

Die Gaydon-Banden des N₂

Von A. E. GRÜN

Aus dem Hochspannungslaboratorium Hechingen,
Abt. des Max-Planck-Instituts für Physik der Stratosphäre

(Z. Naturforschg. 9a, 1017—1019 [1954]; eingegangen am 2. Oktober 1954)

Ein erstmals von Gaydon beobachtetes Bandensystem des N₂-Moleküls („Gaydon's Green System“) wurde durch ein Bündel schneller Elektronen angeregt und spektroskopisch untersucht. Neue bisher unbekannte Banden dieses Systems wurden beobachtet. Die Schwingungsstruktur des Bandensystems wurde vermessen. Die Schwingungskonstanten der beiden kombinierenden Zustände des N₂-Moleküls ergaben sich zu:

$$\omega_e' = 923 \text{ cm}^{-1}; \omega_e'' = 766 \text{ cm}^{-1}; \omega_e' x_e' = 13 \text{ cm}^{-1}; \omega_e'' x_e'' = 12 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Untersuchung des N₂-Spektrums im grünen, roten und infraroten Spektralbereich wird dadurch erschwert, daß bei den üblichen Anregungsverfahren durch Gasentladungen in diesem Spektralbereich die „1. positive Bandengruppe“ des N₂-Moleküls stark vorherrscht; sie überdeckt andere, schwächere Bandensysteme und verhindert deren genaue Vermessung. Zu diesen normalerweise verdeckten Bandensystemen gehört ein erstmals von Gaydon¹ beschriebenes und dem N₂-Molekül zugeordnetes Bandensystem („Gaydon's Green System“). Zu seiner Anregung verwendete Gaydon eine Form der Gasentladung, bei der die 1. positive Gruppe weitgehend unterdrückt wird, nämlich eine stille (ozonizer-type-)Entladung in N₂ von Atmosphärendruck. Er beobachtete sieben Banden des Systems (fünf davon konnte er genauer vermessen) und ordnete sie in ein Kantenschema ein. Eine weitere Bande wurde von Carroll und Sayers² beobachtet und vermessen.

Die Anregung

Die Unterdrückung der 1. positiven Gruppe des N₂ gelingt fast vollständig³, wenn man zur Anregung ein Elektronenbündel verwendet, das im Vakuum beschleunigt und dann in das Gas eingeschossen wird⁴. Über die technische Durchführung dieser Methode und über die besonderen Eigenschaften dieser Art der Anregung wurde bereits berichtet^{4, 5}. Tatsächlich erscheinen bei dieser Art der Anregung die Gaydon-Banden mit sehr viel größerer Intensität als die 1. positive Gruppe,

so daß wir sie genauer und vollständiger vermessen konnten als dies seither geschehen war.

Die relative Intensität, mit der die Banden erscheinen, nimmt mit dem Gasdruck zu. Dies deutet darauf hin, daß sie nicht durch direkte, sondern allenfalls durch indirekte Primärprozesse oder durch Sekundärprozesse angeregt werden⁴. Dieser Schluß wird gestützt durch Beobachtungen an nachleuchtenden Gasstrahlen, über deren experimentelle Durchführung kürzlich berichtet wurde⁶: Die Banden zeigen im N₂-Strahl ein verhältnismäßig lang dauerndes Nachleuchten (etwa doppelt so lang als die 2. positive Gruppe). Durch Wahl geeigneter Bedingungen kann man es erreichen, daß die Intensität der Banden im nachleuchtenden Gasstrahl sogar etwas größer ist als im ruhenden Gas. Die im folgenden mitgeteilten Messungen sind daher an einem solchen angeregten Gasstrahl gemacht worden. Man hat dabei noch den Vorteil, daß man auf den Spektrogrammen Überlagerungen durch fremde Banden meist schon an deren anderem An- und Abklingverhalten erkennen kann.

Die Bedingungen, unter denen die Banden aufgenommen wurden, sind die folgenden (bezüglich der Einzelheiten muß auf die kürzliche Mitteilung⁶ verwiesen werden):

Beschleunigungsspannung der Elektronen: 40 kV;
Stromstärke des Elektronenbündels: 1 mA;
Stromdichte im Elektronenbündel: etwa 0,5 A/cm²;
Druck im Strahlraum $p_m = 15$ Torr;
Druck vor der Laval-Düse $p_1 = 600$ Torr;
Engster Durchmesser der Laval-Düse 0,5 mm.

dort beobachtet man einige Banden der 1. positiven Gruppe, die auch im Nordlicht stark hervortreten.

¹ A. G. Gaydon, Proc. Phys. Soc. Lond. A **56**, 85 [1944].

² P. K. Carroll u. N. D. Sayers, Proc. Phys. Soc. Lond. A **66**, 1138 [1953].

³ Dies gilt nicht für den infraroten Spektralbereich;

⁴ A. E. Grün, Z. Naturforschg. **9a**, 55 [1954].

⁵ A. E. Grün, E. Schopper u. B. Schumacher, Z. angew. Phys. **6**, 198 [1954].

⁶ A. E. Grün, Z. Naturforschg. **9a**, 833 [1954].



Unter diesen Bedingungen stellt sich eine Strahlform ein, von der in der zitierten Arbeit⁶, Abb. 3, eine Photographie im integralen Licht dargestellt ist. Photographiert man denselben Strahl durch ein Gelbfilter, so wird die starke blaue bis ultraviolette Strahlung des N₂ unterdrückt und man erhält ein Bild, das im wesentlichen die Helligkeitsverteilung der Gaydon-Banden wiedergibt (Abb. 1). Am größten ist ihre Helligkeit in dem hellen Streifen S-S, der sich in der Grenzschicht zwischen dem ruhenden und dem strömenden Gas ausbildet. Die Gründe für diese Helligkeitsverteilung sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

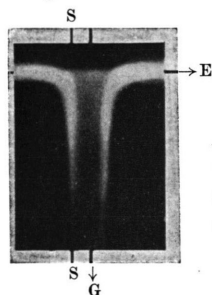


Abb. 1. Helligkeitsverteilung der Gaydon-Banden im nachleuchtenden Gasstrahl. E = Elektronenbündel; G = Gasstrahl; S-S = Grenzschicht; Vergr. 3,7-fach.

Zur Aufnahme des Spektrums wurde die helle Grenzschicht S-S auf den Spektrographenspalt abgebildet. Bei einer Lichtstärke des Spektrographen von 1:10 betrug die Belichtungszeit 1 Stunde.

Der verwendete Stickstoff enthielt nach Angaben des Herstellers⁷ weniger als 10⁻³% reduzierende und weniger als 10⁻⁴% oxydierende Bestandteile.

Die Messungen

Die Banden wurden mit einem Universal-Spektrographen GH von Steinheil unter Verwendung von drei Glasprismen aufgenommen. Die Kamerabrennweite betrug teils 640, teils 1600 mm, entsprechend einer Dispersion von 17 bzw. 7 Å/mm bei 5000 Å.

Die Struktur der Banden ist, wie schon Gaydon bemerkt, komplex. Gaydon unterscheidet bei jeder Bande fünf Kanten, deren Wellenlängen er angibt. Bei Aufnahmen mit größerer Dispersion und insbesondere bei den schwächeren Banden des Systems läßt sich jedoch diese Gliederung nicht mehr deutlich erkennen. Abb. 2 zeigt die Struktur der (0,1)-Bande des Systems, soweit sie mit der langen Brennweite aufgelöst werden konnte. Die Struktur ändert sich etwas von Bande zu Bande; das erschwert die genaue Festlegung der Lage der einzelnen Banden. Am sichersten läßt sich das in Abb. 2 mit α bezeichnete Maximum bei allen Ban-

den wiederfinden; es entspricht etwa der von Gaydon angegebenen kurzwelligsten Kante. In Tab. 1 sind die Wellenlängen der gemessenen α -Maxima zusammengestellt, außerdem noch die Wellenlängen der in Abb. 2 mit β und γ bezeichneten Maxima. Das β -Maximum bezieht sich im Gegensatz zu α nicht auf eine bestimmte „Linie“ der Photometerkurve, sondern auf die Einhüllende der Liniengruppe in der Umgebung von β , wie sie z. B. bei geringer Dispersion allein beobachtet werden kann.

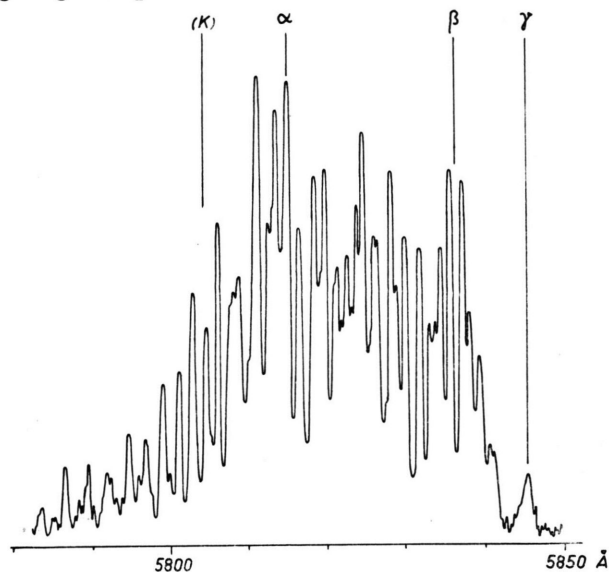


Abb. 2. Struktur der (0,1)-Bande nach einer Photometerkurve. Als Ordinate ist die Plattenschwärzung aufgetragen. α , β , γ sind die vermessenen Maxima (s. Tab. 1); (K) gibt die Lage der Kante der (11,7)-Bande der 1. positiven Gruppe des N₂.

Nr.	Int.	λ [Å]			v', v''
		α	β	γ	
1	5	6336,3	6360,4	—	0, 3
2	5	6246,3	6268,8	6279,7	1, 4
3	3	6160,5	6183,4	6191,6	2, 5
4	8	6068,6	6091,0	6101,1	0, 2
5	6	5994,5	6017,3	6026,8	1, 3
6	1	5924	—	—	2, 4
7	10	5815,1	5836,5	5845,4	0, 1
8	3	5755,1	5776,3	—	1, 2
9	1	5640	5661	—	3, 4
10	9	5574,4	5594,2	5602,1	0, 0
11	2	5527,1	5545,5	—	1, 1
12	6	5479,6	5498,9	5506,3	2, 2
13	3	5435,0	—	—	3, 3
14	8	5308,6	5327,0	5333,8	1, 0
15	5	5272,0	5290,0	—	2, 1
16	4	5073,4	5090,2	5097,0	2, 0
17	2	5047,0	—	—	3, 1

⁷ Der Firma Osram danken wir für die Überlassung von gereinigtem Stickstoff.

Tab. 1. Gemessene Wellenlängen der Maxima α , β u. γ .

Wir haben beobachtet, daß das Intensitätsverhältnis der α - und β -Maxima sich mit den Anregungsbedingungen stark ändern kann: erniedrigt man nämlich den Druck p_m im Strahlraum, etwa auf 0,5 Torr, so sinken Gasdichte und Temperatur im Gasstrahl, gleichzeitig nimmt die Höhe des β -Maximums relativ zum α -Maximum zu, so daß die Banden ein anderes Aussehen bekommen.

Diskussion der Ergebnisse

Die Einordnung der beiden kombinierenden Zustände in das Termschema des N_2 -Moleküls ist noch unbekannt. Gaydon vermutet, daß die beiden Zustände dem Triplettssystem angehören. Dies würde mit unserer Beobachtung übereinstimmen, daß die Banden nicht durch direkte Primärprozesse angeregt werden. Es ist aber auch nicht aus-

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	$\Delta G_{v'} + 1/2$	$-\Delta^2 G_{v'} + 1$
0	17 934 742 898	17 192 718 896	16 474 697 897	15 777 900			897,7	
1	18 832 744 873	18 088 717 875	17 371 694 873	16 677 672	16 005 871		873,0	24,7
2	19 705 742	18 963 719 845	18 244		16 876 648 849	16 228	847,0	26,0
3		19 808		18 394 669	17 725			
$\Delta G_{v''} + 1/2$	742,7	718,0	695,0	670,5	648,0			
$-\Delta^2 G_{v''} + 1$	24,7	22,5	25,0	22,5				

$$\omega_e' = 923 \text{ cm}^{-1}; \omega_e'' = 766 \text{ cm}^{-1}; \omega_e' x_e' = 13 \text{ cm}^{-1}; \omega_e'' x_e'' = 12 \text{ cm}^{-1}.$$

Tab. 2. Kantenschema der beobachteten Banden, aufgestellt für die α -Maxima.

Die Einordnung der beobachteten Banden in das von Gaydon begonnene Kantenschema gelingt zwanglos und ist in Tab. 2 dargestellt; für die Einordnung wurden die α -Maxima verwendet, da sie am zuverlässigsten gemessen werden konnten. Aus dem Schema wurden die ebenfalls in Tab. 2 angegebenen Schwingungskonstanten ω_e und $\omega_e x_e$ der beiden kombinierenden Zustände entnommen.

geschlossen, daß die Banden bei einem Sekundärprozeß, z. B. einem Rekombinationsprozeß, angeregt werden, in welchem Falle man aus den Anregungsbedingungen nicht ohne weiteres auf die Term Lage schließen kann.

Das Einzige, was also vorerst über die beiden beteiligten Zustände des N_2 -Moleküls bekannt ist, sind die in Tab. 2 angegebenen Schwingungskonstanten.

Spektrometrie von Elektronen-Interferenzen

II. Auswertung der Interferenz-Spektrogramme und Vergleich mit der Theorie

Von F. LEONHARD

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen,
Abteilung für experimentelle und angewandte Physik

(Z. Naturforschg. 9a, 1019—1031 [1954]; eingegangen am 24. August 1954)

Im Teil I* dieser Arbeit wurde der elektronenoptische Strahlengang und der Versuchsaufbau zu den Untersuchungen dargestellt. Als erstes qualitatives Ergebnis wurde die spektrale Zerlegung eines Debye-Scherrer-Diagramms von Gold demonstriert.

Im folgenden Teil wird das Untersuchungsverfahren benutzt, die Verhältnisse der elastisch und unelastisch gestreuten Elektronen zur Gesamtzahl der aufgeschossenen Elektronen in Abhängigkeit von Ordnungszahl und Dicke der Streusubstanz sowie die Charakteristik der Winkel- und chromatischen Verteilung der Streuintensitäten zu bestimmen und die so gewonnenen Ergebnisse mit denen der Theorie zu vergleichen.

§ 5*. Auswertung der Spektren

Zur Auswertung der Spektrogramme ist es notwendig, die Dispersionskurve des Spektrogrammen zu kennen. Um sie konstruieren zu können,

wurde die Geschwindigkeit der Elektronen in Stufen von je 10 oder 20 Volt durch Zuschalten einer Batterie vermindert und der durch Verändern der Brechkraft der Linse L_2 auseinander-

* § 1 — 4 s. Teil I: Z. Naturforschg. 9a, 727 [1954]; im folgenden als I zitiert.