

Simulation des Intensitätsverlaufs im Raman-Spektrum von Sauerstoff unter Berücksichtigung der Spinaufspaltung

K. ALTMANN, G. STREY, J. G. HOCHENBLEICHER UND J. BRANDMÜLLER

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. 27 a, 56—64 [1972]; eingegangen am 4. Oktober 1971)

A high-resolution Raman spectrum of the oxygen molecule has been analysed taking into account the spin-splitting of its rotational levels, the contribution of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -isotope and N_2 -impurity. The intensity contour has been simulated by a computer program.

I. Einleitung

Das O_2 -Molekül hat einen $^3\Sigma_g^-$ -Elektronengrundzustand. Die Rotationsniveaus spalten in diesem Zustand infolge der Spin-Spin-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen und der relativistischen Wechselwirkung des Spins mit der Molekülrotation in Triplets auf. Diese Aufspaltung ist in der Vergangenheit bereits mehrfach im optischen und vor allem im Mikrowellenbereich¹⁻⁷ untersucht worden und von daher sehr gut bekannt. Sie kann aber auch im Raman-Spektrum beobachtet werden, wie zuerst JAMMU, ST. JOHNS und WELSH⁸ mit Hilfe einer $\text{Hg } 2537 \text{ \AA}$ -Erregung gezeigt haben. Am deutlichsten äußert sie sich hier im reinen Rotationspektrum, wo jede Rotationslinie rechts und links im Abstand von etwa 2 cm^{-1} von zwei schwachen Satelliten begleitet ist, deren Intensität in Richtung wachsender Rotationsquantenzahlen N schnell abnimmt (siehe Abb. 1 und 3).

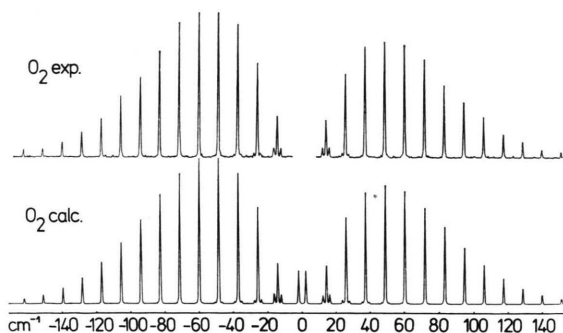


Abb. 1. Das Rotationsramanspektrum von Sauerstoff. Die beiden mittleren Linien des simulierten Spektrums stellen die durch die Spinaufspaltung verursachten Satelliten der Rayleigh-Linie dar. Sie wurden bei der Messung samt der Rayleigh-Linie selbst unterdrückt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. BRANDMÜLLER, Sektion Physik der Universität München — Experimentalphysik — D-8000 München 13, Amalienstraße 54/IV.

In der letzten Zeit ist das Rotations-Raman-Spektrum des O_2 -Moleküls unter verbesserten Bedingungen mit Hilfe von Lasererregung von RENSCHLER, HUNT, McCUBBIN und POLO⁹, RICH und LEPARD¹⁰, BUTCHER, WILLETS und JONES¹¹ und HOCHENBLEICHER¹² neu vermessen und teilweise analysiert worden. So bestimmten RENSCHLER und Mitarb.⁹ experimentell die relativen Intensitäten der Linien S(1) und S(3) und ihrer Satelliten zu 1.2:6.0:1.5 für S(1) und 1:30:1 für S(3) (angegeben in der Reihenfolge wachsender Raman-Verschiebungen). Gleichzeitig gaben sie eine Formel für die Intensitäten an, der die Näherungsannahme zugrunde liegt, das O_2 -Molekül gehorche dem reinen Hundschen Kopplungsfall b. Für die vorher genannten Linien ergab sich daraus theoretisch ein Intensitätsverhältnis von 1.0:6.0:2.0 für S(1) und 1:27:1 für S(3), wobei für $N \geq 3$ die zu einer starken Rotationslinie gehörenden Satelliten praktisch gleiche Intensitäten haben sollten. LEPARD¹³ berechnete dann die Intensitäten des Rotations-Raman-Spektrums unter der mehr realistischen Voraussetzung, es liege beim O_2 -Molekül ein Übergangsfall zwischen den Hundschen Kopplungsfällen a und b vor, worauf RICH und LEPARD¹⁰ für die Intensitätsverhältnisse von S(1), S(3) und S(5) sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment konstatierten. Insbesondere konnten sie die theoretische Folgerung experimentell verifizieren, daß auch für $N \geq 3$ die Intensitäten der zwei Satelliten zu einem bestimmten S(N) nicht gleich sind, sondern in der Richtung wachsender N abnehmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Rotations-Raman-Spektrum mit Hilfe einer 2 ml-Mikroküvette erhalten. Die optische Anordnung dazu ist in¹² und¹⁴ genauer beschrieben. Erregerlichtquelle war die 5145 \AA -Linie eines Ar^+ -Lasers (Spec. Phys. Mod. 140 bzw. 165) mit einer Leistung von etwa 1,4 Watt auf dieser Linie. Als Ramanspektrometer wurde ein 1 m-Doppelmonochromator der Firma Jarrell-Ash eingesetzt, der 2 Gitter mit 1180 Strichen pro mm ent-



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.

hielt. Die Spektren wurden in 1. Ordnung bei einer spektralen Spaltbreite von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ registriert. Das Detektorsystem bestand aus einem auf -30°C gekühlten Photomultiplier (EMI 9558 A, S20-Response), bei dem verschiedene Maßnahmen zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durchgeführt wurden und einem Photonen-zähler¹⁵. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die Intensitätsanalyse mit Hilfe einer von ALTMANN und STREY¹⁶ angegebenen Simulationsmethode auf das gesamte Rotationsspektrum von O_2 auszudehnen, wobei auch der Anteil des Isotops $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und eventuelle Verunreinigungen des Gases (z. B. durch N_2) berücksichtigt werden. Darüber hinaus wird auch eine erste Analyse der von RICH und LEPARD¹⁰ gemessenen Schwingungsbande $v=0 \rightarrow 1$ durchgeführt. Zuvor wird in Abschnitt II ein kurzer Abriß der Theorie sowohl des Frequenzspektrums als auch des Intensitätsverlaufs gegeben.

II. Theorie

a) Das Termschema

Die Rotationsniveaus des Sauerstoffmoleküls in einem bestimmten Schwingungszustand v werden durch den Hamilton-Operator

$$H = B_v \mathfrak{R}^2 - D_v \mathfrak{R}^4 + \alpha (\mathfrak{n} \mathfrak{S})^2 + \mu (\mathfrak{R} \mathfrak{S}) \quad (1)$$

beschrieben, vergleiche dazu LANDAU-LIFSCHITZ¹⁷, § 84, Aufgabe 3. Darin ist \mathfrak{R} der Operator des gesamten Bahndrehimpulses ($\mathfrak{R} = \mathfrak{N} + \mathfrak{Q}$, \mathfrak{N} mechanischer Drehimpuls der Kerne, \mathfrak{Q} Bahndrehimpuls der Elektronen; im Elektronengrundzustand $^3\Sigma_g^-$ des Sauerstoffs ist $\mathfrak{R} = \mathfrak{N}$), B_v bzw. D_v die Rotations- bzw. Zentrifugaldehnungskonstante im Schwingungszustand v , \mathfrak{S} der Operator des Elektronengesamtspins, \mathfrak{n} ein Einheitsvektor in Richtung der Molekülachse und schließlich α und μ Konstanten.

Die zwei ersten Terme in (1) beschreiben den starren Rotator und die Zentrifugaldehnungskorrektur, der dritte die Spin-Spin-Wechselwirkung und der letzte die relativistische Wechselwirkung des Gesamtspins mit der Molekülrotation.

Die Matrixelemente des Hamilton-Operators (1) werden in bezug auf die Basis berechnet, die den reinen Hundschen Kopplungsfall b beschreibt, in dem also die Quantenzahlen J zum Gesamtdrehimpuls $\mathfrak{J} = \mathfrak{R} + \mathfrak{S}$, K zum Gesamtbahndrehimpuls \mathfrak{R} (in unserem Falle ist $K = N$) und S zum Elektronengesamtspin \mathfrak{S} definierte Werte haben, wobei J die Werte

$$J = N + S, N + S - 1, \dots, |N - S| \quad (2)$$

annimmt. Mit $S = 1$ für das O_2 -Molekül im Grundzustand erhält man daraus für $J = 0$ den Wert $N = 1$ und für $J > 0$ die Werte $N = J, J \pm 1$. Demnach ergibt sich aus (1) für jedes $J > 0$ eine Säkulargleichung 3. Ordnung, deren Lösung die Rotationsniveaus des Moleküls liefert.

Die Matrixelemente $(\mathfrak{n} \mathfrak{S})_{N'J}^{NJ}$ und $(\mathfrak{R} \mathfrak{S})_{N'J}^{NJ}$ können nach den Formeln (109.5) und (87.1) bei LANDAU-LIFSCHITZ¹⁷, sowie den reduzierten Matrixelementen des Drehimpulses $\mathfrak{R} = \mathfrak{N}$,

$$N_{N'}^N = \{N(N+1)(2N+1)\}^{1/2}$$

und $N_{N'}^{N'} = 0$ für $N' = N$ berechnet werden. Indem man in (109.5) die Zuordnung $j_1 \Rightarrow N'$, $j_2 \Rightarrow S$, $J \Rightarrow J$ trifft, erhält man

$$(\mathfrak{n} \mathfrak{S})_{N=J-1,J}^{N=J,J} = \frac{i}{\sqrt{6}} ((J+1)/(2J+1))^{1/2},$$

$$(\mathfrak{n} \mathfrak{S})_{N=J+1,J}^{N=J,J} = -\frac{i}{\sqrt{6}} (J/(2J+1))^{1/2}, \quad (3)$$

$$(\mathfrak{R} \mathfrak{S})_{N=J+1,J}^{N=J+1,J} = -\frac{1}{\sqrt{6}} (J+2),$$

$$(\mathfrak{R} \mathfrak{S})_{N=J,J}^{N=J,J} = -\frac{1}{\sqrt{6}}, \quad (4)$$

$$(\mathfrak{R} \mathfrak{S})_{N=J-1,J}^{N=J-1,J} = \frac{1}{\sqrt{6}} (J-1).$$

Alle übrigen Matrixelemente sind gleich Null. Daraus findet man sofort die Matrixelemente von H für $J > 0$

$$H = B_v \begin{pmatrix} (J+1)(J+2) & 0 & 0 \\ 0 & J(J+1) & 0 \\ 0 & 0 & (J-1)J \end{pmatrix} - D_v \begin{pmatrix} (J+1)^2(J+2)^2 & 0 & 0 \\ 0 & J^2(J+1)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (J-1)^2J^2 \end{pmatrix} + 2\lambda$$

$$\cdot \begin{pmatrix} J/(2J+1) & 0 & -\{J(J+1)\}^{1/2}/(2J+1) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\{J(J+1)\}^{1/2}/(2J+1) & 0 & (J+1)/(2J+1) \end{pmatrix} + \gamma \begin{pmatrix} -(J+2) & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & (J-1) \end{pmatrix},$$

und für $J = 0$

$$H_{N=1,J=0}^{N=1,J=0} = 2(B_v - 2D_v - \gamma), \quad (6)$$

worin $2\lambda = \alpha/6$ und $\gamma = \mu/\sqrt{6}$ gesetzt ist.

Vernachlässigt man in (5) den Zentrifugaldehnungsterm, so ergeben sich für $J > 0$ durch Auflösung der Säkulargleichung die Energietriplets:

$$E_0 = B_v J(J+1) + 2\lambda - \gamma, \quad (7a)$$

$$E_{\pm} = B_v(J^2 + J + 1) + \lambda - 3/2\gamma \pm \{(B_v - 1/2\gamma)^2(2J + 1)^2 - 2\lambda(B_v - 1/2\gamma) + \lambda^2\}^{1/2}. \quad (7b)$$

Für $J = 0$ folgt aus (6)

$$E_{(J=0)} = 2(B_v - \gamma). \quad (7c)$$

Diese Gleichungen sind mit denen von MILLER und TOWNES⁴ identisch, wenn man $J = N$, $N \pm 1$ einsetzt. Das Energieniveau (7c) ist identisch mit $E_{-(J=0)}$ aus (7b). Die weiteren Verfeinerungen der Gln. (7), siehe z.B. ⁵, brauchen hier nicht zu interessieren, da mit ihnen ein Raman-Spektrum diskutiert werden soll, das bei weitem nicht die Auflösung erreicht, wie sie beispielsweise im Mikrowellenbereich möglich ist. Streng genommen können die Energieniveaus (7) nicht mehr nach der Quantenzahl N klassifiziert werden, da N nach der Durchführung der Störungsrechnung keine „gute“ Quantenzahl mehr ist. Es liegt vielmehr nahe, sie nach der Quantenzahl J und den Indizes „0“ und „ \pm “ in den Gln. (7) zu ordnen. Man erhält auf diese Weise das Termschema in Abb. 2. Die Niveaus E_0 mit ungeradem J und E_{\pm} mit geradem J sind gestrichelt eingezeichnet worden. Sie sind beim Sauerstoff $^{16}\text{O}_2$ unbesetzt wegen des Kernspins $I = 0$ von ^{16}O .

In Klammern ist in Abb. 2 auch die zu jedem Niveau „gehörende“ Quantenzahl N angegeben. Zur Begründung siehe Abschnitt III.

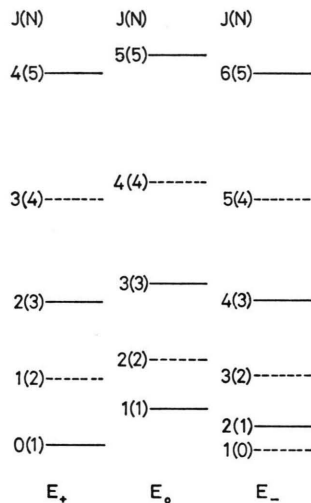


Abb. 2. Das Termschema der Rotationsniveaus von O_2 . Die gestrichelt eingezeichneten Niveaus sind beim Sauerstoff $^{16}\text{O}_2$ unbesetzt wegen des Kernspins $I = 0$ von ^{16}O . E_+ , E_0 bzw. E_- entsprechen einer antiparallelen, senkrechten, bzw. parallelen Einstellung des Spins zum Drehimpuls der Molekülrotation.

b) Der Intensitätsverlauf

Im Rotations-Schwingungs-Spektrum von O_2 gelten für den Raman-Effekt die Auswahlregeln

$$\Delta N = 0, \pm 2; \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \quad \Delta v = 0, \pm 1 \quad (8)$$

für die Anisotropiestreuung und

$$\Delta N = 0, \quad \Delta J = 0, \quad \Delta v = 0, \pm 1 \quad (9)$$

für die Spurstreuung. Dabei muß stets $J + J' \geq 2$ gelten*.

Um den Intensitätsverlauf im Rotations-Raman-Spektrum von O_2 zu finden, werden zunächst die Matricelemente des Polarisierbarkeitstensors α für den reinen Hundschen Kopplungsfall b berechnet. Unter dieser Voraussetzung haben wir Zustände mit definiertem J , N und S . Die Projektion des Gesamtdrehimpulses \mathfrak{J} bzw. des mechanischen Drehimpulses der Kerne \mathfrak{R} auf die raumfeste z -Achse sei durch die Quantenzahlen M bzw. m beschrieben. Nimmt man zusätzlich an, der Polarisierbarkeitstensor α hänge nur von N ab, und nicht vom Spin, so können die Resultate des § 109 bei LANDAU-LIFSCHITZ¹⁷ herangezogen werden. Das zu beschreibende System besteht dann aus zwei Untersystemen, von denen das erste durch den Polarisierbarkeitstensor beschrieben wird und das zweite das „Spinsystem“ ist. Trifft man in den Formeln bei LANDAU-LIFSCHITZ die Zuordnung $j_1 \Rightarrow N$, $j_2 \Rightarrow S$, $J \Rightarrow J$, $k \Rightarrow L$ und $n_1 = \Omega$, wobei Ω die Quantenzahl der Projektion von \mathfrak{R} auf die Figurenachse ist, so gilt für das Matricelement des sphärischen Tensors α_{Lq} nach (109.2)

$$(\Omega' N' J' M' | \alpha_{Lq} | \Omega N J M) = i^L (-1)^{(JJ')_{\max} - M'} \begin{pmatrix} J' L J \\ -M' q M \end{pmatrix} (\Omega' N' J' | \alpha_L | \Omega N J). \quad (10)$$

Darin bedeutet $(JJ')_{\max}$ die größte der Zahlen J und J' . L hat den Wert 2 für Anisotropiestreuung und 0 für Spurstreuung. Berechnet man hier die J -Abhängigkeit des reduzierten Matricelements $(\Omega' N' J' | \alpha_L | \Omega N J)$ nach Formel (109.3), so folgt

$$(\Omega' N' J' M' | \alpha_{Lq} | \Omega N J M) = i^L (-1)^{(JJ')_{\max} + (JJ')_{\min} + (NN')_{\max}} (-1)^{S+L-M'} \times \{(2J+1)(2J'+1)\}^{1/2} \begin{pmatrix} J' L J \\ -M' q M \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} N' J' S \\ J N L \end{Bmatrix} \times (\Omega' N' | \alpha_L | \Omega N). \quad (11)$$

Die zweizeiligen Klammersymbole in (10) und (11) sind die Wignerschen 3- j - bzw. 6- j -Symbole.

* Diese Einschränkung kann mit Hilfe von LANDAU-LIFSCHITZ¹⁷ § 107 abgeleitet werden.

Das reduzierte Matrixelement $(\Omega' N' | \alpha_L | \Omega N)$ wird definiert durch die Gleichung

$$(\Omega' N' m' | \alpha_{Lq} | \Omega N m) = i^L (-1)^{(N' N')_{\max} - m'} \begin{pmatrix} N' L N \\ -m' q m \end{pmatrix} (\Omega' N' | \alpha_L | \Omega N).$$

Für das Matrixelement auf der linken Seite dieser Gleichung gilt nach LANDAU-LIFSCHITZ, Bd. IV a, Anhang b 18,**

$$(\Omega' N' m' | \alpha_{Lq} | \Omega N m) = i^{N - \Omega - N' + \Omega'} (-1)^{\Omega' - m'} \{ (2N + 1)(2N' + 1) \}^{1/2} \times \begin{pmatrix} N' L N \\ -\Omega' q \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N' L N \\ -m' q m \end{pmatrix} \bar{\alpha}_{Lq'}, \quad (12)$$

mit $\Omega' - \Omega = q'$. Darin sind $\bar{\alpha}_{Lq'}$ die sphärischen Komponenten des α -Tensors im molekülfesten Koordinatensystem und hängen deshalb von den Rotationsquantenzahlen nicht ab. Vergleicht man die zwei letzten Gleichungen, so erhält man

$$(\Omega' N' | \alpha_L | \Omega N) = i^{N - \Omega - N' + \Omega' - L} (-1)^{(N' N')_{\max} - \Omega'} \times \{ (2N + 1)(2N' + 1) \}^{1/2} \begin{pmatrix} N' L N \\ -\Omega' q' \Omega \end{pmatrix} \bar{\alpha}_{Lq'}. \quad (13)$$

Setzt man dies in (11) ein und berücksichtigt, daß für ein zweiatomiges Molekül $\Omega' = \Omega = q' = 0$ ist, so erhält man endgültig

$$(\Omega' N' M' | \alpha_{Lq} | \Omega N M) = i^{N - N'} (-1)^{J + J' + L + S - M'} \times \{ (2N + 1)(2N' + 1)(2J + 1)(2J' + 1) \}^{1/2} \times \begin{pmatrix} J' L J \\ -M' q M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N' L N \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} N L N \\ J' S J \end{matrix} \right\} \bar{\alpha}_{L0}. \quad (14)$$

Um daraus die zugehörigen Intensitäten für den reinen Hundischen Kopplungsfall b zu erhalten, muß die Summe der Betragsquadrate der Matrixelemente (14) über alle M, M' und q gebildet werden. Man erhält mit Formel (106.12) aus 17 für die Linienstärken

$$S_L = \sum_{M M' q} |(\Omega' N' M' | \alpha_{Lq} | \Omega N M)|^2 = (2N + 1)(2N' + 1)(2J + 1)(2J' + 1) \times \begin{pmatrix} N' L N \\ 0 0 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} N L N \\ J' S J \end{matrix} \right\}^2 |\bar{\alpha}_{L0}|^2. \quad (15)$$

Dies ist die von RENSCHLER, HUNT, McCUBBIN und POLO⁹ ohne Ableitung angegebene Formel. Die Intensität eines Übergangs berechnet sich daraus nach der Gleichung

$$I(J \rightarrow J') = (\nu_0 + \Delta\nu)^4 S_L g_K e^{-E_J/kT} \cdot 1/Z. \quad (16)$$

Hierin ist ν_0 die eingestrahlte Frequenz, $\Delta\nu$ die Frequenz des Raman-Übergangs, g_K gibt den Entartungsgrad des Ausgangsniveaus bezüglich des Kernspins an, E_J ist die Energie des Ausgangs-

zustands, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und Z die Zustandssumme.

Aus den Matrixelementen (14) des Polarisierbarkeitstensors α für den reinen Hundischen Kopplungsfall b ergeben sich nun in einfacher Weise auch die Matrixelemente von α für einen Übergangsfall zwischen den Hundischen Kopplungsfällen a und b. Bezeichnet man die Eigenfunktionen des Systems im Hundischen Kopplungsfall b mit $\psi = |J N M\rangle$, so haben die Eigenfunktionen im Übergangsfall auf Grund der Form der Säkularmatrix (5) für $J > 0$ die Gestalt

$$\begin{aligned} \psi_+(J) &= a(J) |J, J + 1, M\rangle + b(J) |J, J - 1, M\rangle, \\ \psi_0(J) &= |J, J, M\rangle, \\ \psi_-(J) &= c(J) |J, J + 1, M\rangle + d(J) |J, J - 1, M\rangle. \end{aligned} \quad (17)$$

Für $J = 0$ gilt dagegen einfach

$$\psi(0) = |0 1 0\rangle. \quad (18)$$

Die Indizes „0“, „ \pm “ in (17) deuten auf den Zusammenhang mit der Indizierung der Eigenwerte (7a–b) hin. Die Koeffizienten $a(J)$, $b(J)$, $c(J)$ und $d(J)$ in (17) sind Elemente der Matrix der Eigenvektoren

$$\begin{pmatrix} a(J) & 0 & c(J) \\ 0 & 1 & 0 \\ b(J) & 0 & d(J) \end{pmatrix} \quad (19)$$

der Säkularmatrix (5). Da die Matrix (19) orthogonal ist, gilt

$$d(J) = a(J), \quad c(J) = -b(J). \quad (20)$$

Bildet man nun mit den Wellenfunktionen (17) und (18) alle möglichen Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors α , so sind diese Linearkombinationen der Matrixelemente (14) des reinen Hundischen Kopplungsfalles b, die ihrerseits den Auswahlregeln (8) bzw. (9) unterworfen sind. Um die Intensitäten der einzelnen Rotationsübergänge angeben zu können, müssen wie oben die Betragsquadrate der Matrixelemente noch über M, M' und q summiert werden. Die Formeln für die dadurch definierten Linienstärken S_L der einzelnen Übergänge werden besonders einfach, wenn man das folgende Symbol einführt

$$\begin{aligned} [J' N' / J N]_L &= \{ (2N + 1)(2N' + 1)(2J + 1)(2J' + 1) \}^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} N' L N \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} N L N \\ J' 1 J \end{matrix} \right\} \bar{\alpha}_{L0}. \end{aligned} \quad (21)$$

Zur Kennzeichnung der Übergänge wird das Symbol $\Delta J_\alpha^\beta(J)$ eingeführt, worin α und β die

Indizes „0“ und „ \pm “ sein können und α bzw. β den Anfangs- bzw. Endzustand bedeuten. ΔJ wird wie üblich durch Buchstaben gemäß

ΔJ	-2	-1	0	1	2	3	4
	O	P	Q	R	S	T	U

ersetzt. Die von Null verschiedenen Linienstärken der Stokesschen Übergänge sind im Anhang zusammengestellt.

III. Diskussion der Spektren

a) Das Rotationsspektrum

Die wesentlichen Züge des Intensitätsverlaufes im Rotationsspektrum werden bereits durch das von RENSCHLER, HUNT, McCUBBIN und POLO⁹ gewählte Modell des Hundschen Kopplungsfalles b wiedergegeben. Hier sind J und N gute Quantenzahlen und daher wird jeder Übergang durch das Symbol ${}^{\Delta N}\Delta J(J, N)$ eindeutig beschrieben (in der Klammer stehen die Quantenzahlen des Ausgangszustands). Betrachtet man das O₂-Molekül als einen Übergangsfall zwischen den Hundschen Kopplungsfällen a und b, so muß die in Abschnitt II geschilderte Störungsrechnung durchgeführt werden. Deren Resultat ist, daß die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators Linearkombinationen von Eigenfunktionen des reinen Hundschen Kopplungsfalles b mit verschiedenen Quantenzahlen N sind. N ist daher keine „gute“ Quantenzahl mehr. Ebenso sind auch die Matrixelemente des Tensors α jetzt Linearkombinationen der Matrixelemente des reinen Hundschen Kopplungsfalles b mit Koeffizienten, die Elemente der Eigenvektormatrix (19) sind. Jedoch sind die Eigenvektoren (11) nicht sehr verschieden von Einheitsvektoren, siehe Tab. 1, so daß die Matrixelemente von α und daher die Linienstärken S_L je einen stark dominierenden Beitrag mit einem bestimmten N haben*. Dies rechtfertigt die Verwendung der Quantenzahl N bei RENSCHLER, HUNT, McCUBBIN und POLO⁹.

Die Korrekturen, die sich gegenüber dem Hundschen Kopplungsfall b aus der Störungsrechnung ergeben, sind abgesehen von dem Triplett S(1) verhältnismäßig klein. Daher erschien es uns angebracht, auch noch den annähernd gleich großen

* Eine Ausnahme bilden lediglich die Übergänge $S_{\pm}^{\pm}(J)$, die im reinen Hundschen Kopplungsfall b als ${}^vS(N+1, N)$ Übergänge verboten wären, im Übergangsfall aber erlaubt sind.

J	$a(J)$	$b(J)$
2	0,9904	-0,1386
4	0,9971	-0,0766
6	0,9986	-0,0530
8	0,9992	-0,0405
10	0,9995	-0,0328
12	0,9996	-0,0276
...
20	0,9999	-0,0017
30	0,9999	-0,0011

Tab. 1.
Die Eigenvektoren
der Säkularmatrix (5).

Einfluß des Isotops ${}^{16}\text{O}{}^{18}\text{O}$ und eventueller Verunreinigungen des Gases durch Stickstoff zu berücksichtigen. Zusammen mit der Störungsrechnung konnten dadurch die Diskrepanzen zwischen Experiment und Theorie, die im Modell des Hundschen Falles b bestanden, zum Verschwinden gebracht werden.

In Tab. 2 sind die Linienpositionen und Linienstärken der einzelnen, im Anhang aufgeführten Stokesschen Übergänge für das Isotop ${}^{16}\text{O}_2$ angegeben. Daraus ergibt sich folgende Beschreibung des Rotationsspektrums:

1. Der Rayleigh-Satellit bei $\Delta\nu = -2,03 \text{ cm}^{-1}$ setzt sich zu etwa gleichen Teilen zusammen aus der Intensität aller $R_+^0(J)$ - und $P_-^0(J)$ -Übergänge. Dazu kommt noch ein etwas schwächerer Beitrag von dem $S_+^-(0)$ -Übergang.

2. Die starke Zentrallinie jedes Linientriplets besteht zu etwa gleichen Teilen aus den Übergängen $S_{\pm}^{\pm}(J = N - 1)$, $S_0^0(J = N)$ und $S_{\mp}^-(J = N + 1)$. Dazu kommt noch ein sehr schwacher Anteil von dem $Q_{\pm}^{\pm}(J = N + 1)$ -Übergang. Eine Ausnahme bildet das Triplett zu $N = 1$. Hier fällt der $S_{\pm}^{\pm}(0)$ -Übergang nicht in die starke Zentrallinie bei $\Delta\nu = -14,33 \text{ cm}^{-1}$ des Triplets, sondern in den der Rayleigh-Linie abgewandten Satelliten bei $\Delta\nu = -16,30 \text{ cm}^{-1}$.

3. Die der Rayleigh-Linie zugewandten Satelliten jedes Linientriplets bestehen aus den $R_0^+(J = N)$ -Übergängen.

4. Die der Rayleigh-Linie abgewandten Satelliten jedes Linientriplets enthalten die $R_-^0(J = N + 1)$ -Übergänge. Für $N = 1$ kommt ausnahmsweise, wie schon in 2. erwähnt, noch der etwa gleich starke Übergang $S_{\pm}^{\pm}(0)$ hinzu. Dies hat zur Folge, daß in dem Triplett $N = 1$ der der Rayleigh-Linie abgewandte Satellit stärker ist als der ihr zugewandte, während es für alle $N \geq 3$ umgekehrt ist.

Tab. 2. Linienpositionen und Linienstärken der einzelnen Stokes-Übergänge im Rotationsspektrum von $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$.

J	$S_+^+(J)$	$S_-^-(J+2)$	$S_0^0(J+1)$	$Q_+^+(J+2)$	$R_+^0(J+1)$	$R_-^0(J+2)$	$R_+^0(J+2)$	$P_-^0(J+2)$	$S_-^-(J)$	$S_+^+(J+2)$
0	-16,29	-14,30	-14,38	-14,17	-12,29	-16,25	-2,08	-1,88	-2,12	-40,12
	0,46	2,36	1,20	0,09	0,81	0,46	0,54	0,55	0,54	0,01
2	-25,95	-25,84	-25,87	-25,81	-23,86	-27,82	-2,01	-1,95	-0,13	-63,22
	2,34	3,96	3,00	0,01	0,39	0,29	0,31	0,34	0,00	0,00
4	-37,41	-37,34	-37,37	-37,38	-35,40	-39,36	-1,97	-1,99	-0,02	-86,27
	3,95	5,50	4,62	0,00	0,26	0,21	0,22	0,24	0,00	0,00
6	-48,88	-48,83	-48,86	-48,93	-46,91	-50,87	-1,95	-2,02	0,04	-109,29
	5,50	7,03	6,18	0,00	0,19	0,16	0,17	0,18	0,00	0,00
8	-60,36	-60,31	-60,34	-60,45	-58,41	-62,38	-1,92	-2,04		
	7,02	8,54	7,71	0,00	0,15	0,13	0,14	0,15		
10	-71,83	-71,79	-71,81	-71,97	-69,91	-73,87	-1,90	-2,06		
	8,54	10,06	9,24	0,00	0,13	0,11	0,12	0,12		
12	-83,28	-83,24	-83,26	-83,47	-81,38	-85,35	-1,88	-2,08		
	10,05	11,57	10,76	0,00	0,11	0,10	0,10	0,11		
14	-94,73	-94,69	-94,71	-94,95	-92,85	-96,81	-1,86	-2,10		
	11,56	13,07	12,27	0,06	0,09	0,09	0,09	0,09		
16	-106,16	-106,12	-106,14	-106,42	-104,30	-108,26	-1,84	-2,12		
	13,07	14,58	13,78	0,00	0,08	0,08	0,08	0,08		
18	-117,57	-117,53	-117,55	-117,86	-115,72	-119,69	-1,82	-2,14		
	14,58	16,08	15,29	0,00	0,08	0,07	0,07	0,07		
20	-140,33	-128,92	-128,94	-129,21	-127,13	-131,10	-1,80	-2,16		
	17,58	17,59	16,80	0,00	0,07	0,06	0,07	0,07		

5. Dazu kommen noch $S_+^+(J=N+1)$ -Übergänge bei $\Delta\nu = -40,12 \text{ cm}^{-1}$, $-63,22 \text{ cm}^{-1}$ usw., die im reinen Hundschen Kopplungsfall b als $^{\text{US}}S_+^+(N+1, N)$ Übergänge streng verboten wären, im Übergangsfall aber erlaubt sind. Die Linienstärke des Übergangs $S_+^+(2)$ ist $1/21$ von der des nächsten Satelliten $R_-^0(6)$ bei $\Delta\nu = -39,36 \text{ cm}^{-1}$. Da $S_+^+(2)$ zusätzlich von einer Linie des Rotationsspektrums von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ überlagert wird, kann dieser Übergang in unserem Spektrum nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 3 zeigt den Vergleich des experimentellen Rotationsspektrums von O_2 mit dem nach der Methode von ALTMANN und STREY¹⁶ simulierten Spektrum. Die Pfeile zeigen die Peak-Intensitäten an, die sich ohne Berücksichtigung der Isotope $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und N_2 ergeben würden. Für die Simulation wurden folgende Konstanten des O_2 -Moleküls benutzt: $T = 310 \text{ °K}$, $2\lambda = 3,9695 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = -0,0084298 \text{ cm}^{-1}$, $B_0 = 1,437682 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 4,957 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Die starken Zentrallinien der Triplets für $N \geq 7$ weisen auf der der Rayleigh-Linie zugewandten Seite eine Schulter auf, die mit wachsendem N immer stärker wird und für $N = 11$ schon mit dem Satelliten zusammenläuft. Diese Schultern rühren vom Rotationsspektrum des angeregten Schwingungszustandes $v = 1$ her.

Tab. 3 zeigt eine Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Intensitäten der Linien der ersten 5 Triplets. Die berechneten Intensitäten wurden auf die Zentrallinie von Triplet 4 normiert,

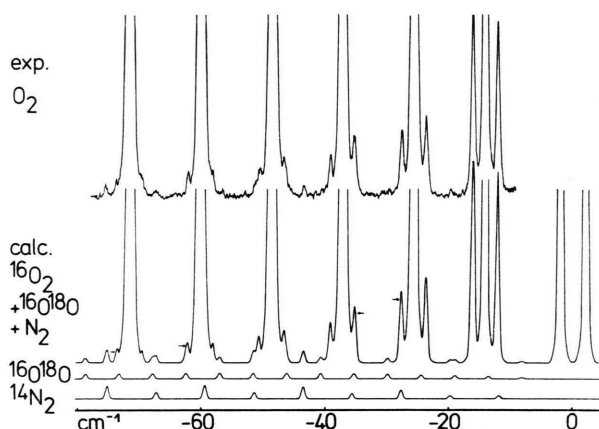


Abb. 3. Hochaufgelöster Ausschnitt aus dem Stokesschen Zweig des Rotationsspektrums von O_2 mit dem Intensitätsverlauf der Satelliten der ersten sechs Triplets (nach einer Messung von HOCHENBLEICHER¹²). Die beiden untersten Konturen geben gesondert den bei der Simulation berücksichtigten Anteil des Isotops $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und der N_2 -Verunreinigung des gemessenen Gases an. Die Pfeile deuten den Intensitätsverlauf an, der sich bei Simulation des reinen $^{16}\text{O}_2$ -Spektrums ergeben würde. Die Rayleigh-Linie, wie auch ihre Satelliten, wurden bei der Messung unterdrückt.

die gemessenen mit einem gemeinsamen Faktor angepaßt.

Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten ist gut, wenn man bedenkt, daß die Berechnung insgesamt 15 Linien umfaßt, worunter sich in enger Nachbarschaft Linien mit Intensitätsverhältnissen bis 1:100 befinden.

Tab. 3. Gemessene und berechnete Werte der Intensitäten der ersten 5 Triplets und des Rayleigh-Satelliten des Rotationsspektrums von Sauerstoff unter Berücksichtigung des Anteils von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und einer Verunreinigung des Gases durch N_2 .

$-\Delta\nu [\text{cm}^{-1}]$	Intensitäten berechnet	gemessen
2,03	0,231	—
12,3	0,064	0,062
14,3	0,284	0,284
16,3	0,073	0,070
23,9	0,029	0,030
25,9	0,666	0,696
27,9	0,024	0,025
35,4	0,019	0,022
37,4	0,902	0,874
39,4	0,014	0,015
46,9	0,011	0,012
48,9	1,000	0,979
50,9	0,009	0,011
58,4	0,007	0,009
60,4	0,982	0,954
62,4	0,007	0,009

b) Die Rotationsstruktur der Schwingungsbande
 $v = 0 \rightarrow 1$

Abbildung 4 zeigt das experimentell von RICH und LEPARD¹⁰ gewonnene und das simulierte Spektrum der Schwingungsbande. Ihre Beschreibung kann an die des Rotationsspektrums angelehnt werden. Im S- und O-Zweig sind jeweils die ersten Linientriplets zu erkennen, die sich aus genau denselben Übergängen zusammensetzen, wie auch im Rotationsspektrum. Der R-Zweig bei $\Delta\nu = -1558,1 \text{ cm}^{-1}$ entspricht dem Stokesschen Satelliten der Rayleigh-Linie im Rotationsspektrum bei $\Delta\nu = -2,01 \text{ cm}^{-1}$. Dieser R-Zweig hat bei etwa $\Delta\nu = -1554,2 \text{ cm}^{-1}$ einen Doppelgänger (entsprechend dem anti-Stokesschen Satelliten der Rayleigh-Linie im Rotationsspektrum), der aber im Q-Zweig untergeht. Der Q-Zweig schließlich setzt sich aus der Anisotropie- und Spurstreuung der

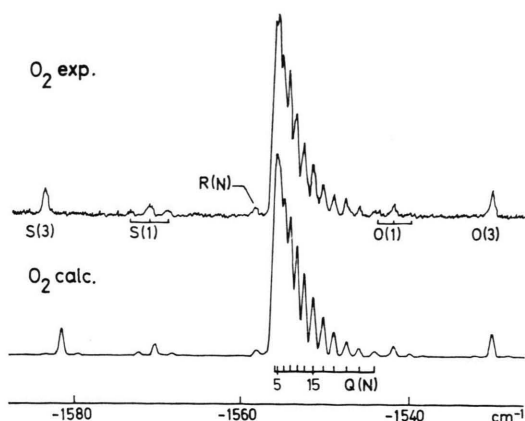


Abb. 4. Die Schwingungsbande $v = 0 \rightarrow 1$ im Bereich des Q-Zweiges nach einer Messung von RICH und LEPARD¹⁰ im Vergleich zum simulierten Spektrum. Die Diskrepanzen in den Linienpositionen im S-Zweig beruhen auf einer Nichtlinearität der ν -Skala im gemessenen Spektrum.

etwa gleich starken Übergänge $Q_{\pm}^+(J)$, $Q_0^0(J)$ und $Q_{\pm}^-(J)$ zusammen. Der relative Anteil von Anisotropie- und Spurstreuung wurde bei der Simulation angepaßt. Dazu kommt noch ein sehr schwacher Anteil von $S_{\pm}^-(J)$ Stokes- und anti-Stokes-Übergängen mit $J \geq 2$. Die Feinstruktur des Q-Zweiges ist sehr empfindlich gegen die Konstante $\alpha = 0,01579 \text{ cm}^{-1}$, deren Wert der Literatur¹⁸ entnommen wurde.

Im S-Zweig scheint eine erhebliche Diskrepanz zwischen den Linienpositionen des experimentellen und des simulierten Spektrums zu bestehen. Dies ist jedoch auf eine nicht streng erfüllte Linearität in der ν -Skala des von RICH und LEPARD verwendeten Spektrographen zurückzuführen. Ein von uns mit kleinerer Auflösung aber wesentlich höherer Intensität aufgenommenes Spektrum der gesamten Schwingungsbande zeigt völlige Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Linienpositionen.

Herrn Dr. D. W. LEPARD danken wir für eine nützliche Diskussion und die Zusendung des Spektrums der Schwingungsbande vor der Veröffentlichung.

Anhang

Die von Null verschiedenen Linienstärken der Stokesschen Übergänge sind **:

$$\begin{aligned}
 S_{\pm}^+(J), \quad J = 2, 4, 6, \dots \\
 \sqrt{S_2} = a(J+2)a(J)[J+2, J+3/J, J+1]_2 & \quad \frac{SS(N-1, N)}{QS(N-1, N)} \\
 - a(J)b(J+2)[J+2, J+1/J, J+1]_2 & \quad \frac{SS(N+1, N)}{QS(N+1, N)} \\
 + b(J+2)b(J)[J+2, J+1/J, J-1]_2. &
 \end{aligned}$$

** Zu jedem Summanden ist das Symbol $^N\Delta J(J, N)$ für den Hundschen Kopplungsfall b beigegeben. Der jeweils dominierende Beitrag ist unterstrichen.

$$S_{+}^{\pm}(0)$$

$$\sqrt{S_2} = a(2) [2, 3/0, 1]_2 - b(2) [2, 1/0, 1]_2.$$

$$\underline{\text{SS}(0, 1)} \quad \underline{\text{QS}(0, 1)}$$

$$S_{-}^{\pm}(J), \quad J = 2, 4, 6, \dots$$

$$\sqrt{S_2} = c(J+2) c(J) [J+2, J+3/J, J+1]_2 \quad \text{SS}(N-1, N)$$

$$- c(J) d(J+2) [J+2, J+1/J, J+1]_2 \quad \text{QS}(N-1, N)$$

$$+ d(J+2) d(J) [J+2, J+1/J, J-1]_2. \quad \underline{\text{SS}(N+1, N)}$$

$$S_0^0(J), \quad J = 1, 3, 5, \dots$$

$$\sqrt{S_2} = [J+2, J+2/J, J]_2. \quad \underline{\text{SS}(N, N)}$$

$$S_{+}^{\pm}(0)$$

$$\sqrt{S_2} = c(2) [2, 3/0, 1]_2 - d(2) [2, 1/0, 1]_2.$$

$$\underline{\text{SS}(0, 1)} \quad \underline{\text{QS}(0, 1)}$$

$$S_{+}^{\pm}(J), \quad J = 2, 4, 6, \dots$$

$$\sqrt{S_2} = c(J+2) a(J) [J+2, J+3/J, J+1]_2 \quad \text{SS}(N-1, N)$$

$$- d(J+2) a(J) [J+2, J+1/J, J+1]_2 \quad \underline{\text{QS}(N-1, N)}$$

$$+ d(J+2) b(J) [J+2, J+1/J, J-1]_2. \quad \text{SS}(N+1, N)$$

$$R_{+}^0(J), \quad J = 2, 4, 6, \dots$$

$$\sqrt{S_2} = a(J) [J+1, J+1/J, J+1]_2 \quad \underline{\text{QR}(N-1, N)}$$

$$- b(J) [J+1, J+1/J, J-1]_2. \quad \underline{\text{SR}(N+1, N)}$$

$$R_0^+(J), \quad J = 1, 3, 5, \dots$$

$$\sqrt{S_2} = a(J+1) [J+1, J+2/J, J]_2 \quad \underline{\text{SR}(N, N)}$$

$$- b(J+1) [J+1, J/J, J]_2. \quad \underline{\text{QR}(N, N)}$$

$$R_{-}^0(J), \quad J = 2, 4, 6, \dots$$

$$\sqrt{S_2} = c(J) [J+1, J+1/J, J+1]_2 \quad \text{QR}(N-1, N)$$

$$- d(J) [J+1, J+1/J, J-1]_2. \quad \underline{\text{SR}(N+1, N)}$$

$$P_{-}^0(J), \quad J = 2, 4, 6, \dots$$

$$\sqrt{S_2} = c(J) [J-1, J-1/J, J+1]_2 \quad \text{QP}(N-1, N)$$

$$- d(J) [J-1, J-1/J, J-1]_2. \quad \underline{\text{QP}(N+1, N)}$$

$$Q_{\pm}^{\pm}(J), \quad J = 2, 4, 6, \dots$$

$$\sqrt{S_2} = a(J) c(J) [J, J+1/J, J+1]_2 \quad \text{QQ}(N-1, N)$$

$$- \{a(J) d(J) + b(J) c(J)\} [J, J+1/J, J-1]_2 \quad \underline{\text{SQ}(N+1, N)}$$

$$+ b(J) d(J) [J, J-1/J, J-1]_2 \quad \underline{\text{QA}(N+1, N)}$$

$$S_{\pm}^{\pm}(J), \quad J = 2, 4, 6, \dots$$

$$\sqrt{S_2} = a(J+2) c(J) [J+2, J+3/J, J+1]_2 \quad \text{SS}(N-1, N)$$

$$- b(J+2) c(J) [J+2, J+1/J, J+1]_2 \quad \text{QS}(N-1, N)$$

$$+ b(J+2) d(J) [J+2, J+1/J, J-1]_2. \quad \text{SS}(N+1, N).$$

Alle diese Übergänge gehören zur Anisotropiestreuung. Dazu kommt noch die Spurstreuung, die durch die Gleichung

$$S_0 = (2J+1) \cdot |\bar{\alpha}_{00}|^2$$

für jeden der Übergänge $Q_+^+(J)$, $Q_0^0(J)$ und $Q_-(J)$ gegeben ist. Die Linienstärke des ebenfalls erlaubten Übergangs $Q_-^+(J)$ ist exakt gleich Null.

Schließlich bleiben noch die Rayleigh-Übergänge mit $L = 2$ und $\Delta J = 0$:

$$\begin{aligned}
 &Q_+^+(J), \quad J = 2, 4, 6, \dots \\
 &\sqrt{S_2} = a^2(J) [J, J + 1/J, J + 1]_2 \quad \text{QQ}(N - 1, N) \\
 &\quad - 2a(J)b(J) [J, J + 1/J, J - 1]_2 \quad \text{SQ}(N + 1, N) \\
 &\quad + b^2(J) [J, J - 1/J, J - 1]_2 \quad \text{QQ}(N + 1, N) \\
 &Q_0^0(J), \quad J = 1, 3, 5, \dots \\
 &\sqrt{S_2} = [J, J/J, J]_2 \quad \text{QQ}(N, N) \\
 &Q_-(J), \quad J = 2, 4, 6, \dots \\
 &\sqrt{S_2} = c^2(J) [J, J + 1/J, J + 1]_2 \quad \text{QQ}(N - 1, N) \\
 &\quad - 2c(J)d(J) [J, J + 1/J, J - 1]_2 \quad \text{SQ}(N + 1, N) \\
 &\quad + d^2(J) [J, J - 1/J, J - 1]_2 \quad \text{QQ}(N + 1, N).
 \end{aligned}$$

- ¹ H. D. BABCOCK u. L. HERZBERG, *Astrophys. J.* **108**, 167 [1948].
- ² J. H. BURKHALTER, R. S. ANDERSON, W. V. SMITH, and W. GORDY, *Phys. Rev.* **79**, 651 (1950).
- ^{2a} R. S. ANDERSON, C. M. JOHNSON, and W. GORDY, *Phys. Rev.* **83**, 1061 (1961).
- ³ B. V. GOKHALE u. M. W. P. STRANDBERG, *Phys. Rev.* **84**, 844 [1951].
- ⁴ S. L. MILLER u. C. H. TOWNES, *Phys. Rev.* **90**, 537 [1953].
- ⁵ M. MIZUSHIMA u. R. M. HILL, *Phys. Rev.* **93**, 745 (1954).
- ⁶ B. G. WEST u. M. MIZUSHIMA, *Phys. Rev.* **143**, 31 [1966].
- ⁷ J. S. MCNIGHT u. W. GORDY, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1787 [1968].
- ⁸ K. S. JAMMU, G. E. ST. JOHNS u. H. L. WELSH, *Can. J. Phys.* **44**, 797 [1966].
- ⁹ D. L. RENSCHLER, J. L. HUNT, T. K. MCCUBBIN u. S. R. POLO, *J. Mol. Spectry* **31**, 173 [1969].
- ¹⁰ N. H. RICH u. D. W. LEPARD, *J. Mol. Spectry* **38**, 549 [1971].
- ¹¹ R. J. BUTCHER, D. V. WILLETTS u. W. J. JONES, *Proc. Roy. Soc. London A* **324**, 231 [1971].
- ¹² J. G. HOCHENBLEICHER, Diplomarbeit, München 1971.
- ¹³ D. W. LEPARD, *Can. J. Phys.* **48**, 1664 [1970].
- ¹⁴ J. G. HOCHENBLEICHER u. H. W. SCHRÖTTER, *Appl. Spectry* **25**, 360 [1971].
- ¹⁵ J. A. TOPP, Diplomarbeit, München 1969. — J. A. TOPP, H. W. SCHRÖTTER, H. HACKER u. J. BRANDMÜLLER, *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 1164 [1969].
- ¹⁶ K. ALTMANN u. G. STREY, wird veröffentlicht.
- ¹⁷ L. D. LANDAU u. E. M. LIFSCHITZ, *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Bd. III, Quantenmechanik, Akademie-Verlag, Berlin 1965.
- ** Gl. (12) weicht von dem bei LANDAU-LIFSCHITZ angegebenen Ausdruck ab. Der Phasenfaktor bei LANDAU-LIFSCHITZ enthält einen Fehler.
- ¹⁸ L. D. LANDAU u. E. M. LIFSCHITZ, *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Bd. IVa, Relativistische Quanten theorie, Akademie-Verlag, Berlin 1970.
- ¹⁹ G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Diatomic Molecules*, D. van Nostrand Company, New York (1950).