

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. Naturforschg. **11 a**, 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 ($A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 II$) 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 $A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 II$ 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 Banden bei 2544 \AA , 2465 \AA und 2374 \AA angegeben und sie als (7,3)-, (6,2)-, (5,1)-Übergänge von $A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 II$ gedeutet hat.

Bei dem Versuch, mit Hilfe dieser Banden 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 $\Sigma \rightarrow II$ -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

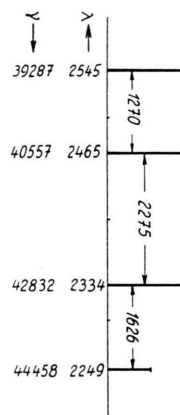


Abb. 1. Lage der Kanten (λ, ν) der neuen ultravioletten Banden. Die Länge der Striche zeigt die abnehmende Intensität der Banden an.

$\lambda = 2465 \text{ \AA}$ wiedergegeben. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Rotationsanalyse für die ersten drei Banden zusammengestellt. Von der vierten Bande konnte wegen ihrer zu geringen Intensität nur die Kante bei $\lambda = 2248,6 \text{ \AA}$ ($\nu = 44\,458 \text{ cm}^{-1}$) genauer bestimmt werden. Daß die Banden $\lambda = 2545 \text{ \AA}$ 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. Naturforschg. **4 a**, 560 [1949].

³ H. SCHÜLER, L. REINEBECK u. A. MICHEL, Z. Naturforschg. **9 a**, 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. DOWNIE, Proc. Phys. Soc., Lond., im Druck.

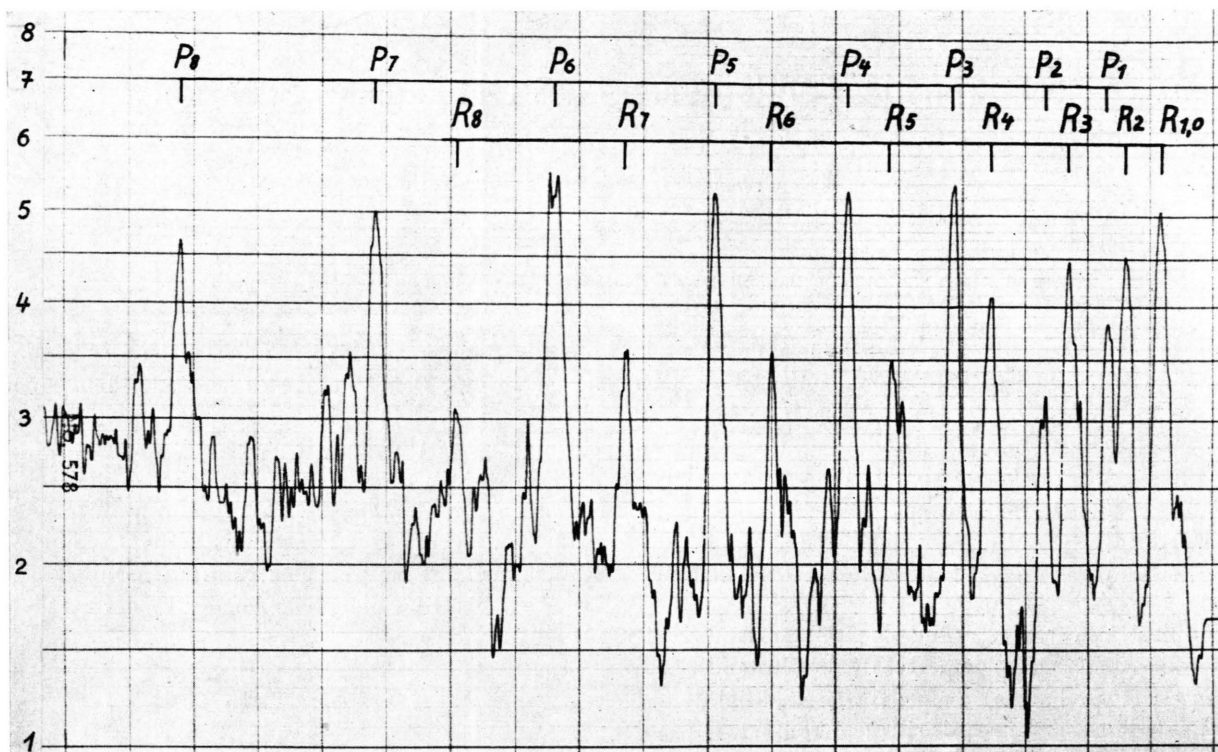


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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

| (J) | (l, n+3) 2545 Å | | (l, n+2) 2465 Å | | (l+1, n+2) 2334 Å | |
|-----|--------------------|-------|--------------------|-------|----------------------|-------|
| | 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 Å | (l, n+2) 2465 Å |
|--------------------------|--------------------|--------------------|
| $R_1 - P_1$ | 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 Hälfte von Tab. 3), andererseits die Banden $\lambda = 2545 \text{ \AA}$ und 5481 \AA (rechte Hälfte von Tab. 3) die gleichen Endniveaus besitzen. Zur Kontrolle sind in

| Kombin.-Diff. | UV-Spektrum | | Sichtb. Spektr. | UV-Spektr. | |
|---------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | (l, n+2) 2465 Å | (l+1, n+2) 2334 Å | (m, n+2) 5125 Å | (l, n+3) 2545 Å | (m, n+3) 5481 Å |
| $R_0 - P_2$ | | 58 | 61 | 51 | 50 |
| $R_1 - P_3$ | 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 $X^2 \text{ II}$ und $A^2 \Sigma^+$ (entspräche Term 1 der Abb. 3) ein dritter Term $B^2 \Sigma^+$ (entspräche Term 2 der Abb. 3) existieren, der in $\text{O}(^1\text{S})$ und $\text{H}(^2\text{S})$ dissoziiert. Die ultravioletten Banden verlangen die Existenz eines vierten Termes $C^2 \Sigma^+$ (entspräche Term 3 der Abb. 3), der nur in $\text{O}(^3\text{P})$ und $\text{H}^*(^2^2\text{P})$ dissoziieren kann, da jeder Zerfall in höher angeregte O-Terme und $\text{H}(^2\text{S})$ [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,

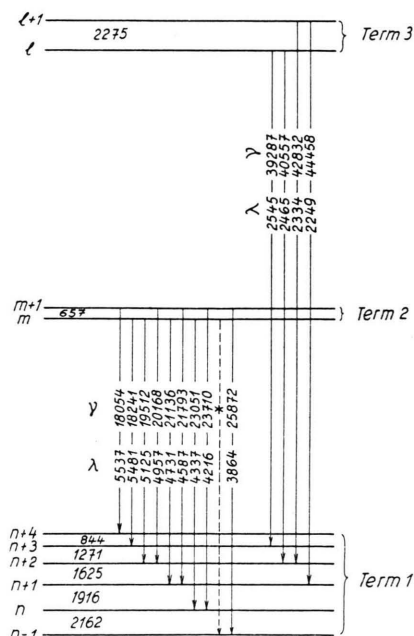


Abb. 3. Termschema der sichtbaren und der neuen ultravioletten Banden. Der gestrichelt gezeichnete Übergang (*) ist durch eine OH-Bande verdeckt.

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 \AA 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. Naturforsch. 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):

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

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-

dampfaren 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. II a **145**, 461 [1936]; H. EWALD, Z. Naturforsch. **1**, 131 [1946]; R. BIERI, F. EVERLING u. J. MATTAUCH, Z. Naturforsch. **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].