

Über das Bandenspektrum des ionisierten Magnesiumdeutrids (MgD^+)

Widmo pasmowe zjonizowanego ciężkiego wodorku magnezu

Von H. JURASZYŃSKA und M. SZULC, Warschau, Institut für theoretische Physik der Josef Piłsudski Universität

(Eingegangen am 2. Mai 1938)

Es wurde des Bandensystem $^1\Sigma^* \rightarrow ^1\Sigma$ des ionisierten Magnesiumdeutrids untersucht. Die Rotations- und Schwingungskonstanten wurden bestimmt und mit den Konstanten des ionisierten Magnesiumhydrids verglichen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Bandenspektrum des ionisierten Magnesiumdeutrids untersucht. Das Bandensystem stellt einen $^1\Sigma^* \rightarrow ^1\Sigma$ Übergang dar; die Analyse des entsprechenden Bandensystems im Spektrum des MgH^+ wurde von PEARSE (9) und GUNTSCHE (3,6) durchgeführt.

Das Bandenspektrum des ionisierten Magnesiumdeutrids wurde in einer Entladungsröhre aus Quarz erzeugt. Beide Elektroden waren aus Magnesium hergestellt. Um eine grössere Konzentration der Magnesiumatome zu erhalten, wurde die Röhre in ihrer ganzen Länge mit feinen Magnesiumspänen ausgefüllt. Das elektrolytisch aus schwerem Wasser erhaltene Deuterium wurde in kleinen Mengen in die Röhre eingeführt. Für die optimale Intensität der Banden waren kleine Deuteriumdrücke bei grossen Wechselstromspannungen (ca 8000 V) günstig. Wegen des Auftretens im untersuchten Spektralgebiet des die Linienstruktur verdeckenden Deuteriumkontinuums, war dem Deuteriumdruck eine untere Grenze bei 4 mm Hg gesetzt. Bei einer Stromstärke von 0,4 Amp. brannte die Röhre sehr ruhig und bei Benutzung der Wellington X Press Platten dauerten die Belichtungen 20—30 Minuten. Da das Deuterium durch das erhitzte Magnesium chemisch gebunden wurde, war es schwierig, die günstigsten Druckverhältnisse während der Dauer einer Aufnahme aufrechtzuhalten. Durch das Ausfüllen der Röhre mit Magnesiumspänen

wurde zwar eine grosse Lichtintensität erreicht, aber es entstand dadurch der Nachteil, dass im Laufe der Zeit das Quarzglas durch das erhitzte Magnesium angegriffen wurde und infolgedessen verschiedene Teile der Röhre ausgewechselt werden mussten. Die Reinigung der Röhre musste mit grosser Vorsicht vorgenommen werden, da das gebundene Deutrid ähnliche Explosionseigenschaften wie das Hydrid hat.

Das Singulettssystem des MgD^+ besitzt im Spektralgebiet 3600—

Tabelle 1

Bande 2570,4 (4,0)

<i>J</i>	<i>P</i>	<i>R</i>
0		
1	38881	
2	871,5	38893 <i>K</i>
3	861	893
4	847,5	—
5	832	881
6	813,5	869
7	793	857
8	771	844
9	746,5	827
10	719	808
11	689,5	787
12		763,5
13		737,5
14		710,5
15		680,5

Tabelle 2

Bande 2623,1 (3,0)

<i>J</i>	<i>P</i>	<i>R</i>
0		
1	38097	
2	087 <i>K</i>
3	077	38110,5
4	064	104
5	048	096
6	—	85,5
7	—	75,5
8	37989,5	61,5
9	965	46
10	938,5	—
11	910	—
12	879,5	37986
13	848	961
14	810	935
15	771,5	906
16	732	875
17	691	843
18	648	805
19	602,5	766,5
20	555	727
21	505,5	685
22		641
23		595
24		548
25		499

Tabelle 3

Bande 2678,6 (2,0)

<i>J</i>	<i>P</i>	<i>R</i>
0		
1	37305 <i>K</i>
2	297	
3	286	37318
4	272,5	312
5	257	305
6	239,5	297
7	220,5	286
8	199	272,5
9	175	257
10	149	239,5
11	120,5	220,5
12	—	199
13	057	175
14	022	149
15	36986	120,5
16	946,5	—
17	905	057
18	862,5	022
19	818	36986
20	772	946,5
21	722	905
22	670,5	862,5
23	619	818
24		772
25		722,5
26		670,5
27		619

2600 Å zahlreiche Banden, deren Anhäufung im langwelligen Gebiet immer grösser wird, und wegen der kleinen Dispersion des benutzten HILGER-schen Spektrographen (1,5 Meter Fokallänge) nicht mehr weiter verfolgt werden konnte. Es wurde versucht, das langwellige Spektralgebiet mit Hilfe eines kleinen Konkavgitters (1,5 m) zu fotografieren, durch welches die Quarzoptik des Spektrographen ersetzt wurde. Die Expositionszeiten bei den Gitteraufnahmen (2. Ordnung) waren aber schon aus thermischen Gründen zu lang um genügend scharfe Aufnahmen zu ergeben. Aus denselben Gründen wurde auch bei den Prismenaufnahmen, um die Expositionzeiten zu verkürzen, mit grösseren Spaltbreiten gearbeitet, wodurch aber eine Linienunschärfe in Kauf genommen werden musste. Es wurden im ganzen 11 Banden analysiert, die Übergängen zwischen 12 Kernschwingungsniveaus entsprechen. Die Bandenlinien wurden in Bezug auf Eisennormalen mittels eines Komparators von JOBIN und YVON ausgemessen. Die Schwingungszahlen wurden aus der Dispersionskurve graphisch interpo-

Tabelle 4

Bande 2737,3 (1,0)

<i>J</i>	<i>P</i>	<i>R</i>
0		
1	36505 <i>K</i>
2	497,5	
3	486	36517,5
4	472,5	511,5
5	456	505
6	438	497
7	418	486
8	398	472,5
9	374,5	457
10	349	441
11	320,5	421
12	291,5	401
13	259	378
14	225	352
15	189	324,5
16		294,5
17		263,5
18		231
19		194

Tabelle 5

Bande 2829,9 (1,1)

<i>J</i>	<i>P</i>	<i>R</i>
0		
1		
2	35302 <i>K</i>
3	292	35324,5
4	279	320
5	264	314,5
6	248	306
7	228	296
8	208	284
9	186	270
10	161	254
11	136	236
12		217
13		196
14		171
15		146

Tabelle 6

Bande 2896,4 (0,1)

<i>J</i>	<i>P</i>	<i>R</i>
0		
1		
2	34492,5 <i>K</i>
3	482	
4	470,5	34512
5	455,5	505
6	437,5	497
7	420	488
8	400,5	477
9	377,5	463
10	355	448
11	329	431,5
12	301	413
13	273	391,5
14		369,5
15		349
16		317,5
17		289
18		259,5

Tabelle 7
Bande 2996,9 (0,2)

J	P	R
0		
1	 K
2	33333	—
3	323	33356
4	311	352,5
5	298	347,5
6	282,5	341
7	265,5	333
8	247	323
9	226	311
10	203,5	297
11	179,5	281
12	153,5	264
13	126	245,5
14	096	224,5
15	064,5	202
16	031,5	178
17	32997,5	152,5
18	961,5	124
19	923,5	094
20	883	062,5
21	841	029,5
22	798,5	32995,5
23	754	959,5
24	707	920,5
25	660,5	881
26	612,5	841
27	562	798,5
28	511	754
29		707
30		660,5
31		612,5
32		562
33		511

Tabelle 8
Bande 3101,3 (0,3)

J	P	R
0		
1	 K
2	32219	
3	202	32233,5
4	191	232
5	177,5	227
6	163	221
7	146	214
8	128	204
9	108	194
10	088,5	181,5
11	066	168
12	041	153
13	016	134,5
14	31988	116
15	958	095
16	927	073
17	895	050,5
18	862	025,5
19		31999
20		971
21		939
22		908
23		874

Tabelle 9
Bande 3209,6 (0,4)

J	P	R
0		
1		
2	31121,5 K
3	113	
4	103,5	31145
5	091	141
6	075	135
7	061	129
8	045,5	121,5
9	027	113
10	008	102,5
11	30985,5	090
12	964	074
13	941	059,5
14		044
15		025
16		006
17		30983,5
18		962
19		939

liert. Die Dispersion im untersuchten Spektralgebiet betrug 4–7 Å/mm. Die (0,0) Bande des ionisierten Magnesiumdeutrids konnte infolge ihrer Schwäche und der Überlagerung mit einer Bande von unbekannter Herkunft nicht ausgemessen werden. Die auf Vakuum reduzierten Wellenzahlen der Bandenlinien sind in den Tabellen I–II angegeben. Die Kantenlagen sind durch K bezeichnet. In den Tabellen 12 und 13 befinden sich die Differenzen $\Delta F''(J)$ und $\Delta F'''(J)$. Diese wurden nicht direkt aus den Zahlenwerten der Tabellen I–II berechnet, sondern stellen Mittelwerte, die nach der linearen Abhängigkeit der $P(J) - P(J + 1)$ und $R(J + 1) - R(J)$ von J graphisch ausgeglichen wurden. Die Rotationskonstanten B_v und D_v wurden aus dem Verlauf der Geraden

$$\frac{\Delta F(J)}{4J+2} \approx B_v - 2D_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (1)$$

Tabelle 10
Bande 3234,9 (1,5)

J	P	R
0		
1	30890	
2	883	
3	874,5 K
4	864	30902,5
5	852	899,5
6	838	895,5
7	824	890
8	808	883
9	791	874,5
10	773	864
11	754	852
12	732	840
13	709	826,5
14	685	811
15	661	794,5
16		777
17		758
18		737
19		715
20		691
21		666,5

Tabelle 11
Bande 3345 (1,6)

J	P	R
0		
1	29874	
2	867	
3	858 K
4	849	
5	839	
6	826,5	29884
7	813	880
8	798,5	874
9	782,5	867
10	766	858
11	748	849
12	728,5	839
13		826,5
14		813
15		798,5
16		782,5
17		766
18		748
19		728,5

Tabelle 12

$$R(J-1) - P(J+1) = \Delta F''(J)$$

J	$v''=0$	$v''=1$	$v''=2$	$v''=3$	$v''=4$	$v''=5$	$v''=6$
0							
1							
2							
3							
4	61		58	56			
5	72,5		70	69	68	64,5	
6	85,5		82	81	79	75,5	
7	99,5	97	94	93	90,5	87,5	85,5
8	112	110	107	106	102	99	97,5
9	125	121	119,5	115,5	113,5	111	108
10	137,5	134	131,5	128	125,5	122,5	119
11	150	147	143,5	140,5	137,5	134	129,5
12	163	159,5	155	152	149	144,5	
13	176		168	165		156	
14	189		181	176,5		167,5	
15	201,5		193	189			
16	214		204,5	200			
17	226		216,5	211			
18	238		229				
19	250		241				
20	263		253				
21	275,5		264				
22	287		275,5				
23			288,5				
24			298,5				
25			308				
26			319				
27			330				

Tabelle 13

$$R(J) - P(J) = \Delta F'(J)$$

J	$v'=0$	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$	$v'=4$
0					
1					
2					
3	32	31,5	31,5		
4	41	40	39,5		
5	49,5	49	48,5	48	
6	58	58	57,5	—	55,5
7	67	67	67	—	64
8	76	75,5	74,5	72	72
9	85,5	83	83	81	80,5
10	94,5	92,5	91,5	—	89
11	102	101	100	—	97,5
12	111	109,5	—	107	
13	120	119	117,5	115,5	
14	128	127	126	124,5	
15	137	135,5	134,5	132,5	
16	146	—	—	140,5	
17	154,5	—	151	148,5	
18	162	—	159	157	
19	170,5	—	167	164,5	
20	179	—	174,5	172,5	
21	188	—	183	180	
22	196,5	—	191,5	—	
23	205	—	199	—	
24	213,5	—	—	—	
25	220,5	—	—	—	
26	229	—	—	—	
27	236	—	—	—	
28	243	—	—	—	

wobei $\left(J + \frac{1}{2}\right)^2$ als unabhängige Variable betrachtet wird, graphisch erhalten. Was die Einzelheiten betrifft, sei auf eine frühere Arbeit verwiesen (8). Die Nulllinien wurden aus den FORTRAT-Diagrammen graphisch extrapoliert. In Tab. 14 sind die Nulllinien zusammen mit den gefundenen Konstanten B_0 und D_0 zusammengestellt. Die Abstände der Nulllinien waren mit

Tabelle 14

X'Σ		B'' _v	3,290	3,223	3,157	3,080	3,010	2,925	2,852
A'Σ		D'' _v · 10 ⁵	10	10	10	10	10	10	10
B' _v	D' _v · 10 ⁵	v''	0	1	1	3	4	5	6
2,240	6	0		34507,5	33348	32225	31136		
2,213	6	1	36510,5	35317,5				30894,5	29880,5
2,190	6	2	37312						
2,163	6	3	38104,5						
2,135	6	4	38888,5						

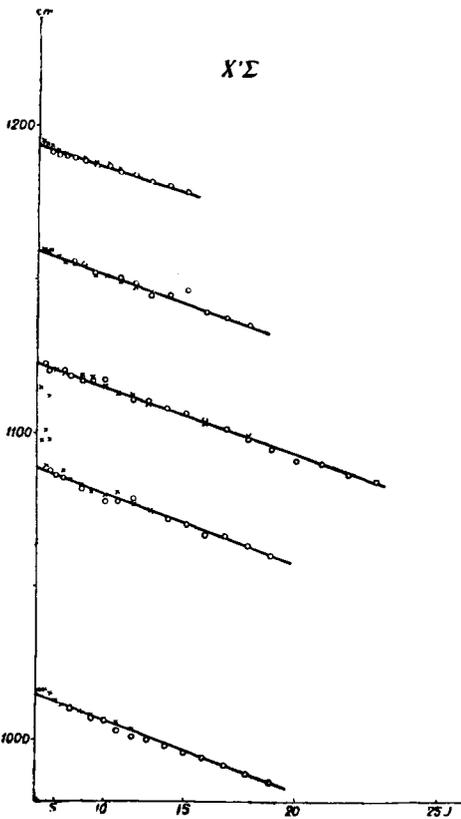


FIG. 1

den nach dem genaueren Verfahren von JENKINS und MC. KELLAR (7) ermittelten Abständen in Übereinstimmung. Gleichzeitig wurden auch aus der Neigung der Geraden in den Diagrammen von JENKINS und MC. KELLAR genaue Werte für die α -Konstanten erhalten. Da der Verlauf der Kurven

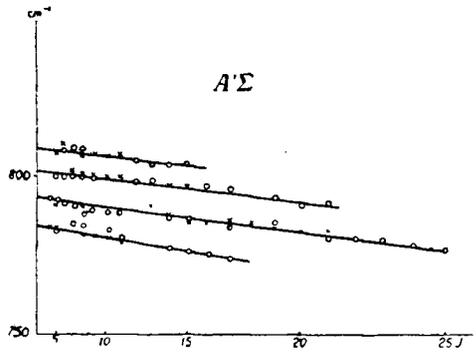


FIG. 2

$$\Delta R^{(v'_2, v'') (v'_1, v'')} \approx \Delta G'_{\frac{v'_1 + v'_2}{2}} - (B'_{v'_2} - B'_{v'_1}) \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2)$$

annähernd geradlinig und parallel ist (Fig. 1 u. 2), war es berechtigt, die Konstante β für beide Zustände gleich Null anzunehmen. Aus den ΔG — Werten wurden die Schwingungskonstanten ω_e , $x_e\omega_e$ und $y_e\omega_e$ ermittelt und in der Tabelle 15 und 16 mit den Rotationskonstanten B_e , α , γ und D_e zusammengestellt.

Tabelle 15
Grundzustand $X^1\Sigma$

	ω''_e	$x''_e\omega''_e$	$y''_e\omega''_e$	B''_e	α''_e	γ''_e	$D''_e \cdot 10^5$	$I_e \cdot 10^{40}$	$r_e \cdot 10$
MgH^+	1694,6	30,32	-0,483	6,387	0,189	0,005	37,9	4,3313	1,647
MgD^+	1226,6	16,30	-0,167	3,321	0,064	0,0013	10,0	8,3313	1,648
ρ^2	0,524	0,537	0,492	0,520	0,484	0,520	0,514		

Tabelle 16
Anregungszustand $A^1\Sigma$

	ω'_e	$x'_e\omega'_e$	$y'_e\omega'_e$	B'_e	α'_e	γ'_e	$D'_e \cdot 10^5$	$I'_e \cdot 10^{40}$	$r'_e \cdot 10^8$
MgH^+	1132,7	6,78	-0,350	4,298	0,051	0,0045	19,4	6,4355	2,008
MgD^+	817,0	3,47	-0,117	2,251	0,023	0,0012	6,2	12,2878	2,002
ρ^2	0,520	0,512	0,482	0,524	0,583	0,527	0,565		

Die erhaltenen Konstanten erfüllen die KRATZERSche Beziehung $D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$ recht genau. Die entsprechenden aus der Formel berechneten Werte für D'_e und D''_e sind $9,8 \cdot 10^{-5}$ und $6,8 \cdot 10^{-5}$. In den Tabellen 15 und 16 sind auch die auf Grund der Messergebnisse von GUNTSCH (3,6), auf dieselbe Weise berechneten Konstanten für das MgH^+ Molekül zum Vergleich eingetragen. Die entsprechenden ρ^2 -Werte, die aus den Verhältnissen der Konstanten beider Moleküle erhalten werden, sind in der dritten Zeile angegeben. Die Abweichungen von dem theoretischen Wert $\rho^2 = 0,5205$, der nach den Angaben von ASTON (1) berechnet ist, liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Messergebnisse. Aus den Schwingungsdaten wurde die Lage der Grundlinien $\nu_e = 35902,1 \text{ cm}^{-1}$ für das MgD^+ , und $\nu_e = 35904,0 \text{ cm}^{-1}$ für das MgH^+ Molekül bestimmt. Der Elektronenisotopieeffekt beträgt also $1,9 \text{ cm}^{-1}$.

In den Tabellen 15 und 16 sind kleine Abweichungen von den Isotopenverhältnissen vorhanden; wenn diese Abweichungen nicht reell und die wahren Verhältnisse der Konstanten genau den theoretischen Zahlenwerten gleich wären, würde sich ein Elektronenisotopieeffekt von $ca\ 3,6\ cm^{-1}$ ergeben, was zeigt, dass der gefundene Zahlenwert von $1,9\ cm^{-1}$ als unterer Grenzwert des Elektronenisotopieeffektes betrachtet werden kann. Auf Grund der Angaben von FUJIOKA und TANAKA (2) für das grüne $^2\Pi^* \rightarrow ^2\Sigma$ System des Magnesiumdeutrids und von GUNTSCHE (5) für das entsprechende System des Hydrids kann der Elektronenisotopieeffekt auch für das neutrale Molekül berechnet werden. Die Differenz der Grundlinien (für $MgD = 19220,8\ cm^{-1}$ und für $MgH = 19220,1\ cm^{-1}$) ergibt einen Elektronenisotopieeffekt von $0,7\ cm^{-1}$.

Es wäre interessant, den Elektronenisotopieeffekt auch für den anderen Übergang $^2\Pi^* \rightarrow ^2\Sigma$, der einen gemeinsamen Zustand mit dem grünen System hat, zu berechnen. Leider fehlen aber noch genauere Schwingungsdaten für dieses System (4).

Die Bandenspektren der Magnesiumhydride stellen zurzeit das einzige Beispiel dar, wo die Konstanten die Auswertung des Elektronenisotopieeffektes gleichzeitig für das neutrale und das ionisierte Molekül gestatten. Es scheint deshalb noch verfrüht auf Grund des so spärlichen Materials etwaige Schlüsse über die Art der Abhängigkeit des Elektronenisotopieeffektes von der Elektronenzahl und vom Bandentypus zu ziehen.

Zum Schluss möchten wir Herrn Professor C. BIAŁOBRZESKI für das Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dozent S. MROZOWSKI für Rat und Hilfe herzlich danken.

Streszczenie

Otrzymano i zanalizowano układ pasm $^1\Sigma^* \rightarrow ^1\Sigma$ zjonizowanego ciężkiego wodorku magnezu. Otrzymane stałe cząsteczki MgD^+ porównano z stałymi cząsteczki MgH^+ , przy czym w granicach dokładności pomiarów nie stwierdzono odstępstw od wzorów izotopowych. Przesunięcie izotopowe elektronowe dla cząsteczek zjonizowanych MgH^+/MgD^+ zestawiono z przesunięciem dla cząsteczek MgH/MgD .

Literaturverzeichnis

1. ASTON, F. W.: *Nature* **135**, 541 (1935).
2. FUJIOKA, Y. and TANAKA, Y.: *Scient. Papers of the Inst. of Phys. Chem. Research* **30** 121 (1936).
3. GUNTSCHE, A.: *ZS. f. Phys.* **87**, 312 (1934).
4. " " " " **93**, 534 (1935).
5. " " " " **104**, 584 (1937).
6. " " " " **107**, 420 (1937).
7. JENKINS, F. A. and MC. KELLAR, A.: *Phys. Rev.* **42**, 464 (1932).
8. MROZOWSKI, S. und SZULC, M.: *Acta Phys. Polon.* **4**, 44 (1937).
9. PEARSE, R. W. B.: *Proc. Roy. Soc. London (A)*, **125**, 17 (1929).