

## Kernschwingungen im Bandenspektrum des Heliums.

Von **W. Weizel** und **Chr. Füchtbauer** in Rostock.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1927.)

Beim  $\text{He}_2$ -Molekül waren bisher nur Banden ohne Kernschwingung des Anfangs- und Endzustandes bekannt. Im folgenden werden neue Banden mit den Oszillationsübergängen 0—1 und 1—1 gefunden.

### Einleitung.

Das Bandenspektrum des Heliums wurde von Goldstein 1913 entdeckt und in Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 402, 1913 erstmalig beschrieben. Später hat Fowler und Nicholson<sup>1</sup> die Beobachtung gemacht, daß sich einige Bandenköpfe in der Art der Linienspektren, im Gegensatz zu anderen Bandenspektren durch eine Rydbergformel beschreiben lassen. Eine Einordnung in *P*-, *Q*- und *R*-Zweige für zehn Banden bringt Curtis<sup>2</sup> und zeigt, daß Unstimmigkeiten der Fowlerschen Zuordnung sich durch die inzwischen gefundene Quantendarstellung der Bandenspektren beseitigen. Kratzer findet schließlich<sup>3</sup> Kombinationsbeziehungen, die eine Termberechnung für einige Banden gestatten. 1925 veröffentlicht Curtis<sup>4</sup> eine weitere Reihe von Banden und gliedert dieselbe in zwei Rydbergformeln ein. Schließlich ordnet Mullikan die Elektronenterme und Rotationsterme neu an, so daß sämtliche bisher analysierten Banden sich in ein einheitliches Schema, das allen Banden die Kernschwingungen 0 im Anfangs- und Endterm zuordnet, einfügen. Erwähnt muß noch werden eine Arbeit von Leo<sup>5</sup>, in der aus der Dopplerbreite der Bandenlinien auf  $\text{He}_2$  als Erzeuger des Spektrums geschlossen wird.

Das Heliummolekül  $\text{He}_2$  wurde stets als sehr instabil angesehen, weil ja He sonst keine Verbindungen bildet. Curtis versucht daher aus der Zersetzlichkeit des  $\text{He}_2$  das Fehlen der Kernschwingungen zu verstehen. Das Fehlen der Kernschwingungen nachzuprüfen, erschien uns notwendig, einesteiis, weil durch die neue Mullikansche Anordnung die Kernschwingungsfrequenz auf den halben Wert gesetzt wird, Curtis also an falscher Stelle gesucht hat, zweitens, weil Curtis' Aufnahmen

<sup>1</sup> Proc. Roy. Soc. **91**, 208, 1915.

<sup>2</sup> Ebenda **101**, 388, 1923 und **103**, 315, 1923.

<sup>3</sup> ZS. f. Phys. **16**, 353, 1923.

<sup>4</sup> Proc. Roy. Soc. **108**, 513, 1925.

<sup>5</sup> Leo, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1926.

mit Gitter naturgemäß ziemlich lichtschwach sind und drittens, weil augenscheinlich die eingeordneten Banden bei weitem nicht das ganze Bandenspektrum des Heliums erschöpfen. Wir haben deshalb dieses Spektrum nochmals mit einem lichtstarken Prismenapparat aufgenommen und analysiert, wobei wir tatsächlich eine Anzahl Banden finden konnten, die durch Kernschwingungen zu erklären sind.

### Versuchsanordnung.

Die Erzeugungsbedingungen des Heliumbandenspektrums sind hinreichend bekannt: mäßig kondensierte Entladung im nicht zu engen Geisslerrohr, bei Drucken von etwa 5 bis 30 mm He, geben eine gute Lichtquelle, wenn das Helium sehr rein ist. Immerhin sind bei Gitteraufnahmen Belichtungszeiten bis zu einigen Tagen nötig. Da wir auch schwache Teile des Spektrums suchen wollten, verzichteten wir auf das Gitter und große Dispersion, und arbeiteten mit einem großen Glaspektrographen mit 1500 mm Brennweite, weshalb wir uns mit geringerer Genauigkeit begnügen mußten. Die Dispersion des Apparats war: bei  $360 \text{ m}\mu$   $5,32 \text{ \AA/mm}$ , bei  $520 \text{ m}\mu$   $23,30 \text{ \AA/mm}$ . Da bei stärkerer Kondensation der Entladung die Lichtstärke zwar wächst, aber die Schärfe der Linien abnimmt, mußte ein Mittelweg eingehalten werden, d. h. es mußten Linienbreiten von zwei bis drei Hundertstel Millimeter auf der Platte zugelassen werden. Wir müssen also mit folgenden Fehlern rechnen und können die doppelten nicht ausschließen: Bei  $360 \text{ m}\mu$   $0,3 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $420 \text{ m}\mu$   $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $520 \text{ m}\mu$   $0,7 \text{ cm}^{-1}$ . Der ultraviolette Teil des Spektrums wurde mit einem Quarzspektrographen aufgenommen. Die Dispersion betrug: bei  $290 \text{ m}\mu$   $8,90 \text{ \AA/mm}$ , bei  $320 \text{ m}\mu$   $12,06 \text{ \AA/mm}$  und bei  $350 \text{ m}\mu$   $15,60 \text{ \AA/mm}$ . Die Fehler sind etwa die folgenden: bei  $290 \text{ m}\mu$   $1,0 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $320 \text{ m}\mu$   $1,2 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $350 \text{ m}\mu$   $1,4 \text{ cm}^{-1}$ . Sie sind etwas größer als beim Glasapparat, da wegen der nichtachromatischen Linsen nicht alle Teile des Spektrums gleichmäßig gut eingestellt werden konnten.

Als Vergleichsspektrum diente das Eisenspektrum bis etwa  $500 \text{ m}\mu$ , von da an nach Rot das Neonspektrum. Doch wurden die Vergleichsspektren nicht auf die Platten mitphotographiert, um nicht das linienreiche Spektrum des Heliums noch mehr zu verdichten, sondern es wurden die Apparate mit den Vergleichsspektren geeicht, und die Aufnahmen an die schon bekannten Bandenlinien des Heliums, die Curtis entnommen wurden, angeschlossen. Da Curtis' Messungen genauer sind als die unseren, vergrößern wir hierdurch unsere Fehler nicht.

Als besonders empfindliche Ultrarapidplatte benutzten wir vornehmlich Herzog Sonja E. W., weniger empfindlich war die Optaplatte von Lumière und Jouglà, die aber dafür weniger zu Solarisation und Schleier neigt.

Da beim Suchen nach schwachen Objekten Fremdspektren geringer Verunreinigungen besonders störend sind, mußte besondere Sorgfalt auf die Reinigung des Gases und die Entgasung der Elektroden verwendet werden. Auch haben wir das Elektrodenmaterial variiert, um eventuell aus Unterschieden der Spektren auf Verunreinigungen schließen zu können.

Als Lichtquellen verwendeten wir Geisslerrohre mit Längsdurchsicht und 10 bis 25 mm Weite mit Eisen (Tiefstanzblech) oder Elektrolytkupferelektroden von verschiedener Form; auch wurden Röhren mit Quecksilberelektroden, die in flüssiger Luft eingefroren waren, benutzt. Bei letzterer

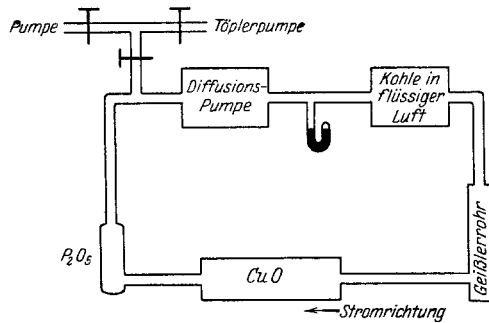


Fig. 1.

Anordnung wurden teils nur die Elektroden, teils auch die ganze Röhre gekühlt. Zur Anregung wurde Wechselstrom mit Transformator, einer 6000 cm Kapazität und Funkenstrecke oder Resonanzinduktor ohne Funkenstrecke oder auch Gleichstrom mit Induktorium mit Kapazität und Funkenstrecke verwendet.

Zur Reinigung wurde das Helium in dauerndem Strom mit Hilfe einer Kondensationspumpe nach folgendem Schema durch den Apparat gepumpt:

Durch eine Töplerpumpe wurde das Helium wiedergewonnen. Das Geisslerrohr wurde nach leichtem Ausheizen im Vakuum stets bei niedrigem (unter 1 mm) Heliumdruck und dauerndem Zirkulieren 12 bis 24 Stunden der kondensierten Entladung ausgesetzt, wobei die fortschreitende Reinigung an Probeaufnahmen kontrolliert wurde. Danach wurde weiteres Helium nachgefüllt bis zu dem für die Versuche gewünschten Druck und nach abermaliger mehrstündiger Reinigung begannen die eigentlichen Belichtungen.

Die auf die verschiedenen Weisen erhaltenen Spektren sind im wesentlichen identisch und unterscheiden sich nur manchmal durch schwache Linien der Linienspektren des Elektrodenmaterials. Außer

den Serienlinien des Wasserstoffs, die schwach vertreten waren, konnten im Spektrum sonst keine Fremdlinien (N, CN, CO, C + H usw.) nachgewiesen werden. Doch ist der Nachweis so lange mangelhaft, als nicht alle vorhandenen Linien dem He<sub>2</sub>-Spektrum eingeordnet werden können.

### Systematische Bezeichnungen und Ordnungsmethoden.

In den Bezeichnungen lehnen wir uns an die Arbeiten von Mullikan<sup>1</sup> an, doch setzen wir statt  $j$ ,  $j + 0,5$ , wie es der neuen Quantenmechanik entspricht. Wir schreiben also den allgemeinen Rotationsterm:

$$F(j) = B(\sqrt{(j + 0,5)^2 - \sigma^2} - \rho)^2 + \beta(\dots)^4,$$

den positiven Zweig einer Bande schreiben wir:

$$R(j) = +F'(j + 1) - F''(j),$$

wobei einfach gestrichene Terme Anfangsterme, doppelt gestrichene Endterme der Emission bedeuten. Der Nullzweig wird geschrieben:

$$Q(j) = F'(j) - F''(j)$$

und der negative Zweig:

$$P(j) = F'(j) - F''(j + 1).$$

Betrachtet man die Gesamtheit der bisher analysierten Heliumbanden, so lassen sie sich in zwei Gruppen teilen, nämlich in die vier Banden bei  $513\text{ m}\mu$ ,  $400\text{ m}\mu$ ,  $363\text{ m}\mu$  und  $346\text{ m}\mu$  und die sämtlichen übrigen. Erstere entspricht in gewisser Weise dem Parahelium, letztere dem Orthohelium. (Wir wenden hier die Bezeichnung Para- und Orthohelium der Kürze wegen an, und wollen damit sagen, daß die Terme des einen Systems mit den Termen des anderen Systems nicht kombinieren, wie es

Hauptserie	II. Nebenserie	I. Nebenserie
	Orthohelium.	
465	$2s-3p$	640
368	$2s-4p$	454
335	$2s-5p$	
320	$2s-6p$	
⋮	⋮	
301,2	$2s-10p$	
	Parahelium.	
513	$2s-3p$	Nicht aufgefunden
400	$2s-4p$	Nicht aufgefunden
363	$2s-5p$	
346	$2s-6p$	

<sup>1</sup> Phys. Rev. 28, 481, 1202, 1925.

bei Ortho- und Parahelium der Fall ist.) Die Elektronenterme der Banden lassen sich dann in dasselbe Schema einordnen wie die Elektronenterme des Linienspektrums, wobei sämtlichen bisher bekannten Termen das Kernschwingungsquantum  $n = 0$  zugeschrieben wird.

Man erhält dann vorstehende Tabelle für die gefundenen Banden.

Wir haben die Mullikanschen Bezeichnungen übernommen, nur die dort verwendeten großen Buchstaben  $S, P, D$  in  $s, p, d$  abgeändert, da  $P$  schon als Bezeichnung für den  $P$ -Zweig verwendet ist.

Es ist noch zu bemerken, daß für alle  $s$ -Terme  $\sigma = 0$ , für alle  $p$ -Terme  $\sigma = 1$  und für den  $d$ -Term  $\sigma = 2$  zu setzen ist. Da  $j + \frac{1}{2}$  größer als  $\sigma$  sein muß, beginnen die Rotationsterme in den  $s$ -Niveaus mit  $j = 0$ , in den  $p$ -Niveaus mit  $j = 1$  und im  $d$ -Niveau mit  $j = 2$ , wodurch sich die fehlenden Linien in den Banden zwanglos erklären.

Die  $s$ -Rotationsniveaus sind alle einfach, die  $p$ - und  $d$ -Rotationsniveaus hingegen doppelt, wie Kratzer bereits bemerkt hat<sup>1</sup>. Sie werden als  $p_a(j)$ - und  $p_b(j)$ -Niveaus bezeichnet, während bei  $s$  nur  $s_b(j)$ -Niveaus vorkommen. Auch hier haben wir die Indizes  $A$  und  $B$  in  $a$  und  $b$  abgeändert, da wir  $B$  schon im Ausdruck für den Rotations-term verwendet haben.

Gleich Mullikan schreiben wir den Rotationsniveaus alternierend die Wahrscheinlichkeit Null zu, wie es für symmetrisch gebaute Moleküle erforderlich ist, und zwar fehlen:  $s_b(2), s_b(4) \dots$ , d. h. die Geradzahlgigen,  $p_b(1), p_b(3) \dots$ , d. h. die Ungeradzahlgigen,  $p_a(2), p_a(4) \dots$ , d. h. die Geradzahlgigen,  $d_b(2), d_b(4) \dots$ , d. h. die Geradzahlgigen und  $d_a(1), d_a(3) \dots$ , d. h. die Ungeradzahlgigen. Ferner fehlt wegen  $\sigma = 2$  noch  $d_b(1)$ .

Das Auftreten der Zweige wird durch folgende Auswahlregel bestimmt<sup>2</sup>:

Ordnet man den Niveaus  $a$  und  $b$  eine Quantenzahl  $i$  zu, so daß  $i_a = i_b \pm 1$ , dann gilt:

$$A_j + A_i = \pm 1,$$

d. h. bei  $R$ - und  $P$ -Zweigen gehen die  $a$ -Zustände in  $a$ ,  $b$ -Zustände in  $b$ , beim  $Q$ -Zweig hingegen  $a$  in  $b$  und  $b$  in  $a$ -Zustände über. Wir stellen nun die neuen Bezeichnungen für Terme und Linien den bisher gebräuchlichen nach Curtis und Kratzer gegenüber.

<sup>1</sup> ZS. f. Phys. **16**, 353, 1923.

<sup>2</sup> Die arithmetische Form der Auswahlregel ist von uns eingeführt. Sie läßt sich auch auf andere Spektren anwenden. Es erscheint wesentlich, daß  $A_j + A_i = 0$  ausgeschlossen ist.

## Terme.

Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Kratzer	Neu	Kratzer
$s(1)$	$F_2(1)$	$p_b(2)$	$F_1(1)$	$p_a(1)$	$F(1)$	$d_a(2)$	$F_2(1)$	—	—
$s(3)$	$F_2(2)$	$p_b(4)$	$F_1(2)$	$p_a(3)$	$F(2)$	$d_a(4)$	$F_2(2)$	$d_b(3)$	$F_1(2)$
$s(5)$	$F_2(3)$	$p_b(6)$	$F_1(3)$	$p_a(5)$	$F(3)$	$d_a(6)$	$F_2(3)$	$d_b(5)$	$F_1(3)$
$s(7)$	$F_2(4)$	$p_b(8)$	$F_1(4)$	$p_a(7)$	$F(4)$	$d_a(8)$	$F_2(4)$	$d_b(7)$	$F_1(4)$

## Linien.

Hauptserie						II. Nebenserie					
Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Curtis	Neu	Curtis
$P_2$	$P_2$	$Q_1$	$Q_1$	$R_1$	$R'_1$	$P_1$	$P'_1$	$Q_1$	$Q_1$	$R_2$	$R_1$
$P_4$	$P_3$	$Q_3$	$Q_2$	$R_3$	$R'_2$	$P_3$	$P'_2$	$Q_3$	$Q_2$	$R_4$	$R_2$
$P_6$	$P_4$	$Q_5$	$Q_3$	$R_5$	$R'_3$	$P_5$	$P'_3$	$Q_5$	$Q_3$	$R_6$	$R_3$
$P_8$	$P_5$	$Q_7$	$Q_4$	$R_7$	$R'_4$	$P_7$	$P'_4$	$Q_7$	$Q_4$	$R_8$	$R_4$

Für die Termdifferenzen erhält man folgendes Schema:

## Hauptserie:

- $R(j) - Q(j) = p_b(j+1) - p_a(j),$
- $R(j) - P(j-1) = p_b(j+1) - p_b(j-1),$
- $Q(j) - P(j-1) = p_a(j) - p_b(j-1),$
- $R(j-1) - P(j) = s(j+1) - s(j-1).$

## II. Nebenserie:

- $R(j) - P(j-1) = s(j+1) - s(j-1),$
- $R(j-1) - Q(j) = p_a(j) - p_b(j-1),$
- $R(j-1) - P(j) = p_b(j+1) - p_b(j-1),$
- $Q(j) - P(j) = p_b(j+1) - p_a(j).$

Zur Ordnung einer Liniengruppe als Bande tut ein Kriterium dafür, ob die Bande zur Haupt- oder II. Nebenserie gehört, gute Dienste.

Da die  $B$ -Werte in sämtlichen Termen nur wenig verschieden sind, können sie in erster Näherung gleich, und da  $q$  klein ist, kann es gleich Null gesetzt werden. Dann wird für die Hauptserie der Rotationsanteil von:

$$R(j) = p_b(j+1) - s(j) = B\{(j+1,5)^2 - 1\} - B(j+0,5)^2 \\ = B(2j+2) - B.$$

$$Q(j) = p_a(j) - s(j) = B\{(j+0,5)^2 - 1\} - B(0,5+j)^2 = -B.$$

$$P(j-1) = p_b(j-1) - s(j) = B\{(j-0,5)^2 - 1\} - B(j+0,5)^2 \\ = -2Bj - B.$$

$$R(j) - Q(j) = 2B(j+1), \quad Q(j) - P(j-1) = 2Bj.$$

Da  $j$  immer eine ungerade Zahl ist, sind die Differenzen  $R - Q$  stets Multipla von  $4B$ , also der Linienabstände, dagegen die Differenzen  $Q - P$  sind 1,5, 2,5, 3,5 usw. Vielfache der Linienabstände. Es erscheint also der  $P$ -Zweig gegen den  $Q$ -Zweig um einen halben Linienabstand verschoben.

Für die II. Nebenserie wird der Rotationsanteil von:

$$R(j-1) = s(j) - p_b(j-1) = B(j+0,5)^2 - B((j-0,5)^2 - 1) \\ = 2Bj + B.$$

$$Q(j) = s(j) - p_a(j) = B(j-0,5)^2 - B((j+0,5)^2 - 1) = +B.$$

$$P(j) = s(j) - p_b(j+1) = B(j+0,5)^2 - B((j+1,5)^2 - 1) \\ = -2B(j+1) + B.$$

$$R(j-1) - Q(j) = 2Bj, \quad Q(j) - P(j-1) = 2B(j+1).$$

Hier ist also der  $R$ -Zweig gegen den  $Q$ -Zweig verschoben.

### Ergebnisse.

#### a) Banden der Hauptserie mit dem Oszillationsübergang 0—1.

Von sämtlichen ausgemessenen neuen Liniengruppen empfahl sich zur Ordnung eine Gruppe bei  $392 \text{ m}\mu$ , wegen der guten Dispersion in diesem Gebiet, ihrer relativ großen Intensität und der geringen Zahl von störenden Linien anderer Banden.

$I$  bedeutet im folgenden die geschätzte Intensität,  $\lambda$  internationale Wellenlängen in Luft und  $\nu$  Wellenzahl in Vakuum.

Bande nahe 392.  $2s(n=1) - 4p(n=0)$ .

$j$	$P$ -Zweig			$Q$ -Zweig			$R$ -Zweig		
	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$
1	—	—	—	8	3926,58	25 460,2	3	3922,58	25 488,1
2	2	3933,64	25 414,5	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	8	3926,92	25 458,0	4	3918,91	25 511,8
4	6	3939,01	25 379,9	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	6	3927,48	25 454,4	4	3915,52	25 532,2
6	6	3944,87	25 342,2	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	6	3928,34	25 448,8	3	3912,57	25 551,4
8	4	3950,77	25 304,4	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	3	3929,79	25 439,4	3	3910,33	25 566,1
10	3	3957,31	25 262,1	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	4	3930,75	25 433,3	2	3908,61	25 577,2
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	4	3932,35	25 422,9	1	3907,13	25 586,3
15	—	—	—	—	—	—	1	3906,34	25 592,2
17	—	—	—	—	—	—	0	3905,94	25 594,7

Wegen der Verschiebung des  $P$ -Zweiges wird man versuchen, die Bande der Hauptserie zuzuzählen; wir haben dann ein einfaches Endniveau ( $s$ ) und bilden die Differenzen  $R(j) - Q(j)$  und  $R(j) - P(j-1)$  und stellen ihnen die entsprechenden Differenzen für die Bande  $2s - 4p$  bei  $368 \text{ m}\mu$  gegenüber.

$j$	1	3	5	7	9	11	13
Bande bei $392 \text{ m}\mu$ .							
$R(j) - Q(j) \dots$	27,9	54,0	77,8	102,6	126,7	143,9	163,4
$R(j) - P(j-1) \dots$	—	97,1	152,3	209,2	261,7	315,1	—
Bande bei $368 \text{ m}\mu$ .							
$R(j) - Q(j) \dots$	27,6	53,8	77,6	102,4	126,0	144,1	163,2
$R(j) - P(j-1) \dots$	—	97,3	151,9	208,8	261,6	315,0	—

Aus der Gegenüberstellung ergibt sich die vollkommene Übereinstimmung. Damit ist der Ansatz des Endterms als einfachen Terms gerechtfertigt und gleichzeitig das Anfangsniveau der Bande als  $4p$  festgelegt.

Unsere Festsetzung von  $4p$  als Anfangsterm stützt sich aber außer auf die gute Übereinstimmung der Termdifferenzen noch auf das Auftreten der gleichen Störung von  $Q(9)$  wie in der Bande bei  $368 \text{ m}\mu$ . Die Linie  $Q(9)$  ist dort doppelt mit den Komponenten  $\nu = 27\,150,2$  und  $\nu = 27\,156,7$ . Auch in unserer Bande finden wir den schwächeren Begleiter bei  $\lambda = 3928,70 \text{ \AA}$  oder  $\nu = 25\,346,5$ .

Wir wenden uns nun zur Berechnung der Endterme. Aus  $R(j-1) - P(j)$  finden wir die angegebenen Werte, die wir den gemeinsamen Endtermdifferenzen der Hauptserie  $2s - mp$  gegenüberstellen. Durchweg sind die Differenzen der neuen Bande kleiner, was kleineren  $B$ -Werten, also größeren Trägheitsmomenten, entspricht.

$R(j-1) - P(j) \dots$	73,7	131,9	190,0	247,0	304,0 für 392
$R(j-1) - P(j) \dots$	75,8	136,2	196,1	255,3	313,6 für Hauptserie

Um für die Termwerte selbst wenigstens eine Näherung zu erhalten, setzen wir  $\varrho = 0$ , da es überhaupt klein ist bei Helium und  $\sigma = 0$ , da es sich um einen  $s$ -Term handelt und erhalten die Formel:

$$F''(j) = s(j) = B(j + 0,5)^2 - \beta(j + 0,5)^4. \quad (1)$$

Man erhält daraus:

$$\frac{R(j-1) - P(j)}{4j + 2} = B - \beta((j + 1,5)^2 + (j - 0,5)^2). \quad (2)$$



Zur Berechnung eines Wertes von  $\beta$  genügt die Genauigkeit unserer Messungen nicht. Wohl können wir aber den angenäherten Wert von  $B$  aus der zweiten Gleichung bestimmen, wenn wir  $\beta = 0$  setzen und erhalten 7,36. Der Wert ist beträchtlich kleiner als der Wert 7,59, den Mullikan aus Curtis' Zahlen für das 2s-Niveau berechnet hat. Wir berechnen nun aus der Gleichung (1) den Wert  $s(1)$  und die übrigen Werte von  $s(j)$  aus den bekannten Differenzen und erhalten:

$j$	1	3	5	7	9	11	13
$s(j)$ . . . .	16,6	90,2	222,1	412,1	659,1	963,1	1321,4

Der Wert  $s(13)$  wird unten anderweitig berechnet, und ist hier nur einstweilen eingetragen, da er wie die andern zu späteren Berechnungen benötigt wird.

Aus den Endtermwerten berechnen wir mit Hilfe der von Curtis angegebenen Anfangsterme die Nulllinie:  $\nu = 25\,461,0$ . Nun erhalten wir auch den Wert von  $s(13)$  aus:

$$R(13) - R(11) = p(14) - p(12) - s(13) + s(11).$$

Der Elektronen- + Schwingungsterm berechnet sich aus der Nulllinie:

$$\nu_0 = 2s_0 - 4p_0 \quad \text{oder} \quad 2s_0 = \nu_0 + 4p_0, \quad 2s_0 = 32\,570.$$

Wollte man hieraus eine effektive Quantenzahl berechnen, so fände man etwa 1,87. Da sie für den 2s-Zustand der Hauptserie 1,78, für 3s-Zustand 2,81 ist, kann der neue Term nicht (auch nicht mit gebrochenen Zahlen) zwischen die beiden Terme eingefügt werden.

Wir betrachten deshalb das neue Niveau als ein 2s-Niveau in einem Kernschwingungszustand<sup>1</sup> von der Quantenzahl 1. Hiermit stimmt der größere Wert für das Trägheitsmoment, der sich in dem oben gefundenen Werte  $B$  gleich 7,36 gegenüber dem für die Curtissche Hauptserie geltenden Wert 7,59 zeigt, überein.

Bisher waren Kernschwingungsbanden des Heliummoleküls nicht bekannt, obwohl schon Curtis nach ihnen gesucht hatte.

Bildet man die Elektronentermdifferenz  $2s(n=0) - 2s(n=1)$ , so erhält man  $\nu_{\text{osz.}} = 1732$ . Mullikan hat mit Hilfe der von Kratzer aufgestellten Formel  $\nu_{\text{osz.}} = 2\sqrt{\frac{B^3}{\beta}}$  aus den Zahlenwerten von Curtis  $\nu_{\text{osz.}} = 1780$  für 2s berechnet. Zieht man in Betracht, daß dieser be-

<sup>1</sup> Die Halbzahligkeit des Oszillationstermes ist nicht berücksichtigt.

rechnete Wert nicht sehr genau sein kann, da er aus dem Korrektionsglied  $\beta$  berechnet wurde, so kann man die Übereinstimmung als eine gute betrachten.

Ebenso wie mit dem Anfangsterm  $4p$  muß der Term  $2s(n=1)$  natürlich auch mit den Termen  $3p$  und  $5p$  kombinieren. Die Linien dieser Banden lassen sich aus den Linien der Banden bei  $465, 368$  und  $392 \text{ m}\mu$  bzw.  $335, 368$  und  $392 \text{ m}\mu$  berechnen. Wir führen die Rechnung aus und erhalten folgende Werte für die Linien:

Bande  $2s(n=1) - 3p(n=0)$ .

$P_2 = 19\,729,4$	$Q_1 = 19\,774,5$	$R_1 = 19\,803,0$
$P_4 = 19\,696,6$	$Q_3 = 19\,772,8$	$R_3 = 19\,828,6$
$P_6 = 19\,662,5$	$Q_5 = 19\,769,8$	$R_5 = 19\,853,6$
$P_8 = 19\,626,3$	$Q_7 = 19\,765,4$	$R_7 = 19\,874,3$
$P_{10} = 19\,589,6$	$Q_9 = 19\,759,6$	$R_9 = 19\,891,7$
	$Q_{11} = 19\,752,7$	
	$Q_{13} = 19\,744,5$	

Bande  $2s(n=1) - 6p(n=0)$

$P_2 = 28\,006,1$	$Q_1 = 28\,052,7$	$R_1 = 28\,079,9$
$P_4 = 27\,971,0$	$Q_3 = 28\,050,1$	$R_3 = 28\,103,0$
$P_6 = 27\,931,7$	$Q_5 = \begin{cases} 28\,047,4 \\ 28\,043,9 \end{cases}$	$R_5 = 28\,121,7$
$P_8 = 27\,990,1$	$Q_7 = 28\,040,2$	$R_7 = 28\,137,2$
	$Q_9 = 28\,032,6$	$R_9 = 28\,149,0$
	$Q_{11} = 28\,023,4$	
	$Q_{13} = 28\,012,1$	

Gefunden haben wir an den betreffenden Stellen folgende beiden Banden:

Bande nahe  $505 \text{ m}\mu$ .  $2s(n=1) - 3p(n=0)$ .

$j$	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$
1	—	—	—	nicht aufgelöst			verdeckt durch He 504		
2	1	5067,02	19 730,0	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	3	5055,98	19 773,2	2	5041,95	19 828,2
4	3	5075,48	19 697,2	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	3	5056,91	19 769,5	2	5036,07	19 851,4
6	3	5084,46	19 662,3	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	3	5058,19	19 764,5	2	5030,47	19 873,5
8	3	5093,86	19 626,0	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	3	5059,65	19 758,7	2	5025,60	19 892,7
10	2	5103,34	19 789,3	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	3	5061,40	19 751,9	—	—	—
13	—	—	—	2	5063,38	19 744,1	—	—	—
15	—	—	—	1	5065,58	19 735,7	—	—	—

Man erkennt die Identität dieser Bande mit der berechneten Bande  $2s(n=1) - 3p(n=0)$ . Die kleinen Differenzen liegen vollkommen

Bande bei 356  $\mu$ .  $2s (n = 1) - 5p (n = 0)$ 

$j$	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$
1	—	—	—	nicht aufgelöst			4	3560,23	28 080,1
2	4	3569,63	28 006,1	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	2	3563,99	28 050,5	4	3557,53	28 101,4
4	4	3574,04	27 971,6	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	2	3564,59	28 045,7	verdeckt		
6	4	3579,19	27 931,3	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	2	3565,35	28 039,8	2	3553,23	28 135,4
8	3 <i>ud</i>	3584,91	27 886,8	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	4 <i>u</i>	3566,34 <sup>1</sup>	28 032,1	3	3551,62	28 148,2
11	—	—	—	3	3567,68	28 021,4	nicht mehr aufgelöst		
13	—	—	—	2	3568,84	28 012,3	"	"	"
15	—	—	—	2	3570,42	28 099,9	"	"	"

innerhalb der Fehlergrenzen, da bei 505  $\mu$  die Dispersion unseres Apparates schon recht gering ist.

Auch bei dieser Bande ersieht man aus der Gegenüberstellung ihre Identität mit  $2s (n = 1) - 5p (n = 0)$ . Auch hier liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen.

Hiermit ist die Existenz des Kernschwingungsquantenzustandes  $n = 1$  für das Niveau  $2s$  vollkommen erwiesen und wir gliedern der Hauptserie des Orthoheliums die Banden  $2s - 3p, n: 0 - 1; 2s - 4p, n: 0 - 1; 2s - 5p, n: 0 - 1$  an.

Bande nahe 432  $\mu$ .  $2s (n = 1) - 4p (n = 0)$ .

$j$	P-Zweig			Parahelium					
				Q-Zweig			R-Zweig		
	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$
1	—	—	—	2	4311,37	23 188,0	?	4305,90 <sup>2</sup>	23 217,4
2	1	4320,07	23 141,3	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	5	4311,99	23 184,6	3	4301,73	23 239,5
4	3	4326,68	23 105,9	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	5	4312,96	23 179,4	3	4298,04	23 259,9
6	4	4333,75	23 068,2 <sup>3</sup>	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	5	4314,56	23 170,8	2	4294,98	23 277,0
8	1	4341,54	23 026,9	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	4	4316,52	23 160,3	2	4292,47	23 290,1
11	—	—	—	—	—	—	1	4290,76	23 299,4
13	—	—	—	—	—	—	—	4289,59	23 305,7
15	—	—	—	—	—	—	—	4289,09	23 308,3

<sup>1</sup> Fällt dicht neben eine Fremmlinie.

<sup>2</sup> Diese Linie ist doppelt und sehr unscharf.

<sup>3</sup> Diese Linie ist nach Rot unscharf. Wahrscheinlich ist sie eine nicht zur Bande gehörige Linie, sondern die Linie  $P_6$  liegt etwas mehr nach Rot. Ihre Intensität ist auch zu groß.

Eine Liniengruppe, deren Bandenstruktur man ebenfalls leicht erkennt, liegt bei  $432\text{ m}\mu$ .

Da der  $P$ -Zweig verschoben ist, dürfte es sich wieder um eine Bande einer Hauptserie handeln. Wir bilden wieder die Differenzen  $R(j) - Q(j)$  und  $R(j) - P(j-1)$ , um das Anfangsniveau zu erkennen und vergleichen diese mit den entsprechenden Differenzen der Banden bei  $465$  und  $368\text{ m}\mu$  ( $3p$  und  $4p$ ).

$j$	1	3	5	7	9
Bande bei $432\text{ m}\mu$ .					
$R(j) - Q(j) \dots \dots \parallel$	29,4	55,9	80,5	106,2	129,8
$R(j) - P(j-1) \dots \parallel$	—	98,2	154,0	208,8	263,2
Bande bei $368\text{ m}\mu$ ( $4p$ )					
$R(j) - Q(j) \dots \dots \parallel$	27,6	53,8	77,6	102,4	126,0
$R(j) - P(j-1) \dots \parallel$	—	97,4	151,9	208,8 <sup>1</sup>	261,7
Bande bei $465\text{ m}\mu$ ( $3p$ )					
$R(j) - Q(j) \dots \dots \parallel$	28,3	55,8	82,6	108,6	133,9
$R(j) - P(j-1) \dots \parallel$	—	99,3	155,6	211,4	266,4

Hieraus geht hervor, daß das Anfangsniveau der Bande bei  $432\text{ m}\mu$  weder mit  $3p$  noch mit  $4p$  identisch ist, denn besonders die höheren Termdifferenzen, die relativ genauer bestimmbar sind und in denen verschiedene  $B$ -Werte deutlich zum Ausdruck kommen müssen, entfernen sich entscheidend voneinander.

Zur Ermittlung des Endterms stehen uns nur viel weniger Differenzen zur Verfügung. Wir bilden  $R(j-1) - P(j)$ .

$j$	2	4	6	8
$R(j-1) - P(j) \dots \parallel$	76,1	133,6	191,7	250,1 für 432
$R(j-1) - P(j) \dots \parallel$	75,8	136,2	196,1	255,3 für Hauptserie

Also auch der Endterm stimmt nicht mit dem Endterm der Hauptserie überein. Allenfalls könnte das Endniveau gleich  $2s$  ( $n=1$ ) sein, aber auch hier ließe die Übereinstimmung zu wünschen übrig. Wir werden deshalb das Anfangsniveau noch mit dem Anfangsniveau der Paraheliumbande bei  $400\text{ m}\mu$  ( $4p$  der Paraheliumserie) vergleichen.

Bande bei  $400\text{ m}\mu$ . ( $4p$ -Parahelium.)

$j$	1	3	5	7	9
$R(j) - Q(j) \dots \dots \parallel$	27,8	54,9	80,0	106,1	129,9
$R(j) - P(j-1) \dots \parallel$	—	98,2	154,0	209,0	263,7

<sup>1</sup> Gestört.

Abgesehen von den Werten 29,4 bzw. 27,8 ist die Übereinstimmung eine sehr gute. Der genannte Wert 29,4 wird aus  $Q_1$  und  $R_1$  berechnet. Letztere Linie ist mangelhaft,  $Q_1$  und  $Q_3$  aber sind kaum getrennt und daher nicht genau meßbar. Deshalb ist diese Unstimmigkeit nicht beunruhigend. Besonders die Übereinstimmung der höheren Werte ist beweisend für das Paraheliumniveau  $4p$  als Anfangsniveau.

Wiederum liefert uns  $\frac{R(j-1) - P(j)}{4j + 2}$  einen Näherungswert für  $B$  des Endniveaus, jedoch kann nicht  $j = 1$  gesetzt werden, da  $R_1$  nicht genau ist, sondern wir benutzen die Werte für  $j = 2, 3$  und  $4$  und extrapolieren den Wert  $j = 1$ . Wir finden  $B = 7,45$ . Wir berechnen wieder die Rotationsterme auf die gleiche Weise wie bei der Bande bei  $392 m\mu$ , doch sind wir genötigt, auch  $s(3)$  aus der Formel zu berechnen.

$j$	1	3	5	7	9
$s(j) . . . . .$	16,8	91,2	224,8	416,5	666,6

Mit Hilfe der Terme berechnen wir die Nulllinie:

$$\nu_0 = 23\,188,5.$$

Den Elektronen- + Schwingungsterm für das Endniveau berechnen wir hieraus und bezeichnen ihn mit  $2s$  ( $n = 1$ ) des Paraheliums:

$$2s(n = 1) = 30\,168,3.$$

Da  $2s(n = 0)$  gleich  $31\,958,4$  ist, berechnet sich  $\nu_{osz.} = 1790,1$ . Dieser Wert paßt gut zu dem Werte  $1732$  für  $\nu_{osz.}$  des Niveaus  $2s$  für das Orthohelium, da ja auch die  $B$  bei Parahelium etwas größer sind und deshalb bei gleichem  $\beta$  der Wert für  $\nu$  etwas größer ausfallen müßte.

Ebenso wie wir die Banden bei  $505$  und  $366 m\mu$  berechnen und auffinden konnten, sollte man auch bei Parahelium die Banden  $2s(n = 1) - 3p(n = 0)$  und  $2s(n = 1) - 5p(n = 0)$  finden. Doch ist diesmal die spektrale Lage der ersteren recht ungünstig, da ihre Nulllinie bei etwa  $565 m\mu$  liegt. Die Empfindlichkeit der photographischen Platten ist dort viel geringer und außerdem stören bereits die Linien der Bande bei  $573 m\mu$  ( $2p - 3d$ ). Da auch die Dispersion unseres Spektrographen in diesem Gebiet gering ist, können wir auf keine eindeutige Identifizierung hoffen. Immerhin zeigen die stärksten Platten an dieser Stelle einige Linien und unaufgelöste Schwärzung gerade an der Stelle des berechneten Nullzweiges. Wir geben die berechneten Linien der Bande an und stellen ihnen die beobachteten gegenüber. In diesem Gebiet

können wir scharfe Linien nicht genauer als 1  $\nu$ -Einheit messen und Linien von 3 bis 4  $\nu$ -Einheiten Abstand gerade noch trennen. Sind die Linien sehr schwach oder unscharf, so erhöhen sich die Zahlen auf etwa das Doppelte.

	Ber. $\nu$	Beob. $\nu$	Beob. $\lambda$		Ber. $\nu$	Beob. $\nu$	Beob. $\lambda$
$P_2$	17 638,8	17 640,0	5667,4	$Q_1$	17 685,0	} 17 684,0	5653,3 <sup>2</sup>
$P_4$	17 604,2	verdeckt	—	$Q_3$	17 681,2		
$P_6$	17 668,4	17 668,3	5659,9	$Q_5$	17 677,2	} 17 673,2	5656,7 <sup>2</sup>
$P_8$	17 619,8	verdeckt	—	$Q_7$	17 669,6		
$R_1$	17 714,7	—	—	$Q_9$	17 660,2	verdeckt	—
$R_3$	17 737,9	?	?	$Q_{11}$	—	17 648,7	5664,6
$R_5$	17 760,9	17 761,7	5628,5				
$R_7$	17 779,9	} 17 782,4	5622,0 <sup>1</sup>				
$R_9$	17 786,1						

Die gemessenen Linien sind alle außerordentlich schwach. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die berechneten und beobachteten Werte überein. Wenn auch in diesem Falle die Prüfung wegen der ungünstigen Bedingungen keine sehr scharfe ist, scheint die berechnete Bande doch gefunden zu sein. Ein sicheres Resultat könnte nur mit etwa der doppelten bis dreifachen Dispersion und etwa zehnfacher Belichtungszeit erhalten werden.

Während die Bande  $2s(n=1) - 3p(n=0)$  an und für sich ziemlich stark sein sollte und nur wegen der geringen Plattenempfindlichkeit schwer zu photographieren ist, dürfte die Bande  $2s(n=1) - 5p(n=0)$  an und für sich schon sehr schwach sein, da sogar die Bande  $2s(n=0) - 5p(n=0)$  schwach ist. Hier ist es uns nicht gelungen, die Bande zu photographieren.

Die Intensität der 0 — 1-Banden ist schätzungsweise 10- bis 20mal kleiner als die der entsprechenden 0 — 0-Banden. Die Intensität der zum Parahelium gehörigen Bande bei 432  $m\mu$  ist kleiner als die der zum Orthohelium gehörigen Banden bei 505, 392 und 356  $m\mu$ . Die photographische Empfindlichkeit kann den Unterschied keinesfalls erklären, was besonders deutlich aus dem Vergleich der Banden bei 432 und 392  $m\mu$  hervorgeht. Die 0 — 0-Banden des Paraheliums sind ja auch schwächer als die 0 — 0-Banden des Orthoheliums.

<sup>1</sup> Sehr unscharf und doppelt.

<sup>2</sup> An der Stelle von  $Q_1$  bis  $Q_7$  findet sich auf der Platte nicht aufgelöste Schwärzung, aus der uns die oben angegebenen Linien hervorzutreten schienen.

**b) Banden der Hauptserie mit dem Oszillationsübergang 1—1.**

Nachdem eine Anzahl Banden mit dem Kernschwingungsübergang  $0 - 1$  aufgefunden sind, erhebt sich die Frage, ob nicht auch Übergänge  $1 - 0$  und  $1 - 1$  zu finden sind. Mit anderen Worten, ob nur die beiden  $2s$ -Niveaus oder auch andere Niveaus Oszillationszustände  $n$  größer als  $0$  besitzen.

Bekanntlich hat schon Curtis bei den Banden nahe  $640$  und  $454 \mu$  außer  $R$ -,  $Q$ - und  $P'$ -Zweigen einen  $P$ -Zweig angegeben, der aber keine Kombinationsbeziehungen zu den anderen Zweigen aufweist. Auch finden sich zwischen den  $P$ -Zweigen der Hauptserienbanden schwächere Linien in regelmäßigen Abständen. Bisher sind allerdings diese Linien allein bei der Bande bei  $465 \mu$  bemerkt worden. Leo hat ihre Wellenlängen angegeben, sie aber dem Curtisschen  $P'$ -Zweig mit halben Rotationsquantenzahlen zuordnen wollen.

Bei genauer Betrachtung der Hauptserie zeigt sich dieser neue  $P$ -Zweig bei sämtlichen Banden der Hauptserie von  $3p$  bis  $7p$ , außerdem findet man immer zwischen  $P_4$  und  $P_6$  eine nullzweigartige Linienfolge eingeschaltet. Die genannten Zweige fassen wir im folgenden zu einer Serie von Banden zusammen, als deren gemeinsames Endniveau wir  $2s(n = 1)$  ansehen, und deren Anfangsniveau wir  $3p(n = 1)$ ,  $4p(n = 1)$  usw. nennen.

Die Richtigkeit dieser Zuordnung können wir nicht durch Kombinationsbeziehungen erweisen, da ein  $R$ -Zweig nur bei der Bande  $2s(n = 1) - 4p(n = 1)$  zu erkennen ist, wo unser Spektrograph gute Dispersion hat. In allen anderen Fällen wird der  $R$ -Zweig durch den  $Q$ -Zweig der Banden  $2s(n = 0) - mp(n = 0)$  verdeckt. Immerhin lassen sich folgende Gründe für unsere Zuordnung anführen:

1. Ausnahmslos findet man in der Nähe jeder der Hauptserienbanden  $2s - 3p$  bis  $2s - 7p$  mit dem Oszillationsübergang  $0 - 0$  eine neue Bande, die man als zugehörige Bande mit dem Oszillationsübergang  $1 - 1$  der  $0 - 0$ -Bande zuordnen kann. Diese Regelmäßigkeit kann kein Zufall sein.

2. Bei einer Bande, deren Bande  $2s(n = 1) - 4p(n = 1)$ , läßt sich gerade das vermutete Niveau  $2s(n = 1)$  durch Kombinationsbeziehungen als Endniveau erweisen.

3. Die für die  $p$ -Zustände gemessenen Kernschwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{osz}}$  sind von ungefähr der Größe, wie die von Mullikan theoretisch

Bande bei 468 m $\mu$ .  $2s(n=1) - 3p(n=1)$ .

$j$	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig
	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$	
1	—	—	—	} $4u d$	4668,17 <sup>1)</sup>	21 415,9	verdeckt
2	—	—	—				
3	—	—	—				
4	3	4683,86	21 344,0	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	[21 409,5] <sup>2)</sup>	—
6	3	4692,47	21 304,8	—	—	—	—
7	—	—	—	4	4670,76	21 404,3	—
8	4	4601,93	21 261,9	—	—	—	—
9	—	—	—	8 <sup>3)</sup>	4673,62	21 490,7	—
10	—	verdeckt	21 216,3 <sup>4)</sup>	—	—	—	—
11	—	—	—	—	4677,23	21 474,2	—
12	2	4622,82	21 167,9	—	—	—	—
14	2	4634,19	21 117,0	—	—	—	—
16	2	4646,20	21 063,6	—	—	—	—

Bande bei 369 m $\mu$ .  $2s(n=1) - 4p(n=1)$ .

$j$	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$
1	—	—	—	1	3689,28	27 097,9	1	3685,64	27 124,6
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	3	3689,87	27 093,6	1	3682,85	27 145,2
4	—	verdeckt	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	verdeckt	—	[27 085,5] <sup>5)</sup>	2	3680,86	27 159,9
6	2	3706,72	26 970,4	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	3	3692,51	27 074,2	1	3679,04	27 173,5
8	3	3712,79	26 926,1	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	3	3694,13	27 062,3	—	verdeckt	—
10	2u	3719,70	26 876,3	—	—	—	—	—	—
12	1	3727,10	26 822,9	—	—	—	—	—	—
14	1	3735,08	26 766,0	—	—	—	—	—	—
16	0	3743,52	26 705,0	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Die Doppellinie stellt zugleich  $Q_1$  und  $Q_3$  dar.<sup>2</sup>  $Q_5$  ist durch eine Linie der 0—0-Bande bei 465 m $\mu$  verdeckt, wir geben statt ihrer die verdeckende Linie an.<sup>3</sup> Liegt dicht neben einer Fremdlinie, weshalb die Intensität nicht zu schätzen ist.<sup>4</sup> Die Linie ist auf unseren Platten verdeckt durch eine Linie der 0—0-Bande, wir entnehmen sie den Messungen von Leo.<sup>5</sup> Die Linie  $Q_5$  ist verdeckt und wir geben die verdeckende Linie an. Bei dieser Bande können wir zwei Werte von  $R(j-1) - P(j)$ , d. h. zwei Endtermdifferenzen bilden. Für  $j=6$  erhalten wir 189,5, für  $j=8$  247,4. Die entsprechenden Differenzen für das  $2s(n-1)$ -Niveau hatten wir oben aus der neuen Bande bei 392 m $\mu$  zu 190,0 bzw. 247,0 berechnet. Die Übereinstimmung ist eine vollkommene, allerdings nur bei zwei Werten. Für die Bande bei 369 m $\mu$  ist also  $2s(n=1)$  als Endniveau bewiesen. Die folgende Bande ist auf unseren Platten



Bande bei 337 m $\mu$ . 2s(n = 1) — 5p(n = 1).

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig
	I	$\lambda$	$\nu$	I	$\lambda$	$\nu$	
1	—	—	—	nicht aufgelöst			verdeckt
2	—	—	—	—	—	—	
3	—	—	—	Linien			
4	2	3376,73	29 606,5	—	—	—	
5	—	—	—	verdeckt [29 681,7] <sup>1</sup>			
6	4	3382,38	29 556,2	—	—	—	
7	—	—	—	4	3370,33	29 662,2	
8	4	3388,15	29 506,1	—	—	—	
9	—	—	—	3	3372,78	29 640,3	
10	3	3394,26	29 453,1	—	—	—	

Bande bei 322 m $\mu$ . 2s(n = 1) — 6p(n = 1).

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	$\lambda$	$\nu$	I	$\lambda$	$\nu$	I	$\lambda$	$\nu$
1	—	—	—	nicht aufgelöst			1	3214,17	31 103,3
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	2	3217,25	31 073,5	verdeckt durch den Q-Zweig der 0—0-Bande		
4	2	3226,18	30 987,5	—	—	—			
5	—	—	—	—	3218,07 <sup>2</sup>	31 065,6			
6	6u	3231,17	30 939,6	—	—	—			
7	—	—	—	4	3219,32	31 053,5	—	—	—
8	5	3236,88	30 885,2	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	verdeckt			—	—	—
10	4	3243,38	30 823,2	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	1u	3221,83	31 029,3	—	—	—
12	1	3249,98	30 760,6	—	—	—	—	—	—

Bande bei 313 m $\mu$ . 2s(n = 1) — 7p(n = 1).

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	$\lambda$	$\nu$	I	$\lambda$	$\nu$	I	$\lambda$	$\nu$
1	—	—	—	nicht			2	3130,20	31 937,6
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	aufgelöst			—	3128,73	31 952,6
4	4u	3141,83	31 819,4	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	5	3133,83	31 900,6	verdeckt		
6	4u	3146,95	31 768,5	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	5	3134,98	31 988,9	—	—	—
8	1u	3152,58	31 710,9	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	2	3138,42	31 954,9	—	—	—

besonders schlecht erkennbar, da die 0—0-Bande bei 435 m $\mu$  auf allen Aufnahmen sehr stark überbelichtet ist. Weiter im Violett nimmt die Intensität der 0—0-Banden rasch ab, so daß dort die 1—1-Banden besser hervortreten.

<sup>1</sup> Die Linie Q<sub>5</sub> ist verdeckt.

<sup>2</sup> Q<sub>5</sub> liegt so nahe an einer anderen Linie, daß ihre Intensität nicht geschätzt werden kann.

aus Kratzers Formel berechneten, sie sind kleiner als die Frequenzen für  $2s$ , ebenfalls in Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

4. Die Trägheitsmomente für die Zustände  $mp$  ( $n = 1$ ) sind etwas größer als für die Zustände  $mp$  ( $n = 0$ ).

5. Die Terme  $mp$  ( $n = 1$ ) zeigen Ähnlichkeit in einigen Besonderheiten (Störungen, Einfluß des vernachlässigten  $q$ , Gleichheit der  $p_a$  für wachsende  $m$ ) mit den Termen  $mp$  ( $n = 0$ ), wenn auch in etwas veränderter Form.

Wir teilen in den vorstehenden Tabellen die einzelnen Banden mit.

Die Linie  $R_3$  liegt neben einer Linie der  $0 - 0$ -Bande bei 312 und macht diese Linie unscharf. Deshalb ist auch ihr Wellenzahlwert nicht ganz genau.  $R_3 - P_4$  ergibt 133,2 anstatt 131,9, was bei der Unschärfe von  $R_3$  und  $P_4$  nicht als Abweichung angesehen werden kann.

Wir werden nun als Endterm den von uns berechneten  $2s$  ( $n = 1$ )-Term einsetzen und mit Hilfe der Linien die Anfangsterme berechnen:

$$P(j) = \nu_0 + p_b(j) - s(j + 1).$$

Hieraus erhalten wir Werte  $\nu_0 + p(j)$ , die sich tatsächlich durch den Ausdruck  $\nu_0 + B[(j + 0,5)^2 - 1]$  darstellen lassen, und extrapolieren daraus  $\nu_0$ <sup>1</sup>. Schließlich bestimmen wir daraus rückwärts die  $p(j)$ . Das Verfahren ist etwas indirekt und wir müssen deshalb mit einer größeren Fehleranhäufung rechnen. Wir erhalten folgende Tabelle der Rotationsterme  $p_b(j)$ :

$j$	2	4	6	8	10	12
468 $3p$ ( $n = 1$ ) .	43,6	141,2	291,8	495,8	753,4	1063,5
369 $4p$ ( $n = 1$ ) .	41,5	135,7	282,6 <sup>2</sup>	485,6	739,7	1044,6
337 $5p$ ( $n = 1$ ) .	—	—	—	—	—	—
322 $6p$ ( $n = 1$ ) .	38,2	127,9	270,0	462,6	704,6	1000,3
313 $7p$ ( $n = 1$ ) .	37,4	125,4	263,7	453,0	—	—

Von einer Termberechnung für die Bande bei  $337m\mu$  sehen wir ab, da bei der geringen Zahl der verfügbaren Werte die Extrapolation der Nulllinie etwas willkürlich wird.

<sup>1</sup> Wir haben die Nulllinien der neuen Banden ebenso berechnet wie Curtis. Berücksichtigt man jedoch, daß für  $p$ -Zustände  $\sigma = 1$  zu setzen ist, so werden nicht nur der  $R$ - bzw. der  $P$ -Zweig um einen halben Linienabstand gegen die Nulllinie verschoben, sondern auch der  $Q$ -Zweig, und zwar um  $\frac{1}{4}$  Linienabstand. Die Verschiebung der Zweige unter sich ändert sich nicht, also bleibt unser Kriterium zur Unterscheidung von Haupt- und Nebenserie erhalten. Wenn sich also die Festsetzung  $\sigma = 1$  für  $p$ -Niveaus als richtig erweist, was wahrscheinlich ist, müssen die Nulllinien sämtlicher Banden um die Beträge  $B$  verschoben werden. Auf die Anwendbarkeit der Rydbergformel auf die Bandenserien hat diese kleine Änderung keinen Einfluß.

<sup>2</sup> Gestört.

Auf die gleiche Weise wie die  $p_b(j)$  berechnen wir die  $p_a(j)$  aus:

$$Q(j) = \nu_0 + p_a(j) - s(j)$$

und erhalten folgende Tabelle der  $p_a(j)$ -Werte:

$j$	1	3	5	7	9	11
468 $3 p(n = 1)$ .	—	—	206,7	391,5	624,9	912,4
369 $4 p(n = 1)$ .	15,4	84,7	207,5	387,2	622,3	—
337 $5 p(n = 1)$ .	—	—	—	—	—	—
322 $6 p(n = 1)$ .	—	82,0	206,0	383,9	—	910,7
313 $7 p(n = 1)$ .	—	—	205,9	384,2	598,2	—

Der Wert für  $7 p_a(9)$  ist offenbar fehlerhaft oder gestört. Die Nulllinien liegen:

bei Bande 468	bei 21 424,9
" "	369 " 27 099,1
" "	322 " 31 081,7
" "	313 " 31 916,8

Um die Elektronen und Kernschwingungsterme für die Zustände  $m p(n = 1)$  zu erhalten, sind die  $\nu_0$  von  $2 s_0(n = 1) = 32\,570$  abzuziehen und man erhält:

$3 p_0(n = 1)$	= 11 151
$4 p_0(n = 1)$	= 5 481
$5 p_0(n = 1)$	= —
$6 p_0(n = 1)$	= 1 498
$7 p_0(n = 1)$	= 663

Durch Subtraktion dieser Werte von den Niveaus  $m p_0(n = 0)$  erhält man die Kernschwingungsfrequenzen  $\nu_{osz.}$ :

	Gemessen	Berechnet
$(3 p_0)$ . . . . .	1643	1690
$(4 p_0)$ . . . . .	1628	1700
$(5 p_0)$ . . . . .	—	1680
$(6 p_0)$ . . . . .	1624	1670
$(7 p_0)$ . . . . .	1622	—

Die Übereinstimmung ist bei allen Werten eine befriedigende. Zwar sind die von Mullikan berechneten Werte um etwa 50 zu hoch, jedoch ergeben sich tatsächlich die Termschwingungen der  $p$ -Zustände um rund 100 kleiner als die von  $2 s$  (1732), sind dagegen unter sich nur wenig verschieden. Die geringe Abnahme in unseren Zahlen ist natürlich reell. Überhaupt sind unsere Zahlen als die richtigen anzusehen, da sie der direkten Beobachtung entspringen.

Faßt man die  $p_b$ -Terme ins Auge, so zeigt sich, daß sie sämtlich etwas kleiner (größeres Trägheitsmoment) sind als die entsprechenden im Kernschwingungszustand 0. Im übrigen macht sich jedoch eine weitgehende Analogie geltend, die sich sogar auf die Störung des Terms  $4p_b$  (6) erstreckt. Während für  $3p$  ( $n=0$ ) und  $4p$  ( $n=0$ )  $\varrho=0$  gesetzt werden kann, wie aus Curtis' Beobachtungen hervorgeht, müssen für höhere  $p$ -Zustände wachsende Werte von  $\varrho$  größer als Null eingesetzt werden. Das gleiche ist auch nach unseren Feststellungen für die  $p$  ( $n=1$ )-Zustände der Fall. Um dies deutlich zu erkennen, zeichnen wir ein Diagramm, in welchem die  $\frac{p_b(j) - B}{(j + 0,5)^2 - 1}$  gegen die  $j$  aufgetragen sind. Die  $\frac{p_b(j) - B}{(j + 0,5)^2 - 1}$  sind Näherungswerte für die  $B$ , wie sie aus den Termen nach der Formel  $p_b(j) = B[(j + 0,5)^2 - 1]$  gewonnen werden<sup>1</sup>. Sie müßten von  $j$  unabhängig sein, wenn die Näherungsformel genau

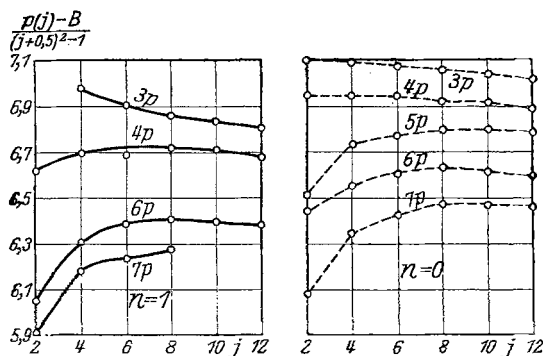


Fig. 2.

richtig wäre. Jede Veränderung der Formel drückt sich in einem Gang der Werte aus. Der Anstieg der Werte für kleine  $j$  ist durch  $\varrho$  größer Null verursacht. Wir zeichnen in Figur 2 die Kurven für  $3p$ ,  $4p$ ,  $5p$ ,  $6p$ ,  $7p$  sämtliche  $n=0$  gestrichelt und  $3p$ ,  $4p$ ,  $6p$  und  $7p$  sämtliche  $n=1$  ausgezogen ein.

Die  $p_a$ -Terme sind jeweils ebenfalls kleiner als die der entsprechenden schwingungslosen Zustände und ändern sich beim Übergang zu den höheren Hauptquantenzahlen nur sehr wenig. Die letztere Erscheinung tritt auch bei den von Curtis gefundenen schwingungslosen Banden der Hauptserie auf.

<sup>1</sup>  $B$  ist von  $p_b(j)$  zu subtrahieren, da bei korrekter Berechnung der Nulllinie (S. 448, Anm. 1) diese sich um  $B$  verschiebt.

Die kleineren Termwerte unserer Banden entsprechen größeren Trägheitsmomenten, wie es bei Zuständen mit Kernschwingungen der Fall sein muß. Wir berechnen die  $B$  wieder nach der Formel

$$\frac{p(j+1) - p(j)}{4j+6} = B$$

aus den ersten Gliedern und finden für die  $B_0$ -Werte:

$$B_{468} = 6,95; B_{369} = 6,73; B_{337} = \dots; B_{322} = 6,41 \text{ und } B_{313} = 6,29.$$

Aus den  $p_a(j)$  berechnen wir die  $B_a$ -Werte und finden:

$$B_{468} = 7,10, B_{369} = 6,96, B_{322} = 6,90, B_{313} = 6,87.$$

Möglicherweise bedürfen die Werte einer kleinen Verbesserung, da wir  $\beta = 0$  gesetzt haben, d. h. Abweichungen vom einfachen Term

$$F(j) = B[(j+0,5)^2 - 1]$$

für die ersten Glieder vernachlässigt haben.

Hiermit glauben wir, das Auftreten von Banden der Hauptserie mit dem Oszillationsübergang  $1-1$  bewiesen zu haben.

Wir wenden uns nunmehr den Übergängen  $1-0$  zu. Die hier zu erwartenden Banden lassen sich berechnen aus den Banden  $0-0$ ,  $0-1$  und  $1-1$ . Wir haben die Berechnungen ausgeführt, aber die betreffenden Banden nicht einwandfrei auffinden können. Jedenfalls sind sie bedeutend schwächer als die  $0-1$ - und  $1-1$ -Banden.

### c) Banden der II. Nebenserie mit Oszillationsübergängen.

Eine kurze Betrachtung sei noch den Banden der zweiten Nebenserie gewidmet. Wie schon erwähnt, sind in der Nähe der Banden bei  $640$  und  $454 \mu\mu$  schon lange  $P$ -Zweige bekannt, die sich nicht in diese Banden eingliedern lassen. Wir versuchen sie ebenfalls in Banden vom  $1-1$ -Übergang einzuordnen.

Für eigene Beobachtungen war uns nur die Bande bei  $454 \mu\mu$  zugänglich, da bei  $640 \mu\mu$  unser Spektrograph ganz ungenügende Dispersion besitzt. In der Tat fanden wir bei  $456 \mu\mu$  eine schwächere Linienfolge, die als zugehöriger  $Q$ -Zweig angesprochen werden kann. Da jedoch der  $R$ -Zweig in dem viel stärkeren  $Q$ -Zweig der  $0-0$ -Bande bei  $454 \mu\mu$  völlig

Neu	Nach Curtis	$\nu$	$\lambda$		$\nu$	$\lambda$
$P_1$	$P_4$	21 903,2	4564,26	$Q_1$	4558,54	21 930,7
$P_3$	$P_5$	21 873,4	4570,49	$Q_3$	4559,47	21 926,3
$P_5$	$P_6$	21 842,4	4576,98	$Q_5$	4560,50	21 921,3
$P_7$	$P_7$	21 810,3	4583,69	$Q_7$	4561,76	21 915,2
$P_9$	$P_8$	21 777,2	4590,57	$Q_9$	4563,65	21 906,2
$P_{11}$	$P_9$	21 743,1	4597,88	$Q_{11}$	verdeckt	—
				$Q_{13}$	4568,48	21 983,0

verschwindet, und da ferner weder Anfangs- noch Endniveau der neuen Bande aus anderen Banden bekannt ist, können wir keine Termberechnung durchführen. Wir geben die Linien der Bande in vorstehender Tabelle an.

Wir können sehen, daß die Differenzen  $Q(j) - P(j)$  Vielfache der Linienabstände des  $P$ -Zweiges sind, der  $P$ -Zweig also nicht verschoben ist und die Bande der II. Nebenserie angehört.

Auch bei der Bande bei  $640\text{ m}\mu$  wird von Curtis ein  $P$ -Zweig angegeben, der sich nicht einordnen läßt. Einen  $Q$ -Zweig haben wir aus den genannten Gründen nicht auffinden können. Trotzdem halten wir den genannten  $P$ -Zweig für zu einer 1—1-Bande gehörig. Es besteht jedoch ein scheinbarer Widerspruch gegen diese Auffassung darin, daß der  $P$ -Zweig schon mit  $P_2$  in der Curtisschen Bezeichnung beginnt, d. h. viel zu nahe an den  $Q$ -Zweig der 0—0-Bande heranläuft. Daß dieser Widerspruch nur scheinbar ist, zeigt folgende Überlegung. Die Kernschwingungsfrequenz von  $2s$  ist um 89 größer als die von  $3p$ . Aus der 1—1-Bande bei  $456\text{ m}\mu$  ergibt sich aber, daß die Kernschwingungsfrequenz von  $4s$  um etwa 61,5 kleiner als die von  $2p$  ist. Höchstwahrscheinlich ist die Frequenz von  $3s$  größer als die von  $4s$ , also muß die Bande  $2p(n=1) - 3s(n=1)$  näher an die zugehörige 0—0-Bande heranrücken, als es bei der Bande  $2p(n=1) - 4s(n=1)$  der Fall ist. Wenn die von Curtis mit  $P_2$  bezeichnete Linie wirklich die erste Linie des neuen  $P$ -Zweiges, also  $P_1$  ist, dann muß die 0-Linie der 1—1-Bande bei etwa 15 610 liegen, also ist die Frequenz von  $2p$  noch um etwa 14 größer als die von  $3s$ , was durchaus als wahrscheinlich erscheint.

Ferner haben wir eine neue Bande bei  $403\text{ m}\mu$  aufgefunden, die wir für das dritte Glied der II. Nebenserie  $2p(n=0) - 5s(n=0)$  ohne Kernschwingungen halten.

Bande bei  $403\text{ m}\mu$ .  $2p(n=0) - 5s(n=0)$ 

$j$	$P$ -Zweig			$Q$ -Zweig			$R$ -Zweig		
	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$	$I$	$\lambda$	$\nu$
1	0	4035,17	24 775,1	1	4030,55	24 803,5	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	verdeckt		1	4030,76	24 802,2	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	5	4019,49	24 871,8
5	4	4045,56	24 711,5	1	4031,29	24 799,0	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	2,5	4015,83	24 894,4
7	4	4051,00	24 678,3	—	4032,24 <sup>1</sup>	24 793,1	—	—	—
9	3	4056,10	24 647,3	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Die Intensität der Linie ist nicht zu schätzen, da sie dicht neben einer anderen Linie liegt.

Da der *R*-Zweig verschoben ist, gehört die Bande zur II. Nebenserie. Wir bilden zur Bestimmung des Endniveaus die Differenzen  $R(j-1) - P(j)$  und  $Q(j) - P(j)$  und stellen sie den entsprechenden Differenzen der Bande bei  $454 m\mu$  (Endniveau  $2p$ ) gegenüber.

<i>j</i>	1	3	5	7
$R(j-1) - P(j)_{403} \dots$	—	—	160,3	216,1
$Q(j) - P(j)_{403} \dots$	28,4	—	87,5	114,8
$R(j-1) - P(j)_{454} \dots$	—	—	160,0	217,6
$Q(j) - P(j)_{454} \dots$	29,4	—	86,2	114,4

Das Endniveau dürfte also  $2p$  sein. Die Nulllinie der Bande liegt bei etwa 24804, woraus sich der Elektronenterm des Anfangsniveaus zu 4713 berechnet. Seine effektive Quantenzahl ist etwa 4,825. Die effektiven Quantenzahlen von  $2s$ ,  $3s$  und  $4s$  sind bezüglich 1,78; 2,81; 3,82. Wir sehen, daß das neue Niveau  $5s$  ist.

Zum Schluß stellen wir noch alle überhaupt gefundenen Banden des Heliums in ein Schema zusammen.

Orthohelium. Hauptserie  $2s - mp$ .

<i>n-n</i> : 0-0		<i>n-n</i> : 1-1		<i>n-n</i> : 0-1	
$2s-3p$	465	$2s-3p$	468 †	$2s-3p$	505 †
$2s-4p$	368	$2s-4p$	369 †	$2s-4p$	392 †
$2s-5p$	335	$2s-5p$	337 †	$2s-5p$	356 †
$2s-6p$	320	$2s-6p$	322 †		
$2s-7p$	312	$2s-7p$	313 †		
$2s-8p$	307				
$2s-9p$	303,6				
$2s-10p$	301,2				

II. Nebenserie  $2p - ms$

I. Nebenserie  $2p - md$

<i>n-n</i> : 0-0		<i>n-n</i> : 1-1		<i>n-n</i> : 0-0	
$2p-3s$	640	$2p-3s$	640 †	$2p-3d$	573
$2p-4s$	454	$2p-4s$	456 †		
$2p-5s$	403 †				

Bei der II. Nebenserie haben wir 0-1-Banden nicht finden können.

Parahelium. Hauptserie  $2s - mp$ .

<i>n-n</i> : 0-0		<i>n-n</i> : 0-1	
$2s-3p$	513	$2s-3p$	565 †
$2s-4p$	400	$2s-4p$	432 †
$2s-5p$	363		
$2s-6p$	346		

Bei Parahelium sind bisher nur Banden der Hauptserie bekannt. Die in der vorliegenden Arbeit aufgefundenen Banden sind mit † versehen.

Wir geben noch eine Zusammenstellung der Zahlwerte der Elektronen + Schwingungsterme. (Terme der Nulllinien.)

	Orthohelium		Parahelium	
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 0$	$n = 1$
$2s$	34 301,8	32 570,0	31 958,4	30 168,3
$3s$	13 893,3	—	—	—
$4s$	7 524,4	—	—	—
$5s$	4 713	—	—	—
$2p$	29 517,2	—	—	—
$3p$	12 794,5	11 151	12 481,5	—
$4p$	7 108,8	5 481	6 979,8	—
$5p$	4 516,3	—	4 448,5	—
$6p$	3 121,8	1 498	3 083,4	—
$7p$	2 284,9	663	—	—
$8p$	1 745,0	—	—	—
$9p$	1 375,4	—	—	—
$10p$	1 112,8	—	—	—
$3d$	12 080,6	—	—	—

Noch einige Bemerkungen sind über die Intensitäten der Banden zu machen. Obwohl ein Intensitätsvergleich in verschiedenen Spektralgebieten sehr schwierig ist, halten wir für sicher, daß die 1—1-Banden nächst den 0—0-Banden die stärksten sind, besonders für größere Elektronensprünge. Sogar die 1—1-Bande  $2s - 7p$  ist noch recht kräftig. Es scheint, daß die relative Intensität der 1—1-Banden der Hauptserie gegenüber den 0—0-Banden bei höheren Elektronensprüngen wächst. Daß die Serie  $2s(n = 1) - np(n = 1)$  nach dem fünften Gliede plötzlich abzubrechen scheint, obwohl man der Intensität nach noch einige Glieder erwarten könnte, findet vielleicht eine Erklärung darin, daß die Anfangsterme  $8p(n = 1)$  und folgende negativ werden würden. Das würde heißen, daß die Kernschwingung und der angeregte Elektronenzustand eine solche Auflockerung des Molekülverbandes verursachen, daß Zerfall eintritt. Die Intensität der 0—1-Banden ist größenordnungsweise zehnmals kleiner als die der zugehörigen 0—0-Banden.

Vorliegende Arbeit wurde durch reiche Unterstützung von seiten des Elektrophysikausschusses der Notgemeinschaft und von seiten der Helmholtzgesellschaft ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank abstatten möchten.