

University of Groningen

## Over het spectrum van het geïoniseerde stikstofmolecuul

Brons, Harm Hindrik

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1934

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Brons, H. H. (1934). Over het spectrum van het geïoniseerde stikstofmolecuul Groningen: s.n.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

# HOOFDSTUK I.

## INLEIDING.

### § 1. Overzicht.

Over de negatieve stikstofbanden, die, zooals bekend is, door het  $N_2^+$  molecuul worden geëmitteerd, zijn reeds meerdere publicaties verschenen. De naam „negatieve” stikstofbanden is ontstaan, doordat het spectrum het eerst gevonden werd aan de negatieve pool van de ontladingsbuis.

In het zichtbare gebied hebben reeds Ångström en Thalén metingen aan kanten gedaan en in het ultraviolet vond Deslandres verschillende banden, terwijl hij tevens een tekening van het totaal aantal kanten geeft. Een samenvatting vindt men in Kayser's Handbuch der Spectroskopie, band 5.

De eerste onderzoeken waarbij rotatieanalyses werden uitgevoerd, werden gedaan door Fasz bender<sup>1)</sup>. Zij heeft gemeten de banden (0,0), (0,1), (0,2), (1,1), (1,2), (1,3) en (2,3) en daarbij opgemerkt, dat in de banden (1,3), (1,2) en (1,1) storingen optraden. Tevens wordt een nullijnenformule gegeven.

Merton en Pilley<sup>2)</sup> hebben het werk van Deslandres nog uitgebreid en tevens de kanten in series geordend.

Belangrijk, ook voor de kennis van de bouw van de bandspectra in het algemeen, is de publicatie van Herzberg<sup>3)</sup>. Deze heeft verschillende kanten van de bandgroepen  $\Delta v = 1, 2, 3$  en 4 gemeten, het werk van Merton en Pilley uitgebreid en verbeterd en alle kanten in een kantenschema verzameld. Ook heeft Herzberg eenige kanten van banden

<sup>1)</sup> Maria Fasz bender, Zs. f. Phys. **30**, 73, 1924.

<sup>2)</sup> T. R. Merton en J. G. Pilley, Phil. Mag. **50**, 195, 1925.

<sup>3)</sup> G. Herzberg, Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928.

met tegengestelde „Abschattierung” (z.g.n. „Schwanzbanden”) gevonden. Volgens de methode van Birge en Sponer<sup>4)</sup> wordt nu de dissociatie-energie van het aangeslagen  $N_2^+$ -molecuul bepaald. Hieruit zou volgen, dat de grondtoestand van het  $N_2^+$ -molecuul zou dissociëren in atomen, die niet in de grondtoestand verkeren. Tenslotte komt Herzberg nog tot de conclusie dat er storingen optreden in de begintoestanden  $v' = 1, 3, 5$  en  $8$ .

Coster en Brons<sup>5)</sup> hebben de rotatieanalyse van twee naar rood „abschattierte” z.g.n. „Schwanzbanden” gegeven  $\{(10,9); (10,8)\}$ . Aangevoerd wordt dat het  ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$  elektronenovergangen zijn van dezelfde soort als door Faszbenner zijn gevonden. Met gebruikmaking van Faszbenner's gegevens wordt het verloop van de  $B'$  en  $B''$  met  $v'$  respectievelijk  $v''$  gegeven. De hieruit gevonden waarde voor de dissociatie-energie geeft geen oplossing van de moeilijkheid die ook Herzberg al vond.

In een meer uitgebreide publicatie geven Coster en Brons<sup>6)</sup> de resultaten van een nieuwe meting van het negatieve stikstofbandenspectrum. De meeste banden zijn naar violet „abschattierte”; die met hoge vibratiequantumgetallen naar rood, terwijl ook een band is gemeten waarbij geen kant optreedt. De banden  $(0,0)$ ,  $(0,1)$ ,  $(1,2)$ ,  $(2,3)$ ,  $(0,2)$ ,  $(1,3)$ ,  $(2,4)$ ,  $(3,5)$ ,  $(4,6)$ ,  $(10,9)$ ,  $(8,6)$  en  $(10,8)$  zijn nog eens geanalyseerd. De  $\Sigma$ -doubletlijnen worden volgens de spininstelling van het valentieelectron geclassificeerd, terwijl tevens de traagheidsmomenten van het  $N_2^+$ -molecuul in begin- en eindtoestand worden berekend. Een nieuwe nullijnenformule wordt opgesteld. De storingen in de toestanden  $v' = 1$  en  $3$  worden nader onderzocht en vastgesteld wordt dat ze van hetzelfde type zijn als de door Ittmann<sup>7)</sup> theoretisch behandelde storing van een  ${}^2\Sigma$ -toestand door een  ${}^2\Pi$ -toestand. Oscillatieniveauschema's van de  ${}^2\Pi$ - en de  $b^2\Sigma$ -toestand worden gegeven.

<sup>4)</sup> R. T. Birge en H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

<sup>5)</sup> D. Coster en H. H. Brons, Zs. f. Phys. **70**, 492, 1931, I.

<sup>6)</sup> D. Coster en H. H. Brons, Zs. f. Phys. **73**, 747, 1931, II.

<sup>7)</sup> G. P. Ittmann, Zs. f. Phys. **77**, 616, 1931.

Bij een opname van de (0,0) en de (0,1) band met een „Poin-  
tolite” lamp verkreeg Childs<sup>8)</sup> zeer hoge rotaties. De rota-  
tieconstanten worden nu nog eens nauwkeurig bepaald. Storingen  
worden gevonden in de  $b^2\Sigma$ -toestand  $v'=0$ , bij hoge  
rotatiequantumgetallen. Deze zijn weer van hetzelfde type als  
de door Ittmann behandelde. De onderlinge ligging van de  
oscillatieniveau's van de  $b^2\Sigma$ -begintoestand en de storende  
 $^2\Pi$ -toestand wordt opnieuw aangegeven.

Een storing in de toestand  $v'=13$ , gevonden uit de rotatie-  
analyse van de (13,15) band is gepubliceerd door Parker<sup>9)</sup>.  
Rotatieconstanten worden gegeven en een voorspelling omtrent  
de ligging der storingen wordt gedaan. In een volgend  
artikel<sup>10)</sup> geeft Parker de meetresultaten van enkele banden  
der groep  $\Delta v=3$  en wel van de banden (4,7), (5,8), (6,9) en  
(7,10). Een storing wordt gevonden in de toestand  $v'=5$ . De  
resultaten van de metingen worden vergeleken met die van  
Coster en Brons en van Childs. De oscillatieniveau-  
schema's van de  $b^2\Sigma$ -toestand en de storende  $^2\Pi$ -toestand  
worden aangegeven.

Uit een analyse van de P-tak van de (9,8) band vond  
Brons<sup>11)</sup> dat de toestand  $v'=9$  eveneens is gestoord. Alge-  
meene opmerkingen omtrent de ligging van storingen bij over-  
snijsing der energiekrommen en de grootte ervan worden ge-  
maakt, naar aanleiding van het artikel van Ittmann<sup>12)</sup>.  
Storingkrommen zijn geteekend en nieuwe oscillatieniveau-  
schema's van de  $b^2\Sigma$ - en de  $^2\Pi$ -toestand zijn gegeven, uitge-  
breid tot de toestand  $b^2\Sigma$   $v'=13$ . Verdere voorspellingen  
omtrent de ligging der storingen zijn gedaan.

Een nieuw bandensysteem van het  $N_2^+$ -molecuul is gevon-  
den door Watson en Koontz<sup>13)</sup>. Het systeem ligt in het  
ultraviolet, in een gebied van 900—2300 Å. Het zijn electro-  
nenovergangen  $c^2\Sigma$ — $a^2\Sigma$  waarbij de toestand  $a^2\Sigma$  dezelfde is

<sup>8)</sup> W. H. J. Childs, Proc. Roy. Soc. **A 137**, 641, 1932.

<sup>9)</sup> Allan E. Parker, Phys. Rev. **44**, 90, 1933, I.

<sup>10)</sup> Allan E. Parker, Phys. Rev. **44**, 914, 1933, II.

<sup>11)</sup> H. H. Brons, Physica **1**, 739, 1934.

<sup>12)</sup> G. P. Ittmann, l.c.

<sup>13)</sup> W. W. Watson en P. G. Koontz, Phys. Rev. **46**, 32, 1934.

als de grondtoestand  $a^2\Sigma$  van het eerste negatieve systeem. De banden zijn naar rood „abschattiert”, terwijl, daar  $\omega' > \omega''$ , de bandgroepen naar violet gaan. Potentiaalkrommen van de drie  $^2\Sigma$ -toestanden zijn aangegeven.

## § 2. Storingen.

Voor de theorie van de spectra van het tweeatomig molecuul kunnen we volstaan met een verwijzing naar verschillende boeken en samenvattende artikelen<sup>14</sup>). Van de storingsverschijnselen zullen enkele details van het speciaal geval van een wederzijdsche storing tusschen een omgekeerde  $^2\Pi$ - en een  $^2\Sigma$ -toestand, hetwelk door I t t m a n n<sup>15</sup>) is behandeld, worden beschouwd. De theorie van I t t m a n n geeft ook van deze details zeer goed rekenschap.

Bij storingen in bandspectra treden dikwijls behalve de gewone, ook nog eenige „extra” lijnen op. Voor het ontstaan van deze lijnen geeft I t t m a n n de volgende verklaring:

Bij een storing treedt tusschen de golf functies van de elkaar storende  $b^2\Sigma$ - en  $^2\Pi$ -toestanden een soort vermenging op, zoodat deze golf functies eigenschappen van elkaar gaan overnemen. Dat heeft tot gevolg, dat de  $^2\Pi$ -toestand, wat zijn gedrag aangaat, iets overneemt van de  $b^2\Sigma$ -toestand, wat mogelijk maakt, dat een in normale gevallen zeer onwaarschijnlijke overgang van de  $^2\Pi$ -toestand naar de  $a^2\Sigma$ -toestand thans wel kan optreden. Deze lijnen leenen als het ware hun intensiteit van de corresponderende overgang van de gestoorde  $b^2\Sigma$ -toestand naar de  $a^2\Sigma$ -eindtoestand. Deze laatste lijn wordt dus zwakker ten bate van de „extra” lijn.

<sup>14</sup>) Men zie voor de quantummechanische behandeling van het tweeatomig molecuul:

R. de L. Kronig, Bandspectra and molecular structure, Cambridge University Press 1930. Verder voor een behandeling van de molecuulspectra en het molecuulmodel:

W. Weizel, Bandenspektren, Handbuch der Experimentalphysik Wien—Harms, Ergänzungswerk, Band 1.

R. S. Mulliken, Rev. of Mod. Phys. **2**, 60, 1930; **3**, 89, 1931; **4**, 1, 1932.

F. Hund, Zs. f. Phys. **36**, 657, 1926; **40**, 742, 1927.

<sup>15</sup>) G. P. Ittmann, l.c.

Nu iets over de grootte der storings<sup>16)</sup>. Bij een  ${}^2\Pi \leftrightarrow {}^2\Sigma$ -storing moeten we rekening houden met een viertal mogelijke oversnijdingen van de rotatie-energieniveau's van de toestanden  ${}^2\Pi^{3/2}$ ;  ${}^2\Pi^{1/2}$ ;  ${}^2\Sigma_{J=K-1/2}$  en  ${}^2\Sigma_{J=K+1/2}$  (fig. 1). De grootte van de storingsen hangt, zooals bekend is, af van de

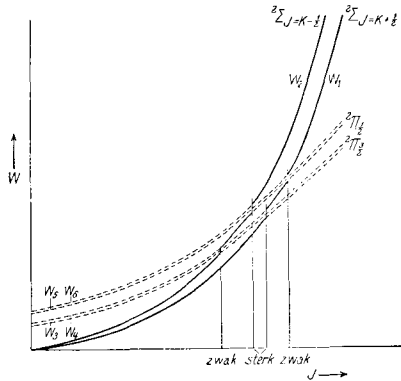


Fig. 1.

Wederzijdsche storing tusschen een  ${}^2\Pi$ - en een  ${}^2\Sigma$ -toestand.

matrixelementen uit de storingsdeterminant. Met speciale verwaarloozingen komen we dan tot de conclusie, dat we bij een volledige oversnijding twee sterkere en twee minder sterke storingsen kunnen verwachten. Als de  ${}^2\Sigma$ -toestanden oversneden worden door de  ${}^2\Pi^{1/2}$ -toestand, ligt de sterke storing bij lagere J-waarden en de zwakke bij hogere J-waarden en omgekeerd bij een oversnijding van de  ${}^2\Sigma$ -toestanden door de  ${}^2\Pi^{3/2}$ -toestand. Het is duidelijk, dat dit bij een bandanalyse een hulpmiddel kan zijn om uit te maken welke toestanden elkaar storen.

Verder werd bij de analyse van het  $\text{CO}^+$ -bandspectrum<sup>17)</sup> een storing in de  ${}^2\Pi$ -toestand gevonden. Bij lage J-waarden verloopt de storende  ${}^2\Sigma$ -toestand tusschen beide ( ${}^2\Pi^{1/2}$  en

<sup>16)</sup> H. H. Brons, l.c.

<sup>17)</sup> D. Coster, H. H. Brons en H. Bulthuis, Zs. f. Phys. **79**, 787, 1932.

${}^2\Pi^{3/2}$ )  $\Pi$ -niveau's en wel op ongeveer gelijke afstand van beide. Toch werd bij die lage J in de  ${}^2\Pi^{1/2}$  nog een verschuiving waargenomen, terwijl de  ${}^2\Pi^{3/2}$  volkomen ongestoord was. Een nadere beschouwing der matrixelementen gaf ook hier weer de oplossing. De storing in de  ${}^2\Pi^{1/2}$  wordt door de matrixelementen  $H'_{15}$  en  $H'_{26}$  en die in de  ${}^2\Pi^{3/2}$  door  $H'_{13}$  en  $H'_{24}$  bepaald. Deze worden door middel van coëfficiënten  $\alpha$  en  $\beta$  in matrixelementen  $H^0$  uitgedrukt en deze laatste worden voor lage J allen 0 behalve  $H^0_{15}$ , die constant is, onafhankelijk van J. Tevens wordt nu  $\alpha=1$  en  $\beta=0$ . Hieruit volgt dus, dat  $H'_{15}$  en  $H'_{26}$  eindig blijven bij lage J en dat  $H'_{24}$  en  $H'_{13}$  tot nul naderen, zoodat ook dit verschijnsel is verklaard.

Bij de storing in de  $N_2^+$ -banden<sup>18)</sup> bleek het, dat ook nog na de storing de splitsing in de doubletcomponenten der  ${}^2\Sigma$ -toestand abnormaal groot bleef.

Nemen we als voorbeeld eens de storing tusschen de  ${}^2\Sigma_{J=K-1/2}$  en  ${}^2\Pi^{3/2}$  (matrixelement  $H'_{24}$ ). Voor de ligging der gestoorde niveau's geeft I t t m a n n

$$\left. \begin{array}{l} W''_2 \\ W''_4 \end{array} \right\} = \frac{W'_4 + W_1^2}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{W'_4 - W'_2}{2}\right)^2 + (H'_{24})^2}$$

Voor de wortelvorm schrijven we

$$\left(\frac{W'_4 - W'_2}{2}\right) \sqrt{1 + \left(\frac{2H'_{24}}{W'_4 - W'_2}\right)^2} \quad (1)$$

Voor groote J is  $\alpha \approx \sqrt{\frac{1}{2}}$  en  $\beta \approx \sqrt{\frac{1}{2}}$  en dan wordt

$$H'_{24} \approx \sqrt{\frac{1}{2}} (aJ - b - cJ) \quad \text{en}$$

$$W'_4 - W'_2 \approx \frac{E + D}{2} + (B_{II} - B_{\Sigma}) J^2 - C - B_{\Sigma} J \\ - \sqrt{\left(\frac{E - D}{2}\right)^2 + B_{II}^2 J^2}$$

Dus  $H'_{24}$  is lineair in J en  $(W'_4 - W'_2)$  is quadratisch in J.

<sup>18)</sup> D. Coster en H. H. Brons, l.c. II.

We gaan (1) ontwikkelen en kunnen voor groote J dan bij de 2de machtsfactor afbreken. Er komt

$$\frac{W'_4 - W'_2}{2} + \frac{4(H'_{24})^2}{W'_4 - W'_2} \quad (2)$$

Hiervan is de laatste factor aansprakelijk voor de verschuiving der niveau's en we zien dat voor groote J-waarden deze factor naar een constante grenswaarde loopt.

---