

Photodissoziationen von H_2 , N_2 , O_2 , NO , CO , H_2O , CO_2 und NH_3 im extremen Vakuum-UV

Von K. D. BEYER und K. H. WELGE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforschg. **19 a**, 19—28 [1964]; eingegangen am 21. Oktober 1963)

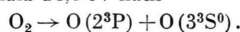
Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Fluoreszenzuntersuchungen im SCHUMANN-UV zwischen 1500 und 1100 Å wurden Photodissoziationen im extremen UV nachgewiesen, bei denen Bruchstücke mit Anregungsenergien über 8 eV entstehen. Die Fluoreszenzintensitäten wurden in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge zwischen 1000 und 645 Å gemessen.

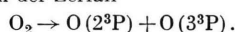
Bei der Bestrahlung von H_2 , O_2 , NO , H_2O , CO_2 und NH_3 entstehen hochangeregte H^* -, O^* -, N^* -Atome, CO^* - und wahrscheinlich H_2^* -Moleküle. In einigen Fällen können aus der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der eingestrahlten Wellenlänge die Arten der Dissoziationen bestimmt werden.

Der Zerfall des H_2 nach $H_2 \rightarrow H(1S) + H(2P)$ setzt unmittelbar oberhalb der Dissoziationsenergie dieses Prozesses (14,5 eV) ein.

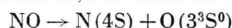
Das O_2 -Molekül dissoziiert oberhalb 14,6 eV nach



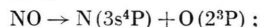
Bei etwa 16,1 eV beginnt vermutlich der Zerfall



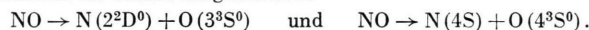
Das NO -Molekül dissoziiert je nach der eingestrahlten Wellenlänge unter Bildung hochangeregter O^* - oder N^* -Atome. Zwischen 16,0 und 16,8 eV findet die Dissoziation



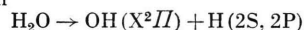
statt. Im Bereich von 16,8 bis 18,3 eV werden Dissoziationen zu hochangeregten N -Atomen nachgewiesen, und zwar bei 17,25 eV der Zerfall



oberhalb 18,4 eV bestehen die beiden Möglichkeiten

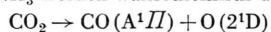


Beim H_2O findet eine Dissoziation



statt, die die Emission der L_α -Linie zur Folge hat.

Die Fluoreszenzen bei CO_2 und NH_3 werden wahrscheinlich durch



bzw. $NH_3 \rightarrow NH_2 + H (n \geq 2)$ und/oder $NH_3 \rightarrow NH + H_2(^1\Sigma_u^+)$ verursacht.

Im fernen Vakuum-UV ($\lambda < 1000$ Å) finden bei vielen zwei- und mehratomigen Molekülen außer der Photoionisation noch in merklichem Maß Dissoziationsprozesse statt. Dies geht aus Messungen des Gesamtabsorptionsquerschnittes σ_{tot} und des Ionisationsquerschnittes σ_{ion} von WEISSLER und Mitarbeitern hervor. Die Differenz $\sigma_D = \sigma_{tot} - \sigma_{ion}$ beträgt oft noch mehrere eV oberhalb des ersten Ionisierungspotentials bis zu 50% von σ_{tot} . σ_D ist im wesentlichen Dissoziationen zuzuordnen, da die Remission praktisch nur im diskreten Teil eines Ab-

sorptionsspektrums, also im langwelligeren Bereich vorkommt.

Nur in sehr einfachen Fällen, wie z. B. beim H_2 , gelingt es im extremen UV, aus dem Absorptionsspektrum des Muttermoleküls die Dissoziationsprozesse im Detail, d. h. außer der chemischen Natur auch die Anregungszustände der Zerfallsprodukte, zu bestimmen¹⁻⁵. Schon bei etwas komplizierten Molekülen, wie dem O_2 und NO , gibt das Absorptionsspektrum keinen eindeutigen Aufschluß mehr, da einem hochangeregten Molekülterm gemäß der Kor-

¹ G. H. DIEKE u. J. J. HOPFIELD, Z. Phys. **40**, 299 [1927].

² H. BEUTLER, Z. Phys. Chem. **B 29**, 315 [1935].

³ P. LEE u. G. L. WEISSLER, Astrophys. J. **115**, 570 [1952].

⁴ H. BEUTLER, A. DEUBNER u. H. O. JÜNGER, Z. Phys. **98**, 181

⁵ H. BEUTLER u. H. O. JÜNGER, Z. Phys. **100**, 80 [1936].



relationsregeln meist mehrere Kombinationen von Atomzuständen entsprechen. Außerdem bestehen die Absorptionsspektren im kurzwelligigen UV in der Regel nur aus einem mehr oder weniger strukturierten Kontinuum oder sich überlagernden Systemen diffuser Banden.

Diejenigen Dissoziationen, die zu elektronisch angeregten, nicht metastabilen Bruchstücken führen, lassen sich mittels der Fluoreszenzspektren untersuchen. Dabei besteht grundsätzlich die Möglichkeit, durch Intensitätsmessungen auch Dissoziationsquerschnitte zu bestimmen. Falls die Quantenenergie die Dissoziationsenergie des Grundzustandes wesentlich übersteigt, so kann man annehmen, daß die Dissoziationen bevorzugt über angeregte Zerfallsprodukte stattfinden. Da die Dissoziationsenergie der meisten Moleküle wesentlich kleiner als 10 eV ist, läßt sich durch Fluoreszenzuntersuchungen ein großer Teil der Dissoziationen im fernen UV erfassen.

Fluoreszenzuntersuchungen sind schon vor längerer Zeit von WOOD⁶, OLDENBERG⁷, McLENNAN, RUEDY und CLEMENTS⁸ durchgeführt worden. Es wurden H₂, O₂, N₂, CO und H₂O mit dem undispergierten Licht von Funkenentladungen bestrahlt und die Fluoreszenzspektren im Sichtbaren und nahen UV spektrographisch aufgenommen. Bei der Bestrahlung von H₂, O₂ und H₂O traten einige Atomlinien von H und O auf und bei N₂ und CO Banden der Molekülspektren. Diese Versuche schließen nicht die Möglichkeit der sekundären Anregung von primär im Grundzustand entstandenen Atomen aus. Außerdem erlauben Experimente mit undispergierter Strahlung keine Messung der Einsatzenergien der Zerfälle und deren relative Häufigkeit. Erste Versuche mit monochromatischem Licht hat MEYER durchgeführt⁹.

In neuerer Zeit haben SCHOEN, JUDGE und WEISSLER¹⁰ die Bildung elektronisch angeregter Ionen (N₂⁺⁺, O₂⁺⁺, CO⁺⁺) bei der Ionisation von N₂, O₂ und CO mit monoenergetischer Strahlung zwischen 500 und 1000 Å untersucht. Sie wiesen die Anregung durch die Gesamtfluoreszenz zwischen etwa 3500 und 5500 Å photoelektrisch nach. Genauere Untersuchungen von angeregten N₂⁺⁺-Zuständen haben HUFFMAN, TANAKA und LARABEE¹¹ unter Verwendung einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum und eines Monochromators durchgeführt.

Gegenstand dieser Arbeit sind Photodissoziationen von H₂, N₂, O₂, NO, CO, H₂O, N₂O, CO₂ und NH₃ unterhalb 1000 Å. Es wurde eine Lichtquelle benutzt, die zwischen 645 Å und 1000 Å 20 Linien mit ausreichender Intensität emittierte. Durch einen Monochromator wurde jeweils eine Linie herausgefiltert und die Fluoreszenzintensitäten integral in den Bereichen 1100 bis 1250 Å und 1250 bis 1500 Å gemessen. Es wurde somit der Teil der zwischen 645 Å und 1000 Å stattfindenden Dissoziationen erfaßt, der Bruchstücke mit Anregungsenergien oberhalb 8,26 eV \cong 1500 Å ergibt. Die Fluoreszenz wurde im Vakuum-UV gemessen, weil in diesem Bereich die langwelligsten Resonanzübergänge der möglichen Zerfallsprodukte H, N, O, H₂, N₂ und CO liegen.

I. Experimentelles

Die Meßanordnung ist in Abb.1 schematisch dargestellt. Als Lichtquelle diente eine Kapillarfunkenentladung in Luft von einigen 10⁻² bis 10⁻¹ Torr¹⁰. Die

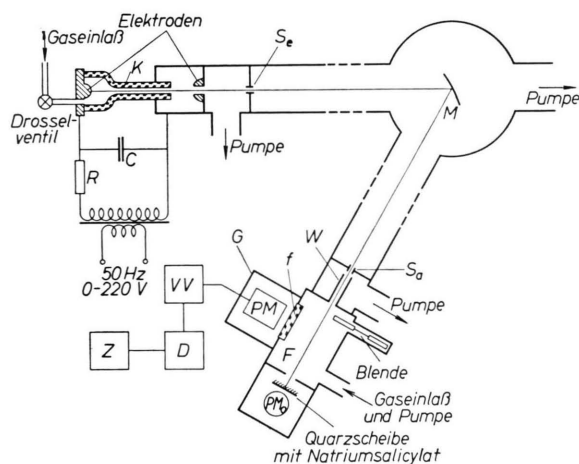


Abb. 1. Meßanordnung.

Quarzkapillare K hatte einen Durchmesser von 1,5 mm und eine Länge von 40 mm. Bei geeigneter Einstellung des Druckes in der Funkenstrecke und der Spannung am Kondensator C erfolgte in jeder negativen Halbwelle eine konstante Anzahl von Entladungen. Sämtliche Messungen wurden mit 13 Entladungen pro Periode (50 Hz) bei einer Durchbruchspannung von 1,5 kV und

⁶ R. W. WOOD, *Phil. Mag.* **20**, 707 [1910]; **30**, 449 [1915].

⁷ O. OLDENBERG, *Z. Phys.* **38**, 370 [1926].

⁸ J. C. McLENNAN, R. RUEDY u. F. H. CLEMENTS, *Trans. Roy. Soc. Can., Sect. III*, **22**, 253 [1928].

⁹ C. F. MEYER, *Phys. Rev.* **10**, 575 [1917].

¹⁰ R. I. SCHOEN, D. L. JUDGE u. G. L. WEISSLER, *Proc. Fifth Intern. Conf. Ionization Phenomena in Gases*, Vol. I, Munich 1961, p. 25.

¹¹ R. E. HUFFMAN, Y. TANAKA u. J. C. LARABEE, *J. Chem. Phys.* **38**, 1920 [1963].

einer Kapazität $C = 0,04 \mu\text{F}$ durchgeführt. Abb. 2 gibt den Spannungsverlauf an der Funkenstrecke wieder.

Der Druck vor dem Eintrittspalt S_e und hinter dem Austrittspalt S_a des Monochromators M (1-m-Seyana mioka) betrug 10^{-3} Torr und im Monochromator selbst 10^{-5} Torr. In die Fluoreszenzkammer F konnten die Gase ohne wesentlichen Druckanstieg im Monochromator bis zu Drucken von einigen 10^{-1} Torr über die Drosselstelle D kontinuierlich eingelassen werden. Ein spaltförmiger Kanal W diente als Strömungswiderstand.

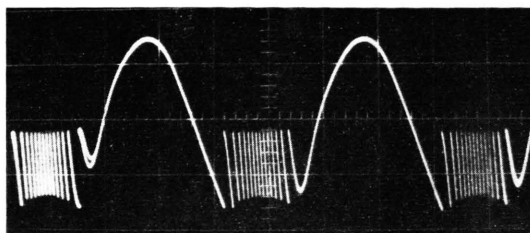


Abb. 2. Spannungsverlauf an der Funkenstrecke.

Die Ein- und Austrittsspalte waren 0,2 mm breit und 10 mm hoch. Da das Gitter für eine Wellenlänge von 1500 Å geblazt war, erfolgten die Messungen in der II. Ordnung. Die Intensität der II. Ordnung war etwa um den Faktor 20 größer als die der I. Ordnung. Die Bandbreite betrug 1,5 Å. Dabei gelangten pro Linie 10^6 bis 10^7 Quanten/sec in die Fluoreszenzkammer, wie Messungen mit einem Bendix-Multiplier (Typ M-306)¹² ergaben. Die relativen Intensitäten $i_0(\lambda_0)$ der eingestrahlt Linien λ_0 wurden mit einem hinter der Kammer F angeordneten natriumsalizilat-sensibilisierten Multiplier (PM₀)¹³ gemessen.

Zur Messung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung wurde ein Multiplier (Bendix, M-306) verwendet, der nur für Quanten oberhalb etwa 8,26 eV \cong 1500 Å empfindlich¹² ist und bei einem Verstärkungsfaktor von 10^7 einen Dunkelstrom von 10^{-20} A bei Zimmertemperatur besitzt. Das Multipliergehäuse G war durch Fenster f gegen die Fluoreszenzkammer F vakuumdicht abgeschlossen und auf 10^{-6} Torr evakuiert. Mit Fenstern aus LiF bzw. CaF₂ wurden die beiden Meßbereiche 1100 bis 1500 Å bzw. 1250 bis 1500 Å erfaßt. Nach Messungen von HUNTER¹² beträgt die Ausbeute der Photokathode bei 1500 Å etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Elektronen/Quant. Sie steigt bis 1100 Å etwa exponentiell auf $5 \cdot 10^{-2}$ Elektronen/Quant an. Abb. 3 und 4 geben die relative spektrale Empfindlichkeit des Multipliers mit den verwendeten Fenstern wieder. Zur Bestimmung der Empfindlichkeit wurde die Transmission der Fenster in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen und mit der Photoausbeute¹² des Multipliers multipliziert.

Legt man einen Wirkungsquerschnitt σ_D von z. B. 1000 cm^{-1} und einen Druck in der Fluoreszenzkammer

von 10^{-1} Torr zugrunde, und nimmt man an, daß σ_D nur durch Dissoziationen mit Fluoreszenzen innerhalb des Meßbereiches 1100 bis 1500 Å bedingt ist, so ergibt sich aus dem in die Fluoreszenzkammer eintretenden Strom von 10^6 bis 10^7 Quanten/sec, daß auf die $2 \times 2 \text{ cm}^2$ große, 5 cm von der Mitte der Fluoreszenzkammer entfernte Kathode des Multipliers — ohne Berücksichtigung der Absorption — durch die Fenster

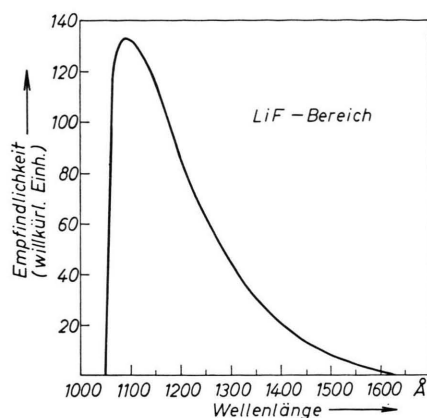


Abb. 3

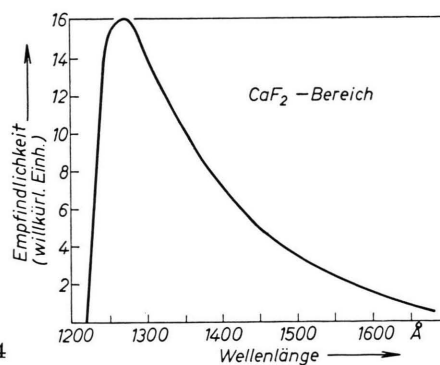


Abb. 4

Abb. 3 und 4. Relative Empfindlichkeit des Multipliers (Bendix, M-306) mit vorgeschaltetem LiF- (3) bzw. CaF₂-Fenster (4).

größenordnungsmäßig maximal 10^4 Fluoreszenzquanten pro sec auftreten würden. Unter Berücksichtigung der Elektronenausbeute¹² würde der Elektronenstrom an der Kathode etwa 100 Elektronen/sec betragen. Vorversuche zeigten jedoch, daß die tatsächlichen Fluoreszenzintensitäten mindestens um eine Größenordnung geringer waren. Deshalb wurden die Messungen mit einer Zählordnung Z durchgeführt.

Die an der Multiplieranode auftretenden, in ihrer Höhe statistisch verteilten Impulse wurden hinter einem

¹² W. R. HUNTER, Proc. 3rd Intern. Space Sci. Symp., Washington 1962, p. 1187. — L. HEROUX u. H. HINTENEGGER, Rev. Sci. Instrum. **31**, 280 [1960]. — G. W. GOODRICH u. W. C. WILEY, Rev. Sci. Instrum. **32**, 846 [1961].

¹³ K. WATANABE u. E. C. Y. INN, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 42 [1953].

Vorverstärker (VV) durch einen Diskriminator (D) so weit beschnitten, daß die mittlere Zahl der Untergrundimpulse am Ausgang des Zählgerätes $Z_U = 2$ Imp/min betrug. Dieser Untergrund war unabhängig davon, ob Licht in die evakuierte Fluoreszenzkammer eintrat oder nicht. Er änderte sich auch nicht, wenn in die Kammer Gase wie z. B. Ar, CO, N₂ eingelassen wurden, von denen zwischen 1100 und 1500 Å bei einer Bestrahlung zwischen 900 und 650 Å keine Fluoreszenz zu erwarten ist (hierzu siehe unten).

2. Ergebnisse und Diskussion

Es wurden bei den Wellenlängen λ_0 bei einem konstanten Druck p die während einer Zeit Δt min auftretende Zahl von Impulsen in den Wellenlängenbereichen 1100 bis 1500 Å und 1250 bis 1500 Å gemessen. Von dieser Impulszahl wurde die mittlere Anzahl von Untergrundimpulsen $Z_U = 2 \Delta t$ subtrahiert und damit die Fluoreszenzzählraten $Z_L(\lambda_0)$, $Z_C(\lambda_0)$ des LiF- bzw. CaF₂-Bereiches erhalten. $Z_L(\lambda_0)$ und $Z_C(\lambda_0)$ wurden auf die relativen Intensitäten in der Fluoreszenzkammer $i(\lambda_0)$ bei der Wellenlänge λ_0 bezogen. $i(\lambda_0)$ wurde mit dem Multiplier MP_0 gemessen und war bei sämtlichen Versuchen auf $\pm 7\%$ konstant. Um die Fluoreszenzintensitäten der Moleküle bei gleichen Fluoreszenzspektren auch untereinander vergleichen zu können, sind die Größen $Z_L(\lambda_0)/i(\lambda_0)$ und $Z_C(\lambda_0)/i(\lambda_0)$ auf gleiche Drucke und gleiche Zählzeiten reduziert. Diese reduzierten Fluoreszenzintensitäten, im folgenden mit I_L bzw. I_C bezeichnet, sind in den Abbildungen in willkürlichen Einheiten wiedergegeben, wobei zur Normierung die Intensität der Wasserstoff-Fluoreszenz bei $\lambda_0 = 833$ Å gleich 100 gesetzt wurde. Die Fehler von I_L und I_C , deren Grenzen in den Abbildungen gekennzeichnet sind, resultieren im wesentlichen aus dem statistischen Fehler der Zählraten und den Schwankungen der Lichtintensität $i(\lambda_0)$ während Δt . Die Zählzeiten Δt betragen je nach Stärke der Fluoreszenz pro Linie 5 bis 30 min.

I_L und I_C stellen Mittelwerte der Intensitätsverteilung der Fluoreszenzspektren in den beiden Meßbereichen dar und sind von der spektralen Empfindlichkeitsverteilung der Meßanordnung gemäß Abb. 3 und 4 abhängig.

Außer der Wellenlängenabhängigkeit von I wurde jeweils bei einer Wellenlänge λ_0 die Druckabhängigkeit der Zählrate Z_L gemessen (Abb. 5, 6, 7, 8). Die Abweichungen vom linearen Anstieg bei höheren Drucken sind auf Löschvorgänge oder auf die Abnahme der eingestrahlten Lichtmenge infolge einer

Vorabsorption bis zur Mitte der Fluoreszenzkammer zurückzuführen.

Die Zahl der oberhalb der Diskriminatorschwelle liegenden Impulse, d. h. die Zählrate Z (Imp/ Δt) ist infolge der statistischen Impulshöhenverteilung der auf die Kathode auftreffenden Quantenzahl proportional. Die dazu nötige Voraussetzung, daß Z wesentlich kleiner als die Zahl der Lichtimpulse während der Zähldauer Δt ist, war bei allen Messungen erfüllt. Die Proportionalität zwischen Z und der Fluoreszenzintensität wird experimentell durch den linearen Anstieg der Zählrate mit dem Druck in der Fluoreszenzkammer bestätigt (Abb. 5–8). Abweichungen von der Linearität bei höheren Drucken sind auf die oben angegebenen Ursachen zurückzuführen. $I_L(\lambda_0)$ und $I_C(\lambda_0)$ wurden bei Drucken im linearen Bereich gemessen.

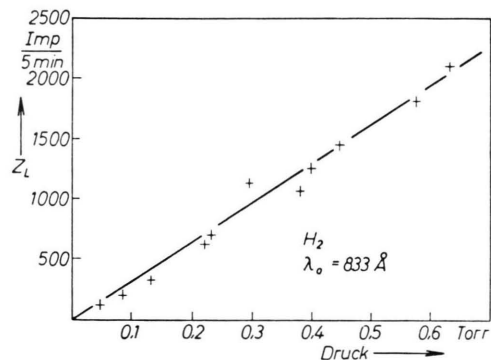


Abb. 5. Druckabhängigkeit der Zählrate bei H₂ ($\lambda_0 = 833$ Å).

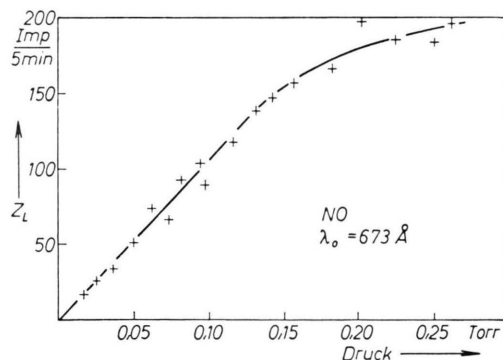


Abb. 6. Druckabhängigkeit der Zählrate bei NO ($\lambda_0 = 673$ Å).

Die Fluoreszenzintensitäten I_L und I_C wurden bei jeder der unterhalb 1000 Å liegenden 20 Linien gemessen. In den Abbildungen ist nur der Bereich etwa ab 900 Å enthalten, weil bei keinem der Moleküle zwischen 1000 und 900 Å eine Fluoreszenz auftrat.

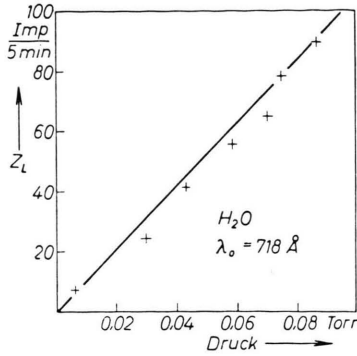


Abb. 7. Druckabhängigkeit der Zählrate bei H₂O ($\lambda_0 = 718 \text{ \AA}$).

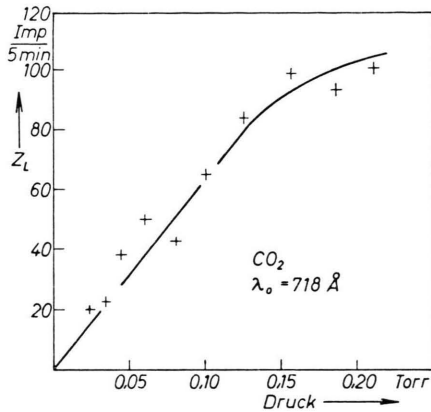
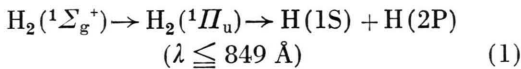


Abb. 8. Druckabhängigkeit der Zählrate bei CO₂ ($\lambda_0 = 718 \text{ \AA}$).

H₂

Aus dem Absorptionsspektrum ist auf Grund der bei 849 Å beginnenden starken Linienverbreiterung in den Banden $v' \geq 3$ des Systems $^1\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ und des ebenfalls bei 849 Å beginnenden Kontinuums zu entnehmen, daß bei dieser Wellenlänge der Zerfall



durch Prädissoziation einsetzt^{1, 2, 4, 5}. Auch unterhalb der Ionisierungsgrenze ($803,7 \text{ \AA} \cong 15,4 \text{ eV}$) müssen nach den Messungen von WEISSLER et al.^{3, 14} noch Dissoziationsprozesse stattfinden.

Der Prozeß (1) führte zur Fluoreszenz der L_α-Linie. Das Fluoreszenzspektrum von Zerfällen mit höher angeregten H-Atomen ($n \geq 3$) kann außer der L_α-, je nach der Wellenlänge λ_0 , weitere LYMAN-Linien und Linien der langwelligeren H-Serien enthalten.

¹⁴ N. WAINFAIN, W. C. WALKER u. G. L. WEISSLER, Phys. Rev. 99, 542 [1955].

In Abb. 9 ist die Fluoreszenzintensität I_L in Abhängigkeit von λ_0 wiedergegeben. Die Intensitäten sind ausschließlich der L_α-Linie zuzuschreiben, da z. B. schon die L_β- und die H_α-Linie, die bei Zerfällen in $\text{H}(1\text{S}) + \text{H}(n \geq 3)$ auftreten müssen, außerhalb des Meßbereichs liegen. Von der Fluoreszenz

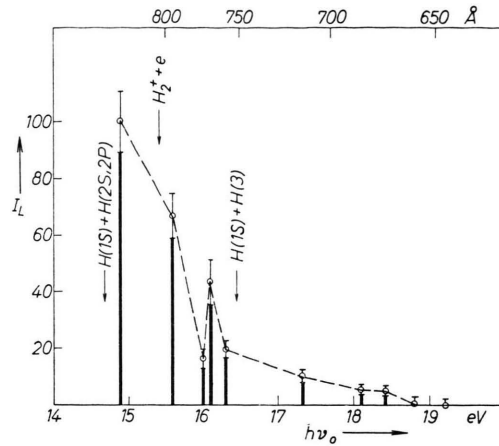


Abb. 9. Fluoreszenzintensität bei H₂ im LiF-Bereich.

höher angeregter H-Atome ($n \geq 3$) wird daher nur der Teil gemessen, der über Kaskaden zur L_α-Linie führt. Damit stimmt überein, daß im CaF₂-Bereich keine Fluoreszenz gefunden werden konnte. Zur weiteren Prüfung wurde bei einem Versuch die Fluoreszenzkammer vor dem Eintrittsspalt angeordnet und das Gas mit dem undispergierten Licht des Funkens bestrahlt. Bei der Aufnahme des Spektrums durch ein LiF-Fenster erschien erwartungsgemäß lediglich die L_α-Linie.

Auffallend ist das Intensitätsmaximum bei 16,1 eV. Dies ist dadurch zu erklären, daß diese Linien genau in das starke, diffuse 10. Schwingungsniveau des $^1\Pi_u$ -Zustandes fällt, während alle übrigen Linien in Gebieten schwächerer Absorption zwischen den Banden des $^1\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ -Systems liegen. Unter Benutzung einer Lichtquelle mit Kontinuum ist zu erwarten, daß in der Intensitätsverteilung des Fluoreszenzspektrums weitere Strukturen auftreten, die eine genauere Analyse der Dissoziationsvorgänge ermöglichen würden.

O₂

Das O₂ besitzt im fernen Vakuum-UV theoretisch so viele Dissoziationsmöglichkeiten, daß eine sichere Bestimmung der wirklich vorkommenden Zerfälle durch Analyse des aus Kontinua und zahlreichen

diffusen Banden bestehenden Absorptionsspektrums kaum möglich ist. Von den hochangeregten Molekülzuständen ist bisher von HUBER¹⁵ auf Grund der von PRICE und COLLINS¹⁶, TANAKA und TAKAMINE¹⁷ aufgenommenen Absorptionsspektren ein 3I_u -Term identifiziert worden, von dem aus Übergänge ins Ionisationskontinuum stattfinden und der sich nach den Korrelationsregeln aus den Kombinationen der Atomzustände $2^3P + n^5S^0$ und $2^3P + n^3S^0$ aufbauen läßt¹⁵. Ob die entsprechenden Dissoziationen neben

der Ionisation vorkommen, ist bisher nicht untersucht worden. Daß Dissoziationsprozesse auftreten, kann auf Grund der Absorptions- und Ionisationsmessungen von LEE und WEISSLER¹⁸ und der Versuche von McLENNAN, RUEDY und CLEMENTS⁸ angenommen werden.

Die Intensitäten I_L und I_C zeigen den gleichen relativen Intensitätsverlauf (Abb. 10 und 11); das Verhältnis I_L/I_C beträgt etwa 4/1 und ist gleich dem Durchlässigkeitsverhältnis der LiF- und CaF₂-Fen-

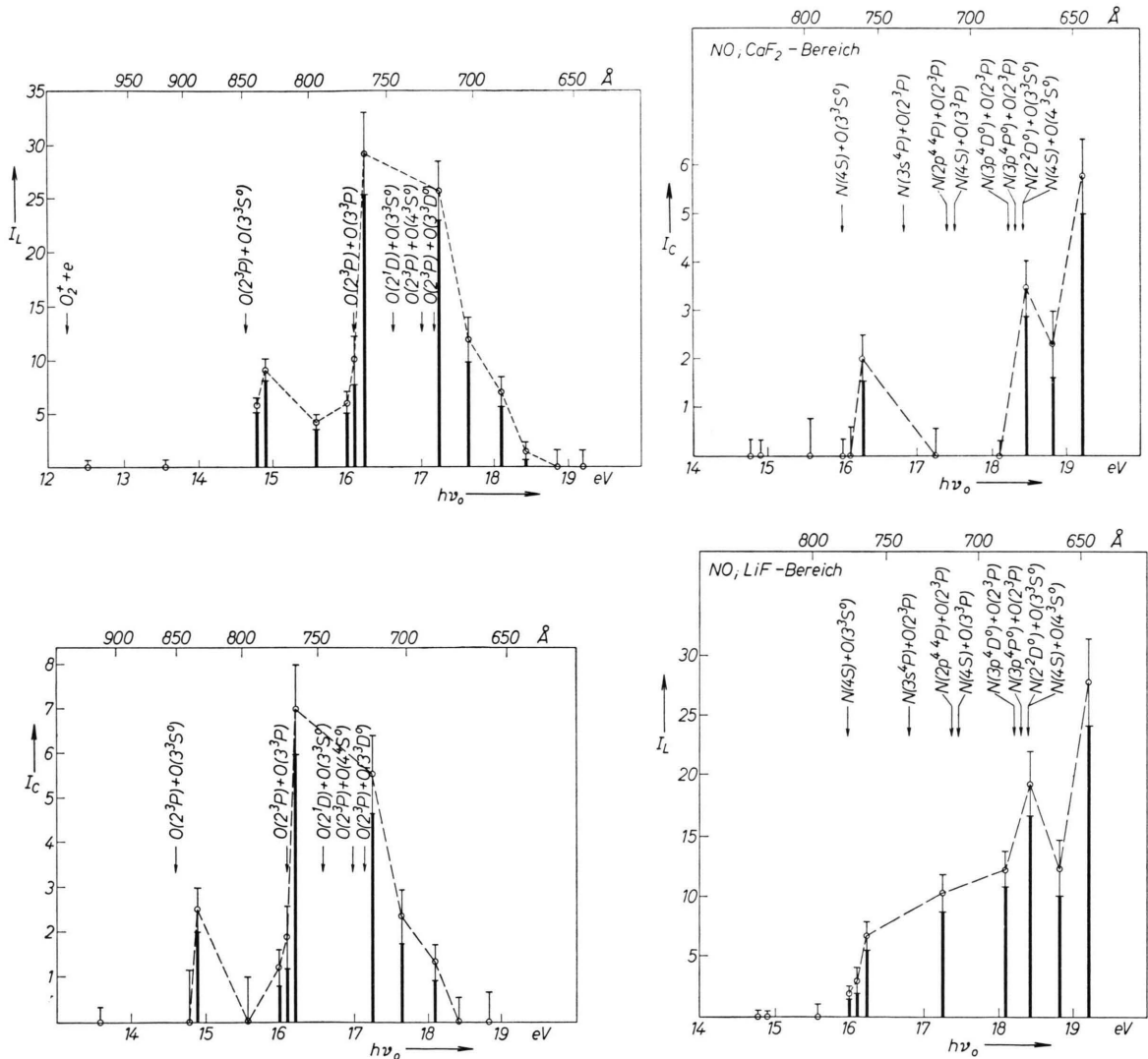


Abb. 10 und 11. Fluoreszenzintensität bei O_2^+ im LiF-Bereich (10) und im CaF_2 -Bereich (11).

Abb. 12 und 13. Fluoreszenzintensität bei NO im LiF-Bereich (12) und im CaF_2 -Bereich (13).

¹⁵ K. P. HUBER, Helv. Phys. Acta **34**, 929 [1961].

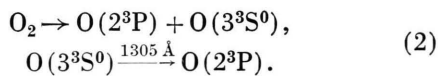
¹⁶ W. C. PRICE u. G. COLLINS, Phys. Rev. **48**, 714 [1935].

¹⁷ Y. TANAKA u. T. TAKAMINE, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **39**, 437 [1942].

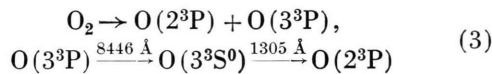
¹⁸ G. L. WEISSLER u. P. LEE, J. Opt. Soc. Amer. **42**, 200 [1952].

ster bei etwa 1300 Å. Daraus folgt, daß das Fluoreszenzspektrum keine Linien zwischen 1100 Å und 1250 Å aufweist. Damit stimmt überein, daß lediglich im CaF₂-Bereich ein erlaubter Übergang des O-Atoms, und zwar $3^3S^0 \rightarrow 2^3P$ bei 1305 Å liegt. Da der 3^5S^0 -Zustand metastabil ist, kann eine Fluoreszenz des Interkombinationsübergangs $3^5S^0 \rightarrow 2^3P$ bei 1358 Å vernachlässigt werden, d. h. über Dissoziationen, bei denen O-Atome im Quintettsystem entstehen, kann keine Aussage getroffen werden. Die gemessenen Intensitäten müssen solchen Prozessen zugeordnet werden, bei denen O-Atome entweder unmittelbar im 3^3S^0 -Zustand oder in Zuständen, die mit 3^3S^0 kombinieren, gebildet werden.

In Abb. 10 und 11 sind alle Zerfallsmöglichkeiten, die als Ursache der Intensitäten in Betracht kommen könnten, bei ihren jeweiligen Dissoziationsenergien eingetragen. Die Fluoreszenz beginnt kurz oberhalb des Prozesses mit der niedrigsten Dissoziationsenergie:



Diese Dissoziation findet also mindestens bis 770 Å, der Dissoziationsenergie des nächstmöglichen Prozesses $O(2^3P) + O(3^3P)$ statt und erfolgt nach HUBER¹⁵ vermutlich vom 3I_u -Term aus. Da bei etwa 770 Å die Intensität sprunghaft zunimmt, ist anzunehmen, daß dort die Dissoziation



beginnt. McLENNAN, RUEDY und CLEMENTS haben die 8446 Å-Linie beobachtet⁸, die jedoch auch durch Übergänge aus höheren Zuständen zustande kommen kann.

Die Zerfälle (2) und (3) erfolgen offenbar nicht über Abstoßungsterme, sondern durch den Übergang von hochangeregten Termen ins Kontinuum; denn die Fluoreszenzen setzen unmittelbar oberhalb der Dissoziationsenergien ein.

Die relativ starke Intensität bei 735 Å steht im Einklang mit der Vermutung von LEE und WEISSLER¹⁸, daß das bei 740 Å beginnende Absorptionskontinuum¹⁸ nicht nur durch Ionisationen, sondern noch in erheblicherem Maß durch Dissoziationen bestimmt wird.

¹⁹ Y. TANAKA, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **39**, 456 [1942].

²⁰ K. P. HUBER, Helv. Phys. Acta **34**, 929 [1961].

²¹ N. ASTOIN, C. R. Acad. Sci., Paris **242**, 2327 [1956].

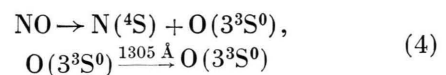
NO

Beim NO sind von TANAKA¹⁹, HUBER²⁰ und ASTOIN²¹ einige hochangeregte Molekülterme identifiziert worden, die sich zum Teil in RYDBERG-Serien einordnen lassen und zu Zuständen des Molekülions führen. Nach den Messungen von SUN, WALKER und WEISSLER²² ist zu vermuten, daß neben den Übergängen zum Ion auch Dissoziationen stattfinden.

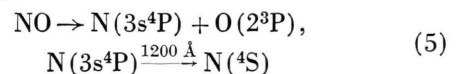
Zerfällt das Molekül unter Bildung angeregter O-Atome, so werden, analog wie beim O₂, diejenigen Zerfälle erfaßt, die zur Emission $3^3S^0 \rightarrow 2^3P$ (1305 Å) führen. Vom N-Atom befinden sich im LiF-Bereich die beiden Übergänge $3s^4P \rightarrow 2^4S^0$ und $2p^4P \rightarrow 2^4S^0$ bei 1200 bzw. 1134 Å, d. h. es werden Zerfälle gemessen, die unmittelbar oder mittelbar N($3s^4P$) und N($2p^4P$) ergeben. Dissoziationen zu Quintett-O-Atomen und Dublett-N-Atomen machen sich im Fluoreszenzspektrum praktisch nicht bemerkbar, da die Interkombinationen zu schwach sind.

Der Vergleich der Abb. 12 und 13 zeigt, daß die im LiF-Bereich vorhandenen Intensitäten bei 17,25 und 18,1 eV im CaF₂-Bereich nicht auftreten und daß die Intensitäten bei den übrigen Linien, analog zum O₂, lediglich im Verhältnis 4 : 1 geschwächt werden. Daraus folgt, daß bei der niedrigen und hohen Quantenenergie Dissoziationen stattfinden, die zu hochangeregten O-Atomen und bei den mittleren Quantenenergien solche, die zu hochangeregten N-Atomen führen.

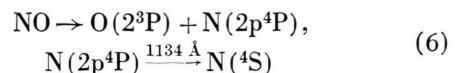
Die Dissoziation beginnt mit dem energetisch niedrigsten Prozeß,



denn nur diesem kann die Fluoreszenz bei 16,0 bis 16,3 eV zugeordnet werden. An ihn schließt sich die Dissoziation

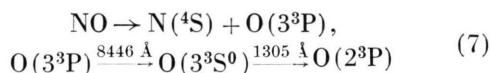


an, der die Emission im LiF-Bereich bei 17,25 eV entsprechen muß. Die Intensität bei 18,1 eV kann außer durch (5) nur noch durch die Dissoziation



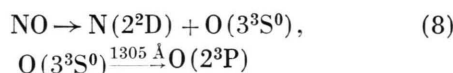
²² H. SUN u. G. L. WEISSLER, J. Chem. Phys. **23**, 1372 [1955].
— W. C. WALKER u. G. L. WEISSLER, J. Chem. Phys. **23**, 1962 [1955].

verursacht werden. Der Prozeß

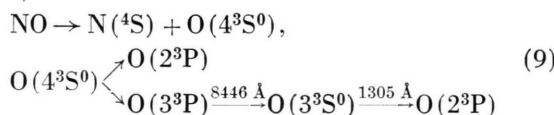


mit einer Dissoziationsenergie von 17,4 eV findet in diesem Gebiet jedoch nicht statt, da die zugehörige Fluoreszenz, die im CaF_2 -Bereich auftreten müßte, fehlt.

Oberhalb 18,43 eV verlaufen die Dissoziationen wieder bevorzugt über angeregte O-Atome, da die Intensitäten bei 18,4, 18,8 und 19,2 eV sowohl im LiF - als auch im CaF_2 -Bereich mit dem Intensitätsverhältnis von 4 : 1 vorhanden sind. Die Emission beginnt im CaF_2 -Bereich unmittelbar oberhalb der Dissoziationsenergie von $\text{N}(^2\text{D}) + \text{O}(^3\text{S}^0)$ und $\text{N}(^4\text{S}) + \text{O}(^4\text{S}^0)$, d. h. es kann



und/oder



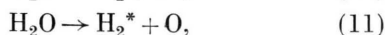
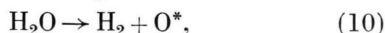
stattfinden.

Die zu angeregten N-Atomen führenden Dissoziationen $\text{N}(3\text{p}^4\text{D}^0) + \text{O}(^2\text{P})$ und $\text{N}(3\text{p}^4\text{P}^0) + \text{O}(^2\text{P})$ mit Dissoziationsenergien von 18,22 bzw. 18,32 eV können ausgeschlossen werden, da sie lediglich im LiF -Bereich liegende Emissionen ergeben würden.

Nach HUBER²⁰ ist für den Zerfall (4) der angeregte Zustand $\text{O}_2(^2\Sigma^+)$ anzunehmen, der gleichzeitig zum Molekülion $\text{O}_2^+(a^3\Sigma^+)$ führt. Der Zerfall (5) geht wahrscheinlich entweder vom $\text{O}_2(^2II)$ - oder einem bisher nicht identifizierten Zustand aus²⁰.



Es sind drei Zerfallsmöglichkeiten



zu diskutieren, wobei O^* wie beim O_2 angeregte Triplet-Atome, H^* angeregte H-Atome ($n \geq 2$) und H_2^* elektronisch angeregte H_2 -Moleküle des Singulettsystems bedeuten.

Mit dem Zerfall in $\text{H}_2 + \text{O}^*$ müßte die 1305 Å-O-Linie, d. h. eine Fluoreszenz im CaF_2 -Bereich auftreten, die jedoch nicht beobachtet wurde. Die Fluoreszenz liegt ausschließlich im LiF -Bereich (Abb. 14), womit der Prozeß (10) ausgeschlossen werden kann.

Die Dissoziation (11) würde zur Emission des H_2 -Systems $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ führen, dessen Banden im LiF - und zum Teil auch im CaF_2 -Bereich liegen²³. Das Fehlen einer Fluoreszenz im CaF_2 -Bereich zeigt, daß (11) nicht möglich ist. Außerdem ist der Prozeß



auch nach der Spinregel sehr unwahrscheinlich, da vom $^1\text{A}_1$ -Grundzustand des H_2O die Absorption vornehmlich zu angeregten Singulett-Termen erfolgt.

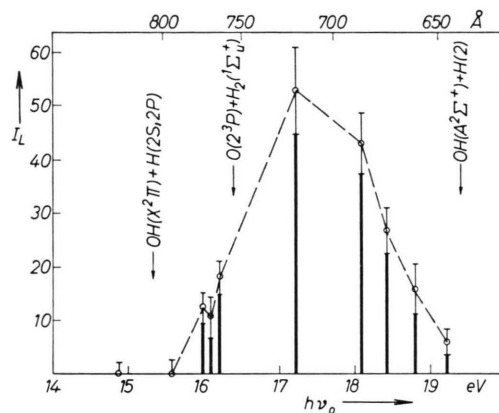
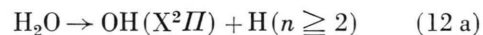


Abb. 14. Fluoreszenzintensität bei H_2O im LiF -Bereich.

Die Spinregeln würden zwar die Bildung von $\text{O}(^2\text{D}) + \text{H}_2(^1\Sigma_u^+)$ erlauben. Dieser Zerfall erfordert jedoch eine Quantenenergie von mindestens 18,14 eV und kann somit keinesfalls die starke Fluoreszenz bei langwelliger Einstrahlung erklären. Es ist daher anzunehmen, daß die gesamte Fluoreszenz durch die Dissoziation



hervorgerufen wird. Dabei kann das OH-Radikal nur noch schwingungs- und rotationsangereggt sein, da die Bildung eines $\text{H}(2\text{S}, 2\text{P})$ - und eines OH-Radikals im ersten angeregten Elektronenniveau $\text{A}^2\Sigma^+$ eine Quantenenergie von mehr als 19,4 eV erfordern würde.



Das CO_2 -Absorptionsspektrum besteht zwischen 600 und 900 Å aus zahlreichen, zum Teil diffusen Banden und drei Kontinua. Die beiden bei 860 und 690 Å einsetzenden Kontinua werden Ionisationen

²³ C. R. JEPESSEN, Phys. Rev. **44**, 165 [1933].

zugeschrieben²⁴⁻²⁷. RATHENAU vermutet, daß in dem dritten schmalen Kontinuum bei 760 Å Dissoziationen stattfinden²⁵.

Abb. 15 zeigt die Fluoreszenzintensität im LiF-Bereich. Bei den stärksten Intensitäten (16,0 und 17,25 eV) konnte auch eine schwache Fluoreszenz im CaF₂-Bereich gemessen werden. Ihre Intensität ist ebenfalls in Abb. 15 eingetragen.

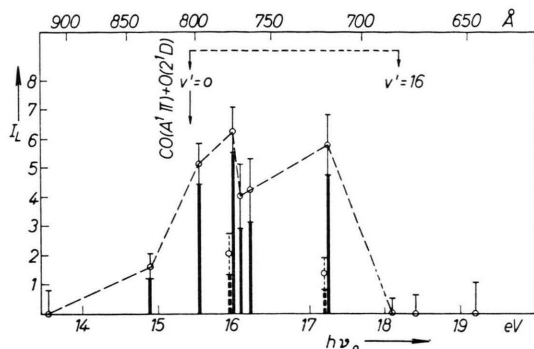
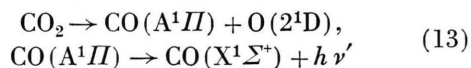


Abb. 15. Fluoreszenzintensität bei CO₂ im LiF-Bereich.

Der Fluoreszenz können nur Zerfälle in O und CO entsprechen; denn Dissoziationen in C und O₂ mit Anregungsenergien von mindestens 8,26 eV \cong 1500 Å sind bei Photonenenergien bis 19,2 eV nicht möglich, da $D(C-O_2) = 11,46$ eV beträgt. Unter der Annahme, daß die Absorption vom CO₂-Singulettgrundzustand überwiegend zu angeregten Singulett-Termen führt und von diesen aus die Zerfälle stattfinden, können mittels der WIGNERSCHEN Spinregeln die wahrscheinlichsten Prozesse auf solche eingeschränkt werden, bei denen Singulett-Singulett- und Triplett-Triplettkombinationen von CO und O entstehen²⁸. Berücksichtigt man, daß die maximale Photonenenergie 19,2 eV beträgt, so könnten die Dissoziationen $CO(A^1II) + O(2^1D)$ und $CO(a^3\pi, a^3\Sigma^+, d^3\Delta, e^3\Sigma^-, b^3\Sigma^+) + O(2^3P)$ möglich sein. Da Interkombinationsübergänge beim CO etwa um den Faktor 10³ schwächer sind als das 4. positive System $A^1II \rightarrow X^1\Sigma^+$ ²⁹, liegt die Annahme nahe, daß die Fluoreszenz hauptsächlich durch die Dissoziation

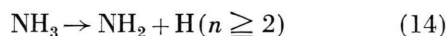


entsteht. Es müssen jedoch noch andere Prozesse möglich sein, da die Intensität bei 14,9 eV nicht durch (13) erklärt werden kann. Wahrscheinlich ist die Voraussetzung, daß durch die Absorption nur angeregte Singulett-Terme erreicht werden, nicht streng erfüllt, denn bei längeren Wellenlängen finden Singulett-Triplettübergänge statt³⁰.

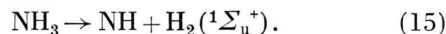
NH₃

Das NH₃ wurde bei einem Druck von 0,14 Torr bestrahlt. Im LiF-Bereich zeigten sich bei 15,55 und 17,25 eV schwache, aber eindeutig nachweisbare Fluoreszenzintensitäten.

Da die Fluoreszenz lediglich durch angeregte H-Atome ($n \geq 2$) und/oder H₂-Moleküle im $1^1\Sigma_u^+$ -Zustand verursacht sein kann, bestehen die Zerfallsmöglichkeiten



und/oder



Eine genauere Zuordnung erfordert weitere Untersuchungen.

N₂, CO, N₂O

Die Bestrahlung dieser Moleküle ergab keine nachweisbare Fluoreszenz. Dies ist bei N₂ und CO zu erwarten; denn die Dissoziationsenergie des N₂ beträgt 9,76 eV und die Anregung der langwelligsten nachweisbaren N-Linie $3^4P \rightarrow 2^4S^0$ erfordert 10,31 eV. Falls die Dissoziation zu einem nicht angeregten und einem hochangeregten N-Atom möglich ist, kann sie erst oberhalb 20,08 eV auftreten.

Beim CO ist die Summe aus der Dissoziationsenergie $D(CO) = 11,11$ eV und der zum Nachweis erforderlichen Energie der Fluoreszenzstrahlung $h\nu = 8,26$ eV ebenfalls größer als die Energie der kurzwelligsten Linie (19,2 eV).

Die Dissoziationsenergien des N₂O im Grundzustand sind

$$D(N-NO) = 4,5 \text{ eV} \quad \text{und} \quad D(N_2-O) = 1,3 \text{ eV}^{31}.$$

Die Energie der eingestrahlten Quanten würde also zur Dissoziation und gleichzeitigen Anregung von

²⁴ H. J. HENNING, Ann. Phys., Lpz. **13**, 599 [1932].

²⁵ G. RATHENAU, Z. Phys. **87**, 32 [1934].

²⁶ P. G. WILKINSON, J. Mol. Spectr. **6**, 1 [1961].

²⁷ H. SUN u. G. L. WEISSLER, J. Chem. Phys. **23**, 1625 [1955].

²⁸ K. J. LAIDLER, The Chemical Kinetics of Excited States, Clarendon Press, Oxford 1955.

²⁹ Y. TANAKA, A. S. JURSA u. F. LEBLANC, J. Chem. Phys. **26**, 862 [1957]. — G. HERZBERG u. T. J. HUGO, Canad. J. Phys. **33**, 757 [1955].

³⁰ R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. **14**, 204 [1942]. — E. C. Y. INN, K. WATANABE u. M. ZELIKOFF, J. Chem. Phys. **21**, 1648 [1953].

³¹ R. E. CURRAN u. R. E. FOX, J. Chem. Phys. **34**, 1590 [1961].

N, O und N₂ oberhalb 8,26 eV ausreichen. Aber offenbar sind solche Prozesse nicht möglich oder sehr unwahrscheinlich, da keine Fluoreszenz auftritt.

Das Fehlen der Fluoreszenz bei N₂, CO, N₂O ist von meßtechnischer Bedeutung; denn dadurch zeigt sich, daß die bei den übrigen Molekülen festgestellten Fluoreszenzen nicht etwa durch langwelligeres Licht, welches z. B. als Streustrahlung in die Fluoreszenzkammer und auf die Multiplikatorkathode

gelangen könnte, verfälscht sind. Die früheren Versuche mit undispergiertem Licht⁶⁻⁸ zeigten z. B. in einigen Fällen das Resonanzspektrum der bestrahlten Moleküle.

Wir danken Herrn Prof. 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.

Über den Streukoeffizienten der Kubelka-Munk-Theorie

Von G. KORTÜM und D. OELKRUG

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen
(Z. Naturforschg. **19 a**, 28—37 [1964]; eingegangen am 7. September 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Der in der Theorie von KUBELKA und MUNK auftretende Streukoeffizient wurde als Funktion von Wellenlänge und Korngröße untersucht. Dazu wurden neben dem Reflexionsvermögen bei „unendlicher“ Schichtdicke auch die Reflexion oder die Durchlässigkeit einer sehr dünnen Pulverschicht bestimmt und daraus nach den aus der Theorie abgeleiteten Gleichungen der Streukoeffizient berechnet. Das Verfahren führt nur bei relativ schwach absorbierenden Pulvern zum Ziel, es ist deshalb vor allem zur Messung des Streukoeffizienten von Adsorbentien geeignet, wenn man die Reflexionsspektren adsorbierter Stoffe untersuchen will. Das Streuvermögen wird durch letztere praktisch nicht geändert. Entgegen bisher gemachten Annahmen ist die Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten nicht zu vernachlässigen, wenn die Korngröße der Pulver merklich unterhalb λ sinkt. Wie im Falle der Einfachstreuung ist die Abhängigkeit bei sehr kleinen Teilchen etwa proportional zu λ^{-4} (RAYLEIGH-Streuung); erst bei sehr großen Teilchen — verglichen mit der Lichtwellenlänge — konnte keine Wellenlängenabhängigkeit mehr gefunden werden. Die durch die λ -Abhängigkeit des Streukoeffizienten bedingte Verschiebung von Absorptionsmaxima wurde berechnet.

Nach der von KUBELKA und MUNK^{1, 2} entwickelten Gleichung

$$F(R_\infty) \equiv \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (1)$$

können Reflexionsspektren den auf Grund des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes ermittelten Durchsichtsspektren als gleichwertig gegenübergestellt werden. Sowohl $F(R_\infty)$ wie die Extinktion sind den Absorptionskoeffizienten K des untersuchten Stoffes proportional. Eine Übereinstimmung beider Spektren ist jedoch nur dann zu erwarten, wenn der betreffende Stoff in Reflexion und in Durchsicht im gleichen Zustand untersucht werden kann, und der Streukoeffizient S über den in Frage kommenden Wellenlängen-

bereich konstant bleibt. Eine solche Möglichkeit war z. B. bei Mischkristallen³ und Filtergläsern⁴ gegeben, deren Durchsichtsspektren bestimmt wurden, und deren Reflexionsspektren anschließend, nachdem die Proben zu einem feinen Pulver zermahlen worden waren, aufgenommen werden konnten. In logarithmischer Darstellung waren die zugehörigen Spektren zur Deckung zu bringen.

Häufig wurden jedoch charakteristische Unterschiede zwischen diesen beiden Spektren festgestellt, die sich teilweise auf eine durch Adsorption der Probe am Verdünnungsmittel⁵ verursachte Änderung der Absorptionskoeffizienten zurückführen lassen^{4, 7}: Bandenverbreiterung (Anthrachinon), Ver-

¹ P. KUBELKA u. F. MUNK, Z. Techn. Phys. **12**, 595 [1931].

² P. KUBELKA, J. Opt. Soc. Amer. **38**, 448 [1948].

³ G. KORTÜM u. H. SCHÖTLER, Z. Elektrochem. **57**, 353 [1953].

⁴ G. KORTÜM, W. BRAUN u. G. HERZOG, Angew. Chem. **75**, 653 [1963].

⁵ In den meisten Fällen wird die Probe für Reflexionsmessungen mit einem nichtabsorbierenden „Weißstandard“

(CaF₂, NaCl, MgO usw.) stark verdünnt, damit günstige Meßverhältnisse erreicht und Überlagerungen regulärer Reflexionsanteile ausgeschaltet werden⁶. Das Verdünnungsmittel spielt für Reflexionsmessungen eine ähnliche Rolle wie das Lösungsmittel für Durchsichtsmessungen.

⁶ G. KORTÜM u. J. VOGEL, Z. Phys. Chem. N.F. **18**, 230 [1958].

⁷ W. BRAUN, Dissertation, Tübingen 1961.