

13% der Ausbeute bei Abwesenheit von  $C_2D_4$ . Zur Berechnung von  $f$  wurde

$$k_{NH_3} = 76 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad k_{C_2D_4} = 375 \text{ cm}^{-1}$$

gesetzt<sup>6-8</sup>. Zieht man die gleichen Schlußfolgerungen wie McNESBY, TANAKA und OKABE, so ergibt sich für die Photolyse des  $NH_3$  bei  $1470 \text{ \AA}$ :

Die  $NH_3$ -Zersetzung verläuft zu etwa 12% über die Reaktion (a) und zu 88% über die Primärprozesse (b)

<sup>6</sup> K. WATANABE, M. ZELIKOFF u. E. C. Y. INN, Geophysical Research Paper No. 21, Geophysics Research Directorate (1953).

<sup>7</sup> M. ZELIKOFF u. K. WATANABE, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 756 [1953].

und/oder (c). Dabei bleibt unberücksichtigt, daß  $H_2$  zu einem geringen Grade durch Reaktionen der  $NH$ -Radikale mit  $NH_3$  und  $N_2H_4$  oder durch  $NH$ -Radikal-Radikal-Reaktion entstehen kann.

Das für die Versuche verwendete gereinigte  $C_2D_4$  wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. McNESBY zur Verfügung gestellt. Die Arbeit wurde durch Mittel der Cambridge Research Laboratories OAR unterstützt.

<sup>8</sup> M. C. SAUER, JR. u. L. M. DORFMAN, J. Chem. Phys. **35**, 497 [1961].

## Die Photoionisation des Wasserstoffmoleküls

Von F. J. COMES und W. LESSMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn  
und  
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich

(Z. Naturforschg. **19 a**, 508—509 [1964]; eingegangen am 14. Februar 1964)

Die einfachsten Moleküle sind das neutrale Wasserstoffmolekül und sein Ion. Beide sind theoretisch sorgfältig behandelt worden, und es existieren gute Näherungsfunktionen für den Grundzustand<sup>1</sup>. Für die Untersuchung der Ionisierungswahrscheinlichkeit sind der Molekül- und Ionengrundzustand von besonderem Interesse. Hierin stimmen die wichtigsten Berechnungen gut überein. Die noch bestehenden Unterschiede sind für die Diskussion der existierenden Elektronenstoß- und Photoionisationsuntersuchungen nicht von Wichtigkeit.

Der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation des  $H_2$  als Funktion der Wellenlänge wurde von WAINFAN, WALKER und WEISSLER<sup>2</sup> im Jahre 1955 erstmals bestimmt. Sie benutzten eine Kombination aus einem grazing-incidence-Spektrographen und einer Ionisationskammer. 1961 erfolgte eine Neubestimmung der Ionisationskurve durch WEISSLER<sup>3</sup> und Mitarbeiter, bei der die Ionenmessung durch ein Massenspektrometer vorgenommen wurde.

Für das Studium der Ionenbildung in Wasserstoff ( $H^+$  und  $H_3^+$ ) war für uns die Durchführung einer möglichst genauen Messung der Photoionisation des Wasserstoffmoleküls notwendig. Zu diesem Zweck wurde die Ionisationskurve des  $H_2$  im Wellenlängenbereich zwischen  $806$  und  $680 \text{ \AA}$  sorgfältig untersucht. Das Ergebnis der Messungen gibt die Abb. 1 wieder. Die gemessene Ionisierungsausbeute ist als Funktion der Energie der einfallenden Quanten in willkürlichen Ein-

heiten aufgetragen. Bei diesen Untersuchungen wurde die schon früher beschriebene Apparatur (Kombination aus Seya-Namioka-Monochromator und Vierpolmassenspektrometer) benutzt. Die Weiten von Eintritts- und Austrittsspalt betragen  $0,27$  und  $0,35 \text{ mm}$ , so daß ein Auflösungsvermögen von  $3 \text{ \AA}$  in erster und  $1,5 \text{ \AA}$  in zweiter Ordnung erreicht wird. Im angegebenen Spektralbereich ( $15,4$  bis  $18,2 \text{ eV}$ ) hat das Emissionsspektrum der Lichtquelle 27 Linien von ausreichender Intensität, so daß der Abstand der Meßpunkte etwa  $0,1 \text{ eV}$  beträgt.

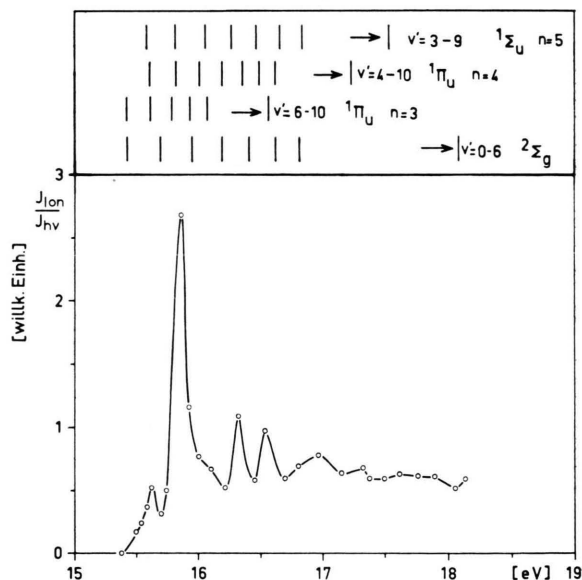


Abb. 1. Bildung des Wasserstoffmolekülions als Funktion der Energie der Photonen.

<sup>1</sup> E. TELLER, Z. Phys. **61**, 458 [1930]. — E. A. HYLLERAAS, Z. Phys. **71**, 739 [1931].

<sup>2</sup> N. WAINFAN, W. C. WALKER u. G. L. WEISSLER, Phys. Rev. **99**, 542 [1955].

<sup>3</sup> G. L. WEISSLER, I. A. R. SAMSON, M. OGAWA u. G. R. COOK, J. Opt. Soc. Amer. **49**, 338 [1959].



Wegen der Verwendung des Linienspektrums einer Kapillarentladung ist es nicht möglich, die genaue Lage der in der Ionisationskurve erscheinenden Maxima festzulegen, wodurch ein Vergleich mit den bestehenden Absorptionmessungen erschwert wird<sup>4</sup>. Die Form dieser Maxima, d. h. ihr steiler Anstieg und Abfall deuten aber darauf hin, daß es sich wie bei den früheren Messungen in  $N_2$  um Autoionisationsprozesse handelt<sup>5</sup>. Diese Vorstellung wird weiter bekräftigt durch Messungen von AL-JOUBOURY und TURNER<sup>6</sup>, die noch für die Wellenlänge 584 Å deutlich die Beiträge des 0., 1., 2., 3. und 4. Schwingungszustandes des  $H_2$ -Ions im  $X^2 \Sigma_g^+$ -Zustand fanden und als diejenigen erkannten, die den stärksten Ionisationsquerschnitt für die eingestrahlte Energie besitzen. Aus diesem Ergebnis und der Form der gemessenen Ionisationsmaxima kann geschlossen werden, daß die Maxima nicht den einzelnen Schwingungsübergängen des Ions im  $X^2 \Sigma_g^+$ -Zustand zuzuordnen sind, zumal die Position des besonders starken Maximums bei der gemessenen Energie von 15,85 eV nicht der bekannten Lage der Schwingungsübergänge entspricht<sup>7</sup>.

Durch Messungen von BLACKETT und FRANCK<sup>8</sup>, OLDENBERG<sup>9</sup> und BEYER<sup>10</sup> zeigt sich klar, daß es Anregungszustände des neutralen Moleküls oberhalb der niedrigsten Ionisierungsgrenze gibt, die zumindest teilweise zur Dissoziation in zwei neutrale Bruchstücke führen. Dieses Ergebnis konnte durch Messung der entstehenden Fluoreszenzstrahlung nachgewiesen werden. Es treten sowohl die  $Ly \alpha$ - als auch die  $H \beta$ - und  $H \gamma$ -Linien auf. Das setzt die Erzeugung eines H-Atoms im 2-, 3- und 4-quantigen Zustand voraus. Während die Existenz der  $H \beta$ - und  $H \gamma$ -Linien nicht zwingend die Dissoziation in zwei neutrale Bruchstücke fordert — die verwendete Primärstrahlung war nicht monochromatisch —, so ist die Entstehung zweier neutraler Atome in dem Experiment von BEYER gesichert. Dieses bedeutet jedoch, daß nur ein Teil der im vorliegenden Bereich des Ionisationskontinuums des  $H_2$ -Moleküls ab-

sorbierten Quantenenergie zur Ionisation führt. Deshalb ist nicht unbedingt eine Übereinstimmung zwischen Absorptionsspektrum und Photoionisationsausbeute zu erwarten. Wegen des Fehlens der hochangeregten Zustände in Emission kann geschlossen werden, daß entweder Dissoziation oder Autoionisation stattfindet. Es ist durchaus möglich, daß höherquantige Zustände, bei denen ein H-Atom im 3- oder 4-quantigen Zustand nach der Dissoziation ist, eine Rolle für die Autoionisation spielen. Auffallend ist, daß HOPFIELD<sup>4</sup> für die Gegend um 740 Å keine Struktur im Absorptionsspektrum mehr findet. Dasselbe gilt für die vorliegende Ionisationskurve. Ab 720 Å ist die Kurve strukturlos. Diese Energie stimmt mit der Dissoziationsgrenze des 4-quantigen Zustandes überein. Bei der Dissoziation entsteht eines der H-Atome mit der Hauptquantenzahl  $n=4$ , während das andere ohne Anregungsenergie ist.

Einige Schwingungsübergänge sowie die jeweiligen Dissoziationsgrenzen sind in Abb. 1 für 3-, 4- und 5-quantige Molekülzustände aufgetragen. Die Werte der Termenergien sind für den 4- und 5-quantigen Zustand nach Angaben von RICHARDSON<sup>11</sup> gerechnet, während sie für den 3-quantigen Zustand den Angaben von HOPFIELD und BEUTLER, DEUBNER und JUENGER<sup>4</sup> entstammen. Zum Vergleich sind ebenso die Schwingungsterme des Ions im Grundzustand eingetragen.

Die nach RICHARDSON errechneten Termenergien sind nur bedingt richtig, da die Angaben mit einer gewissen Unsicherheit versehen sind. Aus dem Vergleich der vorliegenden Messung und den gerechneten Termwerten könnte die Anregung in den 4-quantigen Zustand des  $H_2$ -Moleküls die Ursache für die Struktur der  $H_2$ -Ionisationskurve sein. Zur Klärung des Sachverhalts sollen weitere und z. Tl. andersartige Experimente durchgeführt werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. GROTH für die ständige Förderung unserer Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln für ihre Durchführung.

<sup>4</sup> J. J. HOPFIELD, *Nature*, Lond. **125**, 927 [1930] und *Phys. Rev.* **47**, 788 [1935]. — H. BEUTLER, A. DEUBNER u. H. O. JUENGER, *Z. Phys.* **98**, 181 [1936]. — Y. TANAKA, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem.*, Tokyo **42**, 65 [1944]. — O. W. RICHARDSON, *Molecular Hydrogen and its Spectrum*, Yale University Press, New Haven 1935.

<sup>5</sup> F. J. COMES u. W. LESSMANN, *Z. Naturforschg.* **16 a**, 1038 [1961].

<sup>6</sup> M. J. AL-JOUBOURY u. D. W. TURNER, *Chem. Soc.*, November 1963, S. 5141.

<sup>7</sup> P. MARMET u. L. KERWIN, *Can. J. Phys.* **38**, 972 [1960].

<sup>8</sup> P. M. S. BLACKETT u. J. FRANCK, *Z. Phys.* **34**, 389 [1925].

<sup>9</sup> O. OLDENBERG, *Z. Phys.* **38**, 370 [1926].

<sup>10</sup> K. D. BEYER, Diplomarbeit, Bonn 1963.

<sup>11</sup> O. W. RICHARDSON, *Nature*, Lond. **135**, 99 [1935].