  |                                |                                      |                         |                                   |   |
| $v$                      | $\Delta^i w_{\beta}'$          | $\Delta^i w_{\beta}^{(c)}$           | $\Delta^i w_{\beta}^*$  | $\Delta^{ii} w_{\beta}'$          | $\Delta^{ii} w_{\beta}^{(c)}$           |
| 11                       | 179                            | 179                                  |                         | 263                               | 263                                     |
| 12                       | 165                            | 189                                  |                         | 246*                              | 279                                     |
| 14                       | 215                            | 214                                  |                         | 317                               | 315                                     |
| 15                       | 207                            | 230                                  | 233                     | 302                               | 338                                     |
| 16                       | 239*                           | 237                                  |                         | —                                 | 350                                     |

Tabelle 7 ist eine Zusammenstellung der *Vibrations*-Isotopie-Verschiebungen der  $\delta$ - und  $\beta$ -Terme. Es sind Mittelwerte für die Dublett-Komponenten, die unter sich um einige  $\text{cm}^{-1}$  differieren können. Einzelne durch \* gekennzeichnete Messwerte stammen aus Isotopenbanden, in denen nur der Beginn der Zweige erkannt werden kann, eine Rotationsanalyse jedoch nicht möglich ist. Die Tabelle enthält auch berechnete Verschiebungen  $\Delta^i w^{(c)}$  nach der Formel

$$\Delta^i w^{(c)} = (1 - \rho) [G^*(v) - x\omega(v + 1/2)]. \quad (18)$$

Beobachtete und berechnete Werte stimmen gut überein für  $\delta(v = 1)$ ,  $\beta(v = 11, 14 \text{ und } 16)$ , nicht aber für die stark gestörten Paare  $\delta(v = 2) + \beta(v = 12)$  und  $\delta(v = 3) + \beta(v = 15)$ , wo die beobachtete Verschiebung für die  $\delta$ -Niveaus zu gross und für die  $\beta$ -Niveaus zu klein ist. Nach Gleichung (2) des § 5 sollte, unabhängig davon, ob  $H = H^i$  und für jedes  $J$  gelten:

$$\Delta^i W_{\delta}' + \Delta^i W_{\beta}' = \Delta^i W_{\delta} + \Delta^i W_{\beta} \quad (19)$$

das heisst die Summe der Isotopie-Verschiebungen der gestörten Terme sollte gleich sein der Summe der Verschiebungen der ungestörten. Die nach der Gleichung (18) berechneten Werte  $\Delta^i w^{(c)}$  erfüllen diese Bedingung nicht.  $\Delta^i w_{\delta}' + \Delta^i w_{\beta}'$  ist für beide Paare grösser als  $\Delta^i w_{\delta}^{(c)} + \Delta^i w_{\beta}^{(c)}$ .

Wie Figur 20 zeigen soll, können «in 1. Näherung entstörte» Vibrations-Isotopie-Verschiebungen  $\Delta^i w^*$  nach den folgenden Beziehungen berechnet werden:

$$\begin{aligned}\Delta^i w_\delta^* &= 1/2 [\Delta^i w'_\delta + \Delta^i w'_\beta - (C^i - C)] \\ \Delta^i w_\beta^* &= 1/2 [\Delta^i w'_\delta + \Delta^i w'_\beta + (C^i - C)]\end{aligned}\quad (20)$$

Mit  $C = -48$  und  $C^i = +9 \text{ cm}^{-1}$  erhält man hieraus für  $\delta(v=3)$  und  $\beta(v=15)$

$$\Delta^i w_\delta^* = 176 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta^i w_\beta^* = 233 \text{ cm}^{-1}$$

das heisst nahezu Übereinstimmung mit  $\Delta^i w_\beta^{(c)}$ , nicht aber mit  $\Delta^i w_\delta^{(c)}$ . Eine in 2. Näherung weitergeführte Entstörung, also die Berücksichtigung

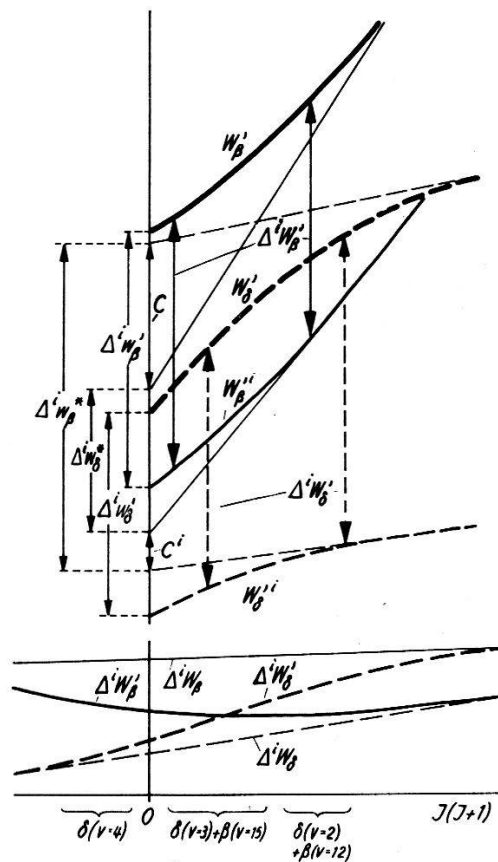


Fig. 20.

Rotations- ( $\Delta^i W'$ ) und Vibrations- ( $\Delta^i w'$ )-Isotopieaufspaltungen der gestörten  $\beta$ -Terme ( $W'_\beta$  und  $W''_\beta$ , ausgezogene Termkurven) und der gestörten  $\delta$ -Terme ( $W'_\delta$  und  $W''_\delta$ , gestrichelte Termkurven).

der störenden Einwirkung entfernterer Niveaus analog den Überlegungen in § 7 hätte [Gleichungen (10) und (12)], da alle  $C_{ik}^i > C_{ik}$  sind, zur Folge, dass alle  $\varepsilon_\delta^i$  und  $\varepsilon_\beta^i$  für die Isotopen kleiner würden als die entsprechenden  $\varepsilon_\delta$  und  $\varepsilon_\beta$  für das Hauptmolekül. Sie würde also die  $\Delta^i w_\delta^*$  um  $\varepsilon_\delta - \varepsilon_\delta^i$  weiter verkleinern, die  $\Delta^i w_\beta^*$  um  $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\beta^i$  vergrössern. Man sieht leicht ein, dass dabei die letztere Differenz  $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\beta^i$  wesentlich kleiner wird

als  $\varepsilon_\delta - \varepsilon_\delta^i$ , da die  $\delta$ -Niveaus in ein und derselben Entfernung von doppelt so vielen  $\beta$ -Niveaus beeinflusst werden als umgekehrt. Eine Abschätzung zeigt, dass  $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\beta^i \approx 0$  ist.

Herrn Dr. G. HERZBERG sowie auch Herrn J. SHOOSMITH in Ottawa danken wir für die entscheidend wichtige Hilfe bei der Aufnahme der Spektren. Unser Dank gebührt auch Herrn Dr. P. G. WILKINSON in Chicago für die freundliche Überlassung einer Platte, die einzelne unserer Analysen in wertvollster Weise zu erweitern gestattete, sowie Herrn Prof. M. FIERZ für nützliche Diskussionen. Wir danken auch dem Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung, der dem einen von uns (A. L.) einen Gastaufenthalt in Basel ermöglicht hat.

Basel und Stockholm.

Physikalische Institute  
der Universitäten.

### Literatur

- 1) S. W. LEIFSON, *Astrophys. J.*, **63**, 73 (1926).
- 2) H. SPONER und J. J. HOPFIELD, *Phys. Rev.* **27**, 640 (1926).
- 3) H. P. KNAUSS, *Phys. Rev.* **32**, 417 (1928).
- 4) Y. TANAKA, *J. Sci. Res. Inst. Tokyo* **43**, 160 (1949).
- 5) L. H. SUTCLIFFE und A. D. WALSH, *Proc. Phys. Soc. London A* **66**, 209 (1953).
- 6) F. F. MARMO, *J. O. S. A.* **43**, 1186 (1953).
- 7) F. A. JENKINS, H. A. BARTON und R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.* **30**, 150 (1927).
- 8) R. SCHMID, *Z. f. Phys.* **64**, 279 (1930).
- 9) G. HERZBERG, A. LAGERQVIST und E. MIESCHER, *Canad. J. Phys.* **34**, 622 (1956).
- 10) M. UEDA, *Science of Light (Japan)* **3**, 143 (1955).
- 11) P. BRIX und G. HERZBERG, *Canad. J. Phys.* **32**, 110 (1954).
- 12) G. HERZBERG und T. J. HUGO, *Canad. J. Phys.* **33**, 757 (1955).
- 13) R. F. BARROW und E. MIESCHER, *Proc. Phys. Soc. London A*, **70**, 219 (1957).
- 14) E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta* **29**, 401 (1956).
- 15) M. W. FEAST, *Canad. J. of Res. A*, **28**, 488 (1950).
- 16) R. SCHMID, *Z. f. Phys.* **64**, 84 (1930).
- 17) J. J. GALLAGHER und C. M. JOHNSON, *Phys. Rev.* **103**, 1727 (1956).
- 18) R. S. MULLIKEN, *Journ. of Phys. Chem.* **41**, 5 (1937).
- 19) G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, 1950.
- 20) L. GERÖ und R. SCHMID, *Z. f. Phys.* **121**, 459 (1943).
- 21) L. GERÖ, *Z. f. Phys.* **116**, 379 (1940).
- 22) G. GLOCKLER, *J. Chem. Phys.* **16**, 604 (1948).
- 23) Y. TANAKA, *J. Chem. Phys.* **22**, 2045 (1954).
- 24) W. H. FLETSCHER und G. M. BEGUN, *J. Chem. Phys.* **27**, 579 (1957).