

SAMMLUNG VIEWEG

**TAGESFRAGEN AUS DEN GEBIETEN
DER NATURWISSENSCHAFTEN
UND DER TECHNIK**

Heft 101/102

Richard Ruedy

**Bandenspektren
auf
experimenteller Grundlage**



SPRINGER FACHMEDIEN WIESBADEN GMBH



Die „Sammlung Vieweg“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten**. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig, und zwar für:

- Physik** (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):
Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., Dr.-Ing. E. h. **Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;
- Chemie** (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):
Herr Prof. Dr. **Bernhard Neumann**, Techn. Hochschule Breslau;
- Technik** (Wasser-, Straßen- und Brückenbau, Maschinen- und Elektrotechnik, Schiffsbau, mechanische, physikalische und wirtschaftliche Probleme der Technik):
Herr Prof. Dr.-Ing. E. h. **Fritz Emde**, Techn. Hochschule Stuttgart.

Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 31. Dr. Heinrich Faßbender: *Die technischen Grundlagen der Elektromedizin*. Mit 77 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 32/33. Prof. Rudolf Richter: *Elektrische Maschinen mit Wicklungen aus Aluminium, Zink und Eisen*. Mit 51 Abbildungen. M. 6,—.
- Heft 34. Obering. Carl Beckmann: *Haus- und Geschäfts-Telephonanlagen*. Mit 78 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 35. Dr. Aloys Müller: *Theorie der Gezeitenkräfte*. Mit 17 Abb. M. 3,—.
- Heft 36. Prof. Dr. W. Kummer: *Die Wahl der Stromart für größere elektrische Bahnen*. Mit 7 Abbildungen. M. 2,50.
- Heft 37. Dr. Reinhold Rieke: *Die Arbeitsmethoden der Silikatchemie*. 2. Aufl. Mit 4 Abbildungen. M. 3,50.
- Heft 38. Prof. Dr. Albert Einstein: *Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie*. (Gemeinverständlich.) 14. Auflage. (61. bis 65. Tausend.) Mit 4 Figuren. M. 3,—.
- Heft 39/40. Dr. Richard Grammel: *Die hydrodynamischen Grundlagen des Fluges*. Mit 83 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 41/42. Ingenieur Georg Duffing: *Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz und ihre technische Bedeutung*. Mit 23 Abb. M. 4,75.
- Heft 43. Dr. Robert Schwarz: *Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe*. 2. vermehrte Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 44. Dr. Iwan Döry: *Einphasenbahnmotoren*. Mit 75 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 45. Prof. Dr. K. Fajans: *Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen*. 4. Auflage. Mit 11 Abbildungen und 14 Tabellen. M. 5,—.

Fortsetzung siehe 3. und 4. Umschlagseite.

Bandenspektren

auf experimenteller Grundlage

Von

Dr. Richard Ruedy

Universität Toronto (Kanada)



Mit 62 Textfiguren

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Herausgeber dieses Heftes:
Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. e. h. Karl Scheel, Berlin

ISBN 978-3-663-01043-2 ISBN 978-3-663-02956-4 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-663-02956-4

A l l e R e c h t e v o r b e h a l t e n

Vorwort

Unsere Kenntnis der Spektren zweiatomiger, gasförmiger Verbindungen ist auf einem Punkt angelangt, in dem Erfahrung und Lehre zu übereinstimmenden Ergebnissen gekommen sind. Die zahlreichen Bandenspektren lassen sich auf einige wenige Hauptarten zurückführen. Die Züge, durch die sie sich unterscheiden, werden durch die Theorie erläutert und begründet. Es ist zu erwarten, daß nach dem nunmehr erlangten Verständnis ihres feineren Baues die Banden bald auch praktisch die wichtige Rolle spielen werden, die ihnen zukommt.

Die vorliegende Arbeit stellt sich zur Aufgabe, die Hauptarten der Banden auf Grundlage der Erfahrung darzustellen und an Hand einiger Beispiele die Einordnung der Bandenlinien zu erläutern. Werke, die für unsere Kenntnis grundlegend und in denen weitere Ausführungen zu finden, sind in der folgenden Aufzählung angegeben.

Frau J. Ruedy danke ich für das Zeichnen der Abbildungen.

Toronto (Kanada), September 1929

Richard Ruedy

Inhalt

I. Die Energiestufen

| | Seite |
|--|-------|
| 1. Übersicht über den Bau der Atomspektren | 2 |
| 2. Übersicht über den Bau der Bandenspektren | 8 |
| a) Umwandlung von Drehenergie in Strahlung | 8 |
| b) Umwandlung von Schwingungsenergie in Strahlung | 14 |
| c) Umwandlung von Elektronenenergie in Strahlung | 16 |
| Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes der Atome auf den Feinbau der Banden (<i>A B</i> -Aufspaltung und a, b-Fälle) | 16 |

II. Die einzelne Bande

(Austausch von Drehenergie)

Stärke der Linien innerhalb einer Bande

| | |
|--|----|
| 3. Allgemeine Auswahlregeln | 23 |
| 4. Berechnung der Linienstärke im Falle a, Falle b und in gemischten Fällen. | 26 |
| Hill- und van-Vleck-Formel | 32 |
| 5. Einfluß der Symmetrie des Moleküls | 34 |
| 6. Isotopie | 36 |
| 7. Anwendung. Ausgewählte Banden (unter besonderer Berücksichtigung der Hydride) | 37 |
| a) Zweiatomige Moleküle | 37 |
| b) Banden mit einfachen Elektronenstufen: ${}^1S, {}^1P, {}^1D$ ($s = 0, i_l = 0, 1, 2, \dots$; <i>A B</i> -Aufspaltung für $i_l > 0$) | 40 |
| c) Banden mit doppelten Elektronenstufen: ${}^2S, {}^2P, {}^2D$ ($s = \pm \frac{1}{2}, i_l = 0, 1, 2, \dots$; <i>A B</i> -Aufspaltung für $i_l > 0$) | 46 |
| d) Banden mit dreifachen Elektronenstufen: ${}^3S, {}^3P$ ($s = 1$) | 70 |
| 8. Der Zeemaneffekt an Bandenlinien | 75 |
| 9. Störungen | 78 |

III. Austausch von Schwingungsenergie**Das Bandensystem**

| | Seite |
|---|-------|
| 10. Bandenreihen und Bandengruppen | 79 |
| 11. Resonanzspektren der Moleküle | 84 |
| 12. Die Schwingungsstufen | 87 |
| 13. Die potentielle Energie der Atome | 93 |
| Die Stärke der verschiedenen Banden eines Bandensystems | 98 |
| 14. Condons Theorie | 98 |
| 15. Mehratomige Moleküle | 100 |

IV. Das Bandenspektrum eines Moleküls

| | |
|--|-----|
| 16. Energiestufen der Elektronen eines Moleküls | 103 |
| Dissoziation und Molekülbildung | 103 |
| 17. Beispiele: CO, H ₂ , N ₂ | 107 |
| Abkürzungen und Zeichen | 116 |
| Übersicht der Oxydspektren | 118 |
| Quellenangabe | 123 |
| Literatur | 124 |

Einleitung

„Die Forschungen auf diesem Gebiet bergen einen eigenen Reiz; man gibt sich ihnen nicht allein mit dem Verstand, sondern auch mit dem Herzen hin.“ (V. Henri.)

Die Einordnung der Bandenlinien nahm in Frankreich mit den Arbeiten H. Deslandres' ihren Ursprung. Den richtigen Zusammenhang der Linien eines Bandes unter sich fand R. Fortrat, der erkannte, daß P - und R -Linien eine einzige Folge bilden. Dies wurde klar, als Heurlinger und Lenz die Quantentheorie auf den Bau der Banden anwandten. Kratzer lenkte die Aufmerksamkeit auf den Einfluß, den die Gegenwart des Elektrons auf den feineren Bau der Bande ausübt, und bahnte damit den Weg zu einem Verständnis der feineren Struktur. Die Ergebnisse der genaueren Erforschung der feinen Struktur durch A. Kratzer, R. Mulliken, E. Hulthén, R. Birge, F. Jenkins, W. Jevons und andere wurden, man darf sagen, auf einen Schlag durch F. Hunds Theorie der Entstehung der zusammengesetzten Energiestufen des Moleküls erklärt. F. Hund begründete auch die a, s -Aufspaltung der Drehstufen symmetrischer Moleküle. R. de Kronig und R. Ruedy wiesen darauf hin, daß nach Hunds eigener Theorie auch unsymmetrische Moleküle in allen Drehzuständen (außer S -Stufen) eine Aufspaltung, die bekannte AB - oder σ -Aufspaltung zeigen müßten. Außer weiterer Feinbauforschung ergibt sich schließlich noch die Aufgabe, die Energiestufen des Moleküls mit den Stufen des Atoms zu vergleichen bzw. die einen aus den anderen abzuleiten (R. Mecke, R. Mulliken, R. Birge, V. Henri und andere). Die Klarlegung der Energiestufen mehratomiger Moleküle insbesondere hat V. Henri erfolgreich in Angriff genommen.

Nachdem Hund einmal die Grundlage für die feinere theoretische Erforschung der Banden gelegt hatte, wurden die Versuchsergebnisse auch durch weitere eingehende theoretische Bearbeitung geklärt und erweitert. Es handelte sich einerseits um die Intensität der einzelnen Bandenlinien (E. C. Kemble, D. M. Dennison, R. Mulliken, F. Reiche und andere), andererseits um den Beweis

sowohl der AB - als auch der a, s -Aufspaltung und der a, b -Verhältnisse (F. Hund, R. Kronig). Es gelang schließlich L. Hill und J. H. van Vleck, ganz allgemeine Formeln für Intensität und Struktur abzuleiten, sowohl für die Grenzfälle a und b als auch für die Zwischenfälle. Den Einfluß der Schwingung der Moleküle auf die Stärke der ganzen Banden erklärte E. U. Condon aufbauend auf der Grundlage, die J. Franck dafür gab.

I. Die Energiestufen

1. Übersicht über den Bau der Atomspektren

Sendet man Licht, das ein glühender fester Körper ausstrahlt, durch ein einatomiges Gas oder durch einen einatomigen Dampf, so werden gewisse Wellenlängen verschluckt. Bei Elementen, wie Cäsium, bilden die Absorptionslinien eine gesetzmäßig aufgebaute Reihe, die gegen ihr Ende dichter wird und sogar in einen kurzen ununterbrochenen Streifen übergehen kann. Bei den meisten Dämpfen überwiegt die erste Linie der Reihe weitaus an Stärke; dadurch ist z. B. beim Quecksilberdampf die Linie 2536 ausgezeichnet. Durchsetzt das Licht dagegen Moleküle, die aus zwei oder mehreren Atomen bestehen, so wird es an einer viel größeren Zahl von Stellen geschwächt, die aber gewöhnlich alle eng beieinanderliegen und Hunderte von benachbarten Wellenlängen betreffen. Es entsteht ein Band von Absorptionslinien, oder eine Gruppe von Banden, oder unter Umständen eine Anzahl von Bandengruppen. Einzelne Bandengruppen sind durch Abstände getrennt, die, in Wellenzahlen gemessen, mit den Schwingungszahlen der Atome im Molekül vergleichbar sind. Die Wellenzahl ist bekanntlich die Zahl der Wellen, die, aneinandergereiht, in einem Zentimeter Platz haben ($= 1/\lambda$).

Die Linienreihe der Atome folgt Gesetzen, die durch eine einfache Zeichnung veranschaulicht werden können. Im Falle des einfachsten Elementes, des Wasserstoffs, genügt es, eine senkrechte Linie von 109700 Einheiten Länge zu ziehen und darauf vom oberen Ende $\frac{1}{4}$ der Länge, ebenso $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{16}$, allgemein $1/n^2$ abzutragen (Abb. 1). Der Abstand von irgendeinem dieser Teilpunkte zum unteren Ende der Geraden gibt eine Wellenzahl, die der Strahlung oder Absorption des Wasserstoffatoms eigen ist. In ähnlicher Weise bilden die Abstände zwischen irgendeinem Punkte und dem ersten Teilpunkte ($n = 2$) eine wohlbekanntete Reihe von Linien, die Balmerserie.

Die Abstände zwischen irgendeinem Punkte und dem zweiten Teilpunkte ($n = 3$) geben die Wellenzahlen einer dritten Reihe von Linien, der Paschenserie, an. Jede folgende Reihe gibt ersichtlich immer längere Wellenlängen; schon die Paschenserie gehört dem infraroten Spektrum an. Das sichtbare Spektralgebiet reicht von etwa $13\,000\text{ cm}^{-1}$ (7700 \AA) bis zu $25\,000\text{ cm}^{-1}$ (4000 \AA).

Die übrigen Elemente, die alle mehr als ein Elektron, also mehrere Punktladungen, enthalten, geben Spektren, die mit Hilfe von ähnlichen Leitern dargestellt werden können. Nur sind dazu für jedes Element deren mehrere nötig, die man mittels Buchstaben *S*, *P*, *D*, *F* usw. unterscheidet. Die Nenner der einzelnen Teilpunkte n sind nicht mehr genau die Quadrate aufeinanderfolgender ganzer Zahlen; sie müssen vielmehr für jede Leiter um einen kleinen Betrag $-s$ oder $\pm p$ oder $-d$ usw. verändert werden und heißen also $(n + s)$ usw.; dabei ist $1 > |s| > |p| > |d|$. Das macht für die höheren Teilpunkte keinen großen Unterschied; hingegen kommen nun die ersten *S*-Punkte tiefer zu liegen als die *P*-Punkte und diese höher oder tiefer als die *D*-Punkte, die das gleiche n haben (Abb. 2 a). Der Unterschied zwischen irgend einer so berechneten Zahl auf einer Leiter und einer Zahl auf einer benachbarten Leiter zeigt dann eine mögliche Wellenzahl im Spektrum des Elementes an. Abstände zwischen Punkten auf derselben Leiter geben in der Regel keine vorkommenden Wellenlängen (verbotene Linien). Gewöhnlich sind nun allerdings die Teilpunkte nicht einfach, sondern doppelt, dreifach oder vierfach usw. (Abb. 2 b). Zur Bezeichnung eines bestimmten Punktes braucht es also drei Angaben: n die sogenannte Hauptquantenzahl, l die sogenannte Nebenquantenzahl, für die oft Buchstaben eingesetzt werden $S = 0$, $P = 1$, $D = 2$ und, im Falle mehrfacher Stufen, die innere Quantenzahl j . Die genaue

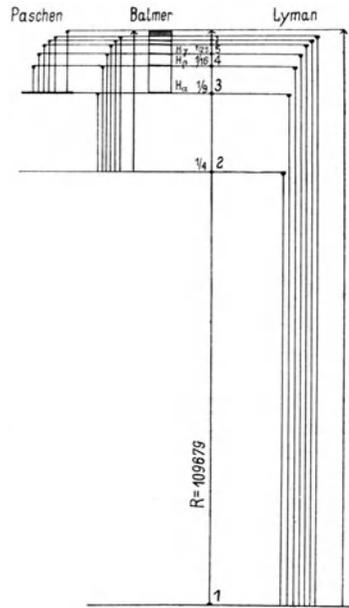


Abb. 1.
Spektrum des Wasserstoffatoms

Bezeichnung eines Punktes lautet dann entweder $n l_j$ oder $n P_j$. Bei ungerader Vielfachheit ist der höchste j -Wert immer um eine Einheit größer, bei gerader Vielfachheit um eine halbe Einheit größer als l . Nur solche Teilpunkte geben dann wirkliche Linien, deren j sich um nicht mehr als eine Einheit unterscheidet. Je höher die Zahl j , desto stärker ist die Linie in der Gruppe.

Mit jeder neuen Periode des chemischen Systems beginnen die untersten Punkte mit einer höheren Zahl n , mit $n = 1$ in der ersten Periode (H, He), mit $n = 2$ in der zweiten Periode (Li, Be, B, C, N, O, F, A) usw. In der Regel werden nur solche Linien

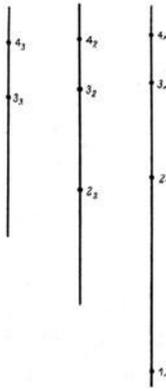


Abb. 2a. Allgemeine Anordnung der Energiestufen eines Atoms



Abb. 2b. Die tiefste Stufe entspricht dem gewöhnlichen Zustand des Atoms

absorbiert, die mit der alleruntersten Stufe zusammenhängen. Diese Teilpunkte stellen den gewöhnlichen Zustand des Atoms dar. Alle übrigen Zustände werden angeregte Zustände geheißen; das Atom bleibt nur etwa eine hundertmillionstel Sekunde auf einer solchen Stufe und kehrt danach unter Aussendung von Licht zum Normalzustand zurück. Am obersten Ende der Leiter gibt das Atom eine negative Ladung ab, ein Elektron; es wird ionisiert. Damit gibt sich das Elektron als Träger der Strahlung und Absorption kund. Nach der Ionisation sendet das Atom, wenn genügend angeregt, ein neues, verschiedenes Spektrum aus, das gewöhnlich demjenigen des vorhergehenden Elementes gleicht, aber zwei- bis viermal kürzere Wellenlängen hat. Die Vielfachheit der Teilpunkte ist bei einem Element immer entweder gerade (ungerade Anzahl der äußeren

oder Valenzelektronen) oder ungerade (gerade Anzahl der Valenzelektronen). Wenn das Element ionisiert, wird aus gerade ungerade und umgekehrt. Die Vielfachheit der Stufen ist bei chemisch verwandten Elementen die gleiche. Die Höhe der Stufen wird im allgemeinen um so kleiner, je schwerer und je größer das Atom ist. Zwischen Punkten, die verschiedene Vielfachheit besitzen, gibt es bei einem Element nur ganz schwache Linien, es sei denn, daß die verschiedenen Stufen eines Teilpunktes schon weit voneinander getrennt sind, was namentlich bei schweren Elementen der Fall ist. Für die leichtesten Elemente sind solche Verbindungslinien als verboten zu betrachten.

Die verschiedenen Zahlen n , l , j können in einfacher Weise mit der Lage, Bewegung und Zahl der äußeren Elektronen des Atoms in Verbindung gebracht werden. Die Zahl n gibt an, wie weit ein Valenzelektron durch Stöße oder infolge von Lichtabsorption vom Atom entfernt worden ist. Infolge des eigentümlichen Zusammenwirkens der verschiedenen Ladungen, die im Atom enthalten sind, kann das Wegheben des Elektrons nur stufenweise geschehen. Die Nebenquantenzahl l mißt in Einheiten von $h/2\pi$ das Drehimpulsmoment (rmv) des Elektrons in seiner Bewegung um das Atom in der mittleren Entfernung r vom Atom. Endlich besitzt das Elektron für sich ein Drehmoment $s = h/4\pi$. Es kann sich um sich selber drehen. Die Zahl j wird ausgelegt als die Summe des Bahnimpulsmomentes l und des Eigenmomentes $s = \frac{1}{2}$ (in Einheiten von $h/2\pi$ ausgedrückt). Sind mehrere äußere Elektronen vorhanden, so können sich die einzelnen Drehbewegungen, je nach den Kräften zwischen den Elektronen, in verschiedener Weise zusammensetzen; bei den leichtesten Elementen gewöhnlich jedoch so, daß sich die einzelnen l und die einzelnen s zu einer Resultante l und s zusammenfügen. l und s ihrerseits geben dann die Resultante j , den Gesamtdrehvektor des Atoms. Der größte Wert von j ist dabei offenbar $l + s$, der kleinste $l - s$; dazwischen liegen die Werte $l + s - 1$, $l + s - 2$ usw. bis zu $l - s$, die einzigen Werte, die beobachtet worden sind. Falls allein ein äußeres Elektron vorhanden ist, erhält man zweifache Stufen

$$\begin{aligned} j &= l + \frac{1}{2}, \\ j &= l - \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Durch Doppelstufen sind die Spektren der Alkalimetalle bekannt. Falls das Atom zwei Valenzelektronen besitzt, können sich

die Eigenmomente in verschiedener Weise zusammensetzen. Im einfachsten Falle sind sie entgegengesetzt gerichtet und heben sich auf ($s = 0$); die Stufen sind einfach. Sind diese jedoch gleichgerichtet, so kann ihre Resultante $s = 1$ die Richtung von l haben, oder senkrecht zu ihr stehen, oder die entgegengesetzte Richtung von l haben. In der Richtung von l entstehen so die Komponenten $s_l = 1, 0, -1$. Es zeigt sich, daß die Komponenten allein für die Vielfachheit maßgebend sind; und es entstehen die Stufen

$$\begin{aligned} \tilde{j} &= l + 1, \\ j &= l, \\ j &= l - 1. \end{aligned}$$

Solche Verhältnisse trifft man bei den Verwandten des Mg und Ca, sowie bei C. Ihr Spektrum läßt sich auf ein System von einfachen Stufen und von dreifachen Stufen zurückführen. Sind mehr als drei Valenzelektronen vorhanden, so heben sich die Bahnimpulsmomente und die Eigenmomente der beiden ersten Elektronen in der Regel auf. Diese Elektronen nehmen auch chemisch eine Sonderstellung ein. Die übrigen Elektronen können alle die gleiche Richtung haben; dann entstehen $(2s + 1)$ verschiedene j , nämlich

$$l + s, \quad l + s - 1, \quad \dots \quad l - s \geq 0,$$

da wieder nur die Komponenten von s in der Richtung von l entscheidend sind. Gleichgerichtete l und s , d. h. die größtmöglichen Werte von Σl und Σs , geben dabei gewöhnlich die tiefsten Terme oder Stufen. Mit anderen Worten, es braucht größere Energie, um gleichgeordnete und gleichsinnig umlaufende Elektronen zu stören. Um so merkwürdiger ist es, daß dieser Fall des Minimums an potentieller Energie bei dem Atom nicht immer verwirklicht ist. Den Grund dafür hat man darin erkannt, daß diese Lage manchmal Werte für n, l, j, s bedingen würde, die für zwei verschiedene Elektronen gleich werden. Solche Übereinstimmung (oder Resonanz) wird bei Atomen nie gefunden (Páuli), sie muß also jedenfalls einer hohen potentiellen Energie entsprechen. Es nimmt statt dessen ein Elektron eine entgegengesetzte Richtung an als die anderen, und dadurch wird die Vielfachheit kleiner als $(2s + 1)$. Zwischen Energiestufen, die sich nur durch verschiedene Richtung der Elektronendrehung unterscheiden, d. h. Termen verschiedener Vielfachheit, bestehen infolge der Resonanz bedeutende Unterschiede. Fügt man zu drei gleichgerichteten, gleichwertigen P -Elektronen ($\Sigma s = \frac{3}{2}$) ein neues, und entsteht dabei ein 3P -Term ($s = 1$),

so hat eines der Elektronen entgegengesetzte Richtung angenommen als die anderen und $s = 1$. Dabei findet man, daß $j = l + s$ der tiefste Term des Spektrums wird (verkehrte Reihenfolge oder Termfolge), während sonst immer das tiefste Glied einer vielfachen Stufe das kleinste j hat (also $l - s$). Dies hängt mit den durch die Bewegung des Elektrons entstehenden magnetischen Kräften zusammen. Allgemein liegt bei einem mehrfachen Term diejenige Stufe j am tiefsten, in der jedes l möglichst antiparallel zu seinem s ist. Das geschilderte Zusammenwirken der Bewegungen ist übrigens bei schweren Atomen nur unvollkommen vorhanden und wird in jedem Falle gestört durch starke elektrische oder magnetische Felder.

Die Bewegung des Elektrons um den positiv geladenen Atomrest erzeugt ein Magnetfeld, das am Ort des Elektrons

$$H = \frac{e}{m_0 c} \frac{\hbar}{2\pi} \frac{Z}{r} l \text{ Gauß}$$

beträgt und die Richtung von l hat. (m_0 bedeutet die Masse des Elektrons, e seine Ladung, Z die Ladung des Atomrestes, r die Entfernung des Elektrons vom Atom.) Die Drehung des Elektrons um sich selbst erzeugt ihrerseits ein magnetisches Moment

$$m = - \frac{e}{m_0 c} \frac{\hbar}{2\pi} s.$$

Bei verschiedener Einstellung von s gegen l , d. h. bei verschiedenem j -Wert ergeben sich verschiedene Werte der gegenseitigen magnetischen Energie W .

$$W = \frac{1}{2} \left(\frac{e}{m c} \frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{Z}{r^3} l s \cos(l, s).$$

Bei gleichen l ist W um so größer, je größer Z/r^3 (große Ladung) und je kleiner der Winkel zwischen l und s . Entgegengesetzt gerichtete l und s geben die tiefsten Stufen (Abb. 3).

Bei starken äußeren elektrischen Feldern stellt sich für einen bestimmten Zustand j die Drehbewegung des Elektrons im Atom so ein, daß die Komponente von j in der Feldrichtung X die Werte $j, j - 1, \dots, -j$ annimmt. Es entstehen also aus jeder einzelnen Stufe verschiedene sehr eng benachbarte Teilstufen. Zustände, die sich dabei nur durch das Vorzeichen unterscheiden, haben dieselbe Energie, sie kommen also auf zwei Arten zustande und bilden

auch zwei leicht verschiedene Stufen, wenn ein Magnetfeld angelegt wird. Ist das elektrische Feld sehr stark, so stört es die Wirkung von l auf s . Der Vektor l selbst stellt sich in die Feldrichtung, nimmt die Werte $l, l-1$ bis zu $-l$ an und zieht den Vektor s in dieselbe Lage.

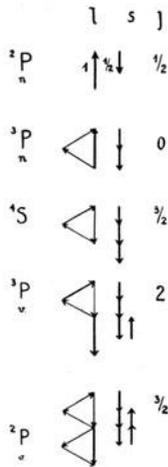


Abb. 3. Zusammensetzung der Drehvektoren l und s bei mehreren gleichwertigen äußeren Elektronen eines Atoms. Das Atom befindet sich gewöhnlich in dem Zustand, in welchem jedes l möglichst nahe entgegengesetzt gleichgerichtet ist zu seinem s : Gesamtergebnante j

als derjenigen zwischen l und s entspricht, so stellen sich l und s unabhängig voneinander in die Richtung von H ; ihre Komponenten in der Richtung des Feldes nehmen die Werte an

$$\begin{aligned} m_l &= l, l-1, l-2, \dots, -l, \\ m_s &= s, s-1, s-2, \dots, -s. \end{aligned}$$

(Paschen-Back-Effekt.)

In etwas verschiedener Art wirkt ein Magnetfeld auf die Energieverhältnisse des Elektrons. Der Vektor j nimmt in einem Magnetfeld wieder alle möglichen Stellungen an, bei denen seine Komponenten in der Richtung des Feldes den Wert $m = j$ oder $j-1$ bis zu $-j$ bekommen. Dabei ändert sich die Energie des Elektrons um den Betrag $m h \omega (j + s) \cos(j, m)$, wobei

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \frac{e}{2} \frac{H}{m_0 c}.$$

Es entstehen also für jeden Wert j im ganzen $(2m+1)$ verschiedene gleich weit voneinander entfernte Unterstufen. Die Linien zeigen Zeemaneffekt. Wirkt das innere Magnetfeld mit einer größeren Kraft,

2. Übersicht über den Bau der Bandenspektren

a) Umwandlung von Drehenergie in Strahlung

Bei einfachen Banden erkennt man unmittelbar (Abb. 4), daß die einzelnen Bandenlinien ganz gesetzmäßig angeordnet sind. Dabei folgen aber bei Molekülen die Linien, die zu einer einzelnen

wobei I das Trägheitsmoment des Moleküls in dem betreffenden schwingungslosen Zustand bezeichnet (Abb. 5).

$$I = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} r^2 = \mu r^2,$$

$$B = \frac{h}{8 \pi^2 I c} = 27,7 \cdot 10^{-40} / I \text{ (in Wellenzahlen).}$$

p nimmt dabei alle ganzzahligen Werte an. Der Ausdruck für die Energie kann ersetzt werden durch

$$m^2 h / 8 \pi^2 I = m^2 B,$$

wobei m alle halbzahligen Werte $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} = p + \frac{1}{2}$ usw. annimmt. Es ist nämlich $(p + \frac{1}{2})^2 - \frac{1}{4} = p(p + 1)$, und in den Anwendungen hebt sich die kleine Konstante $\frac{1}{4}$ gewöhnlich fort. r ist der mittlere

Abstand der gleichwertigen Masse $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ vom Massenmittel-

punkt oder Drehpunkt und ist in einem bestimmten Zustand um so kleiner, je schwächer das Molekül schwingt. Die in Betracht kommenden Energiebeträge B sind bei allen Molekülen kleiner als $5 \cdot 10^{-14}$ Erg, d. h. kleiner als die kinetische Energie der Moleküle, so daß im Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur jedes Molekül mehr als den kleinst möglichen Betrag an Drehungsenergie besitzt, d. h. $p > 1$. Im Mittel ist dabei

$$m_{\max} = \frac{2 \pi}{h} \sqrt{k T I} = 0,112 \cdot 10^{-20} \sqrt{T I}$$

der häufigste Wert von m bei einer bestimmten Temperatur T . Wird nun eines der Elektronen plötzlich aus seiner normalen Lage und Bewegung geworfen, so ändert sich die Gleichgewichtslage der Atome, der Abstand r ändert sich. Infolgedessen nimmt auch das Trägheitsmoment I einen anderen Wert an, I' . Es zeigt sich, daß bei dieser Änderung der Betrag

$$\begin{aligned} m^2 B' - (m + 1)^2 B', \text{ d. h. } m \rightarrow m + 1, \\ m^2 B' - (m - 1)^2 B', \text{ d. h. } m \rightarrow m - 1 \end{aligned}$$

aus Strahlungsenergie in Drehungsenergie, oder umgekehrt bei Ausstrahlung aus Drehungsenergie in Strahlungsenergie umgewandelt wird. B' soll sich dabei auf den Anfangszustand in Emission, B'' auf den Endzustand in Emission oder den Anfangszustand in Absorption beziehen. Da bei den Molekülen aller Gase bei gewöhnlicher

Temperatur alle verschiedenen p bis zu ziemlich hohen Zahlen vertreten sind, gibt es für jeden Rotationszustand zwei mögliche Übergänge und deshalb für jeden Elektronenübergang einen doppelten Zug von Linien, den P ($p \rightarrow p+1$)- und den R ($p \rightarrow p-1$)-Zweig, die zu einer Bande zusammentreten. In manchen Fällen tritt dazu noch ein dritter Zweig, der Q -Zweig, der der Änderung $m^2 B' - m^2 B''$, d. h. $p \rightarrow p$ entspricht. Ist B'' nur wenig kleiner als B' ($r'' > r'$), so liegen für großes p'' alle in Frage kommenden Punkte ($p'' + 1$) und ($p'' - 1$) des Zustandes B' niedriger (Abb. 5); die infolge des Anteils der Drehbewegung entstehenden Linien haben eine größere Wellenlänge, als dem Elektronensprung allein entsprechen würde, und liegen also von dieser Elektronenlinie aus gerechnet alle nach derselben Seite. Für ein kleines p dagegen führt der P -Übergang $p' \rightarrow p'' + 1$ zu einem Zustand, der mehr Drehenergie besitzt als der Ausgangspunkt, so daß Linien entstehen, die kürzere Wellenlängen haben, als ohne Rotationsenergie entstehen würden. Diese liegen auf der entgegengesetzten Seite der Elektronenlinie oder Nulllinie. Offenbar besitzt also der P -Zweig an einer gewissen Stelle einen Umkehrpunkt; dort

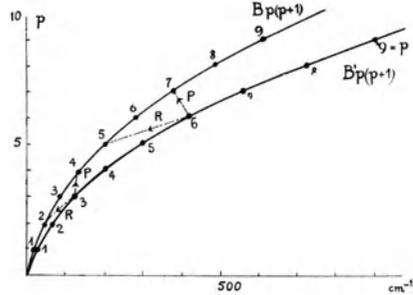


Abb. 5. Drehstufen, wenn $B'' = 7,5$, $B' = 10$, zur Veranschaulichung der Entstehung der Bandenkante

entsteht eine scharfe Bandenkante. Ist umgekehrt $B'' < B'$, so bildet, wie leicht zu erkennen, der R -Zweig den Umkehrpunkt. Alle Linien liegen von diesem Punkte aus nach längeren Wellenlängen; die Bande ist nach Rot abgeschattet. Ist der Unterschied zwischen B' und B'' von Anfang an sehr groß, so braucht keine Kante zu entstehen. Ebenso fehlt die Kante, wenn sie erst bei sehr hohem p sich bilden würde und die Temperatur so niedrig ist, daß zu wenig Moleküle so hohe Energie besitzen (H_2). Demnach

$p - 1 \rightarrow p$, P -Zweig, kantenbildend, wenn $B'' > B'$,
d. h. $r'' > r'$,

$p \rightarrow p$, Q -Zweig,

$p + 1 \rightarrow p$, R -Zweig, kantenbildend, wenn $B' > B''$,
d. h. $r'' > r'$.

Dasselbe ergibt sich auch genauer aus der Rechnung, wenn p den Endzustand bezeichnet:

$$\begin{aligned} R(p) &= \nu_e + (p+1)(p+2)B' - (p+1)pB'' \\ &= \nu_e + 2B' + p(3B' - B'') + (B' - B'')p^2 \text{ mit } p \geq 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q(p) &= \nu_e + p(p+1)B' - p(p+1)B'' \\ &= \nu_e + p(B' - B'') + (B' - B'')p^2 \text{ mit } p \geq 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P(p) &= \nu_e + p(p-1)B' - p(p+1)B'' \\ &= \nu_e - p(B' + B'') + (B' - B'')p^2 \text{ mit } p \geq 1. \end{aligned}$$

Da B' und B'' meist nicht sehr verschieden sind, kreuzen sich P - und Q -, P - und R - oder Q - und R -Zweig bzw. für $p = +\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}$, wenn p ganzzahlig ist (Abb. 17). Falls $B' > B''$ (oder $r' < r''$), folgen die Linien des R -Zweiges immer nach derselben Richtung aufeinander. Die Linien des P -Zweiges führen dagegen zunächst zu kleineren Wellenzahlen, und erst wenn $(B' + B'') < p(B' - B'')$ geworden ist, folgen sie in der gleichen Richtung aufeinander wie die Q - und R -Zweige. Die Bande ist, von dieser Kante aus gerechnet, nach kurzen Wellenlängen schattiert. Wenn $B' < B''$, verhalten sich P - und R -Zweig gerade umgekehrt, und der R -Zweig enthält den Umkehrpunkt; die Bande ist nach Rot abgeschattet. Der P -Zweig kann übrigens, wie Fortrat erkannt hat, in gewissem Sinne als die Fortsetzung des R -Zweiges angesehen werden, als ein R -Zweig mit negativem Wert von p . Der P -Zweig wird auch vielfach als negativer, der R -Zweig als positiver Zweig bezeichnet. Wie leicht auszurechnen, folgen sich die $P(p+1)$ - und $P(p)$ - oder die $R(p+1)$ - und $R(p)$ -Linien im Abstand

$$\begin{aligned} R(p+1) - R(p) &= 2B' + (B' - B'')(2p+2), \\ P(p+1) - P(p) &= -2B'' + (B' - B'')2p, \\ Q(p+1) - Q(p) &= (B' - B'')(2p+2). \end{aligned}$$

Dazu

$$R(p) - P(p) = 4B'(p + \frac{1}{2}),$$

nur vom Anfangszustand abhängig,

$$R(p-1) - P(p+1) = 4B''(p + \frac{1}{2}),$$

nur vom Endzustand abhängig,

und die Entfernung der Kante von der Linie ν_e

$$\nu_e - \nu_K = B'B''/(B' - B'')$$

für eine P -Kante oder R -Kante oder

$$\nu_K - \nu_e = B' - B'^2 / (B' - B''),$$

also um so kleiner, je mehr $B' \neq B''$. Aus diesen Formeln sieht man wieder, daß es, je nachdem $B' \geq B''$, einen Umkehrpunkt für den P - oder R -Zweig gibt, an welchem der Abstand aufeinanderfolgender Linien Null wird. Beide Zweige gehen übrigens nicht stetig ineinander über; der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden R -Linien wird, wenn p abnimmt, kleiner und kleiner, der Abstand der zweitletzten von der letzten ($p = 0$) R -Linie beträgt $2 B'$; der Abstand der beiden ersten P -Linien ($p' = 0$ und $p'' = 1$) ist gleich $-(B' + B'')$ oder ebenfalls ungefähr $2 B'$. Der Abstand zwischen der ersten P - und der ersten R -Linie $P(1)$ und $R(0)$ dagegen ergibt sich als $4 B'$; zwischen dem P - und dem R -Zweig besteht also eine Lücke; es ist, wie wenn eine Linie, die Nulllinie oder der „Ursprung“ fehlte. Sonst aber nimmt der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Linien in dem neuen Zweig in der gleichen Weise weiter ab oder zu, wie er im anderen Zweig angefangen hat abzunehmen, bis die Kante erreicht ist. Die Q -Linien stellen sich mit zunehmendem p nach der gleichen Seite hin auf, wie die Linien des nicht umkehrenden Zweiges.

Bei vielen Molekülen ist die Abhängigkeit der Rotationsenergie von p viel verwickelter. Es müssen aber doch immer die folgenden Beziehungen zwischen den verschiedenen Linien bestehen (p in Verbindung mit dem Zweigzeichen bezieht sich immer auf den Endzustand, f' und f'' sind die Funktionen, die die Rotationsenergie ergeben):

$$\begin{aligned} P(p) &= f'(p-1) - f''(p), \\ Q(p) &= f'(p) - f''(p), \\ R(p) &= f'(p+1) - f''(p), \end{aligned}$$

oder die sogenannten Kombinationsbeziehungen (Ritz)

$$\begin{aligned} R(p) - Q(p) &= Q(p+1) - P(p+1) \\ &= f'(p+1) - f'(p) = \Delta f'(p), \\ R(p) - Q(p+1) &= Q(p) - P(p+1) \\ &= f''(p+1) - f''(p) = \Delta f''(p). \end{aligned}$$

Diese Beziehungen geben also die Unterschiede der aufeinanderfolgenden Rotationsstufen $f'(p)$ und $f''(p)$, im Anfangszustand allein oder im Endzustand allein, so daß f' und f'' selber abgeleitet werden können. Wenn die Δf einer einfachen Gesetzmäßigkeit

folgen, wenn z. B., wie bei manchen einfachen Banden, $R(m) - Q(m) = am$ ist, so wird die Gleichung $f(m) - f(m+1) = am$ gelöst durch $f(m) = am(m+1)/2 = Bm(m+1)$. Dazu kommen noch die Doppelunterschiede, die vom P - und R -Zweig allein abhängen:

$$\begin{aligned} R(p) - P(p) &= f'(p+1) - f'(p-1) = \Delta_2 f'(p), \\ R(p-1) - P(p+1) &= f''(p+1) - f''(p-1) = \Delta_2 f''(p). \end{aligned}$$

Wenn bei verschiedenen Banden eines Moleküls die $R(p) - Q(p)$ -Unterschiede die gleichen Werte haben, so kommen die Banden vom gleichen Anfangsterm und gehen zu verschiedenen Endtermen. Ist die Differenz $R(p-1) - Q(p)$ bei zwei Banden die gleiche, so haben beide Banden die gleiche Endstufe.

b) Umwandlung von Schwingungsenergie in Strahlung

Außer dem Drehungszustand ändert sich bei der Strahlung eines Moleküls gewöhnlich auch die Schwingungsenergie. Wenn die mittlere Lage des Elektrons sich verändert, verändern sich die elektrischen Kräfte zwischen den beiden Atomen und die Stärke der Bindung. Es gibt im neuen Zustand eine neue Gleichgewichtslage der Atome und eine neue Schwingungszahl. Für jede Elektronenstufe bestehen eine Reihe von Schwingungsstufen (Abb. 6). Die einzelnen Schwingungsstufen folgen nicht in gleichen Abständen aufeinander; das Molekül schwingt nicht vollkommen harmonisch. Dies ist kaum anders zu erwarten, da während der Bewegung der Atome die Kräfte, die sie aneinanderbinden, nach einem ziemlich verwickelten Gesetz ab- oder zunehmen. Bei der Ausstrahlung kann das Molekül von einer Schwingungsstufe n' des oberen Zustandes auf fast jede beliebige Schwingungsstufe n'' des unteren Zustandes übergehen; der Unterschied an Schwingungsenergie wird mit der Elektronenenergie ausgestrahlt oder wird ihr entzogen. Infolge der ungleichen Höhe der Stufen kommt es dabei nicht nur auf den Unterschied in der Zahl der Stufen in den beiden Schwingungszuständen an, sondern auch auf die wirkliche Nummer der Stufen. Es kommt nicht auf das gleiche heraus, ob ein Wechsel von der 3' zur 4'' oder von der 4' zur 5'' oder der 5' zur 6'' Stufe stattfindet, trotzdem jedesmal eine Änderung um eine Stufe sich vollzieht. Der Unterschied an Schwingungsenergie ist jedesmal etwas verschieden, und da dies für alle Bandenlinien gilt, entstehen verschiedene Banden, für jedes Δn ebenso viele verschiedene Banden, als Schwingungsstufen vorkommen.

Allerdings liegen die Banden, die zu demselben Sprung $\Delta n = n' - n''$ gehören, nahe beieinander, sie bilden eine Bandengruppe. Die Banden der gleichen Gruppe rücken um so näher zusammen, je harmonischer die Schwingung ist. Wie die spezifische Wärme der Gase zeigt, ist bei den leichteren Gasen der Gehalt an Schwingungsenergie bei gewöhnlicher Temperatur gering. Wird Licht absorbiert, so gehen alle Banden vom untersten Schwingungszustand aus, können aber zu irgendeinem oberen Schwingungszustand führen,

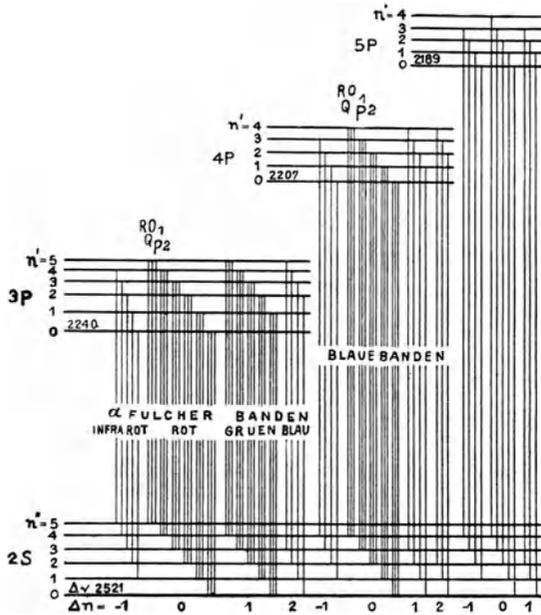


Abb. 6. Schwingungsstufen einer Reihe von Elektronenzuständen des Wasserstoffmoleküls. Über jeder Schwingungsstufe n baut sich noch eine Reihe von Drehstufen ein (Abb. 9)

da dieser Übergang nicht von der Temperatur, sondern nur von den Kräften zwischen den Atomen abhängt. Es kann so eine lange Reihe Banden entstehen, die alle dasselbe n'' haben, eine sogenannte n' -Folge (auch Längsserie genannt). Jedem Schwingungszustand ist eine bestimmte Gleichgewichtslage und damit ein bestimmtes Trägheitsmoment eigen, das um so größer wird, je höher die Schwingungsstufe ist. Umgekehrt nimmt B ab, annähernd wird B_n gleich $B_0 - a n$ gefunden.

c) Umwandlung von Elektronenenergie in Strahlung

[Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes der Atome auf den feineren Bau der Elektronenstufen (*AB*-Aufspaltung und a, b-Fälle)]

In grober Näherung ergibt sich der Unterschied zwischen der Strahlung von Molekülen und von Atomen daraus, daß sich bei Molekülen noch Rotationsenergie (und Schwingungsenergie) in Licht umsetzen oder umgekehrt Licht sich in Schwingungs- und Rotationsenergie umwandeln kann. Wie das geschieht, bleibt ja vorläufig dahingestellt. Im übrigen führt das betroffene Elektron des Moleküls noch eine Drehung um das Molekül oder um sein Atom aus (Impulsmoment l) und dreht sich um sich selber (Impulsmoment s). Dreh- und Eigenmoment setzen sich bei mehreren äußeren Elektronen zusammen wie beim Atom; es können doppelte, dreifache usw. Energiestufen entstehen, so daß der Zustand des Elektrons durch $n l_j$ bezeichnet werden kann. Dabei sind aber sofort Einschränkungen zu machen, die davon herrühren, daß zwischen den beiden Atomen ein elektrisches Feld besteht, welches im wesentlichen die Richtung σ ihrer Verbindungslinie hat, und daß außerdem durch die Drehbewegung der Atome ein Magnetfeld entsteht, so daß das äußere Elektron beständig elektrischen und magnetischen Feldern unterworfen ist.

1. Was infolgedessen als Drehimpulsmoment des Elektrons auf seiner Bahn erscheint, ist in Wirklichkeit dessen Komponente in der Richtung des elektrischen Feldes; diese Komponente allein, nicht das gesamte Impulsmoment, nimmt bestimmte ganzzahlige Werte an, und es ist deshalb besser, diese Größe mit i_l zu bezeichnen, um Verwechslungen mit Atomen zu vermeiden. Auf s hat das Feld erfahrungsgemäß wie beim Atom keinen Einfluß; s stellt sich im allgemeinen so gegen i_l ein, daß die Resultante $i_l + i_s = i$ in der Richtung σ entsteht, welches i an die Stelle der Zahl j in Atomen tritt ($i_s = s, s - 1, \dots, -s$). Bei einem Elektron entstehen wie bei Atomen nur die beiden Stufen $i_l + \frac{1}{2}$ und $i_l - \frac{1}{2}$. Ein Term $n P_j$ in den Molekülen bedeutet also durchaus nicht ganz dasselbe wie beim Atom; es ist deshalb vorzuziehen, Σ statt S , Π statt P , Δ statt D zu schreiben, um damit kundzutun, daß es sich bei Molekülen um das Impulsmoment, um die Kernachse handelt (für S -Terme = 0, für P -Terme = 1 usw.).

Dazu kommt noch ein weiterer Umstand, der Einfluß des magnetischen Feldes auf i_l (β -Symmetrie) und auf s (a, b-Fälle).

2. Ob i_l mit dem elektrischen Feld gleich- oder ihm entgegen- gerichtet ist, ergibt dieselbe Energie, solange kein Magnetfeld anwesend ist. Ein Zustand n_i kann also auf verschiedene Arten ver- wirklicht werden. Nun erzeugt die Drehung der Atome umeinander ein Magnetfeld, das um so stärker ist, je höher p . Infolgedessen spaltet jeder Drehzustand in zwei benachbarte Stufen auf, eine sogenannte gerade und eine ungerade Stufe. Nur bei S -Termen bleiben die Stufen einfach ($i_l = 0$); sie scheinen abwechselnd gerade (p -gerade) und ungerade zu sein. Es stellt sich heraus, daß, wenn $\Delta i_l = 0$, Über- gänge nur von einer geraden nach einer ungeraden Stufe oder umgekehrt statt- finden; wenn dagegen $\Delta i_l = \pm 1$, nur von gerade nach gerade oder ungerade nach ungerade (Hulthén, Kronig).

Obwohl diese Zuordnung durch die Theorie gefordert und durch die Erfahrung bestätigt wird (Abb. 7), ist es hergebracht und übersichtlich, in jeder anderen Dreh- stufe, z. B. jeder ungeraden Stufe die Be- zeichnung gerade und ungerade zu ver- tauschen. Die beiden Teilstufen werden mit A und B bezeichnet. Die Auswahlregel lautet dann: P - und R -Linien gehen nur von einem A -Zustand nach einem B -Zustand oder von B nach A , Q -Linien nur von A nach A , oder B nach B . Infolgedessen stimmen die Kombinationsbeziehungen zwi- schen den Zweigen nicht genau (der so- genannte Quantumdefekt). Es muß eine kleine Zusatzenergie berücksichtigt werden, die von dieser AB -Aufspaltung herrührt und die gewöhnlich in der Form $\pm \delta p$ angesetzt wird; z. B. wenn der untere Zustand ein 2S -Zustand ist, in dem nur A -Stufen vorkommen:

$$\begin{aligned}
 P_{BA}(p) &= F'_B(p-1) - F''_A(p), \\
 Q_{AA}(p) &= F'_A(p) - F''_A(p), \\
 R_{BA}(p) &= F'_B(p+1) - F''_A(p), \\
 R(p) - Q(p) &= F'_B(p+1) - F'_A(p), \\
 Q(p+1) - P(p+1) &= F'_A(p+1) - F'_B(p).
 \end{aligned}$$

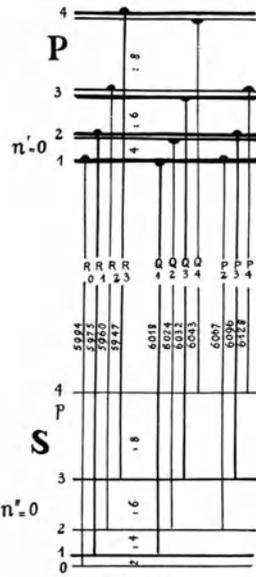


Abb. 7. Drehstufen der Fulcherbanden des H₂-Moleküls, unterste Schwingungsstufen

Für die Doppelunterschiede hebt sich dagegen die Aufspaltung heraus:

$$\begin{aligned} R(p) - P(p) &= F'_B(p+1) - F'_B(p-1), \\ R(p-1) - P(p+1) &= F''_A(p+1) - F''_A(p-1). \end{aligned}$$

1P -Terme zeigen eine AB -Verdopplung, die etwa wie $p(p+1)$ wächst, ${}^1D_{A,B}$ -Terme sind nur sehr wenig getrennt, aber die Trennung nimmt mit p sehr rasch zu. In zahlreichen ${}^2P_{1/2}$ -Termen nimmt die Aufspaltung zu in geradem Verhältnis zu p ; in ${}^2P_{3/2}$ -Termen ist der Effekt sehr klein. Auch der tiefste 3P -Term, der 3P_0 -Term, zeigt eine deutliche Aufspaltung, schon im rotationslosen Zustande, während 3P_1 - und 3P_2 -Stufen im wesentlichen einfach bleiben. Ersichtlich zeigt der Term mit dem kleinsten j die größte Aufspaltung.

3. Das gesamte Drehmoment, das vom Elektron herrührt, beträgt $i = i_l + i_s$; es setzt sich mit dem Drehmoment p^0 der Atome zusammen zu dem Gesamtdrehmoment des Moleküls, p . Die kleinsten Werte von p sind (Lenz) $p = i, i+1, i+2$ usw. Für jeden dieser Zustände gibt es $2s+1$ -Teilstufen i_1, i_2, \dots, i_t :

$$i_t = i_l + s, i_l + s - 1, \dots, i_l - i_s.$$

Wenn nur ein Elektron anwesend ist, gibt es zwei Werte (Dublette).

In einem äußeren Feld, und auch im elektrischen Feld zwischen den Atomen, nimmt die Projektion des Vektors p auf die Richtung des Kraftfeldes die Werte an $p, p-1$ bis zu $-p$, ähnlich wie bei Atomen der Vektor j . Die Zahl p^0 , die das Drehmoment der Atome allein mißt, ist nun nicht mehr notwendig eine ganze oder eine halbe Zahl (Abb. 8), sondern beträgt

$$p^{02} = p^2 - i^2 \quad (\text{Fall a})$$

und aufeinanderfolgende Rotationszustände unterscheiden sich deshalb auch nicht mehr um eine Einheit im Werte von p^0 . Solche Verhältnisse trifft man bei Molekülen an, solange die Drehbewegung verhältnismäßig langsam ist (Fall **a**) (Abb. 8). Da die Wechselwirkung zwischen i_l und s je nach der Richtung von s besonders bei den schwereren Atomen zu sehr großen Energieunterschieden für die verschiedenen Teilstufen führen kann, können Stufen mit demselben p , aber verschiedenem i , weit auseinanderliegen; es entstehen für ein bestimmtes i_l im ganzen $(2s+1)$ besondere Folgen von Rotationsstufen.

4. Das Magnetfeld, das von der Drehung der Atome um ihren gemeinsamen Schwerpunkt herrührt, kann bei großem Werte von p

so stark werden, daß seine Wirkung auf s die Wirkung von i auf s , d. h. die Wirkung des Feldes, das von der Bahnbewegung des Elektrons erzeugt wird, aufhebt (Fall **b**). i_l und p^0 setzen sich zur Resultanten p zusammen, die die Werte annimmt (Lenz) $i_l, i_l + 1, i_l + 2$ usw. Es ist dann

$$p^{02} = p_l^2 - i_l^2 \quad (\text{Fall b})$$

s nimmt keine bestimmte Stellung an in bezug auf i_l , sondern nur noch in bezug auf p_l , und wie s in Atomen sich mit l zusammensetzt zu j , so bildet s in Molekülen mit p_l die Resultante p . Das Gesamtdrehimpulsmoment p nimmt die $(2s + 1)$ -Werte an

$$p = p_l + s, p_l + s - 1 \text{ zu } p_l - s.$$

Die Größe p tritt also in gewissem Sinne im Falle **b** an die Stelle von i_l im Falle **a**. Ist nur ein einziges Elektron vorhanden, so sind nur zwei Werte möglich

$$p = p_l + \frac{1}{2} \quad (F_1\text{-Zustand}),$$

$$p = p_l - \frac{1}{2} \quad (F_2\text{-Zustand}).$$

Da die Wechselwirkung zwischen dem durch die Drehung erzeugten Felde und dem Eigenmoment des Elektrons im allgemeinen ziemlich klein bleibt, liegen Stufen mit gleichem p_l , aber verschiedener Richtung von s in der Regel nahe beieinander. Die Stärke des Magnetfeldes, das durch die Drehung zweier gleicher Atome erzeugt wird, beträgt im Drehmittelpunkt

$$H_r = \frac{e}{M} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{Z}{r^3} p^0 = 4\pi B \frac{Z}{r} p^0.$$

Das Feld, das am Orte des Elektrons infolge seiner Drehung um den Atomrest entsteht, beträgt in der Richtung von l

$$H_l = \frac{e}{mc} \cdot \frac{h}{2\pi} \frac{Z}{r^3} l.$$

Von diesem Werte H_l hängt die Größe der Aufspaltung ΔE in Doppel-, Dreifachstufen usw. ab. Der Einfluß von H_l wird gegenüber dem von H_r , um so stärker sein, je größer $\Delta E/B$. Je kleiner $\Delta E/B$, desto mehr wird der Einfluß von l auf s aufgehoben durch das Molekularfeld. Das Elektron dreht sich von der σ - oder i -Lage heraus zu größeren Winkeln und erreicht schließlich die Richtung von

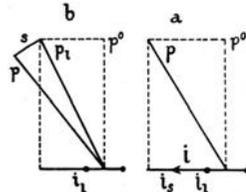


Abb. 8. Zusammensetzung der verschiedenen Drehbewegungen im Molekül, Fall a für großes $\Delta E/B$, Fall b für kleines $\Delta E/B$

p_l und p , in der die magnetische Wechselwirkung verschwindend klein wird. Die ursprüngliche Aufspaltung eines vielfachen Terms i des Falles a nimmt infolgedessen mit steigender Drehzahl zunächst ab. Der R_1 -Zweig z. B., der zu einer gewissen Unterstufe gehört, nähert sich dem R_2 -Zweige, der zu einer anderen Unterstufe gehört. Bei S -Zuständen ($i_l = 0$), bei denen $p_l = p^0$, stellt sich s von vornherein in die Richtung von p . Bei 2S -Zuständen gibt es dann zwei verschiedene Möglichkeiten, je nachdem $s = +\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$; bei 3S -Zuständen deren drei, so daß also im Gegensatz zu Atomen auch S -Terme aufspalten. An die Stelle der mehrfachen Elektronenterme P_i, P_{i-1} usw. treten bei hohen Drehzahlen die mehrfachen Rotationsstufen $F_2(p), F_1(p+1)$. Dies geschieht bei um so kleineren p^0 , je kleiner ΔE und je größer B ist. Ist die Elektronenaufspaltung sehr klein, so kann von Anfang an der Fall b verwirklicht sein; ist die Aufspaltung, d. h. die Wechselwirkung zwischen i_l und s sehr groß, so kann auch bei dem höchsten beobachtbaren Werte von p^0 noch der Fall a bestehen. In anderen Fällen tritt ein allmählicher Übergang auf, daran erkenntlich, daß die Aufspaltung der mehrfachen Terme abnimmt. Die Zuordnung der F_2 - und F_1 -Terme zu den entsprechenden ${}^2P_{1/2}$ - und ${}^2P_{3/2}$ -Termen ergibt sich als Beispiel aus der Abbildung (Abb. 9), in der die Änderung der Lage des s -Vektors für vier verschiedene Fälle dargestellt ist für zwei verschiedene Werte von p ($p = 3\frac{1}{2}$ in F_1 und $p = 2\frac{1}{2}$ in F_2), aber gleiches p_l ($p_l = 3$).

Bei regelrechten 2P -Zuständen ist ${}^2P_{1/2}$ der tiefere Term. Für ihn sind l und s entgegengesetzt gleichgerichtet. Die magnetische Wechselwirkung ist negativ. Dreht sich s aus der σ -Lage heraus zu weniger tiefen Energiewerten, so kommt es in die senkrechte oder ε -Stellung, darüber hinaus wird es parallel zu p_l (Fall b) $p = p_l + s$. In diesen Lagen ist die magnetische Wechselwirkung verschwindend klein. Schließlich gelangt s in die Lage, in der es parallel zu i_l wird; sie entspricht dem ${}^2P_{3/2}$ -Term einer verkehrten 2P -Stufe, in der der ${}^2P_{3/2}$ den tiefsten Term darstellt (Abb. 3); ein solcher Term ist aber nur möglich, wenn mehrere äußere Elektronen vorhanden sind, so daß die magnetische Wechselwirkung wieder negativ werden kann. Umgekehrt folgt auf den regelrechten ${}^2P_{3/2}$ -Term der F_2 -Term ($p_l - \frac{1}{2}$) und der verkehrte ${}^2P_{3/2}$ -Term. Damit ergibt sich die Zuordnung, daß regelrechte ${}^2P_{1/2}$ - in $F_1(p_l + \frac{1}{2})$ -Terme übergehen, verkehrte ${}^2P_{1/2}$ - in F_2 -Terme; regelrechte ${}^2P_{3/2}$ - in F_2 -Terme, verkehrte ${}^2P_{3/2}$ - in F_1 -Terme. Nur der tiefste regelrechte ${}^2P_{1/2}$ -Term

macht eine Ausnahme, da der tiefste F_1 -Term den Wert $p = 1\frac{1}{2}$ hat, muß der tiefste ${}^2P_{1/2}$ -Term in den $F_2(\frac{1}{2})$ -Term übergehen. Für verkehrte Termen ergibt sich ersichtlich kein solcher Wechsel.

Bei alleiniger Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkung kommt der Unterschied $F_1(p+1)$ und $F_2(p)$ im wesentlichen immer negativ heraus, mit Ausnahme eines kleinen Gebietes, das die ε -Lage und den reinen Fall b umfaßt. In diesem Gebiete haben die beiden Molekülzustände gleiche Drehenergie (Abb. 9), so daß der Gesamtunterschied $F_1(p+1) - F_2(p)$ positiv wird. Mit anderen Worten, $F_2(p)$ liegt unterhalb $F_1(p+1)$. Im ganzen

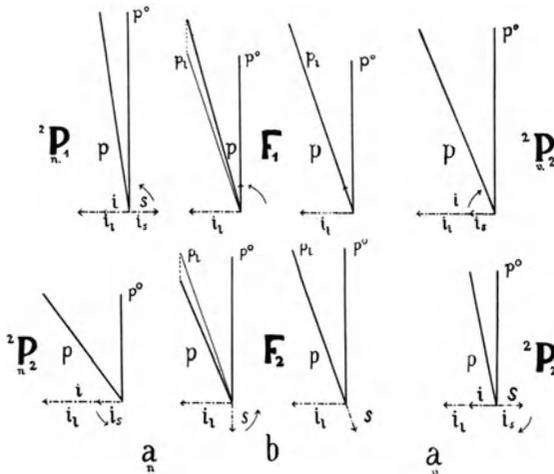


Abb. 9. Übergang von Fall a zu Fall b für einen 2P -Zustand ($i_l = 1, s = \frac{1}{2}$) für die Drehstufen $F_1(3\frac{1}{2})$ und $F_2(2\frac{1}{2})$ und $p_l = 3$

übrigen Gebiet ist zwar, wie leicht zu sehen ist, die kinetische Energie des F_1 -Zustandes größer als die des F_2 -Zustandes, der Gesamtunterschied dagegen ist negativ infolge des großen ΔE im Falle a; der $F_1(p+1)$ -Term liegt tiefer als der $F_2(p)$ -Term.

5. Bei sehr kleinen Werten von $\Delta E/B$ wird auch der Vektor i_l , das Drehimpulsmoment aus der Richtung σ der Verbindungslinie der Atome herausgedreht (He_2 -Banden).

Die Rotationsenergie läßt sich nur in besonderen Fällen als einfache Funktion von p oder p_l ausdrücken: im reinen Fall b als

$$B(p_l(p_l + 1) - i_l^2)$$

in der senkrechten Lage von s durch $B \left[\sqrt{(p + \frac{1}{2})^2 - i_l^2} \mp \frac{1}{2} \right]^2$ (Kratzer). Die allgemeine Formel für die Gesamtenergie einer Doppelstufe (Dublett) lautet

$$W = B \left[(p + \frac{1}{2})^2 - i_l^2 \pm \frac{1}{2} \sqrt{4(p + \frac{1}{2})^2 + \frac{\Delta E}{B} \left(\frac{\Delta E}{B} - 4 \right) i_l^2} \right].$$

Das obere Zeichen gehört zu dem Zustand mit höherer Drehenergie, d. h. zu $p = p_l - \frac{1}{2}$ (F_2 -Term). In eine Reihe entwickelt, folgt

$$W = \pm \frac{\Delta E}{2} \cdot i_l + B \left[p(p+1) - (i_l \pm i_s)^2 + \frac{1}{2} \pm \frac{B}{i_l \Delta E} \left((p + \frac{1}{2})^2 - i_l^2 \right) + \dots \right].$$

Das obere Zeichen entspricht dem F_2 -Zustand, und das Vorkommen von i_s und $\pm \Delta E$ ergibt sofort den Zusammenhang zwischen a - und b -Stufen.

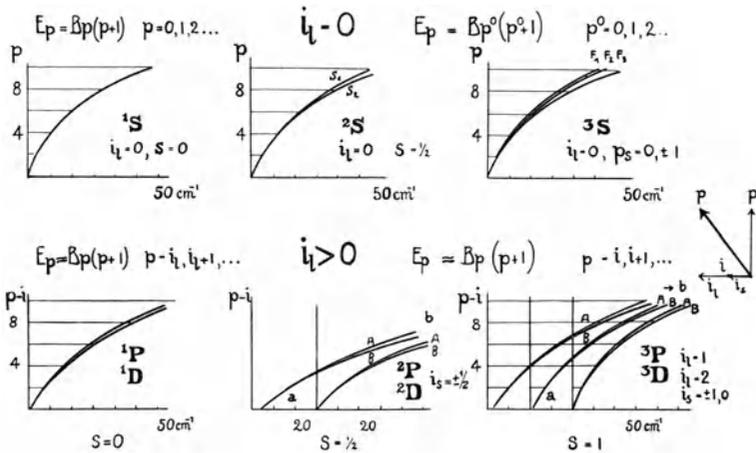


Abb. 10. Anordnung der Drehstufen für verschiedene Werte von i_l und s , nach F. Hund

Es ergibt sich schließlich folgende Übersicht (Abb. 10):

$$i_l = 0 \quad s \geq 0 \quad ({}^1S, {}^2S, {}^3S)$$

S -Zustände; s stellt sich in der Weise zu p^0 ein, daß seine Komponenten die Werte $s, s - 1$ bis $-s$ annehmen (Fall b). S -Zustände spalten also in verschiedene Stufen F_1, F_2, F_3 usw. mit Ausnahme der Terme 1S . Die Rotationsenergie des Moleküls beträgt in erster Näherung

$$B p^0 (p^0 + 1),$$

wo p^0 eine ganze Zahl.

$$i_l > 0 \quad s = 0 \quad ({}^1P, {}^1D).$$

Mit zunehmender Rotationsenergie spaltet jede Stufe in zwei benachbarte Stufen A und B auf; die Trennung nimmt um so schneller zu, je höher i . Die Rotationsenergie beträgt

$$F(p) = Bp^0(p^0 + 1) = B(p(p + 1) - i_l^2)$$

dabei ist

$$p = i_l, i_l + 1, i_l + 2, \dots$$

$$i_l > 0 \quad s > 0 \quad ({}^2P, {}^3P, {}^2D, {}^3D \text{ usw.}).$$

Auch ohne Drehung sind für jedes i_l nun mehrere, im ganzen $(2s + 1)$ Stufen vorhanden [$i = i_l + s, i_l + s - 1 \dots i_l - s$] (Fall a). Bei zunehmender Rotation nimmt die Trennung dieser Stufen ab; die Terme gruppieren sich nach den p_l -Werten (F_2 , F_1 -Stufen) statt nach i - oder p -Werten (Fall b). Terme, die das gleiche p_l haben, bilden eine doppelte oder dreifache Stufe, nicht, wie im Fall a, Terme, die das gleiche p haben. Dagegen spaltet noch jeder Term bei großem p in zwei Stufen A und B , deren Trennung namentlich bei den kleinen i -Werten groß ist.

Die Rotationsenergie beträgt

$$B(p^2 - i^2) \text{ im Falle a, wobei } p = i, i + 1 \dots$$

$$B(p_l^2 - i_l^2) \text{ im Falle b, wobei } p_l = i_l, i_l + 1 \dots$$

und im Übergangsbereich, wenn s gerade parallel zu p^0 wird,

$$B(\sqrt{p^2 - i_l^2 \mp s})^2.$$

Die p -Werte sind halbzahlig, wenn die Zahl der äußeren Elektronen ungerade ist, und ganzzahlig, wenn die Valenzzahl gerade ist.

II. Die einzelne Bande

(Austausch von Drehenergie)

Stärke der Linien innerhalb einer Bande

3. Allgemeine Auswahlregeln

Die Strahlung, die das einzelne Molekül infolge seiner Drehbewegung auszusenden oder zu verschlucken vermag, ist gegeben durch den Energieunterschied zweier Stufen $F'(p')$ und $F''(p'')$. Dabei hat man für den

$$P\text{-Zweig } p' - p'' = -1 \text{ (negativer Zweig),}$$

$$Q\text{-Zweig } p' - p'' = 0 \text{ (0-Zweig),}$$

$$R\text{-Zweig } p' - p'' = +1 \text{ (positiver Zweig).}$$

Da, abgesehen von S -Termen, jede Stufe des Moleküls in einen A - und einen B -Zustand aufspalten kann (σ - oder AB -Verdopplung), wären für jeden Wert von p'' im ganzen zwölf Linien möglich, vier für jeden Zweig. Ist der untere Zustand ein zweifacher, infolge der Anwesenheit eines Elektroneigenmoments (z. B. ${}^2D_{3/2}$, ${}^2D_{5/2}$), so gibt es für jede der Doppelstufen zwölf Linien. Ist auch der obere Zustand zweifach, so wären für ein und denselben Wert von p'' im ganzen 48 Linien möglich. Zur Bezeichnung einer einzelnen Linie ist nötig, anzugeben, wie sich p ändert (P -, Q - oder R -Zweig), zwischen welchen Stufen A oder B und zwischen welchen Elektronenstufen ${}^r i_{l,j}$, z. B. ${}^2D_{3/2}$, ${}^2P_{3/2}$ der Übergang stattfindet, d. h., welche Veränderung der Wert von i und s erfährt. Eine R -Linie zwischen zwei verschiedenen Elektronentermen i' und i'' wird also je nachdem heißen $R_{i'A i''B}(p'')$ oder $R_{i'B i''A}(p'')$ usw. Im Falle b ist außerdem die Richtung des Elektronenmoments durch den Wert von p_l (statt wie bei Fall a durch i) anzugeben, da

$$p = p_l + s \quad F_1\text{-Zustand}$$

oder

$$p = p_l - s \quad F_2\text{-Zustand}$$

sein kann. Bei einem Übergang von $F_1'(p'')$ nach $F_2''(p'')$, bei welchem sich p nicht verändert, ändert sich s um (-1) , bei einem Übergang von F_1' nach F_1'' behält es seinen Wert. Dieser Wechsel macht sich in den Werten von p_l geltend. Für solche Linien werden deshalb die Bezeichnungen ${}^A p_l \Delta p$ gebraucht, d. h. z. B. ${}^P Q(p'')$, gesprochen P -Form Q oder ${}^Q Q(p'')$, gesprochen Q -Form Q oder einfach $Q(p'')$, je nachdem p_l bei dem Übergang um eine Einheit zunimmt oder gleichbleibt.

Bei Tripletzweigen würde die Zahl der möglichen Linien auf mindestens 108 steigen. Eine Auflösung eines solchen Liniengewirres würde in fast allen Fällen sehr unsicher werden. Zum Glück fällt von allen erdenkbaren Linien infolge gewisser Auswahlregeln ein Teil aus.

1. In den Banden des Falles a beeinflusst die Drehung des Moleküls unmittelbar nur i_l , während i_s unter der Wirkung von i_l steht und gleichsam starr mit i_l verbunden ist. Es wird daher erklärlich, daß sich bei einem Elektronenübergang $\Delta i = 0, \pm 1$ der Wert i als Ganzes ändert, i_s seine Richtung beibehält und nicht plötzlich aus der $+\sigma$ -Richtung in die $-\sigma$ -Richtung umschlägt. Es ist also $\Delta i_s = 0$ oder

$$\Delta i = \Delta i_l = 0 \text{ oder } \pm 1.$$

Es gibt demnach z. B. nur ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ -Linien, keine Übergänge von ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ oder ${}^2D_{3/2} - {}^2P_{3/2}$. Dadurch wird die Zahl der möglichen Übergänge auf die Hälfte herabgesetzt (auf 2×12 im Fall von zwei zweifachen Stufen).

2. In den Banden des Falles b kann infolge der loseren Kopplung nicht dieselbe scharfe Auswahlregel erwartet werden; es gilt zwar die ähnliche Bedingung $\Delta p_l = 0$ oder ± 1 , aber in diesem Falle braucht nicht $\Delta p = \Delta p_l$ zu sein. Ist allerdings die Gleichheit erfüllt, so sind die Linien auch besonders stark. Auch fallen infolge der Δp_l -Regeln im P -Zweige die Übergänge von F'_1 nach F''_2 dahin und im R -Zweige die Übergänge von F'_2 nach F''_1 . Diese Linien würden $\Delta p_l = +2$ oder $\Delta p_l = -2$ bedeuten (S - oder N -Zweige). Infolgedessen fallen bei zwei Doppelstufen acht Linien aus; es bleiben 40 von den 48 Linien.

3. Schließlich sind, wie schon früher erwähnt, sowohl im Falle a als auch im Falle b Linien des Q -Zweiges nur möglich zwischen gleichartigen Termen A und A oder B und B , dagegen P - und R -Linien nur zwischen ungleichartigen Stufen. Diese Beschränkung setzt die Zahl der noch möglichen Linien auf die Hälfte herab. Zu jeder p'' -Stufe gehören also bei zwei Doppeltermen im Falle a zweimal 6 Linien, im Falle b dagegen zweimal 10 Linien. Im Falle b ist oft die obere Stufe nur wenig getrennt und mehrere der Zweige können zusammenfallen (Abb. 11).

| Hauptzweige | | Satelliten | Hauptzweige | Satelliten | Unerlaubt |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| ${}^P P_{1A1B}$ | ${}^P P_{2A2B}$ | ${}^P Q_{1A2B}$ | ${}^Q Q_{1A2A}$ | ${}^Q R_{1A2A}$ | ${}^T P_{1A2A}$ |
| ${}^R R_{1A1B}$ | ${}^R R_{2A2B}$ | ${}^R Q_{2A1B}$ | ${}^Q Q_{2A2A}$ | ${}^Q P_{2A1A}$ | ${}^S R_{2A1A}$ |
| ${}^P P_{1B1A}$ | ${}^P P_{2B2A}$ | ${}^P Q_{1B2A}$ | ${}^Q Q_{1B1B}$ | ${}^Q R_{1B2B}$ | ${}^T P_{1B2B}$ |
| ${}^R R_{1B1A}$ | ${}^R R_{2B2A}$ | ${}^R Q_{2B1A}$ | ${}^Q Q_{2B2B}$ | ${}^Q P_{2B1B}$ | ${}^S R_{2B1B}$ |

Ist einer der Elektronenterme ein S -Term ($i_l = 0$), so sind im Falle a nur zweimal 3, im Falle b nur zweimal 5 Linien für ein gegebenes p vorhanden, da S -Stufen alle entweder zur Klasse a oder zur Klasse b gehören. Es ist bekannt, in welcher Weise die Stufen des Falles a den Stufen des Falles b zuzuordnen sind, und so können für beide dieselben Bezeichnungen gewählt werden. Da z. B. $P_{1/2}$ -Zustände in F_1 und $P_{3/2}$ in F_2 -Zustände übergehen (oder umgekehrt bei verkehrten Stufen), so sind im Falle a nur die Zweige vorhanden, für die $\Delta p = \Delta p_l$. Einen wichtigen Fall bilden die gemischten Über-

gänge, z. B. zwischen einem 2S (Fall b) und 2P (Fall a). Dann sind weder die Auswahlregeln für Fall a noch für b genau erfüllt, insbesondere fällt dann die Regel $\Delta p_l = 0$ oder ± 1 dahin. Infolgedessen entstehen zweimal 6 (statt wie im Falle b zweimal 5) Linien. Die neuen Nebenlinien ${}^P P_{1A2A}$ (oder ${}^N P_{1A2A}$) und ${}^{RR} R_{2A1A}$ (oder ${}^S R_{2A1A}$) sind um so stärker, je mehr der P -Term sich dem Falle a nähert (starke Aufspaltung ΔE); ebenso nehmen auch alle anderen Nebenlinien zu, so daß statt zweimal 3 starker Zweige, wie

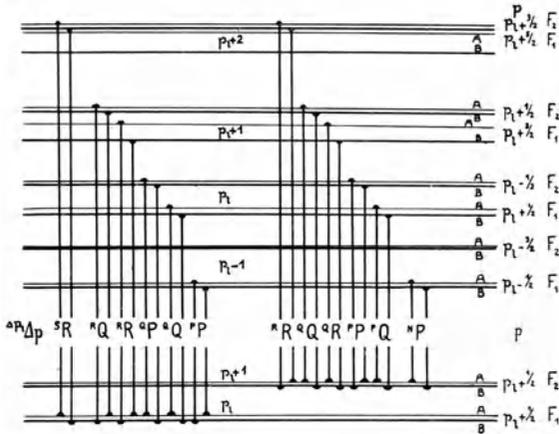


Abb. 11. Mögliche Übergänge zwischen den Drehstufen zweier Elektronenstufen; jede Linie ist doppelt infolge der AB -Aufspaltung und AB -Auswahlregel in beiden Stufen

im Falle b, am Ende zweimal 6 ungefähr gleich starke Zweige auftreten. Ist dabei der Unterschied zwischen den S_2 - und S_1 -Termen klein, so fallen für dieselben Endstufen p'' -Haupt- und Nebenzweige mit gleichem Δp_l zusammen; es bleiben nur zweimal 4 statt zweimal 6 Zweige übrig.

In einigen wenigen Beispielen wird die AB -Regel nicht mehr befolgt, z. B. bei Banden der OH-Moleküle.

4. Berechnung der Linienstärke

Die Intensität einer Bandenlinie hängt ab von der Anzahl der Moleküle, die sich in einem betrachteten Drehungszustand befinden, und von der Energie, die jedes Molekül in der Zeiteinheit ausstrahlt oder absorbiert. Die Zahl der in einem bestimmten Rota-

tionszustande befindlichen Moleküle, denen die Rotationsenergie E entspricht, hängt von der Temperatur ab und ist nach Boltzmann im Gleichgewicht proportional zu $\varepsilon^{-E/kT}$ oder, in Wellenzahlen gemessen, proportional zu $\varepsilon^{-E/0,698 T}$. Die von einem Atom ausgestrahlte Energie wächst mit $h\nu$ und mit der Häufigkeit der Übergänge zwischen zwei verschiedenen Elektronenzuständen und Schwingungszuständen. Für die einzelne Bande aber ändert sich $h\nu$ nur wenig; entscheidend ist für ihr Aussehen die Zahl der Übergänge

$$\Delta p = 0 \text{ oder } \pm 1$$

von den verschiedenen Drehzuständen aus, oder das Amplitudenquadrat q^2 , das diesen Übergängen entspricht. Die Amplituden, die für das Aussehen der Bande entscheidend sind, können im

Falle a

in einfacher Weise mit den Intensitäten der Atomlinien in Verbindung gebracht werden: p entspricht dem j , i dem l des Atoms. Die Ergebnisse der Atomspektren können deshalb in solche für Bandenspektren umgedeutet werden. Die vollständige Theorie des symmetrischen Kreisels in der Wellen- oder Matrizenmechanik der Moleküle liefert dieselben Formeln. Demnach ist, abgesehen von konstanten Faktoren, die dem Elektronen- und Schwingungszustand eigen und deshalb für die einzelne Bande dieselben sind:

P- (und *R*-Zweig):

$$q_a^2(i_l, i, p; i_l \pm 1, i \pm 1, p + 1) = L(p + 1, \pm i + 1) : 4(p + 1)$$

Q-Zweig:

$$q_a^2(i_l, i, p; i_l \pm 1, i \pm 1, p) = (2p + 1) M(p, \pm i) : 4p(p + 1)$$

P- (und *R*-Zweig):

$$q_a^2(i_l, i, p; i_l, i, p + 1) = N(p + 1, i) : (p + 1)$$

Q-Zweig:

$$q_a^2(i_l, i, p; i_l, i, p) = (2p + 1) N(i, 0) : p(p + 1)$$

$$\begin{aligned} \text{wobei} \quad L(a, b) &= (a + b)(a + b - 1) \\ M(a, b) &= (a + b - 1)(a - b) \\ N(a, b) &= a^2 - b^2. \end{aligned}$$

Die ersten drei Werte i_l, i, p beziehen sich dabei auf den Ausgangszustand, die folgenden drei auf den Endzustand. Die Formeln geben zunächst nur die Stärke des *P*-Zweiges ($p \rightarrow p + 1$); der

R -Zweig eines Überganges $i \rightarrow i_l + 1$ und $i \rightarrow i + 1$ wird durch dieselben Formeln gegeben wie der P -Zweig, der dem Übergang $i \rightarrow i_l - 1$ und $i \rightarrow i - 1$ entspricht, und umgekehrt. Für ${}^1P \rightarrow {}^1S$ -Übergänge findet man z. B. [$i' = 1$, $i'' = 0$, $i_l = i$]

$$\begin{aligned} \text{für den } Q\text{-Zweig } q_0^2 &= 2p + 1 \\ \text{für den } R\text{-Zweig } q_+^2 &= p + 1 \\ \text{für den } P\text{-Zweig } q_-^2 &= p - 1 \end{aligned}$$

Dabei ist $p > i$.

Für den umgekehrten Übergang ${}^1S \rightarrow {}^1P$ und damit also auch für Absorption, sind die Intensitäten nur insofern anders, als die Formeln für die R - und P -Zweige zu vertauschen sind. Es wird ohne weiteres klar, daß in $S - P$ -Übergängen der Q -Zweig etwa

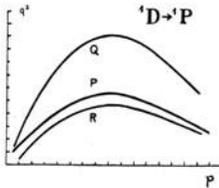


Abb. 12. Intensität der Linien einer ${}^1D - {}^1P$ -Bande, leichtes Molekül $B' = 1,52$; $B'' = 1,46$; $T = 1000^\circ$ abs.

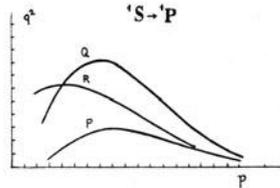


Abb. 13. Intensitätsverlauf der Linien einer ${}^1S - {}^1P$ -Bande, $B' = 1,94$; $B'' = 1,57$; $T \approx 1500^\circ$ abs.

doppelt so stark ist wie der R -Zweig oder der P -Zweig. Für hohe Quantenzahlen sind P - und R -Zweig ungefähr gleich stark. Für langsamere Drehzustände ist noch zu beachten, mit welcher Linie ein Zweig anfängt. Für ${}^1P \rightarrow {}^1S$ -Übergänge ist die erste P -Linie, da $(1\frac{1}{2} \rightarrow 2\frac{1}{2})$ die Linie $P(2\frac{1}{2})$, die erste R -Linie $(1\frac{1}{2} - \frac{1}{2})$ oder $R(\frac{1}{2})$; den P -Linien entsprechen also die Intensitäten $i = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$, den R -Linien $i = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$. Die erste P -Linie fehlt. Im allgemeinen sind also die R -Linien stärker als die P -Linien. Bei ${}^1S \rightarrow {}^1P$ -Übergängen ist das Verhältnis umgekehrt. Bei ${}^1S - {}^1S$ -Linien verschwindet der Q -Zweig; P - und R -Zweig haben die Intensitäten $i_{\pm} = 2(p^2 - i^2)/p = 2p$. Dabei bezieht sich beim P -Zweig das p auf den oberen Zustand $1\frac{1}{2}$, beim R -Zweig auf den unteren ($1\frac{1}{2}$). P und R haben demnach das gleiche i ; jedoch ist der Boltzmannfaktor $\varepsilon^{-E/0,7 T}$ für den P -Zweig größer als für den R -Zweig, weil die erste P -Linie in Emission von $p' = \frac{1}{2}$ ausgeht, die R -Linie erst von der nächst höheren Stufe. In Absorption kehrt

sich das Verhältnis wieder um. Die Intensität einer Linie ist gegeben durch $q^2 \cdot \varepsilon^{-E/0,698 T}$, so daß die $P_{(p)}$ -Linien in Ausstrahlung bevorzugt sind gegenüber den $R_{(p)}$ -Linien, da sie von niedrigeren Drehstufen ausgehen, für die der Boltzmannfaktor größer ist (Abb. 12 und 13).

Fall b

Verwickelter gestalten sich die Intensitätsbeziehungen bei kleineren Werten von $\Delta E/B$, da dann eine größere Zahl von Amplituden zu betrachten sind als im Falle a. Zunächst hängt p_l in derselben Weise von i_l und p^0 ab, wie im Falle a die Resultante p von i und p^0 . Die lockere Bindung mit s kann darauf keinen Einfluß haben. Es sind also für die Änderungen $\Delta p_l, \Delta i_l$ die Formeln des Falles a gültig, wobei im folgenden p_l und i_l den größeren der beiden in Frage kommenden Werte bezeichnet und der Buchstabe Q an Stelle von q gebraucht wird.

$$\Delta i_l = 0 \quad \text{und} \quad \Delta p_l = 0$$

$$Q_0^2 = 2(2p_l + 1)i_l^2/p_l(p_l + 1)$$

$$\Delta i_l = 0 \quad \text{und} \quad \Delta p_l = \pm 1$$

$$Q_{\pm}^2 = 2(p_l^2 - i_l^2)/p_l$$

$$\Delta i_l = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta p_l = 0$$

$$Q_0^2 = (2p_l + 1)(p_l + i_l)(p_l - i_l + 1)/p_l(p_l + 1)$$

$$\Delta i_l = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta p_l = 0$$

$$Q_{\pm}^2 = (p_l \pm i_l)(p_l \pm i_l \mp 1)/p_l$$

In letzterem Ausdruck gelten die oberen Zeichen für $i_l \rightarrow i_l - 1$, wenn zugleich $p_l \rightarrow p_l - 1$, und für $i_l - 1 \rightarrow i_l$, wenn zugleich $p_l - 1 \rightarrow p_l$; die unteren dagegen für Übergänge zwischen den p in umgekehrter Richtung des Pfeiles. Die Formeln beziehen sich auf die gesamten zu einem bestimmten p_l' und p_l'' gehörenden Linien. Im weiteren hängt noch p von p_l und s in derselben Weise ab, wie bei Atomspektren j von l und s abhängt, und für die Übergänge $\Delta p = 0$ oder ± 1 müssen also noch die Regeln gelten, die in Atomspektren für $\Delta l = 0$ oder ± 1 maßgebend sind. Daraus können die relativen Intensitäten der verschiedenen zu einem Δp_l gehörenden Übergänge Δp bestimmt werden und somit, wie Mulliken gezeigt hat, die Intensitäten aller Zweige. Diese Gleichungen lauten, wenn

l durch p_l ersetzt wird, für $p \rightarrow p - 1$, wenn zugleich $p_l \rightarrow p_l - 1$, oder in umgekehrten Richtungen

$$q_{\pm}^2 = \frac{((p + p_l)(p + p_l + 1) - s(s + 1))((p + p_l - 1)(p + p_l) - s(s + 1))}{p p_l},$$

für $p \rightarrow p$ und $\Delta p_l = \pm 1$, d. h. $p_l \rightarrow p_l - 1$ oder umgekehrt

$$q_0^2 = \frac{(2p + 1)((p + p_l)(p + p_l + 1) - s(s + 1))(s(s + 1) - (p - p_l)(p - p_l + 1))}{p p_l (p + 1)},$$

für $p - 1 \rightarrow p$, wenn zugleich $p_l \rightarrow p_l - 1$, oder umgekehrte \rightarrow

$$q_{\pm}^2 = \frac{(s(s + 1) - (p - p_l)(p - p_l + 1))(s(s + 1) - (p - p_l - 1)(p - p_l))}{p p_l},$$

andererseits für $p \rightarrow p$ und $p_l \rightarrow p_l$

$$q_0^2 = \frac{(2p_l + 1)(2p + 1)(p(p + 1) + p_l(p_l + 1) - s(s + 1))^2}{p p_l (p + 1)(p_l + 1)},$$

für $\Delta p = \pm 1$ und $p_l \rightarrow p_l$

$$q_{\pm}^2 = \frac{(2p_l + 1)((p + p_l)(p + p_l + 1) - s(s + 1))(s(s + 1) - (p - p_l - 1)(p - p_l))}{p p_l (p_l + 1)}.$$

Dabei bezeichnen die p_l und p jedesmal den größeren der in Betracht kommenden Werte.

Falls $\Delta p_l = 0$, sind für Doppelstufen, wie 2P , 2D , für jeden Wert von p_l vier verschiedene p -Übergänge möglich.

$$\begin{array}{ll} Q_1 (p' = p'' = p_l + \frac{1}{2}) & \text{mit Stärke } q^2 = p_l(2p_l + 3) \\ Q_2 (p' = p'' = p_l - \frac{1}{2}) & \text{,, ,, } (p_l + 1)(2p_l - 1) \\ {}^Q P_{21} (p' = p'_l - \frac{1}{2}, p'' = p''_l + \frac{1}{2}) & \text{,, ,, } 1 \\ {}^Q R_{12} (p' = p'_l + \frac{1}{2}, p'' = p''_l - \frac{1}{2}) & \text{,, ,, } 1 \end{array}$$

Falls $\Delta p_l = \mp 1$, sind nur je drei Wechsel in p möglich:

$$\begin{array}{llll} P_1 & \text{mit Stärke } q^2 = (p_l + 1)(2p_l - 1) & \text{oder} & R_1 \\ P_2 & \text{,, ,, } (p_l - 1)(2p_l + 1) & \text{,,} & R_2 \\ {}^P Q_{12} & \text{,, ,, } 1 & \text{,,} & {}^R Q_{21} \end{array}$$

Die Summe der Intensitäten der Übergänge $\Delta p_l = 0$ ist $\Sigma_0 = (2p_l + 1)^2$, die Summe der Intensitäten der Übergänge $\Delta p_l = \pm 1$ ist je $\Sigma^{\pm} = (4p_l^2 - 1)$, und diese Summen müssen ihrerseits wieder mit den Gleichungen für Δi_l und Δp_l in Übereinstimmung sein. Dies ist der Fall, wenn die Intensität irgend-einer Linie gleich $\frac{Q^2}{\Sigma} \cdot q^2$ gesetzt wird, also z. B. für eine Q_2 -Linie

$$\Delta i_l = 0, \Delta p_l = 0, p' = p'' = p_l - \frac{1}{2}$$

gleich

$$\frac{\mathcal{J}_0^2}{\Sigma_0} q^2 = 2 (2 p_l + 1) i_l^2 (p_l + 1) (2 p_l - 1) / p_l (2 p_l + 1)^2 (p_l + 1).$$

Für die für $\Delta i_l = 0$ möglichen zehn Übergänge ergeben sich so die Intensitäten (R. S. Mulliken):

$$\begin{array}{ll} P_1 \text{ oder } R_1 & q^2 = 2 (p_l + 1) (p_l^3 - i_l^3) / p_l (2 p_l + 1) \\ P_2 \text{ ,, } R_2 & q^2 = 2 (p_l - 1) (p_l^3 - i_l^3) / p_l (2 p_l - 1) \\ {}^P Q_{12} \text{ ,, } {}^R Q_{21} & q^2 = 2 (p_l^3 - i_l^3) / p_l (4 p_l^3 - 1) \\ & Q_1 \quad q^2 = 2 i_l^3 (2 p_l + 3) / (p_l + 1) (2 p_l + 1) \\ & Q_2 \quad q^2 = 2 i_l^3 (2 p_l - 1) / p_l (2 p_l + 1) \\ {}^Q P_{21} \text{ ,, } {}^Q R_{12} & q^2 = 2 i_l^3 / p_l (p_l + 1) (2 p_l + 1). \end{array}$$

Falls etwa $i_l = 0$, verschwinden davon vier Zweige.

Für den Fall $i_l \rightarrow i_l - 1$ (oder $i_l - 1 \rightarrow i_l$) sind die Gleichungen:

$$\begin{array}{ll} P_1 \text{ (oder } R_1) & q^2 = (p_l - i_l) (p_l - i_l + 1) (p_l + 1) / p_l (2 p_l + 1) \\ P_2 \text{ (oder } R_2) & q^2 = (p_l - i_l) (p_l - i_l + 1) (p_l - 1) / p_l (2 p_l - 1) \\ {}^P Q_{12} \text{ (oder } {}^R Q_{21}) & q^2 = (p_l - i_l) (p_l - i_l + 1) / p_l (4 p_l^3 - 1) \\ R_1 \text{ (oder } P_1) & q^2 = (p_l + i_l) (p_l + i_l - 1) (p_l + 1) / p_l (2 p_l + 1) \\ R_2 \text{ (oder } P_2) & q^2 = (p_l + i_l) (p_l + i_l - 1) (p_l - 1) / p_l (2 p_l - 1) \\ {}^R Q_{21} \text{ (oder } {}^P Q_{12}) & q^2 = (p_l + i_l) (p_l + i_l - 1) / p_l (4 p_l^3 - 1) \\ Q_1 \text{ (oder } Q_1) & q^2 = (p_l + i_l) (p_l - i_l + 1) (2 p_l + 3) / (p_l + 1) (2 p_l + 1) \\ Q_2 \text{ (oder } Q_2) & q^2 = (p_l + i_l) (p_l - i_l + 1) (2 p_l - 1) / p_l (2 p_l + 1) \\ {}^Q P_{21} \text{ und } {}^Q R_{12} & q^2 = (p_l + i_l) (p_l - i_l + 1) / p_l (p_l + 1) (2 p_l + 1). \end{array}$$

Die Bezeichnungen, die in Klammern stehen, beziehen sich auf den Übergang $i_l - 1 \rightarrow i_l$. Mit p_l ist der größere der beiden p_l -Werte gemeint, die in Frage kommen, also bald p_l' , bald p_l'' , letzteres also für $\Delta p_l = -1$. Aus den Formeln ist ohne weiteres zu ersehen,

daß im Gegensatz zu den Hauptzweigen die Satelliten mit wachsendem p_l rasch an Stärke verlieren. Geht $i_l \rightarrow i_l - 1$, so ist der R -Zweig stärker als P ; für den Übergang in umgekehrter Richtung ist der P -Zweig der stärkere. Etwaige AB -Aufspaltung ist in diesen Formeln nicht berücksichtigt; ist also z. B. eine P_{1B1A} und eine P_{1A1B} -Linie möglich, so beziehen sich die Formeln auf die Gesamtstärke; da A - und B -Zustände meistens gleich wahrscheinlich sind, geht die Gesamtstärke zu gleichen Teilen auf die beiden Linien.

Gemischter Fall

Schließlich bleiben noch die gemischten Fälle übrig, bei denen ein Übergang von einem a -Fall nach einem b -Fall, oder umgekehrt, oder zwischen beliebigen Mittelfällen, stattfindet. Diese Übergänge können auf die Art behandelt werden, daß man vom Fall a ausgeht und die Transformationsformeln aufstellt, nach denen sich die Amplitude a in die Amplitude des Falles b verwandelt. Die Aufstellung der allgemeinen Formeln ist E. L. Hill und J. H. van Vleck mittels Matrizenrechnung gelungen. Es sei

$$\begin{aligned} \lambda &= \mathcal{A}E/B, \\ \gamma_1 &= \lambda i_l^2 (2p+1)^{-1} - (p + \frac{1}{2}), \\ 2\gamma_2 &= \sqrt{(2p+1)^2 + \lambda(\lambda-4)i_l^2}, \\ \gamma_1^2 - \gamma_2^2 &= \frac{i_l^4 \lambda^2}{(2p+1)^2} - \frac{i_l^2 \lambda^2}{4} = (\gamma_1 + \gamma_2)(\gamma_1 - \gamma_2). \end{aligned}$$

Außerdem sei, wenn i für i_l und i_s steht,

$$\begin{aligned} T(i_1 i_1) &= T(i_2 i_2) = K \sqrt{(\gamma_2 - \gamma_1)(p + \frac{1}{2} - i_l)} + K \sqrt{(\gamma_1 + \gamma_2)(p + \frac{1}{2} + i_l)}, \\ T(i_1 i_2) &= -T(i_2 i_1) = K \sqrt{(\gamma_1 + \gamma_2)(p + \frac{1}{2} - i_l)} - K \sqrt{(\gamma_2 - \gamma_1)(p + \frac{1}{2} + i_l)}, \\ K &= 1/\sqrt{2\gamma_2(2p+1)}. \end{aligned}$$

Dann wird im allgemeinen Falle die Amplitude q im Zwischengebiet zwischen a und b gleich $\sum_{i' i''} T q_a \tilde{T}$, d. h.

$$q(i_l, i, p; i'_l, i', p') = \sum_{i' i''} T(i_l i p, i_l i'' p) \cdot q_a(i_l i'' p, i'_l i''' p') \cdot T(i'_l i' p', i'_l i''' p'),$$

wo $i'' = i_l \pm \frac{1}{2}$ und $i''' = i'' + (i'_l - i_l)$.

Die erste Funktion T hängt von der Art des oberen Zustandes, die Funktion T , die dem q_a nachfolgt, von der Art des unteren Zustandes ab. Die Summe über i'' umfaßt nur zwei Posten

$i'' = i_l \pm \frac{1}{2}$, so daß zur Berechnung der Stärke einer Linie nie mehr als zwei Glieder zusammenzuzählen sind. Für einen a -Zustand ($\lambda = \infty$, $\Delta E = \infty$) ist $T(i_1 i_1) = T(i_2 i_2) = 1$ und $T(i_1 i_2) = 0$, für den Fall b dagegen ist

$$T(i_1 i_1) = \sqrt{(p + \frac{1}{2} - i_l)/(2p + 1)}$$

und

$$T(i_1 i_2) = -\sqrt{(p + \frac{1}{2} + i_l)/(2p + 1)}.$$

In einem 2P - (Fall a) nach 2S - (Fall b) Übergang ist also für die obere Stufe $T = 1$, für die untere 2S (oder $i_l = 0$) ist $T(i_1 i_1) = \sqrt{\frac{1}{2}} = T(i_2 i_1)$. Berechnet man nach der allgemeinen Formel die Amplituden q für die Zweige $\Delta p = 0$ oder ± 1 , so findet man, daß die Linien, die von einer bestimmten oberen Stufe p' zu der unteren Stufe $p'' = p' \pm \frac{1}{2}$ gehen, gleich stark sind, d. h. Satelliten und Hauptlinien sind gleich stark, im Gegensatz zum reinen Fall a oder b.

$${}^2P \text{ (a)} \rightarrow {}^2S \text{ (b)}$$

$$p'' = p' + 1 \text{ und } p'_i = p'' + \frac{1}{2} \text{ oder } p'' - \frac{1}{2}.$$

$$q^2 = \frac{4p'^2 - 1}{32(p' + 1)} \text{ für } P_1 \text{ oder } {}^P P_{12}$$

und

$$\frac{(2p' + 1)(2p' + 3)}{32(p' + 1)} \text{ für } P_2 \text{ oder } {}^Q P_{21}$$

$$p'' = p' \text{ und } p'_i = p'' \pm \frac{1}{2}.$$

$$q^2 = \frac{(4p'^2 - 1)(2p' + 3)}{32p'(p' + 1)} \text{ für } Q_1 \text{ oder } {}^P Q_{12}$$

und

$$\frac{(2p' + 1)^3}{32p'(p' + 1)} \text{ für } Q_2 \text{ oder } {}^R Q_{21}$$

$$p'' = p' - 1 \text{ und } p'_i = p'' \pm \frac{1}{2}.$$

$$q^2 = \frac{(2p' + 1)(2p' + 3)}{32p'} \text{ für } R_1 \text{ oder } {}^Q R_{12}$$

und

$$\frac{(4p'^2 - 1)}{32p'} \text{ für } R_2 \text{ oder } {}^R R_{21}.$$

5. Einfluß der Symmetrie des Moleküls auf die Stärke der Bandenlinien

Wie Theorie und Erfahrung gezeigt haben, kann bei den Intensitätsfragen die Symmetrie der Moleküle eine bedeutende Rolle spielen. So rührt die $A B$ -Aufspaltung von dem Einfluß her, den die Vertauschung der Richtung von i_l hat, und folglich die Richtung, in welcher das Elektron seine Bahn durchläuft. Es entstehen dadurch aus jeder Rotationsstufe zwei Teilstufen A und B , außer für S -Terme, in denen $i_l = 0$ (β -Symmetrie nach Kronig). Dabei sind für Elektronensprünge, bei denen sich i_l nicht ändert, im wesentlichen nur Übergänge zwischen ungleichartigen Stufen, A und B - oder B und A -Stufen möglich, d. h. R - und P -Zweige; für $\Delta i_l = \pm 1$ dagegen überwiegen Übergänge zwischen gleichartigen Stufen A und A oder B und B , d. h. Q -Zweige besonders bei leichten Molekülen.

Außer dieser $A B$ -Aufspaltung (auch σ -Aufspaltung geheißen) ist bei Molekülen aus zwei gleichen Atomen noch ein höherer Grad von Symmetrie möglich (Hund). Die gleichen Atomkerne können vertauscht werden, ohne daß sich die Energie des Moleküls ändert, und zwar weder die Elektronenenergie noch die Drehungsenergie, oder dann ändert sich nur das Vorzeichen. Jeder Drehzustand kann also auf zwei Arten verwirklicht werden (α -Symmetrie); es sind a - und s -Zustände möglich. Nur S -Zustände machen eine Ausnahme, sie sind einfach, aber abwechselnd a - und s -Zustände, z. B. a -Zustände für gerades p , s -Zustände für ungerades p . Dabei bestehen keine oder nur äußerst schwache Übergänge zwischen den beiden Stufenarten.

Ändert sich überdies die Elektronenenergie nicht, wenn die Atomkerne vertauscht werden, so fallen a -Zustände überhaupt weg. Bei S -Termen bleibt also die Hälfte der Drehzustände aus. So scheint z. B. Sauerstoff aus Molekülen zu bestehen, die nur ungerade Rotationszahlen haben, wenn von einem etwelchen Einfluß von s abgesehen wird, ebenso He_2 , ein Molekül, das sich in elektrischen Entladungen bildet.

Es hat sich gezeigt, daß nur in wenigen Molekülen, die gleiche Atome enthalten, die Atome vollständig vertauschbar sind. Eine Reihe von Atomkernen besitzen nämlich, ähnlich wie das Elektron, ein magnetisches Eigenmoment, das im einfachsten Falle $h/2\pi$ Einheiten beträgt. Setzen sich zwei solche Atome zu einem Molekül

zusammen, so kann die Resultante der Eigenmomente verschiedene Werte annehmen. Die beiden Drehmomente können gleich, aber entgegengesetzt gerichtet, sein und sich aufheben. Eine Vertauschung der Kerne durch eine Drehung um die Richtung σ herstellt, ändert nichts an dem Ergebnis. Oder die Kernmomente können sich gleichsinnig in die gleiche Richtung einstellen und ihre Summe parallel zur Drehachse ε , in entgegengesetzter Richtung oder senkrecht zur Drehachse stellen. Es gibt also dreimal soviel Möglichkeiten, eine parallele Lage anzunehmen als die antiparallele Stellung zu wirklichen. Eine Vertauschung der Kerne (Drehung um 180°) ändert dann das Vorzeichen des gesamten Kernmoments. Die Gegenwart eines magnetischen Moments des Kernes und die daraus entstehende mögliche Verschiedenheit zweier Atome macht sich dadurch geltend, daß auch bei gleichen Atomen in S -Zuständen, in allen Rotationsstufen, a - und s -Zustände auftreten, daß aber a - und s -Zustände verschieden häufig sind, trotz der nahezu gleichen Energie, und zwar abwechselnd bald die a -, bald die s -Zustände. In geraden Rotationszuständen, die bei vollkommener Spiegelgleichheit des Moleküls ausfallen würden, wiegt die entgegengesetzte Lage der Kernmagnete vor, in den Drehzuständen mit ungeradem p die entgegengesetzt gleiche oder symmetrische Richtung, die auf drei Arten herstellt werden kann. Die AB -Doppelstufen haben also nicht das gleiche Gewicht.

Einen solchen Fall stellt offenbar das Wasserstoffmolekül dar. Der unterste Elektronenzustand ist ein 1S -Zustand und zeigt demnach keine AB -Aufspaltung. Linien, die vom Wasserstoff absorbiert werden, sind besonders stark, wenn sie von einem ungeraden Rotationszustand $p^0 = 1, 3, 5, \dots$ ausgehen, und zwar scheint bei sonst gleicher Energie das Verhältnis nahe wie $1 : 3$ zu sein. Auch die spezifische Wärme des Wasserstoffs läßt sich erklären, wenn man ihn als Gemisch zweier Molekülarten ansieht, die sich nicht ineinander verwandeln lassen, und von denen der eine Teil ungerade, der andere, kleinere Teil gerade Drehzahlen hat. In den Stickstoffbanden ist das Mengenverhältnis aufeinander folgender Rotationsstufen etwa wie $1 : 2$. Auch in den Chlorabsorptionsbanden zeigen sich abwechselnd starke und schwache Linien, die etwa im Verhältnis $1,4 : 1$ stehen, und zwar sowohl in den $Cl\ 35\ Cl\ 35$ als auch in den Banden des Isotops $Cl\ 37\ Cl\ 37$. Dagegen scheint in den $Cl\ 35\ Cl\ 37$ -Molekülen kein Intensitätswechsel stattzufinden, da es sich hier offenbar schon um ungleiche Atome handelt. Bei schwereren

Molekülen ist abwechselnde Stärke von aufeinander folgenden Linien eines Zweiges noch nicht aufgefunden worden, trotzdem z. B. im Jod danach gefahndet wurde; wahrscheinlich sind größere Kernmomente von nahezu gleichen Werten vorhanden.

6. Moleküle, in welchen ein Atom Isotope besitzt

Eine Reihe von Elementen sind Gemische von Atomen, die zwar alle dieselbe Zahl äußerer Valenzelektronen, dieselben chemischen Eigenschaften haben, deren Masse jedoch verschieden ist. Infolge der Gleichartigkeit der Elektronenstufen sind auch die Atom-spektren der verschiedenen Isotopen ununterscheidbar. Im Molekül jedoch, sei es im Molekül des Elements oder in Verbindungen, ergeben verschiedene Isotopen verschiedene Massen $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ und daher verschiedene Trägheitsmomente I oder verschiedene B . Sind im ganzen zwei verschiedene isotope Atomarten M_{1a} und M_{1b} vorhanden, so entsteht eine Doppelbande, deren Stärke vom Prozentsatz der isotopen Atomarten abhängt. Im einfachsten Falle gilt für das Bandenspektrum des einen Moleküls ($M_{1a} M_2$):

$$\begin{aligned} R(p) &= \nu_e + 2 B' + p(3 B' - B'') + p^2 (B' - B'') \\ &= \nu_e + \nu_r^+ \quad \text{für } p-1 \rightarrow p \\ Q(p) &= \nu_e \quad \quad \quad + p(B' - B'') + p^2 (B' - B'') \\ &= \nu_e + \nu_r^0 \quad \text{für } p \rightarrow p \\ P(p) &= \nu_e \quad \quad \quad - p(B' + B'') + p^2 (B' - B'') \\ &= \nu_e + \nu_r^- \quad \text{für } p+1 \rightarrow p \end{aligned}$$

Ist I_2 das Trägheitsmoment der zweiten Molekülart, bestehend aus M_{1b} und M_2 , so daß

$$\varrho = \sqrt{I_1/I_2} = \sqrt{B_2/B_1}$$

sowohl im Anfangs- als auch im Endzustand, so geben die verschiedenen Zweige die Wellenzahlen

$$\begin{aligned} R(p) &= \nu_e + \varrho^2 \nu_r^+ \\ Q(p) &= \nu_e + \varrho^2 \nu_r^0 \\ P(p) &= \nu_e + \varrho^2 \nu_r^- \end{aligned}$$

Die Abstände zwischen den Linien eines Zweiges sind von einer Molekülart zur anderen verschieden, und es entsteht infolgedessen eine zweite Kante bei der Wellenlänge $\nu_e \pm \varrho^2 B'$ (im R - oder

P-Zweig). Der Isotopeffekt ist um so größer, je weiter die Linien vom Ursprung der Bande entfernt sind (Abb. 14). Von besonderer Bedeutung ist der Isotopeffekt bei den Banden des Bleies, z. B. des PbO. Wenn gewöhnliches Blei als Elektrode in einem Bogen in Luft untersucht wird, beobachtet man in der Nähe der starken Bande 5678,3 Å dreifache Linien (Tabelle 1).

Tabelle 1

| | |
|----------|---------------|
| 5689,54 | 5692,047 |
| 5689,685 | 5692,188 |
| 5689,829 | 5692,329 |
| 5690,369 | 5692,964 |
| 5690,521 | 5693,097 |
| 5690,673 | 5693,230 |
| 5691,179 | 5693,852 |
| 5691,326 | 5693,997 |
| 5691,473 | 5694,143 usw. |

Benutzt man dagegen Ur-Blei (die Versuche wurden mit Metallen aus dem belgischen Kongo gemacht, 220 Volt Spannung, 3 Amp.), so tritt nur die langwellige Linie jedes Triplets auf; sie entspricht also dem Isotop 206 des Bleies; die beiden nächsten Linien rühren von Pb 207 und die stärkste von Pb 208 her; die Stärke der Linien ist im richtigen Verhältnis mit dem Gehalt des gewöhnlichen Bleies an Isotopen (208 : 207 : 206) = 7 : 3 : 4. Der Rotationseffekt ist in den Banden des CuH (Cu 63 und Cu 65), des MgH (Mg 24, Mg 25, Mg 26), des BO (B 10 und B 11; R. Mulliken 1923), SiN (Si 28, Si 29, Si 30), des Cl₂ (Cl 35, Cl 36, Cl 37) u. a. genau nachgewiesen worden. Es ist gewöhnlich jedesmal noch eine zweite Verschiebung, die verschiedenen Schwingungszuständen der beiden Molekülarten entspricht, vorhanden (S. 92).

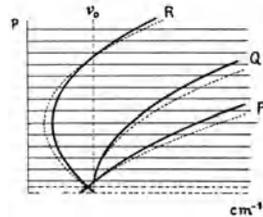


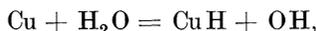
Abb. 14. Doppelzweige, wenn eines der Atome in einem Molekül Isotope besitzt

7. Anwendung. Ausgewählte Banden

a) Zweiatomige Moleküle

Im folgenden sollen die geschilderten Verhältnisse an einigen Banden näher erläutert werden. Unter den verschiedenen Molekülen

geben die schweren Verbindungen Linienreihen, die sehr dicht und schwer in Einzellinien aufzulösen sind. Infolge ihres kleinen Trägheitsmoments bieten in dieser Hinsicht die Wasserstoffverbindungen MeH einen großen Vorteil. Cu, Ag, Au oder Al werden in einem kleinen Kohlenrohr bis etwa 1700° C erhitzt; sind Feuchtigkeit oder kleine Mengen Wasserstoff zugegen, so wird Licht, das durch das Rohr hindurchgeht, an einer großen Zahl von Wellenlängen geschwächt, und es entstehen verschiedene Absorptionsbanden. Einerseits geht die Umsetzung vor sich



denn in Gegenwart von H₂O entstehen außer den MeH-Banden auch Banden, die dem OH zuzuschreiben sind. Andererseits entstehen bei den angewandten Temperaturen Wasserstoffatome, die infolge ihrer lebhaften chemischen Tätigkeit trotz ihrer kleinen Zahl genügend MeH-Atome bilden, um Licht merklich zu absorbieren. Der Gesamtdruck der Verbindung ist dabei als unter 10⁻⁵ mm Hg zu schätzen. Bei den Elementen der zweiten Gruppe des chemischen Systems, Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Hg sind entsprechende Absorptionsbanden bisher noch nicht beobachtet worden; es ist möglich, daß sie an einer schwer zugänglichen Stelle des Spektrums liegen. Dagegen senden alle diese Elemente bei Gegenwart von Wasserstoff Bandenspektren aus, z. B. im elektrischen Bogen in Wasserstoff. Die Struktur dieser Banden ist aber von denen der CuH, AgH und AuH ganz verschieden. Sie sind auch schon nach Violett abgeschattet und entsprechen ²P—²S-Übergängen, während die Verwandten des Cu nach Rot schattierte Banden absorbieren oder aussenden, d. h. Banden, bei denen sich im angeregten Zustande der Abstand der Moleküle vergrößert. Ihre Banden entsprechen ¹S nach ¹S-Übergängen. Dagegen treten bei den Wasserstoffverbindungen der folgenden Familien, bei den Verwandten des Al und des B, wahrscheinlich auch bei Sc, Banden wieder in Emission und in Absorption auf. Sie gehören, was ihren Bau anbelangt, zu ¹P—¹S-Banden. In der Kohlenstoffgruppe werden bei Verbrennung aller Kohlenwasserstoffverbindungen verschiedene Banden ausgesandt, von denen zwei mit Sicherheit dem CH-Molekül zugeschrieben werden. Es sind darunter die Banden 4300, eine ²D → ²P-Bande und eine Bande bei 3900, die einem ²S → ²P-Übergang entspricht. Sie konnten bis jetzt noch nicht im Laboratorium in Absorption erhalten werden. Bei N, dem ersten Element der folgenden Gruppe,

tritt wieder eine andere Vielfachheit auf, die NH-Verbindung gibt $^3P \rightarrow ^3S$ -Banden. In der sechsten Familie wird die Vielfachheit wieder gerade: die wichtigste Wasserstoffverbindung, soweit Bandenspektren in Frage kommen, ist OH. In der Sauerstoffwasserstoffflamme oder der O_2/C_2H_2 -Flamme werden unter anderen eine Reihe von Banden bei 3064, 2811, 2608, 2449 ausgesandt, daneben noch 3122 und 2875, die alle einem $^2S \rightarrow ^2P$ -System angehören und nach Struktur und Auftreten dem OH-Molekül zuzuschreiben sind. Die Banden treten in Absorption auf, wenn Wasserdampf auf sehr hohe Temperatur gebracht wird. Es bleiben schließlich noch die Spektren der Halogenwasserstoffe zu erwähnen; die Bandenspektren dieser Verbindungen liegen ziemlich weit im Ultravioletten.

Außer den H-Verbindungen geben auch die Halogenverbindungen MeHa der Elemente eine große Reihe von Bandenspektren. Sie weisen die gleichen Strukturen auf wie die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, doch sind infolge des größeren Trägheitsmoments die Linien viel näher beisammen und oft schwierig zu trennen. Die Halogenverbindungen der Elemente Cu, Ag, Au und der Verwandten des Be und Mg sind aber verhältnismäßig gut bekannt. Wichtige Bandenspektren werden auch von einigen Stickstoffverbindungen der leichteren Elemente ausgesandt, so CN, SiN ($^2S \rightarrow ^2S$ und $^2P - ^2S$). Endlich bilden noch die Sauerstoffverbindungen eine überaus große Quelle von Bandenspektren, deren einzelne Züge erst zum kleinen Teil erforscht sind. Manche von ihnen, wie TiO, AlO und ZrO, sind für den Astronomen wichtig. Die weniger heißen Sterne verzweigen sich von etwa K ab; in der Reihe der K- und M-Sterne überwiegen die TiO-Banden; in der R- und N-Reihe werden ausschließlich Banden von C-Verbindungen beobachtet (CN, CH und vielleicht noch unbekannte C-Banden). Die Sterne der S-Klasse sind durch ZrO-Banden ausgezeichnet. Kohlenstoffverbindungen und Metalloxyde scheinen sich dabei gegenseitig auszuschneiden. Im Spektrum der Sonne spielen Banden noch keine große Rolle, doch sind OH-, CH-, NH- und CN-Banden anwesend. In den Sonnenflecken treten außerdem noch MgH-, CaH-, TiO- und H₂-Banden deutlich auf.

Sternklassen O, B, A, F, G $\left\{ \begin{array}{l} R, N \text{ (Banden des CN, CO, CH)} \\ K \text{ (Sonnenflecken)} \\ S \text{ (Banden des ZrO)} \end{array} \right. M \text{ (TiO)}$
(H-Linien) (Sonne)

b) Banden mit einfachen Elektronenstufen, 1S , 1P , 1D .
($s = 0$, AB -Aufspaltung für $i_l > 0$)

CuH ($\lambda = 4280 \text{ \AA}$); $^1S - ^1S$

Bei den einfachsten Banden, Banden, die $^1S - ^1S$ -Übergängen entsprechen, bilden R - und P -Linien eine fast ununterbrochene Reihe. Nach einer gewissen Richtung hin verfolgt, nehmen die Abstände zwischen den Linien des einen Zweiges dauernd ab, überschreiten eine Lücke, bei der eine einzige Linie ausfällt, und sinken schließlich an der Bandenkante zum Wert Null. Hier wechselt das Vorzeichen und die Linienfolge kehrt um, wobei die Abstände jetzt dauernd wachsen. Für die Wellenzahlen der Linien gilt anscheinend (Abb. 15)

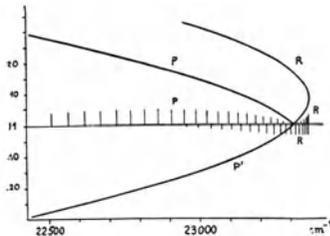


Abb. 15. CuH , Bande 4280 \AA
(nach R. Birge)

$$\nu = a + 2bM + cM^2,$$

eine Art Deslandressche Formel, wo M alle ganzzahligen, positiven und negativen Werte, die von Null verschieden sind, durchläuft. An der erwähnten Lücke ($M = 0$) gehen P - und R -Zweig ineinander über.

Zu beiden Seiten nimmt die Stärke der Linien gleichmäßig zu, bis zu einem höchsten Wert, der bei einem bestimmten M erreicht wird und von der Temperatur abhängt. Dabei überlagert der umkehrende Zweig unter Umständen seinen eigenen Anfang, besonders bei hohen Temperaturen. So wird gegebenenfalls auch die fehlende Nulllinie überdeckt. Die Linien sind dabei so gezählt, daß die erste Linie zu beiden Seiten der Lücke die Zahl 1 bekommt; $P(1)$ und $R(1)$ wären dann die ersten Linien; die unterste Stufe bekommt dann also $M = 1$ an Stelle von $p = 0$, so daß $M = p + 1$.

Genauere Messungen zeigen allerdings, daß für R - und P -Zweig gesonderte Darstellungen erforderlich sind; und daß das Gesetz, das die Abstände der Linien des P -Zweiges ergibt, bei dem Überschreiten der Lücke eine kleine, aber deutliche Änderung erfährt. Dies ist auch wirklich nach den neuen Formeln für die Stufenwerte zu erwarten, die für 1S als $Bp(p+1)$ anzusetzen sind.

$$P\text{-Zweig} \quad \nu = p^2 (B' - B'') - p (B' + B''),$$

$$R\text{-Zweig} \quad \nu = p^2 (B' - B'') + p (3B' - B'') + 2B'.$$

$$\text{Abstände} \quad P(p+1) - P(p) = 2p(B' - B'') - 2B'',$$

$$R(p+1) - R(p) = 2p(B' - B'') + (4B' - 2B'').$$

Danach sollten die zweiten Differenzen konstant und in beiden Zweigen gleich sein ($B' - B''$). In Wirklichkeit ist auch dies nicht genau der Fall. Wahrscheinlich ändert sich infolge der Fliehkraft bei einem immerhin unbeständigen Molekül wie CuH usw. der Abstand der beiden Atome, wenn die Zahl der Drehungen und damit das Trägheitsmoment zunehmen. Eine naheliegende, oft benutzte Erweiterung der einfachen Formel für die Energiestufen zu

$$\begin{aligned} F(p) &= Bp(p+1) + D(p(p+1))^2 \\ &= Bp + (B+D)p^2 + 2Dp^3 + Dp^4 \end{aligned}$$

ergibt folgende Beziehungen

$$\begin{aligned} P(p) &= -(B' + B'')p + (B' + D' - B'' - D'')p^2 \\ &\quad - (2D' + 2D'')p^3 + (D' - D'')p^4, \\ R(p) &= (2B + 4D) + (3B' - B'' + 12D')p + (B' - B'' \\ &\quad + D' - D'' + 12D'')p^2 + (6D' - 2D'')p^3 \\ &\quad + (D' - D'')p^4, \\ \Delta P &= P(p+1) - P(p) \\ &= -(2B'' + 4D'') + (2B' - 2B'' - 12D'')p \\ &\quad - (2D' - 2D'')p^2 + 4(D' - D'')p^3, \\ \Delta R &= (4B' - 2B'' + 32D' - 4D'') + (2B' - 2B'' \\ &\quad + 36D' - 12D'')p + (24D' - 12D'')p^2 \\ &\quad + (4D' - 4D'')p^3 \end{aligned}$$

(Niederstes p'' für den P -Zweig = 1, für den R -Zweig = 0.)

$$\begin{aligned} \Delta^2 P &= \Delta P(p+1) - \Delta P(p) \\ \Delta^2 R &= \Delta R(p+1) - \Delta R(p) \text{ usw.} \end{aligned}$$

Danach sollten die dritten Differenzen sich als gerade Linien darstellen lassen, mit gleicher Neigung im P - und R -Zweig.

und

$$\begin{aligned} \Delta^3 P &= 4(D'' - D') + 24(D' - D'')p \\ \Delta^3 R &= 24(3D' - 2D'') + 24(D' - D'')p. \end{aligned}$$

Tatsächlich bilden die dritten Unterschiede auch eine lineare Funktion (Abb. 16); die Neigungen von P - und R -Zweig stimmen allerdings nicht ganz überein, doch sind die Unterschiede der Fehlergrenze der Messungen nahe. Aus der Neigung ergibt sich $24(D' - D'')$, und der Abstand der Punkte für $p = 0$ beträgt $\sim 24(3D' - 2D'')$.

Zur Bestimmung der Energiestufen wird man also versuchen, die Linien beider Zweige durch eine Potenzreihe von M oder p

möglichst genau darzustellen, wobei zweckmäßig die Methode der kleinsten Quadrate benutzt wird. Für die Banden des CuH, AgH, AuH genügen dabei im wesentlichen Ausdrücke von der Form

$$R(M) \text{ oder } P(M) = A + BM + CM^2 + DM^3 + EM^4$$

mit Werten von M zwischen $-\infty < M \neq 0 < +\infty$. Um negative Werte von M zu vermeiden, ändert man in den ungeraden Potenzen des nicht umkehrenden Zweiges das Vorzeichen, d. h., man gibt sowohl dem P - als auch dem R -Zweig seine besondere positive Richtung. Aus dem Ausdruck für $P(M)$ können $P(M-1)$ und $P(M+1)$ berechnet und als Funktion von M oder von p ausgedrückt werden. Danach berechnet man $\Delta_2 F'(p)$ oder $F'(p+1) - F'(p-1)$ und

$$\begin{aligned} & \Delta_2 F''(p+1) \\ &= F''(p+2) - F''(p), \end{aligned}$$

indem man $P(M-1)$ und $P(M+1)$ von $R(M)$ abzieht.

Hat man nun irgendein Polynom

$$bp + cp^2 + dp^3 + ep^4 + fp^5 = F(p)$$

und bestimmt man

$$\Delta_2 F(p) = F(p+1) - F(p-1)$$

einerseits, dF/dp andererseits,

so bestehen, wie man leicht ausrechnet, zwischen den Koeffizienten a'_0 bis a'_4 des Ausdrucks $\Delta_2 F/2$ und den Koeffizienten a_0 bis a_4 des Ausdrucks dF/dp , die Beziehungen

$$\begin{aligned} a_0 &= a'_0 - a'_2/3 + 7a'_4/15 \\ a_1 &= a'_1 - a'_3 \\ a_2 &= a'_2 - 2a'_4 \\ a_3 &= a'_3 \\ a_4 &= a'_4, \end{aligned}$$

d. h. aus den Doppeldifferenzen läßt sich die Entwicklung für dF/dp leicht ableiten. Die Integration von dF/dp liefert darauf unmittelbar $F(p)$, also

$$F(p) = Bp + (B + D)p^2 + 2Dp^3 + Dp^4$$

und

$$\Delta F(p) = (B + 2D) + (2B + 4D)p + 6Dp^2 + 4Dp^3,$$

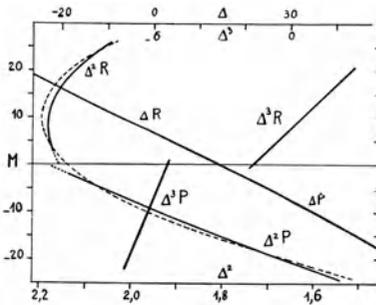


Abb. 16. CuH, Bande 4280 Å,

$$\begin{aligned} R(p+1) - R(p) &= \Delta R(p) \\ \Delta R(p+1) - \Delta R(p) &= \Delta^2 R(p) \\ \Delta^2 R(p+1) - \Delta^2 R(p) &= \Delta^3 R(p) \end{aligned}$$

der Koeffizient von p sollte also doppelt so groß sein wie das konstante Glied.

Für CuH 4280 Å ergibt sich (Birge, Frerichs)

$$R(M) = 23311,08 + 14,607 M - 1,07834 M^2 - 0,001155 M^3 \\ + 0,0000364 M^4$$

$$P(M) = 23310,98 + 14,444 M - 1,09105 M^2 - 0,003657 M^3 \\ + 0,0000138 M^4$$

Daraus berechnet sich

$$R(M) - P(M - 1) = F'(M + 1) - F'(M - 1) = \Delta_2 F'(M)$$

$$R(M) - P(M + 1) = F''(M + 2) - F''(M) = \Delta_2 F''(M + 1)$$

oder, da $M = p + 1$,

$$\frac{1}{2} \Delta F'(p) = 6,81396 + 13,4432 p + 0,00471 p^2 - 0,00233 p^3 \\ + 0,00002 p^4$$

$$\frac{1}{2} \Delta F''(p) = 7,81709 + 15,508716 p + 0,00805 p^2 \\ - 0,00243 p^3 + 0,00002 p^4.$$

Das erste Glied rechter Hand ist in der Tat ungefähr die Hälfte des Koeffizienten des zweiten Gliedes. Die Abweichung rührt vielleicht zum Teil daher, daß 1S -Terme eigentlich abwechselnd A - und B -Terme sind (S. 17), die nicht einfach durch eine Mittelung zu einer glatten Kurve verbunden werden können.

Ähnliche $^1S - ^1S$ -Banden werden auch von BeO, MgO usw. ausgestrahlt, von denen die BeO-Banden genau untersucht worden sind (J. E. Rosenthal und F. A. Jenkins); dabei wurde deutlich festgestellt, daß in der (0,1) Bande zwischen dem R - und dem P -Zweig eine einzige Linie ausfällt [$P(0)$].

$^1P - ^1S$ -Banden

$$\text{AlH} (\lambda = 4241, \quad 4067, \quad 4568, \quad 4354 \text{ \AA}) \\ n' \rightarrow n'' = 0 \rightarrow 0, \quad 1 \rightarrow 0, \quad 0 \rightarrow 1, \quad 1 \rightarrow 1$$

Einige AlH-Banden sind sowohl in Emission (Al-Bogen in H_2) als auch in Absorption (Al-Dampf in H_2) bekannt. Sie haben alle einen einfachen starken Q - und je einen schwächeren P - und R -Zweig. Dabei zeigt sich, daß die Linien aus den höheren Drehzuständen breit werden und bei einer bestimmten Stufe verschwinden, für $p = 24$ im schwingungslosen und $p = 13$ im ersten Schwingungszustand. Offenbar fällt das Molekül auseinander, wenn es sich zu

rasch dreht. Es ist aber eigentümlich, daß die Drehzustände bis ans Ende scharf getrennt bleiben. Am Ursprung der Bande fehlen zwei Linien, wie gewöhnlich die Nulllinien sowie die $P(0)$ -Linie; damit erweist sich die Bande als ${}^1P - {}^1S$ -Übergang. Auch ist der R -Zweig, namentlich anfangs, stärker als der P -Zweig. Die 1P -Terme sind alle deutlich in zwei Stufen geschieden, in A - (zu denen die Q -Zweige gehören) und B -Stufen (P - und R -Zweige).

Außer diesen blauen Banden, die in einem Al-Bogen in Wasserstoff von 200 mm Druck auftreten, erscheinen bei niederen Drucken auch ultraviolette Banden 2254, 2229, die ${}^1S' - {}^1S$ -Übergänge sind, sowie die Übergänge zwischen beiden angeregten Stufen ${}^1S'$ und 1P . Es ist so möglich, Kronigs AB -Regel zu prüfen und zu bestätigen (E. Bengtsson und E. Hulthén).

${}^1S \rightarrow {}^1P$: die Ångström-CO-Banden

Bei Entladungen in Geissleröhren, die mit CO oder CO₂ gefüllt sind, entstehen Gruppen von Banden, die sich von Rot bis weit ins Violette erstrecken und sich oft auch in anderen Gasen hartnäckig behaupten. Besonders starke Kanten liegen bei 6622, 6079, 5610, 5198, 4835 und 4393 Å; die Banden sind nach Violett abgeschattet. In jeder Bande treten drei einfache Zweige P , Q , R auf; die Linienreihen fangen mit einer schwachen Linie an, erreichen bald ihre größte Stärke und klingen dann wieder langsam ab (Abb. 4). Eine graphische Darstellung zeigt, daß die R - und Q -Serien nach $p = -1$, die Q - und P -Serien erst nach $p = 0$ konvergieren. Am Ursprung fehlen zwei Linien zwischen R - und P -Zweig, die Nulllinie und die Linie $R(0)$. Dabei sind für die Banden 5610, 5198, 4835 dieselben Kombinationsbeziehungen (Abb. 17)

$$\begin{aligned} R(p) - Q(p) &= Q(p+1) - P(p+1) = F'(p+1) - F'(p) \\ &= \Delta_1 F'(p) \end{aligned}$$

erfüllt, für 4835 und 4394 die Beziehungen

$$\begin{aligned} R(p) - Q(p+1) &= Q(p) - P(p+1) = F''(p+1) - F''(p) \\ &= \Delta_1 F''(p) \end{aligned}$$

Es ist streng $F'(p+1) - F'(p) = 3,885(p+1)$, wie nach der Theorie zu erwarten ist, da die Drehstufen eines 1S -Zustandes durch $Bp(p+1) = Bp + Bp^2$ gegeben sind; so daß

$$F'(p+1) - F'(p) = 2B(p+1).$$

Daher ist der Anfangszustand $F'(p) = 1,9475 p(p+1)$, was mit guter Annäherung auch durch $F(p) = 1,943(p + \frac{1}{2})^2 - \frac{1}{2}$ ausgedrückt werden kann. Für die Bande 4393 Å gilt hingegen $\Delta p = 3,845(p+1)p$; sie entspricht einem um eine Einheit höheren Schwingungszustand, in welchem das Trägheitsmoment größer ist. Die Endterme 1P sind nicht so gut linear mit p wie die Anfangsterme, namentlich, wenn Banden mit höheren Schwingungszahlen betrachtet werden. Es zeigt sich hierin die Aufspaltung der P -Stufen in A - (Q -Zweig) und B -Zustände (R - und P -Zweig). Deshalb sind nur die Doppelunterschiede regelmäßig. Dabei stellt sich heraus, daß λ 4835 und 4394 Å denselben Endzustand haben (Tab. 2).

Die CO-Ängström-Banden waren das erste Beispiel, an dem im Jahre 1923 durch Hulthén Kombinationsbeziehungen geprüft wurden, und zwar sowohl an ein und derselben Bande (innere) als auch an verschiedenen Banden (äußere Kombinationsbeziehungen) mit demselben End- oder Anfangszustand (Abb. 4 und Tabelle 2).

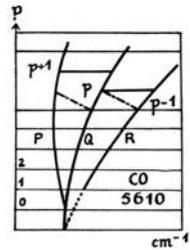


Abb. 17

Kombinationsbeziehungen in der CO-Bande ${}^1S \rightarrow {}^1P$ (5610 Å) nach E. Hulthén

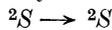
Tabelle 2

| | CO, $\lambda = 5610 \text{ \AA}$ -Bande | | | | | $\lambda = 4835$ Bande | | | |
|----|---|--------|--------|---------------|---------------|------------------------|--------|--------|---------------|
| | $P(p)$ | $Q(p)$ | $R(p)$ | $Q(p) - P(p)$ | $R(p) - Q(p)$ | $P(p)$ | $Q(p)$ | $R(p)$ | $R(p) - Q(p)$ |
| 1 | 17824,1 | 828,0 | 835,9 | 3,9 | 7,9 | 20679,6 | 683,4 | — | — |
| 2 | 17822,0 | 829,7 | 841,4 | 7,7 | 11,7 | 20677,6 | 685,2 | 696,8 | 11,6 |
| 3 | 17820,5 | 832,1 | 847,7 | 11,6 | 15,6 | 20676,2 | 687,7 | 703,2 | 15,5 |
| 4 | 17819,9 | 835,4 | 855,0 | 15,5 | 19,6 | 20675,8 | 691,0 | 710,4 | 19,4 |
| 5 | 17820,1 | 839,6 | 863,0 | 19,5 | 23,4 | 20675,3 | 694,9 | 718,3 | 23,4 |
| 6 | 17821,2 | 844,6 | 871,9 | 23,4 | 27,3 | 20676,4 | 699,7 | 726,9 | 27,2 |
| 7 | 17823,1 | 850,4 | 881,6 | 27,3 | 31,2 | 20677,8 | 705,2 | 736,3 | 31,1 |
| 8 | 17825,9 | 857,0 | 892,1 | 31,1 | 35,1 | 20680,1 | 711,4 | 746,4 | 35,0 |
| 9 | 17829,5 | 864,5 | 903,4 | 35,0 | 38,9 | 20683,2 | 718,2 | 757,1 | 38,9 |
| 10 | 17833,8 | 872,7 | 915,4 | 38,9 | 42,7 | 20686,9 | 725,8 | 768,6 | 42,8 |
| 11 | 17839,0 | 881,8 | 928,6 | 42,8 | 46,8 | 20691,3 | 734,1 | 780,8 | 46,7 |
| 12 | 17845,0 | 891,8 | 942,5 | 46,8 | 50,7 | 20696,4 | 743,1 | 793,7 | 50,6 |
| 13 | 17851,9 | 902,6 | 957,1 | 50,7 | 54,5 | 20702,2 | 752,8 | 807,3 | 54,5 |
| 14 | 17859,7 | 914,1 | 972,6 | 54,4 | 58,5 | 20708,8 | 763,2 | 821,6 | 58,4 |
| 15 | 17868,2 | 926,6 | 988,8 | 58,4 | 62,2 | 20716,0 | 774,3 | 836,6 | 62,3 |
| 16 | 17877,6 | 939,9 | 1006,0 | 62,3 | 66,1 | 20723,9 | 786,1 | 852,3 | 66,2 |
| 17 | 17887,8 | 953,9 | 1023,9 | 66,1 | 70,0 | 20732,6 | 798,7 | 868,7 | 70,0 |
| 18 | 17898,8 | 968,8 | 1042,7 | 70,0 | 73,9 | 20742,0 | 812,1 | 885,9 | 73,8 |
| 19 | 17910,7 | 984,5 | 1062,3 | 73,8 | 77,8 | 20752,2 | 826,1 | 903,8 | 77,7 |
| 20 | 17923,4 | 1001,2 | 1082,8 | 77,8 | 81,6 | 20763,1 | 840,9 | 922,4 | 81,5 |

| | $\lambda = 4393$ | | | | | $\lambda = 4835$ |
|----|------------------|--------|--------|---------------|-----------------|------------------|
| | $P(p)$ | $Q(p)$ | $R(p)$ | $R(p) - Q(p)$ | $R(p-1) - Q(p)$ | $R(p-1) - Q(p)$ |
| 1 | 22 761,1 | 764,9 | — | — | — | — |
| 2 | 22 758,8 | 766,5 | 778,0 | 11,5 | — | — |
| 3 | 22 757,3 | 768,8 | 784,0 | 15,2 | 9,2 | 9,1 |
| 4 | 22 756,5 | 771,9 | 790,9 | 19,0 | 12,1 | 12,2 |
| 5 | 22 756,5 | 775,6 | 799,0 | 23,4 | 15,3 | 15,4 |
| 6 | 22 757,1 | 780,0 | 806,9 | 26,9 | 19,0 | 18,6 |
| 7 | 22 758,2 | 785,2 | 815,8 | 30,6 | 21,7 | 21,7 |
| 8 | 22 760,1 | 790,9 | 825,3 | 34,4 | 24,9 | 24,9 |
| 9 | 22 762,8 | 797,3 | 835,6 | 38,3 | 28,0 | 28,2 |
| 10 | 22 765,9 | 804,3 | 846,6 | 42,3 | 31,3 | 31,3 |
| 11 | 22 769,8 | 812,0 | 858,2 | 46,2 | 34,6 | 34,5 |
| 12 | 22 774,4 | 820,4 | 870,4 | 50,0 | 37,8 | 37,7 |
| 13 | 22 779,6 | 829,7 | 883,3 | 53,6 | 41,0 | 40,9 |
| 14 | 22 785,2 | 839,1 | 896,7 | 57,6 | 44,2 | 44,1 |

- c) Banden mit doppelten Elektronenstufen 2S (Fall b),
 2P , 2D , Fall a oder b und AB -Aufspaltung

Die violetten Cyanbanden des CN



Sieht man davon ab, daß jede Linie doppelt ist, so gleichen ${}^2S \rightarrow {}^2S$ -Banden im großen ganzen den ${}^1S - {}^1S$ -Übergängen (Abb. 18). Sie besitzen einen starken P - und einen fast ebenso starken R -Zweig, während nur Spuren der Q -Linien vorhanden sind. 2S -Zustände gehören notwendig zum Fall b, da die einzige Kraft, die das Elektron zu richten sucht, vom Magnetfeld herrührt, das durch die Drehung der Atome umeinander entsteht. Infolgedessen stellt sich s in die gleiche oder entgegengesetzte Richtung zu $p^0 = p_l$. Zu jedem p_l gehören dann zwei um eine Einheit verschiedene nahe beieinander gelegene Werte von p , nämlich $p_l + \frac{1}{2}$ (der F_1 -Wert) und $p_l - \frac{1}{2}$ (der F_2 -Wert). Nur für $p_l = 0$ ist bloß ein Term $F_1(\frac{1}{2})$ möglich. Da $i_l = 0$ ist, tritt keine AB -Aufspaltung auf; die Stufen können also alle als A -Zustände oder alle als B -Zustände betrachtet werden. Die roten Cyanbanden, die den gleichen Endzustand haben, aber ${}^2P \rightarrow {}^2S$ -Übergänge sind und deshalb P -, Q -, R -Zweige haben, können die Frage, ob A oder B , entscheiden. Die Wechselwirkung zwischen dem Molekülfeld und dem Eigenmoment des Elektrons ist in der Regel nicht besonders stark, so daß die Aufspaltung in F_1 - und F_2 -Werte erst mit höheren p bedeutend wird. Neben den Hauptzweigen P_1 und R_1 und P_2 , R_2 , in denen $\Delta p_l = \Delta p$, sind noch Satelliten möglich, ${}^RQ_{21}$ und ${}^PQ_{12}$. Sie sind aber nur in

solchen Fällen auffindbar, in denen F_1 und F_2 deutlich getrennt sind, z. B. bei verhältnismäßig großer Kernladung oder bei großen Werten von p ; ihre Stärke nimmt allerdings mit wachsendem p auch wieder stark ab. Die Linien $R_2(p_l + \frac{1}{2})$ und $R_2(p_l - \frac{1}{2})$ einerseits sowie $P_1(p_l + \frac{1}{2})$ und $P_2(p_l - \frac{1}{2})$ andererseits bilden infolge der geringen $F_1 - F_2$ -Unterschiede je ein Dublett. P - und R -Zweig gehen fast stetig ineinander über; es fällt nur die Nulllinie

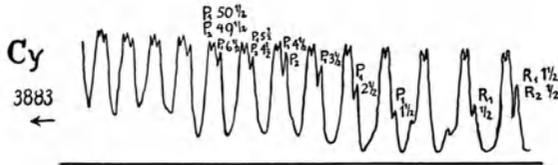


Abb. 18 a

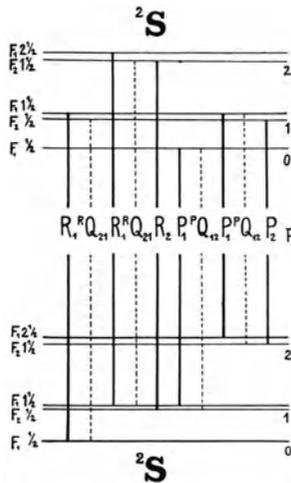


Abb. 18 b

Violette Cyanbanden nach R. S. Mulliken und A. Kratzer

zwischen $R_1(\frac{1}{2})$ und $P_1(1\frac{1}{2})$ aus; diese Linien selber sind einfach, da jeweils der unterste Rotationszustand einfach ist, und deshalb auch die Linien, die von dieser Stufe ausgehen oder auf ihr endigen. Allerdings können sie von dem Satelliten $R_{Q_{21}}(\frac{1}{2})$ bzw. $P_{Q_{12}}(\frac{1}{2})$ begleitet sein, so daß die ersten Linien jedes Zweiges doch wieder als Doppellinien auftreten (CaH). Dadurch ist das allgemeine Aussehen der Banden erklärlich: ein R -Zweig, der aus Doppellinien besteht, geht fast ununterbrochen in einen P -Zweig mit Doppellinien

über. Die Linien sind aber erst bei höherem p deutlich getrennt. Dies ist deutlich zu ersehen aus der Mikrophotometerkurve der Cyanbande 3883 Å, wo die ersten P - und R -Linien einfach sind, die R -Linien nach ihrer Umkehr an der Bandenkante wieder in die Nähe der Nullstelle der Banden kommen, R (55), (56), (57), nun aber deutlich doppelt sind.

Die Intensität q^2 einer Bandenlinie ist, abgesehen vom Boltzmannfaktor, gegeben durch die Formeln (Fall b für $\Delta i_l = 0$), wenn p wieder den größeren Wert p' oder p'' bedeutet:

Für das Dublett

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 \text{ oder } R_1, \text{ also } p = p + \frac{1}{2} \quad q_1^2 = 2 p_l(p_l + 1)/(2 p_l + 1) = \frac{(p^2 - \frac{1}{4})}{p} \approx p \\ P_2 \text{ „ } R_2, \text{ „ } p = p_l - \frac{1}{2} \quad q_2^2 = 2 p_l(p_l - 1)/(2 p_l - 1) = \frac{(p^2 - \frac{1}{4})}{p} \approx p \\ {}^P Q_{12} \text{ „ } {}^R Q_{21} \quad q_0^2 = 2 p_l/(4 p_l^2 - 1) = (2 p + 1)/4 p(p + 1) \end{array} \right.$$

Die Q -Zweige nehmen rasch an Stärke ab, wenn p wächst. Da ein P -Dublett durch zwei Linien wie $P_1(1\frac{1}{2})$ und $P_2(\frac{1}{2})$ gebildet wird (Abb. 18a), sollte nach der Theorie die P_1 - (oder R_1 -) Linie stärker sein als die P_2 -Linie. Für hohe p sollten beide Linien ungefähr gleich stark werden. Dies ist in der Tat der Fall, wie bei einigen der Cyanbanden 3894,09 ($10 \rightarrow 10$), 3638,382 ($10 \rightarrow 9$) deutlich zu sehen ist. Bei diesen Banden ist nämlich die Aufspaltung ungewöhnlich groß und kann bis zu der Linie $R(\frac{1}{2})$ und $P(2\frac{1}{2})$ hinunter verfolgt werden. Die Verdopplung der ersten Linie rührt allerdings vom Q -Zweig her ($Q_{21}(\frac{1}{2})$). Die stärkere Linie eines Dubletts p ist gleich der schwächeren Linie des folgenden Dubletts ($p + 1$). Oberhalb $9\frac{1}{2}$ oder $10\frac{1}{2}$ werden die beiden Komponenten des Dubletts gleich stark. Die $F_1 F_2$ -Trennung eines p_l -Terms scheint nur im angeregten Zustande meßbar zu sein, wie die Störungen beweisen (dabei ist $F_1 > F_2$). Die Termwerte der Rotationsstufen lassen sich durch die Formel darstellen

$$F(p_l) = B p_l(p_l + 1) \pm \delta p_l \approx B(p_l + \frac{1}{2})^2 \pm \delta p_l,$$

worin p_l alle ganzzahligen Werte von Null an annimmt. Der Ausdruck $\pm \delta p_l$ drückt die Aufspaltung der F_1 - und F_2 -Zweige aus, die durch die Wirkung des Magnetfeldes des Moleküls auf das Elektron entsteht. Die Aufspaltungen sind aber, genauer betrachtet, ziemlich unregelmäßig, es treten in manchen Banden bedeutende Störungen auf (Abb. 40), namentlich in den Banden, die hohen Schwingungszahlen entsprechen oder bei hohen Drehungszahlen p .

Werden für die Dubletts Mittelwerte angenommen, so lassen sich die Unterschiede

$$\Delta_2 F' (p) = R (p) - P (p) = F' (p + 1) - F' (p - 1)$$

$$\Delta_2 F'' (p) = R (p - 1) - P (p + 1) = F'' (p + 1) - F'' (p - 1)$$

wiedergeben durch

$$\Delta_2 F (p) = 4 B (p_l + \frac{1}{2}).$$

Außer dem violetten Bandensystem besitzt das CN-Molekül noch ein ausgedehntes Bandensystem im Roten (${}^2P \rightarrow {}^2S$ -Banden) und einige noch unerforschte Banden in der Nähe der violetten Gruppe.

Die chemisch dem CN ganz ähnliche Verbindung SiN zeigt auch eine Reihe dem CN ganz ähnlicher Banden. Sie bestehen aus einem *R*-Zweig und einem *P*-Zweig; beide setzen sich aus Doppellinien zusammen, deren Trennung mit zunehmendem *p* zunimmt. Am Ursprung der Bande fehlt eine einzige Linie, so daß der *P*-Zweig vom *R*-Zweig durch eine Lücke getrennt ist.

Die Aufnahmen von F. A. Jenkins und H. de Laszlo zeigen die Nullstellen sehr deutlich. *Q*-Linien fehlen. Dagegen ergibt sich insofern ein Unterschied gegenüber CN, als Si mehrere Isotopen umfaßt, Si 28, das vorherrscht, Si 29 und Si 30. Jedes von diesen verursacht ein leicht verschiedenes Band, dessen stärkste Linien auch wirklich alle in den stärkeren Übergängen auftreten. Die Gleichung

$$\nu (\text{Kante}) - \nu_0 (\text{Nullinie}) = B' - B'^2 / (B' - B'')$$

gibt, auf die Messungen angewandt,

$$\text{Si 29 N} - \text{Si 28 N} = -0,23$$

$$\text{Si 30 N} - \text{Si 28 N} = -0,44.$$

Wie bei den CN-Banden, beobachtet man in den SiN-Banden zahlreiche Störungen, z. B. ausnahmsweise große oder ausnahmsweise kleine Aufspaltungen eines bestimmten Dubletts, wobei oft in der Nähe der gestörten Linie Satelliten auftreten. Aus der Tatsache, daß diese Störungen jedesmal in solchen Gliedern auftreten, die den gleichen Anfangszustand haben, muß geschlossen werden, daß die Störung im Anfangszustand auftritt. Das Band (6, 5) 4126,668 Å weist besonders große Aufspaltungen auf; sonst sind die $F_1 F_2$ -Trennungen um so kleiner, je höher die Schwingungszahlen sind, also am größten in (0, 0)- und (1, 1)-Banden; bei diesen sind sie so stark, daß eine scharfe doppelte Bandenkante entsteht. Die (1, 1)-Bande weist übrigens bedeutende Störungen auf; die Linien sind einfach bis zu etwa dem 13. Glied und spalten dort plötzlich

auf; in den folgenden Linien nimmt die Aufspaltung wieder ab und verschwindet fast gänzlich in der 19. und 20. Linie, nimmt dann aber von 20 an regelmäßig zu. Dabei ist die Veränderung in den $R(p - \frac{3}{2})$ - und $P(p + \frac{1}{2})$ -Linien je die gleiche. Ähnliche Verhältnisse treten bei der violetten CN-Bande (11, 11) auf. Die Bandenterme lassen sich durch

$$F(p) = F(p_l + 1) p_l + D [(p_l + 1) p]^2 + \dots$$

darstellen, so daß

$$\Delta_2 F'(p) = R(p_l) - P(p) = 4 B' p + 8 D' p^3$$

ist für die Mitte der Doppellinien.

Die Intensitätsverhältnisse in einer ${}^2S - {}^2S$ -Bande sind besonders genau von L. S. Ornstein und W. R. v. Wijk für die negativen Stickstoffbanden gemessen und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden worden; die Aufspaltungen zwischen S_1 - und S_2 -Termen ergaben sich dabei als abhängig von p , gleich $+ 5 \cdot 10^{-2} p \text{ cm}^{-1}$ für den Anfangs- und $+ 7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ für den Endterm. Die Stufen mit ungeraden p sind etwa zweimal so häufig wie die Drehstufen mit geradem p .

Tabelle 3. N_2^+

| | 3914 ($v = 0 \rightarrow 0$) | | | 4278 ($v = 0 \rightarrow 1$) | | | 4708 ($0 \rightarrow 2$) | | |
|-----------------|--------------------------------|--------|---------------|--------------------------------|--------|---------------|----------------------------|--------|---------------|
| | $R(p)$ | $P(p)$ | $R(p) - P(p)$ | $R(p)$ | $P(p)$ | $R(p) - P(p)$ | $R(p)$ | $P(p)$ | $R(p) - P(p)$ |
| $\frac{1}{2}$ | 25 570,10 | — | — | 23 395,43 | — | — | 21 253,3 | — | — |
| $1\frac{1}{2}$ | 25 574,4 | 562,1 | 12,3 | 23 399,93 | 387,46 | 12,47 | 21 257,5 | — | — |
| $2\frac{1}{2}$ | 25 579,34 | 558,58 | 20,76 | 23 404,78 | 384,00 | 20,78 | 21 262,6 | 241,9 | 20,7 |
| $3\frac{1}{2}$ | 25 584,37 | 555,34 | 29,03 | 23 409,94 | 380,88 | 29,06 | 21 268,0 | 238,8 | 29,2 |
| $4\frac{1}{2}$ | 25 589,75 | 552,38 | 37,37 | 23 415,43 | 378,09 | 37,34 | 21 273,7 | 236,2 | 37,5 |
| $5\frac{1}{2}$ | 25 595,43 | 549,79 | 45,64 | 23 421,31 | 375,65 | 45,66 | 21 279,7 | 234,0 | 45,7 |
| $6\frac{1}{2}$ | 25 601,41 | 547,44 | 53,97 | 23 427,48 | 373,59 | 53,89 | 21 286,1 | 232,1 | 54,0 |
| $7\frac{1}{2}$ | 25 607,69 | 545,40 | 62,29 | 23 434,03 | 371,79 | 62,24 | 21 292,9 | 230,6 | 62,3 |
| $8\frac{1}{2}$ | 25 614,21 | 543,69 | 70,52 | 23 440,91 | 370,38 | 70,53 | 21 300,1 | 229,5 | 70,6 |
| $9\frac{1}{2}$ | 25 621,12 | 542,34 | 78,78 | 23 448,14 | 369,39 | 78,75 | 21 307,7 | 229,0 | 78,7 |
| $10\frac{1}{2}$ | 25 628,36 | 541,14 | 87,22 | 23 455,71 | 368,65 | 87,06 | 21 315,6 | 228,5 | 87,1 |
| $11\frac{1}{2}$ | 25 635,87 | 540,44 | 95,43 | 23 463,62 | 368,28 | 95,34 | 21 324,0 | 228,5 | 95,5 |
| $12\frac{1}{2}$ | 25 643,62 | 539,91 | 103,71 | — | 368,28 | — | 21 332,7 | 229,5 | 103,2 |
| $13\frac{1}{2}$ | 25 651,80 | 539,91 | 111,89 | 23 480,51 | 368,65 | 111,86 | 21 341,9 | 229,8 | (F_1) |
| | 25 659,98 | 539,91 | 120,07 | 23 489,25 | — | — | 21 351,0 | — | (F_2) |
| $14\frac{1}{2}$ | 25 660,18 | 540,44 | 119,74 | 23 489,49 | 369,22 | 120,27 | 21 351,3 | 231,0 | (F_1) |
| | 25 668,65 | 541,14 | 127,51 | 23 498,51 | 370,15 | 128,36 | 21 360,8 | 232,2 | (F_2) |
| $15\frac{1}{2}$ | 25 668,87 | 542,34 | 126,53 | 23 498,77 | 370,38 | 128,39 | 21 361,2 | 232,5 | (F_1) |
| | 25 677,71 | 543,33 | 134,38 | 23 508,10 | 371,42 | 136,68 | 21 371,1 | 234,4 | (F_2) |
| $16\frac{1}{2}$ | 25 677,87 | 543,69 | 134,18 | 23 508,35 | 371,65 | — | 21 371,4 | 234,6 | (F_1) |
| | 25 686,91 | 544,99 | 141,92 | 23 518,08 | 373,07 | — | 21 381,6 | 236,6 | (F_2) |

Für niedere p fallen je R_1 und R_2 , P_1 und P_2 zusammen.

${}^2P - {}^2S$ -Hydride und Halogenverbindungen der Gruppe
der alkalischen Erden

Die Hydride der alkalischen Erdgruppe bilden alle ${}^2P \rightarrow {}^2S$ -Banden, die aber in ihrem Aussehen weit voneinander abweichen. Der Grund ihrer Verschiedenheit ist darin zu erblicken, daß im Anfangszustand das Verhältnis $\Delta E/B = \lambda$, mit anderen Worten, das Verhältnis des Elektron- oder Bahnmagnetfeldes zum Molekülfeld sich in weiten Grenzen ändert, vom ausgesprochenen Fall a beim HgH zum ausgesprochenen Fall b bei den leichteren Elementen. In den verschiedenen Fällen ist der Ausdruck für die Drehungsenergie verschieden; die verschiedenen Drehstufen des 2P -Terms sind im Falle a gegeben durch $B[p(p+1) - i^2]$, wobei verschiedene Werte von $i = i_l + i_s = i_l \pm \frac{1}{2}$ sehr verschieden große Elektronenstufen bedeuten und $p = i, i+1$ usw. halbzahlig ist. Im Falle b sind die Drehstufen zu berechnen nach $B[p_l(p_l+1) - i_l^2]$, wo $p_l = i_l, i_l+1$ usw. ganzzahlige Werte annimmt, also als kleinsten den Wert 1. Zu jedem p_l gehören zwei p -Werte, $p_l \pm \frac{1}{2}$ (F_1 - und F_2 -Stufen). In den Zwischenfällen sind die Energiestufen anzusetzen als

$$F = B[(p + \frac{1}{2})^2 - i_l^2 \pm \frac{1}{2} \sqrt{4(p + \frac{1}{2})^2 + \lambda(\lambda - 4) i_l^2}],$$

worin sich das obere Zeichen auf den Zustand mit der höheren Drehenergie bezieht, auf $p_l = p + \frac{1}{2}$ (F_2 -Zustand). Für den besonderen Wert $\lambda = 2$ ergibt sich

$$F = B[\sqrt{(p + \frac{1}{2})^2 - i_l^2} \mp \frac{1}{2}]^2,$$

d. h. die Formel, die Kratzer für den Fall abgeleitet hat, daß s parallel p_l . Diese Formel gilt immer für die 2S -Stufen mit großer Genauigkeit. Die zweiten Differenzen sind im Falle a ganzzahlige Vielfache von $4B$, nämlich $4B(p + \frac{1}{2})$, im Falle b halbzahlige Vielfache, nämlich $4B(p_l + \frac{1}{2})$; in diesen Grenzfällen legen also die zweiten Differenzen die richtige Zählung der p oder p_l fest. Für die einzelnen B -Werte des 2P -Zustandes sind gefunden worden:

| | B_1 | B_2 | ΔE | ΔE |
|---------------|-------|-------|------------|------------|
| HgH | 6,56 | 6,61 | 3683 | Au 3815 |
| CdH | 5,96 | 6,03 | 1001 | Ag 921 |
| ZnH | 7,15 | 7,47 | 330 | Cu 248 |
| CaH | 4,09 | 4,49 | | |

Im Falle a und b sind die B -Werte dieselben für $i_l = \frac{1}{2}$ und $i_l = \frac{3}{2}$; im Übergangsbereich sind die B - nicht die wahren Werte von $h/8\pi^2 I$.

Den verschiedenen Fällen entsprechen auch verschiedene Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Bandenzweige und damit verschiedene Zahl der Zweige (zweimal 6 im Falle a, zweimal 5 im Falle b, wovon aber nur zweimal 3 starke Zweige sind, nämlich die Zweige für die $\Delta p_l = \Delta p$, es fehlen hier ${}^S R$ und ${}^N P$).

BeH

In der Nähe von Wellenzahl 20100 sendet ein Be-Bogen in Wasserstoff eine Reihe von Bandenzweigen aus, darunter einen starken P -, Q - und R -Zweig. Was die Intensität anbelangt, ist $Q > R > P$; es kommt also ein $P \rightarrow S$ -Übergang in Frage. Die ersten R -Linien scheinen deutlich zweifach; die Trennung ist nur von der Größenordnung von $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Anfangs- und Endzustand können also im wesentlichen als einfach angesehen werden, obwohl in Wirklichkeit der Übergang ein ${}^2P \rightarrow {}^2S$ -Fall ist. P_1 und P_2 und die entsprechenden Q - und R -Zweige fallen zusammen, ebenso verschmelzen die Nebenzweige mit den Hauptzweigen. Die Linie R , z. B. für ein gewisses p'_l setzt sich zusammen aus $R_1(p'_l - \frac{1}{2})$ und $R_2(p'_l - \frac{3}{2})$. Nur die ersten Linien $R_1(\frac{1}{2})$, $P_1(1\frac{1}{2})$ und $Q_1(\frac{1}{2})$ sind wesentlich einfach. Die Drehungsenergie läßt sich darstellen durch

$$F'_{1,2}(p) = B'(p_l^2 - i_l^2) + \dots \text{ und } F''_{1,2}(p) = B'' p_l^2.$$

Merkwürdigerweise sind B' und B'' nicht sehr verschieden, trotzdem das Molekül Zeichen von Unbeständigkeit zeigt. Es ist $B'_0 = 10,30$, $B''_0 = 10,16$, so daß die Banden $n' - n'' = 0$ (d. h. $0 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$) fast zusammenfallen. Die Drehstufen folgen von $p_l = 40$ ab im Anfangszustand einerseits, im Endzustand andererseits in ziemlich gleichen Abständen aufeinander, so daß die Wellenzahlen in allen einzelnen Zweigen zu wachsen aufhören und Ansätze zu drei Kanten entstehen. Offenbar nimmt mit schnelleren Drehungen das Trägheitsmoment I rasch zu, die Atome entfernen sich voneinander.

$$\text{MgH. } 5211 \text{ \AA } (n' = 0 \rightarrow n'' = 0)$$

Jedes MgH-Band (Abb. 19) besteht aus drei Paaren von Zweigen $P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1, R_2$; die Linien $R_1(\frac{1}{2})$ und $R_2(1\frac{1}{2})$, $Q_1(3\frac{1}{2})$ und $Q_2(1\frac{1}{2})$ sowie $P_1(3\frac{1}{2})$ und $P_2(2\frac{1}{2})$ bilden enge Dubletts, da die F_2 - und F_1 -Zustände dieselbe Zahl p_l haben und sowohl im Anfangszustand als auch noch vielmehr im Endzustand nur wenig voneinander

getrennt sind. Nur die ersten Linien der Zweige: $Q(1\frac{1}{2})$, $P_1(1\frac{1}{2})$, $R_1(1\frac{1}{2})$ sind einfach. Die Satelliten fallen wegen der geringen Trennung der F_1 - und F_2 -Stufen im Endzustand 2S , wo $F_1''(p+1) \approx F_2''(p)$ mit den Hauptlinien zusammen. Dadurch wird das Aussehen der Banden dem Falle a sehr ähnlich. Nach der Theorie müssen P_1 - oder R_1 - und Q_1 -Linien für kleine p stärker sein als die sie begleitenden P_2 - (oder R_2 -, Q_2 -) Linien, und dies ist in der Tat der Fall. Die ersten Linien $R(1\frac{1}{2})$, $Q(1\frac{1}{2})$, $R(2\frac{1}{2})$, die alle von $F(1\frac{1}{2})$ ausgehen, scheinen so schwach, daß sie überhaupt nicht beobachtet worden sind. Die Kombinationsbeziehungen

$$\begin{aligned} Q(p) - P(p+1) &= R(p) - Q(p+1) = \Delta_1 F''(p) \\ R(p) - Q(p) &= Q(p+1) - P(p+1) = \Delta_1 F'(p) \end{aligned}$$

sind nicht ganz genau erfüllt, da offenbar jede 2P -Stufe in A - und B -Zustände aufgespalten ist. Nimmt man einen Mittelwert, so lassen sich die F -Zustände durch die allgemeine Formel darstellen, wenn $\Delta E/B \sim 5,7$ und $B = 6,1$ angenommen wird. Die Endzustände folgen der Formel $F''(p) = B p_l(p_l+1)$ mit $p_l = 0, 1, 2$ usw., wie es für 2S -Zustände zu erwarten ist. Im Mittel scheint dabei $F_1''(p_l) > F_2''(p_l) = 5,71 p_l(p_l+1)$.

Offenbar ist dann (Abb. 19)

$$\begin{aligned} F'_B(2\frac{1}{2}) &= R(1\frac{1}{2}) + F''(1\frac{1}{2}), \\ F'_A(2\frac{1}{2}) &= Q(2\frac{1}{2}) + F''(2\frac{1}{2}). \end{aligned}$$

Es ergibt sich, daß $F'_B = F'_A$ sowohl für F_1 - als für F_2 -Zustände, bis hinauf zu etwa der zehnten Stufe. Im übrigen zeigt sich, daß $F'_2(p) > F'_1(p+1)$, obwohl nur ein schwacher Unterschied besteht. Die Banden liegen an der Grenze des Falles a gegen den Fall b. Die magnetische Wechselwirkung, die für den $F'_2(p)$ -Zustand stärker ist als für $F'_1(p+1)$, wiegt den Unterschied auf, der in der Drehungsenergie besteht.

Ein zweites System von Banden geht von einem höheren 2P -Zustand zum Grundzustand 2S (A. Fowler, R. Pearse); die

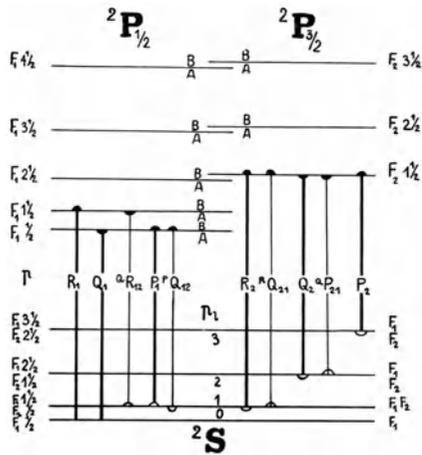


Abb. 19
Anfang der MgH-Banden, ${}^2P \rightarrow {}^2S$,
Fall b, nach R. S. Mulliken

Trennung zwischen den ${}^2P_{1/2}$ - und ${}^2P_{3/2}$ -Stufen ist dabei noch geringer als bei den sichtbaren Banden und nimmt mit wachsendem p noch rascher ab. Dagegen ist die AB -Aufspaltung deutlicher (Band 2430; $0 \rightarrow 0$). P - und R -Zweig brechen etwa beim 12. Glied plötzlich ab; der Q -Zweig dagegen ist doppelt so „lang“ (Abb. 20).

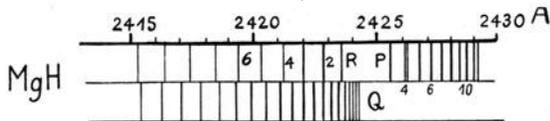


Abb. 20. MgH-Bande im Ultravioletten (Pearse)

CaH (3526 Å)

Die CaH-Banden gleichen in vielen Einzelheiten den MgH-Banden, aber die Dublettlinien weisen eine größere Trennung auf, besonders bei kleinen Werten von p . Wird die $F_1''(\frac{1}{2})$ -Stufe als Nullpunkt angenommen, so ergeben sich aus dem $\Delta_2 F''$ -Werte, daß

$$F''(p_l) = 4,225 p_l(p_l + 1) \pm 0,0225 p_l + \dots$$

mit dem positiven Zeichen für F_1 und dem negativen für F_2 . Die p -Werte sind dann $p = p_l \pm \frac{1}{2}$. Die $F_1 F_2$ -Aufspaltung ist demnach deutlich vorhanden. Aus den Endstufen ergeben sich

$$\begin{aligned} F'_{1B}(\frac{1}{2}) &= P_1(1\frac{1}{2}) + F_1''(1\frac{1}{2}), \\ F'_{1B}(1\frac{1}{2}) &= R_1(1\frac{1}{2}), \\ F'_{2B}(1\frac{1}{2}) &= R_2(\frac{1}{2}) + F_2''(\frac{1}{2}), \\ F'_{2B}(2\frac{1}{2}) &= R_2(1\frac{1}{2}) + F_2''(1\frac{1}{2}). \end{aligned}$$

Für niedere Werte von p ist $\Delta_1 F'_1 \approx \Delta_1 F'_2$; sie lassen sich als halbzahlige Vielfache von $2B$ ausdrücken. Für höhere p -Werte ergibt sich $\Delta_1 F'_2(p) = \Delta_1 F'_1(p + 1)$, wie es für den b-Fall gültig ist.

CdH, ZnH, HgH (Abb. 21, vgl. auch Abb. 22 und 23)

In ZnH sind die Doppellinien weiter getrennt, dabei ist noch deutlich $Q > R > P$; in HgH ist die Trennung so groß geworden, daß zwei vollständig getrennte Banden entstehen, die eine von ${}^2P_{1/2}$, die andere von ${}^2P_{3/2}$ ausgehend. Zu gleicher Zeit werden Nebenzweige immer stärker. In den HgH-Banden sind zweimal 6 ungefähr gleich starke Zweige vorhanden; es liegt damit der Übergang von einer deutlichen a -Stufe 2P zu einer b -Stufe 2S vor. Zugleich

besteht aber in 2P deutliche A - B -Aufspaltung. Die Energie läßt sich für den Anfangszustand ausdrücken durch

$$F = B [p(p+1) - i^2] \pm \delta p + \dots,$$

wobei $i = \frac{1}{2}$ für die F_1 - oder ${}^2P_{1/2}$ -Terme, $i = \frac{3}{2}$ für die F_2 - oder ${}^2P_{3/2}$ -Terme, $+\delta p$ für die A -Stufen, $-\delta p$ für die B -Stufen und ein

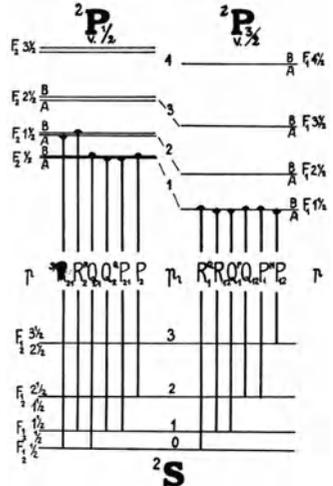
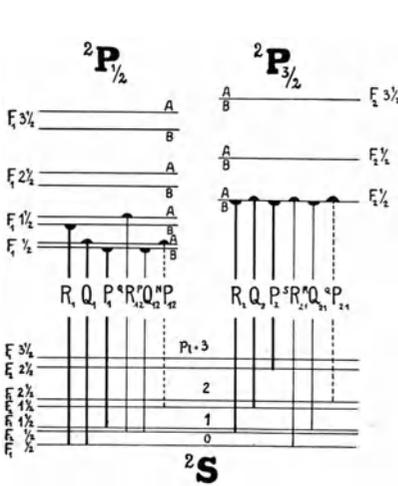


Abb. 21. Anfang der HgH-Bande, $n' = 0 \rightarrow n'' = 0$, λ 3500 und λ 4017 Å nach E. Hulthén und R. S. Mulliken. ${}^2P(a) \rightarrow {}^2S$

Abb. 22. BO-Banden, verschwindend kleine 2S -Aufspaltung (zweimal 4 Zweige)

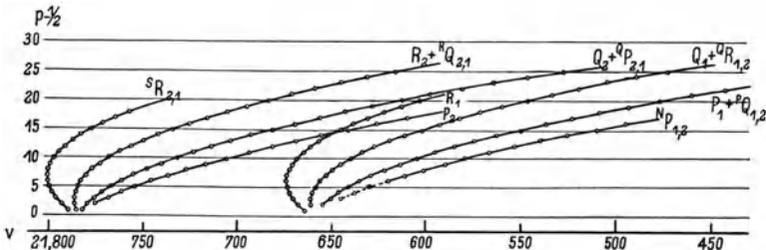


Abb. 23. BO-Bande; ${}^2P(a) \rightarrow {}^2S$ nach F. A. Jenkins; verschwindend kleine 2S -Aufspaltung

leicht verschiedenes B in F_1 - und F_2 -Zuständen gilt. „ δ “ ist annähernd Null für die ${}^2P_{3/2}$ -Werte für alle drei Moleküle, während für ${}^2P_{1/2}$ in ZnH der Wert $\delta = 0,02$, für CdH 0,06 B_1 und 0,19 B_1 für HgH. Die B_1 - und B_2 -Werte sind infolge des Beitrages, den s

liefert, verschieden anzunehmen; sie weichen nur wenig von den wahren Werten $h/8\pi^2 I$ ab.

Ältere Messungen, die noch vor der Aufstellung der Theorie der Bandenspektren gemacht wurden, ergaben:

Tabelle 4. HgH (4219) ${}^2P_{1/2} - {}^2S (= {}^2F' \rightarrow {}^2F''_{1,2})$

| p | Q_1 | $Q_{R_{12}}$ | R_1 | ${}^N P_{12}$ | P_1 | ${}^P Q_{12}$ |
|-----------|----------|--------------|-------|---------------|-------|---------------|
| $1/2$ | 23 742,9 | 756,2 | 757,7 | — | — | 731,4 |
| $1^{1/2}$ | 23 753,5 | 771,7 | 777,9 | 715,9 | 728,8 | 730,5 |
| $2^{1/2}$ | 23 767,3 | 790,5 | 801,4 | 708,5 | 726,1 | 732,8 |
| $3^{1/2}$ | 23 784,3 | 812,5 | 828,1 | 704,4 | 726,7 | 738,5 |
| $4^{1/2}$ | 23 804,6 | 837,7 | 858,3 | 703,4 | 730,5 | 747,4 |

Statt der Beziehungen,

$$\begin{aligned} R(p-1) - Q(p-1) &= Q(p) - P(p) = F'(p) - F'(p-1), \\ R(p-1) - Q(p) &= Q(p-1) - P(p) = F''(p) - F''(p-1), \end{aligned}$$

die keine AB -Aufspaltungen berücksichtigen, gilt nun (Abb. 21):

$$\begin{aligned} {}^P Q_{12}(p) - {}^N P_1(p) &= R_1(p-1) - Q_1(p-1) \\ &= F'_B(p) - F'_A(p-1), \\ {}^P Q_{12}(p) - P_1(p+1) &= {}^Q R_{12}(p) - Q_1(p+1) \\ &= F''_{1A}(p+1) - F''_{2A}(p), \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} R_1(p) - P_1(p) &= F'_B(p+1) - F'_B(p-1) = \Delta_2 F'_B(p), \\ {}^Q R_{12}(p) - {}^N P_{12}(p) &= F''_A(p+1) - F''_A(p-1) = \Delta_2 F''_A(p), \\ R_1(p-1) - P_1(p+1) &= F''_1(p+1) - F''_1(p-1) = \Delta_2 F''_1(p), \\ {}^Q R_{12}(p-1) - {}^N P_{12}(p+1) &= F''_2(p+1) - F''_2(p-1) = \Delta_2 F''_2(p). \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich die einzelnen Terme aussondern. Es stellt sich heraus, daß

$$\Delta_2 F'_B(p) - \Delta_2 F'_A(p-1) = \text{const} = 8t$$

und

$$F'_B(p) - F'_A(p-1) = p \cdot 4t$$

(siehe Tabelle aus Kratzers Arbeit). Daß diese letzten beiden Gleichungen zu erwarten sind, ergibt sich aus dem theoretischen Ansatz für ${}^2P_{1/2}$ -Terme des Falles a.

$$F'(p) = B(p(p+1) - i^2) \pm \delta p B,$$

wobei das $+$ -Zeichen für die $F'_B(p)$ -Zustände, das negative Zeichen für die $F'_A(p)$ -Zustände gilt. Es ist

$$\begin{aligned} F'_B(p) - F'_A(p-1) &= p(2+2\delta)B = p \cdot 4t, \\ F'_B(p+1) - F'_B(p-1) - [F'_A(p) - F'_A(p-1)] &= (4+4\delta)B = 8t. \end{aligned}$$

Für den unteren Zustand 2S_1 und 2S_2 gelten diese Beziehungen nicht mehr; es ist aber in Übereinstimmung mit der Theorie

$$\frac{1}{2} \Delta_2 F''_2(p) + \frac{1}{2} \Delta_2 F''_2(p-1) - \Delta_2 F''_1(p) = \text{const} = 6,6 = 2 B'',$$

indem $F''(p) = B''(p_l(p_l+1) - i_l^2)$ und $p = p_l \pm \frac{1}{2}$ für F_1 bzw. F_2 . $\Delta_2 F''(p) = 4 B''(p + \frac{1}{2})$.

Tabelle 5

| | $\Delta_2 F'_B(p)$ | $\Delta_2 F'_A(p)$ | $\Delta F'_A(p) - \Delta F'_B(p-1)$ | $F'_A(p) - F'_B(p-1)$ | |
|-----------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------|
| | | | | beob. | berechn. |
| $1\frac{1}{2}$ | 49,05 | 55,8 | — | 14,70 | 14,65 |
| $2\frac{1}{2}$ | 75,3 | 82,0 | 19,5 | 24,43 | 24,41 |
| $3\frac{1}{2}$ | 101,45 | 108,1 | 19,4 | 34,15 | 34,18 |
| $4\frac{1}{2}$ | 127,8 | 134,1 | 19,65 | 43,95 | 43,94 |
| $5\frac{1}{2}$ | 153,75 | 160,3 | 19,55 | 53,78 | 53,70 |
| $6\frac{1}{2}$ | 179,9 | 186,2 | 19,55 | 63,45 | 63,47 |
| $7\frac{1}{2}$ | 205,8 | 212,0 | 19,65 | 73,25 | 73,23 |
| $8\frac{1}{2}$ | 231,5 | 237,7 | 19,5 | 83,05 | 83,00 |
| $9\frac{1}{2}$ | 257,3 | 263,2 | 19,6 | 92,75 | 92,76 |
| $10\frac{1}{2}$ | 282,8 | 288,6 | 19,55 | 102,60 | 102,53 |
| $15\frac{1}{2}$ | 408,3 | 413,2 | 19,60 | 151,30 | 151,35 |
| $20\frac{1}{2}$ | 528,3 | 532,3 | 19,55 | 200,18 | 200,17 |
| $25\frac{1}{2}$ | 641,5 | — | 19,5 | 249,00 | 248,99 |

NO, β -Banden (Abb. 24). ${}^2P - {}^2P$

Im Nachleuchten des aktiven Stickstoffs treten im Sichtbaren und Ultravioletten zwei Gruppen von Banden auf, β und γ , die beide dem NO zugeschrieben werden müssen. Sie werden beide von kaltem NO absorbiert. Das β -System entspricht der höheren Elektronenanregung. Zwei weitere Gruppen liegen noch weiter im Ultravioletten. Die β -Banden haben Doppelkanten und sind nach Rot abgeschattet. Sie bestehen jede aus zwei ähnlichen Teilbanden. Der Q -Zweig ist sehr schwach, P - und R -Zweig ungefähr gleich stark; für den Elektronenübergang muß also $\Delta i = 0$ gelten. Zwischen P - und R -Zweig fehlen Linien, in der roten Kante zwei (${}^2P_{1\frac{1}{2}}$ -Kante), in der kurzwelligen Kante vier (${}^2P_{3\frac{1}{2}}$). Auch bei langen Beleuchtungszeiten treten diese Linien nicht auf. Dies paßt zu der Annahme, daß der Elektronen-

übergang zwischen 2P -Termen stattfindet. Ist der unterste Zustand jeder Stufe p , so gilt für die erste P -Linie $p \rightarrow p + 1$ bei ungefähr gleichem B , für den Abstand von der Nulllinie der Ausdruck $-2B(p+1)$, für die erste R -Linie $2B(p+1)$. Zwischen den beiden Linien klafft also eine Lücke. Wenn p mit 0 anfängt, fehlt nur die Nulllinie. Die erste p -Linie beginnt mit $p = i$, so daß für $i = \frac{1}{2}$ in beiden Elektrontermen (${}^2P_{1/2}$ -Stufen) $2i + 1 = 2$ Linien fehlen, für $i = \frac{3}{2}$ aber vier Linien ausfallen. Die Linien des P -Zweiges sind wahrscheinlich alle doppelt, infolge der AB -Aufspaltung (P_{1A1B}, P_{1B1A}); doch wird die Aufspaltung erst von etwa $P(15\frac{1}{2})$ an deutlich ($0,03 \text{ \AA}$) und nimmt dann proportional zu p zu. Die Linien der ${}^2P_{3/2}$ -Halbbande sind alle einfach. Die geringe AB -Aufspaltung der Linien zeigt, daß die Bande noch wesentlich zu Falle a gehört. Das bringt die Regel $\Delta s = 0$ mit sich. Die niedrigsten Stufen sind $P_{1/2}(\frac{1}{2})$ und $P_{3/2}(1\frac{1}{2})$. Die ersten Linien in der $P_{1/2}$ -Bande

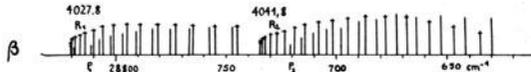


Abb. 24. NO, β -Banden, $4027,8$ und $4041,8 \text{ \AA}$, ${}^2P_1 \rightarrow {}^2P_1$ und ${}^2P_2 \rightarrow {}^2P_2$ (Fall a)

sind demnach $R(1\frac{1}{2})$, $R(\frac{1}{2})$, $Q(1\frac{1}{2})$, $Q(\frac{1}{2})$, $P(1\frac{1}{2})$, $P(2\frac{1}{2})$. In der ${}^2P_{3/2}$ -Stufe fehlen auch noch die Linien $R(\frac{1}{2})$ und $P(1\frac{1}{2})$, dafür treten dann die Q -Linien stärker auf (Abb. 22, nach einer Photographie von F. A. Jenkins, H. A. Barton, R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 154, 1927), die die fehlenden Linien zum Teil überlagern. Die Kombinationsbeziehungen zwischen den Linien

$$\begin{aligned} R(p) - P(p) &= F'(p+1) - F'(p-1) = \Delta_2 F'(p), \\ R(p-1) - P(p+1) &= F''(p+1) - F''(p-1) = \Delta_2 F''(p) \end{aligned}$$

führen zu vier verschiedenen Reihen von Unterschieden, zwei für den Anfangszustand und zwei für den Endzustand. Damit zeigt sich wieder, daß der Übergang zwischen je zwei doppelten Elektronenstufen stattfindet. Für a -Zustände wird die Energie der Stufen gegeben durch $B[p(p+1) - i_t^2]$, wobei $i_t = \frac{1}{2}$ für den ${}^2P_{1/2}$ - und $i_t = \frac{3}{2}$ für den ${}^2P_{3/2}$ -Zustand ist. Statt dessen kann auch der Ausdruck $B((p + \frac{1}{2})^2 - i_t^2)$ gebraucht werden; die Abstände zwischen den Stufen sind $F'(p+1) - F'(p-1) = 4B(p + \frac{1}{2})$, d. h. ganzzahlige Vielfache von $4B$. Der kleinen Aufspaltung der ${}^2P_{1/2}$ -Terme wird befriedigend Rechnung getragen, wenn gesetzt wird

$$\begin{aligned} \Delta_{AB} &= \pm 0,0123 (p + \frac{1}{2}) \quad \text{für den Anfangszustand und} \\ \Delta_{AB} &= \pm 0,005 (p + \frac{1}{2}) \quad \text{für den Endzustand.} \end{aligned}$$

Die Abweichungen der wirklichen Energiewerte von den berechneten bei höherem p zeigen an, daß ein allmählicher Übergang vom Falle a zum Falle b stattfindet; der obere Elektronenzustand geht darin dem unteren voraus. Da aus den γ -Banden für den unteren Zustand eine Dublettaufspaltung von 124,4 Wellenzahlen sich ergibt, berechnet sich die Aufspaltung für den oberen Zustand der β -Banden zu 32,9 Einheiten; der obere Zustand hat also ein kleineres $\Delta E/B$ als der untere und sollte schneller zum Falle b neigen als der untere.

Für aufeinanderfolgende Linien des R - und P -Zweiges ergeben die Intensitätsformeln symmetrische P - und R -Zweige

$$q_R^2 = q_P^2 = 2 \frac{\bar{p}^2 - i^2}{\bar{p}} \varepsilon^{-E'/kT},$$

$$q_Q^2 = 4 \frac{p i^2}{\bar{p}^2 - \frac{1}{4}} \varepsilon^{-E'/kT},$$

wobei \bar{p} das arithmetische Mittel der Anfangs- und Endwerte von p ist. E' ist die Rotationsenergie des Moleküls im höheren Zustande. Es ergibt sich sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie, wenn als Temperatur des aktiven Stickstoffs, der die Ausstrahlung der β -Banden verursacht, Werte zwischen 290 und 330° K eingesetzt werden (20 bis 60° C). Der P -Zweig ist ein wenig stärker als der R -Zweig und erreicht für einen etwas höheren Wert von p seine größte Stärke, was durch den Boltzmannfaktor bedingt wird. Die Stärke des Q -Zweiges ist proportional i^2 , also größer für den $P_{3/2}$ - als für den $P_{1/2}$ -Zweig, und nimmt mit wachsendem p rasch ab.

Übergänge ${}^2S \rightarrow {}^2P$ (NO, OH, CH)

Starke ${}^2S - {}^2P$ -Banden werden von den Molekülen NO, OH, CH ausgesandt. Wie zu erwarten, nähern sich die Banden der schwereren Moleküle der Klasse b/a , die Banden des OH nehmen eine Mittelstellung ein, während die Banden des CH den reinen Fall $b - b$ vertreten.

NO, γ -Banden. ${}^2S \rightarrow {}^2P$ (Abb. 25 und 26)

Das NO-Molekül sendet neben den β -Banden eine Gruppe von Banden aus, die in der elektrischen Entladung durch NO oder durch Luft mit großer Stärke auftreten. Sie bilden Doppelbanden, der starken Trennung des ${}^2P_{1/2}$ - und ${}^2P_{3/2}$ -Termes entsprechend. Es wären für den gemischten Fall a—b zweimal 6 starke Zweige zu erwarten; da jedoch der $F'_1(p+1)$ - und der $F'_2(p)$ -Term des

Anfangszustandes 2S zusammenfallen, verschmelzen in jeder Halb-
 bande die Linien mit gleichem Δp_1 , und es bleiben nur zweimal
 4 Zweige übrig. Es entsteht in dieser Weise eine starke Annäherung
 an den Fall a (zweimal 3 Zweige), die nur infolge des Auftretens

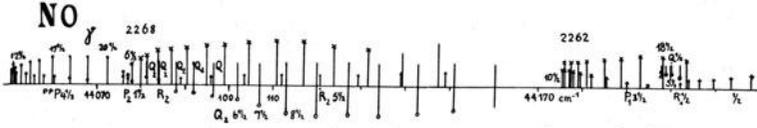


Abb. 25. NO, γ -Bande, $n' = 0 \rightarrow n'' = 0$, ${}^2S \rightarrow {}^2P(a)$

starker ${}^S R_{2,1}$ - und ${}^N P_{1,2}$ -Linien nicht vollständig wird. $F_1 \rightarrow F_2$ -
 und $F_2 \rightarrow F_1$ -Übergänge sind ja im Falle a nicht erlaubt. Die
 ersten Linien jedes Zweiges sind, wie erwartet (Abb. 26),

$$\begin{aligned} & {}^2S - {}^2P_{1/2} \quad P_1(1\frac{1}{2}) \quad \left| \begin{array}{l} Q_1(1\frac{1}{2}) + {}^Q P_{21}(1\frac{1}{2}) \\ P_2(1\frac{1}{2}) + {}^P Q_{12}(1\frac{1}{2}) \end{array} \right. \left| \begin{array}{l} R_1(\frac{1}{2}) + {}^R Q_{21}(\frac{1}{2}) \\ Q_2(1\frac{1}{2}) + {}^Q R(1\frac{1}{2}) \end{array} \right. \left| \begin{array}{l} S R_{21}(\frac{1}{2}) \\ R_2(1\frac{1}{2}) \end{array} \right. \\ & {}^2S - {}^2P_{3/2} \quad {}^N P_{12}(1\frac{1}{2}) \end{aligned}$$

Dazu kommt noch die $Q_1(\frac{1}{2})$ -Linie. Die Benennung der Zweige
 darf sich auf die Angabe der ersten Komponente der doppelten

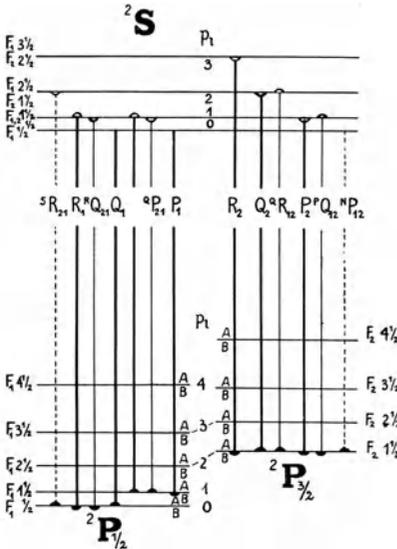


Abb. 26. NO-Banden, 2721 Å ($0 \rightarrow 4$),
 $S - P$, Anordnung der Drehstufen
 (Guillery, Mulliken), verschwindend
 kleine 2S -Aufspaltung, deshalb zweimal
 4 Zweige

Linien beschränken, z. B. auf
 $P_2(1\frac{1}{2})$. Das Zusammenfallen
 verschiedener Zweige vereinfacht
 die Struktur der Bande ganz
 bedeutend; dazu kommt noch,
 daß im unteren Zustand die
 AB -Trennung nur schwach und
 keinesfalls mit der ${}^2P_{1/2}$ -, ${}^2P_{3/2}$ -
 Aufspaltung zu vergleichen ist.
 Es ist $F''_{1A}(p) - F''_{1B}(p) \approx 0,01 p''$.
 Der AB -Unterschied für die
 ${}^2P_{3/2}$ -Stufe ist noch viel kleiner,
 als es bei ${}^2P_{3/2}$ -Termen die
 Regel ist. Für die kleinsten p
 kann deshalb der untere Zu-
 stand P als einfach angesehen
 werden; erst von etwa 40 an
 werden die so berechneten Er-
 gebnisse fehlerhaft; Q -Zweige
 einerseits und R - und P -Zweige
 andererseits gehen dann zu
 verschiedenen unteren Stufen

(*A* und *B*). Von diesen höheren Linien abgesehen, gilt (vgl. Tabelle 6):

$$\begin{aligned}
 P_2(p) - {}^N P(p+1) &= Q_2(p) - P_2(p+1) = R_2(p) - Q_2(p+1) \\
 &= F_2''(p+1) - F_2''(p) = \Delta F_2''(p), \\
 Q_1(p) - P_1(p+1) &= R_1(p) - Q_1(p+1) = {}^S R(p) - R_1(p+1) \\
 &= F_1''(p+1) - F_1''(p) = \Delta F_1''(p).
 \end{aligned}$$

Es ist demnach möglich, die Energiestufen in einfacher Weise zu berechnen.

Tabelle 6
Anfang des Bandes 2269 Å, NO, $\gamma (n' = 0 \rightarrow n'' = 0)$, ${}^2S - {}^2P$

| <i>p</i> | <i>R</i> ₂ | <i>Q</i> ₂ | <i>P</i> ₂ | <i>N</i> <i>P</i> | <i>S</i> <i>R</i> | <i>R</i> ₁ | <i>Q</i> ₁ | <i>P</i> ₁ |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1/2 | — | — | — | — | 205,9 | (202) | — | — |
| 1 1/2 | 44 089,1 | 081,4 | (077,7) | — | 211,4 | 203,7 | 200,0 | — |
| 2 1/2 | 44 096,1 | 084,7 | 076,6 | 072,8 | 218,0 | 206,3 | 198,7 | (195) |
| 3 1/2 | 44 103,9 | 087,7 | 075,9 | 068,3 | 225,7 | 209,5 | 197,7 | 190,1 |
| 4 1/2 | 44 112,4 | 092,1 | 075,9 | 064,1 | 233,3 | 213,3 | 197,2 | 185,4 |
| 5 1/2 | 44 120,7 | 096,5 | 076,6 | 060,4 | 241,9 | 218,0 | 198,0 | 181,8 |
| 6 1/2 | 44 129,4 | 101,8 | 077,8 | 057,8 | 250,9 | 223,5 | 199,6 | 179,5 |
| 7 1/2 | 44 139,2 | 107,2 | 079,8 | 055,8 | 262,0 | 229,5 | 201,8 | 178,0 |
| 8 1/2 | 44 148,9 | 113,1 | 081,4 | 053,6 | 272,1 | 236,3 | 204,5 | 176,8 |
| 9 1/2 | 44 159,6 | 119,7 | 083,9 | 052,0 | 283,4 | 243,5 | 207,7 | 176,0 |
| 10 1/2 | — | 126,7 | 087,2 | 051,4 | — | 250,9 | 210,8 | 175,4 |

Ebenso ergeben sich die Anfangsstufen aus (Tabelle 6):

$$\begin{aligned}
 Q_1(p+1) - P_1(p+1) &= R_1(p) - Q_1(p) \\
 &= {}^S R(p-1) - R_1(p-1) = P_2(p+1) - {}^N P(p+1) \\
 &= Q_2(p) - P_2(p) = R_2(p-1) - Q_2(p-1) \\
 &= F'(p+1) - F'(p) = \Delta F'(p).
 \end{aligned}$$

Der Anfangszustand kann dargestellt werden durch

$$F'(p) = B' p_i(p_i + 1) \text{ oder } \Delta F'(p) = (2p + 1) B',$$

der Endzustand durch

$$\begin{aligned}
 F_1''(p) &= B_1''(p''(p'' + 1) - i_1^2) = (1,7 p(p+1) - \frac{9}{4}) B_1'', \\
 F_2''(p) &= B_2''(p''(p'' + 1) - i_2^2) = (1,674 p(p+1) - \frac{1}{4}) B_2''.
 \end{aligned}$$

Für den Anfangszustand *S* ist $B' = 1,97$.

| <i>p</i> = | 1/2 | 3/2 | 5/2 | 7/2 | 9/2 | 11/2 | 13/2 | 15/2 | 17/2 |
|-----------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| Gemessen . . . | 3,7 | 7,6 | 11,8 | 16,2 | 19,9 | 24,0 | 27,4 | 31,7 | 35,8 |
| Berechnet . . . | 3,9 | 7,9 | 11,8 | 15,8 | 19,7 | 23,6 | 27,6 | 31,5 | 35,5 |

OH (Wasserbanden), ${}^2S \rightarrow {}^2P$

Dem OH-Molekül, das sehr beständig zu sein scheint, sind eine Reihe von Banden eigen, die alle zu demselben Elektronenübergang ${}^2S - {}^2P$ gehören (Abb. 27).

| | $n'' = 0$ | $n'' = 1$ | $I' \cdot 10^{40}$ |
|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $n' = 0$ | 32 474,7 (3064) | 29 162,8 (3428) | 1,633 |
| 1 | 35 461,55 (2811) | 31 893,5 (3122) | 1,720 |
| 2 | 38 252,77 (2608) | 34 684,26 (2875) | 1,818 |
| 3 | 40 820,6 (2449) | | |
| $I'' \cdot 10^{40}$ | 1,498 | 1,558 | |

Jedes Band besteht aus zweimal 3 Hauptzweigen, die deutlich voneinander getrennt sind, so lange p klein ist (Abb. 27). Die ersten Linien, die in jedem Zweig erscheinen, stimmen überein mit dem, was für einen ${}^2S \rightarrow {}^2P$ -Übergang zu erwarten ist (Abb. 27, 28, 29):

Tabelle 7

| | Berechnet | Beobachtet in Band $2 \rightarrow 0$ | | | $0 \rightarrow 0$ | | |
|--------------|----------------|--------------------------------------|--------|--------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| P_1 | $1\frac{1}{2}$ | 38 112,38 | 169,55 | 222,50 | $3\frac{1}{2}$ 32 340,77 | $2\frac{1}{2}$ 391,09 | $1\frac{1}{2}$ 440,89 |
| Q_1 | $1\frac{1}{2}$ | 38 203,37 | 229,95 | 252,70 | 32 442,07 | 458,54 | 474,70 |
| R_1 | $1\frac{1}{2}$ | 38 324,88 | 322,10 | 314,03 | 32 577,76 | 560,57 | 542,28 |
| P_2 | $\frac{1}{2}$ | 38 025,13 | 065,66 | 097,56 | $2\frac{1}{2}$ 32 214,05 | $1\frac{1}{2}$ 253,25 | $\frac{1}{2}$ 286,90 |
| Q_2 | $\frac{1}{2}$ | 38 116,58 | 126,62 | 126,62 | 32 354,73 | 354,73 | 348,26 |
| R_2 | $\frac{1}{2}$ | 38 237,84 | 217,54 | 187,46 | 32 489,60 | 455,84 | 415,67 |
| $S_{R_{21}}$ | $1\frac{1}{2}$ | — | — | — | — | 694,52 | 643,39 |

Der obere Term 2S kann durch die Formel wiedergegeben werden:
 $F'(p_l) = 16,95 (p_l(p_l + 1)) \pm 0,12 p_l$. Dabei ist $F'_1(p+1) > F'_2(p)$.
 Für $p_l = 1, 2, 3, \dots$ ergibt sich $F_1(p_l) - F_2(p_l) = 0,22, 0,44, 0,66$ usw.

Der untere Doppelterm 2P ist ungefähr (Kemble):

$$F''(p) = B'' ((p \pm s)^2 - i^2) + D (p \pm s)^4$$

| $p + 1/2$ | $F''_{1A} - F''_{1B}$ | $F''_{2A} - F''_{2B}$ | $p + 1/2$ | $F''_{1A} - F''_{1B}$ | $F''_{2A} - F''_{2B}$ |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | — | — 0,11 | 10 | 4,28 | 2,52 |
| 2 | + 0,12 | — 0,18 | 11 | 5,10 | 3,40 |
| 3 | 0,31 | — 0,19 | 12 | 6,15 | 4,11 |
| 4 | 0,56 | — 0,06 | 13 | 7,03 | 4,66 |
| 5 | 0,98 | + 0,21 | 14 | 7,74 | 5,50 |
| 6 | 1,35 | + 0,49 | 15 | 8,94 | 6,53 |
| 7 | 2,12 | + 0,79 | 16 | 10,03 | 7,31 |
| 8 | 2,69 | + 1,28 | 17 | 11,24 | 8,34 |
| 9 | 3,45 | + 1,85 | 18 | 12,26 | 9,44 |

Die AB -Aufspaltung ist kleiner im F_2^- (oder $P_{3/2^-}$) Zustand als im $F_1(P_{1/2})$ -Zustand und wechselt außerdem in F_2 ihr Vorzeichen (Abb. 28). Die Energiestufen des unteren und oberen Zustandes ergeben sich nun aus

$$\begin{aligned} R_1(p-1) - Q_1(p) &= F''_{1A}(p) - F''_{1B}(p-1), \\ Q_1(p-1) - P_1(p) &= F''_{1B}(p) - F''_{1A}(p-1), \\ Q_1(p) - P_1(p) &= F'_1(p) - F'_1(p-1) + F''_{1B}(p) - F''_{1A}(p). \end{aligned}$$

Für die Intensität der Zweige gilt $Q > P > R$, wie es für $S \rightarrow P$ -Übergänge zu erwarten ist. Für kleine p -Werte ist noch $R_1 > R_2$, $Q_1 > Q_2$, $P_1 > P_2$, für größere verschwindet die Ungleichheit. Die Stärke der Nebenzweige beweist, daß im OH-Molekül noch ziemlich deutlich die Verhältnisse a herrschen. In Übereinstimmung mit den allgemeinen Regeln haben P_1 und R_2 keine Nebenzweige, R_1 und P_2 je einen, die Q -Zweige deren mehrere; außerdem tritt ein $^S R$ -Zweig auf, der anzeigt, daß es sich um gemischte $b - a$ -Übergänge handelt. Der $^P Q_{1,2}$ -Satellit, der P_2 begleitet, ist von Fortrat bis zu $p = 12\frac{1}{2}$ beobachtet worden; seine erste Linie ist fast so stark wie die Hauptlinie, und die folgenden Linien nehmen an Stärke langsam ab. Diese Nebenreihe gestattet in Verbindung mit R_2 die $F_1 F_2$ -Aufspaltung in der Anfangsstufe $^2 S$, die unter dem Einfluß des Molekülmagnetfeldes entsteht, zu berechnen; es ist nämlich (Abb. 28):

$$\begin{aligned} ^P Q_{1A2B}(p) &= F'_{1A}(p) - F''_{2B}(p), \\ ^P Q_{1A2B}(p) - P_2(p) &= F'_{1A}(p) - F'_{2A}(p-1) = \Delta F'(p' = p - 1/2); \end{aligned}$$

für die erste Linie $^P Q_{12}(\frac{1}{2})$ besteht keine entsprechende Hauptlinie, die folgende $^P Q_{12}(1\frac{1}{2})$ ist von der Hauptlinie nicht getrennt ($\Delta = 0,26$).

| p_l | ${}^P Q_{1A2B}(p) - P_2(p)$ | $R_1(p-1) - {}^R Q_{2A1B}(p-1)$ | Berechnet |
|-------|-----------------------------|---------------------------------|-----------|
| 1 | — | — | 0,24 |
| 2 | 0,76 | — | 0,48 |
| 3 | 0,76 | 0,73 | 0,72 |
| 4 | 0,96 | 0,99 | 0,96 |
| 5 | — | 1,23 | 1,20 |
| 6 | (1,38) | 1,45 | 1,44 |
| 7 | (1,30) | — | 1,68 |

Der Nebenzweig ${}^R Q_{2A1B}$, der R_1 begleitet, ist ebenfalls im Anfang so stark wie der Hauptzweig, sinkt aber rasch ab, so daß schon die 6. und 7. Linie nur ungenau gemessen werden können. Schließlich sind sowohl Q_1 als Q_2 von Satelliten begleitet; die erwarteten ${}^Q R_{12}$ - und ${}^Q P_{21}$ -Zweige treten auf. Offenbar muß

$$Q_2(p-1) - {}^Q R_{12}(p-1) = \Delta F'(p'_i)$$

und

$$Q_1(p) - {}^Q P_{21}(p) = \Delta F'(p'_i),$$

sein, wenn $p'_i = p' - \frac{1}{2}$; in der Tat

| $p =$ | $4^{1/2}$ | $6^{1/2}$ | $8^{1/2}$ | $12^{1/2}$ |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| ${}^Q R_{12}(p-1) - Q_2(p-1) . =$ | 0,94 | 1,59 | 1,93 | 2,73 |
| $Q_1(p) - {}^Q P_{21}(p) =$ | 1,01 | 1,65 | — | — |

Daneben tritt noch eine 2. Reihe von Q -Satelliten auf, die als Q_{1A1B} und Q_{2A2B} bezeichnet werden müssen. Es ist

$$\begin{aligned} Q_{1A1B}(p) - Q_1(p) &= F''_{1A}(p) - F''_{1B}(p), \\ Q_{2A2B}(p) - Q_2(p) &= F''_{2A}(p) - F''_{2B}(p), \end{aligned}$$

d. h. gleich der AB -Aufspaltung im Endterm. Außerdem verschwindet der Kombinationsdefekt nun für

$$\begin{aligned} Q_{1A1B}(p) &= F'_{1A}(p) - F''_{1B}(p), \\ P_1(p) &= F'_{1A}(p-1) - F''_{1B}(p), \\ R_1(p-1) &= F'_{1A}(p) - F''_{1B}(p-1), \end{aligned}$$

so daß

$$\begin{aligned} Q_{1A1B}(p) - P_1(p) &= R_1(p-1) - Q_{1A1B}(p) = F'_{1A}(p) - F'_{1A}(p-1), \\ R_1(p-1) - Q_{1A1B}(p-1) &= F'_{1A}(p) - F'_{1A}(p-1). \end{aligned}$$

Es ist daher möglich, aus den Linien genau die Energiestufen F''_1 und F''_2 des Anfangszustandes abzuleiten (Tabelle). Die

Q_{1A1B} und Q_{2B2A} des OH sind ein Beispiel, daß die AB -Auswahlregel durchbrochen werden kann. — Fortrat gibt noch einige weitere Q -Linien unbekanntem Ursprungs.

In der Nähe der Bandenkanten beginnt jeweils noch ein weniger starker Zweig, dessen figurliche Darstellung (Abb. 30) ihn sofort als $\Delta p_l = -2$ -Zweig erkennen läßt (${}^{RR}R_{21}$ oder ${}^SR_{21}$). Er entspricht dem Übergang $F'_{2A}(p+1) \rightarrow F'_{1A}(p)$, so daß

$$Q_1(p) - P_1(p+1) - ({}^SR(p) - R_1(p+1)) = F'_{1A}(p+2) - F'_{2A}(p+1) = \Delta F'(p_l).$$

| $p+2 =$ | $3\frac{1}{2}$ | $4\frac{1}{2}$ | $5\frac{1}{2}$ | $6\frac{1}{2}$ | $7\frac{1}{2}$ | $8\frac{1}{2}$ | $9\frac{1}{2}$ | $10\frac{1}{2}$ |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| Berechnet Δ' | 0,76 | 0,96 | 1,15 | 1,50 | 1,73 | 1,60 | 2,27 | 2,03 |
| Bande (3064 Å) Δ' . . . | 0,79 | 1,01 | 2,54 | 1,69 | 1,96 | 1,82 | 2,23 | 2,30 |

Tabelle 8

Angenäherte Aufspaltung des 2P -Terms (Jack). $P_2(p) - P_1(p)$

| $p_l =$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (3064 Å) | 126,66 | 104,19 | 87,52 | 75,11 | 65,56 | 58,15 | 52,80 | 47,88 | 44,38 |
| (2811 Å) | 126,73 | 104,34 | 87,45 | 75,01 | 65,40 | 58,14 | 52,39 | 47,93 | 44,25 |
| (2608 Å) | 124,94 | 103,89 | 86,45 | 76,60 | 65,10 | 57,68 | 52,46 | 47,39 | 43,92 |

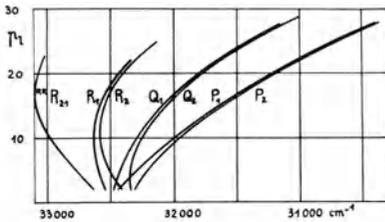


Abb. 30. Anordnung der Zweige in der OH-Bande 3064 Å. Wahrscheinlich ist auch noch ein NP -Zweig vorhanden, aber durch den P -Zweig überdeckt. Offenbar bilden SR und NP immer die äußersten Teile einer Bande

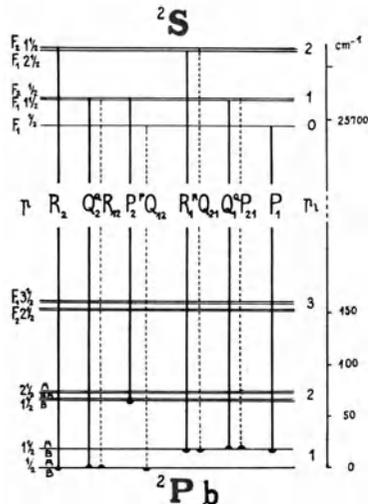


Abb. 31. CH-Bande, 3900 Å, ${}^2S \rightarrow {}^2P$ (Fall b), nach Kratzer und Mulliken

Die CH-Bande, 3900 Å (${}^2S - {}^2P$, Fall b)

Die ultraviolette Kohlenwasserstoffbande 3900 Å besteht aus zweimal 3 Hauptzweigen und aus wahrscheinlich zweimal 2 Nebenzweigen, die als Satelliten auftreten; sie ist also der Vertreter des reinen Falles b. Die F_1F_2 -Trennung im 3S -Zustand scheint allerdings so klein zu sein, daß die meisten Satellitlinien mit den Hauptzweigen zusammenfallen. Nur die erste Linie ${}^PQ_{12}(\frac{1}{2})$, die keinen entsprechenden Begleiter hat, ist gesichert. Wahrscheinlich würde auch ein genauer Vergleich der Intensitäten (Abb. 31) das Bestehen der Satelliten anzeigen. Für hohe p -Zahlen werden die Satelliten zu schwach, um beobachtet werden zu können. Die erste Linie jedes Zweiges ist in Übereinstimmung mit der Theorie $P_1(1\frac{1}{2})$, $Q_1(1\frac{1}{2})$, $R_1(1\frac{1}{2})$, $P_2(1\frac{1}{2})$, ${}^PQ_{12}(\frac{1}{2})$, $Q_2(\frac{1}{2})$, $R_2(\frac{1}{2})$; die Lage der verschiedenen Stufen über den untersten Endstufen ist nach den Kombinationsbeziehungen:

Tabelle 9

| | $F'_1(1/2)$ | $F'_1(1 1/2)$ | $F'_1(2 1/2)$ | $F'_2(1 1/2)$ | $F'_1(3 1/2)$ | $F'_2(2 1/2)$ | $F'_1(4 1/2)$ |
|------------------------|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| ${}^PQ_{12}(p) \dots$ | 25 698,72 | — | — | — | — | — | — |
| $P(p+1) \dots$ | 25 698,93 | 724,09 | 724,11 | 774,56 | 774,52 | 850,14 | 850,19 |
| $Q(p+1) \dots$ | — | 724,13 | 724,03 | 774,64 | 774,53 | 850,22 | 850,19 |
| $R(p-1) \dots$ | 25 724,11 | 724,07 | 724,56 | 774,54 | 850,20 | 850,22 | 950,75 |
| $F'_2 - F'_1$ (Mittel) | —0,04 | —0,02 | | 0,02 | | 0,05 | |

Die Aufspaltung wächst mit zunehmendem p , dabei scheint $F'_2(p) > F'_1(p+1)$; ein ungewöhnlicher Fall, der aber auch bei CaH und MgH vorkommt. Es ist an Stärke $Q > P > R$; die ersten R -Linien werden leicht übersehen. Für niedere p ist außerdem deutlich $P_1(p+1) > P_2(p)$, $Q_2(p+1) > Q(p)$, $R_1(p+1) > R_2(p)$. Es ist möglich, die Energie des Anfangszustandes für kleine p darzustellen durch $F'(p_i) = 25 698,8 + 12,62 p_i(p_i + 1)$ mit $p_i = 0, 1, 2$, wenn angenommen wird, daß $p_i = p - \frac{1}{2}$ für den F'_1 -Term und $p_i = p + \frac{1}{2}$ für den F'_2 -Term ist. Der Endterm lautet:

$$F''_A(p) = 14,20 [\sqrt{p^2 - i^2 - s}]^2 - 1,447 \cdot 10^{-3} [\dots]^4.$$

Dabei ist $s = \frac{1}{2}$ für den F_1 -Zustand und $s = -\frac{1}{2}$ für den F_2 -Zustand. Für die F''_B -Terme müssen die Koeffizienten ersetzt werden durch 14,14 und $1,436 \cdot 10^{-3}$. F_1 - und F_2 -Zustände rücken bei großem p nahe zusammen. Diese Verhältnisse entsprechen einem normalen

2P -Zustand, in dem s sich genau in die Richtung von p^0 eingestellt hat, so daß die magnetische Wechselwirkungsenergie am Verschwinden ist.

Die Bande 4300 Å (${}^2D - {}^2P$, Fall b) des CH-Moleküls
(Abb. 32.)

Außer der Bande bei 3900 Å gibt es noch eine zweite starke Kohlenwasserstoffbande bei 4300 Å. Sie besteht aus zweimal 6 starken Zweigen und einigen Satellitlinien, muß also einem Übergang zwischen zwei doppelten Stufen entsprechen. Da $R > Q > P$,

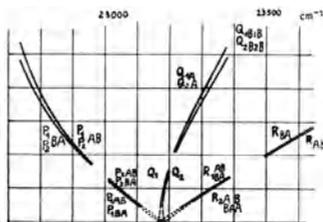


Abb. 32. CH-Bande, 4310 Å, 2D (Fall b) 2P (Fall b); es ist deutlich der Übergang vom Falle a, in dem die Trennung der Doppellinien von der Aufspaltung des P -Terms herrührt, zum Falle b, in welchem sie von der AB -Aufspaltung herrührt, vorhanden. Alle einfach gezeichneten Zweige sind doppelt

kommt in erster Linie ein ${}^2D \rightarrow {}^2P$ -Übergang in Frage (Abb. 33). Dabei scheint die AB -Trennung im 2D -Term unmeßbar klein zu sein, namentlich im ${}^2D_{5/2}$ -Zustand. Die ersten Linien der verschiedenen Zweige sind, der Theorie entsprechend,

$$\begin{aligned} R_{2B2A}(\tfrac{1}{2}) &= R_{2A2B}(\tfrac{1}{2}) = 23\,248,0, \\ Q_{2B}(1\tfrac{1}{2}) &= Q_{2A}(1\tfrac{1}{2}) = 23\,181,0, \\ P_{2B2A}(2\tfrac{1}{2}) &= P_{2A2B}(2\tfrac{1}{2}) = 23\,094,6. \end{aligned}$$

Wenn der Endzustand bekannt ist, können die Energiestufen des Anfangszustandes vollständig abgeleitet werden aus den Beziehungen

$$\begin{aligned} F'_A(p) &= F''_B(p) \\ &= R_{BA}(p-1) + F''_A(p-1) = R_{AB}(p-1) + F''_B(p-1) \\ &= Q_A(p) + F''_A(p) = Q_B(p) + F''_B(p) \\ &= P_{BA}(p+1) + F''_A(p+1) = P_{AB}(p+1) + F''_B(p+1) \end{aligned}$$

(für die F_1 -Stufen in Anfangs- und Endzustand einerseits und die F_2 -Stufen andererseits). Die Trennung $D = F'_2(p) - F'_1(p+1)$ ist zu-

nächst klein und positiv und geht dann zu negativen Werten über. Diese ursprüngliche Zusammenziehung der F_2 - und F_1 -Stufen entspricht vollständig dem, was für einen annähernd reinen Fall b zu erwarten ist.

$$p = 1\frac{1}{2} \quad 2\frac{1}{2} \quad 3\frac{1}{2} \quad 4\frac{1}{2} \quad 5\frac{1}{2} \quad 6\frac{1}{2} \quad 7\frac{1}{2} \quad 8\frac{1}{2} \quad 9\frac{1}{2} \quad 10\frac{1}{2} \quad 11\frac{1}{2} \quad 12\frac{1}{2}$$

$$D = 1,68 \quad 1,14 \quad 0,73 \quad 0,49 \quad 0,28 \quad 0,16 \quad 0,05 \quad -0,09 \quad -0,23 \quad -0,29 \quad -0,33 \quad -0,54$$

An die Stelle der $D_{3/2} D_{5/2}$ -Aufspaltung tritt mit wachsendem p die $F_1 F_2$ -Aufspaltung, die mit dem Magnetfeld zusammenhängt, das

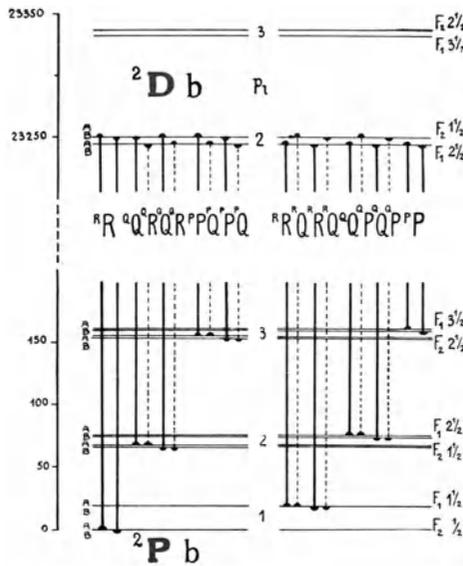


Abb. 33. Anordnung der tiefsten Drehstufen der CH-Bande 4310 Å, nach Kratzer und Mulliken

durch die Drehung der Atome entsteht. Im reinen Falle b ist der Unterschied zwischen den Energiestufen F_1 und F_2 vor allem der magnetischen Energie zuzuschreiben; die Drehungsenergie ist im wesentlichen dieselbe für $F_1 (p + 1)$ - und $F_2 (p)$ -Zustände, nämlich $B [p_i(p_i + 1) - i_i^2] + \dots$. Daraus folgt $\Delta_1 F(p_i) = F(p_i + 1) - F(p_i) = 2 B (p_i + 1)$. Die ersten Linien ergeben als Unterschiede

$$\Delta F(1\frac{1}{2}) = 87, \quad \Delta F(2\frac{1}{2}) = 116 \quad \text{und} \quad \Delta F(3\frac{1}{2}) = 145 \quad \text{oder}$$

$$29 \times 3 \qquad \qquad \qquad 29 \times 4 \qquad \qquad \qquad 29 \times 5 \qquad \text{usw.}$$

Diese Werte als $2B(p_l + 1)$ ausgelegt, ergeben $p_l = 2$ für den Unterschied $F'_1(2\frac{1}{2}) - F'_2(1\frac{1}{2})$, wie es die Theorie verlangt. Da $F'_2 > F'_1$, ist der 2D -Zustand offenbar verkehrt.

Den unteren Zustand hat die Bande $4300 \text{ \AA } {}^2D \rightarrow {}^2P$ mit der Bande ${}^2S - {}^2P$ gemeinsam. Es ist noch nicht entschieden, ob dies der unterste Zustand des CH-Moleküls ist, da es noch nicht gelungen ist, die Bande im Laboratorium in Absorption zu bekommen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, da beide CH-Banden in den kälteren Sternen als ausgezeichnete Absorptionsbanden erscheinen. Die abnehmende Trennung der ${}^2P_{1/2}$ - und ${}^2P_{3/2}$ -Stufen und die zunehmende AB -Aufspaltung kommen deutlich zum Vorschein, wenn der R -Zweig betrachtet wird (Abb. 32). Zuerst fallen R_{1A1B} und R_{1B1A} nahe

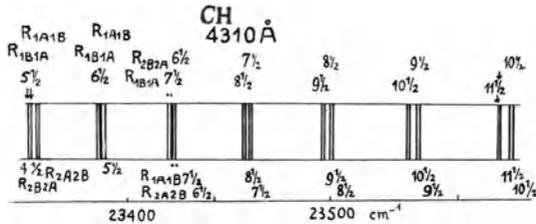


Abb. 34. CH 4310 Å, ${}^2D \rightarrow {}^2P$ -Bande, nach einer Photographie von R. Fortrat, zur Veranschaulichung des Übergangs von Fall a nach b (Abb. 32)

zusammen und sind von den entsprechenden R_2 -Linien deutlich getrennt. Mit höherem p rücken beide Linien zusammen; dafür tritt aber die AB -Aufspaltung auf und nimmt rasch zu, so daß infolge der Verschiedenheit von F''_A und F''_B doch wieder ein deutliches Dublett auftritt (Abb. 34). Zwischen den Hauptlinien gibt es eine größere Zahl von noch nicht eingeordneten Linien, von denen manche an der für die Satelliten berechneten Wellenlänge liegen. Da aber außerdem in das ganze Band ein zweites eingelagert erscheint, das dem Übergang zwischen höheren Schwingungszuständen $1 - 1$ entspricht, ist eine unzweideutige Auslegung der schwächeren Linien noch nicht möglich gewesen.

d) Banden mit dreifachen Elektronenstufen

Die Zahl der Banden mit deutlichen dreifachen Energiestufen ist auffallend klein, und nur wenige der entsprechenden Banden sind genügend bekannt.

Die Swanbanden (${}^3P - {}^3P$). (C_2 -Molekül)

Eine Kohlenverbindung, die noch nicht endgültig festgestellt werden konnte, gibt ein weitverbreitetes Spektrum, das Swanpektrum. Die Banden, die nach Violett abgeschattet sind, können leicht und auf vielerlei Arten erhalten werden, in den meisten Flammen, in denen Kohlenwasserstoffe verbrennen, besonders der Bunsenflamme, dem Kohlenbogen in Wasserstoff und in Geissleröhren mit Spuren von Kohlenwasserstoffen oder von Verunreinigungen, die Kohlenstoff enthalten. Geissleröhren geben dann ein lebhaftes grünes Licht mit starken Banden in der Nähe von 5636, 5165 und 4737 Å.

Die Swanbandenlinien bestehen aus P - und R -Zweigen, und zwar allem Anschein nach aus 2 R - und 2 P -Zweigen, die so ineinander geschachtelt sind, daß die starken Linien des einen R -Zweiges

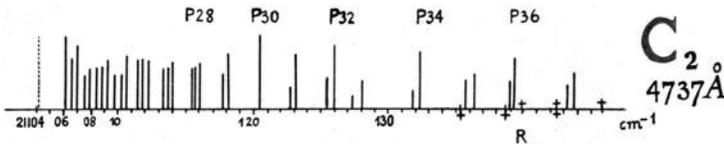


Abb. 35a. Swanbande 4737 Å, ${}^3P \rightarrow {}^3P$, nach Johnson ($n' = 1 \rightarrow n'' = 0$)

auf die verschwindend schwachen Linien des R -Zweiges fallen, und umgekehrt, und zwar sind die Linien abwechselnd stark und schwach (Abb. 35a); es entsteht infolgedessen eine anscheinend einheitliche Folge von R - und ebenso von P -Linien. Bei genauerer Prüfung stellt sich aber heraus, daß die eine Hälfte der Linien ein wenig gegen die andere Hälfte verschoben ist. Da keine starken Q -Zweige vorhanden sind, muß die Entstehung der Triplets einem $P - P$ - oder $S - S$ -Übergang zugeschrieben werden, und da am Ursprung der Banden einige Linien auszufallen scheinen, sind es wahrscheinlich ${}^3P - {}^3P$ -Banden. Die roten Komponenten der Triplets hören bei $R(3)$ auf, so daß am Ursprung eine Lücke von sechs Linien entsteht. In der Lücke befindet sich eine rasch schwächer werdende Reihe von drei bis vier Linien, die den Q -Zweig darstellen. Offenbar ist die Trennung der drei Elektronstufen nur schwach; es entsteht fast rein der Fall b. Die Zahl der entstehenden Linien ist aber geringer, als den regelrechten b -Auswahlregeln entsprechen würde. Es ist deshalb die Annahme nötig, daß nur abwechselnd A - und B -Stufen bzw. a - und s -Stufen vorhanden sind; das eine Paar der P - und R -

$p = 70$ ab treten nur noch einfache Linien auf, sowohl im R - als auch im P -Zweig; offenbar haben nun also auch die unteren Stufen 3P_2 und 3P_1 im angeregten und normalen Zustand ungefähr die gleiche Trennung. ${}^3P'_0 - {}^3P'_1 = {}^3P'_1 - {}^3P'_2$ und ${}^3P''_0 - {}^3P''_1 = {}^3P''_1 - {}^3P''_2$; es ist eine dreifache Stufe mit gleich weit voneinander getrennten Teilstufen F_1, F_2, F_3 entstanden, wie es Hunds Theorie für den Fall b voraussagt. Da die obere Stufe unter dem Einfluß von Stößen mit Argonatomen noch aufspalten kann, ist sie als 3P_0 -Stufe anzusehen; die Stufen mit dem kleinsten i spalten in der Regel am leichtesten auf; es entsteht aber dadurch ein Verstoß gegen die AB -Auswahlregel.

Die Kombinationsbeziehungen für eine bestimmte Komponente der Triplets

$$R(p) - P(p) = F'(p + 1) - F'(p - 1) = \Delta_2 F'(p),$$

$$R(p - 1) - P(p + 1) = F''(p + 1) - F''(p - 1) = \Delta_2 F''(p)$$

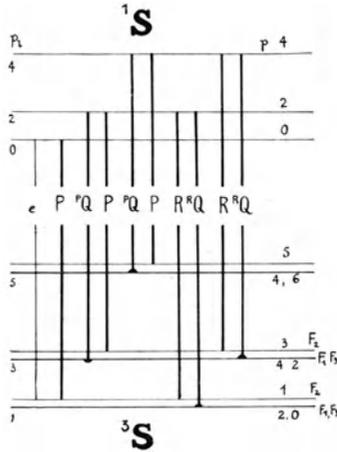


Abb. 37. Darstellung der atmosphärischen Sauerstoffbanden. Nach Vorschlag von R. Ruedy als unerlaubter Übergang zu betrachten

lassen sich durch die Funktion $4 B_0 (p - \frac{1}{2}) + 8 D_0 (p - \frac{1}{2})^3$ annähernd darstellen (kurzwellige Linien), und dieser Ausdruck paßt zur Darstellung der Drehungsenergie für den Fall b

$$B [p_i(p_i + 1) - i_l^2] + \dots$$

mit $p_i = p - 1, p$ oder $p + 1$ (ganzzahlig), so daß, da der 3P -Term verkehrt ist, der Unterschied $4 B (p - \frac{1}{2})$ wird. Es ergibt sich fast der gleiche Unterschied, ob die kurzwellige oder langwellige Linie des Triplets in Betracht gezogen wird, weil sie beide dasselbe p

haben. Im reinen Falle b wären noch sehr schwache Satellitlinien zu erwarten, ${}^Q R$ und ${}^Q P$, als Begleiter der langwelligsten P , und der kurzwelligsten R -Linien.

Die Trennung δ der kurzwelligen von der langwelligen R -Komponente befolgt von der 10. bis zur 70. Linie das einfache Gesetz

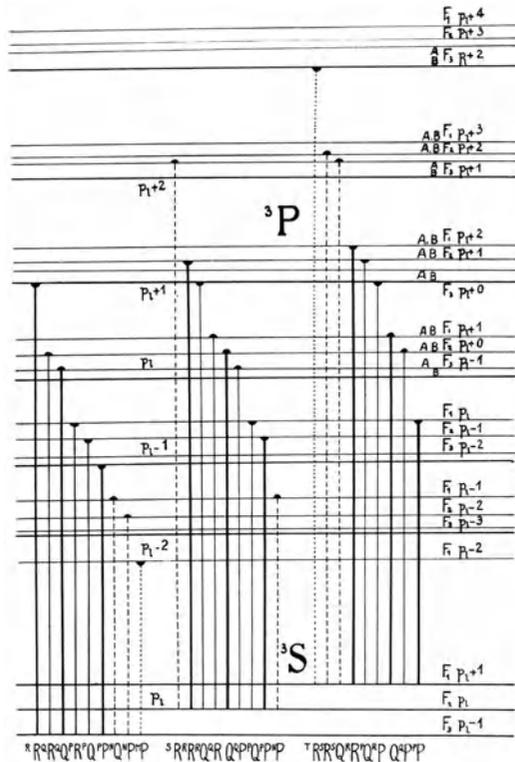


Abb. 38. Übergänge in ${}^3P \rightarrow {}^3S$ -Banden.
Nur die ununterbrochenen Linien sind starke Linien

$\delta = c/(p_i + 1)$, wie es die Theorie verlangt. Für den Fall b sind nämlich die drei zu einem p gehörenden Unterstufen annähernd gegeben durch

$$\begin{aligned} W_1 &= B[p_i(p_i + 1) - i_i^2] + A i_i^2/(p_i + 1), \\ W_2 &= B[p_i(p_i + 1)^2 - i_i^2] + A i_i^2/p_i(p_i + 1), \\ W_3 &= B[p_i(p_i + 1)^3 - i_i^2] - A i_i^2/(p_i + 1), \end{aligned}$$

dabei zerfällt die Reihe der Aufspaltungen für die rote und mittlere Linie der R -Tripletts deutlich in zwei Hälften, entsprechend den

A - und B -Stufen, die miteinander abwechseln. $R_r - R_m$ erreicht mit $p = 50$ einen ziemlich konstanten Wert $\delta = 0,4$, während $R_m - R_v$ verschwindend klein geworden ist. Die gegenseitige Verschiebung wächst stark mit zunehmendem p ; für die kurzwelligen R - und P -Linien verschwindet sie am Ursprung der Bande, während sie für die langwelligere R -Linie auch für $p = 0$ noch deutlich besteht.

Einen ähnlichen Bau wie die Swanbanden zeigen auch die Banden der sogenannten zweiten positiven Stickstoffgruppen. Die A - und B -Stufen sind jedoch in allen Stufen gleichzeitig vorhanden, nur sind die Stufen abwechselnd stärker und schwächer. Die AB -Aufspaltung ist namentlich bei den langwelligen P - und R -Komponenten deutlich; diese sind Doppellinien.

$${}^3P \rightarrow {}^3S\text{-Banden}, \quad {}^1S \rightarrow {}^3S\text{-Banden} \quad (\text{Abb. 37})$$

In Entladungen durch Ammoniak treten bei 3370 und 3360 Å Banden auf, die aus P -, Q - und R -Zweig bestehen, sich als Triplets ausweisen und einem ${}^3P \rightarrow {}^3S$ -Übergang (Abb. 38) zugeschrieben werden müssen. Die Bande bei 3360 geht zwischen den untersten, die Bande bei 3370 zwischen den ersten Schwingungsstufen über; die große Nähe der beiden Banden zeigt, daß das Molekül fast harmonisch schwingt.

8. Der Zeemaneffekt an Bandenlinien

In älteren Messungen über den Zeemaneffekt in Bandenlinien wurde festgestellt (R. Fortrat), daß die Aufspaltung mit wachsendem p rasch abnimmt. Wie in Atomen spaltet im Magnetfeld jede Drehstufe p in $(2p + 1)$ gleich weit voneinander entfernte Feinstufen, deren Trennung nach Hund gegeben ist durch

$$\Delta F = -r \mu_1 i (i + i_s) H / p (p + 1)$$

mit $r = p, p - 1, \dots, 0, \dots, -p$, wobei $p \geq i$,

$$\mu_1 = e h / 4 \pi m_0 \quad (\text{Bohrsches Magneton}).$$

Die Formel setzt voraus, daß das gesamte magnetische Moment nicht durch die Drehung der Atome beeinflusst wird, also $\Delta E/B$ groß ist oder der Fall a herrscht, oder daß $s = 0$ ist (Einfachstufen), da auch in diesem Falle $i = i_l$ im wesentlichen starr an die Richtung σ der Verbindungslinie der Atome gebunden ist. Der Abstand der äußersten Stufen beträgt, wenn $2 \Delta v_n$ den Abstand im normalen Zeemaneffekt bezeichnet,

$$\Delta v = 2 \Delta v_n \frac{i(i + i_s)}{p + 1},$$

ist also am größten für große Werte von i und kleine Werte von p . Für 1P -Zustände ergibt sich $\Delta^1P = 2 \Delta v_n / (p + 1)$. Die Zahl der Stufen nimmt mit wachsendem p zwar beständig zu, der Abstand der äußersten Stufen aber ab, so daß bei ungenügender Auflösung das Ergebnis mehr und mehr einer Verbreiterung des Drehzustandes gleichkommt. Bandenlinien entstehen, wenn das Molekül von einer Stufe zu einem weniger stark angeregten Zustand übergeht. Dabei treten, wie in Atomen, nur solche Übergänge stark auf, für die $r'' = r' + 0$ oder $r' \pm 1$ (Komponenten, die parallel oder senkrecht zum Magnetfeld schwingen). Für ${}^1S - {}^1P$ -Linien ist der Anfangszustand nicht aufgespalten, so daß die Aufspaltung der Linien unmittelbar die Zerlegung des 1P -Terms erkennen läßt; jede P -, Q -, R -Linie spaltet also in $(2p'' + 1)$ -Komponenten r'' , $r'' - 1$ usw. auf, deren Abstand in Wellenzahlen durch Hunds Formel dargestellt wird (E. C. Kemble, R. S. Mulliken, F. H. Crawford). Dabei ist aber noch Polarisation und Intensitätsverteilung zu beobachten. Je nachdem $r'' = r' + 0, \pm 1$, ist

$$\begin{aligned}
 & P(p) \\
 q_0^2 &= \frac{3(p^2 - r''^2)(p + 1)}{(2p - 1)(2p + 1)p}, \\
 q_{\pm}^2 &= \frac{3(p \pm r'')(p \pm r'' - 1)(p + 1)}{4p(2p - 1)(2p + 1)}, \\
 q_+^2 + q_-^2 &= \frac{3(p^2 - p + r''^2)(p + 1)}{2p(2p - 1)(2p + 1)}.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & Q(p) \\
 q_0^2 &= \frac{3r''^2}{p(p + 1)}, \\
 q_{\pm}^2 &= \frac{3(p \pm r'')(p \pm r'' + 1)}{4p(p + 1)}, \\
 q_+^2 + q_-^2 &= \frac{3(p^2 + p + r''^2)}{2p(p + 1)}.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & R(p) \\
 q_0^2 &= \frac{3((p + 1)^2 - r''^2)p}{(p + 1)(2p + 1)(2p + 3)}, \\
 q_{\pm}^2 &= \frac{3(p \mp r'' + 1)(p \mp r'' + 2)p}{4(p + 1)(2p + 1)(2p + 3)}, \\
 q_+^2 + q_-^2 &= \frac{3p(p^2 + 3p + r''^2 + 2)}{2(p + 1)(2p + 1)(2p + 3)}.
 \end{aligned}$$

Da im Anfangszustand alle r' derselben Energie entsprechen, fallen je für denselben Wert von r'' die \pm -Linien (senkrechte Komponenten) zusammen, die $\Delta r = 0$ -Linien haben dieselbe Wellenlänge, doch sind sie parallel zum Felde polarisiert (Abb. 39). Betrachtet man nur die stärksten Komponenten der Q -Linien, so ergibt der Zeemaneffekt in einer ${}^1S \rightarrow {}^1P$ -Bande Dubletts, die sich mit wachsendem p einander mehr und mehr nähern.

Ähnliche Aufspaltungen kommen für ${}^2S - {}^2P$ -Übergänge zustande, soweit die 2P -Terme zum Falle a gehören, da im Magnetfeld ein 2S -Term fast ganz unverändert bleibt. Die Trennungen sind aber im ${}^2P_{3/2}$ -Term bedeutend größer als in 1P , für die ersten Linien ($p = i = \frac{3}{2}$) gleich

$$2 \Delta \nu_n i (i + i_s) / (p + 1) = 6 \Delta \nu_n / (p + 1) = 12 \Delta \nu_n / 5.$$

Die ${}^2P_{1/2}$ -Stufen hingegen sollten vollständig unzerlegt bleiben ($i = \frac{1}{2}$). Dies ist auch bei der OH-Bande deutlich der Fall, die P_2 , R_2 , Q_2 -Linien spalten auf, die Linien der $P_{1/2}$ -Halbbande erfahren höchstens eine

Verbreiterung, in vielen Fällen auch eine Verschiebung. Eine doppelt normale Aufspaltung bei kleinstem p ist bei den ZnH- und ähnlichen Banden festgestellt worden.

Schon bei oberflächlicher Betrachtung zeigt sich, daß die langwelligen Komponenten des Zeemanmultipletts einer Linie $Q(p)$ oder $P(p)$ nicht die gleiche Stärke haben wie die kurzwelligen, was der einfachen Theorie widerspricht. So ist in $S \rightarrow P$ -Übergängen die äußere starke langwellige Linie im Q -Zweige deutlich stärker als die symmetrische kurzwellige Komponente, im P -Zweige dagegen schwächer. Dazu ist in der OH-Bande die violette Komponente durchweg unscharf. Diese Ungleichheiten sind der Beeinflussung der Übergangswahrscheinlichkeiten durch das Magnetfeld zuzuschreiben (R. de L. Kronig), und zwar beträgt die Änderung für eine ${}^1S \rightarrow {}^1P$ -Bande

$$\varepsilon(p, r; p, r) = \frac{8\pi^2 \mu_1 I'' H}{h^2} \frac{(p^2 - 1)(p^2 - r^2)}{p^2(2p - 1)(2p + 1)r} + \frac{p(p + 2)((p + 1)^2 - r^2)}{r(p + 1)^2(2p + 1)(2p + 3)},$$

$$\varepsilon(p, r; p + 1, r) = - \frac{8\pi^2 \mu_1 I'' H}{h^2} \frac{r}{(p + 1)^2},$$

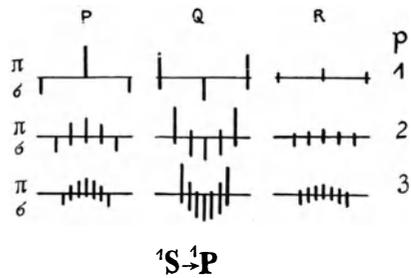


Abb. 39. Zeemaneffekt in einer ${}^1S \rightarrow {}^1P$ -Bande, nach F. Hund und nach Experimenten von Crawford

wobei p und r sich auf den Endzustand beziehen, hängt also vom Vorzeichen von r ab, wie die Erfahrung gezeigt hatte.

Für Stufen, die zum Falle b zu rechnen sind, gilt nach Hund

$$\Delta F = \mu_1 H \frac{r}{p^2} \left[\frac{i_l^2}{2 p_l^2} (p^2 + p_l^2 - s^2) + (p^2 + s^2 - p_l^2) \right],$$

die Aufspaltung ist also für etwas größere p in 2P -, 2D -, 2S -Termen die gleiche, so daß der Q -Zweig so gut wie unaufgespalten bleibt. Für die genaue Berechnung sollten p^2 , p_l^2 usw. durch $p(p+1)$ usw. ersetzt werden.

9. Störungen

In zahlreichen Banden kommt es vor, daß eine oder mehrere Rotationsstufen höher oder tiefer liegen, als der gesetzmäßigen Anordnung entspricht, oder daß für eine gewisse Rotationsstufe die Aufspaltung des Elektronenmultipletts besonders beträchtlich ist. Kommt die Störung im Endzustand vor, so sind infolgedessen die Linien mit gleichem p aus ihrer erwarteten Lage verschoben, kommt die Störung im Anfangszustand p vor, so erfahren die $P(p+1)$ -, $Q(p)$ -, $R(p-1)$ -Linien eine entsprechende Verschiebung. Solche Störungen helfen deshalb manchmal, die richtige Zählung der p'' festzulegen. Durch starke äußere Magnetfelder werden manche Linien in ihre richtige Lage geschoben. Besonders ausgedehnte Störungen kommen in den CN- und SiN-Banden vor (F. A. Jenkins), besonders in der Bande CN $25498,07 \text{ cm}^{-1}$, die zwischen den 11. Schwingungsstufen des Moleküls hin und her geht. Gegen die 11. Drehstufe zu rückt die eine Komponente des P -Dubletts weit von der erwarteten Lage ab und wird schwächer; dafür kommt aus der entgegengesetzten Richtung eine neue Komponente, durch die sie schließlich ersetzt wird. Das Gebaren dieser P_2 -Linien erinnert an anormale Dispersion in der Nähe einer Resonanzlinie. Die Störung wird in der Tat dadurch hervorgerufen, daß in der 11. Schwingungsstufe des unteren 2S -Terms die Energie des 13. Drehzustandes ($p=13$) mit der Energie übereinstimmt, die das Molekül im 4. Schwingungszustand und dem 13. Drehzustand einer anderen Elektronenstufe eines ${}^2P_{3/2}$ -Terms hat (rote Cyanbanden). Die Scheu vor der Resonanz verursacht Verschiebungen in der Nähe dieser Stufen, im 2S nach höheren, im 2P nach niedrigeren Werten. Auch die $P_{1/2}$ -Bande, die von dem tieferen ${}^2P_{1/2}$ -Term ausgeht, zeigt bei größeren p deutliche Störungen.

Es ist anzunehmen, daß je nach der Schärfe der Resonanz Störungen sich über einen mehr oder weniger großen Bereich von p ausdehnen oder sich auf eine Linie beschränken (Abb. 40). Eine solche kleinere, aber ähnliche Störung besteht in gewissen Helium-

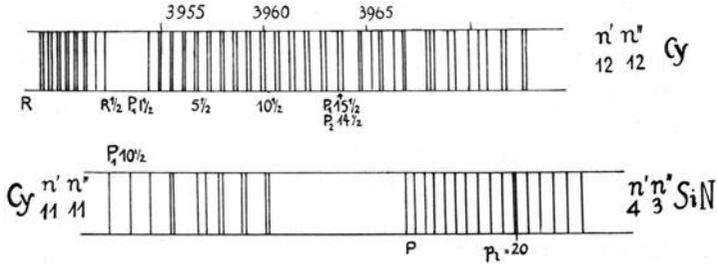


Abb. 40. Störungen (vgl. auch Abb. 35)

banden (nach G. Dieke). In den Elektronenstufen, die mit $4s$ und $4z$ bezeichnet werden, würden, wie nach der Anordnung der unteren Stufen zu schließen, Drehstufen mit $p = 17$ die gleiche Energie haben. Es zeigt sich aber, daß die Drehstufe 17 des einen Zustandes nach unten, die andere nach oben verschoben ist. Auch in der nächst höheren Drehstufe macht sich noch eine kleine Verschiebung bemerkbar.

III. Austausch von Schwingungsenergie Das Bandensystem

10. Bandenreihen und Bandengruppen

Die Schwingungsenergie eines Moleküls (anharmonischer Oszillator) kann in Einheiten von h angesetzt werden als

$$v = av - bv^2 = \omega_0 v (1 - xv) + \dots,$$

wobei x ein Maß für die Abweichung von der harmonischen Schwingung ist und v alle halbzahligen Werte $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ usw. annehmen kann, wie es

Quanten- und Wellenmechanik fordern (annähernd ist $b = 3 B_0$

oder $x = \frac{3 B_0}{\omega_0}$). Dadurch lassen sich eine Reihe von Schwingungsstufen berechnen, von denen die höheren immer enger aneinanderücken, da der Abstand zweier aufeinanderfolgender Stufen gleich $a - (2v + 1)b$ oder für große v gleich $a - 2bv$ ist. Die Bindung

der Atome des Moleküls, gemessen an der Zunahme der Schwingungsfrequenz, nimmt also in den höheren Schwingungszuständen dauernd ab und verschwindet schließlich, wenn $v = a/2 b$; das Molekül fällt entzwei. Die Frequenz ν , die sich für $v = a/2 b$ berechnet, nämlich $a^2/4 b$ oder $\omega/4 x$, gibt mit h vervielfacht die Dissoziationsenergie D des Moleküls an; doch folgen die höchsten Schwingungen oft nicht mehr dem angegebenen einfachen Gesetz. Die Kenntnis der aufeinanderfolgenden Schwingungsstufen führt zu einer Kenntnis der Kräfte zwischen den Atomen und der potentiellen Energie des Moleküls. Offenbar ist bei getrennten Atomen die potentielle Energie gleich der Dissoziationsenergie, nimmt dann langsam ab, wenn die Atome sich nähern und Bildungswärme abgegeben wird, oder die Atome in beschleunigte Bewegung versetzt werden, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Um noch kleinere Entfernungen zwischen den Atomen zu erhalten, ist es nötig, Arbeit aufzuwenden; die potentielle Energie nimmt dann wieder zu. Die Schwingungsstufen der Moleküle sind von der Ordnung 200 bis einige tausend Wellenzahlen, entsprechen also einer Energie, die größer ist als die mittlere kinetische Energie eines Moleküls bei gewöhnlicher Temperatur. Für die Berechnung der spezifischen Wärme der Gase sind deshalb nur bei wenigen zweiatomigen Molekülen die Schwingungen der Atome zu berücksichtigen. Es sind schon Temperaturen von verschiedenen hundert Grad nötig, um die Schwingungsenergie der Jodmoleküle ($41 \text{ Cal} = D$) so weit zu erhöhen, daß eine merkliche Zahl sich in Atome spaltet. Für Wasserstoff sind ein paar tausend Grad erforderlich, wie sie durch heiße Wolframdrähte erzielt werden können. Für O_2 und N_2 genügen die auf der Erde erreichbaren Temperaturen überhaupt nicht. Es ist nun aber möglich, durch Lichtabsorption oder durch Elektronenstoß auch in einem sonst kalten Gas eine Anzahl von Molekülen mit sehr hoher Schwingungszahl zu erhalten. Wird nämlich das Elektron aus seinem gewöhnlichen Zustand herausgehoben, so ändert sich in der Regel die Stärke der Bindung zwischen den Atomen und ihre Gleichgewichtslage. Bei einem fest gewählten Abstand der Atome voneinander ist die potentielle Energie des Moleküls verschieden, wenn das Elektron sich auf seiner niedrigsten Stufe, und wenn es sich auf einer höheren Energiestufe befindet. Nun erfolgt die Versetzung des Elektrons äußerst schnell, bevor die schweren Kerne Zeit hatten, ihre Entfernung r voneinander zu ändern; ganz plötzlich tritt also an Stelle des alten ein neues Gesetz für die Kräfte zwischen den Atomen. Es

ist dann möglich, daß im neuen angeregten Zustand im Abstand r eine so große abstoßende Kraft zwischen den Atomen herrscht, daß das Molekül auseinanderfährt. In anderen Fällen bewirkt der Elektronensprung eine Erhöhung der potentiellen Energie, d. h. eine höhere Schwingungszahl der Atome gegeneinander, welches auch im übrigen die Temperatur des Gases sei. Die dazu notwendige Energie ist offenbar vom Elektron aus seiner eigenen, ihm von außen mitgeteilten Energie im Molekül aufgespeichert worden. Je nach der Schwingungszahl des Lichtes, das absorbiert wird, oder nach der Energie der Elektronen, die gegen das Molekül stoßen, sowie nach der jeweiligen Lage der Atome ist die neue potentielle Energie verschieden, und es können unter Umständen angeregte Moleküle in einer ganzen Reihe verschiedener Schwingungszustände entstehen. Jedesmal ändert sich auch die Rotationsenergie, die bei gewöhnlicher Temperatur von einem Molekül zum anderen verschiedene Werte hat, und es entsteht eine Reihe von Absorptionsbanden (n' -Reihe oder Querserie); in dieser Weise können z. B. beim O_2 oder beim J_2 die Abstände der Schwingungsstufen im angeregten Zustand ermittelt werden: sie sind einfach gleich dem Abstand vom Ursprung einer Bande zum Ursprung der folgenden. In vielen Molekülen kann übrigens statt von dem Ursprung auch von den Kanten aus gemessen werden (Tabelle 10).

Tabelle 10. O_2 -Absorptionsbanden (n' -Reihe, $n'' = 0$)

| $n =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 2 026 | 2 000 | 1 972 | 1 947 | 1 924 | 1 902 | 1 882 | 1 863 | 1 847 | 1 831 |
| | 49 349 | 50 044 | 50 712 | 51 353 | 51 968 | 52 556 | 53 118 | 53 653 | 54 150 | 54 615 |
| $\Delta =$ | 695 | 668 | 641 | 615 | 588 | 562 | 535 | 497 | 465 | 420 |

| $n =$ | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 817 | 1 804 | 1 793 | 1 784 | 1 776 | 1 769 | 1 764 | 1 760 | 1 757 |
| | 55 035 | 55 433 | 55 773 | 56 053 | 56 306 | 56 529 | 56 689 | 56 819 | 56 915 |
| $\Delta =$ | 398 | 340 | 280 | 253 | 223 | 160 | 130 | 96 | |

Die Schwingungsstufen im angeregten Zustand des O_2 können bis zu sehr hohen Schwingungszahlen n' verfolgt werden, so daß ein genauer Wert für die Dissoziationsenergie D' des Moleküls abgeleitet werden kann. Der erhaltene Wert (0,96 Volt) ist viel kleiner als der Wert, der für das normale Molekül gilt (7,05 Volt), ein Zeichen, daß die Bindungsenergie infolge der veränderten Elektronen-

energie stark vermindert ist, und die Anregungsenergie des Elektrons $h\nu$ bei der Dissoziation des Moleküls Verwendung findet.

$$D' + h\nu (\text{Elektron}) = D = 0,96 + 6,09 = 7,05 \text{ (Volt).}$$

Wird die Temperatur stark erhöht, so erscheint noch eine zweite Reihe von Banden, eine zweite n' -Reihe oder Querserie mit $n'' = 1$. Sie geht von der zweiten Schwingungsstufe des O_2 -Moleküls aus und führt wieder zu den verschiedenen Schwingungsstufen des angeregten Zustandes. Diese Stufen folgen der Formel

$$721 (n' + \frac{1}{2}) - 13,3 (n' + \frac{1}{2})^2.$$

Die Absorption am Ende der Bandenreihe entspricht offenbar der vollständigen Trennung des Moleküls in zwei Atome. Jenseits, über das Ende der Bandenreihe hinaus, tritt ein kurzer ununterbrochener Absorptionsstreifen auf, in dem sich Linien nicht mehr unterscheiden lassen. Die Absorption dieser kurzen Wellen erteilt den Atomen im Molekül eine so große potentielle Energie, daß sie mit großer Geschwindigkeit auseinanderfahren. Beim Joddampf treten, wie nach der kleineren Bindungskraft zu erwarten ist, schon bei niedrigen Temperaturen mehrere Folgen von Absorptionsbanden auf, von denen die eine vom untersten Schwingungszustand des normalen Moleküls, eine zweite von der ersten, eine weitere von der zweiten Schwingungsstufe ausgeht. Dabei zählt die erste Folge oder Serie über 40 einzelne Banden, die alle nach Rot abgeschattet sind. Die einzelnen Banden liegen in der Gegend von 5000 Å sehr dicht beisammen, sind aber deutlich erkennbar; gegen die längeren Wellenlängen zu wachsen die Abstände ähnlich, wie es beim Sauerstoff der Fall war. Bei 5430 Å schachtelt sich eine zweite Serie in die erste Folge hinein, die von der ersten Schwingungsstufe des normalen Jodmoleküls herrührt, und von der etwa 19 Banden erkennbar sind. In der Nähe von 5700 Å tritt eine dritte Bandenfolge auf, und so lassen sich im ganzen etwa zehn Kantengfolgen in Absorption feststellen, die immer weiter im Rot beginnen und sich nach Rot erstrecken. Die Kantengrenze der ersten (Abb. 41) Reihe liegt unweit 5000 Å, und dort setzt offenbar die Trennung des Moleküls in Atome ein, und die Gesamtenergie, die dieser Wellenlänge entspricht, ist in der Tat gleich der aus der Thermochemie bekannten Dissoziationswärme des Jodmoleküls. Infolge der Überlagerung verschiedener Banden und infolge des großen Trägheitsmoments des Moleküls ist die Dichte der Linien sehr erheblich. Durch das

ganze Gebiet von 5000 bis 7700 Å fallen durchschnittlich etwa 20 Linien auf die Å.-E. (10^{-8} cm). Die Banden scheinen aus einem einfachen *P*- und einem einfachen *R*-Zweig zu bestehen, welcher letzterer umkehrt und die Kante bildet. Da das Trägheitsmoment einerseits groß ist, und andererseits, wie aus Veränderung der Schwingungsenergie hervorgeht, beim Übergang vom unangeregten in den angeregten Zustand eine bedeutende Veränderung erleidet, müssen Nullstellen und Kanten nahe zusammenfallen, so daß überhaupt keine scharfe Kante entsteht (Pseudokantenbanden).

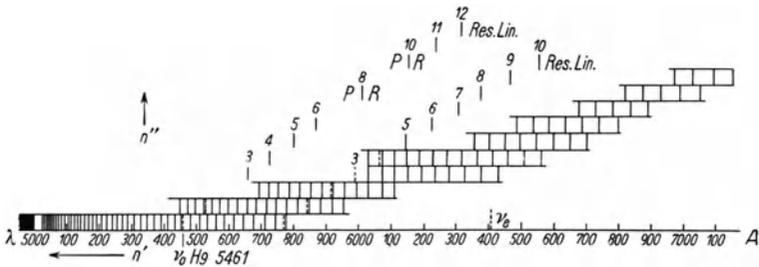


Abb. 41. Bandenreihen des J_2 -Moleküls (nach R. Mecke)

Eine Formel für die Lage der unaufgelösten Kanten gilt infolgedessen auch annähernd für die Nullstellen. Die Kantenfolgen lassen sich darstellen durch

$$\nu(n', n'') = 15597,7 + (127,5 n' - 0,85 n'^2) - (213,67 n'' - 0,592 n''^2).$$

Infolge der eng benachbarten Lage von Nullstelle und Umkehrpunkt haben benachbarte *R*- und *P*-Linien nicht sehr verschiedene Laufzahlen *p*, und zwar fällt die *R* (6)-Linie mit der ersten *P*-Linie, der *P* (1)-Linie, zusammen. Man rechnet dann leicht aus, daß überhaupt je eine *P* (*p*)- und eine *R* (*p* + 5)-Linie zusammenfallen müssen, so daß, wie R. Mecke fand, eine Bande anscheinend nur von einer einzigen Reihe von Linien gebildet wird. Die Abstände der *P*-Linien sind nämlich allgemein gegeben durch

$$P(p + 1) - P(p) = 2 p (B' - B'') - 2 B'',$$

die der *R*-Linien durch

$$2 p (B' - B'') + 4 B' - 2 B'',$$

wenn die Energiestufen der einfachen Formel $Bp(p + 1)$ gehorchen. Daraus ergibt sich unmittelbar, daß *P*-Linien den gleichen Abstand

haben wie *R*-Linien, deren Laufzahl um 5 Einheiten größer ist. Damit nämlich die *R* (6)-Linie mit der *P* (1)-Linie zusammenfallen kann, muß, wie man leicht ausrechnet, ungefähr gelten: $4 B' = 3 B''$, und das trifft bei Jod annähernd zu ($B'_0 = 0,029$ und $B''_0 = 0,037$). Bei sehr hoher Dispersion erscheinen die Bandenlinien als enge Doppellinien *R* und *P*.

Ist nun das Elektron durch Absorption von Strahlung, oder in der elektrischen Entladung durch Elektronenstoß, auf eine bestimmte höhere Stufe gebracht worden, und kehrt es nach kurzer Zeit wieder zum Anfangspunkt zurück, so treten ähnliche Erscheinungen auf wie bei der Anregung: während der Rückkehr des Elektrons haben die beiden Atome nicht Zeit, ihre Lage merklich zu ändern; sie besitzen also nach der Ausstrahlung plötzlich eine andere potentielle Energie, die je nach dem Bau des Moleküls größer oder kleiner sein kann als die ursprüngliche und deshalb höheren oder niedrigeren Schwingungsstufen entspricht. Der Unterschied an potentieller Energie muß dabei vom Elektron während seiner Rückkehr im Molekül aufgespeichert oder dem Molekül entzogen worden sein, und zwar auf Rechnung der ausgesandten Strahlen. Je nach der Zahl der erworbenen oder verlorenen Schwingungsquanten in verschiedenen Molekülen entsteht so bei Absorption einer einzigen Wellenlänge eine Reihe von Banden, deren Abstand nun den Schwingungsstufen des normalen Moleküls entspricht. Je nach der Art des Elektronenübergangs, d. h. je nachdem, ob $\Delta i = 0$ oder $\neq 0$, ändert sich noch die Gesamtquantenzahl *p*.

11. Resonanzspektren der Moleküle

In klarer Weise zeigen sich die verschiedenen Schwingungsstufen des untersten Zustandes bei den sogenannten Resonanzspektren der Moleküle. Wird z. B. Joddampf auf einige hundert Grad erwärmt, so entstehen Moleküle von allen möglichen Drehungs- und Schwingungszuständen. Bestrahlt man nun den Dampf mit Licht einer bestimmten Wellenzahl, so ist es möglich, daß die Energie gerade ausreicht, um Moleküle, die eine bestimmte Drehzahl p'' und Schwingungszahl v'' haben, in einen bestimmten angeregten Zustand zu bringen, in welchem das Elektron eine größere potentielle Energie und das Molekül die Drehzahl p' und die Schwingungszahl v' hat. (Es ist allerdings noch möglich, daß der Unterschied zu mehreren

Wertepaaren von p' , p'' und v' , v'' paßt.) Von dem einen angeregten Zustand e' , v' , p' aus vermag das Molekül unter Aussendung verschiedener Wellenlängen in den weniger stark angeregten Zustand zurückzukehren. Aus der Rotationszahl p kann dabei nur $p - 1$ (R -Zweig) oder $p + 1$ werden (P -Zweig), da in den absorbierten Jodbanden keine Q -Zweige vorhanden sind, also auch die Anregung durch eine P - oder R -Linie erfolgen müßte. Gleichzeitig kann sich noch die Schwingungsenergie ändern. Da im angeregten Zustand die Atome über eine größere Distanz hin und her schwingen als im normalen Molekül, und die Rückkehr des Elektrons in irgendeinem Augenblick erfolgen kann, so befinden sich verschiedene Moleküle nach der Ausstrahlung in ganz verschiedenen Schwingungsstufen, und entsprechend ist auch die ausgesandte Strahlung verschieden. Es entstehen so viele Linienpaare, jedes aus R - und P -Linien bestehend, als das normale Molekül Schwingungszustände zählt, in denen die potentielle Energie der Atome kleiner ist als im anfänglichen angeregten Zustande. Dadurch wird zugleich offenbar, daß die Wiederausstrahlung des absorbierten Lichtes nicht unverzüglich erfolgt, denn sonst würden ja nur die einfallenden Linien wieder ausgesandt. Es scheint vielmehr, daß das Molekül unter Umständen zum mindesten eine vollständige Schwingung ausführen kann, bevor das Elektron seine Energie wieder abgibt. Durch die Absorption der grünen Linie des Hg 5462 Å wird das J_2 -Molekül auf die 26. Schwingungs- und die 34. Drehungsstufe des angeregten Moleküls versetzt. Es hat damit die Möglichkeit, nach einer von den mehr als 20 möglichen unteren Schwingungsstufen zurückzukehren, und dabei ändert sich die Drehstufe jedesmal um eine Einheit. Alle diese Linien sollten längere Wellenlängen haben als die anregenden Linien, es sei denn, daß das absorbierende Molekül schon einen gewissen Betrag an Schwingungsenergie besaß und dieser nun auch zur Ausstrahlung gelangt (Anti-Stokes-Linienpaare). Das scheint bei der Absorption der grünen Linie nicht der Fall zu sein, die Absorption also vom schwingungslosen Zustand auszugehen. Die Linie mit der kürzesten Wellenlänge stimmt mit der anregenden Linie überein (Resonanzlinie), entspricht also einer R -Linie. Die gelbe Linie 5771 Å erregt im Joddampf die Aussendung einer Reihe von zehn Dubletts $\nu = 17327,4 - 212,82 N + 0,592 N^2 + 0,0021 N^3$ [wenn die stärkere der Doppellinien betrachtet wird und von ihr an die wieder ausgesandten Linien gezählt werden ($N = 0$)]. Bei Bestrahlung des Dampfes mit der Linie 5792 Å entstehen drei Serien

von Linienpaaren, von denen eine wieder keine Anti-Stokes-Glieder hat, also auch vom schwingungslosen Molekül absorbiert worden ist, eine zweite dagegen eine und die dritte zwei Anti-Stokes-Glieder zählt. Offenbar findet also in diesem Falle die Absorption nicht nur vom schwingungslosen Zustand aus statt. Der Abstand der beiden Linien, der *P*- und *R*-Linie, ändert sich langsam von Glied zu Glied, da in den verschiedenen Schwingungszuständen, zeitlich gerechnet, der mittlere Abstand der Atome und damit das Trägheitsmoment verschieden sind.

Ähnliche Reihen von Linien, die durch Umwandlung von absorbiertem Strahlung in potentielle Energie der Atome entstehen, sendet auch das Na_2 -Molekül aus, wenn es mit Licht bestimmter Wellenlängen bestrahlt wird. Die einen Linienreihen sind aber nur aus Doppellinien zusammengesetzt, die anderen nur aus einfachen Linien. Dies erklärt sich daraus, daß der angeregte Zustand des Na_2 -Moleküls, der in Betracht kommt (blaugrüne Na-Banden), ein 1P -Zustand ist, bei dem die Drehstufen in *A*- und *B*-Zustände zerfallen. Hat die Absorption das Molekül in einen F_A -Zustand gebracht, so können nur *Q*-Linien entstehen, da im unteren *S*-Zustand alle Stufen als *A*-Zustände gelten können. Findet die Wiederausstrahlung dagegen von einem F_B -Zustand aus statt, so können nur *P*- und *R*-Linien in Frage kommen; es entstehen Doppellinien (beim umgekehrten Übergang $^1S \rightarrow ^1P$ sind, wie man aus einer einfachen Zeichnung erkennt, von demselben Zustand aus drei Linien möglich, die Wiederausstrahlung würde also zu einer Reihe von Triplets führen). Die Bleilinie 5006 Å bringt das Molekül zu dem Schwingungszustand $n' = 0$ und dem Drehzustand $p' = 21$, von dort kehrt das Molekül unter Aussendung verschiedener Linienpaare nach dem Anfangszustand zurück. Dabei treten mehrere Anti-Stokes-Glieder auf. Die ganze Reihe der *P*-Linien gehört im Grunde genommen dazu, da offenbar die Resonanzlinie eine *R*-Linie ist. Umgekehrt fällt die Cd 5086 Å-Linie mit einer *P*-Linie zusammen ($n' = 0$, $p' = 36$, $n'' = 3$), und die *R*-Linien, die als Begleiter der wiederausgesandten *P*-Linien erscheinen, liegen nach längeren Wellenlängen zu. Die Li-Linie 4912 Å, deren Absorption zu $n' = 1$ und $p' = 15$ führt, entspricht einer *Q*-Linie, also einem Übergang zwischen *A*-Stufen, und die ausgesandten Linien sind alle *Q*-Linien; es entsteht also nur eine einfache Reihe, die übrigens auch wieder mehrere Glieder zählt, welche eine höhere Frequenz haben als die anregende Linie ($n'' = 2$).

12. Die Schwingungsstufen (Abb. 42). Isotopie

Nicht alle Moleküle geben deutliche Resonanzspektren. Um die Schwingungsstufen des normalen Moleküls zu bestimmen, bleibt dann oft nichts übrig, als das Molekül in der elektrischen Entladung anzuregen und die entstehenden Banden einzuordnen. Die Energie der Elektronen in der Entladung erstreckt sich über einen solchen Bereich, daß bei der Anregung Moleküle zu sehr verschiedenen

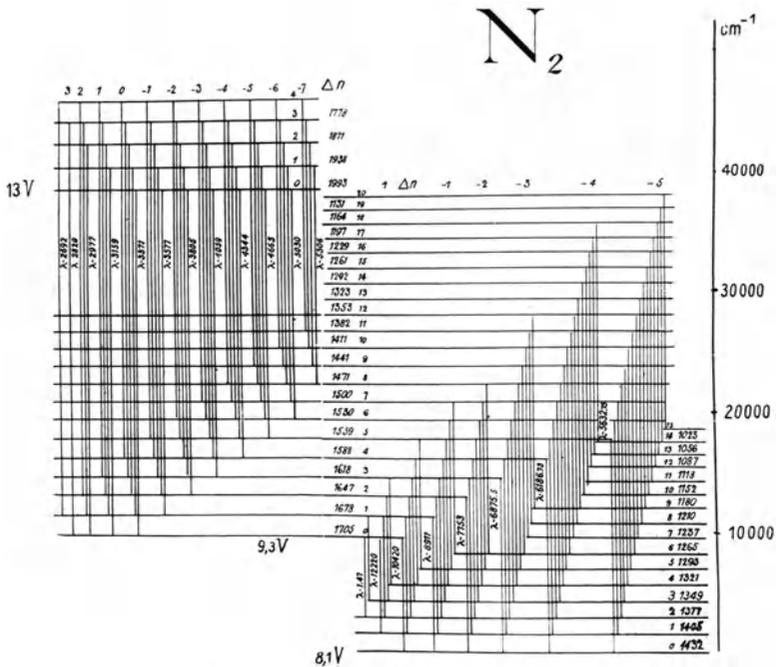


Abb. 42. Schwingungsstufen in den angeregten Zuständen des N_2 -Moleküls

Schwingungsstufen gehoben werden und entsprechend bei der Rückkehr in fast alle möglichen Schwingungsstufen gelangen. Manchmal wieder ist es möglich, Elektronen eine so einheitliche Geschwindigkeit zu geben, daß sie angeregte Moleküle mit nur einer einheitlichen Zahl von Schwingungsquanten ergeben. Von diesem angeregten Zustand aus können die Moleküle zu verschiedenen Schwingungsstufen des normalen Zustandes zurückkehren. Der Abstand der verschiedenen Banden gibt dann die Schwingungsstufen des ge-

wöhnlichen Moleküls, und sie lassen sich alle nach einem ähnlichen Gesetz ordnen wie die Zustände des angeregten Moleküls. So für

| | | | | | | |
|--------------|-----------|--------|-------|---|--------|---------|
| H_2 | | 4362 | v'' | — | 115 | v''^2 |
| O_2 | | 1576,7 | v'' | — | 11,37 | v''^2 |
| N_2 | | 2316,1 | v'' | — | 14,45 | v''^2 |
| CO | | 2162 | v'' | — | 12,703 | v''^2 |

Ist die Zahl der ermittelten Banden groß genug, so können die Schwingungsstufen bis fast zur Dissoziation des Moleküls verfolgt, und damit kann die Bildungsenergie des Moleküls ermittelt werden. Dies ist namentlich wertvoll bei Molekülen, die so beständig sind, daß ihnen gewöhnlich auch die höchsten Temperaturen nichts anhaben (N_2 , O_2 , NO). Es besteht allerdings dabei die Ungewißheit, ob beim Auseinanderfallen des Moleküls zwei unangeregte Atome entstehen, oder ob in einem Atom oder in beiden ein Elektron sich nicht auf seiner tiefsten Stufe befindet. Im allgemeinen entstehen aus polaren Molekülen normale Atome, aus unpolaren angeregte Atome, aus den hoch angeregten Zuständen des Moleküls entstehen höhere Stufen des Atoms, aus niederen Stufen des Moleküls schwach angeregte oder normale Atome. Es ist dabei möglich, daß die Anregungsenergie des Atoms höher ist als diejenige des Moleküls, und daß unter Umständen die Dissoziationsenergie des Moleküls im angeregten Zustand größer ist als im unangeregten. Das ist z. B. beim N_2^+ , Na usw. der Fall.

Wird eine Gruppe von Bandenfolgen unter vielseitig geänderten Bedingungen untersucht, so gelingt es, Banden aufzufinden, die von sehr verschiedenen anfänglichen Schwingungszuständen zu verschiedenen Endzuständen übergehen. Sie werden übersichtlich dargestellt, indem man Banden, die zu demselben Schwingungszustand des angeregten Moleküls gehören, in eine horizontale Reihe anordnet (Querserie oder n'' -Reihe), so daß Banden mit demselben Endzustand untereinander zu stehen kommen, d. h. eine n' -Folge oder Längsserie bilden (Tabellen 11, 12). Jede einzelne Bande wird durch den Schwingungszustand n' des angeregten Zustandes und n'' des Endzustandes gekennzeichnet. (n' , n'') bedeutet den Übergang von n' nach n'' , (n'' , n') den umgekehrten Übergang, wie er in Absorption stattfindet. Der Unterschied der Wellenzahlen des Ursprungs einer Bande $n' = 0$ nach $n'' = 0$ oder einfach (0, 0) und dem Ursprung einer anderen Bande (n' , n'') ist dann gleich dem Unterschied zwischen der Schwingungsenergie im angeregten

Tabelle 11. N_2^+ (nach Herzberg u. a.). Negative Gruppen des Stickstoffs

| n' | $n' = 0$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | 3914,4 | 4278,1 | 4709,3 | 5228,3 | 5864,7 | | | | | | | | | |
| 1 | 3582,1 | 3884,3 | 4236,5 | 4651,9 | 5144,8 | 5754,4 | | | | | | | | |
| 2 | 3308,0 | 3563,9 | 3857,9 | 4199,2 | 4599,9 | 5076,5 | 5653,2 | | | | | | | |
| 3 | 3078,2 | 3298,7 | 3548,9 | 3835,4 | 4166,8 | 4555,4 | 5012,4 | 5563,8 | | | | | | |
| 4 | | 3076,4 | 3293,4 | 3538,3 | 3818,1 | 4140,7 | 4515,9 | 4958,0 | 5485,8 | | | | | |
| 5 | | | | | 3532,6 | | 4121,3 | 4485,9 | 4913,2 | 5420,8 | | | | |
| 6 | | | | | | | | 4110,9 | 4466,6 | 4881,7 | 5372,3 | 5340,2 | | |
| 7 | | | | | | | | | 4466,6 | 4459,3 | 4466,4 | 4864,4 | | |
| 8 | | | | | | | | | | | 4466,6 | 4864,4 | | |
| 9 | | | | | | | | | | | | | 5330,0 | |
| 10 | | | | | | | 2987,5 | 3174,4 | 3381,5 | | | | 4883,3 | 5344,7 |

Tabelle 12. Violette Banden des CN (nach W. Jevons, F. Jenkins u. a.)

| n'' | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | $\Delta \omega'$ |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|--------|--------|--------|--------|----|----|----|------------------|
| 0 | 3883,4 | 4216,0 | 4606,2 | | | | | | | | | | | | | | 2123 |
| 1 | 3590,4 | 3871,4 | 4197,2 | 4578,0 | | | | | | | | | | | | | 2084 |
| 2 | | 3585,9 | 3861,9 | 4181,0 | 4531,9 | | | | | | | | | | | | 2043 |
| 3 | | | 3583,9 | 3854,7 | 4158,1 | 4514,8 | | | | | | | | | | | 2002 |
| 4 | | | | | | 4152,4 | 4502,2 | | | | | | | | | | 1962 |
| 5 | | | | | | | 4128,3 | | | | | | | | | | (1915) |
| 6 | | | | | | | 3830,8 | | | | | | | | | | (1860) |
| 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | (1800) |
| 8 | | | | | | | | | | | | | | | | | (1740) |
| 9 | | | | | | | 3616,6 | | | | | | | | | | (1670) |
| 10 | | | | | | | | | | 3638,4 | 3894,1 | | | | | | 1603 |
| 11 | | | | | | | | | | 3437,8 | 3665,2 | 3920,7 | | | | | 1542 |
| 12 | | | | | | | | | | 3469,1 | 3697,1 | 3953,3 | | | | | 1484 |
| 13 | | | | | | | | | | | 3504,8 | 3991,1 | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | | | 4034,6 | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | | | | 4083,2 | | | | |
| $\Delta \omega'' =$ | 2042 | 2014 | 1985 | 1959 | 1932 | 1904 | 1877 | (1851) | 1828 | 1804 | 1777 | 1753 | 1723 | | | | |

und im unangeregten Zustand, und er wird dargestellt durch die Formeln

$$\begin{aligned} v &= (\omega' v' - b' v'^2) - (\omega'' v'' - b'' v''^2) \\ &= v' (\omega' - b' v') - v'' (\omega'' - b'' v'') \\ &= (n' + \frac{1}{2}) (\omega' - b' (n' + \frac{1}{2})) - (n'' + \frac{1}{2}) (\omega'' - b'' (n'' + \frac{1}{2})) \end{aligned}$$

worin v alle Werte $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ usw. annehmen kann und $n = v - \frac{1}{2}$ ist. Für den rein harmonischen Oszillator wäre $b = 0$; der Faktor b oder $x\omega$ ist deshalb ein Maß für die Abweichung vom harmonischen Kraftgesetz. Ist v' konstant, wie bei der Ausstrahlung einer Resonanzserie, so erhält man die Banden einer Querserie, die ungefähr im Abstand ω'' aufeinander folgen, da b klein ist. Wichtiger ist der

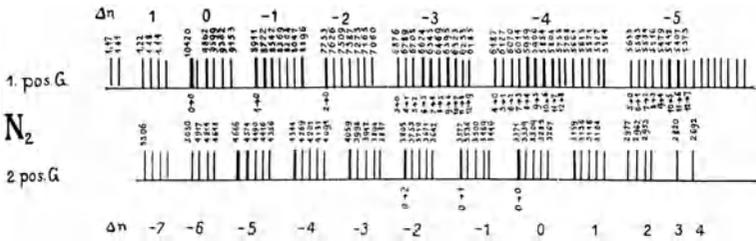


Abb. 43. Bandengruppen im sichtbaren Spektrum des N_2 -Moleküls

Fall, daß $(v' - v'')$ oder $(n' - n'') = g$ konstant wird (Bandengruppe, Abb. 43).

$$\begin{aligned} \omega' v' - b' v'^2 - (\omega'' v'' - b'' v''^2) &= (\omega' v' - \omega'' v'') - (b' v'^2 - b'' v''^2) \\ &= \omega' v' - \omega'' (g - v') - (b'^2 v'^2 - (g - v')^2 v''^2) \\ &= v' (\omega' + \omega'') - g \omega'' - v'^2 (b' + b'') + 2 b'' g v' - b'' g^2. \end{aligned}$$

Die Banden folgen im Abstand $(\omega' - \omega'')$ aufeinander, sind also viel enger gelagert als die Banden, die zu einer Längsreihe oder einer Querreihe gehören, da $\omega' - \omega''$ in der Regel bedeutend kleiner ist als ω selber (Abb. 44). Zugleich erkennt man, daß, je höher die Schwingungszahlen v' und v'' sind, um so näher die Banden aneinander-rücken. Das zweite Glied kann das erste aufheben, so daß sich das Vorzeichen des Abstandes umkehrt und die Bandengruppe einen Umkehrpunkt hat. Der kritische Wert beträgt

$$v_d = \frac{(\omega' - \omega'') + 2 b' (v' - v'')}{2 (b' - b'')}.$$

Die einzelnen Banden der Bandengruppe würden sich also ähnlich anordnen wie die Linien des umkehrenden Zweiges einer einzelnen

Bande. Doch sind die Schwingungszahlen, für die die Umkehr erfolgt, gewöhnlich sehr hoch und die entsprechenden Banden daher sehr schwach. Es sind aber solche Banden-, „Schwänze“ in CN (F. Jenkins), N_2^+ (Merton, Herzberg), Na_2 (rote Banden, F. Loomis), NH (K. Gleu), Erdalkali-Halogenverbindungen (R. C. Johnson), Swanbanden usw. bestimmt festgestellt und ausgemessen worden. In diesen Molekülen ist $\omega' - \omega''$ verhältnismäßig klein, d. h. die Bindung der Atome ändert sich nur wenig, wenn das Atom angeregt wird, und das Molekül kann in beiden Zuständen gleich starke Schwingungen ertragen. Ein kleiner Wert von $\omega' - \omega''$ führt auch zu kleinen Werten von v_a . Ist übrigens für $v' - v'' > 0$ der Wert von $\omega' - \omega'' > 0$ und $(b' - b'') < 0$, oder gelten dieselben Ungleichungen mit umgekehrten Zeichen, so wird sich kein Schwanz ausbilden. Stellt man die Schwingungszahlen, die den verschiedenen Stufen entsprechen, graphisch dar, in Abhängigkeit von v' bzw. v'' , so ist der Umkehrpunkt ungefähr durch den Schnittpunkt der Kurven gegeben (Abb. 44).

Für kleinere v sind z. B. im Cyan die Schwingungsstufen im angeregten Zustand größer als im unangeregten, für größere v ist das Verhältnis umgekehrt. Da in beiden Zuständen von Anfang an die Schwingungszahlen nicht so sehr verschieden sind, wird für eine gewisse Schwingungszahl die Gesamtschwingung in beiden Zuständen von der gleichen Frequenz, d. h. die Bindung der Atome oder ihre potentielle Energie stimmen überein. Da aber in beiden Zuständen die Kraft auf die gleiche Masse wirkt, so müssen an dieser Stelle die Atome auch nahezu gleichen Abstand haben. Für kleinere v wären dann z. B. im angeregten Zustand die Atome näher beisammen, für größere v dagegen im unangeregten Zustand. Mit anderen Worten, die relative Größe der Trägheitsmomente kehrt sich um, ist für

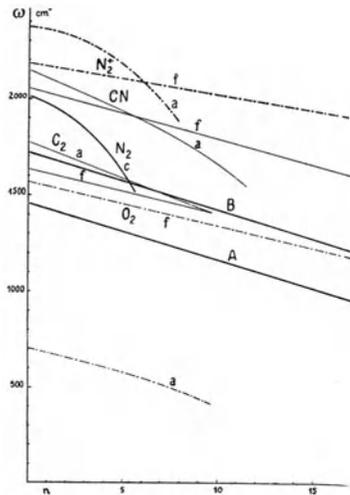


Abb. 44. Werte ω für die Schwingungsstufen n einiger Moleküle, die zu Schwanzbanden Veranlassung geben. Bemerkenswert ist der gleichartige Verlauf bei sehr verschiedenen Zuständen

große v größer im angeregten als im unangeregten Zustand. $B' - B''$ ist positiv für kleine v , negativ für große. Damit kehrt sich aber auch die Abschattung der Banden um. Im Anfang einer Gruppe ($v' - v'' = \text{konstant}$) sind die Cyanbanden bekanntlich nach Violett abgeschattet, im Schwanz der Gruppe dagegen nach Rot; der Wechsel findet in der $n' - n'' = 0$ -Gruppe in der Bande (9, 9) und in der $n' - n'' = 1$ -Gruppe bei (10, 11) statt. Das sind in der Tat die Stufen, in denen die gesamten Schwingungsenergien im unteren und oberen Zustand gleich werden, wie man leicht ausrechnet, indem man je so viele Schwingungsstufen zusammen nimmt, bis beide die gleiche Summe geben. Es stellt sich heraus, daß dazu neun Stufen einzubeziehen sind. Für diese Banden ist $B' - B''$ gleich Null, so daß weder der P - noch der R -Zweig einen Umkehrpunkt aufweisen. In beiden Zweigen folgen die Linien zu beiden Seiten des Ursprungs in fast gleichen Abständen aufeinander. Ähnliche Eigentümlichkeiten treten in den anderen Molekülen, z. B. im N_2^+ auf; andererseits sind in den roten Na_2 -Banden die Banden am Anfang der Gruppe nach Rot abgeschattet, in den Schwanzbanden nach Violett.

Isotopie

Das Bestehen von Isotopen ist in den Schwingungsstufen noch deutlicher erkennbar als in den Drehstufen. Da die Zahl der Elektronen bei den verschiedenen Isotopen eines Elements übereinstimmen, und sie infolgedessen gleiche chemische Eigenschaften haben, bestehen zwischen den Molekülen mit verschiedenen isotopen Atomen zwar genau dieselben Kräfte, diese wirken aber auf verschiedene Massen, so daß notwendig die Schwingungsfrequenz verschieden herauskommen muß. Die Schwingungsfrequenz ist bekanntlich umgekehrt proportional der Wurzel aus der Masse. Der Unterschied zwischen den Schwingungsstufen des Moleküls mit der einen Atomart des Elements E ist in erster Näherung

$$\Delta_1 = \omega' v' - \omega'' v'',$$

der des Moleküls mit der isotopen Atomart ist, wenn $\varrho = \sqrt{\mu_1/\mu_2}$,

so daß also

$$\Delta_2 = \varrho (\omega' v' - \omega'' v''),$$

$$\Delta_2 - \Delta_1 = (\varrho - 1) (\omega' v' - \omega'' v'') = (\varrho - 1) \Delta_1,$$

d. h. für denselben Wechsel „ g “ in den Schwingungsquantenzahlen ist bei den beiden Molekülen ein verschiedener Betrag an Schwingungsenergie zur Verfügung. Der Unterschied ist um so größer, je größer Δ_1 ,

d. h. je größer der Unterschied an Schwingungsenergie zwischen Anfangs- und Endzustand oder je größer ($v' - v''$) gewöhnlich ist (Abb. 45). Zu dem Unterschied an Elektronenenergie kommt also je nach der Bandengruppe noch ein Betrag an Schwingungsenergie, der aber je nach der isotopen Art verschieden ist. Die Nulllinien der Banden und auch, was gewöhnlich mehr auffällt, die Kanten, sind demnach gegeneinander verschoben. Dies ist der Fall bei Banden des Cu F (Cu 63 und Cu 65), Cu Cl (Cu 63, Cu 65, Cl 35, Cl 37), Cu Br (Br 79, Br 81), Cu J, Si N (Si 28, Si 29, Si 30), Sn Cl, Cl₂, Au Cl usw.



Abb. 45. Verdopplung der Banden infolge Isotopie

13. Die potentielle Energie der Atome

Es ist möglich, aus dem Gesetz, nach dem die Schwingungsstufen aufeinander folgen, und aus dem Gesetz, welches die verschiedenen Drehstufen befolgen, die Kräfte zu bestimmen, die bei verschiedenen Abständen zwischen den Atomen herrschen. Aus der Schwingungsenergie ergibt sich offenbar die mittlere potentielle Energie des Moleküls; aus dem Trägheitsmoment I_0 , das in den Ausdruck $B = h/8 \pi^2 I$ eingeht und die Energie der Rotationsbewegung bestimmt, der zeitlich mittlere Abstand der Atome in dem betreffenden Schwingungszustand. Dabei ergibt sich für viele Bandenspektren

$$B_n = B_0 - a n,$$

wo a eine kleine Größe ist. Bei ungestörter Drehbewegung muß offenbar Gleichgewicht herrschen zwischen den elastischen Kräften, wie sie in den Schwingungen zur Wirkung kommen, und der Fliehkraft, die infolge der Drehung entsteht. Die Kraft, die auftritt, wenn der Abstand der Atome voneinander geändert wird und die zur Aufspeicherung von potentieller Energie führt, wird gewöhnlich angesetzt als

$$F \text{ (Dyner)} = k_1 (r - r_0) + k_2 (r - r_0)^2 + k_3 (r - r_0)^3 \dots,$$

worin r den augenblicklichen Abstand zwischen den beiden Atomen, r_0 den Abstand in der Gleichgewichtslage bestimmt. Die potentielle Energie wird also:

$$V \text{ (Erg)} = \frac{k_1}{2} (r - r_0)^2 + \frac{k_2}{3} (r - r_0)^3 + \frac{k_3}{4} (r - r_0)^4.$$

Die Rechnungen ergeben:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= c^2 \mu (2 \pi \omega_0)^2, \\
 k_2 &= -\frac{3 k_1}{2 r_0} \left(\frac{\alpha \omega_0}{6 B_0^2} + 1 \right), \\
 k_3 &= \frac{1}{3 k_1} \left(\frac{10}{3} k_2^2 - \frac{8 k_1^3 x}{c h \omega_0} \right),
 \end{aligned}$$

oder in Wellenzahlen

$$\begin{aligned}
 k_1/2 &= [0,956\ 41 - 3] (\omega_0^2 \mu), \\
 k_2/3 &= -[0,279\ 24 - 1] \frac{k_1}{2} \sqrt{B_0 \mu} \left(\frac{\alpha \omega_0}{6 B_0^2} + 1 \right), \\
 k_3/4 &= \frac{1}{3 k_1} \left(\frac{10}{12} k_2^2 - 2 k_1^3 \frac{x}{\omega_0} \right).
 \end{aligned}$$

In der letzten Formelgruppe ist μ als Vielfaches von 10^{-24} g anzugeben, r in Ångström, und die Zahlen in den eckigen Klammern bedeuten gewöhnliche Logarithmen. In der Tabelle 13 sind für einige bekannte Moleküle die notwendigen Angaben aufgeführt; zu ihrer Ableitung bedarf es der genauen Einordnung der Linien mindestens dreier Banden, z. B. 0 — 0, 0 — 1, 1 — 0, und der Kenntnis zweier oder dreier Schwingungsstufen im angeregten und im gewöhnlichen Molekül. Die Werte für die untere Stufe der ersten positiven Stickstoffgruppe sind geschätzt.

Tabelle 13

| | μ | ν_e | ω'_0 | ω''_0 | $x' \omega'$ | $x'' \omega''$ | B'_0 | B''_0 | α' | α'' | r'_0 | r''_0 |
|-----------------|-------|--|-------------|--------------|--------------|----------------|--------|---------|-----------|------------|--------|---------|
| C ₂ | 9,9 | ³ P → ³ P | 1773 | 1630 | 19,4 | 11,7 | 1,75 | 1,63 | 0,017 | 0,015 | 1,27 | 1,31 |
| CN | 10,67 | ² S — ² S (2144) | 2060 | (20,3) | 26,9 | 1,96 | 1,89 | 0,022 | 0,018 | 1,15 | 1,17 | |
| N ₂ | 11,56 | ³ P — ³ P | 2019 | 1718 | 26,1 | 14,4 | 1,82 | 1,63 | 0,023 | 0,019 | 1,15 | 1,21 |
| | | Erste + | 1718 | 1474 | 14,4 | 14,0 | 1,63 | 1,53 | 0,019 | 0,015 | 1,21 | 1,25 |
| NO | 12,31 | ² P — ² P | 1030 | 1892 | 7,46 | 14,4 | 1,07 | 1,68 | 0,015 | 0,018 | 1,42 | 1,15 |
| | | | | | | | 1,16 | 1,72 | | | | |
| O ₂ | 13,17 | ³ S — ³ S | 708 | 1565 | 13,3 | 11,4 | 0,81 | 1,44 | 0,018 | 0,016 | 1,61 | 1,20 |
| Na ₂ | 18,98 | ¹ P → ¹ S | 124,1 | 158,5 | 0,84 | 0,73 | 0,13 | 0,15 | 0,0009 | 0,0008 | 3,4 | 3,1 |
| | | ³ P → ¹ S | 115,2 | 158,5 | 0,38 | 0,73 | 0,12 | 0,15 | 0,0004 | 0,0008 | 3,6 | 3,1 |
| J ₂ | 104,7 | ¹ S — ¹ S | 127,5 | 213,7 | 0,85 | 0,59 | 0,03 | 0,037 | 0,00017 | 0,00011 | 3,0 | 2,66 |

Beispiele (r ist als Vielfaches von 10^{-8} cm zu rechnen):

C₂: Ausgangsstufe der Swanbanden (J. D. Shea)

$$10^{-5} V(r) = 10,9 (r - r_0)^2 - 23 (r - r_0)^3 + 13,8 (r - r_0)^4.$$

Endstufe der Swanbanden

$$10^{-5} V(r) = 9,3 (r - r_0)^2 - 17,9 (r - r_0)^3 + 11,3 (r - r_0)^4.$$

CO: Grundzustand (E. Condon)

$$10^{-5} V(r) = 4,7 (r - r_0)^2 - 12,6 (r - r_0)^3 + 25,7 (r - r_0)^4.$$

O₂: Grundzustand

$$10^{-5} V(r) = 11,5 (r - r_0)^2 - 28,8 (r - r_0)^3 + 50 (r - r_0)^4.$$

N₂: Ausgangszustand und Endzustand der zweiten positiven Stickstoffgruppe

$$10^{-5} V(r) = 4,24 (r - r_0)^2 - 12,4 (r - r_0)^3 + 14,3 (r - r_0)^4,$$

$$10^{-5} V(r) = 3,1 (r - r_0)^2 - 7,0 (r - r_0)^3 + 7,2 (r - r_0)^4.$$

NO: Grundzustand

$$10^{-5} V(r) = 4 (r - r_0)^2 - 3,7 (r - r_0)^3 + 21,3 (r - r_0)^4.$$

Na₂: Grundzustand (F. W. Loomis und S. W. Niles)

$$10^{-3} V(r) = 4,31 (r - r_0)^2 - 2,68 (r - r_0)^3 + 0,64 (r - r_0)^4.$$

J₂: Grundzustand

$$10^{-4} V(r) = 4,31 (r - r_0)^2 - 6,0 (r - r_0)^3 + 4,0 (r - r_0)^4.$$

Die so erhaltenen Potentialkurven haben ähnliche Formen (Abb. 46 bis 51). Sie nähern sich um so mehr einer Parabel, je weniger die Atomschwingungen von der harmonischen Bewegung abweichen. Die Abweichungen werden namentlich beim äußeren Zweig, also für große Entfernungen der Atome, deutlich. Dieser äußere flache Teil der Kurve wird nur in wenigen Fällen durch die Berechnungen genau wiedergegeben, da Banden mit entsprechend hohen Schwingungszahlen nur unvollständig bekannt sind; das Trägheitsmoment nimmt dabei hohe Werte an, und die Bandenlinien sind entsprechend sehr dicht gelagert. Bei genügend großem Abstand muß dieser Teil der Kurve ganz flach gemacht werden und einem unveränderlichen Wert zustreben, in welchem die potentielle Energie der Atome, unabhängig vom Abstand, gleich der Bildungswärme des Moleküls ist. Die ganze Potentialkurve kann gedeutet werden als das Ergebnis des Widerstreites zweier Kräfte: der Anziehungskräfte der äußeren elektrischen negativen Ladungen des einen Atoms und des positiven Atominnern des anderen Atoms und der abstoßenden Kräfte zwischen den positiven Ladungen beider Atome. Unter Atominnern ist nicht notwendig der positive Kern des

Atoms allein gemeint, sondern der Teil des Atoms, der durch die chemische Bindung nicht gestört wird. Wie die Erforschung des

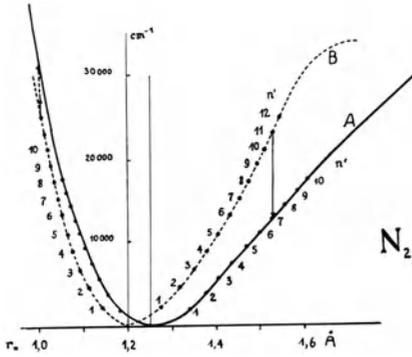


Abb. 46

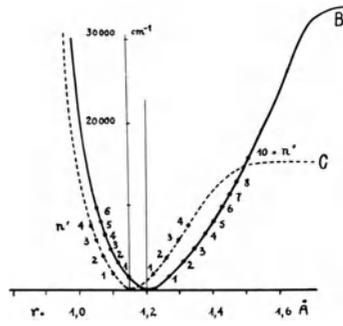


Abb. 47

Potentialkurven der angeregten Zustände des N_2 -Moleküls, erste und zweite positive Gruppe, höher angeregte Zustände (gestrichelt)

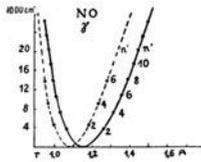


Abb. 48

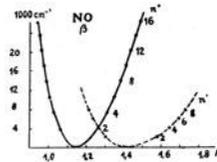


Abb. 49

Verlauf des Potentials in angeregten Zuständen (gestrichelt) und im gewöhnlichen Zustand des NO-Moleküls

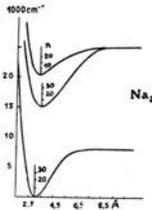


Abb. 50. Verlauf der potentiellen Energie (Schwingungs- und Elektronenenergie) im Na_2 -Molekül

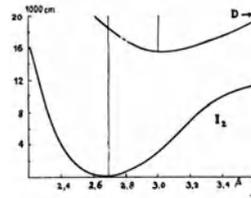


Abb. 51. Verlauf der potentiellen Energie (Schwingungs- und Elektronenenergie) im Jodmolekül; Übergänge zwischen den oberen und unteren Zuständen geben die sichtbaren Jodbänder (Abb. 41)

Atominnern durch Röntgenstrahlen zeigt, werden ja die inneren Elektronenschalen durch Bildung zweiatomiger Moleküle nicht,

durch die Bildung fester Verbindungen nur äußerst wenig geändert. Ein gewisser innerer Teil des Atoms kann also bei der Molekülbildung als unveränderliche positive Ladung angesehen werden. Beim einfachsten Molekül, dem Wasserstoffmolekül, ist der innere Teil der Atome durch den Atomkern selbst gebildet. Werden die schweren positiven Ladungen einander zu nahe gebracht, so entstehen starke abstoßende Kräfte, so daß also um so mehr Arbeit geleistet werden muß, je kleiner der Abstand zwischen den Atomen werden soll. Vereinigen sich zwei Atome, so können sie nur eine beschränkte Arbeit leisten, und schließlich erreichen sie eine Lage, in der die bei weiterer Annäherung frei werdende potentielle Energie durch die Arbeit, die gegen die Abstoßung der Atomrümpfe zu leisten ist, gerade aufgehoben wird. Dies ist die Gleichgewichtslage r_0 der Atome. Je größer die Bildungswärme des Moleküls ist, desto näher können offenbar die Atome aneinanderrücken, wenn dabei keine andere Arbeit geleistet wird, d. h., wenn nicht z. B. Schwingungsenergie an andere Moleküle abgetreten oder ein Elektron auf höhere Energiestufen gehoben wird. Je näher aber die Atome eines bestimmten Moleküls beieinander sind, um so rascher wächst die Abstoßung, oder die gegenseitige Anziehung, wenn die Atome aus ihrer Ruhelage entfernt werden, um so größer wird also die elastische Kraft zwischen den Atomen und damit die Frequenz, mit der sie gegeneinander schwingen. Wird jedoch ein Teil der frei werdenden chemischen Energie dazu verwandt, das Molekül in einen strahlungsfähigen Zustand zu versetzen, so entspricht die Ruhelage solcher angeregter Moleküle einer größeren Entfernung zwischen den Atomen; die elastischen Kräfte zwischen den Atomen wachsen dann nur langsam mit der Entfernung, die Krümmung der Potentialkurve um den Gleichgewichtspunkt herum ist also schwach. Da es bei den Abstoßungskräften sich im wesentlichen um das Atominnere handelt, kommt es dabei auf den ursprünglichen Zustand der Atome, ob angeregt oder normal, nicht besonders an. Man findet in der Tat zwischen der Schwingungsfrequenz ω_0 in der Nähe der Gleichgewichtslage und dem entsprechenden Abstand r_0 zweier Atome für alle Zustände eines Moleküls und sogar für ähnliche Moleküle die Beziehung

$$\omega'_0 r'^2 = \omega''_0 r''^2 = \text{const.}$$

Hohe Schwingungsfrequenzen bedeuten also große Nähe der Atome, mit anderen Worten ein kleines Trägheitsmoment. Dieser Umstand ist für die Anordnung der Banden und Bandenlinien von

wesentlichem Einfluß. Wenn nämlich $\omega' < \omega''$, so folgen bei wachsendem n die einzelnen Banden einer Gruppe $\Delta n = g$ nach langen Wellenlängen aufeinander. Zugleich sind dann auch die einzelnen Banden nach langen Wellenlängen nach Rot abgeschattet; denn es muß $r''^2 < r'^2$ oder $B'' > B'$ sein. Sieht man den Abstand der Atome als allein bedingt durch die Abstoßung zwischen dem Innern der Atome an, so würde die Rechnung $\omega^2 r^2$ als unveränderlich ergeben; dies zeigt, daß das Wechselspiel zwischen den Ladungen nicht einfach durch die Coulombschen Kräfte bedingt ist. Wie Heisenberg, London, Heitler und andere gezeigt haben, entstehen noch besondere Wirkungen daraus, daß Elektronen gegenseitig ihre Plätze austauschen können. Die Beziehung ωr^2 , die die Erfahrung ergibt, würde bedeuten, daß in der Nähe der Gleichgewichtslage die Abstoßung zwischen den Ladungen des Atominnern sich wie $1/r^4$ ändert, wenn die Abstände zwischen den Atomen von der Größenordnung 10^{-8} cm sind. Besser bekannt als die abstoßenden Kräfte zwischen Atomen, die aus der Zusammendrückbarkeit abgeleitet werden müssen, sind die anziehenden Kräfte, die bei einer kleinen Vergrößerung des Abstandes entstehen. Wird jedes Atom als ein Dipol vom Moment m_1 und m_2 betrachtet, so ist die potentielle Energie zwischen beiden gleich $-2 \frac{m_1 m_2}{r^3}$, würde also dem Ergebnis, daß $\omega_0 r^2$ unveränderlich ist, gerecht werden. Die Dipolmomente können aus optischen Messungen abgeleitet werden.

Intensität der verschiedenen Banden (n' , n'') eines Bandensystems

14. Condons Theorie

Als Ganzes genommen, haben die verschiedenen Banden (n' , n'') einer Bandengruppe verschiedene Stärke. In einer übersichtlichen Aufzählung (Abb. 52 und 53) aller möglichen Banden erkennt man, daß es gewöhnlich für jeden Wert n' im Anfangszustand zwei Werte von n'' gibt, für die die Banden besonders stark sind, und umgekehrt auch zwei Werte für jedes n'' . In verschiedenen Molekülen liegen die beiden verschiedenen n'' -Werte verschieden weit auseinander; in derselben Bande um so weiter, je größer n' gewählt wird. Diese Intensitätsverteilung erklärt sich aus der Betrachtung der Potentialkurve des Moleküls in den zwei verschiedenen Zuständen. Befindet

sich das Atom zu Anfang in einem gewissen Schwingungszustand v' , so bewegen sich die Atome zwischen zwei äußersten Lagen hin und her, und dadurch ist im wesentlichsten auch der Abstand zwischen den Atomen beim Elektronenübergang bestimmt. Da die Elektronenbewegung nur wenig von der Schwingungsbewegung beeinflußt wird, ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron seinen Zustand ändert, wenn Gelegenheit dazu geboten

ist, während des ganzen Hin- und Herschwingens in jedem Augenblick die gleiche. Nun befinden sich die Atome aber die längste Zeit in der Nähe der Umkehrpunkte; dort ist ihre Geschwindigkeit am geringsten, und die Dichte der Ladungen sowie das elektrische Moment

sind dort also durchschnittlich größer als irgendwo anders, so daß weitaus die meisten Übergänge in diesen beiden Stellungen stattfinden. Nach dem Elektronenübergang befinden sich die Atome zunächst an demselben Orte wie vorher, nur sind sie jetzt auf einmal einem anderen Kraftgesetz unterworfen und besitzen eine andere Schwingungsenergie. Für jedes n' ergeben sich zwei Werte von n'' , und umgekehrt. Beide Werte sind um so mehr verschieden, je stärker das Kräftegesetz zwischen den Atomen von dem der harmonischen Bindung $F = k(r - r_0)$ abweicht. Es ist sofort ersichtlich, daß Übergänge zwischen Stufen, bei denen sich das Trägheitsmoment stark ändert, also zwischen Kurven, die weit auseinander liegen, eine große Änderung der Schwingungsquantenzahl mit sich bringen. Übergänge, die zu Punkten führen, bei denen die Abstoßungskraft zwischen den Atomen die Dissoziationsenergie übersteigt, führen zur Zertümmung des Moleküls und zur Entstehung freier Atome. Um-

| | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|
| $n' \backslash n''$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 0 | 9 | 8 | 7 | 5 | 3 | 1 | + | | | | | |
| 1 | 8 | 3 | 6 | 6 | 5 | 3 | 2 | + | + | | | |
| 2 | 6 | 6 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | 2 | + | + | | |
| 3 | 2 | 5 | 4 | 4 | 1 | 3 | 3 | 2 | 2 | + | + | |
| 4 | + | 3 | 5 | 4 | 4 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | + | + |

Abb. 52. Intensität der Banden der zweiten positiven Gruppe des N_2 (Abb. 43)

| | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|---|
| $n' \backslash n''$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| 0 | 10 | 5 | 1 | | | | | | | | | |
| 1 | 10 | | 3 | 1 | | | | | | | | |
| 2 | 6 | 8 | 1 | | | | | | | | | |
| 3 | 3 | 7 | 6 | 3 | 1 | | | | | | | |
| 4 | 1 | 4 | 7 | 2 | 3 | | | | | | | |
| 5 | 0 | 1 | 5 | 5 | 3 | 2 | | | | | | |
| 6 | + | + | 2 | 5 | 3 | 2 | | | | | | |
| 7 | | + | 0 | 3 | 5 | 2 | | | | | | |
| 8 | | | + | 0 | 3 | 5 | 0 | | | | | |
| 9 | | | | | + | + | 5 | 6 | | | | |
| 10 | | | | | | | 1 | 5 | 4 | | | |
| 11 | | | | | | | | + | 0 | 6 | 3 | |
| 12 | | | | | | | | | + | 0 | 4 | 0 |

Abb. 53. Intensität der Banden der ersten positiven Gruppe des N_2 (Abb. 43)

gekehrt kann für einen bestimmten Abstand r die Bindung zwischen den Atomen im neuen Zustand so gering werden, daß das Molekül bei der kleinsten Störung auseinanderfällt. Dies ist aber wieder nur möglich, wenn die Trägheitsmomente der beiden Zustände sehr verschieden sind. Es ist auch denkbar und kommt vor, daß das Molekül entzweifährt, wenn ein Elektronenübergang stattfindet, während die Atome sich an einem der Umkehrpunkte befinden, nicht dagegen am anderen Umkehrpunkt. Das scheint bei hohen Schwingungsstufen des N_2 -Moleküls (erste positive Gruppe) der Fall zu sein (Nachleuchten). Übrigens ist zu erwarten, daß für dasselbe n die Übergänge am äußeren Umkehrpunkt, d. h. für den größeren Abstand der Atome, häufiger sind als die Übergänge, die dem inneren Umkehrpunkt mit dem kleineren Abstand entsprechen, da die Atome verhältnismäßig länger in der großen Entfernung verweilen als nahe beieinander. Dies ist deutlich der Fall bei den Resonanzspektren des Na_2 -Moleküls; wenn die Absorption einer Linie das Molekül in einen Zustand auf dem äußeren Teil der Potentialkurve bringt, so kehrt es nach der Wiederausstrahlung auch zu Punkten auf dem äußeren Zweig der Kurve des unteren Zustandes zurück. Handelt es sich dagegen um eine Linie, die das Molekül in den linken steilen Teil der Kurve führt, so werden nicht nur Linien ausgesandt, bei denen nachher die Atome in kleinem Abstand voneinander sind, sondern auch solche, die dem äußeren Zweig der Kurve entsprechen.

Die Zeit, die bei zweiatomigen Molekülen zu einer Schwingung nötig, ist von der Größenordnung 10^{-14} bis 10^{-15} sec, eine Drehung dauert 10^{-12} bis 10^{-13} sec; die Ionisation oder Anregung eines Moleküls scheint einen Zeitraum von weniger als 10^{-15} sec in Anspruch zu nehmen, doch findet gegebenenfalls die Ausstrahlung erst nach im Mittel 10^{-8} sec statt.

Es ist schließlich zu beachten, daß nach der Wellenmechanik die Umkehrpunkte nicht scharf bestimmt sind; das eine Mal schwingt das Molekül nicht so weit, das andere Mal über die äußerste Lage hinaus, so daß noch ein Gebiet zu beiden Seiten des geometrischen Umkehrpunktes für Übergänge in Betracht kommt. Dieser Einfluß macht sich namentlich bei den unteren Stufen geltend, bei denen eine Abweichung stärker ins Gewicht fällt als bei weiten Schwingungen.

15. Mehratomige Moleküle

Von mehratomigen Molekülen sind namentlich Kohlenstoffverbindungen untersucht worden. Bei mehratomigen Molekülen

hängt die Vielfachheit der Elektronenstufen wieder nur von der Gesamtzahl der Elektronen ab; im wesentlichen werden also die Stufen einfach sein, wenn eine gerade Zahl von Elektronen, und zweifach, wenn eine ungerade Zahl von Elektronen vorhanden ist. Wie schon bei zweiatomigen Molekülen, überwiegen einfache Stufen an Zahl. Die genaue Struktur ist allerdings nur in den wenigsten Fällen der Erforschung zugänglich, da das Trägheitsmoment solcher Moleküle groß und die einzelnen Linien zu einem fast ununterbrochenen Band zusammentreten. Dies um so mehr, als zu jedem Übergang je nach der Zahl der Atome viertartige Wechsel in der Drehenergie stattfinden können. So beschränkt sich denn die Kenntnis des Bandenbaues mehratomiger Moleküle auf den Anteil, den die Schwingungsenergie daran hat, also auf Bandengruppen und Bandenreihen. Dabei treten bei einem dreiatomigen Molekül im allgemeinen drei Paare von Schwingungsfrequenzen auf, $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$, und entsprechend Übergänge zwischen den Stufen

$$n'_1 \omega'_1, n''_1 \omega''_1; n'_2 \omega'_2, n''_2 \omega''_2; n'_3 \omega'_3, n''_3 \omega''_3.$$

Für eine Bande, die einem Übergang $n'_1 \omega'_1 - n''_1 \omega''_1 = n \omega$ entspricht, sind also noch verschiedene Teilbanden möglich, die von einer Änderung in den übrigen Schwingungen herrühren. In vielen Fällen läßt sich die Gesamtheit der Banden durch eine einfache Formel angeben:

$$v = e + na + pb + qc,$$

wobei die n, p, q ganzzahlige Werte durchlaufen, $p \geq 0, q \geq 0$. Unmittelbare physikalische Bedeutung kommt aber diesen Zahlen nicht notwendig zu; die Formel zeigt aber, daß, in mehratomigen Molekülen wenigstens, die langsamen Schwingungen als harmonisch angesehen werden dürfen, so daß es nur auf den Wert $\Delta n = n' - n''$, nicht, wie bei zweiatomigen Molekülen, auf den einzelnen Wert n' und n'' ankommt. Die Bandengruppe, die in zweiatomigen Molekülen für jeden Wert von Δn entsteht, schmilzt also zu einer einzelnen Bande zusammen. Die Zahlen a, b, c sind als die Unterschiede zwischen den Schwingungsfrequenzen im oberen angeregten Zustand und im unteren Zustand anzusehen, nicht, wie es oft geschehen ist, als die Schwingungsfrequenzen selber. Findet man aber bei Molekülen wie ClClCS und ClClCO für die Banden Formeln wie

$$1/\lambda = 16808 + n \cdot 911 + p \cdot 239 + q \cdot 140 \quad (\text{Cl}_2\text{CS})$$

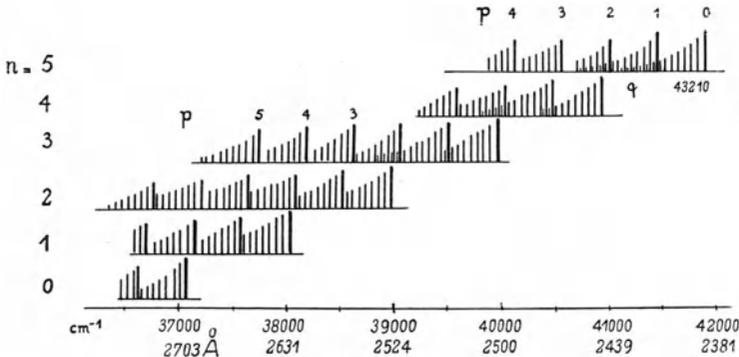
und

$$1/\lambda = 33735 + n \cdot 451 + p \cdot 170 + q \cdot 142 \quad (\text{Cl}_2\text{CO}),$$

so wird man doch die Zahlen 140 der Schwingung der beiden Cl-Atome zuschreiben dürfen; wir möchten dann 170 als herrührend denken von Schwingungen des Cl gegen CO und 450 als von der Schwingung des C gegen das O; denn in den CO-Banden (vierte positive Kohlenstoffgruppe) ergibt sich fast genau derselbe Unterschied. Dies würde bedeuten, daß die Anregung des Moleküls im wesentlichen auf die Anregung der CO-Gruppe hinausläuft. Ähnliche Schlüsse lassen sich ziehen, wenn man die Bandenformeln der Verbindungen C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ betrachtet.

$$\left. \begin{aligned} 37483,5 + n \cdot 924 - p \cdot 164,5 + q \cdot 121 \\ 38612,4 + n \cdot 921,7 - p \cdot 162 + q \cdot 121 \\ 38250,0 + n \cdot 922 - p \cdot 187 + q \cdot 65 \\ 37066,7 + n \cdot 963,7 - p \cdot 443 + q \cdot 60 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_6 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{F} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \end{array} \quad (\text{Abb. 54})$$

Von den meisten aktiven Molekülen sind zwei oder drei verschiedene Elektronenstufen bekannt. Dabei ist etwelche Struktur,

Abb. 54. Banden des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ nach V. Henri

die von den Drehungen herrührt, bei höherer Anregung infolge des größeren Trägheitsmoments durchaus verschwommen. Außerdem treten auch einzelne Banden auf, die breit und unscharf sind, entsprechend einer ganz losen Bindung oder Prädissociation (V. Henri) des Moleküls. Solche Banden entsprechen Übergängen nach Zuständen hoher Schwingungszahlen und lassen sich durch die Wellenmechanik erklären und berechnen (auf die Art, wie E. U. Condon, Phys. Rev. 32, 866, 1928, die Hg_2 -Banden erklärt).

Besondere Verhältnisse treten auf, wenn z. B. in einem dreiatomigen Molekül alle Atome gleich sind. Es erscheint dann infolge Resonanz eine Aufspaltung der Schwingungsstufen in eine Zahl von Unterstufen, die um so größer ist, je stärkere Schwingungen das Molekül ausführt (F. Hund).

IV. Das Bandenspektrum eines Moleküls

16. Energienstufen der Elektronen eines Moleküls

(Molekülbildung und Dissoziation)

Die Ermittlung der Schwingungsstufen des Moleküls ist auch insofern wichtig, als die daraus berechnete Dissoziationsenergie auf den Zustand der Atome schließen läßt, die nach der Trennung des Moleküls entstehen. Ergibt sich, wie z. B. beim O_2 , für den unteren wie den oberen Zustand die gleiche Dissoziationsenergie, wobei in jedem Falle Elektronen und Schwingungsenergie zu berücksichtigen sind, so darf angenommen werden, daß in beiden Fällen die Atome sich nach der Trennung in ähnlichen Zuständen befinden. Es erhebt sich damit die Frage, wieso zwei Atompaaren, die ursprünglich gleichwertig sind, verschiedene Molekülzustände entsprechen können, und ob bei der Bildung des Moleküls etwa ein Zustand nach dem anderen verwirklicht wird, bis der beständige Zustand erreicht ist. Wie aus der Wärmetönung der zweiatomigen Verbindungen hervorgeht, ist die Energie, die bei der Vereinigung der Atome frei wird, oder die Wärme, die aufgewandt werden muß, um eine Verbindung zu zersetzen, mit der Energie der sichtbaren oder ultravioletten Strahlungen vergleichbar, also wohl imstande, die äußeren Elektronen auf höhere Stufen zu bringen. Jedenfalls werden bei der Bindung zweier Atome die oberflächlichen Elektronen in Mitleidenschaft gezogen. Um ein genaues Bild von diesen Vorgängen zu haben, ist es nötig, eine große Zahl von angeregten Stufen des Moleküls zu prüfen, sowie auch die entsprechenden Atomzustände, die entstehen, wenn jedesmal die Schwingungsenergie stark zunimmt. Eine größere Zahl von Energienstufen ist aber nur von wenigen Molekülen bekannt, von H_2 , He_2 , N_2 . In den meisten anderen Fällen sind höchstens zwei bis drei angeregte Zustände ermittelt worden.

Die erste Wirkung bei der Annäherung zweier Atome bis auf Distanzen von 10^{-7} zu 10^{-8} cm wird dem elektrischen Feld zuzuschreiben sein, das zwischen den Atomen entsteht. Durch dieses

Feld wird die Zusammensetzung der Bahnvektoren l und der Eigenvektoren s der Elektronen in jedem Atom gestört. Im Falle starker Kräfte stellen sich alle l und s so ein, daß ihre Komponenten in der Richtung des Feldes den Wert $i_l = l, l-1, \dots, -l$ und $i_s = s, s-1, \dots, -s$ annehmen. Werden für jedes Atom irgend zwei solcher Werte gewählt, so bekommt man einen möglichen Zustand des Moleküls $i_l = i_{l1} + i_{l2}$ und $i_s = i_{s1} + i_{s2}$. Ein Boratom im Grundzustand mit zwei unveränderlichen K -Elektronen, zwei $2s$ - und einem $2p$ -Elektron, d. h. dem Zustand $(1s)^2 (2s)^2 2p = {}^2P_{1/2, 3/2}$, gibt, wenn verschiedene Vorzeichen als verschieden gerechnet werden, sechs mögliche Wertepaare, ein 3P ($l = 1, s = \pm 1, 0$)-Sauerstoffatom deren neun. Es gibt also 54 verschiedene Möglichkeiten, diese Werte zu je zwei zusammenzufassen, und deshalb 54 verschiedene Zustände. Aus dem Molekülspektrum des BO -Moleküls sind aber nur drei Doppelstufen bekannt, als unterste 2S , darüber 2P und 2S . Es muß also wohl berücksichtigt werden, daß es im elektrischen Feld gewöhnlich nicht auf die Richtung der i_l ankommt, und daß das elektrische Feld nur eine Einstellung der i_l , nicht auch unmittelbar der s bewirkt. Bei der Zusammensetzung der i sind deshalb nur die Werte

$$|i_{l1}| + |i_{l2}|$$

und

$$|i_{l1}| - |i_{l2}|$$

und das gesamte Eigenmoment s jedes Atoms zu berücksichtigen. So ergeben sich dann aus dem 3P ($s = 1$) oder $i_l = 1, 0$ des O und dem 2P ($s = \frac{1}{2}$) des B die Stufen S, P, P, S, D .

$$\begin{array}{l} {}^2P \quad l = 1 \quad i_l = 0 \quad i_s = \pm \frac{1}{2} \\ {}^3P \quad l = 1 \quad i_l = 0 \quad i_s = \pm 1, 0 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} i_l = 1 \quad i_s = \pm \frac{1}{2} \\ i_l = 1 \quad i_s = 0, \pm 1 \end{array}$$

In diesem Sinne ist also das Molekül bereits in den Atomen vorausgebildet. Man denkt sich beide Atome in ein elektrisches Feld gebracht und schreibt die möglichen absoluten Werte nieder, die die Komponenten von l in der Richtung des Feldes annehmen können. Für jedes Atom wird einer dieser i -Werte gewählt, und beide zusammengesetzt geben die möglichen i -Werte des Moleküls. Die Resultanten s jedes Atoms werden ohne weiteres in den verschiedenen möglichen Weisen zusammengefügt und ergeben den gesamten Eigenimpuls s des Moleküls. Dabei sind, wie bei Atomen, solche Zustände des Moleküls auszuschließen, in denen zwei Valenzelektronen

genau dieselben Quantenzahlen bekommen. Diese Forderung begünstigt die Entstehung kleiner Resultanten i und s , weil bei einer größeren Zahl von gleichwertigen Elektronen sich die l und s in verschiedenen Richtungen einstellen müssen, um Molekülbildung zu ermöglichen.

Es gibt nun aber noch eine andere Art, sich ein Bild von den Energienstufen der Molekülelektronen zu machen. Denkt man sich nämlich die Atome so stark genähert, daß aus dem Molekül ein Gesamtatom entsteht, wenigstens was die äußeren Elektronen anbelangt, so müssen auch seine Energienstufen denen des Atoms gleichen, das dieselbe Zahl äußerer Elektronen hat. In Frage kommt bei B und O das Na-Atom, oder, wenn man annimmt, daß ein Elektron jedes Atoms zur chemischen Bindung gebracht wird, das F-Atom. Denkt man sich nun die Kerne infolge starker Schwingungen immer mehr voneinander getrennt, so werden die Energienstufen des Atoms infolge des Feldes, das zwischen den Atomen entsteht, aufgespalten, aus einem 2P -Term wird ein 2S - und 2P -Term, aus einem 2D -Term ein 2D -, 2P - und 2S -Term. Diese Stufen müssen am Ende in die Stufen der einzelnen Atome übergehen bzw. sich aus ihnen durch einfache Zusammensetzung aufbauen lassen. Die unterste Stufe des Na-Atoms ist ein 2S -Term, der auch im elektrischen Felde erhalten bleibt, darüber kommt ein 2P -Term, aus dem ein 2S - und ein 2P -Term werden kann, also genau die Stufen des BO-Atoms. Allerdings ist bei BO der 2P -Term verkehrt, so daß auch das F-Atom zum Vergleich in Betracht kommt. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ist nur von einer weiteren genaueren Prüfung der Schwingungsstufen und Dissoziationsprodukte zu erwarten.

Für die höheren angeregten Stufen eines Moleküls ist die Aufteilung der Ladungen auf zwei Kerne nicht mehr stark von Belang, so daß die verschiedenen Elektronenzustände denen des Gesamtatoms sehr nahe kommen dürften, auch wenn man die Trennung der verschiedenen Stufen voneinander betrachtet. Doch ergibt sich schon für die unteren Stufen eine gute Annäherung, die sich auch deutlich darin zeigt, daß Moleküle mit der gleichen Zahl von Elektronen auch ähnliche Bandenspektren, ähnliche Art und gleiche Vielfachheit der Zustände aufweisen. Nur zeigt sich im allgemeinen eine stärkere Neigung, abgeschlossene, impulslose Schalen zu bilden ($i_l = 0, s = 0$). Bei den Hydriden der verschiedenen Elemente stellt sich die Drehung des Wasserstoffelektrons in entgegengesetzt gleiche Richtung, so

daß $s_1 + s_2 \rightarrow 0$, auch $i_l = 0$ ist. So gleichen dann manche Moleküle in ihren Energiestufen dem Atom, das zwei oder unter Umständen vier Elektronen weniger hat als das Molekül. Bei den höher angeregten Zuständen ist auch mit der Dissoziation des Moleküls zu rechnen.

Die folgende Liste (Tabelle 14) enthält die Übergänge, die je nach der Zahl der äußeren Elektronen in den verschiedenen Molekül-

Tabelle 14

| | | | | | | | |
|------------|----------------|-------|------|-----------------|-----------------------------|--|--|
| 2 | H ₂ | | | | | $1P \rightarrow 1S, 1S \rightarrow 1S$ | |
| 2+2+6 | | Li N | Be C | B ₂ | | } $1S, 1P$ | |
| 2+2+8+6 | | Na N | Mg C | Al ₂ | | | |
| 2+2+7 | | Li O | Be N | BC | | } $2P \rightarrow 2S$ | |
| 2+2+8+7 | | Na O | Mg N | Al C | | | |
| 2+2+8+8+7 | | K O | Ca N | Sc C | | } $2S \rightarrow 2S$ | |
| 2+2 | Li H | | | | | } $1S \rightarrow 1S$ | |
| 2+2+8 | Na H | Li Cl | Be O | BN | C ₂ | | |
| 2+2+8+8 | K H | Na Cl | Mg O | Al N | Si ₂ | | |
| 2+2+8+16 | (Cu H) | K Cl | Ca O | Sc N | | | |
| | (Ag H) | Cu Cl | Zn O | Ga N | | | |
| | (Au H) | Ag Cl | Cd O | In N | | | |
| | | Au Cl | Hg O | | | | |
| 2+2+1 | Be H | | | | | } $2P \rightarrow 2S$ | |
| 2+2+8+1 | Mg H | | Be F | BO | C N | | |
| | | | | CO ⁺ | N ₂ ⁺ | | |
| 2+2+8+8+1 | (Ca H) | | Mg F | Al O | Si N | | } $2S \rightarrow 2S$ |
| 2+2+8+16+1 | (Zn H) | | Ca F | Sc O | Ti N | | |
| | Hg H | | Sr F | YO | Zr N | | |
| 2+2+2 | | | | | | } $1S \rightarrow 1S$ | |
| 2+2+8+2 | | | | B Cl | CO | | N ₂ |
| 2+2+8+8+2 | | | | Al Cl | Si O | | PN |
| 2+2+8+16+2 | | | | | Ti O | | |
| | | | | | Zr O | | |
| 2+2+3 | | | | | | } $2S \rightarrow 2P$ | |
| 2+2+8+3 | | | | | C Cl | | NO |
| | | | | | (Sn Cl) | O ₂ ⁺ | } $2P \rightarrow 2P, 2P \rightarrow 2D$ |
| 2+2+8+4 | | | | | | O ₂ | |

gruppen gefunden worden oder zu erwarten sind. Dabei können in der Regel verwandte Elemente einander ersetzen, z. B. F oder J für Cl stehen usw. Der Grundzustand ist fett gedruckt. Genaue Ergebnisse sind allerdings nur mit Hilfe der Quantenmechanik zu erhalten.

17. Beispiele

H_2

Das Wasserstoffmolekül hat dieselbe Zahl äußerer Elektronen und dieselbe positive Gesamtladung wie das He-Atom, nur ist die positive Ladung auf zwei Punkte verteilt, die ungefähr $0,75 \cdot 10^{-8}$ cm voneinander getrennt sind. In den höheren Anregungsstufen, für welche das Elektron verhältnismäßig weit vom Molekül weg liegt, ist die Trennung der positiven Atomkerne nicht mehr von Belang, so daß die Energiestufen mit denen des He nahe zusammenfallen sollten. Die Übergänge zwischen den verschiedenen Stufen würden ebenfalls denen des He ähnlich sein, nur daß jetzt infolge des elektrischen Feldes, das zwischen den Atomen besteht, auch gewisse Wechsel $\Delta i_l = 0$, also $S - S$ -, $P - P$ -Linien erlaubt sind, wie bei einem He-Atom, das sich in einem starken elektrischen Felde befindet. Wie das He-Spektrum, scheint auch das H_2 -Banden- (oder Viellinien-) Spektrum in zwei Teile zu zerfallen; in dem einen sind alle Stufen dreifach, in dem anderen, dem Parhelium, dagegen einfach; nur für die unterste Stufe, den gewöhnlichen Zustand des Moleküls 1S , gibt es keinen entsprechenden tiefen 3S -Term. Die P -Zustände spalten in S - und P - (oder Σ - und Π -) Terme auf. Übergänge zwischen Stufen verschiedener Vielfachheit kommen nicht vor. Infolgedessen gehen Linien nur von den 1P - (nicht auch den 3P -) Stufen zu der Grundstufe 1S , was im He eine Linienreihe (584, 537, 522 Å usw.) gibt, im Wasserstoff dagegen infolge der Aufspaltung des 1P -Terms in einen $^1\Sigma$ - und $^1\Pi$ -Zustand einen Gang von Banden $n \ ^1\Pi \rightarrow 1 \ ^1S$ (Wernerbanden $2 \ ^1\Pi - 1 \ ^1\Sigma$) und als schwächere Übergänge $n \ ^1\Sigma - 1 \ ^1\Sigma$ (Lymanbanden $2 \ ^1\Sigma - 1 \ ^1\Sigma$). Die Wernerbanden sind besonders stark unterhalb 1250 Å, das Lymanssystem oberhalb 1250 Å (Abb. 55). Auf den Anfangsstufen dieser letzteren Banden endigen Linien, die ins sichtbare Spektrum fallen und besonders deutlich erscheinen, wenn H_2 bei Drucken unterhalb 0,01 mm Hg durch langsame Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit (feldfreier Entladung) angeregt wird. Die Linien liegen vor allem im blauen und violetten Gebiet; die stärksten Linien des H_2 -Spektrums gehören zu ihnen (wie 4634,0, 4580,0, 4177,1, 4171,3, 4069,6, 4628,0, 4719,0 Å, die meisten in der Gegend der Cyanbanden und mitunter mit Cyanlinien verwechselt). Diese violetten Banden (Abb. 56a) zerfallen in zwei Abteilungen, die

offensichtlich den unteren Zustand $2^1\Sigma$ gemeinsam haben. Das eine System besteht aus starken Q -Zweigen, die im Magnetfeld nicht beeinflusst werden, das andere aus R - und P -Zweigen, deren Linien im Magnetfeld alle einen Zeemaneffekt geben und die von einer um etwa 200 cm^{-1} höheren Elektronenstufe ausgehen (Abb. 57).

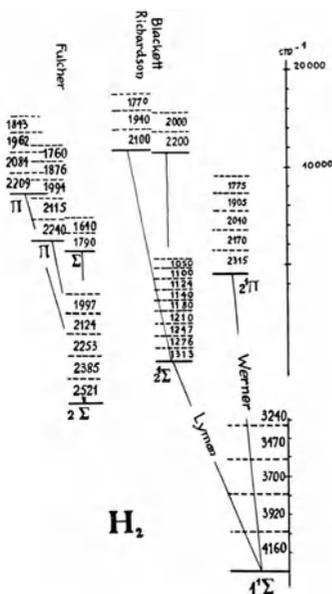


Abb. 55. Anregungsstufen des H_2 -Moleküls; über jeder Stufe sind die zugehörigen Schwingungsstufen eingetragen. Zu jeder Schwingungsstufe gehören noch sechs bis zehn Drehstufen. Der genaue Bau der 2Σ -Stufe ist nicht bekannt, wird aber hier als $2^1\Sigma$ angenommen

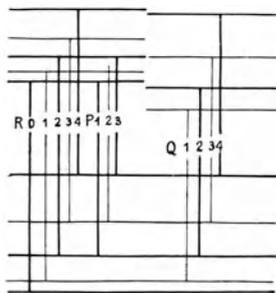


Abb. 56 a. Bau der violetten Banden (Blackett, Richardson)

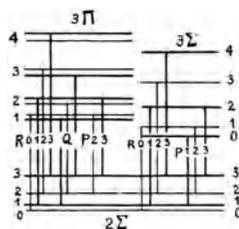


Abb. 56 b. Bau der Fulcherbanden nach Sandeman, Richardson u. a. Die Drehstufen des 3Π , 4Π -Zustandes zeigen deutliche Aufspaltung in AB (oder gerade und ungerade Zustände)

Eine vollständig getrennte Schar von Banden erreicht im infraroten, roten und grünen Teil des Spektrums ihre größte Stärke: die Fulcherbanden, die besonders kräftig in der Geissleröhre, bei reinem Glas und reinem Gas, auftreten. Die Linien, die in diesen Übergängen entstehen, werden von dem Gase absorbiert, da der Endzustand metastabil ist und ein Übergang zum Grundzustand

nicht vorkommt. In den eigentlichen Fulcherbanden ist der Q -Zweig besonders stark, und im weiteren ist der R -Zweig stärker als der P -Zweig. Im Molekül sind außerdem noch $3S \rightarrow 2^1S$ -Übergänge zu beobachten; diese Banden haben nur P - und Q -Linien. Die AB -Aufspaltung im Anfangszustand der Fulcherbanden ist proportional zu p (Abb. 56b).

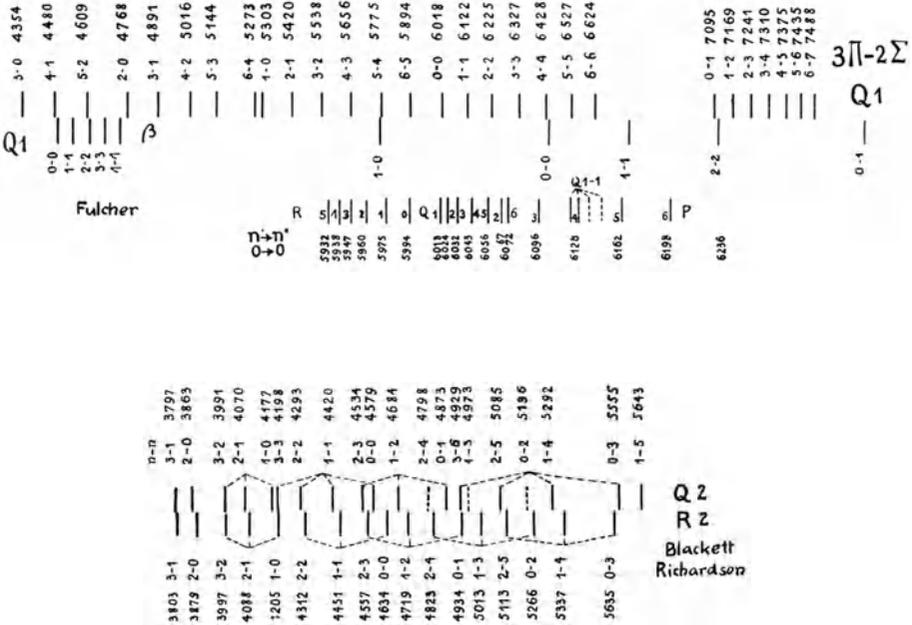


Abb. 57. Verteilung der Wasserstoffbanden (Fulcher, Blackett, Richardson) über das sichtbare Spektrum und Anordnung der Linien innerhalb einer Bande (Fulcherbande $n' = 0 \rightarrow n'' = 0$)

In Übereinstimmung mit Hunds Theorie ergäben sich somit für den niedersten angeregten Zustand drei Stufen: 1P der Anfangszustand der Wernerbanden, 1S (oder 3S ?) der Anfangszustand der Lyman-, Endzustand der Blackettbanden und 1S (entsprechend 2^1S des He) der Endzustand der Fulcherbanden (Abb. 55).

Infolge des einfachen Baues des H_2^+ -Ions und des H_2 -Moleküls ist es möglich, Schrödingers Wellengleichung für sie aufzustellen

und, wenn auch nicht allgemein, so doch mittels bekannter Näherungsverfahren, für einzelne Werte des Abstandes $2r$ zwischen den Protonen H^+ zu lösen und damit den Potentialverlauf für das Wasserstoffmolekül zu berechnen. Das Ergebnis kann dann ver-

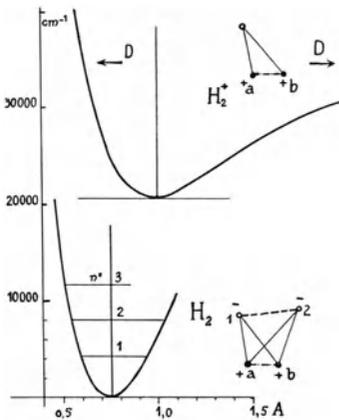


Abb. 58. Potentialkurve (berechnet nach Schrödingers Wellengleichung) des H_2 und H_2^+ ; die Kurven sind so angeordnet, daß die Dissoziationsenergie D für H_2 und H_2^+ in die gleiche Höhe zu liegen kommt

glichen werden mit der Kurve, die sich aus dem Bandenspektrum für den Grundzustand des H_2 ableiten läßt (Abb. 58). Es ergibt sich nach beiden Verfahren für die Gleichgewichtslage für die Atome und daher dasselbe Trägheitsmoment ($0,46 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$ oder $B = 60$). Die Schwingungsfrequenz im Grundzustand beträgt 4900 cm^{-1} (gegen 4200 beobachtet) für H_2 und 1150 für H_2^+ . Im H_2^+ sind die Kerne im Mittel 2 \AA voneinander entfernt, gegen $1,5$ im H_2 ; bei der Ionisation kann zwar am inneren Umkehrpunkt der Atomschwingung ein merklicher Teil der aufgenommenen Energie in Schwingungsenergie übergehen, doch nicht genug ($2,7 \text{ Volt}$), als daß Zerfall erfolgen würde; H_2^+

kann sich also in einer Entladung in nennenswerter Menge bilden. Infolge der hohen Anregungsenergie, die mit He^+ zu vergleichen ist, wird es aber kaum ein eigenes Bandenspektrum aussenden, vielleicht aber wohl bei Wiedervereinigung ein kontinuierliches Band.

CO

Die verschiedenen Elektronenzustände des CO-Moleküls sind im wesentlichen 1S -, 1P -, 3S - und 3P -Zustände, wie beim entsprechenden Atom Mg, das dieselbe Zahl von Elektronen besitzt (Abb. 59). Es findet Absorption vom Grundzustand zu allen diesen Stufen hin statt, und zwar scheint die Absorption um so stärker zu werden, je höhere Stufen in Frage kommen, was bei Bandenspektren oft zu beobachten ist und im Gegensatz zu den Erscheinungen bei Atomen steht.

Intensität der Elektronenübergänge in Absorption (Birge)

| | | | | | | | | |
|-------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| $X \rightarrow a$ | $X \rightarrow a'$ | $X \rightarrow A$ | $X \rightarrow b(?)$ | $X \rightarrow B$ | $X \rightarrow C$ | $X \rightarrow E$ | $X \rightarrow F$ | $X \rightarrow G_1 G_2 G_3$ |
| $1S-3P$ | $1S-1^3S$ | $1S-2^1P$ | $1S-2^3S$ | $1S-2^1S$ | $1S-3^1P$ | $1S-3^1S$ | $1S-3^1P$ | |
| 10 | 1 | 10 000 | 600 | 4000 | 110 000 | 100 000 | 800 000 | je 7 000 000 |

Die vierte positive Kohlenstoffgruppe mit nach Rot abgeschatteten Banden stellt eine besonders ausgedehnte Sammlung von Bandengruppen des CO dar. Die ersten 42 Banden, zwischen

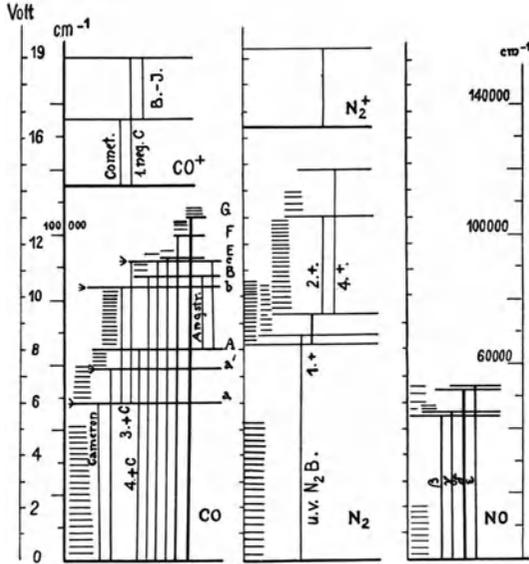


Abb. 59. Anregungsstufen des CO, N₂ und NO und beobachtete Banden

2631 und 2045 Å, wurden von H. Deslandres gemessen. Th. Lyman maß hundert weitere Banden zwischen 2068 und 1335 Å. Die Kanten lassen sich darstellen durch

$$\nu = 65062 + (1514 v' - 17,24 v'^2) - (2162 v'' - 12,703 v''^2).$$

Die n' -Folge ($n'' = 0$) wurde von Leifson in normalem CO in Absorption gefunden bis zu der Bande (11, 0). Die untersten Schwingungsstufen des CO-Moleküls ergeben sich als 4,679, 2,354 und 1,578 μ , und stimmen demnach mit den schon länger bekannten infraroten Schwingungsbanden des CO bei 4,67, 2,35 und 1,573 μ überein.

Der obere Zustand der vierten positiven Kohlenstoffgruppe ist derselbe wie der untere Zustand der Ängström-CO-Banden. Das (0, 0)-Band liegt bei 4511 Å (22156,6), und

$$\nu = 22156,6 + (2158 n' - 76 n'^2) - (1499,3 n'' - 17,24 n''^2),$$

eine starke Bandengruppe liegt im Grünen bei 5165.

Aus einem unbekanntem Grunde ist der Abstand der untersten von der ersten Schwingungsstufe besonders groß im Verhältnis zu den übrigen Stufen (Schwingungsstörung).

Zu derselben unteren Stufe wie die Ängström-CO-Banden geht noch eine zweite ähnliche Gruppe, einem $2^1S \rightarrow 2^1P$ -Übergang entsprechend, die ebenfalls *Q*-, *P*- und *R*-Zweige aufweist (K. Asundi).

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 | 3 |
|----------|-----------------|----------------------------|----------------------------|---|
| $n' = 0$ | 3 681 27 158 | 3 893 25 678,7 686,2 | 4 125 24 235,6 243,1 | 4 380 Å 22 823,4 (Kante) 830,8 (Nullinie) |

Ein zweiter Gang von Banden, der, wie die vierte positive Kohlenstoffgruppe, ebenfalls von gewöhnlichem CO absorbiert wird (J. J. Hopfield, V. Henri), liegt in der Gegend von $\lambda = 2100$ zu $\lambda = 2600$ Å.

| $n'' =$ | 1 | 2 | 3 |
|----------|-------------------|--------|--------|
| $n' = 2$ | 2 260 (42 244) | | |
| 3 | 2 371 (42 160) | 43 875 | |
| 4 | 2 493 (40 102) | 41 809 | |
| 5 | | 39 770 | 41 457 |
| 6 | | | 39 444 |

Diese Banden, die besonders bei einem Überschuß an Edelgasen erscheinen, haben fünffache Umkehrpunkte und entsprechen einem $3P - 1S$ -Übergang. Die Absorption ist viel weniger stark als für die $1P - 1S$ -Banden. Wie auf oberen Stufen der vierten Kohlenstoffbanden endigen auch auf der oberen Stufe der Cameronbanden zwei weitere Bandengruppen: die sogenannte vierte positive Gruppe des Kohlenstoffs, deren Banden sich zwischen 3825 und 2295 Å entwickeln (Figur in Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe).

Neben dem neutralen Molekül gibt das Ion CO^+ noch drei verschiedene Gruppen von Banden. Die Vielfachheit der Elektronenstufen wird aber dabei aus ungerade gerade, 2S (tiefste Stufe), 2P und $2\,{}^2S$. Der Übergang ${}^2P \rightarrow {}^2S$ entspricht den Kometenschwanzbanden (Fowler). Um sie stark zu erhalten, schickt man am besten eine Entladung durch eine Geissleröhre, die mit Helium von 2 cm Druck gefüllt ist und eine Spur von CO von 10^{-4} mm Druck enthält. Bei hohem Druck erscheint noch eine zweite Gruppe, die Deslandreschen ersten negativen Kohlenstoffbanden, die ebenfalls in Kömeten auftreten. Sie liegen zwischen λ 2100 bis 2900 Å, sind nach Rot abgeschattet und weisen die einfache Struktur der ${}^2S - {}^2S$ -Banden auf (wie N_2^+ , CN-Banden). Sie haben dieselben unteren Schwingungsstufen wie die Kometenschwanzbanden und stellen demnach eine stärkere Anregung des CO-Ions dar. Zwischen den beiden oberen Stufen der Gruppen ist ein weiterer Übergang möglich, der zu den Baldet-Johnson-Kombinationsbanden $2\,{}^2S \rightarrow {}^2P$ Veranlassung gibt (nach Violett abgeschattet).

Von den spektroskopisch gleichwertigen Elementen SiO und CS ist bis jetzt nur je ein Gang von Banden genauer bekannt, die den CO-Banden $2\,{}^1P - 1\,{}^1S$ entsprechen. Die unregelmäßig große erste Schwingungsstufe, die sich in dem $1\,{}^1P$ -Zustand des CO zeigte, tritt in bemerkenswerter Weise auch in CS auf. Die Banden sind nach Rot abgeschattet und bestehen aus *R*-, *Q*- und *P*-Linien. Das Verhältnis der Elektronenübergänge im Molekül zu dem Energieunterschied der beiden Stufen im entsprechenden Atom ist ungefähr $\text{CO/Mg} = 1,856$, $\text{CS/Ca} = 1,646$, $\text{SiO/Ca} = 1,811$, also annähernd gleich.

N_2 (Abb. 59, 60)

Wie in manchen anderen physikalischen Eigenschaften gleicht das N_2 -Molekül auch in seinem Spektrum dem CO-Molekül. Infolge des viel schwächeren inneren elektrischen Feldes (kleines Dipolmoment) fallen aber Übergänge zwischen Stufen verschiedener Vielfachheit und ähnliche, bei leichten Atomen verbotene Übergänge aus. Die unterste dreifache Stufe ist infolgedessen metastabil (erste positive Stickstoffbanden vermutlich ${}^3D - {}^3P$, zweite positive Banden ${}^3P - {}^3P$). Die Anregung des Stickstoffs in der elektrischen Entladung führt bei Anwesenheit kleiner Spuren von O_2 zu einem Nachleuchten, in welchem Banden der ersten positiven Gruppe ausgesandt werden, auch nachdem die Entladung schon aufgehört

hat. Es kommen vor allem Banden aus dem elften oberen Schwingungszustand zur Ausstrahlung; erfolgt jedoch in dieser Stufe der Elektronenübergang am inneren Umkehrpunkt, so zerfällt das

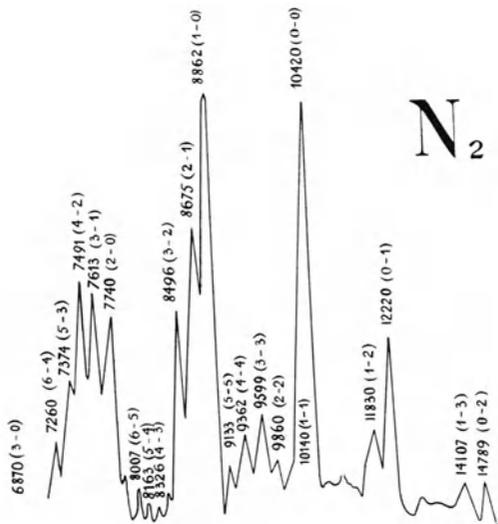


Abb. 60. Die Stärke der Banden der ersten positiven Gruppe des N₂ im Infraroten; Galvanometerauslässe nach Poetker

Molekül in Atome, was die Rückkehr des Gases in den normalen Zustand verzögert (langsameres Abklingen des Nachleuchtens). Auch die grüne Nordlichtlinie 5577,3 des Sauerstoffs kann in diesem Nachleuchten für sich allein auftreten.

Die Halogenide der alkalischen Erden

BeF, MgF, CaF, SrF, BaF, CaCl usw.

Die Banden der Halogenide alkalischer Erden sind schon lange bekannt, da viele von ihnen leicht anzuregen sind und schon in der Flamme in Ausstrahlung und in den Dämpfen in Absorption erscheinen. Es war bis jetzt nicht möglich, den feineren Bau der CaF- und der Banden der noch schwereren Moleküle zu untersuchen, da auch bei großer Dispersion die Linien sich zu sehr häufen. Von den entsprechenden BeF-Banden konnte jedoch festgestellt werden, daß sie aus sechs Zweigen, nach abnehmenden Wellenzahlen ge-

ordnet aus $R_2, R_1, Q_2, Q_1, P_2, P_1$ bestehen, von denen R_2, R_1, Q_1 Kanten bilden (W. Jevons, F. A. Jenkins). Die Banden gehören zu dem Übergang ${}^2P - {}^2S$, wie die stärksten Banden der Hydride oder die BO-Banden (Abb. 22). Die Banden dieser

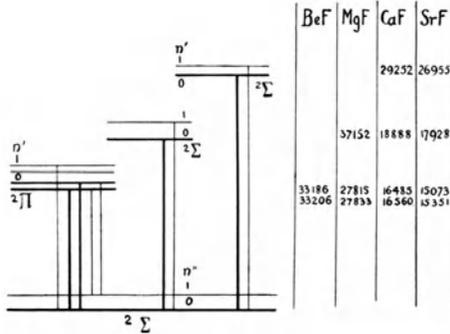


Abb. 61. Übersicht über die Banden der Fluoride der alkalischen Erden (ähnliche chemische Verbindungen haben ähnliche Bandenspektren)

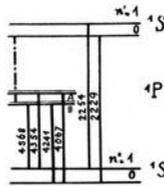


Abb. 62. Banden des AlH; die Untersuchung dieser Banden durch Hulthén, Bengtsson gestattete, die Kombinationsbeziehungen zu prüfen betreffs der Übergänge zwischen A- und B-Stufen in P-, Q-, R-Zweigen

Halogenide besitzen einen gemeinsamen Zug, nämlich sehr lange Bandengruppen (mit demselben Δn), und zwar kommen im wesentlichen nur die Gruppen mit $\Delta n = 0, \Delta n = +1, \Delta n = -1$ vor mit je bis zu 30 Banden; solche ausgedehnten Gruppen treten bekanntlich auf, wenn sich beim Elektronenübergang das Trägheitsmoment nur sehr wenig ändert.

Abkürzungen und Zeichen

| | |
|--------------------------------------|--|
| r | Abstand zwischen Atomkernen (Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-8} cm). |
| r_0 | Abstand zwischen Atomkernen im Gleichgewichtszustand. |
| I | Trägheitsmoment des Moleküls $I = \mu r^2$, Größenordnung 10^{-40} g cm ² . |
| I_0 | Trägheitsmoment des Moleküls in der Gleichgewichtslage. |
| μ | Äquivalente Masse des Moleküls in der Drehbewegung $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}.$ |
| M_1, M_2 | Masse der Atome ($1,65 \cdot 10^{-24}$ mal Atomgewicht). |
| $B = h/8 \pi^2 I$ | $= 27,70 \cdot 10^{-40}/I$ (wenn auf Wellenzahlen bezogen). |
| $m_0 = 9 \cdot 10^{-28}$ | Masse des Elektrons. |
| ' | Wert einer Größe im angeregten Zustand des Molekülelektrons, Anfangszustand in Emission, z. B. P' oder v' . |
| '' | Wert eines Ausdrucks im Endzustand, nach Ausstrahlung des Moleküls, weniger hoch angeregter oder normaler Zustand. Anfangszustand in Absorption. |
| n | Nummer der Schwingungsstufe des Moleküls in einem gegebenen Zustand, die tiefste Stufe als Null gezählt. |
| v | Schwingungsquantenzahl ($v = n + \frac{1}{2}$). |
| p | Gesamtdrehmoment des Moleküls in Einheiten von $h/2 \pi$ (oft auch mit j) bezeichnet. |
| p^0 | Drehmoment der Atome allein (auch m). |
| s | Drehmoment des Elektrons (Eigenmoment). |
| l | Drehmoment des Elektrons auf seiner Bahn (in Atomen). |
| i_l | Drehmoment des Elektrons auf seiner Bahn (in Molekülen). |
| $S, P, D (\Sigma, \Pi, \Delta)$ usw. | Zustand des Atoms (oder Moleküls), für den l (oder i_l) = 0, 1, 2 usw. |
| A, B | Teilstufen, in die Terme mit $i_l > 0$ infolge der Drehbewegung aufspalten („ σ doubling“). |
| $l + s = j$. | |
| $i_l + s = i, i_l + p_0 = p_l$. | |
| e | Anregungsenergie des Elektrons. |
| $F(p)$ | Drehstufen des Moleküls. |
| R | Positiver Zweig einer Bande $p' - p'' = 1$. |
| Q | Nullzweig einer Bande $p' - p'' = 0$. |
| P | Negativer Zweig einer Bande $p' - p'' = -1$. |
| ν_e oder ν_0 | Nulllinie, ausfallende Linie oder Lücke zwischen P - und R -Zweig, wie sie in allen Banden vorkommt, auch Ursprung der Bande genannt. |

System von Banden oder Gang von Banden: alle Banden, die zu demselben Elektronenübergang gehören (englisch system, französisch groupe oder ensemble).

Gruppe, Bandengruppe (englisch sequence, französisch complexe oder groupe): Banden, für welche $n' - n'' = \Delta n$ konstant ist.

Längsreihe oder Längsserie (englisch n' progression, französisch famille): Banden, die zu demselben Elektronenübergang gehören und für die $n'' = \text{konstant}$, z. B. Bandenzug, der von einem kalten Gas absorbiert wird.

Querserie (englisch n'' progression, französisch classe): Banden, für die n' konstant ist, die also z. B. bei Ausstrahlung von demselben Schwingungszustand ausgehen, und deren Abstand deshalb die Schwingungsstufen des normalen Moleküls zeigt.

In einer $n' n''$ -Aufstellung bilden die Gruppen Diagonalleihen, die Banden einer Längsserie stehen untereinander, die Banden einer Querserie nebeneinander.

Bandenspektrum: alle Banden, die zu einem Molekül gehören.

Übersicht der Oxydspektren

BeO (Kanten, W. Jevons). $^1S - ^1S$

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $n' = 0$ | 4708,7 | 5054,1 | 5445,9 | | | |
| 1 | 4427,3 | 4732,7 | 5075,2 | 5462,7 | | |
| 2 | 4180,0 | 4451,8 | 4754,5 | 5094,0 | 5477,0 | |
| 3 | | 4204,2 | 4474,7 | 4775,4 | 5112,0 | 5481,1 |
| 4 | | | | 4496,5 | 4795,2 | 5127,3 |
| 5 | | | | | 4517,3 | 4813,0 |

BO, $\alpha (^2P \rightarrow ^2S)$ -Banden und

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------|------|------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 4227 | 4588 | 5011 | 5512 | 5763 |
| 1 | 4017 | 4341 | 4718 | 5159 | 5685 |
| 2 | 3829 | 4123 | 4442 | 4855 | 5317 |
| 3 | 3662 | 3930 | 4236 | 4589 | |

$\beta (^2S - ^2S)$ -Banden (ber.)

| | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 2331 | 2437 | 2551 | 2675 | 2810 |
| 1 | 2265 | 2364 | 2472 | 2714 | 2714 |
| 2 | 2193 | 2286 | 2387 | 2495 | 2681 |
| 3 | 2145 | 2234 | 2330 | 2433 | 2544 |

NO, β -Banden ($^2S \rightarrow ^2P$) $\left(\begin{matrix} 2 \rightarrow 15 = 4479 \\ 3 \rightarrow 16 = 4572 \end{matrix} \right)$

| $n'' =$ | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $n' = 0$ | 2620,51 | 2747,56 | 2885,25 | 3034,85 | 3197,97 | 3376,43 | 3572,39 | 3788,48 |
| 1 | 26,13 | 54,25 | 92,59 | 42,97 | 3206,94 | 86,38 | 83,48 | 3800,91 |
| 2 | | 2672,5 | 2802,59 | 2943,6 | 3096,8 | 3263,8 | 3446,5 | 3647,2 |
| 3 | | 78,7 | 09,40 | 51,1 | 3105,0 | 73,0 | 56,6 | 58,5 |
| 4 | | | | | | 3159,8 | 3330,7 | 3517,8 |
| 5 | | | | | | 68,3 | 40,2 | 28,4 |

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | |
|----------|------|------|------|------|------|---|
| $n' = 0$ | 2269 | 2368 | 2477 | | 2721 | $(\gamma$ -Banden $^2S - ^2S)$ $(\delta$ -Banden) |
| 1 | 1913 | 1987 | 2062 | 2142 | 2229 | |

Ångström-CO-Banden ($2^1S \rightarrow 2^1P$). (Endzustand derselbe wie der Anfangszustand der vierten positiven Gruppe)

| n' | $n'' = 0$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|------|---|
| 0 | 4512,0 | 4835,0 | 5198,5 | 5610,1 | 6079,8 | 6620,2 | 7258 | |
| 1 | 4124,6 | 4392,9 | 4690,8 | 5023,5 | 5396,8 | 5818,4 | 6298 | |
| 2 | 3820,9 | 4050,0 | 4301,9 | 4580,0 | 4888,3 | 5231,6 | 5616 | |

CO-Banden ($3^1S \rightarrow 2^1P$). (Asundi, Deslandres)

| | | | | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 3681 | 3893 | 4125 | 4380 | 4661 | 4973 | 5319 | 5706 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|

Ultraviolette Sauerstoffbanden ($^3S - ^3S$).

(Schumann, Runge, Füchtbauer und Holm, Ossenbrüggen)

| n' | $n'' = 0$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------|-----------|------|------|------|------|------|------|--------|
| 0 | 2026 | 2092 | 2161 | 2234 | 2310 | 2392 | 2477 | 2567 |
| 1 | 2000 | 2062 | 2130 | 2200 | 2274 | 2353 | | (2519) |
| 2 | 1972 | 2034 | 2100 | 2168 | 2240 | 2316 | | |
| 3 | 1947 | 2008 | 2071 | 2138 | 2209 | 2282 | | |
| 4 | 1924 | 1984 | 2045 | 2110 | 2179 | 2256 | | |
| 5 | 1902 | 1961 | 2021 | 2085 | 2152 | 2221 | | |
| 6 | 1882 | 1939 | 1999 | 2061 | 2127 | 2193 | | |
| 7 | 1863 | 1919 | 1977 | 2038 | 2102 | 2169 | | |
| 8 | 1847 | 1901 | 1958 | 2018 | 2080 | 2146 | | |
| 9 | 1831 | | | | | | | |
| 10 | 1817 | | | | | | | |
| | u.s.w. | | | | | | | |

| n' | $n'' = 8$ | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|------|-----------|--------|------|------|------|------|------|
| 1 | 2662 | 2764 | 2876 | 2985 | 3106 | 3238 | 3372 |
| 2 | (2639) | (2710) | | | | | |

Die eingeklammerten Werte stammen aus Messungen an flüssigem Sauerstoff und sind ungenau.

Atmosphärische Sauerstoffbanden. $^1S - ^3S$

| n' | $n'' = 0$ | 1 | 2 | 3 |
|----------|-----------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 7621 | 6884 | 6288 | 5796 |

Ultraviolette Banden des O_2^+ (${}^2S \rightarrow {}^2P$), angenäherte Werte,
berechnet nach $38308 + (885,2 - 13,7 n') n' - (1565 - 11,4 n'') n''$

| n' | $n'' = 0$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0 | 2609 | 2742 | 2885 | 3041 | 3211 | 3398 | 3603 | 3827 |
| 1 | 2552 | 2678 | 2814 | 2962 | 3124 | 3300 | 3493 | 3704 |
| 2 | 2498 | 2619 | 2749 | 2890 | 3043 | 3211 | 3393 | 3592 |
| 3 | 2448 | 2564 | 2688 | 2824 | 2970 | 3128 | | |
| 4 | 2401 | 2513 | 2633 | 2762 | | | | |
| 5 | 2358 | 2466 | 2581 | | | | | |
| 6 | 2318 | 2422 | | | | | | |
| 7 | 2281 | 2381 | | | | | | |

Banden des O_2^+ im sichtbaren Gebiet (ber.)

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------|------|------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 6025 | 6418 | 6855 | 7344 | |
| 1 | 5631 | 5972 | 6349 | 6766 | 7231 |
| 2 | 5295 | 5596 | 5925 | 6287 | 6232 |
| 3 | 5006 | 5274 | 5565 | 5884 | |
| 4 | 4754 | 4996 | 5257 | | |

AlO

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 4842 | 5079 | 5337 | 5615 | | |
| 1 | 4648 | 4866 | 5102 | 5358 | 5635 | |
| 2 | 4470 | 4672 | 4888 | 5123 | 5376 | 5651 |
| 3 | 4308 | 4494 | 4694 | 4909 | 5143 | 5394 |
| 4 | 4158 | 4330 | 4516 | 4715 | | 5161 |
| 5 | | 4181 | 4352 | 4537 | 4736 | |

SiO. (W. Jevons)

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 2344 | 2414 | 2487 | 2564 | 2631 | 2731 | 2820 | | |
| 1 | 2299 | 2366 | | 2510 | 2587 | 2669 | 2739 | 2846 | |
| 2 | 2255 | 2321 | 2388 | 2459 | 2533 | 2611 | 2694 | 2781 | |
| 3 | 2215 | | 2343 | | 2482 | 2557 | 2636 | 2719 | 2806 |
| 4 | 2177 | 2236 | 2298 | | 2433 | | | 2666 | 2744 |
| 5 | | 2197 | 2258 | | 2387 | | | | |

SO

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 2710 | 2793 | 2879 | 2970 | 3065 | 3166 | 3272 | 3384 | 3503 | 3628 | 3762 |
| 1 | 2664 | 2745 | 2829 | 2616 | 3008 | | | 3315 | 3429 | 3549 | 3677 |

ScO

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 6037 | 6409 | | | | | |
| 1 | 5737 | 6065 | 6437 | | | | |
| 2 | | 5765 | 6102 | 6477 | | | |
| 3 | | | 5802 | 6141 | 6518 | | |
| 4 | | | | 5840 | 6181 | 6567 | |
| 5 | | | | | 5878 | 6221 | 6601 |
| 6 | | | | | | 5918 | |
| 7 | | | | | | | 6003 |

TiO

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 |
|----------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 4954 | 5212 | 5496 |
| 1 | 4762 | 4999 | 5259 |
| 2 | 4585 | 4804 | 5044 |
| 3 | 4422 | 4626 | 4848 |

VO

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 |
|----------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 5737 | 6087 | 6478 |
| 1 | 5470 | | |

CrO

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 |
|----------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 6051 | 6394 | 6772 |
| 1 | 5794 | | |
| 2 | 5564 | | |

MnO

| $n'' =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| $n' = 0$ | 5585 | 5857 | 6153 | | | |
| 1 | 5360 | 5610 | 5882 | 6177 | | |
| 2 | 5159 | 5391 | 5639 | 5911 | 6205 | |
| 3 | 4977 | 5192 | 5423 | 5675 | 5944 | 6237 |
| 4 | 4815 | 5016 | 5231 | | 5713 | 5985 |
| 5 | 4688 | 4850 | 5051 | 5268 | 5500 | 5751 |
| 6 | | | 4892 | 5093 | 5312 | 5545 |

Quellenangabe

- A. Kratzer, Feinstruktur. *Ann. d. Phys.* **71**, 72, 1923.
E. Hulthén, Bandenspektrum des CO. *Ebenda* **71**, 41, 1923.
R. S. Mulliken, Electronic States and Band Spectrum Structure. *Phys. Rev.*, Teil I, **28**, 481, 1926; Teil II, **28**, 1202, 1926; Teil III, **29**, 391, 1927; Teil IV, **29**, 637, 1927; Teil V, **30**, 138, 1927; Teil VI, **30**, 785, 1927; Teil VII, **32**, 388, 1928; **26**, 561, 1925.
Derselbe, *Proc. Nat. Acad. of Science U. S. A.* **12**, 144, 1926.
Derselbe, Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. *Phys. Rev.*, Teil I, **32**, 186, 1928; Teil II, **32**, 761, 1928.
Derselbe, Oxygen Bands. *Ebenda* **32**, 880, 1928.
E. L. Hill and J. H. van Vleck, *ebenda* **32**, 250, 1928.
F. Hund, Zur Deutung der Molekelspektren. *Zeitschr. f. Phys.* **36**, 657, 1926; I., **40**, 742, 1927; II., **42**, 93, 1927; IV., **51**, 759, 1928.
E. Hulthén, *ebenda* **46**, 349, 1928; **50**, 319, 1928.
R. de L. Kronig, *ebenda* **46**, 814, 1928; **50**, 347, 1928.
D. Jack, OH-Banden. *Proc. Roy. Soc.* **115**, 373, 1927; **118**, 647, 1928; **120**, 222, 1928.
E. C. Kemble, L. Page, W. F. Colby, R. T. Birge, F. W. Loomis, *Molecular Spectra in Gases. Nat. Res. Counc. U. S. A.* **57**, 360 S., 1926.

Wertvolle Bandenphotographien, die viele Einzelheiten erkennen lassen, finden sich noch in:

- H. Konen, *Das Leuchten der Gase und Dämpfe.*
W. Jevons, *Proc. Roy. Soc.* **112**, 407, 1926.
R. Mecke, *Phys. Zeitschr.* **26**, 217, 1925.
F. A. Jenkins und H. de Laszlo, *Proc. Roy. Soc.* **122**, 103, 1929.
F. A. Jenkins, *Phys. Rev.* **31**, 539, 1928.

Anhang

Von neueren Arbeiten, in denen weitere Ausführungen und Entwicklungen zu finden sind, wären zu nennen:

| | |
|--|-----------------|
| E. Hiedemann, Zeitschr. f. Phys. 50 , 618, 1928 | H ₂ |
| W. Finkelburg, ebenda 52 , 27, 1928 | H ₂ |
| H. G. Gale, G. S. Monk und K. O. Lee, Astrophys. Journ. 67 , 90, 1928 | H ₂ |
| W. Finkelburg und R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. 54 , 198, 1929 | H ₂ |
| E. A. Hylleraas, ebenda 51 , 150, 1928 | H ₂ |
| J. Sandeman, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 49 , 48, 1929 . . . | H ₂ |
| O. W. Richardson und K. Das, Proc. Roy. Soc. 122 , 688, 1929 | H ₂ |
| O. W. Richardson und P. M. Davidson, ebenda 123 , 54, 1929 | H ₂ |
| J. K. MacDonald, ebenda 123 , 103, 1929 | H ₂ |
| W. Kapuscinski und J. G. Eymers, ebenda 122 , 58, 1929 . . | H ₂ |
| W. Weizel, Zeitschr. f. Phys. 51 , 328, 1928 | He ₂ |
| Derselbe, ebenda 52 , 175, 1928 | He ₂ |
| Y. Fujioka, ebenda 52 , 657, 1928 | He ₂ |
| S. Imanishi, Sc. Papers Tokyo 10 , 193, 1929 | He ₂ |
| A. Elliot, Proc. Roy. Soc. 123 , 629, 1929 | Cl ₂ |
| H. G. Gale und G. S. Monk, Astrophys. Journ. 69 , 77, 1929 . | F ₂ |
| G. Herzberg, Zeitschr. f. Phys. 52 , 815, 1928 | CO |
| J. D. Shea, Phys. Rev. 30 , 825, 1927 | C ₂ |
| E. Bengtsson, Zeitschr. f. Phys. 51 , 889, 1928 | AlH |
| E. Bengtsson und E. Hulthén, ebenda 52 , 275, 1928. . . . | AlH |
| J. E. Rosenthal und F. A. Jenkins, Phys. Rev. 33 , 163, 1929 | BeO |
| W. Jevons, Proc. Roy. Soc. 122 , 211, 1929. | BeF, MgF |
| R. C. Johnson, ebenda 122 , 161, 1929 | MgF, CaF usw. |
| E. Hulthén, Zeitschr. f. Phys. 50 , 318, 1928 | HgH |
| W. Kapuscinski und J. G. Eymers, ebenda 54 , 246, 1929 . . | HgH |
| R. de L. Kronig, Physica 9 , 81, 1929 | Allgemeines |
| H. Lessheim, Zeitschr. f. Phys. 51 , 828, 1928 | Allgemeines |
| E. Wigner und E. Witmer, ebenda 51 , 844, 1928. | Allgemeines |
| B. Rosen, ebenda 52 , 16, 1928 | Allgemeines |
| R. T. Birge und J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. 68 , 257, 1928 | N ₂ |

Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 46. Dr. Bruno Alexander-Katz: *Quarzglas und Quarzgut*. Mit 43 Abb. M. 2,50.
- Heft 47. Prof. Dr. G. Berndt: *Radioaktive Leuchtfarben*. Mit 28 Abbildungen im Text und auf einer Lichtdrucktafel. M. 4,—.
- Heft 48. Dr. R. Fürth: *Schwankungserscheinungen in der Physik*. Mit 5 Abb. M. 3,50.
- Heft 49. Dr. Hans Georg Möller: *Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen*. 3., vollständig umgearbeitete Auflage erschien außerhalb dieser Sammlung.
- Heft 50. Prof. Dr. C. Dorno: *Klimatologie im Dienste der Medizin*. Mit 11 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 51. Prof. Dr. C. Isenkrahe: *Zur Elementaranalyse der Relativitätstheorie*. M. 4,50.
- Heft 52. Dr.-Ing. Max Moeller: *Das Ozon. Eine physikalisch-chemische Einzeldarstellung*. Mit 32 Textfiguren. M. 6,—.
- Heft 53. Dr. V. Geilen: *Mathematik und Baukunst als Grundlagen abendländischer Kultur. — Wiedergeburt der Mathematik aus dem Geiste Kants*. M. 3,—.
- Heft 54. Dr. H. Heinrich Franck: *Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette in wirtschaftlicher, physiologischer und technischer Beziehung*. Mit 3 Abbildungen. M. 3,25.
- Heft 55. Dr. Alfred Wegener: *Die Entstehung der Mondkrater*. Mit 9 Abbild. im Text und auf 3 Tafeln. M. 2,25.
- Heft 56. Niels Bohr: *Drei Aufsätze über Spektren und Atombau*. 2. Auflage. Mit 13 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 57. Prof. Dr. Hans Cloos: *Der Mechanismus tiefvulkanischer Vorgänge*. Mit 24 Zeichnungen und einer Karte. M. 4,—.
- Heft 58. Dr. Walther Gerlach: *Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie*. 2. Auflage. Mit 43 Abbildungen.
- Heft 59. Prof. Dr. E. Study: *Denken und Darstellung in Mathematik und Naturwissenschaften*. 2. verbesserte und erweiterte Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 3,75.
- Heft 60. Prof. Dr. techn. Milan Vidmar: *Theorie der Kreiselpumpe*. Mit 39 Abbildungen. M. 4,75.
- Heft 61. Reg.-Rat Dr. W. Meissner: *Entfernungs- und Höhenmessung in der Luftfahrt*. Mit 66 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 62. Dr. K. Siebel: *Die Elektrizität in Metallen*. M. 3,50.
- Heft 63. Dr.-Ing. M. Dolch: *Die rationelle Verwertung der niederwertigen Braunkohlen*. Mit 7 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 65. E. Study: *Mathematik und Physik*. Eine erkenntnistheoretische Untersuchung. M. 1,50.
- Heft 66. Dr. Walter Schallreuter: *Über Schwingungserscheinungen in Entladungsröhren*. Mit 14 Abbildungen. M. 1,50.
- Heft 67. Prof. Dr. Eberhard Buchwald: *Das Korrespondenzprinzip*. M. 5,50.
- Heft 68. Direktor Dr. Iwan Döry: *Die Schüttelerscheinungen elektrischer Lokomotiven mit Kurbelantrieb*. Mit 12 Abbildungen. M. 1,50.
- Heft 69. Prof. Dr.-Ing. Fritz Emde: *Sinusrelief und Tangensrelief in der Elektrotechnik*. Mit 18 Bildern. M. 4,50.
- Heft 70. Laurenz Bock: *Die Konstitution der Ultramarine*. Mit 3 Abb. M. 2,40.
- Heft 71. Dr. Ernst v. Angerer: *Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen*. 2. Auflage. Mit 23 Abbildungen. M. 6,—.
- Heft 72. Dr. Fritz Giese: *Das außerpersönliche Unbewußte. Theoretische Bemerkungen zum intuitiven Denken*. M. 3,50.
- Heft 73. Dr.-Ing. Karl Becker: *Die Röntgenstrahlen als Hilfsmittel für die chemische Forschung*. M. 5,50.