

Abb. 3. Vergleich von experimentellem und theoretischem Profil der H_α -Linie bei transversaler Beobachtung.
 $H = 5,1 \cdot 10^4$ G, $N = 3,4 \cdot 10^{15}$ cm $^{-3}$, $T = 10^4$ °K.
 — Theorie, - - - - Experiment.

gut überein. Mit wachsendem Magnetfeld jedoch ändern sich die Profile wesentlich. Das in diesen Abbildungen gezeigte Verhalten der Profile in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke ist charakteristisch für alle Linien. Weitere umfangreiche Tabellen und Kurven sind in ⁹ zusammengefaßt.

In einer experimentellen Studie wurden Linienprofile gemessen und mit den theoretischen verglichen. Abb. 3 zeigt die bei Beobachtung senkrecht zum Magnetfeld erhaltene Linienkontur von H_α . Zum Vergleich ist die entsprechende theoretische Kurve mit eingezeichnet. Die theoretische Kurve gibt das experimentell ermittelte Profil weitgehend richtig wieder. Die im Bereich der Halbwertsbreite auftretende Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment kann teilweise dadurch erklärt werden, daß bei den Rechnungen die Aufspaltung des unteren Niveaus vernachlässigt wurde.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der experimentellen Anordnung und des gewählten Auswerteverfahrens sei auf ⁹, ¹¹, ¹² verwiesen.

¹¹ H. W. DRAWIN, L. HERMAN u. NGUYEN-HOE, Report EUR-CA-FC-321, Fontenay-aux-Roses 1965.

¹² L. BECKER u. H. W. DRAWIN, Z. Instrumentenk. **74**, 184 [1966].

Die Bandenemission des F_2 und F_2^+ im Spektralbereich zwischen 4500 und 8500 Å

W. STRICKER

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abteilung Spektroskopie
 Stuttgart-Vaihingen

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1518—1519 [1966]; eingeg. am 5. August 1966)

Von GALE und MONK ^{1, 2} und AARS ³ wurde das Bandenspektrum des Fluormoleküls im Wellenlängenbereich 4500—7000 Å mit hoher Dispersion untersucht. Sie konnten von zwei Banden vollständige Rotationsanalysen durchführen, von drei weiteren Banden gaben GALE und MONK Teilanalysen an. Auf Grund dieser Ergebnisse und einiger weiterer Kantenmessungen stellten sie ein DESLANDRES-Schema auf und ordneten alle Banden einem $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ -Übergang zu. Die Schwingungsanalyse galt jedoch als unsicher ^{4, 5}, obwohl es zunächst keine bessere Alternative gab.

Um diese Ergebnisse nochmals zu überprüfen, wurde das F_2 -Emissionsspektrum mit einem 5-m-Gitterspektrographen (EBERT-Aufstellung; 1,5 Å/mm reziproke Dispersion) im Wellenlängenbereich 4500—8500 Å von uns neu aufgenommen.

Die Anregung der F_2 -Banden erfolgte in einer Entladungsröhre aus Pyrex (Entladungsraum: 250 mm

lang; 10 mm ϕ) mit Nickelelektroden bei einem ständig fließenden Fluorstrom (1,5 l/h) ohne Trägergas. Die Pyrexfenster waren von der heißen Entladungszone so weit entfernt, daß das Rohr viele Stunden betrieben werden konnte, ohne daß die Fenster stark angeätzt waren. Sehr kritisch auf die optimale Anregung der F_2 -Banden wirkten sich der F_2 -Druck und die Stromstärke aus. Die besten Ergebnisse wurden im Druckbereich 3—6 Torr bei 7—10 mA erzielt. Die Brennspannung betrug ca. 2—2,5 kV ~. Wegen der hohen Aggressivität des Fluors war es wünschenswert, die Belichtungszeiten so kurz wie möglich zu halten. Deshalb wurde ein Teil der Entladung über einen Hohlspiegel am hinteren Ende der Röhre in sich abgebildet. Trotzdem betrugen die Expositionszeiten noch bis zu vier Stunden. Die Registrierung der Spektren geschah auf Kodak 103 a-F- und I-N-Platten. Für das nahe Infrarot wurden die I-N-Platten durch Baden in 1-proz. NH_3 -Lösung hypersensibilisiert.

Die Auswertung der Spektren zeigte, daß die Schwingungsanalyse von GALE und MONK nicht richtig ist.

1. Die gemessenen, rot abgeschatteten Banden des F_2 -Moleküls bestehen aus drei Zweigen, wovon der Q-Zweig der intensivste ist. Sie entsprechen also einem $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ -Übergang. Die von uns ausgeführten Rotationsanalysen von vier Banden beweisen jedoch, daß es sich nicht um einen einzigen $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ -Übergang

¹ H. G. GALE u. G. S. MONK, Phys. Rev. **29**, 211 [1927].

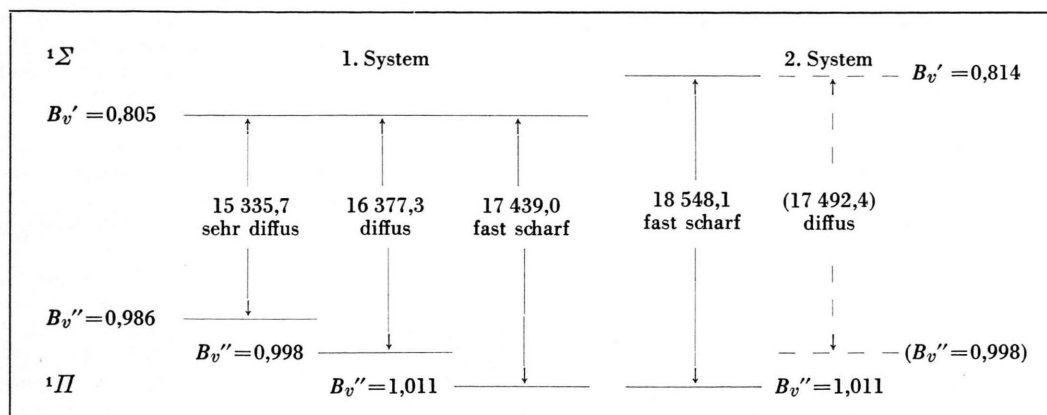
² H. G. GALE u. G. S. MONK, Astrophys. J. **69**, 77 [1929].

³ J. AARS, Z. Phys. **79**, 122 [1932].

⁴ R. T. BIRGE, Int. Critic. Tables, Vol. IV [1929].

⁵ R. W. B. PEARSE u. A. G. GAYDON, The Identification of Molecular Spectra, Chapman & Hall Ltd., 3. Ed. London 1963.



Abb. 1. Termschema der analysierten F_2 -Banden des $1\Sigma \rightarrow 1\Pi$ -Übergangs.

handelt, sondern daß zwei Systeme vorliegen. In Abb. 1 sind die bekannten Niveaus schematisch dargestellt, jeweils mit den dazugehörigen Rotationskonstanten B_v . Von der Bande $17\,492,4\text{ cm}^{-1}$ konnte nur die Kante bestimmt werden, da sie zum größten Teil von der Bande $17\,439,0\text{ cm}^{-1}$ überlagert wird. Es war nur möglich, Rotationslinien bis etwa $J=14$ zu messen. Dieser Bereich ist aber besonders gestört, und ein regulärer Verlauf der Rotationsstruktur kann bei allen anderen analysierten Banden erst für $J > 29$ beobachtet werden.

Die nur wenig unterschiedlichen Rotationskonstanten der oberen Niveaus beider Systeme lassen vermuten, daß es sich um RYDBERG-Übergänge handelt, wie auch von ICZKOWSKI und MARGRAVE⁶ angegeben wurde. Die starken Störungen in der Rotationsstruktur, sowohl bezüglich der Lage wie auch der Intensität, die in den oberen Niveaus beobachtet werden (homogene Störung), deuten darauf hin, daß die oberen Terme beider Systeme 1Σ -Zustände sind.

Die Analyse weiterer Banden wird wegen der Überlagerung durch Banden von Verunreinigungen erschwert, die von der Reaktion des Fluors mit der Wand des Entladungsrohres herrühren.

2. Neben den Banden, die auf Grund ihrer Feinstruktur einem $1\Sigma \rightarrow 1\Pi$ -Übergang und damit dem neutralen F_2 -Molekül zuzuordnen sind, treten noch weitere Banden auf, die ebenfalls rot abgeschattiert sind, sich aber in ihrer Rotationsstruktur von den erstgenannten unterscheiden. Sie bestehen aus zwei intensiven Zweigen. Die Anordnung dieser Banden in einer Pro-

gression oder Sequenz stößt auf Schwierigkeiten, da die Rotationslinien aufeinanderfolgender Banden sehr unterschiedliche Schärfe zeigen.

Faßt man aber jeweils zwei Banden vergleichbarer Schärfe zusammen, so zeigt sich, daß deren Kanten in Näherung konstanten Abstand haben. Dieser konstante Dublett Abstand $D = (1109 \pm 4)\text{ cm}^{-1}$ ist charakteristisch für $2\Pi(a) \rightarrow 2\Pi(a)$ -Übergänge. Die gemessenen Kanten (in Vakuumwellenzahlen) und die Dublett Abstände der Unterbanden sind in Tab. 1 wiedergegeben. Dazu ist zu bemerken, daß die Banden $15\,427,1\text{ cm}^{-1}$, $14\,422,6\text{ cm}^{-1}$ und $14\,317,9\text{ cm}^{-1}$ von GALE und MONK dem $1\Sigma \rightarrow 1\Pi$ -System zugeordnet wurden.

λ_{vac} Å	ν_{vac} cm^{-1}	D cm^{-1}	Bemerkungen
6482,10	15 427,1	→ 1109,2	diffus
6520,73	15 335,7		sehr diffus, Nullstelle, $1\Sigma \rightarrow 1\Pi$
6933,56	14 422,6	→ 1105,6	fast scharf
6984,26	14 317,9		diffus
7439,87	13 441,1	→ 1112,7	diffus
7509,20	13 317,0		fast scharf
8017,51	12 472,7		sehr diffus
8111,35	12 328,4		(sehr) diffus

Tab. 1. Kanten des $2\Pi(a) \rightarrow 2\Pi(a)$ -Übergangs des F_2^+ .

Als Träger dieses Spektrums kommt für einen Dublettübergang in diesem Fall aber sehr wahrscheinlich das Molekülion F_2^+ in Frage.

Die Aufnahmen des Dublettsystems sollen noch weiter in das infrarote Gebiet ausgedehnt und die Rotationsstruktur dieser Banden analysiert werden.

⁶ R. P. ICZKOWSKI u. J. L. MARGRAVE, J. Chem. Phys. **30**, 403 [1959].