

Die Rydberg-Serien im Absorptionsspektrum des NO-Moleküls

Autor(en): **Huber, K.P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **34 (1961)**

Heft VIII

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113203>

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.

Die Rydberg-Serien im Absorptionsspektrum des NO-Moleküls

von **K. P. Huber**

Physikalisches Institut der Universität, Basel

(27. IX. 1961)

Abstract. The absorption spectrum of nitric oxide (NO) has been photographed in the region of the He-continuum (from 600 Å to 900 Å), using the first order of a 1-m- and the first and second order of a 3-m-vacuum grating spectrograph.

The plates show TANAKA's α -, β - and γ -Rydberg type series of bands (table 2, 3, 4) and numerous bands of lower intensity (table 1), the wave numbers of which apparently do not fit any Rydberg formula.

The well-known Rydberg states of N₂, CO and O₂ are thoroughly discussed (figure 4 and table 5), and the dissociation of the molecule from these particular states is considered. This, combined with a comparison of the NO⁺ states with the first excited states of N₂ and CO (figure 5), makes possible to assign, on the basis of the computed quantum defects, the following electron configurations to the terms of the α -, β - and γ -series:

$$\alpha\text{-series: } \{ \dots (x \sigma)^2 (w \pi)^3 v \pi, a^3 \Sigma^+ \} \cdot n s \sigma, {}^2 \Sigma^+; n = 3, 4, \dots$$

$$\beta\text{-series: } \{ \dots (x \sigma)^2 (w \pi)^3 v \pi, ? \} \cdot n p \sigma, {}^2 ? ; n = 4, 5, \dots$$

$$\gamma\text{-series: } \{ \dots x \sigma (w \pi)^4 v \pi, A^1 \Pi \} \cdot n p \sigma, {}^2 \Pi ; n = 4, 5, \dots$$

Likewise, table 5 gives an interpretation of the states $A^2 \Sigma^+$, $E^2 \Sigma^+$, $C^2 \Pi$, $D^2 \Sigma^+$ and $F^2 \Delta$ of NO; all arising from the $X^1 \Sigma^+$ state of NO⁺ by adding one electron in a Rydberg orbital.

I. Einleitung

1. Die Deutung des NO-Absorptionsspektrums (siehe WATANABE¹)), welches fast ganz im Vakuumultraviolett liegt, hat in neuerer Zeit durch eine Arbeit von LAGERQVIST und MIESCHER²) Fortschritte gemacht. Jedoch fehlt bis jetzt die Einordnung der in diesem Gebiet beobachteten Terme in Rydberg-Serien, die zur ersten Ionisationsgrenze bei 9,25 eV (1340 Å) konvergieren, obwohl sich schon unter den niedrigsten angeregten NO-Termen ausgesprochene Rydberg-Terme befinden, d. h. Terme, deren Rotations- und Schwingungs-Konstanten wegen der nur geringen

Wirkung des Leuchtelektrons auf den Molekülrumpf sehr nahe mit den Konstanten des Grundzustandes $X\ ^1\Sigma^+$ von NO^+ übereinstimmen. Rydberg-Terme führen in der Dissoziation zu mindestens einem «configurationally» angeregten Atom. Solche in Serien angeordnete Terme mit dem Molekülrumpf $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4, ^1\Sigma^+$ sind sicher zu erwarten; doch sind im Spektrum den Übergängen zu den Rydberg-Termen Absorptionen zu Nicht-Rydberg-Termen überlagert. Die Rydberg-Terme werden durch die Nicht-Rydberg-Terme zum Teil stark, zum Teil schwach gestört. Ausserdem werden im Absorptionsprozess Schwingungen angeregt wegen der grossen Differenz der Kernabstände in den Grundzuständen $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4 v\pi, ^2\Pi$ des Moleküls und $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4, ^1\Sigma^+$ des Ions. Das Absorptionsspektrum zwischen 1600 und 1300 Å ist aus diesen Gründen sehr komplex.

Wohldefinierte Rydberg-Serien im NO-Spektrum sind jedoch schon vor langem von TANAKA³⁾ im Gebiet des He-Kontinuums (600–900 Å) gefunden worden. Diese Serien müssen in der Grenze zu angeregten Zuständen des Ions mit den Elektronenkonfigurationen $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^3 v\pi$, resp. $\dots x\sigma (w\pi)^4 v\pi$ führen. Die Kernabstände in diesen Grenztermen werden nur wenig vom Kernabstand des NO-Grundzustandes differieren. WATANABE⁴⁾ hat gezeigt, dass eine dieser Serien sich energetisch sehr genau mit dem einzigen bisher bekannten angeregten Zustand von NO^+ verknüpfen lässt. Die anderen Serien haben noch keine Deutung erfahren.

Die vorliegende Untersuchung soll zur Klärung der höheren Rydberg-Serien beitragen. Dazu dienen einerseits neue photographische Aufnahmen mit grösserer Dispersion, als sie bisher vorlagen, andererseits ein ins Einzelne gehender Vergleich der theoretischen und empirischen Kenntnisse mit den Rydberg-Termen der Nachbar-Moleküle N_2 , CO und O_2 .

II. Neuaufnahmen im Gebiet des He-Kontinuums

A. Experimentelles

2. Zur Untersuchung des NO-Absorptionsspektrums zwischen 600 und 900 Å dienten zwei verschiedene Spektrographen:

1. Der 1-m-Vakuumspektrograph in Basel: Er enthält ein aluminisiertes Bausch- & Lomb-Gitter mit 30000 Linien/inch und einem ausgeprägten Blaze in der Gegend von 800 Å. Die Breite des Spaltes betrug 0,01 mm. Photographiert wurde in 1. Ordnung (8,3 Å/mm) auf Ilford- Q_2 -Platten. 1 Stunde Expositionszeit ergab eine genügende Schwärzung der Platte.
2. Das 3-m-Vakuummgitter in Ottawa: Das verwendete Gitter ist platinert und besitzt 15000 Linien/inch. Mit einer Spaltbreite von 0,02 mm

wurden die NO-Banden in 1. Ordnung ($5,6 \text{ \AA/mm}$) und 2. Ordnung ($2,8 \text{ \AA/mm}$) ebenfalls auf Ilford- Q_2 -Platten aufgenommen. Die 3. Ordnung erwies sich stark von Emissionslinien und -banden der 1. Ordnung überlagert.

In beiden Fällen war die Lichtquelle eine schwach kondensierte Entladung durch Helium von ca. 10 mm Hg Druck, wie sie von HOPFIELD⁵⁾ und mehrfach von TANAKA³⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾ beschrieben worden ist. Wesentlich zur Erzeugung eines intensiven Kontinuums ist die sorgfältige Reinigung des Heliums, besonders die Entfernung von Wasserstoff.

Am 1-m-Spektrographen verwendeten wir ein Π -förmiges, mit Ni-Elektroden versehenes Entladungsrohr von 42 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Vorgeschaltet war eine Löschfunkenstrecke mit Cu-Elektroden. Als Spannungsquelle diente ein 12 kV, 600 VA Transformator, dessen Primärseite am Ausgang eines 2 kVA Variacs angeschlossen war. In den Sekundärkreis war eine Kapazität von 1640 pF geschaltet. Die Spannung an der Kapazität betrug 5 bis 7 kV.

Das Helium zirkulierte mittels einer Hg-Diffusionspumpe in einem geschlossenen Kreislauf durch Entladungsrohr und Spektrographen. Zur Entfernung des Wasserstoffs liessen wir das Helium unmittelbar vor dem Eintritt ins Entladungsrohr über ca. 10 g aktiviertes Uran strömen. SPEDDING u. a.⁹⁾ weisen darauf hin, dass Uran schon bei Zimmertemperatur heftig mit Wasserstoff reagiert, wenn es durch Hydrieren und Dehydrieren im Vakuum aktiviert worden ist. Solange das Uran wirksam war, erschien die rote Balmer-Linie ($\lambda = 6563 \text{ \AA}$) viel schwächer als die benachbarte He-Linie ($\lambda = 6678 \text{ \AA}$) und zeigte sich trotz des hohen He-Drucks im Spektrographen (ca. 5 mm Hg) und der Schichtdicke von 2 m keine Spur der starken Absorptionsbanden ($D \leftarrow X$) von H_2 bei 800 \AA .

Das NO-Gas, aus Kaliumnitrit durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure hergestellt und durch wiederholtes Fraktionieren im Vakuum gereinigt, strömte aus dem Vorratsballon durch ein Nadelventil direkt in den Spektrographen. Zur besseren Dosierung des NO-Stromes und um schwerer flüchtige Verbindungen wie N_2O_4 und N_2O zurückzuhalten, wurde das NO-Gas im Vorratsgefäß kondensiert und sein Dampfdruck nur wenig über dem He-Druck im Spektrographen gehalten. Gekühlte Aktivkohle entfernte das NO wieder aus dem He-Kreislauf.

Am 3-m-Spektrographen wurde die in Fig. 1 abgebildete Gasfenster-Absorptionsanordnung verwendet, um das Eindringen von NO-Gas sowohl in den Spektrographen wie in die Lichtquelle zu verhindern. Das bereits erprobte He-Entladungsrohr konnte übernommen werden; es ist ebenfalls in Fig. 1 dargestellt. Die Spannung lieferte ein 12 kV Transformator, die parallel geschaltete Kapazität betrug 4000 pF. Als Vorschaltfunkenstrecke bewährten sich zwei flache, von einem starken Luftstrom

angeblasene Al-Elektroden im Abstand von 1 mm. Der He-Druck im Spektrographen betrug ca. 0,5 mm Hg.

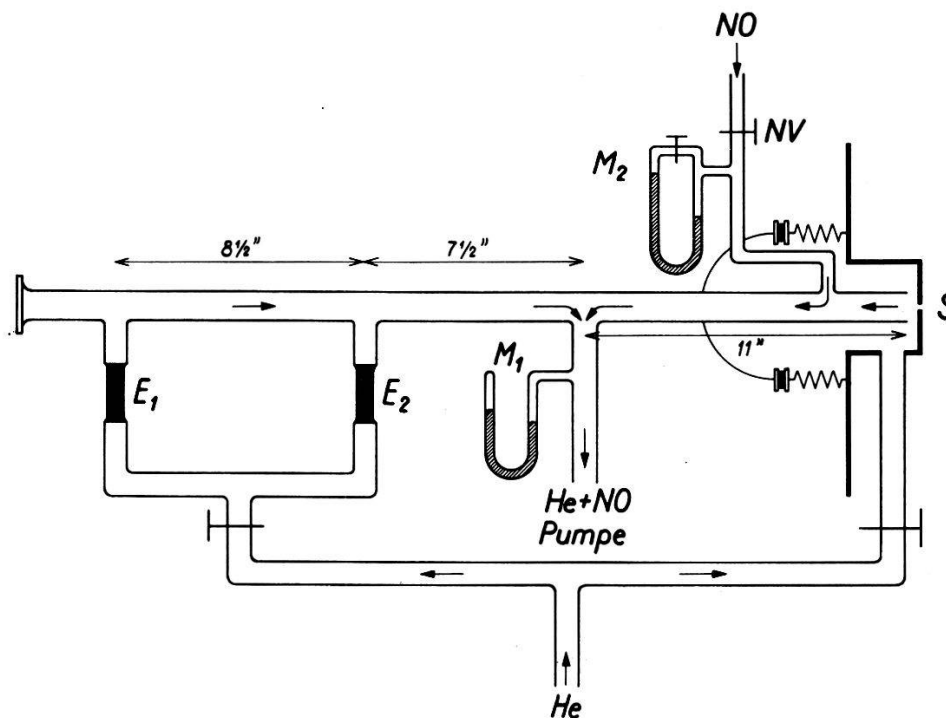


Fig. 1

Absorptionsrohr mit Gasfenster.

E_1, E_2	mit dem Pyrexrohr verschmolzene, wassergekühlte Cu-Elektroden mit Al-Rohr-Einlagen
M_1	Hg-Manometer
M_2	Öl-Differentialmanometer
NV	Nadelventil
S	Spalt

Durch Vergleichen der am 1-m- und am 3-m-Spektrographen gewonnenen Spektren war es leicht möglich, auf den Platten aus Ottawa einige N_2 -Banden als schwache Verunreinigung zu erkennen.

Als Referenzlinien dienten bei der Ausmessung der Platten Linien von H I, C I, N I, O I, Hg I und II. Ihre Wellenlängen wurden WILKINSONS¹⁰⁾ Tabelle entnommen. Die Wellenlängen der ebenfalls benützten Ne I-Linien stammen von BOYCE¹¹⁾. Die Wellenzahl einer scharf definierten Bandenkante kann bestenfalls mit einer Genauigkeit von 10 cm^{-1} angegeben werden.

B. Ergebnisse

3. Figur 2 und 3 zeigen das NO-Absorptionsspektrum zwischen 1000 und 650 \AA , aufgenommen in 1. Ordnung am 1-m- und in 2. Ordnung am 3-m-Gitter. TANAKAS drei Rydberg-Serien, die α -, β - und γ -Serie, sind ihrer hohen Intensität wegen leicht erkennbar.

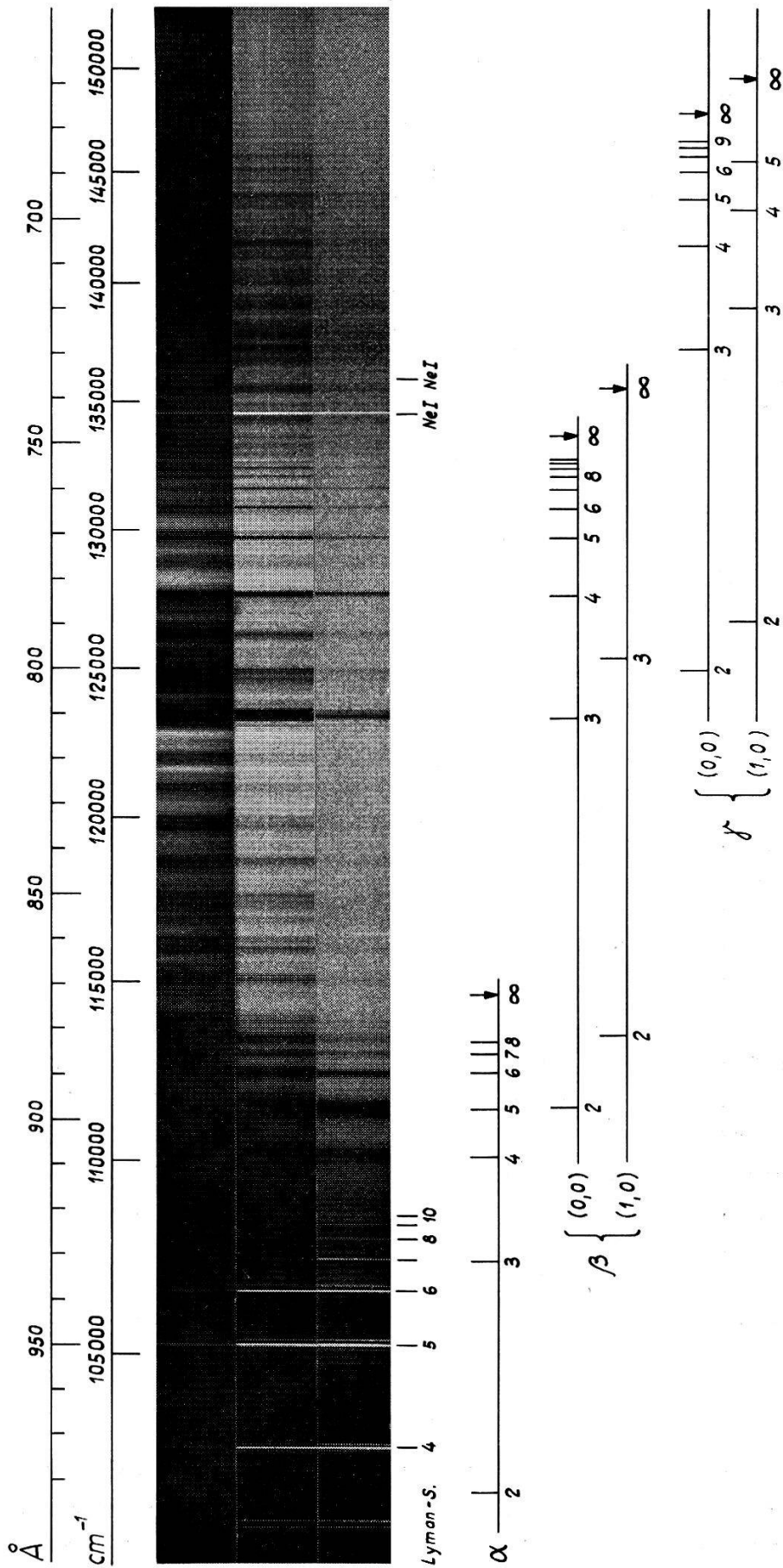


Fig. 2

Das NO-Absorptionsspektrum (schwarz = Absorption) bei verschieden hohem NO-Druck ($\sim 10^{-3}$ bis 10^{-1} mm Hg), aufgenommen am 1-m-Gitter in 1. Ordnung.

Die Linien der Lyman-Serie sind durch Angabe der Hauptquantenzahl des Leuchtelektrons gekennzeichnet.

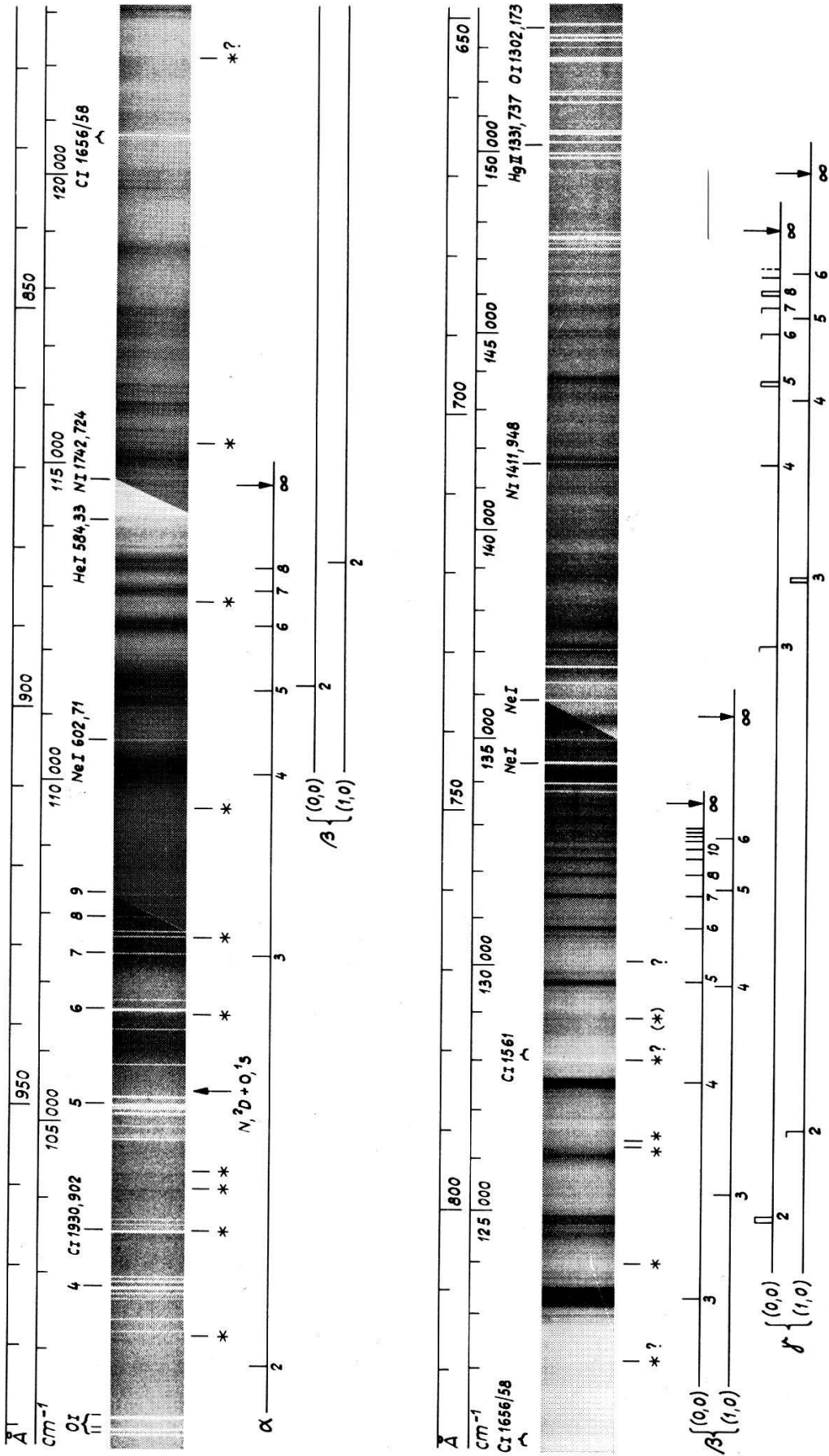


Fig. 3

Das NO-Absorptionsspektrum, aufgenommen am 3-m-Gitter in 2. Ordnung.

Lyman-Serie: siehe Anmerkung zu Figur 2. N_2 -Banden sind durch * gekennzeichnet.

Tabelle 1

1	2	3		4
I	λ (Å)	ν (cm ⁻¹)	ΔG	Bemerkungen
Progression I				
[3]	[876,04]	[114150]	[1050]	kurzwelliger Rand einer 400 cm ⁻¹ breiten Absorption. $\Delta\nu = 110$ cm ⁻¹ , r überlagert von $\lambda = 868,89$ Å (s. Progr. II). $\Delta\nu = 120$ cm ⁻¹ , I(v) > I(r). kurzwelliger Rand einer 300 cm ⁻¹ breiten Absorption.
5	868,06 v	115200	1120	
5	859,70 v	116320	1100	
4	851,64	117420		
Progression II				
8	868,89 v	115090	920	$\Delta\nu = 120$ cm ⁻¹ , I(v) > I(r).
8	861,99 v	116010	890	$\Delta\nu = 130$ cm ⁻¹ , I(v) > I(r).
2	855,43 v	116900		$\Delta\nu = 120$ cm ⁻¹ , I(v) \approx I(r).
Progression III (s. Fig. 2a)				
o	846,8 v	118090	1110	Dublettstruktur, $\Delta\nu = 120$ cm ⁻¹ . d, W = 300 cm ⁻¹ .
o	838,9 v	119200	1120	
o	831,1 v	120320	1160	
o	823,2 v	121480	[1070]	
o	[816,0]	[122550]		
Progression IV				
4	804,89 v	124240	1420	d, $\Delta\nu = 120$ cm ⁻¹ , I(v) > I(r).
2	795,8 v	125660	1390	d, $\Delta\nu = 140$ cm ⁻¹ , I(v) \approx I(r).
1	787,1 v	127050		d, $\Delta\nu = 140$ cm ⁻¹ , I(v) < I(r).
Progression V (Tanakas Progression P ₄)				
9	744,5 v	134320	1250	$\Delta\nu = 140$ cm ⁻¹ .
10	737,63 v	135570	1140	W = 300 cm ⁻¹ , Dublettstruktur, $\Delta\nu = 130$ cm ⁻¹ .
9	731,5 v	136710	[1050]	W = 200 cm ⁻¹ , Dublettstruktur, $\Delta\nu = 120$ cm ⁻¹ .
[8]	[725,9] v	[137760]		$\Delta\nu = 130$ cm ⁻¹ , überlagert.
Progression VI				
4	723,6	138200	1210	kurzwelliger Rand einer 600 cm ⁻¹ breiten Absorption. W = 200 cm ⁻¹ , Dublettstruktur, $\Delta\nu = 120$ cm ⁻¹ .
4	717,3 v	139410	1170	
3	711,34 v	140580	[1120]	Dublettstruktur, $\Delta\nu = 120$ cm ⁻¹ . überlagert durch (o,o)-Bande von g(4).
	[705,7]	[141700]	[1130]	
2	700,13 v	142830		$\Delta\nu = 140$ cm ⁻¹ , I(v) \leq I(r).

Tabelle 1 (Forts.)

1	2	3		4
I	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	ΔG	Bemerkungen
Progression VII				
[4]	[721,3]	[138640]	[1200]	$\Delta\nu = 100 \text{ cm}^{-1}$. $W = 200 \text{ cm}^{-1}$. überlagert von der (1,0)-Bande von $\gamma(4)$.
5	715,1	139840	1160	
5	709,2 v	141000	1170	
4	703,38 V	142170	[1140]	
	[697,8]	[143310]		
Uebrige Banden				
[30]	941,9 v	106170		$\Delta\nu = 130 \text{ cm}^{-1}$, vom langwelligen Teil einer 400 cm^{-1} breiten, diffusen Absorption überlagert.
5	880,5 V	113570		d, teilweise durch die (1,0)-Bande von $\beta(2)$ verdeckt.
5	879,89	113650		s, schmale Bande.
5	878,2	113870		d, Maximum einer 400 cm^{-1} breiten Absorption (vgl. Progr. I).
4	865,20 v	115580		$\Delta\nu = 110 \text{ cm}^{-1}$, $I(\nu) > I(r)$.
5	849,98 V	117650		$W = 160 \text{ cm}^{-1}$, Dublettstruktur, $\Delta\nu = 100 \text{ cm}^{-1}$.
5	842,8	118650		d, $W = 210 \text{ cm}^{-1}$.
5	835,14	119740		} Gruppe von 4 scharfen Banden.
5	834,24	119870		
4	833,54	119970		
4	833,06	120040		
1	825,7 V	121110		$W = 350 \text{ cm}^{-1}$.
1	819,00 V	122100		scharfe Kante einer 400 cm^{-1} breiten Absorption.
2	813,67	122900		} scharfe, schmale Banden in der Umgebung der (0,0)-Bande von $\beta(3)$.
8	812,81	123030		
3	808,9	123620		
7	808,15	123740		
4	807,36	123860		
9	802,2 V	124660		d, $W = 150 \text{ cm}^{-1}$.
10	792,71	126150		Maximum innerhalb einer breiten Absorption von 125970 bis 126300 cm^{-1} .
2	789,6 V	126650		$W = 150 \text{ cm}^{-1}$.
2	786,29	127180		} schmale Banden in der Umgebung der (0,0)-Bande von $\beta(4)$.
3	785,48	127310		
3	784,81	127420		
1	781,98	127880		
3	777,48	128620		} Gruppe von 4 schmalen Banden.
3	776,70	128750		
4	775,80	128900		
3	775,13	129010		
				in Fig.3 von N_2 -Bande überlagert.

Tabelle 1 (Forts.)

1	2	3	4
I	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Bemerkungen
1	772,86 V	129390	$W = 160 \text{ cm}^{-1}$. $W = 80 \text{ cm}^{-1}$. teilweise verdeckt durch die (o,o)-Bande von $\beta(5)$. d
3	772,14 V	129510	
3	771,7	129580	
6	770,00	129870	$W = 80 \text{ cm}^{-1}$. teilweise verdeckt durch die (o,o)-Bande von $\beta(6)$. d
5	766,11	130530	
8	765,29 V	130670	
5	764,9	130740	Banden in der Umgebung der (o,o)-Bande von $\beta(5)$. Banden in der Umgebung der (o,o)-Bande von $\beta(6)$.
3	763,3	131010	
3	762,25	131190	
4	761,32	131350	} beide Banden teilweise durch die (o,o)- Bande von $\beta(8)$ überlagert.
2	759,2	131720	
3	758,50	131840	
2	758,1	131910	teilweise von $\beta(9)$ verdeckt.
2	757,5	132010	
2	756,9	132120	
2	756,3	132220	$W = 80 \text{ cm}^{-1}$. $W = 90 \text{ cm}^{-1}$.
5	755,57 V	132350	
3	755,06	132440	
1	752,6	132870	Bande mit Dublettstruktur, $\Delta\nu = 100 \text{ cm}^{-1}$? $W = 150 \text{ cm}^{-1}$? d, 600 cm^{-1} breite Absorption (vgl. Progr. VI). $W = 200 \text{ cm}^{-1}$, Dublettstruktur, $\Delta\nu = 120$ cm^{-1} .
6	751,20	133120	
6	750,64	133220	
1	749,79	133370	} Maxima innerhalb der breiten Absorption von $\nu = 139720$ bis 140580 cm^{-1} (vgl. auch Progr. VI und VII). $W = 200 \text{ cm}^{-1}$, Dublettstruktur?
6	749,12	133490	
5	748,22	133650	
[5]	[741,3 V]	[134900]	$W = 300 \text{ cm}^{-1}$, rot abgeschattiertes Aussehen
1	735,3 V	136000	
8	726,8 R	137590	
5	718,9 V	139100	} Maxima innerhalb der breiten Absorption von $\nu = 139720$ bis 140580 cm^{-1} (vgl. auch Progr. VI und VII).
5	714,3	140000	
5	713,2	140210	
3	702,40 V	142370	$W = 200 \text{ cm}^{-1}$, Dublettstruktur?
3	694,6	143970	
3	691,7 V	144570	
1	685,2	145940	

Anmerkung zu den Tabellen 1 bis 4

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

s = scharf

r = langwellige Komponente eines Dubletts

d = diffus

v = kurzwellige Komponente eines Dubletts

W = Bandenbreite

 $\Delta\nu$ = Dublettaufspaltung

R = langwellige Bandenkante

m = willkürliche Laufzahl

V = kurzwellige Bandenkante

n* = effektive Hauptquantenzahl

Unsicherheiten werden durch eckige Klammern [] ausgedrückt.

Die grosse Zahl der übrigen schwächeren Banden ist weniger leicht in Progressionen oder gar Rydberg-Serien einzuordnen. Diese Banden stellen teils Übergänge zu Termen dar, die in der Dissoziation zu Ionen führen und somit einen sehr grossen Kernabstand und ein kleines Schwingungsquantum aufweisen, teils Absorptionen zu in Serien angeordneten Rydberg-Termen, die zu hochangeregten Zuständen des Ions mit mehr als einem bindungsschwächenden Elektron ($\nu\pi$ oder $u\sigma$) gehören, so dass infolge der grossen Änderung der Kernabstände Schwingungen im Absorptionsprozess angeregt werden. Die Situation ist ähnlich wie im Fall der zum 1. Ionisationspotential konvergierenden Terme, deren Kernabstand gegenüber dem des Grundzustandes stark verkleinert ist. Absorptionen zu stabilen Nicht-Rydberg-Termen mit homöopolarer Bindung liegen alle im langwelligen Teil des Spektrums oberhalb 869 Å, da die Termhöhe dieser Zustände weniger als 14,26 eV (869 Å) betragen muss. Dies ist die Lage der höchsten Dissoziationsgrenze über dem Grundzustand von NO, bei der das Molekül noch in «configurationally» unangeregte Atome, nämlich N, $^2P^o$ und O, 1S dissoziieren kann.

Als Ergänzung zu den beiden Figuren 2 und 3 enthält Tabelle 1 die Wellenlängen λ , die Wellenzahlen ν und die von Auge geschätzten Intensitäten I der ausgemessenen Banden mit Ausnahme der α -, β - und γ -Serie (siehe Tab. 2, 3, 4). Einige Banden werden provisorisch in Progressionen eingeordnet.

In Figur 2 und 3 ist deutlich ein kontinuierliches Absorptionsgebiet zu erkennen, das sich von 930 Å mit abnehmender Intensität bis zu 895 Å hinzieht. Die langwellige Grenze dieses Kontinuums entspricht einer Energie von 13,33 eV, d. h. einer Energie, die um nur 0,26 eV über der minimalen, zur Erzeugung der Dissoziationsprodukte N, $^2D^o + O, ^1S$ notwendigen Energie liegt. Es ist naheliegend, dieses Kontinuum dem Übergang aus dem $^2\Pi$ -Grundzustand in einen hochangeregten, instabilen Zustand zuzuschreiben, der sich nach den Regeln von WIGNER und WITMER aus diesen Produkten herleiten lässt. Zwei weitere, sehr ausgedehnte kontinuierliche Absorptionen sind in Figur 2 sichtbar. Sie überdecken mit zunehmendem NO-Druck immer mehr die Struktur des Spektrums oberhalb 880 Å und unterhalb 750 Å. Beide Kontinua sind schon von SUN und WEISSLER¹²⁾ und GRANIER und ASTOIN¹³⁾ u. a. beobachtet worden.

4. α -Serie: Eine Übersicht über die Banden der α -Serie gibt Tabelle 2. Jede Bande ist in Kolonne 1 mit einer willkürlichen Laufzahl m bezeichnet. Die Intensitäten in Kolonne 2 sind von Auge geschätzt. In Kolonne 6 stehen die effektiven Hauptquantenzahlen n^* , berechnet nach

$$\nu_{\infty} - \nu = \frac{R}{n^{*2}}$$

ν_{∞} = Seriegrenze in cm^{-1}

ν = Wellenzahl der Bande

R = Rydbergkonstante = 109737 cm^{-1}

Zum Vergleich sind in Kolonne 5 TANAKAS Wellenzahlen angegeben. Unsicherheiten sind durch eckige Klammern [] angedeutet. Die letzte Kolonne enthält Angaben, die die Struktur der Bande betreffen. Die Grenze ν_{∞} ist nach einem halbgraphischen Ausgleichsverfahren bestimmt worden.

Die ersten Glieder dieser Serie erscheinen als sehr diffuse, breite Banden; die höheren Serienglieder werden mit wachsender Laufzahl m schmaler und schärfer. Keine der Banden zeigt die Dublettaufspaltung des NO-Grundzustandes von 125 cm^{-1} . Zwar scheint $\alpha(8)$ ein solches Dublett zu sein; doch kann die kurzwellige Komponente dieses «Dubletts» als die zu $\beta(2)$ gehörige Schwingungsbande gedeutet werden (s. 5). Dies ist umso wahrscheinlicher, als die unmittelbar vorangehende, nur 170 cm^{-1} breite Bande $\alpha(7)$ auch bei kleinem NO-Druck keine Dublettstruktur zeigt.

Die ausserordentlich hohe Intensität von $\alpha(5)$ ist eine Folge der Überlagerung durch die erste Bande der β -Serie. Die Mitte der scharf begrenzten β -Bande ist gegenüber der Mitte der diffusen α -Bande um ca. $0,4 \text{ \AA}$ nach kürzeren Wellen verschoben. Dies verleiht der α -Bande bei kleinem NO-Druck das Aussehen einer nach Rot abgeschattierten Bande (siehe Fig. 2).

Zweifelhaft ist die Fortsetzung der α -Serie nach kürzeren Wellenlängen. Nach der Rydberg-Formel am Fuss der Tabelle 2 sind die Banden $\alpha(9)$ und $\alpha(10)$ bei $880,6 \text{ \AA}$ und $879,1 \text{ \AA}$ zu erwarten. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die erste dieser Wellenlängen nahe mit dem kurzwelligen Rand einer zum Teil durch die (1,0)-Bande von $\beta(2)$ verdeckten schwachen Absorption zusammenfällt. Die effektive Hauptquantenzahl wäre $n^* \leq 9,94$, der Quantendefekt somit von der gleichen Grössenordnung wie für die übrigen α -Banden. Eine grössere Unsicherheit betrifft $\alpha(10)$. Bei $879,0 \text{ \AA}$ beginnt die 400 cm^{-1} breite, diffuse Absorption, deren Maximum in Tabelle 1 angegeben ist. Eine etwas grössere Wellenlänge besitzt eine schmale, scharfe Bande bei $879,89 \text{ \AA}$. Sie ergibt aber ein n^* von nur $10,32$ und damit einen Quantendefekt, der mit jenem der vorangehenden α -Banden nicht mehr vergleichbar ist (vgl. Fig. 4).

Auch die Zuordnung der in Tabelle 2 als $\alpha(2)$ und $\alpha(3)$ bezeichneten Banden ist fraglich. $\alpha(2)$ ist nur auf einigen wenigen Aufnahmen mit besonders starkem He-Kontinuum sichtbar. Aus Intensitätsgründen wäre vielleicht als $\alpha(3)$ anstelle der $931,1 \text{ \AA}$ -Bande eine stärkere Bande bei $941,9 \text{ \AA}$ zu bezeichnen. Doch ist die grössere Intensität dieser Bande möglicherweise die Folge des Zusammenfallens einer 400 cm^{-1} breiten diffusen

Absorption mit einer Bande, die im Gegensatz zu allen α -Banden deutlich die Dublettaufspaltung des NO-Grundzustandes zeigt. Als effektive Hauptquantenzahl n^* dieser Bande ergäbe sich 3,59 und ein Quantendefekt, der um 0,3 grösser als der aller übrigen α -Banden wäre. In keiner Rydberg-Serie der Nachbarmoleküle N_2 , CO und O_2 sind so grosse Schwankungen des Quantendefekts für die ersten Glieder der Serie gefunden worden (siehe Fig. 4). Deshalb wird diese Bande als nicht zur α -Serie gehörig betrachtet.

Tabelle 2 : α -Serie^{*)}

1	2	3	4	5	6	7
m	I	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	ν_{Tanaka}	n^*	Bemerkungen
1		[1215]	[82300]		[1,84]	s.Watanabe ⁴⁾
2	?	[982,5]	[101780]		[2,92]	dd,W \approx 300 cm^{-1} .
3	20	[931,1]	[107400]		[3,88]	dd,W \approx 400 cm^{-1} .
4	30	908,2	110110	110193	4,90	dd,W \approx 400 cm^{-1} .
5	100	897,7	111400	111607	5,78	dd,W > 400 cm^{-1} , überlagert von der (0,0)-Bande von $\beta(2)$.
6	40	889,8	112380	112448	6,91	d,W = 220 cm^{-1} ,
7	20	885,4	112940	112994	7,94	d,W = 170 cm^{-1} .
8	10	882,61	113300	113366	8,92	s.Text
9				113623		
10				113817		
$\nu_{\infty} = 114680 \pm 50$				114742		
=====						
Rydberg-Formel: $\nu_{\alpha} = 114680 - R/(n - 1,10)^2$, $n = 3,4,\dots$						

5. β -Serie: Einen Überblick über alle Banden der β -Serie gibt Tabelle 3.

Die Wellenzahlen der (0,0)-Serie stimmen gut überein mit TANAKAS Angaben. Diese Serie konnte fortgesetzt werden bis zu $m = 14$; ihre erste Bande, $\beta(2)$, fällt mit $\alpha(5)$ zusammen. Alle β -Banden sind beidseitig scharf begrenzt; mit wachsender Laufzahl m nehmen sie mehr und mehr linienähnliches Aussehen an. Wegen der Überlagerung durch $\alpha(5)$ ist die Struktur von $\beta(2)$ nicht erkennbar. Ihre Breite beträgt bei kleinem NO-Druck ca. 170 cm^{-1} . Wie aus Figur 2 ersichtlich ist, zerfällt bei kleinem NO-Druck die 380 cm^{-1} breite Bande $\beta(3)$ in zwei Teilbanden mit einem Abstand von ca. 200 cm^{-1} , wobei die kurzwellige schwächer erscheint

*) Siehe Anmerkung auf Seite 935.

als die langwellige, deren Mitte in Tabelle 3 angegeben ist. Die gleiche Aufnahme zeigt auch den Zerfall von $\beta(4)$ in eine schwache langwellige und eine starke kurzwellige Komponente; die Aufspaltung beträgt hier nur 80 cm^{-1} . Auffallend ist, dass sich in der nächsten Umgebung jeder β -Bande – die stark überlagerte $\beta(2)$ -Bande ist ausgenommen – mehrere schmale, nach kurzen Wellenlängen oft scharf begrenzte Banden von viel kleinerer Intensität befinden. Ihre Wellenlängen und -zahlen sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 3 : β - S e r i e *)

1	2	3	4	5	6	7	8
m	I	(v', v'')	$\lambda(\text{Å})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	ν_{Tanaka}	n*	Bemerkungen
2	100	0,0	897,3	111450		2,23	von $\alpha(5)$ überlagert.
	10	1,0	881,68	113420		2,23	
3	40	0,0	810,9	123320	123335	3,28	W = 380 cm^{-1} .
	2	1,0	797,70	125360		3,29	
4	40	0,0	783,7	127600	127632	4,30	W = 200 cm^{-1} . V durch (0,0)-Bande von $\beta(5)$ überlagert.
	0	1,0	771,7	129580		4,30	
5	30	0,0	771,19	129670	129685	5,32	W = 100 cm^{-1} .
	[2]	[1,0]	[759,7]	[131630]		[5,30]	
6	20	0,0	764,47	130810	130804	6,33	W = 80 cm^{-1} .
	1	1,0	753,2	132770		6,31	
7	15	0,0	760,40	131510	131544	7,33	
8	10	0,0	757,75	131970	131996	8,33	
9	10	0,0	755,86	132300	132310	9,37	
10	6	0,0	754,55	132530	132521	10,37	
11	5	0,0	753,58	132700		11,36	
12	5	0,0	752,90	132820		12,26	
13	5	0,0	752,33	132920		13,20	
14	3	0,0	751,77	133020		14,39	
		$\nu_{\infty}(0,0) = 133550 \pm 10$		133596	} $\Delta G = 1980 \text{ cm}^{-1}$		
		$\nu_{\infty}(1,0) = 135530 \pm 20$					
Rydberg-Formel: $\nu_{\beta(0,0)} = 133550 - R/(n - 1,67)^2, \quad n = 4,5,\dots$							

Die in Tabelle 3 als (1,0)-Banden identifizierte Serie ist verschieden von TANAKAS (1,0)-Serie, und ihre Grenze liegt um 1980 cm^{-1} höher als die Grenze der (0,0)-Serie. Wir halten die neue Einordnung für richtiger,

*) Siehe Anmerkung auf Seite 935.

da nach TANAKA die (1,0)-Bande des stärksten Glieds der β -Serie, nämlich $\beta(2)$, bei $\nu = 112800 \text{ cm}^{-1}$ (886,5 Å) liegen sollte, jedoch nicht beobachtet wird. (Die in Figur 3 an dieser Stelle sichtbare, schwache nach Rot abgeschattete Bande ist eine N_2 -Absorption.) Die höhere Schwingungsfrequenz $\Delta G = 1980 \text{ cm}^{-1}$ ist weit besser verträglich mit der Abschätzungsformel nach CLARK¹⁴): $r^3 \cdot \omega \cdot \sqrt{n} = \text{const}$, in der n = die Anzahl der Elektronen ausserhalb der atomaren Schalen ist. Für das NO^+ -Ion mit zwei abgeschlossenen K -Schalen und $n = 10$ hat die Konstante den Wert 9050 (r in Å, ω in cm^{-1}). Es gilt somit: $r^3 \cdot \omega = 2860$. TANAKAS $\Delta G = 1341 \text{ cm}^{-1}$ ergäbe für den Grenzterm der β -Serie einen Kernabstand $r = 1,29 \pm 0,06 \text{ Å}$, während unser Wert $\Delta G = 1980 \text{ cm}^{-1}$ $r = 1,13 \pm 0,06 \text{ Å}$ liefert. Vergleicht man damit den Kernabstand des Grundzustandes $X^2\Pi$ von NO , $r = 1,15 \text{ Å}$, so müsste man wegen der grossen Differenz von 0,14 Å nach TANAKA mehrere starke, zu angeregten Schwingungsniveaus des Grenztermes konvergierende Serien erwarten, wie z. B. in WORLEYS zu $A^2\Pi_u$ von N_2^+ konvergierender Rydberg-Serie, während in Wirklichkeit die $\beta(0,0)$ -Serie die (1,0)-Serie weit an Stärke übertrifft.

Dass $\Delta G = 1980 \text{ cm}^{-1}$ besser mit den Erwartungen übereinstimmt als $\Delta G = 1341 \text{ cm}^{-1}$, soll vorgehend die folgende Betrachtung zeigen:

In Figur 5 sind einander die Terme der Moleküle N_2 , CO und NO^+ gegenübergestellt, die aus den Elektronenkonfigurationen

$$\left. \begin{array}{ll} \dots (w\pi)^4 (x\sigma)^2 & (1) \\ \dots (w\pi)^4 x\sigma v\pi & (2) \\ \dots (w\pi)^3 (x\sigma)^2 v\pi & (3) \end{array} \right\} \text{für } \text{N}_2 \text{ und } \text{CO}^*$$

und aus

$$\left. \begin{array}{ll} \dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4 & (4) \\ \dots (x\sigma)^2 (w\pi)^3 v\pi & (5) \\ \dots x\sigma (w\pi)^4 v\pi & (6) \end{array} \right\} \text{für } \text{NO}^+$$

hervorgehen. Man darf annehmen, dass der Grenzterm der β -Serie zur Konfiguration (5) gehört und nicht der zu (6) gehörende $^3\Pi$ -Zustand ist: Da das Rydberg-Elektron der β -Serie das gleiche ist wie das der γ -Serie

*) In Figur 5 sind die Terme $b'^1\Sigma_u^+$ von N_2 und $B^1\Sigma^+$ von CO weggelassen. b' ist ein Ionenterm und hat deshalb viel grösseren Kernabstand als die übrigen Terme gleicher Konfiguration. Der Term $B^1\Sigma^+$ von CO ist von HERZBERG und HUGO²⁹) der Konfiguration (3) zugeschrieben worden. Da aber der Kernabstand $r = 1,120 \text{ Å}$ sogar kleiner ist als der Kernabstand $r = 1,128 \text{ Å}$ des Grundzustandes $X^1\Sigma^+$ von CO , ist die Zuordnung von $B^1\Sigma^+$ zu einer Elektronenkonfiguration mit einem stark bindungsschwächenden Elektron ($v\pi$) kaum verständlich.

(siehe 12, 13), müssten die zu den Grenztermen $^3\Pi$ und $^1\Pi$ von (6) konvergierenden Rydberg-Terme der β - und γ -Serie dieselbe Konfiguration, nämlich $\dots \sigma \pi^4 \pi \cdot n p \sigma$, $^2\Pi$ haben. Dies ist aber wegen der völlig verschiedenen Struktur der β - und γ -Banden unwahrscheinlich. Zudem finden sich im Emissionsspektrum in der Gegend von 5300 Å keine NO^+ -Banden, die dem Übergang $^3\Pi \rightarrow a \ ^3\Sigma^+$ (Grenze der α -Serie, siehe 11) zugeordnet werden könnten.

Im CO-Molekül sind die $w\pi$ -Elektronen stärker als die $x\sigma$ -Elektronen gebunden, im NO^+ die $x\sigma$ - stärker als die $w\pi$ -Elektronen, während im N_2 beide Elektronentypen fast gleich stark gebunden sind. Aus Figur 5 ist ersichtlich, dass im CO beim Übergang eines $x\sigma$ -Elektrons in die $v\pi$ -Schale der Kernabstand viel weniger stark vergrößert wird als beim Übergang $w\pi \rightarrow v\pi$. Das kann so gedeutet werden, dass die bindende Wirkung der $x\sigma$ -Elektronen weniger stark ist als die der fester an den Rumpf gebundenen $w\pi$ -Elektronen. Im N_2 ist der Unterschied in der bindenden Wirkung von $x\sigma$ und $w\pi$ weniger gross, wie sich aus den nahezu gleichen Kernabständen der Konfigurationen (2) und (3) ergibt, analog der praktisch gleichen Bindungsenergie von $x\sigma$ und $w\pi$. Man muss nun erwarten, dass im NO^+ , wo $x\sigma$ stärker gebunden ist als $w\pi$, die bindende Wirkung des $x\sigma$ -Elektrons die des $w\pi$ -Elektrons übertrifft. Für den zu (6) gehörenden $A \ ^1\Pi$ -Term beträgt der Kernabstand $r = 1,19$ Å; die Terme der Konfiguration (5) werden somit Kernabstände von der Grösse des Kernabstandes im Grundzustand $X \ ^2\Pi$ von NO besitzen, d. h. $r \approx 1,15$ Å. Aus der CLARKSchen Abschätzungsformel folgt so $\omega \approx 1880 \text{ cm}^{-1}$, in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert $\omega = 1980 \text{ cm}^{-1}$.

6. γ -Serie: Während die erste Bande der γ -Serie (siehe Tab. 4) auf allen Aufnahmen die Dublettaufspaltung des NO -Grundzustandes zeigt, ist die Dublettstruktur der höheren Serienglieder nur teilweise sichtbar.

WATANABE⁴⁾ hat gezeigt, dass der $A \ ^1\Pi$ -Term von NO^+ sehr genau mit der Grenze der γ -Serie zusammenfällt. Jedoch kann erst das Auffinden der zugehörigen Schwingungsserie, deren Grenze um $\Delta G_{1/2} = 1562,3 \text{ cm}^{-1}$ (siehe MIESCHER²⁵⁾) oberhalb der Grenze der $\gamma(0,0)$ -Serie liegen muss, die Identität des Grenztermes der γ -Serie mit $A \ ^1\Pi$ bestätigen. Die in Tabelle 4 mit (1,0) bezeichneten Banden können die ersten Glieder dieser Schwingungsserie bilden. Allerdings ist die Intensität der ersten (1,0)-Bande kleiner als die der nachfolgenden. Die zweite Bande ist stark überlagert, die dritte Bande ist diffus und zeigt genau wie die zugehörige (0,0)-Bande auf keiner Aufnahme Dublettstruktur; beide Serienglieder fallen mit Banden der Progressionen VI und VII zusammen. Die vierte Bande fällt möglicherweise nahe mit der stärkeren (0,0)-Bande von $\gamma(7)$ zusammen und bewirkt so deren abnorme Breite und ihr rot abgeschattiertes Aussehen.

Auf Aufnahmen in 3. Ordnung ist noch eine Bande bei $\nu = 146650 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar, die das 5. Glied der Schwingungsserie bilden kann. Ihre scheinbar zu grosse Intensität kann durch das Zusammenfallen mit der langwelligen Komponente der (0,0)-Bande von $\gamma(10)$ erklärt werden. Die am Fuss der Tabelle 4 ermittelte Schwingungsfrequenz $\Delta G_{1/2} = 1620 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem genaueren Wert $1562,3 \text{ cm}^{-1}$ überein.

Tabelle 4 : γ - Serie *)

1	2	3	4	5	6	7	8
m	I	(v', v'')	$\lambda(\text{\AA})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	ν_{Tanaka}	n*	Bemerkungen
2	10	0,0	800,38 v	124940	124922	2,19	$\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$. [W = 140 cm^{-1} .]
	2	1,0	789,8 [V]	126610		2,19	
3	10	0,0	728,9 V	137190	137174	3,21	W = 230 cm^{-1} , Dublettstruktur erkennbar.
	[8]	1,0	720,3 v	138830		3,22	
4	8	0,0	706,0	141640	141663	4,21	d, W = 300 cm^{-1} , strukturlos, von einer Bande der Progr.VI über- lagert.
	5	1,0	697,8	143310		4,23	
5	8	0,0	695,41 v	143800	143719	5,22	s, $\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$, I(v) > I(r).
	[3]	[1,0]	[687,5]	[145450]		[5,24]	
6	5	0,0	689,5 V	145030	144928	6,26	W = 200 cm^{-1} , Dublettstruktur erkennbar.
	[3]	[1,0]	[681,9]	[146650]		[6,26]	
7	5	0,0	686,2 V	145730	145666	7,23	W = 350 cm^{-1} .
8	3	0,0	684,0 v	146200	146134	8,21	$\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$.
9	[3]	0,0	682,5	146520	146477	9,15	
10	[1]	0,0	681,3	146780		10,22	
				$\nu_{\infty}(0,0) = 147830 \pm 40$	147759	} $\Delta G = 1620 \text{ cm}^{-1}$	
				=====			
				$\nu_{\infty}(1,0) = 149450 \pm 50$			
				=====			
Rydberg-Formel: $\nu_{\gamma(0,0)} = 147830 - R/(n - 1,78)^2$, $n = 4, 5, \dots$							

*) Siehe Anmerkung auf Seite 935.

III. Rydberg-Terme von N₂, CO und O₂

7. Bei der Untersuchung von Rydberg-Termen stehen drei Fragen im Vordergrund:

- Welcher Art (Σ, Π, \dots) ist der Rydberg-Term?
- Welches sind die Quantenzahlen n, l und λ des Leuchtelektrons?
- Welcher Art (Σ, Π, \dots) ist der Grenzterm, welches sind seine Multiplizität und seine Elektronenkonfiguration?

Die erste Frage kann meistens nur bei aufgelöster Rotationsstruktur eindeutig beantwortet werden, in selteneren Fällen auch auf Grund der Antworten auf die beiden letzten Fragen und der Auswahlregeln. Die zweite Frage soll anhand der Kenntnisse über die Rydberg-Terme der Moleküle N₂, CO und O₂ in den folgenden Paragraphen eingehend diskutiert werden. Es wird so im Kapitel IV nicht nur möglich sein, den Charakter des Leuchtelektrons der drei NO-Rydberg-Serien zu bestimmen, sondern auch vorauszusagen, welche zum Grundzustand $X^1\Sigma^+$ von NO⁺ konvergierenden Rydberg-Termserien zu erwarten sind. Gleichzeitig wird im Kapitel IV auch die dritte Frage behandelt werden.

8. Die Terme des N₂-Moleküls sind von MULLIKEN¹⁶⁾ kürzlich eingehend diskutiert worden. In Tabelle 5 sind mit der Numerierung und Bezeichnung MULLIKENS die Rydberg-Terme von N₂ zusammengestellt, und es sind in der 6. Kolonne die aus diesen Daten nach

$$T_{\infty} - T = \frac{R}{(n-a)^2}$$

T = Termhöhe

T_{∞} = Termhöhe des Ionenzustandes

R = Rydbergkonstante = 109737 cm⁻¹

n = Hauptquantenzahl

berechneten Quantendefekte a , getrennt nach s -, p - und d -Elektronen, eingetragen. Um die Hauptquantenzahl n zu bestimmen, ist es notwendig, die Dissoziation des Moleküls aus dem speziellen Term zu betrachten, wobei für das in den Rydberg-Termen vom Molekülrumpf separierte Leuchtelektron in bekannter Weise das Zuordnungsschema für das voll-separierte Zweizentrensystem (s. WEIZEL¹⁷⁾) zu benutzen ist. Dies hat zur Folge, dass in gewissen Fällen, wie in Kolonne 4 von Tabelle 5 mit dem Zeichen \uparrow angeführt ist, das Elektron promoviert ist, d. h. im Molekül eine um 1 grössere Hauptquantenzahl als im abgetrennten Atom hat. a wird dadurch natürlich um 1 erhöht.

Die Kopplung von Rotation und Elektronenbewegung weicht in Rydberg-Termen oft erheblich von den HUNDSchen Normalfällen a und b ab.

Tabelle 5 (Forts.)

1	2	3	4	5	6	7	8	
15 Elektronen	NO	X $1 \Sigma^+$	3s σ	-	A $2 \Sigma^+$	1,10	N, $4s^0 + 0, 3s$ $5s^0$	
			4s σ	-	E $2 \Sigma^+$	1,19	N, $4s^0 + 0, 4s$ $5s^0$	
			3p π	-	C 2Π	0,78	N, $4s^0 + 0, 3p$ $5p$	
			[4d σ]	↑	D $2 \Sigma^+$	[1,74]	N, $4s^0 + 0, 3p$ $5p$	
			3d δ	-	F 2Δ	0,06	N, $4s^0 + 0, 3d$ $5d^0$	
		a $3 \Sigma^+$	ns σ	-	$2 \Sigma^+$	1,10	N, $4s^0 + 0, ns$ $3s^0$	
		$\sigma^2 \pi^3 \pi$	np σ	↑	?	1,67	N, n's $?p + 0, 3p$	
		A 1Π	np σ	↑	2Π	1,78	N, n's $?p + 0, 3p$	
		X $2 \Pi_g$	np $?_u$		$?_u$	[0],66	? + $3p$	
		a $4 \Pi_u$	ns σ_g	-	$3 \Pi_u$	1,02	ns $5s^0 + 3p$	
16 Elektronen	O ₂	A $2 \Pi_u$	ns σ_g	-	$3 \Pi_u$	1,15	ns $3s^0 + 3p$	
		b $4 \Sigma_g^-$	np[σ] $_u$	↑	[$3 \Sigma_u^-$]	1,63	?	
		$?_g$	np $?_u$		$?_u$	[0],74	?	
							<p>α - Serie; n = 3,4,...</p> <p>β - Serie; n = 4,5,...</p> <p>γ - Serie; n = 4,5,...</p> <p>Tanakas Progression I; n = 3 oder 4.</p> <p>[(Ω_c, ω)]; Progr.H,H' (n=3) und I,I'(n=4) von Price und Collins.</p> <p>[(Ω_c, ω)]; Progr.M,M' (n=3) und N (n=4) von Price und Collins.</p> <p>Progr.P (n=4) und Q (n=5) von Price und Collins; Tanaka-Takamine- Serie.</p> <p>Tanaka und Takamines kurzweiligste Rydberg- Serie.</p>	

Anmerkungen zu Tabelle 5

Kolonne 4:

↑ = promoviert

– = nicht promoviert

Kolonne 5:

Die eingeklammerten Zahlen geben MULLIKENS¹⁶⁾ Numerierung der N₂-Terme an.

Kolonne 6:

Quantendefekte a , unterteilt nach s -, p - und d -Elektronen. Als Grundlage zur Bestimmung von a dienten im Falle von N₂ und CO die Grenzen der WORLEY-JENKINS-Serie ($\nu_\infty = 125666 \text{ cm}^{-1}$) und der TAKAMINE-TANAKA-IWATA-Serie ($\nu_\infty = 113029 \text{ cm}^{-1}$), aus denen die übrigen Seriengrenzen durch Addition der ν_{00} -Werte für die bekannten N₂⁺- und CO⁺ (RAO³³⁾, HERZBERG³²)-Übergänge berechnet wurden. Gleiches gilt für die Rydberg-Terme von O₂, wo die Berechnung von a auf der Grenze der TANAKA-TAKAMINE-Serie ($\nu_\infty = 146530 \text{ cm}^{-1}$) und auf dem ersten und dritten Ionisationspotential (97438 resp. 135751 cm^{-1} , siehe WATANABE und MARMO³⁴)) basiert. Sind ganze Rydberg-Termserien bekannt, so enthält die Tabelle einen mittleren Wert für a (vgl. Fig. 4).

Kolonne 7:

$n' = n - 1$, Hauptquantenzahl des Leuchtelektrons im getrennten Atom für den Fall promovierter Elektronen.

Kolonne 8:

In runden Klammern ist die Art der Kopplung (Ω_c, ω) oder der Umkopplung ($b' \rightarrow d'$) angegeben.

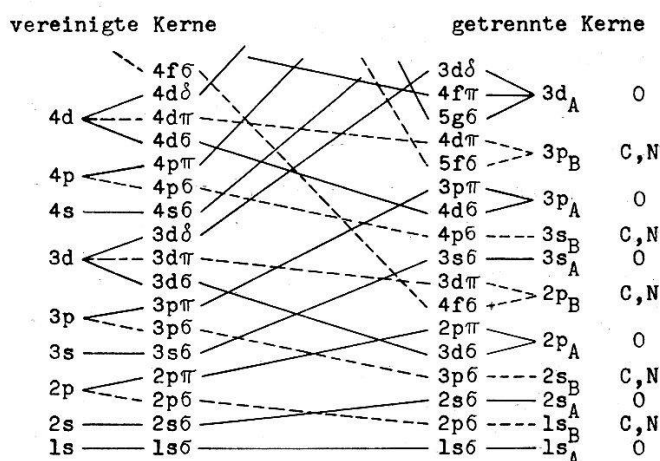
Unsicherheiten werden durch eckige Klammern [] ausgedrückt.

So zeigen die Banden der WORLEY-JENKINS-Serie¹⁸⁾ eine mit wachsendem n fortschreitende l -Entkopplung (Übergang von Fall b' nach d'). Weiter hat TANAKA¹⁵⁾ gezeigt, dass jedes Glied der WORLEY-Serie¹⁹⁾ aus zwei Banden besteht. Der Abstand der Grenzen der beiden Teilserien ist nahe gleich der Dublettaufspaltung des Grenztermes A $^2\Pi_u$. Diese Doppelheit der Banden lässt sich durch Annahme von (Ω_c, ω)-Kopplung, analog der (J, j)-Kopplung im Atom, erklären.

9. Rydberg-Serien für das in der Elektronenstruktur dem N₂ nahe verwandte Molekül CO sind von TANAKA²⁰⁾ und von TAKAMINE, TANAKA und IWATA²¹⁾ gefunden worden. Sie führen in der Grenze zu den gleichen Ionentermen X $^2\Sigma^+$, A $^2\Pi$ und B $^2\Sigma^+$ wie die drei N₂-Rydbergserien. Die beiden ersten dieser Terme dissoziieren sicher in C⁺-Ionen und O-Atome. Aus dem Zuordnungsschema des separierten Zweizentrenschemas (s. Seite 947) ersieht man für den Fall ungleicher Kerne, dass dann das Rydberg-Elektron der Molekülterme nicht $ns\sigma$, $np\pi$, $nd\sigma$ oder $nd\delta$ sein kann. Es ist naheliegend, die Terme der ersten Rydberg-Serie, die zum Grundzustand X $^2\Sigma^+$ von CO⁺ führt, wegen des grossen Quantendefekts als $np\sigma$, $^1\Sigma^+$ anzunehmen; $np\sigma$ ist nach dem Zuordnungsschema promoviert. Daraus ergibt sich für diese Serie $a = 1,88$, und die Dissoziationspro-

dukte wären C, $n's \ ^3P^0 + O, \ ^3P$. Genau gleich erhält man für die α -Serie, die zu A $\ ^2\Pi$ konvergiert, $a = 1,75$. In dieser Weise sind in Tabelle 5 und Figur 4 diese beiden Serien interpretiert. Die dritte beobachtete Serie, die β -Serie, ist weniger gut definiert. Der in der Tabelle und in der Figur gegebenen Deutung liegt die Annahme zu Grunde, dass die Rydberg-Terme mit der Grenze B $\ ^2\Sigma^+$ in der Dissoziation zu angeregtem Kohlenstoff führen, und dass deshalb das Leuchtelektron promoviert sein muss. Wie die WORLEY-Serie, so erscheint auch die β -Serie von CO als Doppelsérie; dafür liefert auch hier die Annahme von (Ω_c, ω) -Kopplung eine Erklärung. Die beiden Teilserien (eine diffuse und eine scharfe) gehen zur gleichen Grenze, wie das im Fall eines $\ ^2\Sigma^+$ -Grenzterms erwartet werden muss. Die Kenntnisse über die hochangeregten CO-Zustände sind, verglichen mit dem symmetrischen 14-Elektronen-Molekül N_2 , noch bescheiden, es fehlen noch Daten zu weiteren Rydbergzuständen. Jedoch lassen sowohl die Figur 4 wie die Tabelle 5 eine Analogie deutlich erkennen.

10. Es ist zweckmässig, bevor auf die Rydberg-Terme von NO eingegangen wird, kurz die Rydberg-Zustände von O_2 zu betrachten. PRICE und COLLINS²⁴⁾ haben zahlreiche Progressionen im extremen Ultraviolett untersucht. Die Progressionen H und I stellen die ersten Glieder einer zum $a \ ^4\Pi_u$ -Term von O_2^+ gehenden Serie dar, die beiden Progressionen M und N gehören zu einer Serie, deren Grenze A $\ ^2\Pi_u$ ist. Das zusätzliche Auftreten der Progressionen H', I' und M' wird wiederum am besten durch Annahme von (Ω_c, ω) -Kopplung des Leuchtelektrons erklärt, welches in beiden Serien ein unpromoviertes $ns\sigma_g$ -Elektron sein muss. Dies folgt eindeutig aus der Grösse des Quantendefektes. Die P und Q-Progressionen haben TANAKA und TAKAMINE²²⁾ zu einer Serie erweitern können. Wenn,



Zuordnungsschema des separierten Zweizentrensystems für den Fall ungleicher Kerne. Für gleiche Kerne ($A = B$) ergibt sich das Schema von MORSE und STUECKELBERG (siehe WEIZEL¹⁷⁾). Bei Vermeidung sämtlicher Überschneidungen von Elektronen mit gleichem λ erhält man HERZBERGS³²⁾ Schema für ungleiche Kernladungen.

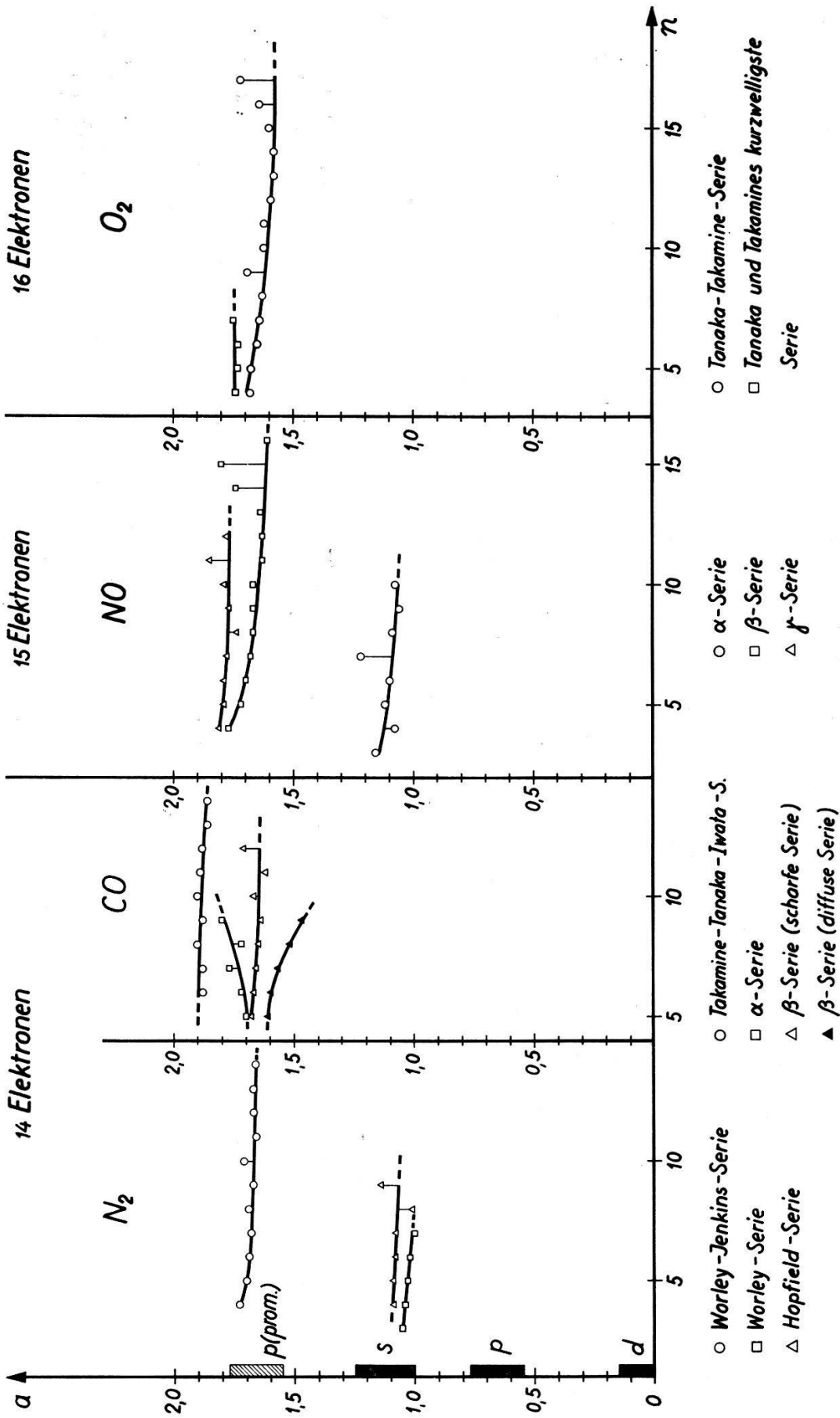


Fig. 4

Quantendefekt α in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n .

Zuäusserst links sind durch schwarze Flächen die Quantendefekte von s -, p - und d -Elektronen der Atome C, N und O angedeutet. Die hell schraffierte Fläche gibt die Quantendefekte für promovierte p -Elektronen wieder (vgl. auch Anmerkung zu Tabelle 5).

wie es vielleicht die Struktur der beobachteten Banden nahelegt, diese Rydberg-Terme ${}^3\Sigma_u^-$ -Terme sind, so muss das Rydberg-Elektron ein promoviertes $n p \sigma$ -Elektron sein. Aus Tabelle 5 und Figur 4 geht die hier gegebene Deutung hervor. TANAKA²³⁾ betrachtet eine Progression von Banden im fernen UV als zum ersten Term einer Rydberg-Serie gehörend, die zum 1. Ionisationspotential von O_2 konvergiert. Der errechnete Quantendefekt a legt nahe, dass es sich beim Leuchtelektron um ein p -Elektron handeln muss. Fragmente einer Rydberg-Serie, die zu einem hochangeregten Term von O_2^+ konvergieren muss, sind ebenfalls von TANAKA und TAKAMINE²²⁾ gefunden worden. Mehr, als dass es sich beim Leuchtelektron auch hier um ein $n p$ -Elektron handeln muss, kann darüber nicht gesagt werden.

IV. Diskussion

11. α -Serie: In Tabelle 5 und Figur 4 sind die Quantendefekte für die α -Banden eingetragen. Die Übereinstimmung mit den Quantendefekten der $n s \sigma$ -Elektronen im N_2 und O_2 ist offensichtlich. Die Identifizierung des Leuchtelektrons als $n s \sigma$ ist um so wahrscheinlicher, als WATANABE⁴⁾ in der Gegend der Lyman- α -Linie eine breite diffuse Bande gefunden hat, die gut in die Rydberg-Formel der α -Serie passt. Ihre effektive Hauptquantenzahl berechnet sich zu $n^* = 1,84$; der kleinste mögliche Quantendefekt, der damit im Einklang steht, ist $a = 1,16$, was nur auf ein $3s\sigma$ -Elektron schliessen lässt.

Als Grenze der α -Serie kommt einzig ein Term der Konfiguration $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^3 v\pi$ in Frage, und zwar wegen der geringen Termhöhe von nur 5 eV über dem Grundzustand von NO^+ allein der ${}^3\Sigma^+$ -Term, welcher sowohl im N_2 wie im CO tiefer als alle übrigen Terme dieser Konfiguration liegt. Der Vergleich mit den isoelektrischen Molekülen CO und N_2 in Figur 5 zeigt, wie die Termhöhe des ${}^3\Sigma^+$ -Terms beim Übergang von CO zu N_2 und NO^+ stetig abnimmt, während der höchste Term der Konfiguration $\dots x\sigma (w\pi)^4 v\pi$, der in allen 3 Molekülen bekannte ${}^1\Pi$ -Term, zu höheren Energien steigt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da im CO die $w\pi$ -Elektronen stärker, im NO^+ aber schwächer als die $x\sigma$ -Elektronen gebunden sind, während im N_2 die Bindungsenergie von $x\sigma$ und $w\pi$ fast gleich ist. Schon in 5 wurde der Kernabstand der Terme mit der Elektronenkonfiguration $\dots (x\sigma)^2 (w\pi)^3 v\pi$ zu

$$r_e \approx 1,15 \text{ \AA}$$

abgeschätzt. Die jedenfalls kleine Differenz zum Kernabstand im NO -Grundzustand kann das breite und diffuse Aussehen der α -Banden und das Fehlen der typischen Dublettstruktur erklären. Der Grenzterm der

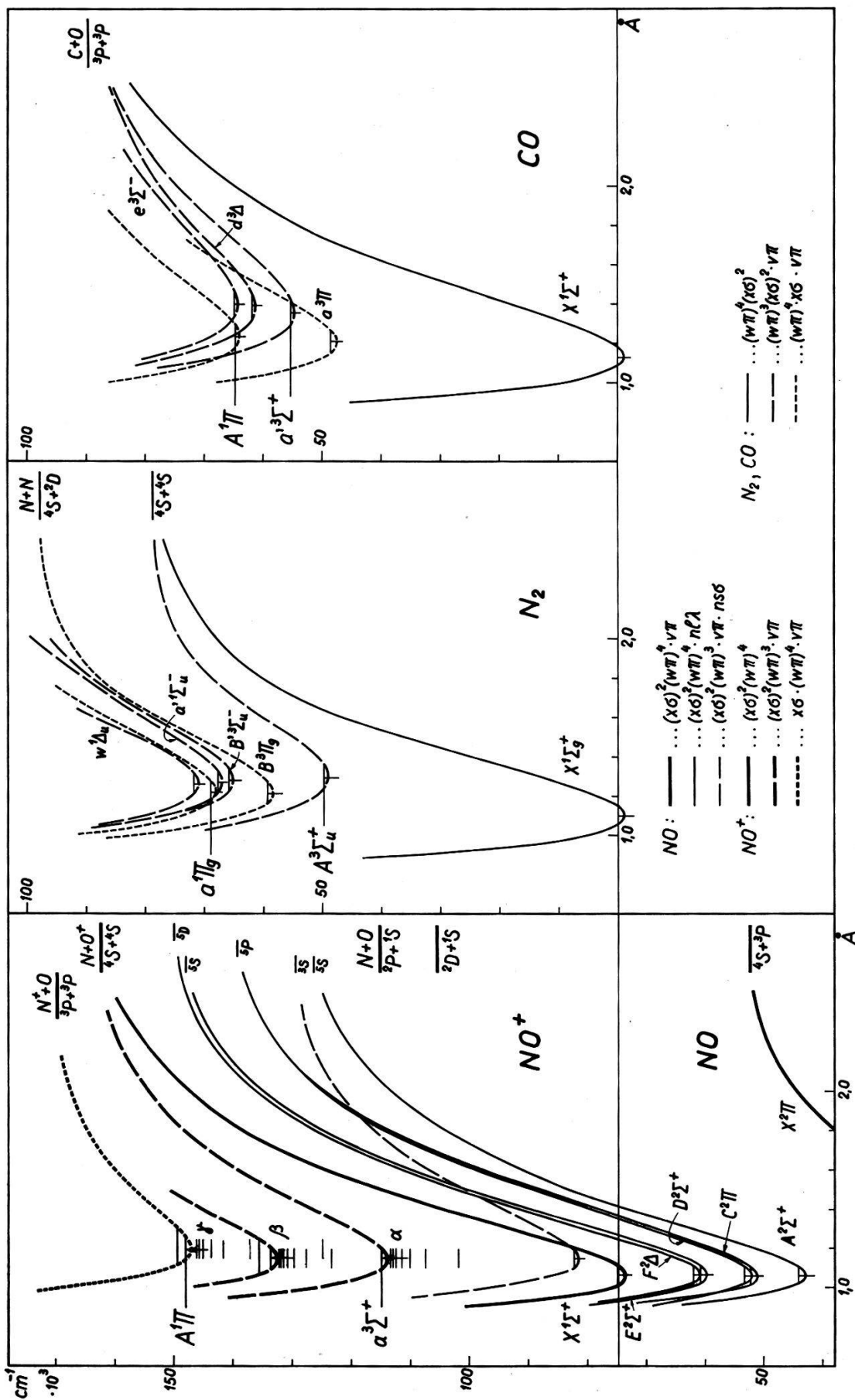


Fig. 5

Potentialkurvenschema der Moleküle NO (15 Elektronen) und NO⁺ (14 Elektronen) (vgl.: VANDERSLICE u. a. 30), LICHTEN³¹⁾ und Tabelle 5).

α -Serie wird neu als $a \ ^3\Sigma^+$ bezeichnet. Die α -Banden entsprechen dem Übergang $ns\sigma, \ ^2\Sigma^+ \leftarrow X \ ^2\Pi$.

12. β -Serie: Von allen Termen der Konfiguration ... $(w\pi)^3 v\pi$ kann nur der $\ ^3\Sigma^+$ -Term in N, $\ ^4S^0$ und O^+ , $\ ^4S^0$ dissoziieren, während die fünf übrigen Terme N⁺-Ionen und O-Atome ergeben müssen, wahrscheinlich N⁺, $\ ^3P$ und O, $\ ^3P$. Da die β -Serie zweifellos zu einem der ... $\pi^3\pi$ -Terme führt (s. 5), muss das Leuchtelektron promoviert sein. Die Grösse des Quantendefektes lässt auf ein $np\sigma$ -Elektron schliessen (s. Tabelle 5 und Figur 4), so dass den β -Termen die Konfiguration ... $(w\pi)^3 \cdot v\pi \cdot np\sigma$ zukommt. Während die Terme der α -Serie mit der Konfiguration $\{... (w\pi)^3 v\pi, \ ^3\Sigma^+\} ns\sigma, \ ^2\Sigma^+$ dem HUNDSchen Fall b angehören müssen, sind die Verhältnisse bei den β -Termen komplizierter. Der Rumpf besitzt sicher RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung; dagegen können der Bahndrall und der Spin des Leuchtelektrons mit wachsender Hauptquantenzahl mehr und mehr umgekoppelt werden. Dadurch werden die Banden in wenig überblickbarer Weise ungewohnte Struktur annehmen. Das linienähnliche Aussehen der β -Banden, das Fehlen der Dublettstruktur und vielleicht auch das Auftreten der in 5 erwähnten schwächeren, schmalen Banden in der Umgebung der β -Banden scheinen auf eine solche Umkopplung hinzuweisen.

13. γ -Serie: Anhand der neuen Aufnahmen kann die Grenze der γ -Serie aus den Wellenzahlen der kurzwelligen Komponenten der dublettartigen Banden auf mindestens 40 cm^{-1} genau bestimmt werden. Mit Hilfe der von MIESCHER²⁵⁾ bestimmten Konstanten T_e, ω_e und $\omega_e x_e$ der Terme $A \ ^1\Pi$ und $X \ ^1\Sigma^+$ von NO^+ berechnet sich aus der Seriengrenze das 1. Ionisationspotential zu

$$9,267 \pm 0,005 \text{ eV.}$$

Dieser Wert liegt noch innerhalb der Fehlergrenzen des von WATANABE⁴⁾ mit der Photoionisationsmethode bestimmten 1. Ionisationspotentials:

$$9,25 \pm 0,02 \text{ eV.}$$

Der Termdefekt der γ -Banden zeigt, dass das Leuchtelektron wiederum ein p -Elektron ist, und zwar, da das Elektron promoviert sein muss, $np\sigma$ (s. Tabelle 5 und Figur 4). Die bei der Dissoziation zu angeregten N-Atomen führenden Terme der γ -Serie haben die Konfiguration $\{... x\sigma (w\pi)^4 v\pi, \ ^1\Pi\} np\sigma, \ ^2\Pi$.

14. Zum Schluss seien noch kurz die zum Grundzustand $X \ ^1\Sigma^+$ von NO^+ gehörenden Rydberg-Terme diskutiert. Zweifellos dissoziiert der Term $X \ ^1\Sigma^+$ in ein neutrales N-Atom und ein O^+ -Ion, beide im $\ ^4S^0$ -Zustand. Die Leuchtelektronen in den von diesem Ionenterm abgeleiteten Rydberg-Termen müssen deshalb alle unpromoviert sein mit Aus-

nahme von $n d\sigma$, und es können nur folgende Rydberg-Termserien erwartet werden:

$$\{ \dots (x\sigma)^2 (w\pi)^4, {}^1\Sigma^+ \} \cdot n s \sigma, {}^2\Sigma^+ ; \quad n = 3, 4, \dots \quad (1)$$

$$\cdot n p \pi, {}^2\Pi ; \quad n = 3, 4, \dots \quad (2)$$

$$\cdot n d\sigma, {}^2\Sigma^+ ; \quad n = 4, 5, \dots \quad (3)$$

$$\cdot n d\delta, {}^2\Delta ; \quad n = 3, 4, \dots \quad (4)$$

.....

Die bekannten Zustände $A {}^2\Sigma^+$ und $E {}^2\Sigma^+$ sind von SUTCLIFFE und WALSH²⁶⁾ mit den beiden ersten Termen der Rydberg-Serie (1) identifiziert worden. Tabelle 5 zeigt, dass die errechneten Termdefekte a gut den Erwartungen entsprechen. Der $C {}^2\Pi$ -Term ist möglicherweise der tiefste Term der Rydberg-Serie (2). Ihr zweiter Term müsste $\sim 64000 \text{ cm}^{-1}$ über dem Grundzustand liegen. Als ersten Term der Serie (3) kann man den $D {}^2\Sigma^+$ -Term ansprechen; den Anfang der Serie (4) bildet wahrscheinlich der neue $F {}^2\Delta$ -Term (s. MIESCHER²⁷⁾). Da das $d\sigma$ -Elektron stärker als das $d\delta$ -Elektron an den Rumpf gebunden sein muss (s. MULLIKEN²⁸⁾), ist auch der grosse Quantendefekt des $D {}^2\Sigma^+$ -Termes nicht so überraschend. Die Dissoziationsprodukte, die aus diesen Termen entstehen müssen, sind in der 7. Kolonne der Tabelle 5 ebenfalls angegeben.

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. MIESCHER. Ihm bin ich für viele unentbehrliche Ratschläge und wertvolle Diskussionen zu aufrichtigem Dank verpflichtet, besonders aber auch für die Aufnahmen der Spektren am 3-m-Vakuumgitter in Ottawa. Von grossem Nutzen war dabei die Hilfe von Herrn J. SHOOSMITH (Ottawa), wofür auch ihm unser Dank gebührt. Ebenfalls danken wir dem Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung, der die Anschaffung des in Basel verwendeten 30000-Linien/inch-Gitters ermöglicht hat.

Literatur

- 1) K. WATANABE, *Advances in Geophysics*, Vol. 5, 190 (1958).
- 2) A. LAGERQVIST und E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta* 31, 221 (1958).
- 3) Y. TANAKA, *Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo* 39, 456 (1942).
- 4) K. WATANABE, *J. Chem. Phys.* 22, 1564 (1954).
- 5) J. J. HOPFIELD, *Astrophys. J.* 72, 133 (1930).
- 6) Y. TANAKA, *Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo* 39, 465 (1942).
- 7) Y. TANAKA, *J.O.S.A.* 45, 710 (1955).
- 8) Y. TANAKA, A. S. JURSA und F. J. LEBLANC, *J.O.S.A.* 48, 304 (1958).
- 9) F. H. SPEDDING *et al.*, *Nucleonics* 4, 4 (1949).
- 10) P. G. WILKINSON, *J.O.S.A.* 45, 862 (1955).

- 11) J. C. BOYCE, *Phys. Rev.* **46**, 378 (1934).
- 12) H. SUN und G. L. WEISSLER, *J. Chem. Phys.* **23**, 1372 (1955).
- 13) J. GRANIER und N. ASTOIN, *C. R. Acad. Sci. Paris* **242**, 1431 (1956).
- 14) C. H. D. CLARK, *Phys. Rev.* **47**, 238 (1935).
- 15) Y. TANAKA, 10^e Colloque International d'Astrophysique de Liège (1960), p. 198.
- 16) R. S. MULLIKEN, in «Threshold of Space», p. 169, Pergamon Press (1957).
- 17) W. WEIZEL, *Bandenspektren*, p. 42, *Ergänzungsbd. I, Hdb. d. Exp.-Phys.* (1931).
- 18) R. E. WORLEY, *Phys. Rev.* **64**, 207 (1943).
- 19) R. E. WORLEY, *Phys. Rev.* **89**, 863 (1953).
- 20) Y. TANAKA, *Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo* **39**, 447 (1942).
- 21) T. TAKAMINE, Y. TANAKA und M. IWATA, *Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo* **40**, 371 (1943).
- 22) Y. TANAKA und T. TAKAMINE, *Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo* **39**, 437 (1942).
- 23) Y. TANAKA, *J. Chem. Phys.* **20**, 1728 (1952).
- 24) W. C. PRICE und G. COLLINS, *Phys. Rev.* **48**, 714 (1935).
- 25) E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta* **29**, 135 (1956).
- 26) L. H. SUTCLIFFE und A. D. WALSH, *Proc. Phys. Soc. London A* **66**, 209 (1953).
- 27) E. MIESCHER, erscheint in *Canad. J. Phys.*
- 28) R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.* **4**, 23 (1932).
- 29) G. HERZBERG und T. J. HUGO, *Canad. J. Phys.* **33**, 757 (1955).
- 30) J. T. VANDERSLICE, E. A. MASON, E. R. LIPPINCOTT, *J. Chem. Phys.* **30**, 129 (1959). J. T. VANDERSLICE, E. A. MASON, W. G. MAISCH, *J. Chem. Phys.* **31**, 738 (1959). I. TOBIAS, R. J. FALLON, J. T. VANDERSLICE, *J. Chem. Phys.* **33**, 1638 (1960).
- 31) W. LICHTEN, *J. Chem. Phys.* **26**, 306 (1957).
- 32) G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, 1950.
- 33) K. N. RAO, *Astrophys. J.* **111**, 50 (1950).
- 34) K. WATANABE und F. F. MARMO, *J. Chem. Phys.* **25**, 965 (1956).