

Diss. Nr. 5759:ex B

MULTI-STATE VIBRONIC COUPLING BETWEEN EXCITED STATES OF
THE NO MOLECULE.



A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N

H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

RAYMOND R. GALLUSSER

dipl. Natw. ETH

geboren am 11. Januar 1947

von Berneck (Kt. St. Gallen)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. K. Dressler, Referent

Prof. H. Primas, Korreferent

Abstract

The $^2\Pi$ and $^2\Sigma^+$ states of NO in the vacuum-ultraviolet region have been analysed by Miescher in low-temperature gas-phase absorption spectra of four isotopes.

Through an extensive vibronic-coupling study of the observed perturbations in the excited valence and Rydberg states of NO, potentials describing these states and electronic coupling elements have been obtained, thereby allowing the representation of a very large set of irregular rovibronic levels with only a few spectroscopic constants, which describe coupled electronic states, each with regular rotation-vibration structure.

The computed potentials are electronically coupled, i.e., they are essentially diabatic and are either of Rydberg or of valence character, with the Rydberg states forming series that converge to the ground state of NO^+ , and with valence-state potentials that dissociate into real atomic states. The determination of the electronic character of the observed levels of NO allows notably the prediction of matrix spectra, of electron-impact spectra, and of absorption spectra from $v'' > 0$. The potentials of all of the expected valence states of $^2\Pi$ and $^2\Sigma^+$ symmetries below the first ionisation potential had been poorly known and have been quantitatively determined here.

VI. ZUSAMMENFASSUNG.

Die $^2\Pi$ und $^2\Sigma^+$ elektronisch angeregten Zustände von NO wurden von Miescher in der Gasphase bei tiefer Temperatur mit vier verschiedenen Isotopen analysiert.

Die detaillierte Untersuchung der vibronischen Kopplung in den gestörten Valenz- und Rydbergzuständen von NO liefern Potentiale welche diese Zustände beschreiben, sowie elektronische Uebergangsmomente. Dies erlaubt die Darstellung einer Vielfalt von unregelmässigen (gestörten) rovibronischen Niveaus mit nur wenigen spektroskopischen Konstanten. Diese Konstanten beschreiben gekoppelte elektronische Zustände mit ungestörten rovibronischen Strukturen, d.h., die gerechneten Potentiale sind hauptsächlich diabatischer Natur und entweder von Rydberg oder Valenzcharakter. Die Rydbergzustände gliedern sich in Serien ein, dessen Potentiale zum NO^+ - Grundzustandspotential konvergieren, währenddem die berechneten Dissoziationsgrenzen der Valenzzustände beobachteten Energien entsprechen. Diese Untersuchung der beobachteten Niveaus erlaubt unter anderem, die Voraussage von Matrix-, Elektronenstreuungs- und Absorptionsspektren mit $v'' > 0$. Die Potentiale von allen erwarteten Valenzzuständen mit $^2\Pi$ - und $^2\Sigma^+$ -Symmetrie unterhalb der ersten Ionisierungsgrenze waren bis jetzt ungenau bekannt und wurden hier quantitativ bestimmt.