

Das anormale Verhalten der Intensität im Bandenspektrum von Indiummonoiodid

Autor(en): **Wehrli, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **9 (1936)**

Heft VII

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110648>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Das anormale Verhalten der Intensität im Bandenspektrum von Indiummonoiodid

von M. Wehrli.

(18. VI. 36.)

Die anormale Intensitätsverteilung im Elektronenspektrum des InJ-Dampfes, die bisher nur mittels subjektiver Intensitätsschätzungen festgestellt wurde, wird an Hand von Registrierkurven bestätigt.

§ 1. Vor einiger Zeit ist in zwei Arbeiten¹⁾ gezeigt worden, dass in einem Elektronenbandensystem dann eine anormale Intensitätsverteilung auftritt, wenn im Molekül die Abstände der Gleichgewichtslagen der schwingenden Atome in den beiden Elektronenzuständen miteinander übereinstimmen, die zugehörigen Kernschwingungsfrequenzen dagegen voneinander abweichen. In diesem Falle gruppieren sich die stärksten Banden im Intensitätsschema nicht wie üblich um eine CONDON-Parabel, sondern die Wellenmechanik ergibt mittels des FRANCK-CONDON-Prinzipes, dass im Kantenschema jede zweite Diagonale ausfällt, entsprechend der folgenden Auswahlregel:

$$v'' - v' = \pm 2n \quad n = \text{ganze Zahl} \quad (1)$$

v'' bedeutet dabei die Schwingungsquantenzahl im tiefern und v' im höhern Elektronenniveau. Eine solche Intensitätsverteilung kann wie die von R. W. WOOD und später von W. G. BROWN²⁾ untersuchten Intensitätsverteilungen in einigen Fluoreszenzserien des Natriummoleküls nur durch Einführung der Wellenfunktionen der Kernbewegung verstanden werden.

Experimentell scheint dieser Fall und damit die Gleichung (1) besonders in Bandensystemen der Metallhalogenide angenähert erfüllt zu sein. Die Wirkung der Auswahlregel (1) konnte bei InJ (Systeme A und B), bei GaJ und von E. MIESCHER³⁾ bei BCl und BBr festgestellt werden. Am deutlichsten ist der Befund am InJ, weil bei diesem Moleküle Untersuchungen bis zu höhern Quantenzahlen (v' bis 15 und v'' bis 24) vorliegen. Die Rechnung

¹⁾ M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta **7**, 617, 676, 1934, Arbeit I.

²⁾ W. G. BROWN, ZS. f. Phys. **82**, 768, 1933.

³⁾ E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **8**, 279, 1935.

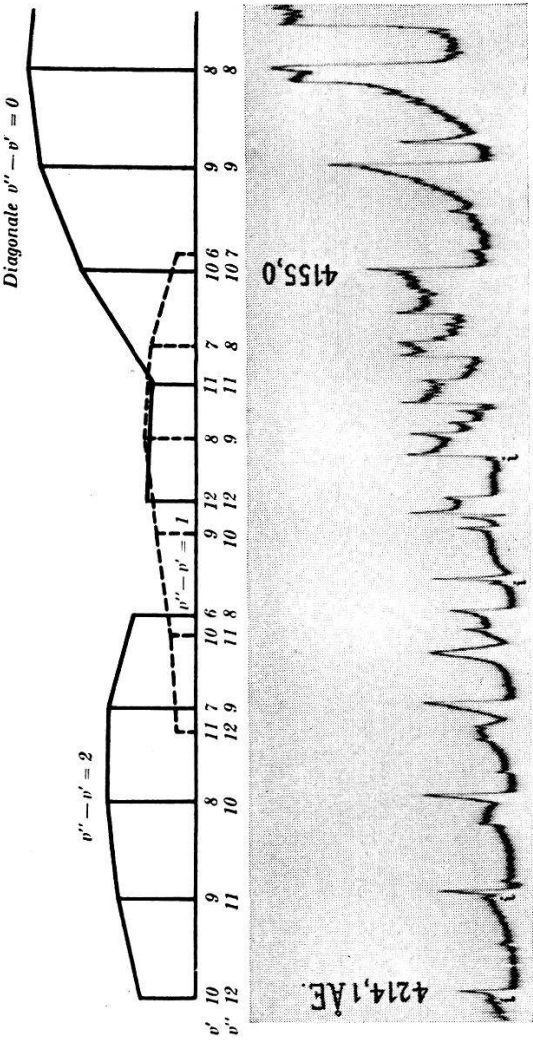


Fig. 1. Intensitätsverteilung der R-Zweige von InJ, System A.

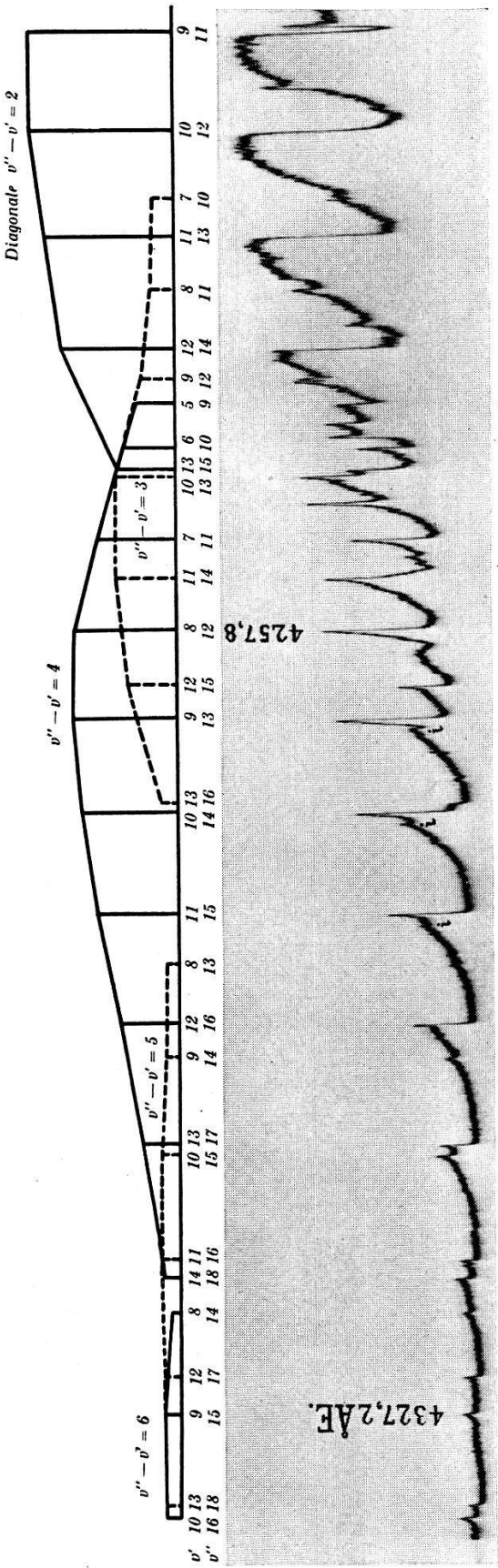


Fig. 2. Intensitätsverteilung der R-Zweige von InJ, System A.

ergibt nämlich, dass die Auswahlregel (1) erst bei höhern Quantenzahlen ($v > 5$) deutlich hervortritt, da nur dort die Banden in den Diagonalen mit grösserer Differenz $v'' - v'$ merkliche Intensitäten haben können. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse beruhen lediglich auf subjektiven Intensitätsschätzungen der Banden. Es schien deshalb wünschenswert, einen Fall durch ein objektives Verfahren zu ergänzen.

§ 2. Zu diesem Zwecke wurden von 2 Aufnahmen, die einen Teil des Absorptionsspektrums des Dampfes von InJ (System A) enthalten, mit dem MOLL'schen Mikrophotometer von KIPP und ZONEN Registriertkurven hergestellt. Beide Spektralaufnahmen sind bei einer Schichtlänge von 10 cm am 3 m Konkavgitter in II. Ordnung gewonnen worden¹⁾. Fig. 1 zeigt die Photometerkurve einer Aufnahme, bei der die Temperatur der Substanz 442° C, im Absorptionsrohr 650° C betrug. Fig. 2 entspricht einer Aufnahme bei höherem Dampfdrucke, indem hierbei die Substanztemperatur 516° und die Rohrtemperatur 717° C waren²⁾.

Senkrecht über den nach rot abgeschattierten R-Zweigen ist in den Figuren die der Registriertkurve entnommene Intensität der Kanten mit Angabe der Schwingungsquantenzahlen v' und v'' aufgetragen. Der Kurve in Fig. 2 konnten zwei früher noch nicht gemessene R-Zweige entnommen werden, einerseits die (7,10)-Kante mit der Wellenlänge 4219,7 ÅE. und der Wellenzahl 23691,7 cm⁻¹ und andererseits die (9,12)-Kante mit 4235,5 ÅE. bzw. 23603,3 cm⁻¹. Die Kanten, welche im Kantenschema auf der gleichen Diagonale liegen, d. h. dieselbe Differenz $v'' - v'$ aufweisen, sind oben miteinander verbunden. Ausgehend von der Mitteldiagonale mit $v'' - v' = 0$ in Fig. 1 geben die beiden Figuren die Intensitäten von Banden bis zur siebten Diagonalen. Man erkennt dabei die Wirkung der Auswahlregel (1) sehr deutlich, indem die ausgezogen gezeichneten Diagonalen 0, 2, 4 und 6 stärkere Intensitäten aufweisen, als die dazwischen liegenden, gestrichelt gezeichneten Diagonalen 1, 3 und 5. Eine CONDON-Parabel kann offenbar dieser Intensitätsverteilung nicht zugeordnet werden. Die Registriertkurven bestätigen also die früher durch Schätzung erhaltenen Ergebnisse.

Basel, Physikal. Anstalt der Universität.

¹⁾ Über die Versuchsanordnung siehe alles Nähere in Arbeit I.

²⁾ Der InJ-Dampf enthält 2 isotope Molekülarten In¹¹⁵J und In¹¹³J. An den Photometerkurven sind einzelne Kanten, die zu dem weniger häufigen In¹¹³J gehören, mit i bezeichnet worden.