

wesentliche Begrenzung für die Anwendung der Lichtquelle stellt zur Zeit die verhältnismäßig kleine Lebensdauer der Kapillare (2–3 Stunden maximal) dar.

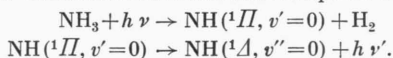
Wir danken Herrn Prof. Dr. W. GROTH für die ständige Förderung unserer Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der USAF unter Grant No. AF-EOAR-63-94 für die Bereitstellung von Mitteln für ihre Durchführung.

Fluoreszenz von NH-Radikalen bei der Photodissoziation des NH₃ im Vakuum-UV

Von K. H. BECKER und K. H. WELGE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforschg. 18 a, 600–603 [1963]; eingegangen am 16. Februar 1963)

Es wurden photochemische Primärprozesse bei der Photodissoziation des NH₃-Moleküls im Vakuum-Ultraviolett durch Fluoreszenzuntersuchungen im Spektralbereich von etwa 2500–4500 Å analysiert. Die Bestrahlung erfolgte mit den Resonanzlinien des Kryptons (1165 und 1236 Å) und des Xenons (1295 und 1470 Å). Bei den drei kurzwelligen Linien trat in Fluoreszenz die (0,0)-Bande des Überganges ¹II → ¹Δ des NH-Radikals auf. Dem entspricht die Dissoziation



Der genaue Wert der Einsatzenenergie ist bisher nicht bekannt, u. a. weil die Energie des ¹II-Zustandes nicht festliegt. Aus dem Vergleich der Intensitäten der eingestrahlten Linien und den Fluoreszenzintensitäten ergibt sich, daß der Zerfall bei der 1470 Å-Linie noch nicht erfolgt.

Der ¹II → ¹Δ-Übergang erscheint bei etwa 0,3 Torr mit maximaler Intensität und war noch bei weniger als 10⁻³ Torr NH₃ beobachtbar.

Der energetisch ebenfalls mögliche und früher vermutete Zerfall unter Bildung eines NH-Radikals im ³II-Zustand



ist sehr unwahrscheinlich, da der erlaubte Übergang NH(³II) → NH(³Σ⁻) nicht auftrat.

Das NH₃-Molekül zerfällt bei der Photodissoziation zwischen 2200 Å und etwa 1650 Å in ein NH₂-Radikal und ein H-Atom ¹:



Unterhalb 1630 Å kann das NH₂ nach NEUMIN und TEREIN ² auch elektronisch angeregt entstehen und in Fluoreszenz seine α-Banden ausstrahlen:

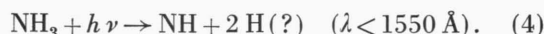


DRESSLER und SCHNEPP fanden bei der Bestrahlung von NH₃ in fester Phase bei 4,2 °K, daß unterhalb 1550 Å zusätzlich die primäre Bildung des NH-Radikals erfolgt ³. Auch in der Gasphase konnte das NH von BAYES, BECKER und WELGE ⁴ und von STUHL und

WELGE ⁵ als Primärprodukt, und zwar zum Teil mit Schwingungsenergie, nachgewiesen werden. Bei der NH-Bildung werden, wie DRESSLER und SCHNEPP vermuteten und neuerdings McNESBY, TANAKA und OKABE ⁶ festgestellt haben, die Wasserstoffatome wenigstens teilweise als Molekül abgespalten:



Ob auch eine Abspaltung von H-Atomen, d. h. der Prozeß



möglich ist, ist bisher nicht bekannt.

Bei der Photodissoziation ist die Quantenenergie – wie z. B. beim Zerfall (3) – oft wesentlich größer als die Dissoziationsenergie. Da die Dissoziationsenergie $D(\text{NH} - \text{H}_2) = 3,5 \text{ eV}$ beträgt ⁷, ver-

¹ G. HERZBERG u. D. A. RAMSEY, Disc. Faraday Soc. 14, 6 [1953].

² H. NEUMIN u. A. TEREIN, Acta Physicochimica U.R.S.S. 5, 465 [1936].

³ O. DRESSLER u. H. SCHNEPP, J. Chem. Phys. 32, 1682 [1960].

⁴ K. D. BAYES, K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. 17 a, 676 [1962].

⁵ F. STUHL u. K. H. WELGE, in Vorbereitung.

⁶ J. R. McNESBY, I. TANAKA u. H. OKABE, J. Chem. Phys. 36, 605 [1962].

⁷ M. SZWARC, J. Chem. Phys. 17, 505 [1949]. – A. G. GAYDON, Nature, Lond. 153, 407 [1944].



bleibt bei $1550 \text{ \AA} \pm 8 \text{ eV}$ ein Energieüberschuß von 4,5 eV, der in kinetische und innere Energie der Dissoziationsprodukte übergeht. Um festzustellen, ob das NH-Radikal elektronisch angeregt entstehen kann und genauere Information über den NH_3 -Zerfall im Vakuum-UV zu erhalten, wurde NH_3 unterhalb 1550 \AA bestrahlt und die Fluoreszenz zwischen 2300 und 5000 \AA untersucht. In dieser Arbeit werden die ersten Ergebnisse mitgeteilt.

Experimentelles

Die Bestrahlung erfolgte mit den Resonanzlinien des Kryptons (1165 \AA , 1236 \AA) und des Xenons (1295 \AA , 1470 \AA), die in üblicher Weise durch eine Mikrowellen-Niederdruckentladung⁸ erzeugt wurden. Das Entladungsröhr von $15 \text{ mm } \phi$ war durch ein $1,5 \text{ mm}$ starkes LiF-Fenster vom Fluoreszenzraum getrennt. Quantenbestimmungen mit einer NO-Ionisationskammer ergaben für beide Kryptonlinien zusammen einen Quantenstrom, der um den Faktor 40 größer war als derjenige der 1295 \AA -Xenonlinie allein. Die 1470 \AA -Xenonlinie liegt außerhalb der bis 1340 \AA reichenden Ansprechgrenze der NO-Kammer. Nach früheren Quantenmessungen an dem hier benutzten Lampentyp^{8,9} ist die Intensität der 1470 \AA -Linie etwa um den Faktor 40 bis 50 höher als die der 1295 \AA -Linie, d. h. die Gesamtintensitäten der Krypton- und Xenonlinien sind etwa gleich groß.

Einige Zentimeter vom LiF-Fenster entfernt wurde senkrecht zur Einstrahlungsrichtung das Spektrum mit einem Ebert-Spektrographen, der mit einer kontinuierlich drehbaren Gitteranordnung und einem Austrittsspalt in der Plattenebene versehen war, photoelektrisch aufgenommen. Der Photomultiplier (RCA, Typ 1P28) besitzt bei 3400 \AA seine maximale Empfindlichkeit. Die Halbwertsbreite seiner Empfindlichkeitskurve reicht etwa von 2300 \AA bis 5000 \AA .

Die Versuche wurden ohne Zusatzgase bei NH_3 -Drucken von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5,0 \text{ Torr}$ durchgeführt. Um eine Ansammlung von Reaktionsprodukten (H_2 , N_2 , N_2H_4) zu verhindern, wurde das Gas im Fluoreszenzraum kontinuierlich erneuert.

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt das Spektrum bei Kryptonstrahlung mit $0,3 \text{ Torr NH}_3$ in der Fluoreszenzkammer. Die mit Kr bezeichneten Linien traten auch ohne NH_3 in gleicher Intensität auf und sind langwelligere Kryptonlinien, die als Streulicht in den Spektrogra-

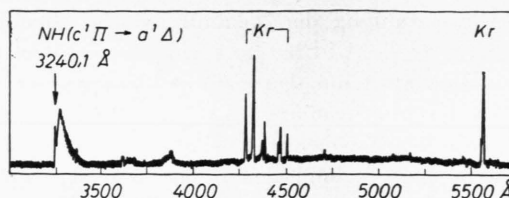


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum bei Einstrahlung der Kryptonresonanzlinien (1165 , 1236 \AA). NH_3 -Druck $0,3 \text{ Torr}$. Kr: langwellige Kryptonstreulinien.

phen gelangen. Bei 3240 \AA tritt eine Fluoreszenzbande auf, die in Abb. 2 noch einmal mit höherer Auflösung aufgenommen ist. Sie entspricht eindeutig der (0,0)-Bande des $\text{NH}(c^1\Pi) \rightarrow \text{NH}(a^1\Delta)$ -Überganges des NH-Radikals¹⁰ (vgl. Potentialdiagramm,

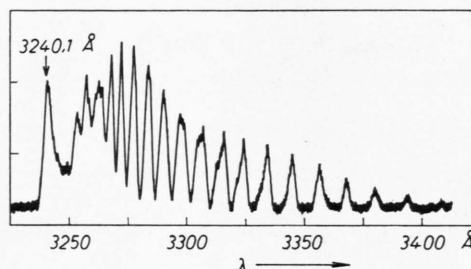


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum der (0,0)-Bande des ($^1\Pi \rightarrow ^1\Delta$)-Überganges vom NH-Radikal. Breite des Eintritts- und Austrittsspalt 1 mm . 3,4-m-Ebert-Gitterspektrograph, 2. Ordnung.

Abb. 4). Die Abhängigkeit ihrer Intensität vom NH_3 -Druck ist aus Abb. 3 zu ersehen. Andere NH-Elektronenübergänge – außer dem obigen sind nur noch der Triplettübergang $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$ bei 3360 \AA und im Singulettssystem der $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma^+$ bei 4400 \AA erlaubt – und andere als die (0,0)-Bande vom $^1\Pi \rightarrow ^1\Delta$ -System, sowie die α -Banden des NH_2 -Radikals wurden nicht beobachtet^{10a}. Daß die von NEUMIN und TERNIN bei der NH_3 -Photodissoziation im Vakuum-UV in Fluoreszenz gefundenen α -Banden² nicht erscheinen, liegt wahrscheinlich an der Unempfindlichkeit der Meßanordnung oberhalb 4500 \AA . Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß der Wirkungsquerschnitt für die Dissoziation (2) bei den verwendeten Wellenlängen gering ist. Gegenwärtig werden Versuche durchgeführt, um die Diskrepanz zu klären^{10a}.

⁸ W. GROTH, W. PESSARA u. H. J. ROMMEL, Z. Phys. Chem., N.F. **32**, 192 [1962].

⁹ H. OKABE u. J. R. McNESBY, J. Chem. Phys. **37**, 1340 [1962].

¹⁰ R. W. B. PEARSE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **143**, 112 [1934].

Bei Einstrahlung der Xenonlinien trat ebenfalls nur der $c^1II \rightarrow a^1\Delta$ -Übergang auf. Seine Intensität war jedoch etwa um den Faktor 40 schwächer als bei der Kryptonstrahlung. Aus dem Vergleich mit den oben angegebenen Intensitätsverhältnissen der Krypton- und Xenonlinien folgt, daß durch die 1470 Å-Linie keine $NH(c^1II)$ -Radikale gebildet werden.

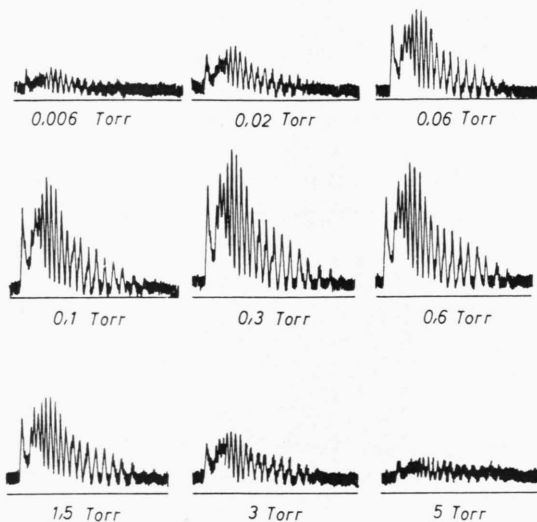


Abb. 3. Fluoreszenzintensität des $(0,0) - ({}^1II \rightarrow {}^1\Delta)$ -Überganges in Abhängigkeit vom NH_3 -Druck zwischen $6 \cdot 10^{-3}$ und 5 Torr; ohne Zusatzgase.

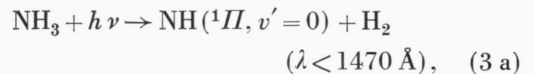
Durch folgende Blindversuche wurde sichergestellt, daß die Mikrowellenstrahlung keine Entladung im Fluoreszenzraum induzierte: Es wurde 1. der Strahler direkt auf den Fluoreszenzraum gerichtet, 2. bei evakuiertem Entladungsrohr der Sender in gleicher Weise wie bei den Meßversuchen betrieben, 3. eine Entladung in Neon, dessen Resonanzlinien vom LiF vollständig absorbiert werden, erzeugt. In keinem Fall war eine Fluoreszenz zu beobachten.

Mit einer TESLA-Spule wurde ohne Lichteinstrahlung direkt im Fluoreszenzraum eine schwache Hochfrequenzentladung erzeugt. Dabei traten zusätzlich zur $(0,0) - ({}^1II \rightarrow {}^1\Delta)$ -Bande mit erheblicher Intensität die $(0,0)$ - und $(1,1)$ -Banden des ${}^3II \rightarrow {}^3\Sigma^-$ -Überganges bei 3360 Å und 3370 Å auf.

^{10a} An m. b. d. Korr.: Inzwischen wurde der Meßbereich durch Verwendung eines EMI-Multipliers (Typ 6256 S) bis etwa 6000 Å erweitert und die Empfindlichkeit um den Faktor 10 erhöht. Auch bei diesen Messungen trat im Bereich von 2500–6000 Å nur die $(0,0)$ -Bande des ${}^1II \rightarrow {}^1\Delta$ -Überganges auf.

Diskussion

In Abb. 4 ist das Potentialkurvendiagramm des NH nach MULLIKEN¹¹ und HERZBERG¹², soweit es für die Diskussion erforderlich ist, dargestellt. Der Bildung der $NH({}^1II, v'=0)$ -Radikale entspricht eindeutig der Zerfall



Die Energie des ${}^1\Delta$ -Zustandes ist nicht mit Sicherheit bekannt¹², da der Übergang ${}^1\Delta \rightarrow {}^3\Sigma^-$ infolge seiner Metastabilität bisher nicht beobachtet worden ist. Mit dem von HERZBERG¹² angegebenen Wert

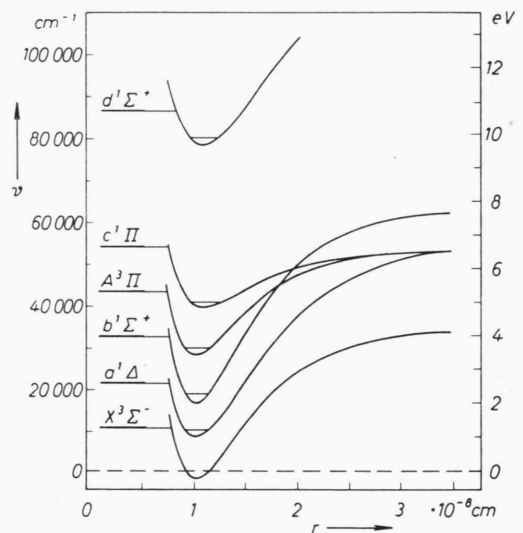


Abb. 4. Potentialkurvendiagramm des NH -Radikals nach MULLIKEN¹¹ und HERZBERG¹².

von 1,2 eV ergibt sich für den $({}^1II, v'=0)$ -Zustand 5,05 eV. Bei einer Dissoziationsenergie $D(NH - H_2) = 3,5$ eV wäre also der Prozeß (3 a) nur unterhalb 1440 Å möglich, was mit dem experimentellen Ergebnis, daß die 1470 Å-Linie (= 8,4 eV) keine $NH({}^1II)$ -Radikale erzeugt, übereinstimmt. Wenn $D(NH - H_2) = 3,5$ eV richtig ist, muß der ${}^1\Delta$ -Zustand mindestens 1,05 eV über dem ${}^3\Sigma^-$ -Grundzu-

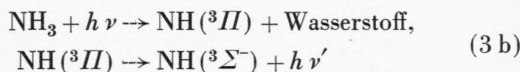
¹¹ R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. 4, 1 [1932].

¹² G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Comp., Princeton 1959.

stand liegen. Nimmt man 1,2 eV an, so werden beim Zerfall (3 a) bei 1165, 1236 und 1295 Å Überschußenergien von 2,0, 1,5 und 1,0 eV frei. Da sie zur 2 H-Bildung nicht ausreichen, können sie nur als kinetische Energie beider Bruchstücke bzw., da das NH-Radikal ohne Schwingungsenergie entsteht, als innere Energie des H₂ erscheinen.

Da vermutlich auch der strahlungslose Übergang bei Stößen vom ¹Δ-Zustand in den ³Σ⁻-Grundzustand infolge des Bahn- * und vor allem Spindrehimpulswechsels nur eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzt, ist bei der photochemischen NH₃-Zersetzung im Vakuum-UV zu berücksichtigen, daß sich, entsprechend ihrer Langlebigkeit, relativ hohe Konzentrationen von NH-Radikalen im ¹Δ-Zustand einstellen können.

Da der ³Π → ³Σ⁻-Übergang nicht erscheint, obwohl er erlaubt ist, und mit 3360 Å in der Nähe des Empfindlichkeitsmaximums der Meßanordnung liegt, ist der früher von NEUMIN und TEREIN² vermutete Zerfall unter Bildung eines NH(³Π)-Radikals:



zwischen 1165 Å und 1470 Å und vermutlich auch oberhalb 1470 Å wahrscheinlich nicht möglich^{10a}. Daß NEUMIN und TEREIN die NH-Fluoreszenz nicht gefunden haben, kann an einer zu geringen Intensität der von ihnen benutzten Wasserstofflampe unterhalb 1440 Å liegen.

Die maximal mögliche Zerfallswahrscheinlichkeit σ von (3 b) kann relativ zu derjenigen von (3 a) abgeschätzt werden. Die Emissionsintensität I_{nm} eines Überganges $n \rightarrow m$ ist bekanntlich durch

$$I_{nm} = N_n h c \nu_{nm} A_{nm} \quad (4)$$

gegeben, wo N_n die Anzahl der Teilchen im oberen Zustand n , ν_{nm} die Wellenzahl des Überganges und A_{nm} die Übergangswahrscheinlichkeit bedeuten. Vom Zustand ³Π ist nur der Übergang ³Π → ³Σ⁻ erlaubt, so daß statt der Übergangswahrscheinlichkeit auch

die Lebensdauer $\tau({}^3\Pi)$ gemäß

$$A({}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^-) = 1/\tau({}^3\Pi)$$

eingesetzt werden kann. Vom ¹Π-Zustand sind die beiden konkurrierenden Übergänge ¹Π → ¹Δ und ¹Π → ¹Σ⁺ möglich. Da aber der Übergang ¹Π → ¹Σ⁺ nicht beobachtet wird, ist seine Übergangswahrscheinlichkeit $A({}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma^+)$ sehr viel kleiner als $A({}^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta)$ anzunehmen. Dies steht in Einklang mit neueren Versuchen von FINK und WELGE¹³, bei denen der NH(¹Π)-Zustand durch Elektronenstoß erzeugt wurde.

Damit gilt für das Konzentrationsverhältnis $[\text{NH}({}^3\Pi)]/[\text{NH}({}^1\Pi)]$ bzw. das dazu proportionale Verhältnis der Zerfallswahrscheinlichkeiten in guter Näherung:

$$\frac{\sigma(3b)}{\sigma(3a)} = \frac{I({}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^-)}{I({}^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta)} \cdot \frac{\tau({}^3\Pi)}{\tau({}^1\Pi)} \cdot \frac{\nu({}^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta)}{\nu({}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^-)}. \quad (5)$$

Nach Messungen von BENNET und DALBY¹⁴ ist $\tau({}^3\Pi) = 4,2 \cdot 10^{-7}$ sec und nach FINK und WELGE¹³ ist $\tau({}^1\Pi) = 4,5 \cdot 10^{-7}$ sec. Aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß der Störuntergrund etwa 3% der intensivsten Linie beträgt. Da sich keine dem ³Π → ³Σ⁻-Übergang zuzuordnenden Linien aus dem Untergrund hervorheben, ist $I({}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^-) < I({}^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta)/30$ und mit den obigen Lebensdauern und Wellenlängen auch $\sigma(3b) < \sigma(3a)/30$ ¹⁵. Dabei ist die spektrale Intensitätsabhängigkeit der Meßanordnung praktisch vernachlässigbar, da die Banden beider Übergänge im gleichen schmalen Wellenbereich liegen.

Ob oberhalb der LiF-Durchlässigkeitsgrenze außer dem Prozeß (3 a) weitere Zerfallsmöglichkeiten mit NH-Bildung existieren, ist bisher nicht mit Sicherheit bekannt¹⁵.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. GROTH für die ständige Förderung der Arbeit und der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. für die Bereitstellung von Mitteln. Die Arbeit wurde teilweise von der USAF unter Grant No. AF-EOAR-63-94 gefördert.

* ΔΔ=2.

¹³ E. FINK u. K. H. WELGE, in Vorbereitung.

¹⁴ R. G. BENNET u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **32**, 1716 [1960].

¹⁵ A n m. b. d. K o r r.: Auf Grund der neueren Messungen gilt $I({}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^-) < I({}^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta)/300$ und $\sigma(3b) < \sigma(3a)/300$.