

Zur Deutung der Molekelspektren V.

Die angeregten Elektronenterme von Molekeln mit zwei gleichen Kernen (H_2 , He_2 , Li_2 , N_2^+ , $N_2 \dots$).

Von F. Hund in Leipzig.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Früher gegebene Methoden der Deutung und qualitativen Vorhersage von Molekelspektren werden vervollständigt, so daß sie auch von den angeregten Elektronentermen Rechenschaft geben können. Die für das Spektrum in erster Linie in Betracht kommenden Terme werden gewonnen, indem man einen den tiefsten Zuständen des Molekelions entsprechenden „Rest“ durch ein rotations-symmetrisches Kraftfeld ersetzt und die durch Zufügung eines „Leuchtelektrons“ entstehenden Terme betrachtet. Diese Methode wird hier für den Fall zweier gleicher Kerne diskutiert; dabei wird der Begriff der Valenzbindung und des hochgehobenen Elektronenterms (Mullikens promoted electron) erläutert. Es ergeben sich ziemlich zwangsläufig für H_2 , He_2 , Li_2 , N_2^+ Schemata der Elektronenterme, die den empirisch gefundenen entsprechen; Einzelheiten der Methode lassen sich durch Vergleich der theoretischen und empirischen Schemata diskutieren. Bei N_2 ergibt sich wenigstens ein rohes Verstehen des empirischen Spektrums.

R. S. Mulliken* und ich** hatten versucht, die Elektronentermschemata der zweiatomigen Molekeln dadurch dem Verständnis näher zu bringen, daß wir den einzelnen Elektronen im Zweizentrensystem Quantenzahlen zuschrieben. Es gelang dies für die Grundterme der empirisch bekannten Molekeln und einige höhere Terme. Dabei ging Mulliken von den empirisch gefundenen Eigenschaften der Spektren aus (der Schlüssel war der verkehrte 2I -Term der Molekeln mit 13 Elektronen); ich versuchte die Termschemata systematisch aufzubauen. Die Grundzustände behandelte auch J. E. Lennard-Jones***. G. Herzberg**** versuchte einen Zusammenhang mit den Dissoziationsprodukten herzustellen. Seit diesen Arbeiten ist die empirische Kenntnis einiger Molekeln sehr gefördert worden, besonders die sehr schwierige Ordnung des H_2 -Spektrums† und die des

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 761, 1928; **33**, 730, 1929.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928 (im folgenden kurz IV genannt).

*** J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 668, 1929.

**** G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 601, 1929.

† O. W. Richardson und K. Das, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 688, 1928; **125**, 309, 1929; O. W. Richardson und P. M. Davidson, ebenda **123**, 54, 466, 1929; **124**, 50, 69, 1929; **125**, 23, 1929; O. W. Richardson, Trans. Faraday Soc. **25**, 686, 1929; Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 487, 1930; W. Finkelburg und R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 198, 597, 1929; A. Schaafsma u. G. H. Dieke, ebenda **55**, 164, 1929; G. H. Dieke, ebenda **55**, 447, 1929; W. Weizel, ebenda **55**, 483, 1929; **56**, 727, 1929; W. Finkelburg, E. Lau und O. Reichenheim, ebenda **61**, 782, 1930.

He₂-Spektrums* sind zu einem gewissen Abschluß gelangt. Dabei sind wesentliche Schritte in der theoretischen Deutung der höheren Terme besonders von W. Weizel** getan.

Zu leisten ist noch die völlige *Eingliederung* der Behandlung der höher angeregten Terme, also *des Aufbaues des ganzen im Spektrum erscheinenden Elektronentermschemas in ein theoretisch systematisches Verfahren*.

Ein solches muß natürlich, genau wie früher, ausgehen von einer weitgehend vereinfachten Molekel. Wie weit solche Vereinfachungen zweckmäßig sind, kann aber entschieden werden durch Vergleich der theoretischen Folgerungen mit dem jetzt reicheren empirischen Material.

Wenn im folgenden ein solches systematisches Verfahren geschildert und mit den empirischen Spektren gerechtfertigt wird, so darf dabei nicht vergessen werden, daß Vereinfachungen, die in einfachen Fällen (wie etwa bei leichten Kernen) erlaubt sind, in anderen Fällen nicht mehr gelten. Das folgende Verfahren ist vielmehr aufzufassen als eine Art Normal-schema, nach dem man versuchen soll, die Molekeln zu behandeln, bis man eben an die Grenzen kommt, wo es entweder anfängt, zu willkürlich zu werden, oder gar der Erfahrung widerspricht. Immerhin wird sich zeigen, daß das Verfahren trotz seiner großen Einfachheit imstande ist, die bisher genauer bekannten Molekelspektren zu erfassen. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf Molekeln mit zwei gleichen Kernen.

I. Bezeichnungen und allgemeine Regeln für Elektronenterme.

Es sei an einige *Bezeichnungen* für Atom- und Zweizentrensystemterme erinnert. *Atomtermmultipletts* bezeichnen wir in bekannter Weise durch die Quantenzahlen S (Multiplizität $2S + 1$) und L und die Symbole $^1S\ ^1P\ ^1D\ \dots\ ^2S\ ^2P\ ^2D\ \dots$. Ein Atomterm heißt gerade oder ungerade, je nachdem ob die Eigenfunktion (ohne Spin) bei Spiegelung aller Koordinaten am Nullpunkt ungeändert bleibt oder mit -1 multipliziert wird. Einzelne Elektronen bezeichnen wir durch die Quantenzahlen l und die Symbole $1s, 2s, 2p,$

* W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 38, 1922; **103**, 315, 1923; **118**, 157, 1928; **121**, 381, 1928; Trans. Faraday Soc. **25**, 694, 1929; W. E. Curtis und R. G. Long, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 513, 1925; W. E. Curtis und A. Harvey, ebenda **125**, 484, 1929; W. Weizel und Ch. Füchtbauer, ZS. f. Phys. **44**, 431, 1927; G. H. Dieke, T. Takamine, T. Suga, ebenda **49**, 637, 1928; W. Weizel, ebenda **51**, 328, 1928; **52**, 175, 1928; **54**, 321, 1929; **56**, 727, 1929; G. H. Dieke, S. Imanishi, T. Takamine, ebenda **54**, 826, 1929; **57**, 305, 1929; W. Weizel und E. Pestel, ebenda **56**, 197, 1929; G. H. Dieke, ebenda **57**, 71, 1929.

** W. Weizel, l. c.; ZS. f. Phys. **59**, 320, 1930.

3 s, 3 p, 3 d... Ein Atomterm ist gerade oder ungerade, je nachdem $\sum_{\tau} l_{\tau}$ für alle Elektronen gerade oder ungerade ist. *Zweizentrensystemterme* betrachten wir als Terme einer bestimmten Zahl Elektronen im Kraftfeld zweier fester Zentren; ihre Eigenfunktion (ohne Spin) ist eine Funktion aller Koordinaten der Elektronen und enthält den Zentrenabstand als Parameter. Wir bezeichnen die Zweizentrensystem-Termmultipletts in bekannter Weise* durch die Quantenzahlen S und A und die Symbole ${}^1\Sigma$ ${}^1\Pi$ ${}^1\Delta$... ${}^2\Sigma$ ${}^2\Pi$ ${}^2\Delta$... Ein Σ -Term heißt Σ^+ bzw. Σ^- , je nachdem ob die Eigenfunktion bei Spiegelung an einer durch die Zentrenachse gehenden Ebene ungeändert bleibt oder mit -1 multipliziert wird. Π , Δ ...-Terme sind immer mit dem Gewicht 2 entartet, die eben genannte Unterscheidung ist bei ihnen unmöglich. Im Zweizentrensystem mit gleichen Kernen unterscheiden wir noch gerade und ungerade Terme ($\Sigma_g \Sigma_u \Pi_g \Pi_u$...), je nachdem ob die Eigenfunktion bei Spiegelung am Mittelpunkt der Kernverbindung ungeändert bleibt oder mit -1 multipliziert wird**. Es gilt die Auswahlregel $\Delta A = 0, \pm 1$ und bei gleichen Zentren: es kombinieren nur gerade und ungerade Terme miteinander***. Terme mit verschiedenem S kombinieren bei leichten Molekeln nur schwach.

Einzelne Elektronen werden durch die Quantenzahlen λ und die Symbole $\sigma \pi \delta$... bezeichnet; bei gleichen Kernen können wir gerade und ungerade Terme der einzelnen Elektronen unterscheiden ($\sigma_g \sigma_u \pi_g \pi_u$...).

Für die Aufgabe, die Elektronenterme einer Molekel mit gegebenen Kernladungen und gegebener Elektronenzahl qualitativ vorherzusagen oder ein empirisch bekanntes Termschema theoretisch zu deuten, hat man die folgenden Möglichkeiten.

* Die Bezeichnungen sind dieselben wie in F. Hund, *Ergebn. d. exakt. Naturwissensch.* **8**, 147, 1929; nur wird entsprechend der neuen Verabredung der Bandenforscher \mathcal{Q} statt I (Jota) und Σ^+ und Σ^- statt Σ und Σ' geschrieben.

** Die Unterscheidungen sind eingeführt von F. Hund (*ZS. f. Phys.* **42**, 93, 1927), R. de L. Kronig (ebenda **46**, 814; **50**, 347, 1928) und E. Wigner und E. E. Witmer (ebenda **51**, 859, 1928). Die geraden und ungeraden Terme sind hier Terme des Zweizentrensystems mit gleichen Zentren; die (Rotations-) Terme der fertigen Molekel lassen sich bei gleichen und ungleichen Kernen mit Hilfe der Spiegelung am Nullpunkt des Koordinatensystems ebenfalls in zwei Gruppen einteilen, für die wie bei Atomen die Bezeichnung gerade und ungerade bequem ist. Eine Verwechslung ist wohl nicht zu befürchten, da es sich einmal um Terme eines Zweizentrensystems (nur bei gleichen Kernen), das andere Mal um Rotationsterme einer Molekel handelt.

*** Aus diesem Grunde ist die Unterscheidung mit Hilfe der Spiegelung am Mittelpunkt der Zentrenverbindung vorzuziehen der Unterscheidung mit Hilfe der Spiegelung an der Mittelebene senkrecht zur Zentrenachse.

Man kennt die Terme des der Molekel entsprechenden Zweizentrensystems für die Zentrenabstände (2a) Null und Unendlich entweder genau aus empirisch bekannten Atomspektren oder genähert bzw. qualitativ aus der Theorie der Atomspektren. Man weiß ferner, in was für Terme ein Atomterm aufspaltet, wenn man den Kern teilt und die Teile etwas auseinanderrückt. Ein Atomterm mit den Quantenzahlen S und L spaltet auf in Zweizentrensystemterme mit den Quantenzahlen S und $\Lambda = 0, 1, 2 \dots L$. Die Regel dafür, ob der Σ -Term ein Σ^+ - oder Σ^- -Term ist, ist anscheinend bisher noch nicht angegeben. Man sieht aber leicht:

Gerade Atomterme geben Σ^+ oder Σ^- , je nachdem ob L gerade oder ungerade ist; ungerade Atomterme geben Σ^+ oder Σ^- , je nachdem ob L ungerade oder gerade ist.

Die Eigenfunktion der Σ -Komponente eines Atomterms hat die Form

$$F(r, \beta, \gamma) = \sum_{\nu} f_{\nu}(r) d_{0, \nu}^L(\beta) e^{i\nu\gamma},$$

wo r die Relativkoordinaten, β und γ zwei der Eulerschen Winkel und $d_{0, \nu}^L(\beta)$ die in den Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe auftretenden Funktionen sind*. Es ist

$$d_{0, \nu}^L(\beta) = (-1)^{\nu} d_{0, -\nu}^L(\beta), \quad d_{0, \nu}^L(\beta) = (-1)^L d_{0, -\nu}^L(\pi - \beta),$$

und wenn wir reelle F betrachten:

$$f_{\nu}(r) = (-1)^{\nu} \widetilde{f}_{-\nu}(r).$$

Spiegelung an einer Ebene durch die ausgezeichnete Achse ($r, \beta, \gamma \rightarrow \bar{r}, \beta, -\gamma$) führt F über in

$$F(\bar{r}, \beta, -\gamma) = \sum_{\nu} \widetilde{f}_{\nu}(\bar{r}) d_{0, \nu}^L(\beta) e^{i\nu\gamma},$$

d. h. es ist

$$f_{\nu}(r) = (-1)^k \widetilde{f}_{\nu}(\bar{r}),$$

wo k bei Σ^+ -Termen gleich 0, bei Σ^- -Termen gleich 1 ist. Spiegelung am Ursprung des Koordinatensystems ($r, \beta, \gamma \rightarrow \bar{r}, \pi - \beta, \pi - \gamma$) gibt

$$F(\bar{r}, \pi - \beta, \pi - \gamma) = \sum_{\nu} (-1)^L \widetilde{f}_{\nu}(\bar{r}) d_{0, \nu}^L(\beta) e^{i\nu\gamma} = (-1)^{L+k} F(r, \beta, \gamma).$$

Wenn die Teile, in die der Kern geteilt wird, gleich sind, so gehen gerade (ungerade) Atomterme in gerade (ungerade) Zweizentrensystemterme über. Die energetische Reihenfolge der Terme, in die ein Atomterm aufspaltet, hängt von Eigenschaften ab, die nicht durch S, L , gerade oder ungerade ausgedrückt sind.

* E. Wigner, ZS. f. Phys. 43, 624, 1927.

Die Mannigfaltigkeit der *Terme*, in die ein Term zweier unendlich weit getrennter Atome (oder Ionen) aufspaltet, wenn man die Kerne etwas nähert, ist ebenfalls bekannt*. Für ungleiche Kerne gilt: Aus zwei Atomen in Zuständen $S_1 L_1 S_2 L_2$ ($L_1 \geq L_2$) entstehen Zweizentersystemterme mit allen S gleich $S_1 + S_2$, $S_1 + S_2 - 1 \dots$, $|S_1 - S_2|$ und allen A mit den Werten

$$\begin{array}{ccccccc}
 L_1 + L_2 & L_1 + L_2 - 1 & L_1 + L_2 - 2 \dots & L_1 - L_2 \dots & 1 & 0, \\
 & L_1 + L_2 - 1 & L_1 + L_2 - 2 \dots & L_1 - L_2 \dots & 1 & 0, \\
 & & L_1 + L_2 - 2 \dots & L_1 - L_2 \dots & 1 & 0, \\
 & & & \dots & \dots & \dots \\
 & & & & L_1 - L_2 \dots & 1 & 0.
 \end{array}$$

Von den $2L_2 + 1$ Σ -Termen sind L_2 Terme Σ^+ , L_2 Terme Σ^- ; der übrige ist Σ^+ , wenn $L_1 + L_2$ gerade und beide Atomterme gerade oder ungerade sind oder wenn $L_1 + L_2$ ungerade und von den beiden Atomtermen einer gerade und einer ungerade ist; der übrige ist Σ^- , wenn $L_1 + L_2$ gerade und von den beiden Atomtermen einer gerade und einer ungerade ist oder wenn $L_1 + L_2$ ungerade und beide Atomterme gerade oder ungerade sind. Beispiel: ${}^2D_g + {}^3P_u$ gibt:

$$\begin{array}{cc}
 {}^4\Phi \ {}^4\Delta \ {}^4\Pi \ {}^4\Sigma^+, & {}^2\Phi \ {}^2\Delta \ {}^2\Pi \ {}^2\Sigma^+, \\
 {}^4\Delta \ {}^4\Pi \ {}^4\Sigma^+, & {}^2\Delta \ {}^2\Pi \ {}^2\Sigma^+, \\
 {}^4\Pi \ {}^4\Sigma^-, & {}^2\Pi \ {}^2\Sigma^-.
 \end{array}$$

Aus zwei gleichen Atomen in verschiedenen Zuständen mit $S_1 L_1 S_2 L_2$ ($L_1 \geq L_2$) entstehen genau doppelt soviel Terme, jeder oben angegebene Term tritt als gerader und ungerader Term auf. Aus zwei gleichen Atomen in gleichen Zuständen S, L entstehen Zweizentersystemterme mit den Spinquantenzahlen $2S, 2S - 1 \dots 1, 0$ und für jede davon die Terme mit den A -Werten

$$\begin{array}{ccccccc}
 2L & 2L - 1 & 2L - 2 \dots & 1 & 0, \\
 & 2L - 1 & 2L - 2 \dots & 1 & 0, \\
 & & 2L - 2 \dots & 1 & 0, \\
 & & & \dots & \dots \\
 & & & & 1 & 0, \\
 & & & & & 0,
 \end{array}$$

* E. Wigner und E. E. Witmer, ZS. f. Phys. 51, 859, 1928.

dabei sind $L + 1$ -Terme Σ^+ , L -Terme Σ^- . Von den (in gerader Zahl vorhandenen) Termen mit ungeradzahligem Λ sind die Hälfte gerade, die Hälfte ungerade Zweizentrensystemterme. Bei den (in ungerader Zahl vorhandenen) Termen mit geradzahligem Λ ist die Zahl der geraden Terme um Eins größer als die Zahl der ungeraden, wenn die Spinquantenzahl gerade ist (Singulett-, Quintett-... Terme). Die Zahl der ungeraden Terme ist um Eins größer als die Zahl der geraden, wenn die Spinquantenzahl ungerade ist (Triplett-, Septett-... Terme). Beispiel: ${}^3P + {}^3P$ (gleiche Zustände gleicher Atome) geben:

$$\begin{array}{lll} {}^5A_g {}^5\Pi_g {}^5\Sigma_g^+, & {}^3A_u {}^3\Pi_u {}^3\Sigma_u^+, & {}^1A_g {}^1\Pi_g {}^1\Sigma_g^+, \\ {}^5\Pi_u {}^5\Sigma_u^-, & {}^3\Pi_g {}^3\Sigma_g^-, & {}^1\Pi_u {}^1\Sigma_u^-, \\ {}^5\Sigma_g^+, & {}^3\Sigma_u^+, & {}^1\Sigma_g^+. \end{array}$$

Um etwas über die *Zweizentrensystemterme bei beliebigem Zentrenabstand* aussagen zu können, könnte man versuchen, zwischen den beiden bekannten Grenzfällen zu interpolieren. Die Art und Weise, wie die Terme des einen Grenzfalles in die des anderen Grenzfalles übergehen, hängt von den Kopplungsverhältnissen ab. Da wir zunächst an die Behandlung leichter Molekeln gehen wollen, sei der Einfluß des Elektronenspins auf den Term (damit die Multiplettaufspaltung) hier ein für allemal als klein vorausgesetzt. Dann kann man die Terme durch die spinfreien Eigenfunktionen kennzeichnen. Bei einer adiabatischen Änderung des Zentrenabstandes ändern sich die Terme stetig und die durch die Zahlen S , Λ und die Symbole Σ^+ , Σ^- , g, u bezeichneten Symmetrieeigenschaften bleiben bei jedem Term erhalten. Außerdem gilt der Satz*: Terme, die in allen Symmetrieeigenschaften übereinstimmen, schneiden einander nie. Zwei Terme mit gleichem S und Λ , die bei $\Lambda = 0$ auch beide Σ^+ oder beide Σ^- sein sollen und im Falle gleicher Zentren beide gerade oder beide ungerade sein sollen, schneiden also einander nur, wenn noch andere, nicht in den Bezeichnungen ausgedrückte Symmetrieeigenschaften vorliegen. Dies ist nun in Strenge beim Zweizentrensystem nicht der Fall (mit Ausnahme bestimmter separierbarer Fälle, wie des Zweizentrensystems mit Coulombischen Zentren und einem einzigen Elektron). Es gibt aber Symmetrieeigenschaften, die genähert erfüllt sind, z. B. die, die durch die Quantenzahlen der einzelnen Elektronen angezeigt sind. Sieht man diese als streng

* F. Hund, ZS. f. Phys. **52**, 601, 1928; J. v. Neumann und E. Wigner, Phys. ZS. **30**, 467, 1929.

erfüllt an, so finden Überschneidungen von Termen statt, die im anderen Falle nicht stattfinden. Bei genäherter Erfüllung dieser Symmetrien kann es also vorkommen, daß zwei Terme sich einander stark nähern, um bei weiterer Änderung des Zentrenabstandes sich wieder voneinander zu entfernen. Da die Terme des Zweizentrensystems in der Molekel immer noch durch Schwingungs- und Rotationsanteile ergänzt werden, ist es oft vernünftiger, in solchen Fällen von einem Schneiden der Terme zu sprechen, also auch angenähert erfüllte Symmetrieeigenschaften zu berücksichtigen*. Dann genügt natürlich die einfache Interpolation zwischen den beiden Grenzfällen Zentrenabstand Null und Unendlich nicht.

Zur genaueren Beschreibung und Vorhersage der Zweizentrensystemterme ist daher ein Weg versucht worden, der dem entspricht, der bei den Atomtermen Erfolg hatte. Man ändert die Kopplungsverhältnisse so ab, daß es Sinn hat, den einzelnen Elektronen Quantenzahlen zuzuschreiben. Ein Term wird also beschrieben durch Angabe einer „Elektronenanordnung“, d. h. eines Systems von Quantenzahlen für die einzelnen Elektronen; die zu einer bestimmten „Elektronenanordnung“ gehörenden Terme gibt Tabelle 1.

Mulliken hat zu den empirisch bekannten Termen solche Elektronenanordnungen angegeben. Ich habe einen theoretischen Weg gezeigt, zu einer gegebenen Zahl von Elektronen die tieferen Terme der Molekel zu bestimmen. Wesentlich war dabei die Bindungsreihenfolge der einzelnen Elektronen. Herzberg hat auf Grund empirischer Tatsachen diese Reihenfolge etwas abgeändert. Da seine Argumente aber durch neuere empirische Tatsachen geschwächt werden, wird im folgenden wieder die theoretisch plausible (aber nicht zwangsläufige) ursprüngliche Reihenfolge angenommen. Herzberg benutzt ferner (wie schon vorher Mulliken) für die Zuordnung der Terme bei verschiedenen Zentrenabständen die Symmetrieverhältnisse, wie sie bei Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen sind. Es wird sich zwar zeigen, daß dieses Verfahren nicht immer die richtigen empirischen Verhältnisse liefert; aber die neueren Untersuchungen, vor allem an H_2 und He_2 zeigen, daß es der Wirklichkeit doch mehr entspricht, als die völlige Vernachlässigung der nicht streng erfüllten Symmetrieeigenschaften. Es scheint daher zweckmäßig, ein Verfahren zu schaffen, daß diese genähert erfüllten Symmetrien berücksichtigt. Dies wird die Teilung des Systems in „Rest“ und Leuchtelektron sein.

Wir erinnern uns noch daran, wie aus den Quantenzahlen λ der einzelnen Elektronen oder den entsprechenden Symbolen ($\sigma, \pi, \delta \dots$ bzw. $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \dots$

* F. Hund, l. c.; W. Weizel, ZS. f. Phys. 59, 320, 1930.

bei gleichen Zentren) die Mannigfaltigkeit der möglichen Terme gewonnen wird. Die Zahlen L und S folgen durch „Vektoraddition“ bei äquivalenten Elektronen unter Berücksichtigung des Pauliprinzip.

Näherer Untersuchung bedarf die Frage, wann die entstehenden Σ -Terme Σ^+ - und Σ^- -Terme sind. Da die Eigenfunktion eines σ -Elektrons nicht vom Winkel um die Zentrenachse abhängt, können Σ^- -Terme nur entstehen, wenn $\pi, \delta \dots$ -Elektronen beteiligt sind. Haben wir z. B. zwei äquivalente π -Elektronen (π^2), so schließen sich nach Einführung einer Kopplung zwischen ihnen die Eigenfunktionen (in Zylinderkoordinaten $r_1 z_1 \varphi_1 r_2 z_2 \varphi_2$) stetig an die Funktionen

$$\begin{aligned} {}^1\Delta: & f(r_1 z_1) f(r_2 z_2) \frac{\cos}{\sin}(\varphi_1 + \varphi_2), \\ {}^1\Sigma^+: & f(r_1 z_1) f(r_2 z_2) \cos(\varphi_1 - \varphi_2), \\ {}^3\Sigma^-: & f(r_1 z_1) f(r_2 z_2) \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \end{aligned}$$

an; ihnen sieht man direkt an, was für Termen sie entsprechen. Für zwei nicht äquivalente π -Elektronen ($\pi\pi$) lauten diese Funktionen:

$$\begin{aligned} {}^{1,3}\Delta: & [f(1)g(2) \pm f(2)g(1)] \frac{\cos}{\sin}(\varphi_1 + \varphi_2), \\ {}^{1,3}\Sigma^+: & [f(1)g(2) \pm f(2)g(1)] \cos(\varphi_1 - \varphi_2), \\ {}^{1,3}\Sigma^-: & [f(1)g(2) \mp f(2)g(1)] \sin(\varphi_1 - \varphi_2). \end{aligned}$$

Man sieht leicht, daß in allen Fällen die Bezeichnungen der Terme eindeutig von den λ der einzelnen Elektronen abhängen und von der Angabe, welche davon äquivalent sind. Abgesehen von der Äquivalenz verhalten sich $\sigma\sigma$ - wie $p\sigma$ -Elektronen, $p\pi$ - wie $d\pi$ -Elektronen usw.

Dies rechtfertigt ein Verfahren, das im allgemeinen schneller zum Ziele führt, als das bei mehr als zwei Elektronen recht mühsame Aufschreiben der Eigenfunktionen. Um z. B. die Terme der Elektronen-anordnung $\pi\pi$ zu finden, schreibe man alle aus pp entstehenden Atomterme hin:

$${}^{1,3}S_g, {}^{1,3}P_g, {}^{1,3}D_g;$$

das gibt die Zweizentrensystemterme

$${}^{1,3}\Sigma^+, {}^{1,3}\Sigma^+, {}^{1,3}\Sigma^-, {}^{1,3}\Pi, {}^{1,3}\Pi, {}^{1,3}\Delta;$$

sie verteilen sich auf die Anordnungen $\sigma\sigma$, $\sigma\pi$ und $\pi\pi$. Wenn man die Terme von $\sigma\sigma$ und $\sigma\pi$ kennt, so kann man die von $\pi\pi$ bestimmen. Bei drei nicht äquivalenten Elektronen verfährt man so, daß man der Reihe nach $\sigma\sigma\sigma$ aus sss , $\sigma\sigma\pi$ aus ssp , $\sigma\pi\pi$ aus spp und $\pi\pi\pi$ aus ppp bestimmt. Die Terme von π^2 kann man aus p^2 bestimmen, $\sigma\pi^2$ aus sp^2 usw.

Tabellen 1 und 2 geben die Terme, die aus einigen einfachen Anordnungen entstehen (die Symbole äquivalenter Elektronen sind immer

zu symbolischen Potenzen vereinigt, die Symbole nicht äquivalenter Elektronen einfach nebeneinander geschrieben).

Tabelle 1. Terme bei nicht äquivalenten Elektronen.

| Anordnung | Terme |
|----------------------|--|
| $\sigma\sigma$ | $1^3\Sigma^+$ |
| $\sigma\pi$ | $1^3\Pi$ |
| $\sigma\delta$ | $1^3\Delta$ |
| $\pi\pi$ | $1^3\Sigma^+ \ 1^3\Sigma^- \ 1^3\Delta$ |
| $\pi\delta$ | $1^3\Pi \ 1^3\Phi$ |
| $\delta\delta$ | $1^3\Sigma^+ \ 1^3\Sigma^- \ 1^3\Gamma$ |
| $\sigma\sigma\sigma$ | $2^24\Sigma^+$ |
| $\sigma\sigma\pi$ | $2^24\Pi$ |
| $\sigma\sigma\delta$ | $2^24\Delta$ |
| $\sigma\pi\pi$ | $2^24\Sigma^+ \ 2^24\Sigma^- \ 2^24\Delta$ |
| $\sigma\pi\delta$ | $2^24\Pi \ 2^24\Phi$ |
| $\pi\pi\pi$ | $2^24\Pi \ 2^24\Pi \ 2^24\Pi \ 2^24\Phi$ |
| $\pi\pi\delta$ | $2^24\Sigma^+ \ 2^24\Sigma^- \ 2^24\Delta \ 2^24\Delta \ 2^24\Gamma$ |

Tabelle 2. Terme mit äquivalenten Elektronen.

| Anordnung | Terme |
|---------------------|---|
| σ^2 | $1^1\Sigma^+$ |
| π^2 | $1^1\Sigma^+ \ 1^1\Delta \ 3^1\Sigma^-$ |
| $\pi^2\sigma$ | $2^1\Sigma^+ \ 2^1\Sigma^- \ 2^1\Delta \ 4^1\Sigma^-$ |
| $\pi^2\pi$ | $2^1\Pi \ 2^1\Pi \ 2^1\Pi \ 2^1\Phi \ 4^1\Pi$ |
| $\pi^2\delta$ | $2^1\Sigma^+ \ 2^1\Sigma^- \ 2^1\Delta \ 2^1\Delta \ 2^1\Gamma \ 4^1\Delta$ |
| π^3 | $2^1\Pi$ |
| $\pi^2\sigma\sigma$ | $1^1\Sigma^+ \ 1^1\Sigma^- \ 1^1\Delta \ 3^1\Sigma^+ \ 3^1\Sigma^- \ 3^1\Sigma^- \ 3^1\Delta \ 5^1\Sigma^-$ |
| $\pi^2\sigma\pi$ | $1^1\Pi \ 1^1\Pi \ 1^1\Pi \ 1^1\Phi \ 3^1\Pi \ 3^1\Pi \ 3^1\Pi \ 3^1\Pi \ 3^1\Phi \ 5^1\Pi$ |
| $\pi^2\sigma\delta$ | $1^1\Sigma^+ \ 1^1\Sigma^- \ 1^1\Delta \ 1^1\Delta \ 1^1\Gamma \ 3^1\Sigma^+ \ 3^1\Sigma^- \ 3^1\Delta \ 3^1\Delta \ 3^1\Delta \ 3^1\Gamma \ 5^1\Delta$ |
| $\pi^2\pi\pi$ | $1^1\Sigma^+ \ 1^1\Sigma^+ \ 1^1\Sigma^+ \ 1^1\Sigma^- \ 1^1\Sigma^- \ 1^1\Sigma^- \ 3^1\Sigma^+ \ 3^1\Sigma^+ \ 3^1\Sigma^+ \ 3^1\Sigma^+ \ 3^1\Sigma^- \ 3^1\Sigma^- \ 3^1\Sigma^- \ 3^1\Sigma^- \ 3^1\Sigma^- \ 5^1\Sigma^+ \ 5^1\Sigma^-$ |
| $\pi^2\pi^2$ | $1^1\Sigma^+ \ 1^1\Sigma^+ \ 1^1\Sigma^+ \ 1^1\Sigma^- \ 1^1\Delta \ 1^1\Delta \ 1^1\Gamma \ 3^1\Sigma^+ \ 3^1\Sigma^- \ 3^1\Sigma^- \ 3^1\Delta \ 3^1\Delta \ 5^1\Delta$ |
| $\pi^3\sigma$ | $1^1\Pi$ |
| $\pi^3\pi$ | $1^1\Sigma^+ \ 1^1\Sigma^- \ 1^1\Delta \ 3^1\Sigma^+ \ 3^1\Sigma^- \ 3^1\Delta$ |
| $\pi^3\delta$ | $1^1\Pi \ 1^1\Phi \ 3^1\Pi \ 3^1\Phi$ |

Bei Zweizentrensystemen mit gleichen Zentren gilt noch die Regel: Ein Term ist gerade, wenn er aus einer geraden Anzahl von Elektronen mit ungerader Eigenfunktion und einer beliebigen Anzahl von Elektronen mit gerader Eigenfunktion entsteht. Er ist ungerade, wenn er eine ungerade Anzahl "ungerader" Elektronen enthält.

II. Leuchtelektron im rotationssymmetrischen Felde.

Wenn wir aus der Schar der Elektronen eines Zweizentrensystems eines herausgreifen und die übrigen mit den Zentren zusammen durch ein rotationssymmetrisches Kraftfeld ersetzen, so wird auch bei gleichbleibenden Zentren dieses Ersatzfeld vom Zustand des Leuchtelektrons abhängen. Diese Abhängigkeit, die in vielen Fällen gering, in einigen aber für uns wesentlich sein wird, wollen wir zunächst vernachlässigen. Wir betrachten also *ein Elektron in einem festen rotationssymmetrischen Kraftfeld*, das ungefähr so verläuft, wie in einer Molekel; es soll z. B. zwei Singularitäten haben, in deren Umgebung die potentielle Energie U wie $-\frac{Z_1 e^2}{r}$, $-\frac{Z_2 e^2}{r}$ geht, und es soll im Endlichen überall $U < 0$ und im Unendlichen $U = 0$ sein. Wir betrachten dieses System für verschiedene Werte $2a$ des Zentrenabstandes.

Über das qualitative Termschema dieses Systems ist früher ausführlich gesprochen. Für den Fall gleicher Zentren, einem Kraftfeld, das zur Mittelebene zwischen den Zentren symmetrisch ist, und für einen Zentrenabstand, der von Null bis ∞ zunimmt, wird es in Fig. 1 noch einmal schematisch wiedergegeben*.

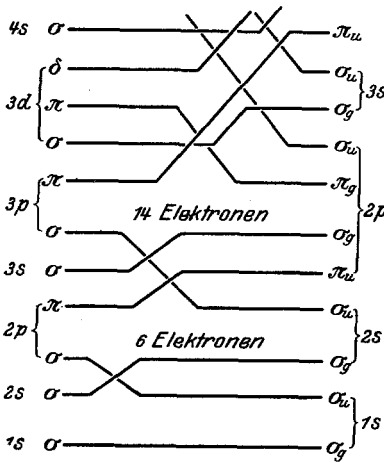


Fig. 1. Normalschema für ein Elektron im Ersatzfeld mit gleichen Zentren.

Das linke Ende entspricht $a = 0$, das rechte Ende $a = \infty$; es gilt nur die Reihenfolge, nicht die Abstände.

Für die Figur ist die Voraussetzung gemacht, daß die Schrödingersche Differentialgleichung nicht zufällig in elliptischen Koordinaten separierbar ist; dann entstehen nämlich mehr Überschneidungen. Der Termverlauf der Fig. 1 gilt also nicht für das dem H_2^+ -Ion entsprechende Zweizentrensystem. In den übrigen Fällen scheint es mir jedoch für die äußeren Elektronen mehr der Wirklichkeit zu entsprechen, als das mit Separierbarkeit folgende Schema. Für die inneren Elektronen gibt natürlich die Separierbarkeit eine gute Annäherung, doch interessiert uns dort nur

* Sie stimmt mit den in IV, S. 770 gegebenen Fällen und der in Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. 8, 147, 1929, S. 167 gegebenen Tabelle überein.

das Verhalten für (relativ zu den Bahndimensionen) großen Zentrenabstand, wo das Schema der Fig. 1 dasselbe Verhalten zeigt. Aus diesem Grunde sei hier Fig. 1 als *Normalschema* genommen*. Die Bezeichnungen $\sigma_g \sigma_u \pi_g \dots$ kennzeichnen einen Term nicht vollständig. Hat man ein bestimmtes System mit eindeutigen Zuordnungen, etwa unsere Fig. 1, so kann man die Bezeichnungen eindeutig machen durch Angabe des Atomterms, in den der betreffende Term für $a = 0$ übergeht, also durch die Bezeichnungen $1s\sigma$, $2p\sigma$, $2s\sigma$, $2p\pi$, $3s\sigma \dots$ oder auch durch Angabe des Atomtermes, in den er für $a = \infty$ übergeht, also durch die Bezeichnungen $\sigma_g(1s)$, $\sigma_u(1s)$, $\sigma_g(2s)$, $\sigma_u(2s)$, $\pi_u(2p)$, $\sigma_g(2p) \dots$ ** . Bei der Anwendung auf wirkliche Elektronenterme ist Vorsicht geboten. Für die inneren Elektronen z. B. ist das Zuordnungsschema der Fig. 1 vielleicht durch das des separierbaren Falles zu ersetzen; da wird man also höchstens die Zuordnung für $a = \infty$ bezeichnen. Für die äußeren oder gar angeregten Terme geht oft der Übergang zu $a = \infty$ nicht nach dem einfachen Schema (vgl. weiter unten); da wird man also höchstens die Zuordnung zu $a = 0$ angeben.

Vielleicht ist es zweckmäßig, den Gebrauch der Symbole $1s\sigma$, $2s\sigma$, $2p\sigma \dots \sigma_g(1s)$ $\sigma_u(1s)$ $\sigma_g(2s) \dots$ bei wirklichen Molekeln auf die Fälle zu beschränken, wo den angegebenen Zeichen nachweisbare Eigenschaften entsprechen, wo also die Zahlen n aus der Rydbergformel der Terme entnommen werden können und die Zahlen l (des Grenzfalles vereinigter Kerne) aus der Lage der Terme oder aus Entkopplungserscheinungen (Weizel) der Rotationstermfolgen hervorgehen***, oder wo die Zahlen nl des Grenzfalles getrennter Atome ganz sicher sind (innere Elektronen) oder durch die Dissoziationsprodukte gegeben sind. Für die übrigen Fälle muß man sich dann mit den Zeichen $\sigma_g \sigma_u \sigma_g \sigma_u \pi_u \dots$ begnügen.

Daß beim Auseinanderrücken der Zentren von $a = 0$ zu kleinen a die σ -Terme unter die π -Terme kommen, wurde früher begründet. Jetzt sei das allgemeine Verhalten angegeben. Für kleine a (der Allgemeinheit wegen jetzt auch für ungleiche Zentren) können wir die potentielle Energie durch

$$U = U_0(r) + e^2 \left[\frac{z_1}{r_1} + \frac{z_2}{r_2} - \frac{z_1 + z_2}{r} \right],$$

* W. Weizel, ZS. f. Phys. 59. 320, 1930, nimmt den Fall der Separierbarkeit als Normalschema; vgl. auch die Diskussion des Verhältnisses beider Fälle zueinander bei ihm.

** J. E. Lennard-Jones hat zuerst eine Bezeichnung der Terme der einzelnen Elektronen auf Grund der Zuordnung zu getrennten Atomen eingeführt. Um Verwechslungen mit schon vorhandenen Bezeichnungen zu vermeiden, möchte ich vorschlagen, seine Symbole durch die hier angegebenen zu ersetzen.

*** Bei H_2 und He_2 ist das alles der Fall (vgl. die Arbeiten von Weizel).

annähern, wo

$$r_1 = r + a \cos \vartheta + \frac{a^2}{2r} (1 - \cos^2 \vartheta),$$

$$r_2 = r - a \cos \vartheta + \frac{a^2}{2r} (1 - \cos^2 \vartheta)$$

und $U_0(r)$ die potentielle Energie im Zentralfeld ist. Es wird so:

$$U = U_0(r) - e^2 \left[\frac{a}{r^2} (z_2 - z_1) \cos \vartheta + \frac{a^2}{2r^3} (z_1 + z_2) (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right].$$

Für $a = 0$ liefert das Eigenfunktionen

$$\psi_0 = f(r) P_l^{(\lambda)}(\cos \vartheta) \frac{\sin}{\cos} \lambda \varphi,$$

wo

$$P_l^{(\lambda)}(x) \sim (1 - x^2)^{\frac{\lambda}{2}} \frac{d^\lambda}{dx^\lambda} P_l(x)$$

ist. Der Eigenwert und $f(r)$ hängt nicht von λ ab. Für $a > 0$ erhalten wir in erster Näherung eine Zusatzenergie proportional a^2 :

$$\begin{aligned} \Delta W &= -a^2 k \int_0^\pi P_l^{(\lambda)2}(\cos \vartheta) (3 \cos^2 \vartheta - 1) \sin \vartheta d\vartheta \\ &= -a^2 k \int_{-1}^1 P_l^{(\lambda)2}(x) dx, \end{aligned}$$

wo k eine von λ unabhängige positive Zahl (im wesentlichen $\int \frac{f(r)^2}{r} dv$) ist.

Die etwas mühsame Ausrechnung* liefert

$$\Delta W = -a^2 K (l^2 + l - 3 \lambda^2),$$

wo K auch eine positive von λ unabhängige Zahl ist. *Die Aufspaltung, die bei Auseinanderführung der Kerne im Term eines Elektrons auftritt, ist also proportional λ^2 mit positivem Faktor.*

Wir können das Schema der Fig. 1 ohne weiteres auf *innere Elektronen* anwenden. Bei den Termen, die wir hier zu betrachten haben, sind höchstens äußere Elektronen angeregt oder entfernt; die Kräfte, unter denen die inneren Elektronen stehen, werden durch solche Änderungen ganz wenig beeinflusst, so daß wir von den inneren Elektronen sagen können, jedes läuft in einem festen rotationssymmetrischen Kraftfeld. In einem Zweizentrensystem mit gleichen und einigermaßen hohen Kernladungen haben wir Terme, deren Elektronenanordnung bei großem Zentrenabstand mit

$$\sigma_g^2(1s) \sigma_u^2(1s) \sigma_g^2(2s) \sigma_u^2(2s) \pi_u^4(2p) \sigma_g^2(2p) \dots$$

* Unter Benutzung von Beziehungen bei J. A. Gaunt [Phil. Trans. Roy. Soc. (A) 223, 151, 1929] hat Herr E. Teller die Rechnung durchgeführt.

beginnt. Bei kleinerem Zentrenabstand bekommen wir etwa

$$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \sigma_u^2 \dots$$

Bei ganz kleinen Zentrenabständen können wir Fig. 1 nicht ohne weiteres anwenden, da für die innersten Elektronen bei höher geladenen Zentren die Separierbarkeit sehr angenähert erfüllt ist. Bei geringeren Zentrenladungen ist es vielleicht noch erlaubt, von $1s \sigma^2 2s \sigma^2 \dots$ zu sprechen.

Mit einem solchen Verfahren sind früher die *Grundterme* zweiatomiger Molekeln abgeleitet worden*. Die Übereinstimmung mit den empirisch festgestellten zeigte, daß man im Grundzustand noch bei allen Elektronen in erster Näherung die feinere Wechselwirkung vernachlässigen darf. Bei höher angeregten Termen geht diese einfache Betrachtung nicht immer, insbesondere führt sie nicht ohne weiteres zu einem Verständnis der Termserien.

Das Schema der Fig. 1 zeigt bei Anwendung auf alle Elektronen des Grundzustandes die *Bedeutung der einzelnen Elektronenbahnen für die chemische Bindung bei zwei gleichen Atomen*. Unter Verallgemeinerung von Betrachtungen bei Mulliken, Heitler, London, Lennard-Jones sprechen wir von echter chemischer Bindung oder von *Valenzbindung*, wenn der Energiegewinn beim Nähern der beiden Atome auf einer *Umordnung in der energetischen Reihenfolge der Elektronenbahnen* beruht. Wir werden also in Fig. 1 sagen: ein Elektron σ_u (1 s) ist für Bindung ungünstig oder lockert eine durch andere Elektronen begünstigte Bindung, weil der entsprechende Term beim Nähern der Kerne höher rückt als andere Terme; ein Elektron σ_g (2 s) oder π_u (2 p) oder σ_g (2 p) oder σ_g (3 s) usw. begünstigt die Bindung; ein Elektron σ_u (2 s), π_g (2 p), σ_u (2 p), σ_u (3 s) ist ungünstig für Bindung. Sprechen wir in diesem Sinne kurz von *bindenden und lockernden Elektronen*, so hängt die Festigkeit der Bindung grob qualitativ von der Zahl der bindenden Elektronen minus der Zahl der lockernden Elektronen ab. In den Grundzuständen zweier gleicher Edelgasatome ist diese Differenz Null; bei zwei Alkaliatomen im Grundzustand hat jedes ein bindendes Elektron (σ_g^2); bei zwei Erdalkaliatomen im Grundzustand ist die Differenz wieder Null ($\sigma_g^2 \sigma_u^2$); bei zwei N-Atomen im Grundzustand gibt jedes drei bindende Elektronen zur Anordnung $\pi_u^4 \sigma_g^2$; zwei O-Atome geben je drei bindende und ein lockerndes Elektron zur Anordnung $\pi_u^4 \sigma_g^2 \pi_g^2$; zwei F-Atome geben je drei bindende und zwei lockernde Elektronen zur Anordnung $\pi_u^4 \sigma_g^2 \pi_g^4$. Auf angeregte Zustände läßt sich, wie gesagt, das Schema der Fig. 1 nicht ohne weiteres anwenden, wohl aber die hier gegebene Regel.

* F. Hund, IV.

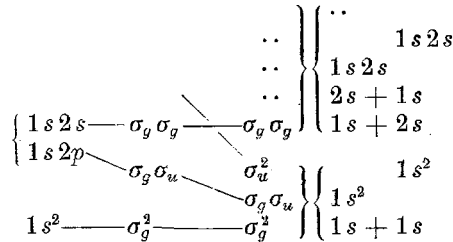
Durch diese Formulierung, die eine Erweiterung der Mullikenschen Vorstellung des „promoted electron“ und der Lennard-Jonesschen* Betrachtung ist, erhalten die Pünktchen oder Valenzstriche der Chemiker einen Zusammenhang mit den Elektronenbahnen, vgl. die Symbole



Diese Formulierung hat zunächst nur Sinn für Molekeln aus gleichen Atomen. Sie läßt sich erweitern; es wird aber nicht behauptet, daß sie dann den Begriff der Valenzbindung voll erfaßt.

Bei der *Betrachtung der äußersten Elektronen* kann man nämlich nicht mehr von einem Leuchtelektron in einem festen Kraftfeld sprechen. Eine Anregung eines der äußersten Elektronen kann das Kraftfeld, in dem sich ein anderes der äußersten Elektronen bewegt, merklich verändern. Die Erfahrung mit Atomen zeigt allerdings, daß dieser Effekt für die qualitative Betrachtung nicht wesentlich ist, z. B. gibt bei zwei äußeren Elektronen die Anregung eines davon von einer ns - auf eine np -Bahn ungefähr dieselbe Termdifferenz, wenn das andere auf einer ns -Bahn ist, wie wenn es auf einer np -Bahn ist. Einschneidend ist aber beim Zweizentrensystem folgender Umstand: Bei großem Zentrenabstand ist es für die Bahn eines der äußersten Elektronen sehr wichtig, ob und wieviel andere äußere Elektronen in der Nähe des gleichen oder des anderen Kernes sitzen.

Wir erläutern das am Falle zweier Elektronen. Wenn wir die Wechselwirkung der Elektronen vollständig vernachlässigen, so erhalten wir folgende tiefen Terme:



Dabei haben links $1s2s$ und $1s2p$ zufällig die gleiche Energie. Ferner folgt wesentlich aus dem Wegfall der Elektronenwechselwirkung, daß rechts $1s+1s$ (zwei normale H-Atome), $1s^2$ (H⁻-Ion beim linken Kern), $1s^2$ (H⁻-Ion beim rechten Kern) die gleiche Energie haben. Wenn wir eine schwache Wechselwirkung zulassen, so liegt $1s^2$ etwas über $1s+1s$, und wir hätten zu überlegen (was nachher auch geschieht), wie die Zu-

* J. E. Lennard-Jones, l. c.

ordnung der vier Terme $\sigma_g^2 1\Sigma$, $\sigma_g \sigma_u^3 \Sigma$, $\sigma_g \sigma_u^1 \Sigma$, $\sigma_u^2 1\Sigma$ zu den Termen der getrennten Atome ist. In Wirklichkeit ist aber die Wechselwirkung der Elektronen erheblich und $1s^2$ ($H^- + H^+$) liegt etwa 13 Volt höher als $1s + 1s$. Für die rechte Seite des Schemas ist also die Voraussetzung schwacher Wechselwirkung gar kein Ausgangspunkt. Die angegebenen Zuordnungen sagen nichts über das wirkliche Verhalten der Terme.

Wesentlich in diesem Falle ist, daß der Molekelrest (hier σ_g) im Grenzfall $a = \infty$ noch freie Plätze mit gleichen Quantenzahlen hat. Die genannte Schwierigkeit tritt nicht auf, wenn der Rest nur aus abgeschlossenen Schalen besteht und auch im Grenzfall $a = \infty$ in zwei Atome mit abgeschlossenen Schalen auseinander geht, z. B. beim Rest

$$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \text{---} 1s^2 + 1s^2.$$

Das hinzukommende Leuchtelektron verhält sich dann so, als sei es in einem festen rotationssymmetrischen Kraftfeld mit gleichen Zentren. Das Termschema ist das der Fig. 1, wenn man mit dem gerade noch freien Quantenzustand beginnt.

Genauerer Betrachtung bedarf jedoch der Fall, wo der Rest des Zweizentrensystems im Falle $a = \infty$ noch freie Plätze hat. Wir erläutern das Verfahren an einem Rest, der außer abgeschlossenen Schalen ($\sigma^2, \pi^4 \dots$) noch ein σ_g -Elektron hat; auf andere Fälle läßt es sich dann sinngemäß übertragen. In unserem Falle gibt es noch einen anderen Rest, der an Stelle von σ_g ein σ_u -Elektron hat und für $a = \infty$ in denselben Zustand übergeht.

Wenn wir jetzt ein Leuchtelektron hinzufügen, so können wir für endliche nicht zu große a den Rest wieder durch ein rotationssymmetrisches und auch zur Mittelebene zwischen den Kernen symmetrisches Kraftfeld ersetzen und die Terme nach Fig. 1 leicht angeben. Der Übergang $a = \infty$ braucht aber nicht wie in Fig. 1 zu erfolgen, denn der Grenzfall $a = \infty$ des Restes ist gar kein zur Mittelebene symmetrisches Gebilde und kann nicht durch ein symmetrisches Kraftfeld ersetzt werden.

Hier scheint folgendes Verfahren der Wirklichkeit zu entsprechen. Man ersetze den Rest des Zweizentrensystems durch ein rotationssymmetrisches Kraftfeld, das für endliche nicht zu große a zur Mittelebene zwischen den Zentren symmetrisch ist, das sich für große a unsymmetrisch deformiert und schließlich in den Rest der beiden getrennten Atome übergeht. Im H_2 -Beispiel ist das der Rest

$$1s \text{---} 1s \sigma \text{---} \sigma_g \text{---} H(1s) + H^+,$$

ein anderes Beispiel ist

$$1s^2 2s 2p^2 - \sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g - 1s^2 2s + 1s^2.$$

Diesem Rest fügen wir für jedes a das Leuchtelektron in den tieferen möglichen Quantenzuständen hinzu und berücksichtigen die Austausch-entartung mit dem Elektron des Restes, also das Entstehen eines Triplets und Singulets. Im H_2 -Beispiel erhalten wir dann die Terme der Tabelle 3.

Tabelle 3.

| $a < \infty$ | $a \approx \infty$ | $a = \infty$ |
|---|----------------------------|--------------|
| $1s\sigma \cdot 3s\sigma \left\{ \begin{array}{l} 1\Sigma_g \\ 3\Sigma_g \end{array} \right.$ | $\sigma\sigma^{1,3}\Sigma$ | $1s + 3s$ |
| $1s\sigma 2p\pi \left\{ \begin{array}{l} 1\Pi_u \\ 3\Pi_u \end{array} \right.$ | $\sigma\sigma^{1,3}\Sigma$ | } $1s + 2p$ |
| $1s\sigma 2s\sigma \left\{ \begin{array}{l} 1\Sigma_g \\ 3\Sigma_g \end{array} \right.$ | $\sigma\pi^{1,3}\Pi$ | |
| $1s\sigma 2p\sigma \left\{ \begin{array}{l} 1\Sigma_u \\ 3\Sigma_u \end{array} \right.$ | $\sigma\sigma^{1,3}\Sigma$ | $1s + 2s$ |
| $1s\sigma^2 \quad 1\Sigma_g$ | $\sigma\sigma^{1,3}\Sigma$ | $1s + 1s$ |

Dabei fällt natürlich beim Übergang von $a = \infty$ zu kleinem a im Vergleich zu Wigners Regeln die von der Symmetrie zur Mittelebene her-rührende Aufspaltung in g - und u -Terme fort. Die Zuordnung der Terme mit endlichem a zu den Termen für $a \approx \infty$ geschieht unter Berücksichtigung der durch S und die λ angegebenen Symmetrieeigenschaften der Reihe nach. Das gibt das Schema:

$$\begin{array}{l}
 1s\sigma 3s\sigma \left\{ \begin{array}{l} 1\Sigma_g \\ 3\Sigma_g \end{array} \right. \\
 1s\sigma 2p\pi \left\{ \begin{array}{l} 1\Pi_u \\ 3\Pi_u \end{array} \right. \\
 1s\sigma 2s\sigma \left\{ \begin{array}{l} 1\Sigma_g \\ 3\Sigma_g \end{array} \right. \\
 1s\sigma 2p\sigma \left\{ \begin{array}{l} 1\Sigma_u \\ 3\Sigma_u \end{array} \right. \\
 1s\sigma^2 \quad 1\Sigma_g
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\}
 \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\}
 \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

Das Schema enthält noch insofern eine Willkür, als sich nicht streng sagen läßt, bei welchem Abstand a das Ersatzfeld anfängt unsymmetrisch zu werden. In Tabelle 3 ist der Fall genommen, wo $3p\sigma$ noch höher liegt als $3s\sigma$ und $2p\pi$. Läßt man das Kraftfeld auch für größere a noch symmetrisch,

so rückt schließlich 3 $p\sigma$ -tiefer, und man erhält eine etwas andere Zuordnung. Wir kommen darauf bei der Besprechung des H_2 - und des He_2 -Spektrums zurück. Beim Rest $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g$ erhalten wir folgendes Schema:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g \sigma_g \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Sigma_g \\ {}^3\Sigma_g \end{array} \right\} \\ \sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g \pi_u \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Pi_u \\ {}^3\Pi_u \end{array} \right\} \\ \sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g \sigma_u \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Sigma_u \\ {}^3\Sigma_u \end{array} \right\} \\ \sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2 \quad \left. \begin{array}{l} {}^1\Sigma_g \\ {}^1\Sigma_g \end{array} \right\} \end{array} \right\} 1 s^2 2 s + 1 s^2 2 p$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} 1 s^2 2 s + 1 s^2 2 s$$

Das hier geschilderte Verfahren, die Terme eines Zweizentrensystems als Terme eines Leuchtelektrons im Kraftfeld des Restes aufzufassen, gibt die Möglichkeit, auch über die höher angeregten Terme etwas auszusagen, insbesondere gilt es die Ordnung der Terme in „Serien“. Die Hauptquantenzahl der einander zugeordneten Terme eines Atoms ($a = 0$) und zweier Atome ($a = \infty$) wächst nämlich jetzt (im Gegensatz zu Fig. 1) in gleichen Schritten. Die meisten Terme haben entweder (wenn der Rest nur ein Elektron hat) rechts und links dieselbe Hauptquantenzahl, oder sie ist (wenn der Rest mehr Elektronen hat) bei den meisten Termen links um eine feste Zahl größer als rechts. Einige Terme machen eine Ausnahme, wie $2 p \sigma {}^3\Sigma_u$ im ersten Beispiel oder $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g \sigma_u {}^3\Sigma_u$ im zweiten Beispiel. Hier können wir im Sinne von Mulliken von *hochgehobenen Elektronentermen* (promoted electrons) sprechen.

Zur Rechtfertigung des Ersatzes eines Restes durch ein unsymmetrisch werdendes Kraftfeld und der Zuordnung der Reihe nach muß gezeigt werden, daß das ja durchführbare allgemeinere Zuordnungsverfahren unter plausiblen Verhältnissen tatsächlich so verläuft.

Wir untersuchen zunächst, ob außer den angegebenen Symmetrieeigenschaften noch andere strenge Hinweise für die Zuordnung bestehen. Wir sprechen im folgenden außer vom Rest σ_g und vom Rest σ_u mit gleichem Term getrennter Atome immer von einem π -Leuchtelektron. Man sieht aber, daß die Überlegung sich für andere Fälle, wo keine äquivalenten Elektronen auftreten, ebenso durchführen läßt. Wir führen Zylinderkoordinaten $r_1 z_1 \varphi_1 r_2 z_2 \varphi_2$ ein, die Zentren mögen symmetrisch zur Ebene $z = 0$ liegen. Im Grenzfall $1/a = 0$ und Kopplung $\varepsilon = 0$ erhalten wir die Eigenfunktionen

$$f(z_1) \cdot g(z_2) \frac{\sin \varphi_2}{\cos \varphi_2}$$

und 14 andere, die entstehen, wenn man unabhängig z_1 durch $-z_1$, z_2 durch $-z_2$ ersetzt und die Indizes 1 und 2 vertauscht. Für $1/a > 0$, $\varepsilon > 0$ schließen sich die Eigenfunktionen stetig an Linearkombinationen dieser 16 Eigenfunktionen an. Die richtigen Linearkombinationen sind die, die für jedes Elektron

unabhängig zur Mittelebene $z = 0$ und noch in den Indizes 1 und 2 symmetrisch oder antisymmetrisch sind; dies sind:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_u \pi_g \text{ } ^1,3\Pi_u &: [f(z_1)g(z_2) - f(z_1)g(-z_2) - f(-z_1)g(z_2) \\ &\quad + f(-z_1)g(-z_2)] \frac{\sin \varphi_2}{\cos \varphi_2} \\ &\quad \pm [f(z_2)g(z_1) - f(z_2)g(-z_1) - f(-z_2)g(z_1) \\ &\quad + f(-z_2)g(-z_1)] \frac{\sin \varphi_1}{\cos \varphi_1}, \\ \sigma_g \pi_g \text{ } ^1,3\Pi_g &: [+-+-] \frac{\sin \varphi_2}{\cos \varphi_2} \pm [+-+-] \frac{\sin \varphi_1}{\cos \varphi_1}, \\ \sigma_u \pi_u \text{ } ^1,3\Pi_g &: [++--] \frac{\sin \varphi_2}{\cos \varphi_2} \pm [++--] \frac{\sin \varphi_1}{\cos \varphi_1}, \\ \sigma_g \pi_u \text{ } ^1,3\Pi_u &: [++++] \frac{\sin \varphi_2}{\cos \varphi_2} \pm [++++] \frac{\sin \varphi_1}{\cos \varphi_1}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Im Falle $1/a = 0$ und $\varepsilon > 0$ (getrennte Atome) schließen sich die Eigenfunktionen an folgende Linearkombinationen stetig an:

$$\left. \begin{aligned} sp \text{ (am 1. Kern)} \text{ } ^1,3P &: f(z_1)g(z_2) \frac{\sin \varphi_2}{\cos \varphi_2} \pm f(z_2)g(z_1) \frac{\sin \varphi_1}{\cos \varphi_1}, \\ sp \text{ (am 2. Kern)} \text{ } ^1,3P &: f(-z_1)g(-z_2) \frac{\sin \varphi_2}{\cos \varphi_2} \pm f(-z_2)g(-z_1) \frac{\sin \varphi_1}{\cos \varphi_1}, \\ s + p &: f(z_1)g(-z_2) \frac{\sin \varphi_2}{\cos \varphi_2}; \quad f(z_2)g(-z_1) \frac{\sin \varphi_1}{\cos \varphi_1}, \\ p + s &: f(-z_1)g(z_2) \frac{\sin \varphi_2}{\cos \varphi_2}; \quad f(-z_2)g(z_1) \frac{\sin \varphi_1}{\cos \varphi_1}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Jeder der unter (1) genannten Funktionen enthält (abgesehen von der sin-cos-Entartung) alle unter (2) genannten. Denkt man sich die Eigenfunktionen des wirklichen Falles nach dem Funktionssystem entwickelt, dem die Funktionen (2) angehören, so treten bei kleinem $1/a$ und ε im wesentlichen nur die angegebenen auf; für nicht allzukleine $1/a$ entsprechend (1) mit Koeffizienten 1 und -1 . Nimmt nun $1/a$ ab, so muß immer die Hälfte der Koeffizienten g :gen Null gehen; es liegt aber kein Hinweis vor, welche es tut. D. h. aus Symmetriegründen kann schon bei kleinem ε nichts für die Zuordnung geschlossen werden. In solchem Falle haben wir der Reihe nach zuzuordnen. Nur im Falle, wo das Leuchtelektron ein σ -Elektron ist, das dem Elektron im Rest äquivalent sein kann, liegt es anders. Die Eigenfunktionen für $1/a > 0$, $\varepsilon > 0$ schließen sich an

$$\begin{aligned} \sigma_u^2 \text{ } ^1\Sigma_g &: f(z_1)f(z_2) - f(z_1)f(-z_2) - f(-z_1)f(z_2) + f(-z_1)f(-z_2), \\ \sigma_g \sigma_u \begin{cases} \text{ } ^1\Sigma_u &: f(z_1)f(+z_2) - f(-z_1)f(-z_2), \\ \text{ } ^3\Sigma_u &: f(z_1)f(-z_2) - f(-z_1)f(z_2), \end{cases} \\ \sigma_g^2 \text{ } ^1\Sigma_g &: f(z_1)f(z_2) + f(z_1)f(-z_2) + f(-z_1)f(z_2) + f(-z_1)f(-z_2); \end{aligned}$$

d. h. $\sigma_g \sigma_u \text{ } ^1\Sigma_u$ geht in einen Term über, wo die Elektronen am gleichen Kern sind, und $\sigma_g \sigma_u \text{ } ^3\Sigma_u$ in einen Term, wo sie an verschiedenen Kernen sind. Die Zuordnung der Reihe nach liefert aber hier dasselbe. Der genannte Übergang von $\sigma_g \sigma_u \text{ } ^1\Sigma_u$ wird natürlich zerstört, wenn ε so groß wird, daß Terme mit anderen Elektronenquantenzahlen tiefer kommen als der Term $s^2 \text{ } ^1S$, wo beide Elektronen am gleichen Kern sind.

Wir wollen jetzt ein allgemeines Verfahren der Zuordnung der Zweizentrensystemterme zu den Termen zweier Atome einschlagen und zusehen, in welchen Fällen es auf die obige Formulierung mit dem unsymmetrisch werdenden Rest hinausläuft. Wir erläutern es am Rest

$$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g \text{---} 1s^2 2s + 1s^2.$$

Wir schreiben jetzt *alle* tieferen Terme des Zweizentrensystems auf, also auch die, die sich auf den Rumpf

$$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_u \text{---} 1 s^2 + 1 s^2 2 s$$

aufbauen. Unter der Annahme, daß der Energieunterschied zwischen den beiden Resten σ_g und σ_u kleiner ist als zwischen anderen Bahnen der äußeren Elektronen, und Zuordnung der Reihe nach erhalten wir ein Schema, aus dem wir die Terme $\sigma_g \pi_u$, $\sigma_u \pi_u$, $\sigma_g \pi_g$, $\sigma_u \pi_g$ herausgreifen:

$$\begin{array}{l} \sigma_u \pi_g \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Pi_u \text{---} {}^1\Pi_u \\ {}^3\Pi_u \text{---} {}^3\Pi_u \end{array} \right\} 2 s + 3 p \\ \sigma_g \pi_g \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Pi_g \text{---} {}^1\Pi_g \\ {}^3\Pi_g \text{---} {}^3\Pi_g \end{array} \right\} \\ \sigma_u \pi_u \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Pi_g \text{---} {}^1\Pi_g \\ {}^3\Pi_g \text{---} {}^3\Pi_g \end{array} \right\} 2 s + 2 p \\ \sigma_g \pi_u \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Pi_u \text{---} {}^1\Pi_u \\ {}^3\Pi_u \text{---} {}^3\Pi_u \end{array} \right\} \end{array}$$

Unter der Annahme, daß die $\sigma_g \sigma_u$ -Aufspaltung größer ist als die $\pi_u \pi_g$ -Aufspaltung, erhielten wir das Schema

$$\begin{array}{l} \sigma_u \pi_g \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Pi_u \text{---} {}^1\Pi_u \\ {}^3\Pi_u \text{---} {}^3\Pi_u \end{array} \right\} 2 s + 3 p \\ \sigma_u \pi_u \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Pi_g \text{---} {}^1\Pi_g \\ {}^3\Pi_g \text{---} {}^3\Pi_g \end{array} \right\} \\ \sigma_g \pi_g \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Pi_g \text{---} {}^1\Pi_g \\ {}^3\Pi_g \text{---} {}^3\Pi_g \end{array} \right\} 2 s + 2 p \\ \sigma_g \pi_u \left\{ \begin{array}{l} {}^1\Pi_u \text{---} {}^1\Pi_u \\ {}^3\Pi_u \text{---} {}^3\Pi_u \end{array} \right\} \end{array}$$

Das erste Schema ist genau das, das wir erhalten, wenn wir σ_g und σ_u je als einen bei $a \approx \infty$ unsymmetrisch werdenden Rest auffassen, π_u oder π_g als Leuchtelektron hinzufügen und nach dem früher angegebenen Verfahren die Zuordnung zu den getrennten Atomen vollziehen. Das zweite Schema ist genau das, das wir erhalten, wenn wir π_u und π_g als Rest auffassen, σ_g oder σ_u als Leuchtelektron hinzufügen und wie früher verfahren. Dasselbe gilt für das vollständige Schema.

Welcher der beiden Fälle der Wirklichkeit entspricht, läßt sich von vornherein schwer sagen. Im folgenden ist immer das fester gebundene Elektron als zum Rest gehörig betrachtet, also angenommen, daß bei fester gebundenen Elektronen die gu -Aufspaltung geringer ist.

III. Elektronenterme einiger Molekeln mit gleichen Kernen.

H₂-Molekel. Wir betrachten das der H₂-Molekel entsprechende *Zweizentrensistem*. Für das empirische Spektrum wichtig sind die Terme, die durch Hinzufügung eines zweiten Elektrons (Leuchtelektron) zu dem Zweizentrensistemrest $1s\sigma^2\Sigma_g$ entstehen, der für $a = \infty$ in $1s(H + H^+)$ übergeht. Vielleicht brauchen wir noch Terme, die aus dem Rest $\sigma_u^2\Sigma$ oder $2p\sigma^2\Sigma$ entstehen, der für $a = \infty$ in den gleichen Rest $1s(H + H^+)$ übergeht.

Aus $1s\sigma$ entstehen die Terme:

$$1s\sigma 2p\sigma \text{ } ^{3,1}\Sigma_u, \quad 1s\sigma 2s\sigma \text{ } ^{3,1}\Sigma_g, \quad 1s\sigma 2p\pi \text{ } ^{3,1}\Pi_u, \quad 1s\sigma 3s\sigma \text{ } ^{3,1}\Sigma_g \dots$$

Für kleine a kommt $1s\sigma 2s\sigma$ tiefer als $1s\sigma 2p\sigma$; für größere a und geringe Wechselwirkung der Elektronen ist es umgekehrt. Für $a = \infty$ entstehen aus $1s(H + H^+)$ die tieferen Terme $1s + 1s$, $1s + 2s, p$ (Entartung wegen des Coulombschen Kraftfeldes), $1s + 3s, p, d \dots$. Der Term $1s^2(H^- + H^+)$ dürfte höher liegen als diese. Aus $1s + 1s$ entstehen bei $a < \infty$ $^1\Sigma_g$ und $^3\Sigma_u$; aus $1s + 2s, p$ entstehen zwölf Terme $^3,1\Sigma_g, ^3,1\Sigma_u, ^3,1\Pi_g, ^3,1\Pi_u, ^3,1\Sigma_g, ^3,1\Sigma_u$. Es brauchen nicht alle in Terme übergehen, die zum Rest $1s\sigma$ gehören, da der Rest $2p\sigma$ den gleichen Grenzfall für $a = \infty$ hat. Auf Grund des vorhin Gesagten betrachten wir vielmehr nur die Terme, die aus dem nicht aufspaltend gedachten Rest $\sigma_g - 1s$ durch Hinzufügung eines zweiquantigen Elektrons entstehen, d. h. Terme, $\sigma_g\sigma, \sigma_g\pi, \sigma_g\sigma$; wegen des Elektronenaustausches gibt das sechs Terme $^3,1\Sigma, ^3,1\Pi, ^3,1\Sigma$. Sie ordnen wir den Termen zu, die für kleinere a aus σ_g durch Zufügung eines Elektrons entstehen. Die tiefsten noch freien $^3\Sigma$ -Terme sind $1s\sigma 2s\sigma$ und $1s\sigma 3s\sigma$; die tiefsten noch freien $^1\Sigma$ -Terme sind $1s\sigma 2p\sigma$ und $1s\sigma 2s\sigma$; der tiefste noch freie $^3\Pi$ - und $^1\Pi$ -Term ist $1s\sigma 2p\pi$. Fig. 2 gibt das so gewonnene Termschema des Zweizentrensystems, das der H₂-Molekel entspricht.

Da die zweiquantigen Bahnen des He-Atoms noch von den Dimensionen sind, die nachher in der H₂-Molekel der Kernabstand erhält, sind in Fig. 2 für größeren Kernabstand die Terme $1s\sigma 2p\sigma$ tiefer gezeichnet als die Terme $1s\sigma 2s\sigma$ (entsprechend dem Schema Fig. 1). Für die Zuordnung zum Falle $a = \infty$ ist dies übrigens ohne Belang, da $1s\sigma 2p\sigma^3\Sigma_u$ zwangsläufig zu $1s + 1s$ geht und $1s\sigma 2p\sigma^1\Sigma_u$ und $1s\sigma 2s\sigma^1\Sigma_g$ sowieso zum gleichen Term für $a = \infty$ gehen. Die Überschneidung von $1s\sigma 3s\sigma$ und $1s\sigma 3p\sigma$ ist jedoch nicht gemacht, da die dreiquantigen Bahnen weit außen liegen. Würden wir die Überschneidung machen, so ginge $1s\sigma 3p\sigma^3\Sigma_u$ an Stelle von $1s\sigma 3s\sigma^3\Sigma_g$ zu $1s + 2s, p$. Von den in Fig. 2 angegebenen

Termen dürften außer $1s\sigma 2p\sigma {}^3\Sigma_u$ alle auch Molekeltermen entsprechen; $1s\sigma 3s\sigma {}^3\Sigma_g$ entspricht vielleicht nur einem locker gebundenen Zustand. Die Terme $1s\sigma 2p\sigma {}^3\Sigma_u$ und $1s\sigma 3s\sigma {}^3\Sigma_g$ sind die einzigen „hochgehobenen Elektronenterme“ der Fig. 2.

Im H_2 -Spektrum erwarten wir in erster Linie die Banden, die keine Auswahlregel verletzen und die zu den tiefer gelegenen Elektronentermen gehen. In Fig. 3 sind die erlaubten Übergänge gezeichnet, die in den tiefsten Termen ${}^1\Sigma_g {}^1\Sigma_u {}^3\Sigma_g {}^1\Sigma_g$ und ${}^3\Pi_u$ endigen. Von einer Serie ist jedesmal nur das tiefste Glied gezeichnet.

In Fig. 4 sind die Elektronenterme und -übergänge gezeichnet, die auf Grund des empirischen Materials als ganz gesichert gelten können*. Die Symbole Σ, Π geben die Rotationsstruktur der empirischen Terme an, die Indizes g und u folgen bei Σ -Termen aus dem Intensitätswechsel der Banden unter Zugrundelegung der Fermistatistik für H-Kerne, bei Π -Termen sind sie entsprechend der Kombinationsregel gewählt. Als Singulettts sind die bezeichnet, die mit dem Grundterm kombinieren oder mit einem Term, der seinerseits mit dem Grundterm kombiniert (Lyman-Werner-Richardson-System). Bei dem zweiten System (Fulchersystem) ist offen gelassen, ob es aus Triplettts oder Singuletttermen besteht. Auf Grund der Intensitäten und Anregungsbedingungen sind Triplettts wahrscheinlicher.

Der gestrichelte 1X_g -Term ist ein Term, von dem noch nicht sicher ist, ob er die Schwingungsquantenzahl 0 hat, und dessen Rotationsstruktur noch nicht gedeutet ist. Den gestrichelten Term $2p\Pi_u$? gibt Richardson ohne nähere Begründung, ferner finden Finkelnburg, Lau und Reichenheim durch Messung von Anregungsspannungen, daß an dieser Stelle ein Term liegen muß.

Der Vergleich des empirischen Termschemas mit dem theoretischen zeigt, daß der $3s {}^1\Sigma_g$ nicht gefunden ist (wenn er nicht der gestrichelt angegebene Term ist), und daß statt der zwei zu $2s {}^1\Sigma_g$ und $2s {}^3\Sigma_g$ gehenden Bandensysteme nur eins, das „Fulchersystem“ (wahrscheinlich Tripletttsystem) bekannt ist. Ob dieses das Triplett- oder Singuletttsystem ist, ließe sich z. B. entscheiden, wenn die ultravioletten Banden $3p {}^1\Sigma_u$ und $3p {}^1\Pi_u \rightarrow 1s {}^1\Sigma_g$ bekannt wären.

Interessant und für die Rechtfertigung des hier eingeschlagenen theoretischen Weges wichtig ist die Untersuchung, wie die Termwerte

* Vgl. die Diskussion in Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. 8, 147, 1929. Der dort angegebene n^* -Wert des Σ_u -Fulcher-Termes ist auf Grund einer neueren Arbeit von Richardson in 2,48 abzuändern.

des Zweizentrensystems vom Zentrenabstand abhängen, wofür die Schwingungsterme der Molekel Anhaltspunkte liefern. Morse gab* eine sehr zweckmäßige Formel zur Annäherung der potentiellen Energie der schwin-

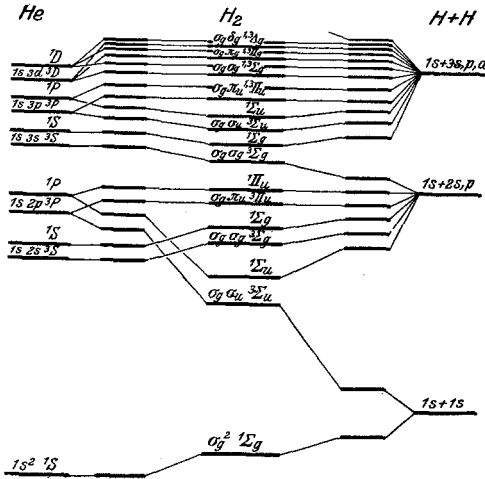


Fig. 2. Theoretisches Schema der Terme im Zweizentrensystem der H₂-Molekel.

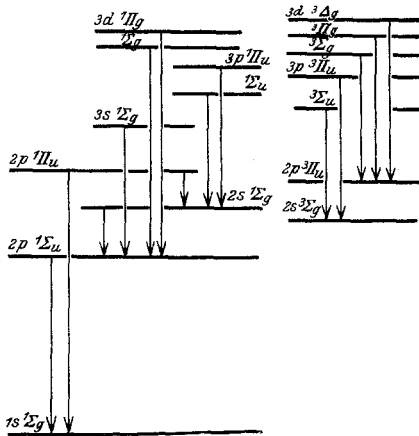


Fig. 3. Theoretisches Schema der Bandensysteme von H₂.

genden Molekel (sie ist in erster Näherung die Energie des Zweizentrensystemterms) als Funktion des Kernabstandes:

$$U(r) = U(\infty) + D[e^{-2A(r-r_0)} - 2e^{-A(r-r_0)}].$$

* P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

Dabei ist D die Dissoziationsenergie des betreffenden Terms vom Minimum (nicht vom tiefsten Schwingungsterm) aus gerechnet, r_0 der Gleichgewichtsabstand und $A = \pi \sqrt{\frac{2 m c}{h D}} v_{osc}$. Der nach dieser Formel berechnete Potentialverlauf ist in Fig. 5 eingetragen.

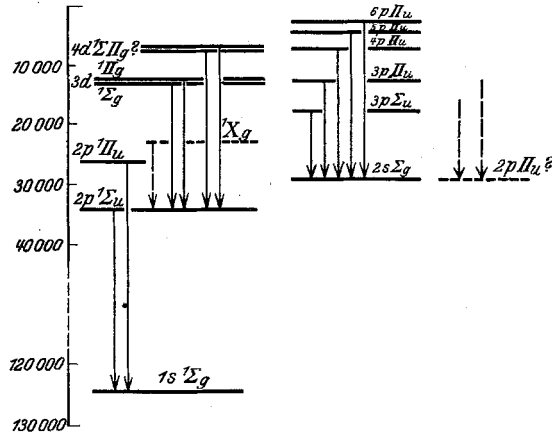


Fig. 4. Schema der empirisch gefundenen Bandensysteme von H_2 .

In Fig. 6 sind die so gewonnenen Energien der Zweizentrensystemterme in der Weise aufgetragen, daß die Ordinaten jeweils angeben, wie tief der Term unter dem Grundterm des H_2^+ -Zweizentrensystems liegt. Die ausgezogenen Kurventeile folgen mit einiger Sicherheit aus dem Spektrum. Bei dieser Anordnung müssen die Terme für $a = 0$ in die Terme des Heliumatoms übergehen. Um den Übergang wirklich einzeichnen zu können, ist hier angenommen, daß die Terme des Fulchersystems wirklich Tripletterme sind.

Die Fig. 5 und 6 zeigen die Überschneidung der Terme $1s\sigma\ 2p\sigma\ 1\Sigma_u$ und $1s\sigma\ 2s\sigma\ \Sigma_g$. Dies zeigt uns, daß unsere Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen tatsächlich erlaubt ist. Das Abbiegen des Termes $1\Sigma_u$ nach oben, wie es in dem theoretischen Schema (Fig. 2) angegeben ist, tritt erst bei verhältnismäßig hohen Kernabständen auf. Das anomale Verhalten des $1\Sigma_u$ ($2p^1\Sigma$)-Terms in bezug auf Kernabstand und Schwingungsfrequenz (großer Kernabstand und kleine Schwingungsfrequenz bei großer Dissoziationsarbeit)* beruht darauf, daß er bei größer werdendem a erst nach unten sinkt entsprechend Fig. 1, dann aber bei

* Solche anomalen Terme zeigen, daß feste Bindung nicht gleichbedeutend ist mit geringem Kernabstand und hoher Schwingungsfrequenz.

Trennung in einen zweiquantigen übergeht. Der höher gelegene Term Σ_u ($3 p \Sigma$) zeigt ein ähnliches Verhalten. Das Hinuntergehen des Terms $3 p \sigma$ in Fig. 1 macht sich hier geltend. Aus dem empirischen Verhalten scheint jedoch hervorzugehen, daß $3 p \Sigma$ bei Trennung in einen dreiquantigen Term übergeht; dies würde bedeuten, daß die Überschneidung von $3 p \sigma$ und $3 s \sigma$ nicht mehr stattfindet. Der Term $3 p \Sigma$ wäre dann nicht im vollen Sinne des Wortes höheres Serienglied zu $2 p \Sigma$.

Bei der H_2 -Molekel im Kerngleichgewicht haben wir also den Fall unseres Normalschemas Fig. 1, wo die Überschneidung von $2 p \sigma$ und $2 s \sigma$

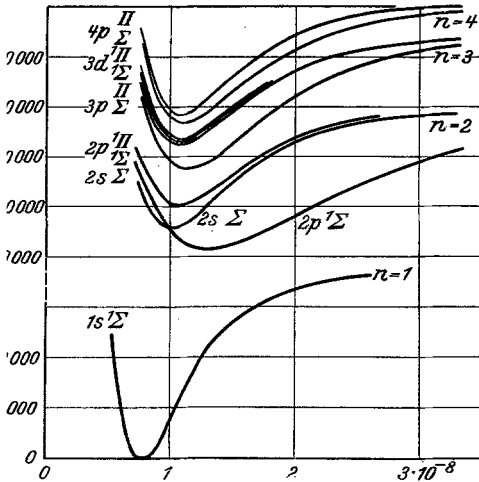


Fig. 5. Potentielle Energie für die Schwingung der H_2 -Molekel in verschiedenen Elektronenzuständen.

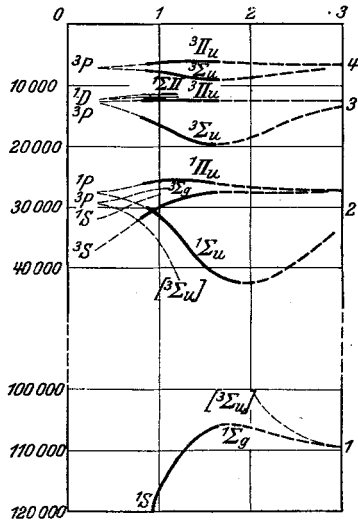
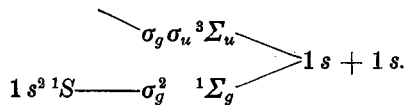


Fig. 6. Termwerte des der H_2 -Molekel entsprechenden Zweizentrensystems.

gerade vollzogen ist (die von $3 p \sigma$ und $3 s \sigma$ wahrscheinlich noch nicht). Wir tragen dies in das Schema der Fig. 1 ein (vgl. Fig. 17).

He₂⁺-Molekel-Ion. Die Elektronenterme der He₂-Molekel wollen wir auch so verstehen, daß wir zu einem Zweizentrensystemrest mit drei Elektronen ein viertes Elektron hinzufügen. Wir betrachten daher zunächst ein System mit drei Elektronen und zwei doppelt geladenen Zentren.

Bringen wir in das Feld der beiden Zentren zunächst nur zwei Elektronen, so sind die tiefsten Terme:



Das dritte Elektron wird im tiefsten Term für kleine a im $2s\sigma$ -Zustand gebunden, das gibt $1s\sigma^2 2s\sigma^2 \Sigma_g^+$; für größere a wird es im $2p\sigma$ -Zustand gebunden, das gibt $1s\sigma^2 2p\sigma^2 \Sigma_u$. Die tiefsten Terme gibt Fig. 7. Dabei ist bei der Zuordnung der Terme für verschiedene a die Wechselwirkung der Elektronen unberücksichtigt geblieben. Bei ihrer Berücksichtigung müßte strenggenommen der Term $1s\sigma^2 2s\sigma^2 \Sigma_g^+$ (kleine a) mit $\sigma_g(1s)\sigma_u^2(1s)^2 \Sigma_g^+$ (große a) verbunden werden. Was dem wirklichen Verhalten besser entspricht, läßt sich von vornherein schwer sagen; doch haben uns die Ergebnisse beim H_2 -Spektrum etwas Zutrauen zur Vernachlässigung der Wechselwirkung gegeben. Für den Term $\sigma_g(1s)\sigma_u(1s)^2 \Sigma_u$ würde sich nichts ändern.

Da anzunehmen ist, daß sich sowohl ein normales He und ein normales He^+ als auch ein normales He^+ und ein He im $1s 2s$ -Zustand anziehen, er-

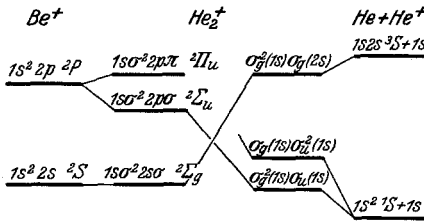


Fig. 7. Theoretisches Schema der tiefsten Terme im Zweizentrensystem des He_2^+ -Molekellions.

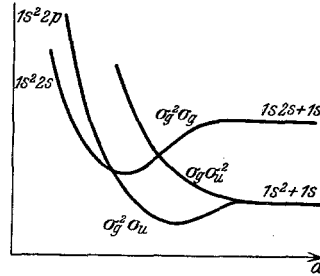


Fig. 8. Qualitativer theoretischer Verlauf der tiefsten Terme beim Zweizentrensystem des He_2^+ .

warten wir, daß den Termen $\sigma_g^2(1s)\sigma_u(1s)$ und $\sigma_g^2(1s)\sigma_g(2s)$ des Zweizentrensystems wirkliche Elektronenterme des He_2^+ -Molekellions entsprechen. Da wir schon bei H_2 die Kerne näher bringen mußten als im Gleichgewichtsabstand, damit $2s\sigma$ unter $2p\sigma$ kam, nehmen wir erst recht bei He_2^+ an, daß der Term mit $2p\sigma$, also $1s\sigma^2 2p\sigma^2 \Sigma_u$ der Grundterm ist, daß also die Verhältnisse qualitativ die der Fig. 8 sind.

In der Tat zeigte Weizel am beobachteten He_2 -Spektrum, daß der Rest (Grenze $n = \infty$ der Termserien) ein ungerader Σ -Term des He_2^+ ist.

He_2 -Molekel. Zur Aufstellung des Termschemas der He_2 -Molekel bzw. zunächst des entsprechenden Zweizentrensystems betrachten wir jetzt nur den Rest

$$1s^2 2p \text{ --- } \sigma_g^2(1s)\sigma_u(1s) \text{ --- } 1s^2 + 1s$$

und fügen ein viertes Elektron in den Zuständen $2p\sigma$, $2s\sigma$, $2p\pi$, $3s$, $3p\sigma$, $3p\pi$, $3d\sigma \dots$ hinzu. Wir nehmen wie bei H_2 für mittlere a den Term $2p\sigma$ tiefer an als $2s\sigma$. Ob die Überschneidung von $3p\sigma$ und $3s\sigma$ wirklich

stattfindet, kann man theoretisch nicht wissen. Das Schema wird da willkürlich. In Fig. 9 ist die Überschneidung gemacht (weil sie im empirischen Spektrum vollzogen ist). Die auf diese Weise für endliche a entstehenden Terme ordnen wir den Termen für $a = \infty$ zu. Denken wir uns

$$\sigma_g^2(1s)\sigma_u(1s) \text{---} 1s^2 + 1s$$

als nicht spaltenden Rest, so entsteht mit $1s$ als Leuchtelektron ($a = \infty$) nur $\sigma_g^2\sigma_u^{2,1}\Sigma_g$. Mit $2s$ als Leuchtelektron ($a = \infty$), also aus $1s^2 + 1s2s$ ($1s^22s + 1s$ kann als sehr hoch liegend außer Betracht bleiben), ent-

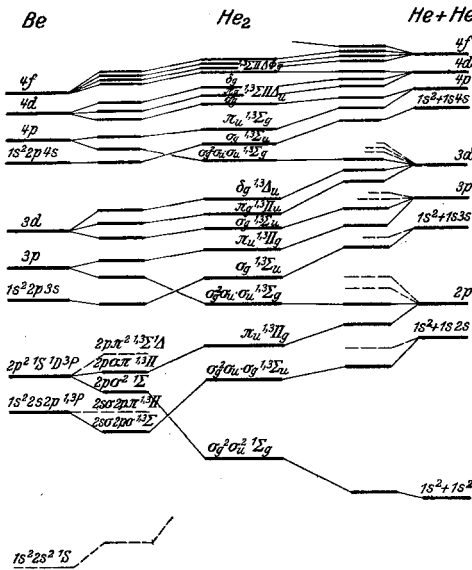


Fig. 9. Theoretisches Schema der Terme im Zweizentrensystem der He₂-Molekel.

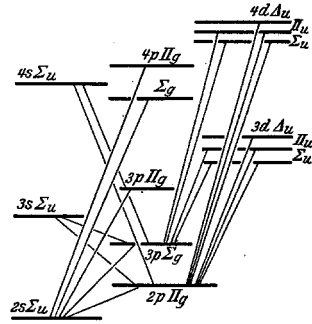


Fig. 10. Theoretisches Schema der Bandensysteme von He₂.

stehen $(\sigma_g^2\sigma_u)\sigma^{3,1}\Sigma$; mit $2p$, also aus $1s^2 + 1s2p$, entstehen $(\sigma_g^2\sigma_u)\pi^{3,1}II$ und $(\sigma_g^2\sigma_u)\sigma^{3,1}\Sigma$. Fig. 9 gibt das so entstehende Termschema, soweit es zum Rest $\sigma_g^2(1s)\sigma_u(1s)$ gehört (einige andere Terme sind gestrichelt eingezeichnet).

Von dem tiefsten Term $\sigma_g^2\sigma_u^{2,1}\Sigma_g$ nehmen wir an, daß er keinem Molekelterm entspricht; er ist „hochgehobener Elektronenterm“. (Die Ionisierungsarbeit von He + He zu He + He⁺ beträgt 24,6 Volt, die von $1s^22p^2$, Be zu $1s^22p$ Be⁺ sicher nur einige Volt.) Er dürfte zu einem kontinuierlichen Spektrum Anlaß geben. Die tiefen Terme $\sigma_g^2\sigma_u \cdot \sigma_g^{1,3}\Sigma_u$ geben wohl einen Molekelterm; denn die Terme $1s^2 + 1s2s$ liegen 4 bis 5 Volt unter $1s^2 + 1s$ (He + He⁺) und die Terme $1s^22s2p$ des Be vielleicht

8 Volt unter $1s^2 2p$ des Be^+ , so daß wir die Bindung von He und He in diesen Termen eher fester als lockerer erwarten als die Bindung im He_2^+ . Ebenso dürften die übrigen angegebenen Terme wirklich Elektronenterme der He_2 -Molekel geben; die $\sigma_g^2 \sigma_u \sigma_u$ $^1,3\Sigma_g^-$ -Terme haben als „hochgehobene Terme“ wohl nur lockere Bindung.

Wir erwarten in der He_2 -Molekel ein Triplett- und ein Singulett-Bandensystem, die qualitativ gleichen Bau haben (die Triplettnatur ist natürlich höchstens an einer ganz feinen Aufspaltung zu sehen). Wir erwarten in erster Linie die Banden, die zu den tiefsten Elektronentermen $\sigma_g^2 \sigma_u \cdot \sigma_g \Sigma_u$, $\sigma_g^2 \sigma_u \pi_u \Pi_g$ und vielleicht noch $\sigma_g^2 \sigma_u \cdot \sigma_u \Sigma_g^-$ gehen. Sie sind in Fig. 10 angegeben (die Figur soll für das Triplett- wie für das Singulett-system gelten).

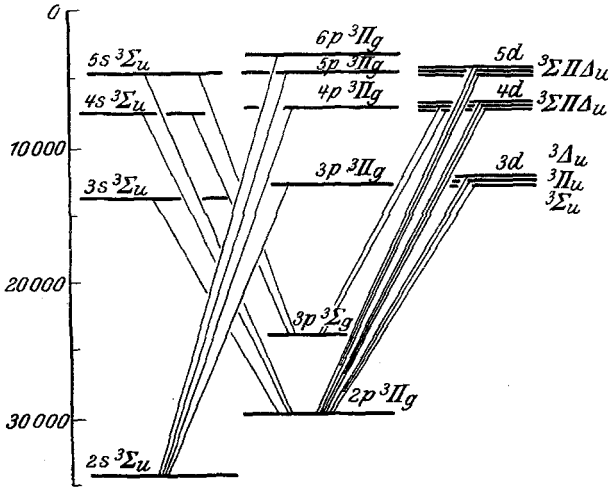


Fig. 11. Schema der empirisch gefundenen Triplettbandensysteme von He_2 .

Die Kenntnis des empirischen Spektrums ist in der letzten Zeit von zahlreichen Forschern sehr gefördert worden. Besonders Weizel ist es gelungen, die Terme im Sinne der Theorie zu deuten. Sein empirisches Elektronentermschema gibt für das Triplettssystem Fig. 11 wieder. Dabei sind die Terme als gerade (ungerade) bezeichnet, die gerade (ungerade) sind, wenn man für He-Kerne Bosestatistik annimmt. Im Singulettssystem sind einige Terme weniger, aber keine anderen bekannt als im Triplettssystem. Ihre Lage ist nahezu dieselbe.

Auffallend ist der tiefliegende $3p^3\Sigma_g^-$ -Term. Wir verstehen ihn, wenn wir im theoretischen Schema den $3p\sigma$ -Term des Leuchtelektrons für große a

tiefer annehmen als den $3\sigma\sigma$ -Term. Dann geht nämlich der $3p\sigma^3\Sigma_g$ -Term in einen zweiquantigen Term von $\text{He} + \text{He}$ über.

Die He_2 -Molekel im Kerngleichgewicht entspricht also dem Falle unseres Normalschemas Fig. 1, wo die Überschneidung von $2p\sigma$ und $2s\sigma$, sowie von $3p\sigma$ und $3s\sigma$ bereits vollzogen ist, die von $3p\sigma$ und $2p\pi$ noch nicht. Wir merken das in Fig. 17 an.

Li₂-Molekel. Auf Grund der Eigenschaften, die das dem He_2 entsprechende Zweizentrensystem hat, nehmen wir auch beim Zweizentrensystem mit zwei dreifach geladenen Zentren und vorläufig vier Elektronen (dem Li_2^{++} entsprechend) für nicht allzu kleinen Zentrenabstand den Term $\sigma_g^2(1s)\sigma_u^2(1s)^1\Sigma_g$ als Grundterm an. Über die Bahn des fünften und sechsten Elektrons kann hier (vgl. Fig. 1) kein Zweifel herrschen, $\sigma_g^2\sigma_u^2\sigma_g^2(2s)^1\Sigma_g$ wird der Grundterm des Zweizentrensystems mit sechs Elektronen für alle Zentrenabstände.

Für nicht zu kleine Zentrenabstände können wir $\sigma_g^2\sigma_u^2\sigma_g^2\Sigma_g$ als Rest ansehen. Durch Hinzufügung eines Leuchtelektrons erhalten wir die in Fig. 12 gegebenen Terme als tiefste.

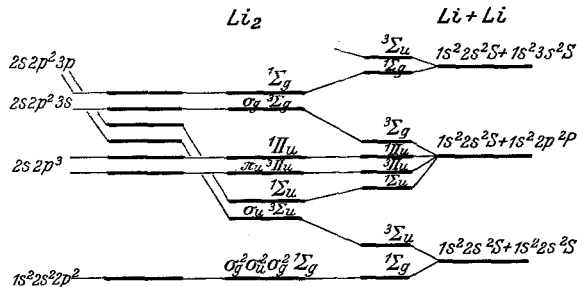


Fig. 12. Theoretisches Schema der Terme im Zweizentrensystem der Li_2 -Molekel.

Wir erwarten danach im Li_2 zunächst einen ${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g$ - und ${}^1\Sigma_u \rightarrow {}^1\Sigma_g$ -Übergang in der gleichen Spektralgegend wie der $2p \rightarrow 2s$ -Übergang im Li, also im Sichtbaren. Sehr interessant ist die Feststellung, ob der ${}^1\Pi_u$ - oder der ${}^1\Sigma_u$ -Term tiefer liegt, d. h. die Feststellung, ob die Überschneidung des $3p\sigma$ - und $2p\pi$ -Termes des Leuchtelektrons bei Li_2 schon vollzogen ist (vgl. Fig. 1; die Überschneidung von $3p\sigma$ und $3s\sigma$ fanden wir schon bei He_2).

Tatsächlich liegt der ${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g$ -Übergang im Blaugrün, der ${}^1\Sigma_u \rightarrow {}^1\Sigma_g$ -Übergang im Rot*. Die Überschneidung von $3p\sigma$ und $2p\pi$ ist also bei Li_2 schon vollzogen.

* K. Wurm, ZS. f. Phys. **58**, 562, 1929; **59**, 35, 1929; vgl. auch die Deutung von W. Weizel, ebenda **60**, 599, 1930.

Im theoretischen Termschema des Li_2 verhalten sich die beiden Terme $3p\sigma^1\Sigma_u$ und $2p\pi^1\Pi_u$ ähnlich wie die Terme $2p\sigma^1\Sigma_u$ und $3s\sigma^3,1\Sigma_g$ des H_2 . Dies spricht sich auch in dem empirischen Gleichgewichtsabstand r_0 und der Schwingungsfrequenz ν_{osc} aus. Beide Terme, $^1\Sigma_u$ und $^1\Pi_u$, haben die gleichen Dissoziationsprodukte; dabei hat der tiefere Term $^1\Sigma_u$ ein größeres r_0 und ein kleineres ν_{osc} als der höhere Term $^1\Pi_u$.

Ganz analoge Verhältnisse erwarten wir theoretisch bei $\text{Na}_2, \text{K}_2 \dots$ (auch NaK , hier natürlich ohne die scharfe Unterscheidung in g - und u -Terme). Dies wird auch empirisch bestätigt.

N_2^+ -Molekel-Ion. Da über die Molekeln mit 13 Elektronen ($\text{N}_2^+, \text{CN}, \text{CO}^+, \text{BO} \dots$) einiges empirisches Material vorliegt, und durch die Feststellung der Bosestatistik für N-Kerne durch Rasetti* ein neuer Gesichtspunkt

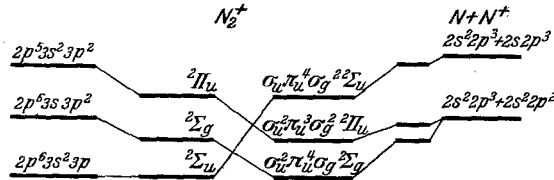


Fig. 13. Theoretisches Schema der tiefsten Terme im Zweizentrensystem des N_2^+ -Molekelions.

entstanden ist, wollen wir etwas beim Zweizentrensystem mit 13 Elektronen und gleichen (siebenfach geladenen) Zentren verweilen.

Die Betrachtung der höher angeregten Terme würde wenig sichere Ergebnisse für die N_2^+ -Molekel liefern, da die Bindungsreihenfolge der $3p\pi, 3d\sigma\pi\delta, 4s\sigma \dots$ -Bahnen sehr vom Zentrenabstand abhängt (Fig. 1). Wir wollen daher die übliche Überlegung mit Rest und Leuchtelektron hier nicht anstellen, sondern nur die tiefsten Terme betrachten.

Die Zahl 14 ist in dem Schema der Fig. 1 dadurch ausgezeichnet, daß keine der ersten 14 Bahnen bei irgendeinem Zentrenabstand in eine höhere übergeht. Der tiefste Zustand eines Systems mit 13 Elektronen ist dann der, bei dem das am lockersten gebundene dieser 14 Elektronen fehlt; das ist für kleine a nach Fig. 1 $3p\sigma$, für große a $3s\sigma$. Der Term bei dem $2p\pi$ fehlt, dürfte auch nicht viel höher liegen. Fig. 13 gibt diese drei tiefsten Terme. Da schon bei Li_2 die $3p\sigma$ -Bahn fester gebunden ist als die $2p\pi$ - und wohl auch die $3s\sigma$ -Bahn, ist theoretisch diese Reihenfolge bei der N_2^+ -Molekel die wahrscheinlichere.

* F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 515, 1929; ZS. f. Phys. **61**, 598, 1930; W. Heitler und G. Herzberg, Naturwissensch. **17**, 673, 1929.

Empirisch sind in N_2^+ zwei miteinander kombinierende ${}^2\Sigma$ -Terme bekannt. Nehmen wir für N-Kerne die Bosestatistik an, so folgt aus dem Intensitätswechsel der N_2^+ -Banden (die Übergänge zu $K = 0, 2, 4 \dots$ des unteren Terms sind stark*), daß der tiefere Zustand ein Σ_g -Zustand ist. Bei CN, CO^+ , BO ist noch ein Π -Term zwischen den beiden Σ -Termen bekannt; er müßte auch bei N_2^+ vorhanden sein und mit dem Grundterm kombinieren. Bei N_2^+ gibt Vegard noch einen Term unbekanntes Typus ganz dicht über dem oberen ${}^2\Sigma$ -Term an**; falls es der fehlende ${}^2\Pi$ -Term ist, ist er auch mit unserem theoretischen Schema in Einklang.

Wir sind durch die Bosestatistik der N-Kerne dazu gezwungen, den tiefen Term von N_2^+ als Σ_g -Term aufzufassen. Dies gibt zwar eine bessere Übereinstimmung mit dem theoretischen Schema als die früher (mit der Fermistatistik) gemachte Annahme, er sei ein Σ_u -Term***. Doch läßt sich jetzt die Heitler- und Herzbergsche Erklärung**** des eigenartigen Schwingungstermverlaufs der beiden N_2^+ -Terme (und auch der entsprechenden Terme bei CN, CO^+ und BO) nicht mehr aufrechterhalten; vielmehr tut sich da eine erhebliche Schwierigkeit auf. Diese Schwingungsterme verhalten sich so, als ginge der tiefere Zustand der N_2^+ -Molekel in einen höheren Zustand getrennter Atome über, als es der höhere tut; während nach unserem Schema unter Festhaltung der Elektronenquantenzahlen Σ_g nach $2s^2 2p^3 + 2s^2 2p^2$ und Σ_u nach $2s^2 2p^3 + 2s 2p^3$ ginge. Nun, die zum letzteren nötigen Überschneidungen werden vielleicht vermieden, da ja die durch die Elektronenquantenzahlen ausgedrückte Symmetrie nicht streng erfüllt ist; jedoch Σ_g müßte nach ${}^4S + {}^3P$, d. h. in ein unangeregtes N-Atom und ein unangeregtes N^+ -Ion auseinandergehen.

Die Begründung der Erhaltung der Elektronenquantenzahlen durch das Verhalten der Molekeln mit 13 Elektronen ist natürlich jetzt nicht mehr möglich; doch können wir sie jetzt nach der eingehenden Erforschung der H_2 - und He_2 -Spektren bei leichten Molekeln auf diese gründen.

Das Verhalten des N_2^+ zeigt jedoch, daß die *Dissoziation von Molekelzuständen noch nicht völlig geklärt* ist. Wir werden vorläufig und versuchsweise das Verhalten von N_2^+ als Ausnahmefall zu buchen haben und werden die Erhaltung der Elektronenquantenzahlen zunächst als Normalfall betrachten.

* M. Fassbender, ZS. f. Phys. 29, 73, 1924.

** Vgl. R. Mecke in Handb. d. Phys. (Springer) XXI, 547, 1929.

*** Vgl. die in IV auftretenden Schwierigkeiten.

**** W. Heitler und G. Herzberg, ZS. f. Phys. 53, 52, 1929; G. Herzberg, ebenda 57, 601, 1929.

N_2 -Molekel. Die Vorhersage eines Termschemas der N_2 -Molekel und eine willkürfreie Deutung der empirisch gefundenen Terme stößt wieder auf die Schwierigkeit, daß die Reihenfolge der Bahnen $3p\pi$, $3d\sigma\pi\delta$, $4s\sigma$... sehr stark vom Zentrenabstand abhängt. Trotzdem wird sich

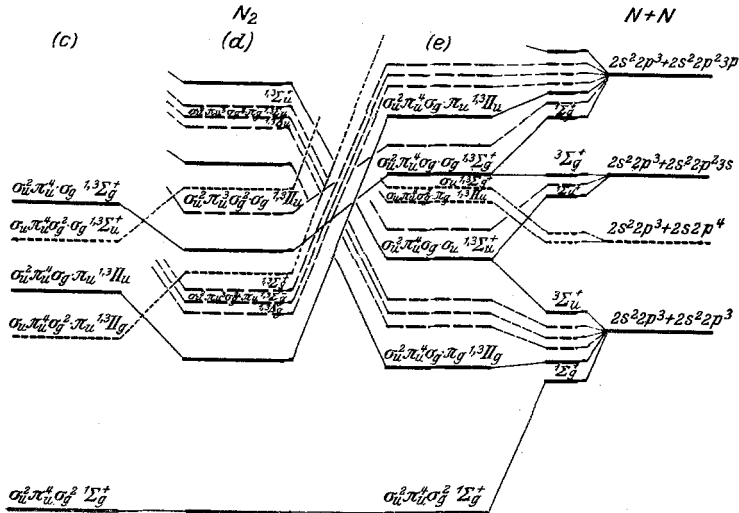


Fig. 14. Theoretisches Schema der Terme im Zweizentrensystem der N_2 -Molekel.

zeigen, daß man unter plausiblen Gesichtspunkten ein Termsystem erhält, das ungefähr dem empirisch gefundenen Spektrum entspricht.

Wir betrachten dazu die Terme, die aus den drei tiefen N_2^+ -Termen

$$\begin{aligned} &\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^2 \ ^2\Sigma_u^+ \\ &\sigma_u^3 \pi_u^3 \sigma_g^2 \ ^2\Pi_u \\ &\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \ ^2\Sigma_g^+ \end{aligned}$$

durch Hinzufügung des vierzehnten Elektrons in den tieferen möglichen Bahnen entstehen, und zwar für drei Bindungsreihenfolgen (vgl. Fig. 1)*:

$$[2p\pi, 3s\sigma, 3p\sigma] 3p\pi, 3d\sigma, 3d\pi \dots \quad [\pi_u \sigma_g \sigma_u] \pi_u \sigma_g \pi_g \dots \quad (c)$$

$$[3p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma] 3p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 4p\sigma \dots \quad [\sigma_u \pi_u \sigma_g] \pi_u \sigma_g \pi_g \sigma_u \dots \quad (d)$$

$$[3p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma] 3d\pi, 4p\sigma, 3d\sigma, 3p\pi \dots \quad [\sigma_u \pi_u \sigma_g] \pi_g \sigma_u \sigma_g \pi_u \dots \quad (e)$$

Fig. 14 gibt diese Terme, die mit — bezeichneten gehören zum Rest $^2\Sigma_g^+$, die mit --- bezeichneten zu $^2\Pi_u$ und die mit bezeichneten zu $^2\Sigma_u^+$.

* Die mit (c), (d), (e) bezeichneten Folgen sind die mit den gleichen Buchstaben bezeichneten auf S. 167 in Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. 8, 147, 1929.

Wir suchen jetzt als für die N_2 -Molekel in erster Linie in Betracht kommenden Terme die aus, die für von $a = \infty$ her kleiner werdendes a sich qualitativ so verhalten wie der Grundterm oder noch mehr nach unten rücken. Das sind außer dem Grundterm ${}^1\Sigma_g^+$ die Terme ${}^{1,3}\Sigma_g^+$, ${}^{1,3}\Pi_u$ des Restes ${}^2\Sigma_g$, die Terme ${}^{1,3}\Pi_u$ und ${}^{1,3}\Delta\Sigma^+\Sigma_g^-$ des Restes ${}^2\Pi_u$ und die Terme ${}^{1,3}\Pi_g$, ${}^{1,3}\Sigma_u^+$ des Restes ${}^2\Sigma_u$. Ganz grob qualitativ erwarten wir für die N_2 -Molekel etwa das Bild der Fig. 15.

Natürlich dürfen solche Angaben in ihrer Sicherheit nicht überschätzt werden. Fig. 14 ist gezeichnet unter der Voraussetzung, daß die Quantenzahlen der einzelnen Elektronen bei der Zuordnung erhalten bleiben. Es ist durchaus möglich, daß nicht alle angegebenen Überschneidungen und nicht alle Überschneidungen mit nicht angegebenen Termen wirklich

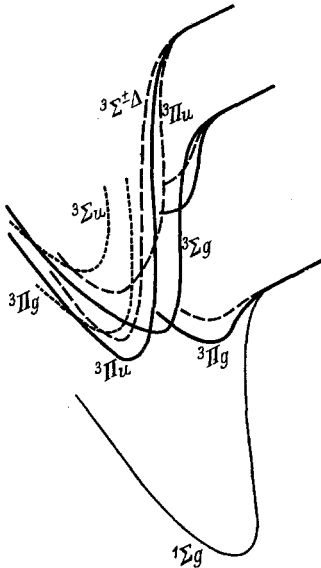


Fig. 15. Qualitativer theoretischer Verlauf der tiefen Terme im Zweizentrensystem der N_2 -Molekel.

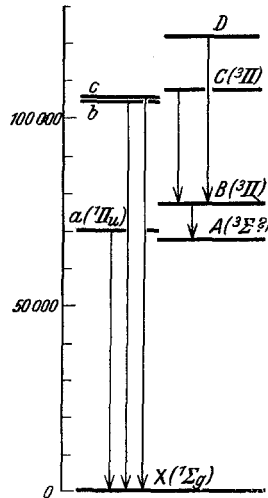


Fig. 16. Schema der empirisch gefundenen Bandensysteme der N_2 -Molekel.

stattfinden. Dies würde an der Auswahl der Terme, die wir in Betracht gezogen haben, nicht viel ändern, wohl aber an dem Verlauf der Kurven für große a .

Das empirisch bekannte Schema gibt Fig. 16. Den Grundterm müssen wir als ${}^1\Sigma_g^+$ deuten; mit Rasettis Experiment gibt das bekanntlich Bosestatistik für die N-Kerne.

Als wahrscheinlichste Deutung der Terme möchte man annehmen:

$$C: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_u^3 \Pi_g,$$

$$B: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_u^3 \Pi_u,$$

$$a: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_u^1 \Pi_u,$$

$$A: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \sigma_g^3 \Sigma_g,$$

$$X: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \Sigma_g^1.$$

Dies ist beinahe dieselbe Deutung, die Mulliken* den Termen gab (dort $A: \sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \pi_u$).

Als fünfzehnte Elektronenbahn haben wir σ_g (3 s), während π_g (2 p) und σ_u (2 p) als hochgehobene Elektronen anscheinend keine Bindung geben.

Die angegebenen Beispiele sollten zeigen, wie die Annäherung der Molekel durch „ein Zweizentrensystem und die Trennung in „Rest“ und

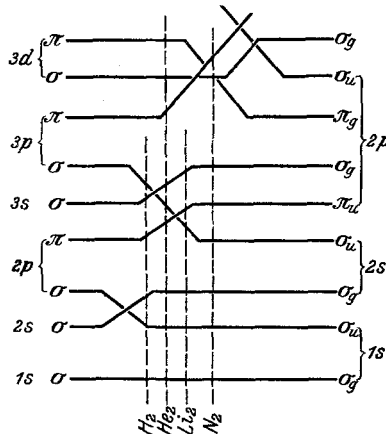


Fig. 17. Normalschema für ein Elektron im Ersatzfeld mit gleichen Zentren. Ordnung der Elektronenbahnen bei H_2 , He_2 , Li_2 , N_2 .

„Leuchtelektron“ ohne allzuviel Willkür theoretische Termschemata liefert mit denen sich die empirischen Spektren deuten lassen. Zum Schluß geben wir nochmal das Normalschema eines Leuchtelektrons im festen rotations-symmetrischen und zur Mittelebene zwischen den Kernen symmetrischen Ersatzfeld. Wir zeichnen darin die Stellen des Zentrenabstandes ein, wo die Reihenfolge des Schemas die wirkliche Reihenfolge der Bahnen bei H_2 , He_2 , Li_2 , N_2 ist (Fig. 17).

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 1928.