

Da sich die Intensität der (1,1)-Bande bei hohen Zusatzgasdrucken (Ar, H₂, N₂) praktisch noch nicht änderte, sind zur Relaxation des ersten Schwingungszustandes ($v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$) — entsprechend einem Druck von 400 Torr und 4 μ sec Meßdauer — mehr als $1 \cdot 10^5$ Stöße mit Ar, H₂ und N₂ erforderlich. Für genauere Relaxationsmessungen waren die (1,1)-Bandenintensitäten zu gering.

Weitere Untersuchungen werden bei größeren Verzögerungszeiten durchgeführt.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. GROTH für die ständige Förderung der Arbeit; sie wurde durch Mittel der Cambridge Research Laboratories OAR und der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. unterstützt.

Blitzlicht-Photolyseanordnung für das Schumann-UV mit hoher Zeitauflösung

Von D. KLEY, F. STUHL und K. H. WELGE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **18 a**, 906—913 [1963]; eingegangen am 15. Juni 1963)

Für Photolyseuntersuchungen in der Gasphase wurde eine Blitzlicht-Photolyseanordnung entwickelt, die bei hohen Quantenströmen Bestrahlungen im Vakuum-UV bis zur Grenze der LiF-Durchlässigkeit ermöglicht. Da das Reaktionsgefäß vom Entladungsraum durch eine Reihe von LiF-Fenstern vakuumdicht abgeschlossen ist, können — im Gegensatz zu fensterlosen Anordnungen — reaktionskinetische Untersuchungen durchgeführt werden. Die Photolyselichtblitzdauer beträgt im Quarz-UV 1 bis 2 μ sec, d. h. die Zeitauflösung ist bei Drucken von einigen 10^{-2} Torr etwa gleich der mittleren Stoßzeit.

Zwischen 2000 und 3500 Å werden in ein 61 cm langes Heraluxrohr von 36 mm Durchmesser bei 1440 Wsec $1 \cdot 10^{19}$ Quanten/Entladung und in ein mit LiF-Fenstern versehenes, 76 cm langes Rohr bei 1870 Wsec unterhalb 1340 Å etwa $5 \cdot 10^{17}$ Quanten/Entladung emittiert. Die Entladungsenergie kann bei gleichbleibender Blitzdauer auf mehrere kWsec gesteigert werden.

Während photochemische Untersuchungen bis zur Grenze der LiF-Durchlässigkeit bei kontinuierlicher Bestrahlung seit langem durchgeführt werden, ist die Blitzlichtphotolyse bisher fast ausschließlich oberhalb von 2000 Å angewandt worden. Zu den Ausnahmen gehören Versuche von NELSON und RAMSEY¹, die ein Entladungsrohr aus Saphir mit einer Durchlässigkeit bis etwa 1450 Å benutzten. Die Entladungsenergie war jedoch auf maximal 100 Wsec begrenzt. Wesentlich höhere Entladungsenergien mit größeren Lichtintensitäten erreichten neuerdings BLACK und PORTER² mit einer Anordnung, bei der das Reaktionsgefäß aus Quarz mit einer Durchlässigkeit bis ebenfalls unterhalb 1550 Å besteht. Bei 2000 Wsec Entladungsenergie besaß der Blitz eine Halbwertdauer von 30 μ sec. BAYES, BECKER und WELGE haben versucht, den Entladungs-

Reaktionsraum durch CaF₂-Fenster zu trennen⁴. Dabei zeigte sich jedoch, daß die Fenster nach wenigen Belichtungen ihre Durchlässigkeit im Schumann-UV bis mindestens 1550 Å praktisch vollständig verlieren. Versuche mit fensterlosen Photolyseanordnungen^{3,4} haben den Nachteil, daß es schwierig ist, durch die Entladung verursachte Druckschwankungen vom Reaktionsraum fernzuhalten.

Für die Blitzlichtphotolyse in der Gasphase sind zur Erzeugung ausreichend intensiver Photolyselichtblitze Entladungsenergien von 1000 bis 10 000 Wsec erforderlich⁵. Als Lichtquellen werden meistens Impulsentladungen in 10–100 cm langen, mit Edelgasen von einigen 10 Torr gefüllten Quarzrohren, die parallel zum Reaktionsrohr liegen, benutzt. Die damit erreichten Blitzdauern von 30 μ sec bis

¹ L. S. NELSON u. D. A. RAMSEY, J. Chem. Phys. **25**, 372 [1956].

² G. BLACK u. G. PORTER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **266**, 185 [1962].

³ H. SCHÜLER u. E. KRIMMEL, Z. Naturforschg. **12 a**, 528 [1957].

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

⁵ G. PORTER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **200**, 284 [1950]; Z. Elektrochem. **64**, 59 [1960].

⁶ G. HERZBERG, Proc. Roy. Soc., Lond. A **262**, 291 [1961]. — R. G. W. NORRISH u. G. A. OLDERSHOW, Proc. Roy. Soc., Lond. A **262**, 1 [1961]. — G. B. KISTIAKOWSKI u. P. H. KYDD, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4825 [1957]. — G. B. KISTIAKOWSKI u. K. SAUER, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1066 [1958].

⁷ N. BASCO u. R. G. W. NORRISH, Disc. Faraday Soc. **33**, 99 [1962].



1 msec sind zur Untersuchung schneller Reaktionen⁶ mit Stoßausbeuten über 10^{-3} , der Relaxation höherer Schwingungszustände⁷, photochemischer Primärprozesse usw. zu lang, weil während des Photolyseblitzes viele Stöße erfolgen. Einer Vergrößerung der Stoßzeit durch niedrige Drücke sind durch die gleichzeitig abnehmende Absorption bzw. Radikalkonzentration Grenzen gesetzt. In der Regel ist es kaum möglich, bei weniger als einigen 10^{-2} Torr des Muttermoleküls zu arbeiten. Um bei diesen Drücken Stöße weitgehend auszuschließen, sind Blitzdauern von etwa 1 μsec erforderlich.

An anderer Stelle wird über Untersuchungen der Primärprozesse bei der Photolyse des PH_3 im Quarz-UV⁸ und des NH_3 im Vakuum-UV⁹ berichtet, wobei Anordnungen benutzt wurden, die Belichtungen bis zur Durchlässigkeitsgrenze des LiF gestatten und bei eingen kWsec Entladungsenergie ein zeitliches Auflösungsvermögen von etwa 2 μsec besitzen. Da sich die Anordnungen zum Teil erheblich von den bisher üblichen unterscheiden, werden ihre Eigenschaften und ihr Aufbau mitgeteilt.

1. Entladungseinheit der Photolyseanordnung

Die Blitzdauer von Impulsentladungen nimmt mit abnehmender Entladungsenergie und Induktivität des Entladungskreises ab. Da eine vorgegebene Lichtmenge eine bestimmte Entladungsenergie erfordert, kann die Blitzdauer durch Aufteilung der Energie auf kleinere, parallele Entladungseinheiten verringert werden. Voraussetzung ist, daß alle Entladungen innerhalb einer Zeit gezündet werden, die klein im Vergleich zur Blitzdauer einer Entladungseinheit ist.

Da die Blitzdauer, Quantenergiebigkeit, spektrale Intensitätsverteilung und der Aufbau der gesamten Photolyseanordnung durch die Eigenschaften einer Entladungseinheit gegeben sind, wurde zunächst eine Einheit entwickelt und untersucht.

Eine Entladungseinheit der Photolyseanordnung für das Vakuum-UV (Abb. 15) ist in Abb. 1 dargestellt. Der zylindrische, mit koaxialem Anschluß versehene Kondensator K ist mit seinem Gehäuse unmittelbar an die geerdete Entladungskammer G aus Messing angesetzt. E_1 ist die auf positivem Potential befindliche Hochspannungselektrode. Durch die in die Kammerwand eingelassene, geerdete Gegenelektrode E_0 ragt,

mit einem Aluminiumoxydröhrchen isoliert, ein Wolframstift als Triggerelektrode T. Die Elektroden bestehen aus Kupfer und haben 20 mm Durchmesser. Aus Gründen, die weiter unten mitgeteilt werden, erfolgen die Entladungen meist in reinem Stickstoff bei relativ

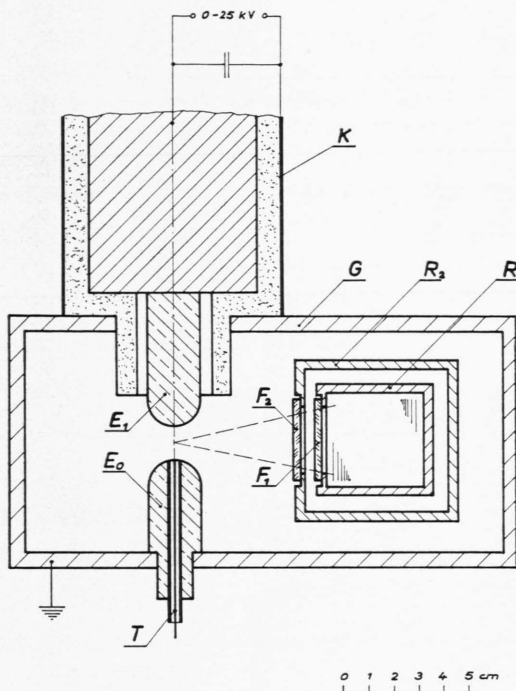


Abb. 1. Entladungseinheit für das Vakuum-UV.

hohen Drücken (bis 800 Torr) und kleinen Elektrodenabständen (10–20 mm). Es standen zwei, in ihrem äußeren Aufbau und ihren Abmessungen gleiche induktivitätsarme Kondensatortypen zur Verfügung: Typ I: 0,5 μF Kapazität, 25 kV Maximalspannung, 1,35 MHz Eigenfrequenz, 30 m μH Eigeninduktivität, und Typ II: 0,1 μF , 25 kV, 3,1 MHz, 30 m μH .

2. Entladungsdauer einer Entladungseinheit

Bei vorgegebener Induktivität eines Entladungskreises erfolgt die schnellste Entladung des Kondensators bei aperiodischer Dämpfung. Um gleichzeitig im Funken einen möglichst hohen Energieumsatz und eine hohe Lichtausbeute zu erreichen, sollte der aperiodische Widerstand möglichst im Funkenplasma liegen. Für den Funkenwiderstand gilt bei Atmosphärendruck $R = k \cdot l / Q$, wo l der Elektrodenabstand, Q die Ladungsmenge und k ein

⁸ D. KLEY u. K. H. WELGE, Z. phys. Chem., im Druck.

⁹ F. STUHL u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. **18 a**, 900 [1963], voranstehend.

von der Gasart, der Elektrodenform und der Spannung abhängiger Parameter ist¹⁰.

Abb. 2 a zeigt den zeitlichen Spannungsverlauf an der Funkenstrecke des 0,5 μF -Kondensators (KO-Typ I) bei 800 Torr N_2 und 15 mm Elektrodenabstand, 24 kV Spannung; die Entladung erfolgt als gedämpfte Schwingung mit ca. 1 μs Schwingungsdauer. Aus dem Diagramm ergibt sich für den Entladungskreis eine Gesamtinduktivität von $L = 50 \text{ m}\mu\text{H}$, eine

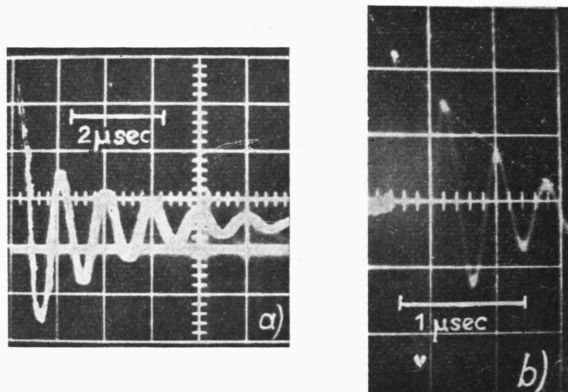


Abb. 2. Spannung an einer Funkenstrecke (800 Torr N_2 , 15 mm Elektrodenabstand, 24 kV Maximalspannung). a) Kondensator I (0,5 μF), 1 μsec pro Teilstrich; b) Kondensator II (0,1 μF), 0,5 μsec pro Teilstrich.

Dämpfung $R/2L = 0,65 \text{ MHz}$ und damit ein Wirkwiderstand $R = 6,5 \cdot 10^{-2} \Omega$. Für die aperiodische Dämpfung wäre ein Widerstand von $0,63 \Omega$ erforderlich, der jedoch im Funken nicht ohne weiteres realisiert werden konnte, da der Elektrodenabstand und die Gasart durch andere Bedingungen vorgegeben waren. Abb. 2 b zeigt das entsprechende Ergebnis mit dem 0,1 μF -Kondensator (KO-Typ II). Hier ist $L = 40 \text{ m}\mu\text{H}$, $R/2L = 1,35 \text{ MHz}$, $R = 1,1 \cdot 10^{-1} \Omega$ und der aperiodische Widerstand $1,3 \Omega$. Die Schwingungsdauer beträgt etwa 0,4 μsec .

3. Blitzdauer einer Entladungseinheit

Im Gegensatz zur Entladung erfolgt die Lichtemission bei 800 Torr Stickstoff ohne Oszillation. Abb. 3 a und 3 b zeigen den zeitlichen Verlauf der Intensität im Empfindlichkeitsbereich eines RCA, 1 P 22 Multipliers (Empfindlichkeitsmaximum S 8, 4200 Å) bei 156 Wsec (KO Typ I) und 30 Wsec (KO Typ II) Entladungsenergie. Der Vergleich mit

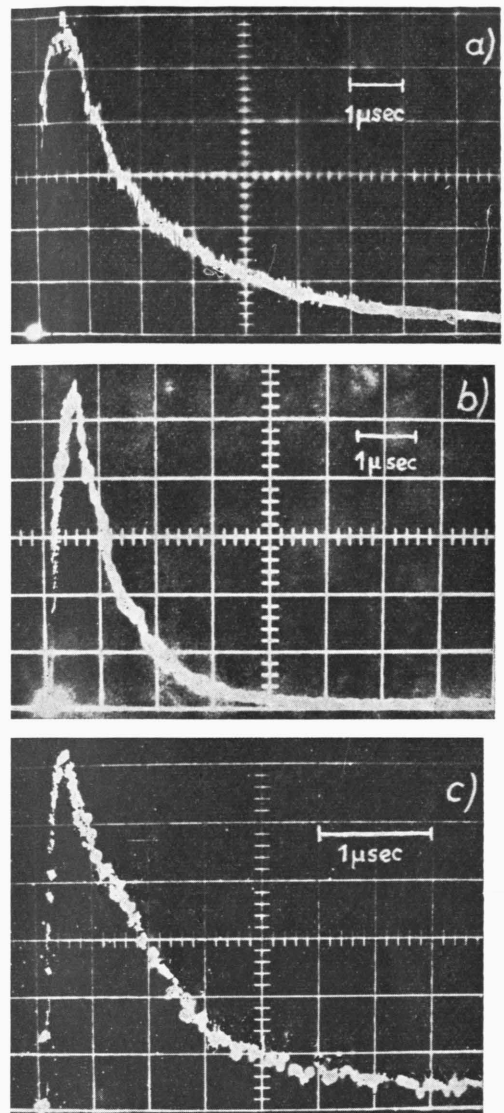


Abb. 3. Lichtimpuls einer Funkenstrecke (800 Torr N_2 , 15 mm Elektrodenabstand, 24 kV Spannung). a) Kondensator I, 3000–6000 Å, 1 μsec pro Teilstrich; b) Kondensator II, 3000–6000 Å, 1 μsec pro Teilstrich; c) Kondensator I, mit Interferenzfilter, 3475 Å, 0,5 μsec pro Teilstrich.

Abb. 2 a und 2 b zeigt, daß der größte Teil der Emission innerhalb der ersten beiden Entladungsperioden erfolgt. Die Intensität nimmt beim KO-Typ I in etwa 2,3 μsec und beim KO-Typ II in 1,4 μsec auf $1/e$ -tel ihres Maximalwertes ab. Im folgenden wird die $1/e$ -Dauer als Blitzdauer τ_p bezeichnet. Abb. 4 gibt die Blitzdauer als Funktion der Entladungsenergie bzw. der Spannung wieder (KO-Typ I). Sie nimmt mit fallender Energie ab und beträgt z. B. bei 25 Wsec 1 μsec . Wird in den äußere-

¹⁰ F. FRÜNGEL, Impulstechnik, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1960.

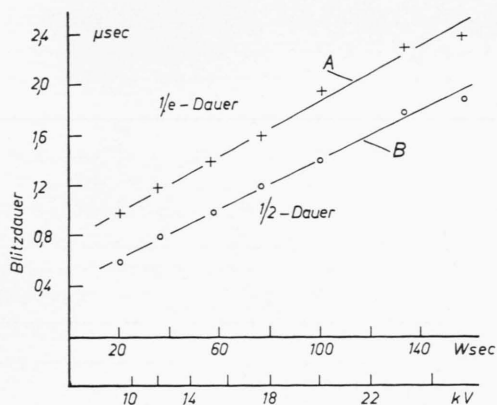


Abb. 4 a. Blitzdauer als Funktion der Entladungsenergie (800 Torr N_2 , 15 mm Elektrodenabstand, Kondensator I, Kurve A \triangleq $1/2$ -Dauer, Kurve B \triangleq $1/e$ -Dauer).

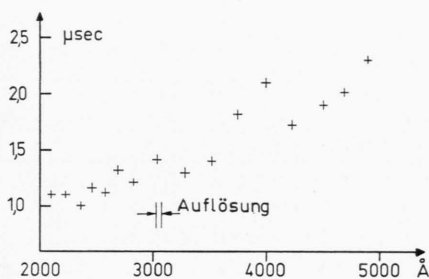


Abb. 4 b. Blitzdauer als Funktion der Wellenlänge bei 144 Wsec (800 Torr N_2 , 15 mm Elektrodenabstand, Kondensator I, 24 kV).

ren Entladungskreis der aperiodische Widerstand von 0,65 gelegt, so verringert sich τ_p auf 0,5 μ sec. Diese kleine Blitzdauer ist jedoch nicht anwendbar, da wegen des Verhältnisses Außenwiderstand/Funkenwiderstand = 10 : 1 der größte Teil der Energie im Außenwiderstand verbraucht wird und die Lichtausbeute, wie Quantenmessungen im Quarz- und Vakuum-UV zeigten, mindestens um den Faktor 10 abnimmt.

Die Blitzdauer wurde in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Mit einem Interferenzfilter (Schott, UV-JL), dessen Durchlässigkeitsmaximum bei 3475 Å liegt und dessen Halbwertsbreite 75 Å ist, beträgt sie statt 2,4 nur noch etwa 1,2 μ sec (Abb. 3 c). Abb. 4 b zeigt die Blitzdauer als Funktion der Wellenlänge zwischen 2000 und 5000 Å. Die Messungen erfolgten mit einem Gitterspektrographen, der in der Plattenebene einen Austrittsspalt besaß. Das Auflösungsvermögen geht aus der Abbildung hervor. Als Detektor diente ein RCA-1P28 Multiplier, dessen Empfindlichkeitsbereich von 2000

bis 7500 Å reicht. Der zeitliche Intensitätsverlauf im Vakuum-UV ist noch nicht untersucht worden.

Mit Argon als Entladungsgas (ebenfalls 800 Torr) oszilliert die Lichtintensität (Abb. 5) wahrscheinlich infolge des beim Argon im Vergleich zum Stickstoff geringeren Funkenwiderstandes.

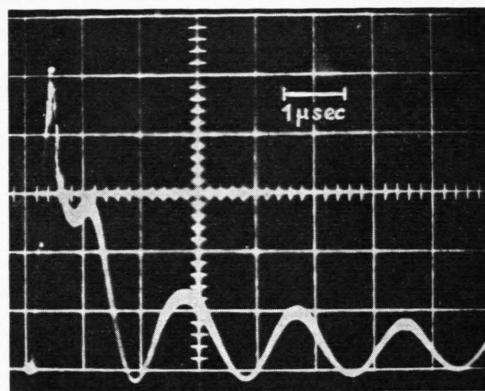


Abb. 5. Lichtimpuls einer Funkenstrecke in 800 Torr Argon im Intervall 3000–6000 Å, 1 μ sec pro Teilstrich (Kondensator I, 24 kV, 15 mm Elektrodenabstand).

4. Quantenergiebigkeit einer Entladungseinheit zwischen 1100 und 1340 Å

Die Unterteilung der gesamten Entladungsenergie auf mehrere Funkenstrecken mit kleinem Elektrodenabstand bei hohem Druck des Entladungsgases bietet außer der Verringerung der Blitzdauer die Möglichkeit, LiF-Fenster nahe den Funken anzubringen, da das Plasma nur eine geringe Ausdehnung hat und der Plasmaschlauch praktisch in der Funkenachse verläuft. Bei größeren Elektrodenabständen neigt der Plasmaschlauch dazu, seitlich abzuknicken und gelangt damit an die Fenster. Die Ausdehnung des Plasmas ist in Abb. 6 zu erkennen, die Aufnahmen eines Funkens von 156 Wsec (25 kV, 0,5 μ F) in 800 Torr Stickstoff bei 15 mm Elektrodenabstand mit verschiedenen starken Filtern vor der Kamera wiedergibt. Unter diesen Bedingungen lassen sich 1 mm dicke, 30×30 mm² große LiF-Fenster bis etwa 3 cm von der Funkenachse entfernt einsetzen, wobei der Raum hinter den Fenstern evakuiert sein kann. Es zeigt sich, daß die Fenster zerstört werden, sobald sie mit dem Plasma in Berührung kommen, also wahrscheinlich durch thermische Beanspruchung und weniger durch Druckstöße.

Die Quantenergiebigkeit einer Entladungseinheit (maximal 156 Wsec) zwischen etwa 1100 und

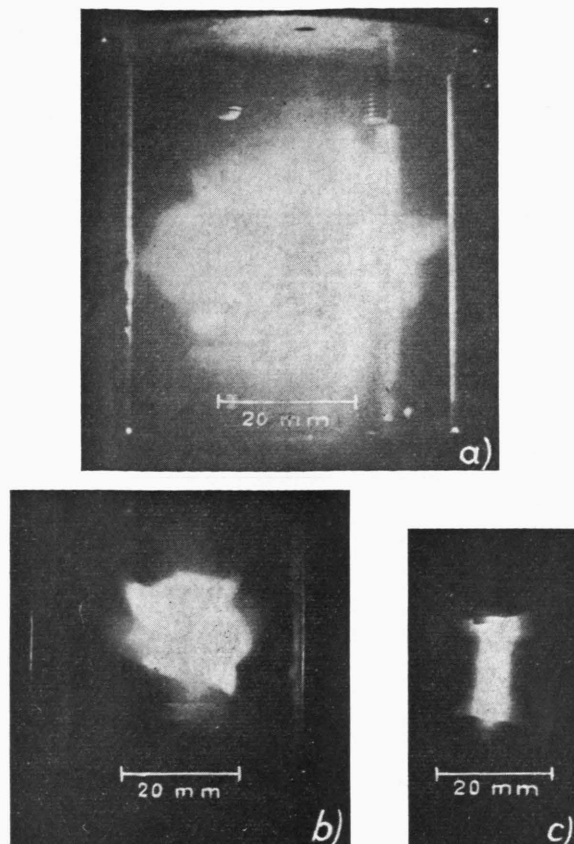


Abb. 6. Ausdehnung des Funkenplasmas (800 Torr N_2 , Kondensator I, 25 kV, 15 mm Elektrodenabstand).

1340 Å bzw. 1250 und 1340 Å wurde analog zu früheren Untersuchungen^{11, 12} mit einer NO-Ionisationskammer gemessen. Die Meßanordnung geht aus

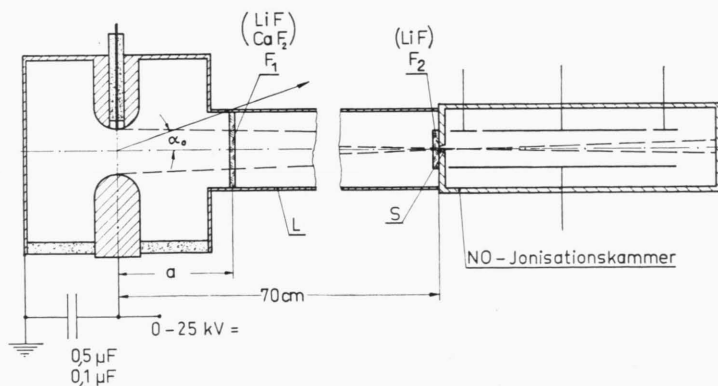


Abb. 7. Meßanordnung für die Quantenergiebigkeit unterhalb 1340 Å ($F_1 = 25 \times 25 \text{ mm}^2$).

der Abb. 7 hervor. Die Meßintervalle ergeben sich aus den Durchlässigkeitsgrenzen der Fenster F_1 , F_2 , die aus LiF bzw. CaF_2 bestanden, und der Ionisationsgrenze des NO bei 1340 Å. Die pro Entladung unterhalb 1340 Å durch den Spalt S ($0,5 \times 5 \text{ mm}^2$) tretende Quantenmenge q ist durch die in der Kammer gebildete Ladungsmenge, den Ionisations- und Gesamtabsorptionsquerschnitt des NO zwischen 1100 und 1340 Å gegeben^{11, 12}. Da die Winkelverteilung der Intensität in dem durch F_1 und a gegebenen relativ kleinen Winkelbereich, wie Messungen unter verschiedenen Winkeln α_0 ergaben, praktisch noch kugelförmig ist, läßt sich aus q und der Geometrie der Anordnung der Quantenstrom I durch 1 cm^2 des Fensters F_1 bzw. der Quantenstrom pro sterad I_0 bei nicht zu großen Winkeln α_0 berechnen. Im folgenden wird I_0 als „Quantenergiebigkeit“ bezeichnet.

a) CaF_2 -Fenster

CaF_2 -Fenster wurden mit 800 Torr N_2 als Entladungsgas bei einem Abstand $a = 7 \text{ cm}$ schon nach der ersten Entladung so stark undurchlässig, daß bei weiteren Entladungen keine Ionisation des NO mehr meßbar war. Die Kristalle zeigten nach mehreren Belichtungen eine intensive, ins Kristallinnere hin schwächer werdende rötliche Färbung, die offenbar durch eine Strahlenschädigung hervorgerufen wurde. Die Färbung verschwand nach einigen Wochen bei Zimmertemperatur wieder. Die Versuche bestätigen die in einer früheren Arbeit mit CaF_2 -Fenstern gemachten Erfahrungen.

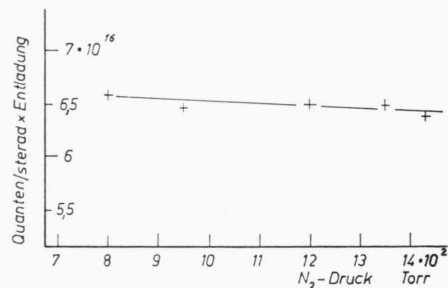


Abb. 8. Quantenergiebigkeit zwischen 1100 und 1340 Å als Funktion des N_2 -Druckes in der Entladungskammer (Kondensator I, 24 kV, 156 Wsec, 15 mm Elektrodenabstand, Fensterabstand $a = 7 \text{ cm}$).

¹¹ K. WATANABE, F. F. MARMO u. E. C. Y. INN, Phys. Rev. **91**, 1155 [1953].

¹² K. BAYES, K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **16 a**, 1089 [1961].

b) LiF-Fenster

Beim LiF konnte selbst bei 4,5 cm Abstand und 1000 Belichtungen (156 Wsec) keine Strahlenschädigung festgestellt werden. Eine geringe Durchlässigkeitsabnahme wurde durch Niederschläge auf der Fensteroberfläche infolge Elektrodenzerstäubung verursacht. Die Durchlässigkeit nahm mit Kupferelektroden bei 156 Wsec nach 100 Entladungen bei Fensterabständen von 4,5, 7,0 und 10 cm jeweils um 13%, 3% und 1,3% ab. Die Fenster konnten leicht gesäubert werden und besaßen danach wieder ihre ursprüngliche Durchlässigkeit. Aluminium- und Edelstahl Elektroden führten zu wesentlich stärkeren Niederschlägen.

Die Quantenergiebigkeit I_0 ist vom Druck des Entladungsgases praktisch unabhängig, wie Abb. 8 im Fall des Stickstoffs zeigt.

Im Vergleich zum Stickstoff werden mit Wasserstoff und Argon wesentlich weniger Quanten erzeugt. Bei H_2 und Ar betrug die Quantenergiebigkeit nur etwa 1/3 derjenigen mit Stickstoff. Der Reinheitsgrad der Gase war bei N_2 : 99,99%, H_2 : 99,99% und Ar: 99,999%. Für alle weiteren Versuche wurde daher Stickstoff verwendet.

Die Abhängigkeit von der Entladungsenergie bzw. Spannung ist für beide Kondensatoren I und II in Abb. 9 dargestellt. I_0 steigt beim KO-Typ I zunächst linear mit U an, strebt aber bei höheren Spannungen einem konstanten Wert zu. Die Quantenergiebigkeit ist — wie die Abbildung zeigt — relativ stark vom Abstand zwischen dem Fenster und dem Funken abhängig, und zwar stärker als auf Grund der Absorption der LYMAN-BIRGE-HOPFIELD-Serie des N_2 zu erwarten wäre.

Relativ zur Entladungsenergie ist die Lichtausbeute mit dem 0,1 μ F-Kondensator größer als mit dem 0,5 μ F-Kondensator (Abb. 9). Während sich bei gleicher Spannung die Energien wie 1 : 5 verhalten, ist das Verhältnis der Quantenergiebigkeit 1 : 3.

Abb. 10 zeigt die Quantenergiebigkeit bei zwei Elektrodenabständen (11 und 14 mm). Bei den höheren Entladungsenergien werden mit größeren Elektrodenabständen — wahrscheinlich infolge des größeren Funkenwiderstandes — mehr Quanten erzeugt.

Es erwies sich als erforderlich, das Entladungsgehäuse für jede Belichtung mit frischem N_2 zu füllen, da sich andernfalls die Emission von einer zur nächsten Entladung sehr stark verringerte. Bei einer

Versuchsreihe mit mehreren aufeinanderfolgenden Belichtungen wurde das Entladungsgefäß mit einem genügend starken N_2 -Strom durchspült.

Die maximale Quantenergiebigkeit eines Funkens ist bei 156 Wsec Entladungsenergie $I_0 = 9 \cdot 10^{16}$ Quanten/Entladung \times sterad (Abb. 9). Bei verschiedenen Fenstern gleicher Dicke ergaben sich infolge ihrer unterschiedlichen Durchlässigkeit Abweichungen der Intensität bis maximal $\pm 30\%$. Im Mittel streute die Quantenergiebigkeit eines Funkens bei gleichem Fenster von Entladung zu Entladung jedoch nur um $\pm 3\%$.

5. Quantenergiebigkeit einer Funkenstrecke zwischen 2000 und 3500 Å

Für Photolyseversuche im Quarz-UV wurden Entladungsstrecken verwandt, die sich in ihrem Aufbau von den oben beschriebenen nur geringfügig unterscheiden. Beide Entladungseinheiten besitzen bei 4200 Å dieselbe Blitzdauer. Die Gegenelektrode E_0 wird, wie aus Abb. 11 hervorgeht, von vier durch Aluminiumoxydröhrchen Alox isolierte Rückleiterdrähte L gehalten.

Die Quantenergiebigkeit wurde im Bereich von 2000 bis 3500 Å mit einem Uranyloxylat-Aktinometer gemessen¹³, wobei das Aktinometer (Abb. 11), dessen inneres Rohr aus Heralux bestand, den gesamten Emissionswinkel der Funkenstrecke umfaßte. Die Quantenausbeute wurde zu 0,6 angenommen. Wie Abb. 12 zeigt, nimmt die Zahl der erzeugten Quanten mit der Spannung bzw. Entladungsenergie zu und erreicht bei 25 kV bzw. 156 Wsec $5 \cdot 10^{18}$ Quanten/Entladung. Bei einer mittleren Quantenenergie von 2760 Å beträgt die Lichtausbeute 3% und ist von gleicher Größe wie bei Quarzblitzlichtlampen mit niedrigen Edelgasdrucken und großen Elektrodenabständen⁵.

6. Spektrum zwischen 1100 und 5500 Å

Das Spektrum eines Funkens in 800 Torr N_2 mit 156 Wsec Entladungsenergie und 15 mm Elektrodenabstand wurde mit einem 1-m-Vakuumgitterspektrographen aufgenommen. Der Funke war vom Eintrittsspalt (10 μ breit) 30 cm entfernt. Für den Bereich bis 2400 Å wurden Q3-Platten und für den

¹³ G. S. FORBES u. L. J. HEIGHT, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2363 [1934].

Bereich von 2400 bis 5500 Å HP3-Platten benutzt. Abb. 13 gibt das Spektrum im Schumann-UV (Abb. 13 a) und im Sichtbaren und Quarz-UV-Bereich (Abb. 13 b) wieder.

Im langwelligen Bereich besteht das Spektrum im wesentlichen aus einem Kontinuum mit überlagerten Linien und Banden. Unterhalb 1800 Å nimmt die Intensität des Kontinuums zugunsten der diskontinuierlichen Intensitätsverteilung ab. Außer breiten Emissionsbanden sind einige Linien des Elektrodenmaterials (Kupfer, Wolfram, Aluminiumoxyd) vorhanden. Auf den Originalplatten sind Linien und Banden bis etwa 1135 Å zu erkennen. Die LYMAN-BIRGE-HOPFIELD-Serie des Stickstoffmoleküls tritt in Absorption bis zur (0,9)-Bande auf.

7. Photolyseanordnungen

a) Synchronisation

Abb. 14 zeigt das Schaltschema und Abb. 15 den Aufbau der Photolyseanordnung für das Vakuum-UV. An die geerdete Entladungskammer G aus Messing sind 12 Kondensatoren (Typ I) mit den auf positivem Potential liegenden Hochspannungselektroden E_1 abwechselnd von oben und unten induktivitätsarm angeschlossen. Die Gegenelektroden E_0 sind in die Kammerwand eingesetzt. Alle Funkenstrecken werden durch einen negativen Hochspannungsimpuls synchron gezündet, der von der gemeinsamen Triggerfunkenstrecke F_T aus über gleich lange (1 m) Hochspannungsverzögerungskabel V (1500 Ω Wellenwiderstand, 0,25 μsec/m Verzögerung, 15 MHz Bandbreite) den Triggerelektroden in E_0 zugeführt wird. Der Zündimpuls wird mit möglichst kurzer Anstiegszeit, die durch die Verzögerungskabel V weiter verringert wird, durch die Entladung eines induktivitätsarmen Zündkondensators K_T (Typ I) erzeugt.

Die Bedingungen für die synchrone Zündung mehrerer paralleler Dreielektrodenfunkenstrecken sind von HINTZ und BEERWALD¹⁴ untersucht worden. Wenn U_{\max} die statische Durchbruchspannung und $U < U_{\max}$ diejenige Spannung ist, bei welcher die Funken durch den Triggerimpuls gezündet werden, so erfolgen die Zündungen mit um so kleinerer mittlerer zeitlicher Schwankung, je näher U an U_{\max} liegt. Bei $U = 24$ kV (Spannung an K) und 20 kV Zündimpulshöhe am Eingang der Verzögerungskabel (Spannung an K_T) ließ sich eine mittlere Zündgenauigkeit der zwölf Funken von etwa

10^{-7} sec erreichen. Diese Zeit ist klein im Vergleich zur Blitzdauer einer Entladungseinheit. Abb. 16 zeigt links den Lichtimpuls P_h der 12 Funken in 800 Torr N_2 mit 15 mm Elektrodenabstand und $U = 24$ kV. Die Blitzdauer beträgt wie bei einer Entladungseinheit etwa 2,3 μsec.

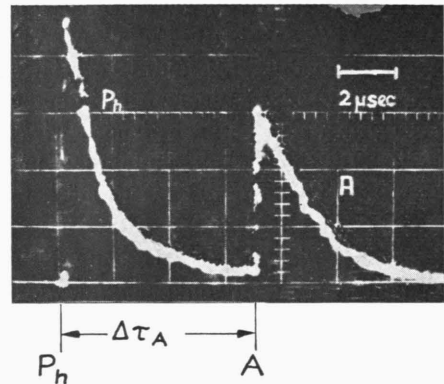


Abb. 16. Photolyseblitz P_h aller 12 Entladungseinheiten (1730 Wsec) und Analysenblitz A (80 Wsec) mit $\Delta\tau_A = 7,8$ μsec Verzögerung, 2 μsec pro Teilstrich, 3000–6000 Å.

b) Anordnung für das Vakuum-UV

Ins Entladungsgehäuse sind parallel zu den Funkenstrecken zwei rechteckige, 760 mm lange Edelstahlrohre R_1 und R_2 vakuumdicht eingesetzt (siehe Abb. 1 und Abb. 15). Sie besitzen entladungsseitig 23 rechteckige, 25×25 mm² große Öffnungen, die durch 1 mm dicke LiF-Fenster verschlossen sind. Der Abstand zwischen den Fensterreihen F_1 , F_2 beträgt 6 mm; in den Zwischenraum können Gase als Filter eingelassen werden. Die Fenster F_2 sind von den Funken 5,4 cm entfernt. Das innere Reaktionsrohr R_1 hat einen lichten Querschnitt von 38×38 mm² und ist auf den Stirnseiten zum Durchtritt des Analysenlichtes mit Suprasilfenstern verschlossen.

Aus der Quantenergiebigkeit I_0 einer Funkenstrecke ergibt sich näherungsweise die insgesamt unterhalb 1340 Å pro Entladung ins Reaktionsrohr eintretende Quantenmenge Q . Es kann angenommen werden, daß von der Quantenmenge, die eine Funkenstrecke in Richtung der ganzen Fensterfront aussendet, nur etwa 1/4 bis 1/2 ins Reaktionsrohr gelangt. Strahlen, die unter größerem Winkel auf die Fenster auftreffen, werden infolge der mit dem Winkel zunehmenden Reflexion und Fensterschichtdicke sehr stark geschwächt oder durch die Stege völlig abgeschirmt. Eine Funkenstrecke leuchtet einen Rohrabchnitt von 5–10 cm aus. Aus $I_0 = 9 \cdot 10^{16}$ Quanten/Entladung × sterad (Abb. 9) ergeben sich also pro Funkenstrecke

¹⁴ E. HINTZ u. H. BEERWALD, Proc. Int. Conf. on Ionisation Phenomena in Gases, Uppsala 1959, Vol. I, S. 468.

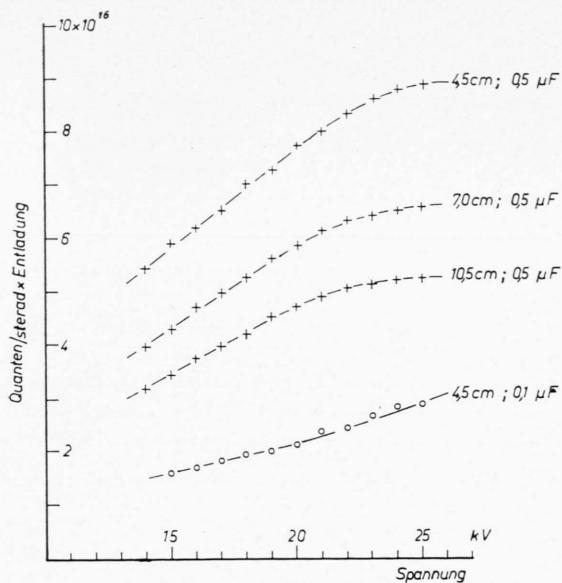


Abb. 9. Quantenergiebigkeit zwischen 1100 und 1340 Å als Funktion der Spannung bzw. Energie bei verschiedenen Fensterabständen a (800 Torr N_2 , 15 mm Elektrodenabstand, + \triangle Kondensator I, o \triangle Kondensator II).

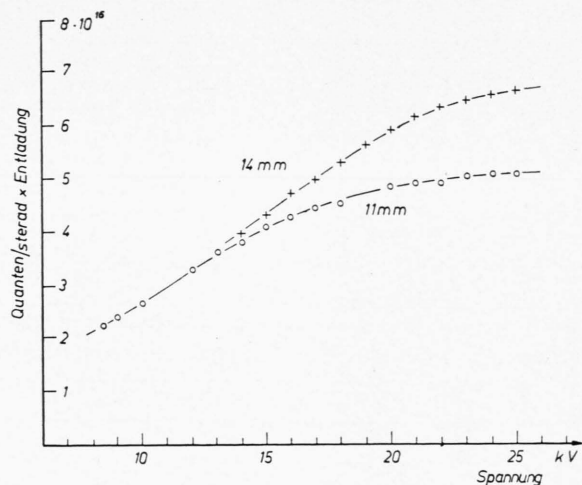


Abb. 10. Quantenergiebigkeit zwischen 1100 und 1340 Å als Funktion der Spannung bzw. Energie bei verschiedenen Elektrodenabständen (800 Torr N_2 , Kondensator I, 24 kV, Fensterabstand $a=7$ cm, + \triangle 14 mm, o \triangle 11 mm Elektrodenabstand).

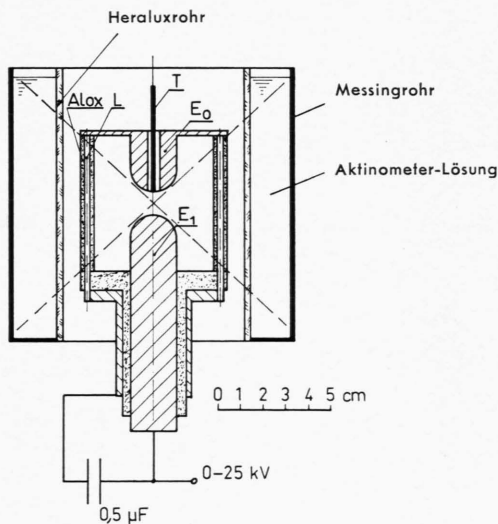


Abb. 11. Funkenstrecke und Uranyloxalat-Aktinometer für das Quarz-UV.

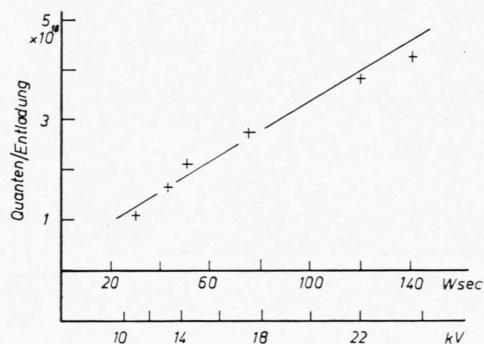


Abb. 12. Quantenergiebigkeit einer Entladungseinheit zwischen 2000 und 3500 Å als Funktion der Spannung bzw. Energie (1 atm Luft, Kondensator I, 15 mm Elektrodenabstand).

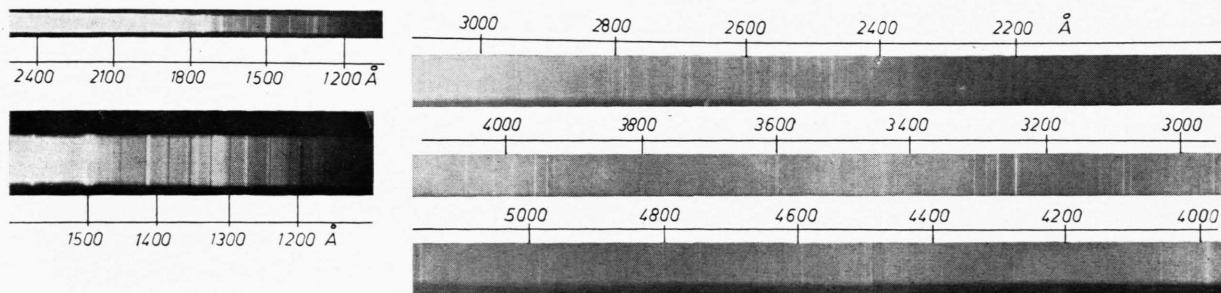


Abb. 13. Funkspektrum (800 Torr N_2 , Kondensator I, 24 kV, 15 mm Elektrodenabstand).
a) Schumann-UV (Q3-Platte); b) sichtbarer und Quarz-UV-Bereich (HP3-Platte).

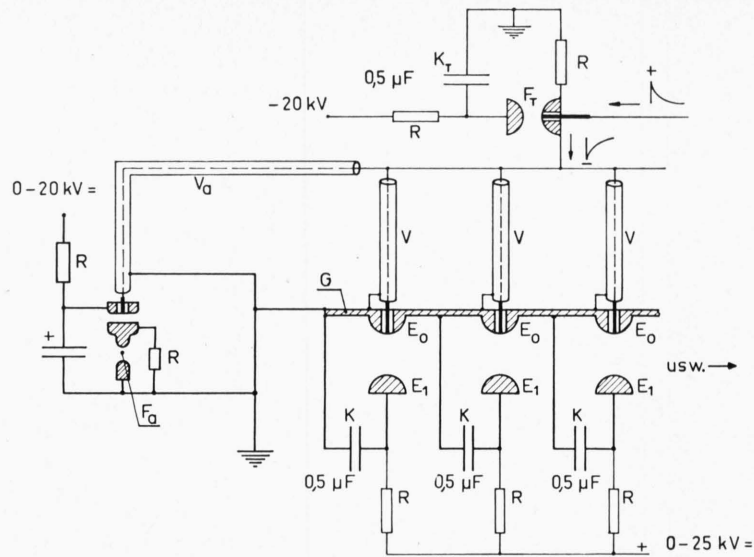


Abb. 14. Schaltschema der Photolyseanordnung (F_T : Triggerfunkenstrecke; F_a : Funkenstrecke der Analysenlampe; V , V_a : Hochspannungsverzögerungskabel).

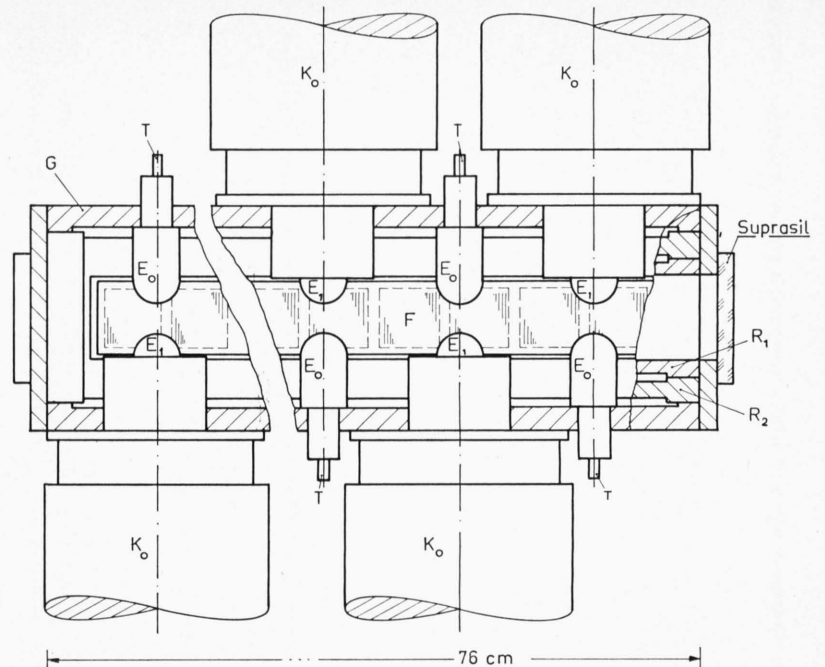


Abb. 15.

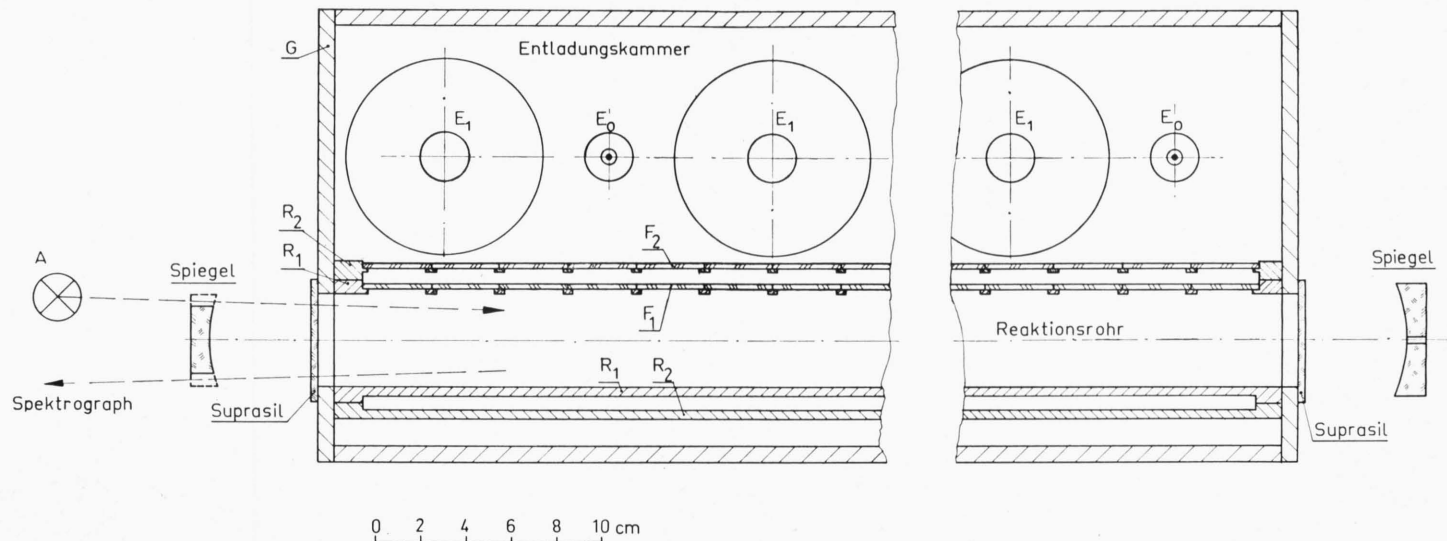


Abb. 15. Photolyseanordnung für das Vakuum-UV (halbschematische Horizontal- und Vertikalschnitte).

$2 - 4 \cdot 10^{16}$ Quanten/Entladung bzw. für die ganze Anordnung $Q = 2,5 - 5 \cdot 10^{17}$ Quanten/Entladung unterhalb 1340 Å.

c) Anordnung für das Quarz-UV und Sichtbare

Zwischen den Anordnungen für das Vakuum-UV und Quarz-UV besteht kein wesentlicher Unterschied. Um das Reaktionsgefäß, ein Quarzrohr (Heralux) von 61 cm Länge und 36 mm Durchmesser, sind 40 mm von der Rohrwand entfernt wechselseitig je 5 Funkenstrecken (KO Typ I), der in Abb. 10 dargestellten Art, angeordnet. Das Reaktionsrohr und die Funkenstrecken befinden sich in einem Gehäuse, welches mit reinem N_2 von 800 Torr durchspült wird, um die Bildung von Stickoxyden zu vermeiden.

Aus den vorhergehenden Quantenmessungen an einer Entladungseinheit kann, auf Grund der geänderten Geometrie, nicht die ins Reaktionsrohr gelangende

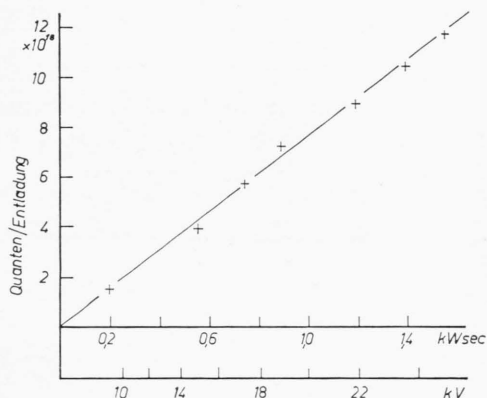


Abb. 17. Quantenstrom durch das Heralux-Reaktionsrohr der Photolyseanordnung für das Quarz-UV zwischen 2000 und 3500 Å als Funktion der Spannung bzw. Energie ohne Reflektor (10 Entladungseinheiten, Kondensator I, Rohrlänge 61 cm, Rohrdurchmesser 3,6 cm).

Quantenmenge entnommen werden. Sie wurde deshalb an der endgültigen Anordnung direkt gemessen, wobei das Reaktionsrohr mit der Aktinometerlösung gefüllt war. Abb. 17 zeigt die pro Entladung zwischen 2000 und 3500 Å ins Rohr eintretende Quantenmenge als Funktion der Entladungsenergie. Es sind bei 1440 Wsec etwa $1 \cdot 10^{19}$ Quanten/Entladung, wobei keine Reflektoren verwendet wurden.

8. Analysenlichtquelle

Für spektrographische Absorptionsmessungen wurde eine Kapillarentladung (80 Wsec, 60 Torr Luft, 4 mm Kapillardurchmesser, 20 mm Elektrodenabstand) benutzt. Sie liefert ein Kontinuum bis etwa 2500 Å. Ihre Blitzdauer beträgt $2,5 \mu\text{sec}$. Die Zündung erfolgte mit einer Genauigkeit von etwa 10^{-7} sec. Der Zündimpuls wurde ebenfalls der Funkenstrecke F_T entnommen. Verzögerungen von 0 bis $30 \mu\text{sec}$ zwischen dem Photolyse- und Analysenblitz werden durch verschieden lange Hochspannungsverzögerungskabel V_T eingestellt.

Abb. 16 zeigt den Photolyseblitz Ph von zwölf Funkenstrecken und mit $\Delta\tau_A = 7,8 \mu\text{sec}$ Verzögerung den Analysenblitz A.

Zur Verlängerung des Absorptionsweges diente ein Spiegelsystem nach WHITE¹⁵ und BERNSTEIN und HERZBERG¹⁶.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. GROTH für die Förderung der Arbeit; sie wurde durch Mittel der Cambridge Research Laboratories OAR und der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e. V. unterstützt.

¹⁵ A. U. WHITE, J. Opt. Soc. Amer. **32**, 285 [1942].

¹⁶ H. J. BERNSTEIN u. G. HERZBERG, J. Chem. Phys. **16**, 30 [1948].