

Über ein neues Bandensystem des OH-Radikals oder -Ions

Von H. SCHÜLER und A. MICHEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforsch. **11a**, 403—406 [1956]; eingegangen am 7. April 1956)

Es wird ein neues Bandensystem angegeben, das im Bereich $\lambda = 2545 \text{ \AA}$ bis 2249 \AA liegt. Dieses Spektrum tritt in der Glimmentladung durch strömenden Wasserdampf auf und hat mit dem Bandensystem im sichtbaren Spektralbereich¹⁻³ den gleichen Endzustand.

In der Glimmentladung durch strömenden Wasserdampf beobachtet man neben dem bekannten OH-Spektrum ($A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi$) ein Spektrum im Sichtbaren¹⁻⁵ von einfacher Struktur (nur P- und R-Zweige). Die Verfasser und L. REINEBECK schlugen auf Grund der Beobachtung des Spektrums unter verschiedenen Anregungsbedingungen als Träger das OH⁻-Ion vor. BENOIST⁵ deutet das Spektrum als Übergang zwischen höheren Zuständen $C^2 \Sigma^+ \rightarrow B^2 \Sigma^+$ im neutralen OH-Molekül, wobei der Zustand $C^2 \Sigma^+$ in die Atome O(¹S) und H(²S), der Zustand $B^2 \Sigma^+$ in O(¹D) und H(²S) dissoziiert. LEACH⁴ hat darauf hingewiesen, daß nach den Regeln von WIGNER und WITMER aus den Atomen O(¹D) und H(²S) nur ein einziger $^2\Sigma^+$ -Zustand gebildet werden kann, der bereits als $A^2 \Sigma^+$ bekannt ist und daher mit dem Zustand B von BENOIST identisch sein müßte. Daher deutet BARROW⁶ das sichtbare Spektrum als Übergang $B^2 \Sigma^+ \rightarrow A^2 \Sigma^+$, wobei dann sein B dem Term C von BENOIST entspricht. Danach werden die Schwingungen des unteren Zustandes des Spektrums im Sichtbaren als höhere Schwingungen ($v = 5, 6, 7, 8$) des bekannten $A^2 \Sigma^+$ -Zustandes angesehen. Für diesen Zustand sind aus dem Übergang $A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi$ nur die Schwingungen 1 bis 4 bekannt.

Eine Prüfung der BARROWSchen Auffassung setzt die Kenntnis der Schwingungen 5 bis 8 voraus. Eine Möglichkeit, diese Schwingungen zu beobachten, schien sich durch die Angaben von BENOIST⁵ zu bieten, die im ultravioletten Gebiet drei schwache Bänder bei 2544 \AA , 2465 \AA und 2374 \AA angegeben und sie als (7,3)-, (6,2)-, (5,1)-Übergänge von $A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi$ gedeutet hat.

Bei dem Versuch, mit Hilfe dieser Bänder die Schwingungen genauer festzulegen, konnten von uns

nur die Banden $\lambda = 2544 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2465 \text{ \AA}$ beobachtet werden. Dabei stellte sich heraus, daß sie nur aus einem P- und R-Zweig bestehen, also nicht einem $\Sigma \rightarrow \Pi$ -Übergang entsprechen können. Zusätzlich wurden zwei weitere Banden der gleichen einfachen Struktur bei $\lambda = 2344 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2249 \text{ \AA}$ gefunden. Abb. 1 zeigt schematisch die Lage der Kanten und die auftretenden Schwingungsdifferenzen. In Abb. 2 ist die Photometerkurve der Bande

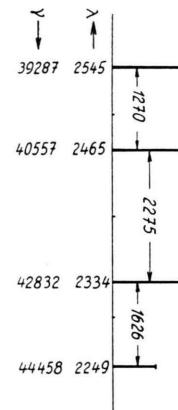


Abb. 1. Lage der Kanten (λ, v) der neuen ultravioletten Bänder. Die Länge der Striche zeigt die abnehmende Intensität der Bänder an.

$\lambda = 2465 \text{ \AA}$ wiedergegeben. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Rotationsanalyse für die ersten drei Bänder zusammengestellt. Von der vierten Bande konnte wegen ihrer zu geringen Intensität nur die Kante bei $\lambda = 2248,6 \text{ \AA}$ ($v = 44\,458 \text{ cm}^{-1}$) genauer bestimmt werden. Daß die Bänder $\lambda = 2545 \text{ \AA}$ und $\lambda = 2465 \text{ \AA}$ vom gleichen Niveau ausgehen, folgt aus Tab. 2, in der die Kombinationsdifferenzen miteinander verglichen werden. Wie aus Abb. 1

¹ H. SCHÜLER u. A. WOELDIKE, Phys. Z. **44**, 335 [1943].

² H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Z. Naturforsch. **4a**, 560 [1949].

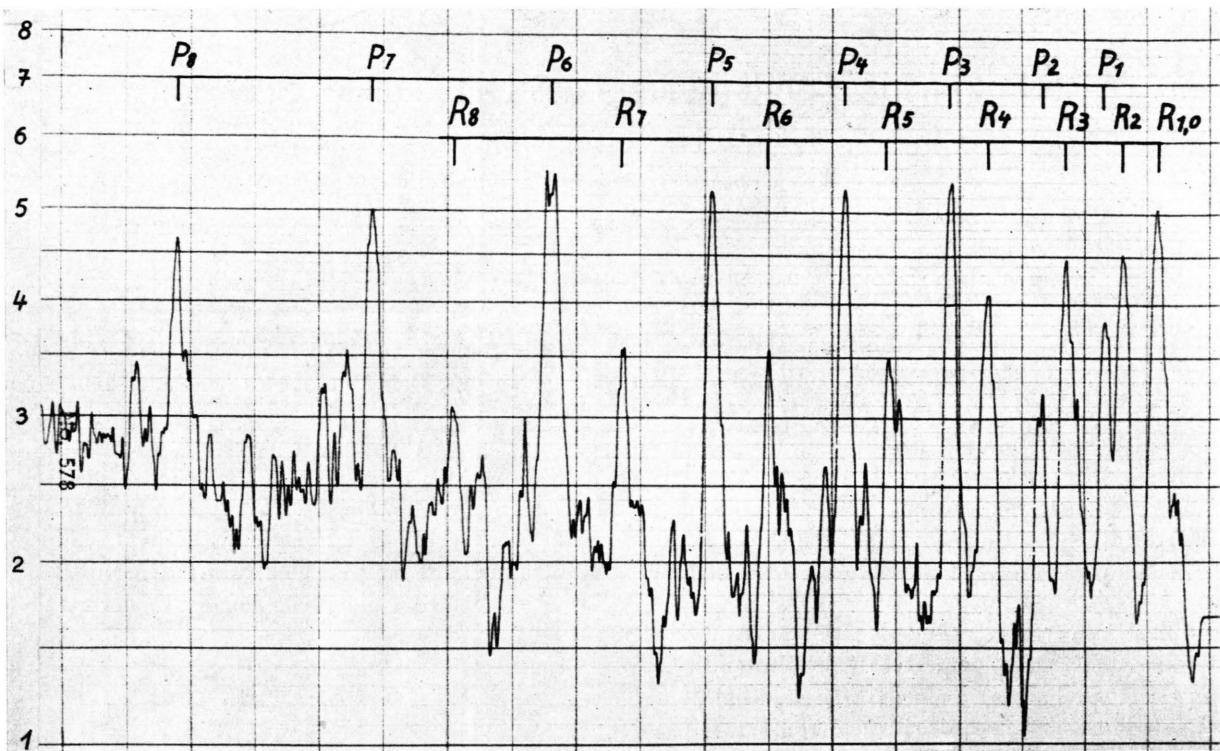
³ H. SCHÜLER, L. REINEBECK u. A. MICHEL, Z. Naturforsch. **9a**, 279 [1954].

⁴ S. LEACH, J. Chim. Phys. **52**, 492 [1955].

⁵ S. BENOIST, Ann. Phys., Paris **10**, 363 [1955].

⁶ Nach freundl. brieflicher Mitteilung: BARROW u. DOWNE, Proc. Phys. Soc., Lond., im Druck.



Abb. 2. Photometerkurve der Bande $\lambda = 2465 \text{ \AA}$.

(J)	(l, n+3) 2545 \AA		(l, n+2) 2465 \AA		(l+1, n+2) 2334 \AA	
	P(J)	R(J)	P(J)	R(J)	P(J)	R(J)
0		39287			42832	
1	39262	39287	40532	40557	42806	42826
2	39236	39276	40500	40540	42774	42813
3	39204	39262	40456	40515	42728	42785
4	39162	39236	40401	40474	42673	42748
5	39118	39204	40335	40423	42606	42693
6	39065	39171	40258	40363	42528	42630
7		39142	40170	40292	42437	42557
8		39081	40072		42338	42472
9			39966			42378

Tab. 1. Rotationsanalyse der neuen Banden im Ultravioletten.

Kombinations-Differenzen	(l, n+3) 2545 \AA	(l, n+2) 2465 \AA
$R_1 - P_1$	25	25
$R_2 - P_2$	40	40
$R_3 - P_3$	58	59
$R_4 - P_4$	74	73
$R_5 - P_5$	86	88
$R_6 - P_6$	106	105

Tab. 2.

hervorgeht, treten zwei Schwingungsdifferenzen $\Delta\nu = 1270 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu = 1626 \text{ cm}^{-1}$ auf, die innerhalb der Fehlergrenzen zwei aufeinanderfolgenden Schwingungen des unteren Zustandes des sichtbaren Spektrums entsprechen. Die dritte Differenz $\Delta\nu = 2275 \text{ cm}^{-1}$ muß eine Schwingung des Ausgangsniveaus der ultravioletten Banden darstellen. Die Tab. 3 zeigt auf Grund der Übereinstimmung der Kombinationsdifferenzen, daß einerseits die Banden $\lambda = 2465 \text{ \AA}$, 2334 \AA und 5125 \AA (linke Hälften von Tab. 3), andererseits die Banden $\lambda = 2545 \text{ \AA}$ und 5481 \AA (rechte Hälften von Tab. 3) die gleichen Endniveaus besitzen. Zur Kontrolle sind in

Kombin.-Diff.	UV-Spektrum		Sichtb. Spektr. (m, n+2) 5125 \AA	UV-Spektr. (l, n+3) 2545 \AA	Sichtb. Spektr. (m, n+3) 5481 \AA
	(l, n+2) 2465 \AA	(l+1, n+2) 2334 \AA			
$R_0 - P_2$			58	61	51
$R_1 - P_3$	101	98	102	83	80
$R_2 - P_4$	139	140	140	114	114
$R_3 - P_5$	180	179	179	144	145
$R_4 - P_6$	216	220	216	171	176
$R_5 - R_7$	253	256	251		
$R_6 - P_8$	291	292	293		

Tab. 3.

(J)	(m, n+3) 5481 Å		(m, n+2) 5125 Å		(m, n+1) 4731 Å		(m, n) 4337 Å		(m+1, n-1) 3864 Å	
	P(J)	R(J)	P(J)	R(J)	P(J)	R(J)	P(J)	R(J)	P(J)	R(J)
0		18241		19512		21136		23051		25872
1	18211	18241	19482	19512	21104	21136	23020	23051	25838	25862
2	18189	18241	19451	19502	21065	21118	22982	23032	25792	25832
3	18161	18230	19410	19482	21019	21092	22924	22996	25727	25783
4	18125	18215	19362	19451	20959	21051	22854	22946	25643	25717
5	18085	18194	19303	19410	20886	20996	22770	gestört	25542	25628
6	18039	18168	19235	19368	20799	20931	22678	22806	25421	25523
7		18139	19159	19307	20706	20857	22560	22714		
8		18105	19075	19246						
9		18064								
10		18024								

Tab. 4. Rotationsanalyse des Spektrums im Sichtbaren.

Tab. 4 die Rotationslinien aller der Banden des sichtbaren Spektrums wiedergegeben, die von den Verfassern gemessen wurden. Dabei ist zu beachten, daß infolge des geringen Auflösungsvermögens der benutzten Spektralapparate die P- und R-Linien nicht immer getrennt wurden, so daß die Fehler einige cm^{-1} betragen können. Deshalb lassen sich die Rotationskonstanten auch nur angenähert bestimmen.

Bei der Bande $\lambda = 2545 \text{ Å}$ ist eine Rotationsprädissoziation angedeutet, die man auch bei der entsprechenden Bande $\lambda = 5481 \text{ Å}$ im Sichtbaren

wiederfindet. Damit ist gezeigt, daß die Bandensysteme im Ultravioletten und im Sichtbaren das untere Niveau gemeinsam haben. Die beobachteten Schwingungsübergänge in beiden Systemen sind in Abb. 3 wiedergegeben.

Diskussion

Man kann nun auf Grund der neuen Beobachtungen und je nach dem Standpunkt versuchen, die Termsysteme des neutralen OH-Moleküls bzw. des OH⁻-Ions zu erweitern. Nimmt man zunächst an, daß die sichtbaren und ultravioletten Banden zum neutralen OH-Molekül gehören, dann muß nach der BARROWSchen Auffassung außer den bekannten Niveaus $X^2 \Pi$ und $A^2 \Sigma^+$ (entspricht Term 1 der Abb. 3) ein dritter Term $B^2 \Sigma^+$ (entspricht Term 2 der Abb. 3) existieren, der in O(¹S) und H(²S) dissoziiert. Die ultravioletten Banden verlangen die Existenz eines vierten Termes $C^2 \Sigma^+$ (entspricht Term 3 der Abb. 3), der nur in O(³P) und H*(²²P) dissoziiieren kann, da jeder Zerfall in höher angelegte O-Terme und H(²S) [Grundzustand] zur Bildung von $^2\Sigma^-$ -Termen führt, die mit $A^2 \Sigma^+$ nicht kombinieren können. Nimmt man weiter an, daß die Schwingung $\Delta\nu = 657 \text{ cm}^{-1}$ die tiefste des B-Termes und $\Delta\nu = 2275 \text{ cm}^{-1}$ die tiefste des C-Termes ist, so folgt aus der Beziehung $\omega_e \cdot r_e^2 = \text{const}$ von BIRGE und MECKE, daß der B-Zustand sein Potentialminimum bei $2,2 \text{ Å}$ und der C-Zustand bei $1,2 \text{ Å}$ haben sollte. Das widerspricht aber gemäß dem FRANCK-CONDON-Prinzip der experimentellen Tatsache, daß von diesen Termen aus Übergänge zu den gleichen Schwingungsniveaus des ihnen gemeinsamen unteren Zustandes stattfinden. Daraus folgt,

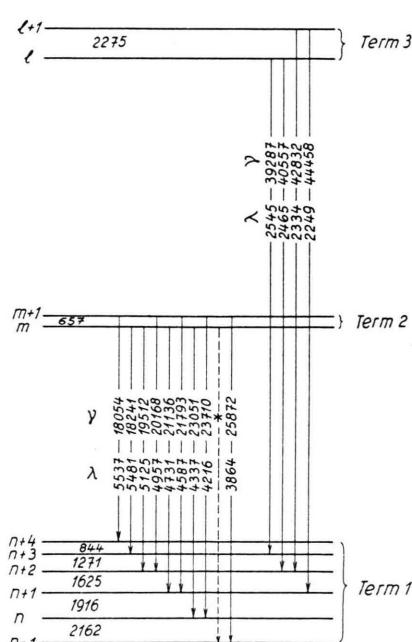


Abb. 3. Termschema der sichtbaren und der neuen ultravioletten Banden. Der gestrichelt gezeichnete Übergang (*) ist durch eine OH-Bande verdeckt.

daß die Schwingungen $\Delta\nu = 657 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta\nu = 2275 \text{ cm}^{-1}$ höhere Schwingungen des B- bzw. C-Zustandes sein müssen. Die Anregung des sichtbaren und des neuen ultravioletten Spektrums müßte also über hochangeregte H_2O -Zustände erfolgen, wobei das Wassermolekül über seine Ionisierungsspannung hinaus angeregt ist. Dann bleibt aber folgende Beobachtung am sichtbaren Spektrum zunächst unverständlich: regt man Wasserdampf unter höherem Druck (1 cm Hg) mit Hochfrequenz an, so stellt dies nach unserer Erfahrung eine besonders milde Art der Anregung dar; unter diesen Bedingungen erscheint das sichtbare Spektrum bezogen auf den bekannten $\Sigma \rightarrow \Pi$ -Übergang bei 3064 Å um den Faktor 6 bis 8 verstärkt gegenüber der positiven Säule einer normalen Wechselstromentladung. Die milde Anregung zeigt sich darin, daß keine Spektren des H_2 , O , O^+ beobachtet werden.

Deutet man die sichtbaren und die neuen ultravioletten Banden als OH^- -Spektren, so ist es ganz gleichgültig, ob die beobachteten Schwingungen die tiefsten oder höhere Schwingungen sind, da die Besetzung vom Grundzustand des neutralen OH aus durch Einfangen eines Elektrons geeigneter Geschwindigkeit erfolgt. Das Auftreten der sichtbaren Banden erfordert etwa 5,5 eV, das Auftreten der ultravioletten Banden ungefähr 8 eV. Damit ist verständlich, daß beide Spektren in der positiven Säule einer Glimmentladung beobachtet werden können, im Gegensatz zu der anderen Auffassung, bei der nach dem oben Gesagten eine Anregungsenergie größer als die Ionisierungsspannung des Wassers erforderlich wäre.

Die Gegenüberstellung der beiden Auffassungen ergibt gewisse Gesichtspunkte, die bei weiteren Versuchen zu einer endgültigen Klärung führen können.

Massenbestimmung von ^{10}B , ^{11}B , ^{23}Na , ^{39}K und ^{41}K mit Hilfe einer Elektronenstoß-Ionenquelle

Von H. LIEBL* und H. EWALD

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. 11 a, 406—410 [1956]; eingegangen am 19. März 1956)

Es wird eine Elektronenstoß-Ionenquelle beschrieben, die ähnlich dem HEILSchen Prinzip mit pendelnden Elektronen, aber ohne Hilfsmagnetfeld arbeitet. Sie wird am doppelfokussierenden Massenspektrographen zu Massenbestimmungen verwendet, wobei die Beschleunigungs-Hochspannung durch den Ionenstrom selber mittels eines hinter dem elektrischen Felde befindlichen geteilten Auffängers und eines dadurch gesteuerten Differential-Verstärkers automatisch auf dem richtigen Wert konstant gehalten wird. Mit dieser Anordnung wurden folgende Dublettwerte gemessen (in Mikro-Masseneinheiten):

$$\begin{aligned} {}^{10}\text{BH} - {}^{11}\text{B} &= 11\ 450 \pm 12 \mu\text{ME}, \\ {}^{11}\text{BH} - \text{C} &= 17\ 139 \pm 7 \mu\text{ME}, \\ {}^{10}\text{B} {}^{11}\text{BH}_2 - {}^{23}\text{Na} &= 48\ 130 \pm 10 \mu\text{ME}, \\ \text{C}_3\text{H}_3 - {}^{39}\text{K} &= 59\ 762 \pm 20 \mu\text{ME}, \\ \text{C}_3\text{H}_5 - {}^{41}\text{K} &= 77\ 331 \pm 20 \mu\text{ME}. \end{aligned}$$

Bei doppelfokussierenden Massenspektrographen wurden als Ionenquellen wegen ihrer relativ großen Intensität früher meist Kanalstrahlröhren verwendet¹⁻³. Mit ihnen kann man ohne Schwierigkeiten aber nur Ionen von gasförmigen und leichter ver-

dampfbaren Substanzen erhalten. Zur Erzeugung von Ionen aus festen Substanzen dienten an verschiedenen Apparaten die von DEMPSTER entwickelten Hochfrequenzfunken-Ionenquellen⁴⁻⁷. In neuerer Zeit haben auch die sowohl für gasförmige wie

* Gekürzte Fassung der Dissertation von H. LIEBL, T. H. München 1955.

¹ F. W. ASTON, Mass Spectra and Isotopes, Edward Arnold & Co., London 1942.

² K. T. BAINBRIDGE u. E. B. JORDAN, Phys. Rev. **50**, 282 [1936]; K. OGATA u. H. MATSUDA, Phys. Rev. **89**, 27 [1953].

³ J. MATTAUCh, Ber. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. Abt. IIa **145**, 461 [1936]; H. EWALD, Z. Naturforschg. **1**, 131 [1946]; R. BIERI, F. EVERLING u. J. MATTAUCh, Z. Naturforschg. **10 a**, 659 [1955].

⁴ A. J. DEMPSTER, Rev. Sci. Instrum. **7**, 46 [1936]; Proc. Amer. Phil. Soc. **75**, 755 [1935]; Phys. Rev. **50**, 186 [1936]; SHENG-LIN CH'u, Phys. Rev. **50**, 212 [1936].

⁵ J. MATTAUCh, H. EWALD, O. HAHN u. F. STRASSMANN, Z. Phys. **120**, 598 [1943]; J. MATTAUCh u. H. EWALD, Z. Phys. **122**, 314 [1944].

⁶ A. E. SHAW u. W. RALL, Rev. Sci. Instrum. **18**, 278 [1947].

⁷ H. E. DUCKWORTH, Rev. Sci. Instrum. **21**, 54 [1950].