

# Fluoreszenzuntersuchungen und photochemische Primärprozesse im Vakuum-UV bei $\text{NH}_3$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{PH}_3$ und Reaktionen der elektronisch angeregten Radikale $\text{NH}^*(^1\text{II})$ , $\text{NH}^*(^3\text{II})$ , $\text{PH}^*(^3\text{II})$

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

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1006—1015 [1964]; eingegangen am 20. April 1964)

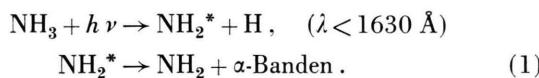
Im SCHUMANN-UV werden bei den Wellenlängen 1165, 1236, 1295 und 1470 Å bei den Molekülen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{PH}_3$  Photodissoziationen nachgewiesen und untersucht, die zu elektronisch angeregten Radikalen führen:

Das  $\text{NH}_3$ -Molekül dissoziert unterhalb 1470 Å u. a. nach  $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH}^*(^1\text{II}, v'=0) + \text{H}_2$ . Bei Einstrahlung der Linien 1165, 1236 Å findet beim  $\text{N}_2\text{H}_4$  eine Dissoziation unter Bildung von  $\text{NH}^*(^3\text{II}, v'=0)$ -Radikalen statt. Die Photodissoziation des  $\text{PH}_3$  ergibt bei allen vier Wellenlängen  $\text{PH}^*(^3\text{II}, v'=0)$ -Radikale.

Der  $\text{NH}_3$ -Zerfall führt zu einer Rotationsverteilung der  $\text{NH}^*(^1\text{II}, v'=0)$ -Radikale, die stark von der thermischen Gleichgewichtsverteilung abweicht. Die Gleichgewichtsverteilung lässt sich durch Argonzusatz einstellen.

Im Hinblick auf die photochemische Zersetzung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{PH}_3$  wird die Lösung der  $\text{NH}^*(^1\text{II})$ -,  $\text{NH}^*(^3\text{II})$ - und  $\text{PH}^*(^3\text{II})$ -Zustände durch Fremdgase (He, Ar,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) und die jeweiligen Muttermoleküle untersucht.

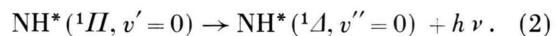
Beim  $\text{NH}_3$ -Molekül sind im Bereich von 2200 Å bis ins extreme Vakuum-UV mehrere, zum Teil zu elektronisch angeregten Bruchstücken führende Dissoziationen bekannt<sup>1–7</sup>. Nach NEUIMIN und TERENIN<sup>5</sup> besteht für das  $\text{NH}_3$ -Molekül im SCHUMANN-UV unter anderem die Dissoziationsmöglichkeit:



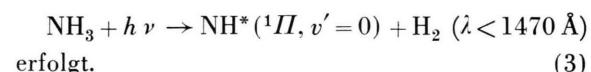
Die Verfasser bestrahlten  $\text{NH}_3$  mit dem Licht einer Wasserstoff-Lampe und erhielten bei Wellenlängen unterhalb 1630 Å ein Fluoreszenzspektrum zwischen 4000 und 6000 Å, welches sie den  $\alpha$ -Banden des  $\text{NH}_2$ -Radikals zuordneten. (Elektronisch angeregte Teilchen werden außer durch die Termangabe mit einem \* gekennzeichnet.)

In einer früheren Arbeit (I), in der  $\text{NH}_3$  mit den Kryptonlinien 1165, 1235 Å und den Xenonlinien 1295, 1470 Å bestrahlt wurde und die Messungen den Spektralbereich von etwa 2500 bis 5000 Å umfassten, traten die  $\alpha$ -Banden überraschenderweise nicht auf<sup>6</sup>. Statt dessen wurde mit den drei kur-

welligen Linien die Fluoreszenz der (0, 0)-Bande des  $^1\text{II} \rightarrow ^1\text{A}$ -Überganges des  $\text{NH}$ -Radikals<sup>8</sup> beobachtet:

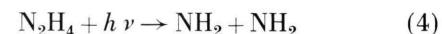


Daraus konnte geschlossen werden, daß unterhalb 1470 Å die Dissoziation



Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Fortführung der in (I) begonnenen Versuche am  $\text{NH}_3$  mit einer vor allem im Spektralbereich der  $\alpha$ -Banden empfindlicheren Meßanordnung und darüber hinaus die Erweiterung der Untersuchungen auf das  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Molekül — als weitere, einfache  $\text{NH}$ -Verbindung — sowie auf das  $\text{PH}_3$ -Molekül — als Analogon zum  $\text{NH}_3$ .

Beim  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Molekül werden auf Grund photochemischer Versuche im Quarz-UV die Möglichkeiten



und  $\text{N}_2\text{H}_4 + h\nu \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} \quad (5)$

<sup>1</sup> O. SCHNEPP u. K. DRESSLER, J. Chem. Phys. **32**, 1682 [1960].  
<sup>2</sup> G. HERZBERG u. D. A. RAMSAY, J. Chem. Phys. **20**, 347 [1952].

<sup>3</sup> K. D. BAYES, K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **17 a**, 676 [1962].

<sup>4</sup> F. STUHL u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 900 [1963].

<sup>5</sup> H. NEUIMIN u. A. TERENIN, Acta Physicochim. URSS **5**, 1 [1936].

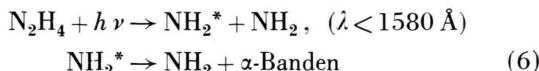
<sup>6</sup> K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 600 [1963].

<sup>7</sup> K. BEYER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **19 a**, 19 [1964].

<sup>8</sup> G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Comp., Princeton 1950. — R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. **4**, 3 [1932].



diskutiert<sup>9</sup>. Der eindeutige Nachweis der Zerfälle fehlt jedoch. Im SCHUMANN-UV ist nach den Versuchen von NEUIMIN und TERENIN<sup>5</sup> unterhalb 1580 Å unter anderem der Zerfall



anzunehmen, denn es wurde die Fluoreszenz der  $\alpha$ -Banden beobachtet.

Analog zur Dissoziation des NH<sub>3</sub> im Quarz-UV in NH<sub>2</sub> + H wird angenommen, daß das PH<sub>3</sub>-Molekül in seinem langwelligeren Absorptionsbereich bei etwa 2000 Å gemäß



dissoziiert<sup>10</sup>. Nach neueren Untersuchungen<sup>11</sup> besteht außerdem die Dissoziationsmöglichkeit



wobei nicht entschieden ist, ob der Wasserstoff atomar oder molekular abgespalten wird. Die Photolyse des PH<sub>3</sub> ist im SCHUMANN-UV bisher nicht untersucht worden.

Wie im folgenden gezeigt wird, entstehen bei der Bestrahlung von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und PH<sub>3</sub> im Vakuum-UV die elektronisch angeregten Radikale NH<sup>\*</sup>(<sup>3</sup>II)) bzw. PH<sup>\*</sup>(<sup>3</sup>II)). Daher wurde in weiteren Teilen der Arbeit die Lösung dieser Radikalzustände und des bei der Dissoziation (3) entstehenden Zustandes NH<sup>\*</sup>(<sup>1</sup>II)) durch Fremdgase und das jeweilige Muttermolekülgas untersucht.

### Experimentelles

Im wesentlichen wurde dieselbe Versuchsanordnung wie in (I) benutzt. Die Fluoreszenzkammer R, die in Abb. 1 schematisch wiedergegeben ist, bestand aus Pyrex. Sie war durch ein 1 mm dickes LiF-Fenster F von dem Entladungsrohr L, dessen Innendurchmesser 30 mm betrug, getrennt. Die Krypton- und Xenonlinien (1165, 1236 Å bzw. 1295, 1470 Å) wurden in der üblichen Weise<sup>12</sup> durch eine Mikrowellen-Niederdruckentladung im Entladungsrohr L erzeugt. An das Rohr L war ein 1-Ltr.-Puffervolumen angeschlossen. Die Entladungsgase waren spektroskopisch rein und wurden über Kühlfallen eingelassen. Die Intensitäten der Kr- und Xe-Linien ( $I_{1165}$ ,  $I_{1236}$  bzw.  $I_{1295}$ ,  $I_{1470}$ ) dieses Lampentyps sind mehrfach gemessen<sup>12</sup>; dabei wurde übereinstimmend

gefunden, daß die Intensitätsverhältnisse

$$I_{1165}/I_{1236} \approx 1:4 \quad \text{und} \quad I_{1295}/I_{1470} \approx 1:50$$

betrugen, und daß die Summen der Intensitäten  $I_{1165} + I_{1236}$ ,  $I_{1295} + I_{1470}$  unter gleichen Versuchsbedingungen (Senderleistung, Dimension des Entladungsrohres, Druck der Entladungsgase) etwa gleich groß sind.

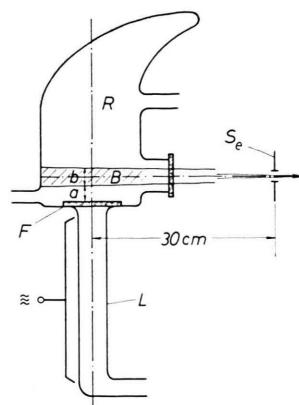


Abb. 1. Fluoreszenzapparatur.

Die Intensitäten der Fluoreszenzspektren wurden in der II. Ordnung eines Spektrographen von 3,4 m Brennweite (Ebert, f/35, Jarell-Ash Typ Mark IV) photoelektrisch gemessen. In der Plattenebene war ein Austrittsspalt angeordnet, an welchem das Spektrum durch Gitterdrehung kontinuierlich entlanggeführt wurde. Die Intensitäten wurden mit einem Schreiber registriert. Statt des in (I) benutzten RCA 1P28-Multipliers wurde der empfindlichere EMI 6256 S Multiplier benutzt und damit der Meßbereich von etwa 2500–5000 Å auf etwa 2500–6000 Å erweitert und die Empfindlichkeit erhöht. Die spektrale Empfindlichkeit, durch das Gitter und den Multiplier bestimmt, hatte ihr Maximum bei etwa 4000 Å. Bei den meisten Messungen waren die Ein- und Austrittsspalte 1,0 mm breit, wobei die Bandbreite, wie weiter unten aus den Spektren zu ersehen ist, in der II. Ordnung bei 3500 Å etwa 3–4 Å betrug. Einige Versuche wurden mit einer Spaltbreite von 0,2 mm und einer Bandbreite von 0,5–1 Å durchgeführt.

Der Eintrittsspalt Se war von der Mitte der Fluoreszenzkammer 30 cm entfernt. Wie Abb. 1 zeigt, wurde durch die Apertur des Spektrographen (f/35, Gitterfläche  $6 \times 13,5 \text{ cm}^2$ ) vom gesamten Fluoreszenzraum R in Richtung der Achse des Entladungsrohres, ein Bereich B mit einer Breite b von etwa 1 cm erfaßt. Der Bereich hatte vom Fenster F einen Abstand a von etwa 1 cm.

<sup>9</sup> D. A. RAMSAY, J. Phys. Chem. **57**, 415 [1953].

<sup>10</sup> H. W. MELVILLE, Proc. Roy. Soc., Lond. **138**, 374 [1932]. — R. G. W. NORRISH u. G. A. OLDERSHAW, Proc. Roy. Soc., Lond. **262**, 1 [1961].

<sup>11</sup> D. KLEY u. K. H. WELGE, in Vorbereitung.

<sup>12</sup> W. GROTH, W. PESSARA u. H. J. ROMMEL, Z. Phys. Chem., N.F. **32**, 192 [1962]. — H. OKABE u. J. R. McNESBY, J. Chem. Phys. **37**, 1340 [1962].

Wenn  $Q_1, Q_2$  die durch das Fenster F tretenden Quantenströme zweier Linien, z. B. der beiden Kr-Linien 1165 bzw. 1236 Å,  $k_1, k_2$  die Absorptionskoeffizienten bei den beiden Wellenlängen und  $p$  der Druck des absorbierenden Gases im Fluoreszenzraum sind, so ist der in B absorbierte Quantenstrom durch

$$\begin{aligned} \Delta Q &= Q_1 \exp \left\{ -\frac{k_1 p a}{760} \right\} \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{k_1 p b}{760} \right\} \right) \\ &+ Q_2 \exp \left\{ -\frac{k_2 p a}{760} \right\} \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{k_2 p b}{760} \right\} \right) \quad (9) \\ &= \Delta Q_1 + \Delta Q_2 \end{aligned}$$

gegeben. Für  $a$  und  $b$  können näherungsweise die oben angegebenen Werte von je 1 cm eingesetzt werden, da die Emission zum weit überwiegenden Teil parallel zur Entladungsrohrachse erfolgt. Die Intensität des unter einem größeren Winkel zur Achse austretenden Lichtes ist im Vergleich zur Gesamtintensität gering. Wenn von  $\Delta Q_1, \Delta Q_2$  die Bruchteile  $\alpha_1, \alpha_2$  einen Zerfall bewirken, bei welchem ein elektronisch angeregtes Radikal auftritt, so ist die Fluoreszenzintensität — falls keine Lösung stattfindet — proportional zu  $\alpha_1 \Delta Q_1 + \alpha_2 \Delta Q_2$ .

Das Streulichtspektrum bestand nur aus langwelligeren Kr- bzw. Xe-Linien, die die Messungen jedoch nicht störten, da sie nicht im Spektralbereich der auftretenden Fluoreszenzspektren lagen. Die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Intensitätsmessungen, im wesentlichen durch statistische Schwankungen des Untergrundes bestimmt, können aus den wiedergegebenen Spektrogrammen ersehen werden.

### NH<sub>3</sub>

#### a) Primärprozesse

Während die Messungen in (I) bei strömendem Gas erfolgten, um die Ansammlung von Reaktionsprodukten zu vermeiden, bestrahlten NEUMIN und TERENIN das Gas über längere Zeit bei abgeschlossenem Fluoreszenzraum. Deshalb wurden die früheren

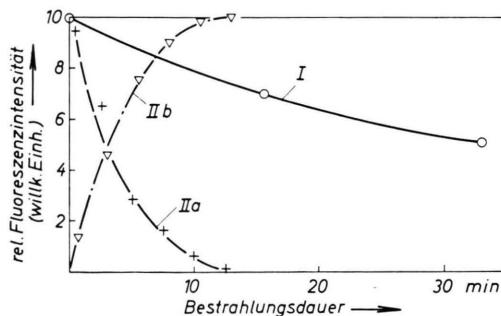


Abb. 2. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten von der Bestrahlungsdauer bei abgeschlossenem Fluoreszenzraum. (I: NH<sub>3</sub>-Bestrahlung mit Kr-Linien; NH<sub>3</sub> Anfangsdruck 0,2 Torr; NH<sup>\*</sup>(0,0) (<sup>1</sup>Π → <sup>1</sup>Δ).) (II: N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Bestrahlung mit Kr-Linien; N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Anfangsdruck 0,2 Torr; II a = NH<sup>\*</sup>(0,0) (<sup>3</sup>Π → <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>); II b = NH<sup>\*</sup>(0,0) (<sup>1</sup>Π → <sup>1</sup>Δ).)

Versuche bei einem NH<sub>3</sub>-Druck von 0,1 Torr ebenfalls ohne Gasdurchsatz wiederholt. Es ergab sich aber auch mit der größeren Meßempfindlichkeit dasselbe Ergebnis wie in (I), nämlich bei den drei kurzweligen Linien lediglich die NH<sup>\*</sup>(0,0) (<sup>1</sup>Π → <sup>1</sup>Δ)-Bande und keine nachweisbare Fluoreszenz bei der 1470 Å-Linie. Die 1295 Å-Linie konnte durch ein Methanfilter praktisch völlig unterdrückt werden. Zu dem Zwecke befand sich zwischen dem Entladungsrohr L und dem Fluoreszenzraum R eine beiderseits durch 1 mm dicke LiF-Fenster abgeschlossene 5 mm lange Absorptionskammer, in die das Methan eingelassen werden konnte.

Bei Bestrahlung ohne Gasdurchsatz mit den Kr-Linien nahm die Intensität, d. h. die Konzentration der NH<sup>\*</sup>(<sup>1</sup>Π)-Radikale nach Abb. 2, Kurve (I), allmählich ab. Die Abnahme ist auf die Zersetzung des NH<sub>3</sub>, die bei abgeschlossenen Systemen fast ausschließlich H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und nur äußerst wenig N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> als Endprodukte ergibt, zurückzuführen.

Das Nichtauftreten der  $\alpha$ -Banden bleibt eine offene Frage, zu deren Klärung weitere Versuche notwendig sind. Denkbar wäre, daß der Zerfall (1) hauptsächlich im Spektralbereich zwischen 1630 und 1470 Å stattfindet, oder, falls er auch unterhalb 1470 Å erfolgt, seine Wahrscheinlichkeit wesentlich kleiner als die von (3) ist. Daß NEUMIN und TERENIN andererseits die <sup>1</sup>Π → <sup>1</sup>Δ-Fluoreszenz nicht gefunden haben, hat wahrscheinlich an einer zu geringen Intensität der Wasserstofflampe bei den kurzen Wellenlängen, die der Zerfall (3) erfordert, gelegen.

#### b) Primäre Rotationsverteilung und Rotationsrelaxation des NH<sup>\*</sup>(<sup>1</sup>Π, $v' = 0$ )-Zustandes

Die Messung der primären Intensitätsverteilung bei Einstrahlung der beiden Kr-Linien, die in (I) mit einer Bandbreite von 4–5 Å durchgeführt wurden, wurde mit einem größeren Auflösungsver-

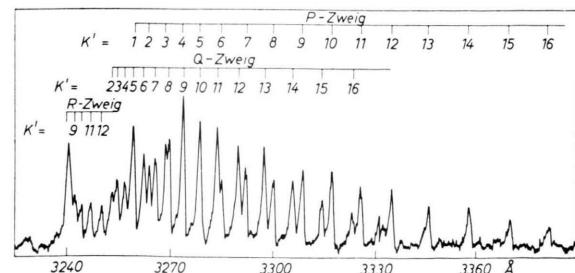


Abb. 3. NH<sup>\*</sup>(0,0) (<sup>1</sup>Π → <sup>1</sup>Δ)-Bande bei der NH<sub>3</sub>-Bestrahlung mit den Kr-Linien (NH<sub>3</sub>-Druck 0,1 Torr).

mögen bei Spaltbreiten von 0,2 mm und einer Bandbreite von 1 Å wiederholt (Abb. 3).

Die Intensität zwischen 3240 und etwa 3250 Å entspricht dem unaufgelösten R-Zweig, der langwelligere Bandenteil besteht aus den P- und Q-Zweigen, deren Linien durch die Rotationsquantenzahlen  $K'$  des  $^1\Pi$ -Zustandes gekennzeichnet sind. Da sich die Linien vor allem im kurzweligen Bandenteil teilweise überlagern, kann aus der Intensitätsverteilung noch nicht die genaue beim Zerfall entstehende Rotationsverteilung der  $\text{NH}^*(^1\Pi, v' = 0)$ -Radikale bestimmt werden. Es ist aber zu erkennen, daß die primäre Verteilung stark von der thermischen Gleichverteilung abweicht; denn das Maximum der Besetzung liegt etwa im  $K' = 10$ -Niveau, und es sind Niveaus bis etwa  $K' = 17$  merklich besetzt. Der Rotationsverteilung entspricht eine Rotationstemperatur von etwa 6000 °K.

Abb. 4 zeigt den Einfluß von Argon auf die Intensitätsverteilung der Bande. Die Spektrogramme wurden aus meßtechnischen Gründen mit der größeren Bandbreite von 4–5 Å aufgenommen. Bis zu einem Argondruck von etwa 20 Torr nimmt die Intensität der Linien des mittleren Bandenteiles zu,

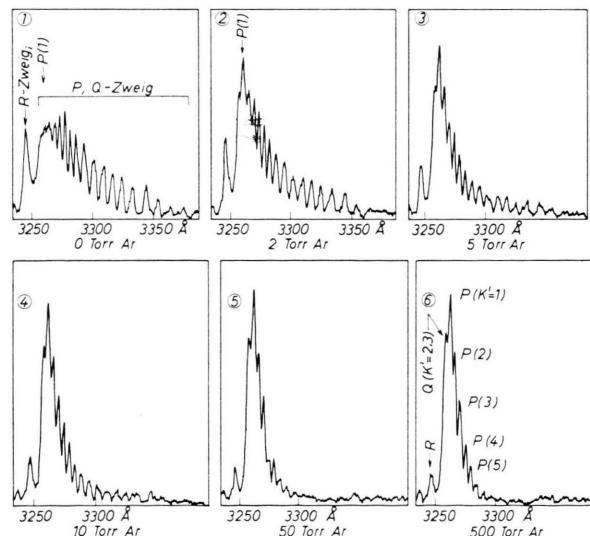


Abb. 4.  $\text{NH}^*(0, 0) (^1\Pi \rightarrow ^1\Delta)$ -Bande bei der  $\text{NH}_3$ -Bestrahlung mit den Kr-Linien mit Ar-Zusatz ( $\text{NH}_3$ -Druck 0,1 Torr).

während die der lang- und kurzweligeren Linien abnimmt. Bei höheren Argondrucken ändert sich die Verteilung nicht mehr. Es wird also innerhalb der Lebensdauer des  $^1\Pi$ -Zustandes die der Zimmertemperatur entsprechende Rotationsverteilung bei einem

Argondruck von etwa 25 Torr eingestellt. Wie Abb. 4, Spektrogramm 6, zeigt, besteht die Bande bei der Gleichgewichtsverteilung überwiegend aus dem P-Zweig, wobei das Maximum der Besetzung im Niveau  $K' = 1$  liegt. Da die Lebensdauer des  $^1\Pi$ -Zustandes bekannt ist – sie beträgt nach Messungen von FINK und WELGE<sup>13</sup>  $4,5 \cdot 10^{-7}$  sec –, läßt sich aus der Druckabhängigkeit die Relaxationsgeschwindigkeit abschätzen. Die Relaxation erfordert 10 bis 100 Stöße  $\text{NH}^*(^1\Pi, v' = 0) + \text{Ar}$ . Zur genaueren Bestimmung sind Messungen bei größerem Auflösungsvermögen erforderlich.

Abb. 5 gibt die Gesamtintensität  $i(p_A)$  der  $^1\Pi \rightarrow ^1\Delta$ -Bande als Funktion vom Argondruck  $p_A$  wieder (Kurve Ar). Aus der Konstanz der Gesamtintensität oberhalb 20 Torr folgt, daß der  $\text{NH}^*(^1\Pi)$ -Zustand durch Argon nicht gelöscht wird. Es ist an-

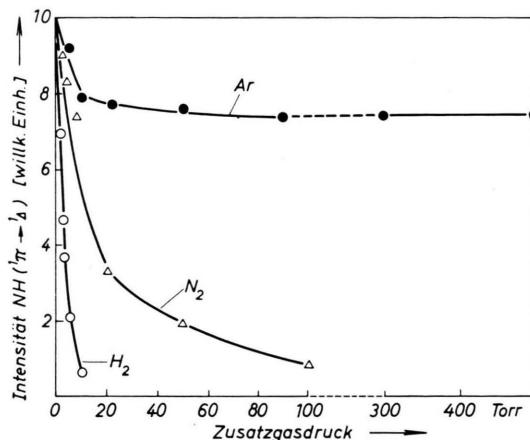


Abb. 5.  $\text{NH}^*(0, 0) (^1\Pi \rightarrow ^1\Delta)$ -Gesamtintensität bei der  $\text{NH}_3$ -Bestrahlung mit den Kr-Linien in Abhängigkeit vom Fremdgasdruck ( $\text{NH}_3$ -Druck 0,1 Torr).

zunehmen, daß die Abnahme im Bereich kleiner Argondrucke durch die spektrale Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Meßanordnung und die Intensitätsverschiebung bedingt ist. Da nämlich die Empfindlichkeit bei 4000 Å ihr Maximum besitzt und nach kürzeren Wellenlängen hin abnimmt, muß mit der Intensitätsverschiebung, die im wesentlichen vom lang- zum kurzweligen Bandenteil hin erfolgt, eine scheinbare Abnahme der Gesamtintensität verbunden sein. Für diese Deutung spricht auch, daß die Intensitätsabnahme im gleichen Druckbereich wie die Intensitätsverschiebung erfolgt.

<sup>13</sup> E. FINK u. K. H. WELGE, in Vorbereitung.

### c) Lösung des $\text{NH}^*(^1\Pi)$ -Zustandes

Die Spektrogramme in Abb. 6 und 7 geben die Abhängigkeit der  $(^1\Pi \rightarrow ^1\Delta)$ -Bandenintensität vom  $\text{N}_2$ - bzw.  $\text{H}_2$ -Zusatz wieder. Die Gesamtintensität  $i$  ist in Abb. 5 (Kurve  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) dargestellt. Bei kleinen  $\text{N}_2$ -Drucken ist wie bei Argonzusatz die Verschie-

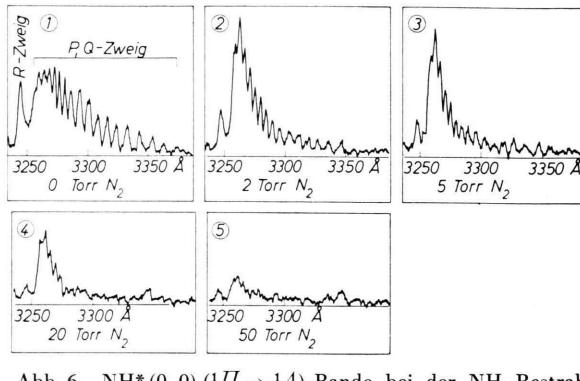


Abb. 6.  $\text{NH}^*(0,0) (^1\Pi \rightarrow ^1\Delta)$ -Bande bei der  $\text{NH}_3$ -Bestrahlung mit den Kr-Linien mit  $\text{N}_2$ -Zusatz ( $\text{NH}_3$ -Druck 0,1 Torr).

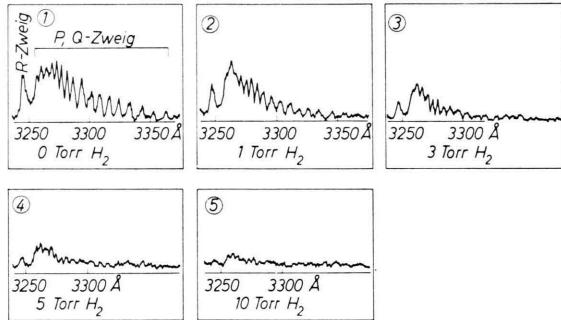


Abb. 7.  $\text{NH}^*(0,0) (^1\Pi \rightarrow ^1\Delta)$ -Bande bei der  $\text{NH}_3$ -Bestrahlung mit den Kr-Linien mit  $\text{H}_2$ -Zusatz ( $\text{NH}_3$ -Druck 0,1 Torr).

bung der Intensitätsverteilung erkennbar; gleichzeitig nimmt die Gesamtintensität stetig ab, d. h. der  $\text{NH}^*(^1\Pi)$ -Zustand wird durch  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  gelöscht. Die Abhängigkeit der  $^1\Pi \rightarrow ^1\Delta$ -Intensität vom  $\text{NH}_3$ -Druck wurde in (I) gemessen. Sie ist in Abb. 8 wiedergegeben [Kurve  $i(p)$ ].

Die Druckabhängigkeit von  $i$  lässt sich beim Zusatz der Fremdgase  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  angenähert durch die STERN-VOLMER-Gleichung

$$i(p) = i_0 / (1 + \beta \gamma) = i_0 / (1 + \alpha \tau_0)$$

darstellen. ( $\tau_0$  = Lebensdauer des ungestörten Anregungszustandes;  $\alpha$  = Löschwahrscheinlichkeit;  $\beta$  = Löschkonstante;  $1/\beta = p^*$  = Halbwertsdruck. Wenn der Löschkoeffizient  $\sigma^*$  gleich dem gaskinetischen Stoßquerschnitt  $\sigma^k$  ist, so ist  $\alpha = z_k$ , wobei  $z_k$  die

gaskinetische Stoßzahl bedeutet. In diesem Fall ist die Lebensdauer  $\tau_0$  gleich der mittleren gaskinetischen Stoßzeit  $\tau_k = 1/z_k$  beim Halbwertsdruck  $p^*$ .)

Aus den Druckabhängigkeiten lassen sich unmittelbar die Löschkonstanten  $\beta_{\text{H}_2}$  und  $\beta_{\text{N}_2}$  entnehmen (siehe Tab. 1). Weiter können die Löschkoeffizienten  $\sigma^*_{\text{H}_2}$  und  $\sigma^*_{\text{N}_2}$  für Stöße des  $\text{NH}^*(^1\Pi)$ -Radikals mit  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  bestimmt werden: Berechnet man die mittlere Zahl von Stößen  $z$ , die ein  $\text{NH}^*(^1\Pi)$ -Radikal während der Zeit  $\tau_0$  erfährt, nach der Gleichung

$$z = 5,66 \cdot 10^{16} \sigma p \tau_0 \sqrt{RT(M^* + M)/M^* M} \quad (10)$$

( $\sigma$  = Querschnitt;  $M$ ,  $p$  = Molekulargewicht bzw. Druck [Torr] des Fremdgases;  $M^*$  = Molekulargewicht des angeregten Teilchens;  $T$  = absolute Tem-

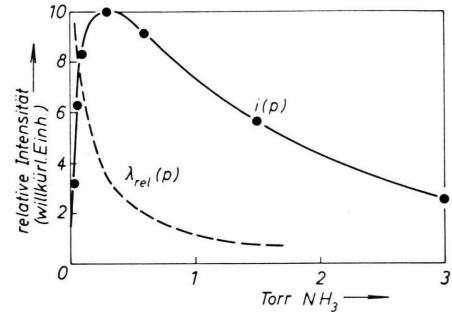


Abb. 8.  $\text{NH}^*(0,0) (^1\Pi \rightarrow ^1\Delta)$ -Gesamtintensität ( $i(p)$ ) bei der  $\text{NH}_3$ -Bestrahlung mit den Kr-Linien in Abhängigkeit vom  $\text{NH}_3$ -Druck.

peratur;  $R$  = Gaskonstante), so folgt daraus der Löschkoeffizient  $\sigma = \sigma^*$ , wenn  $p = p^*$  und  $z = 1$  gesetzt wird. In Tab. 1 sind die mit  $p^*_{\text{H}_2} = 1$  Torr,  $p^*_{\text{N}_2} = 15$  Torr für  $T = 300$  K berechneten Löschkoeffizienten angegeben. Weiter ergeben sich die Löschraten, d. h. die Verhältnisse aus den Löschkoeffizienten und den gaskinetischen Stoßquerschnitten zu  $(\sigma^* / \sigma^k)_{\text{H}_2} = 0,12$ ;  $(\sigma^* / \sigma^k)_{\text{N}_2} = 0,015$ . Der  $\text{NH}^*(^1\Pi)$ -Zustand wird demnach durch  $\text{H}_2$  um den Faktor 8 stärker als durch  $\text{N}_2$  gelöscht. Für die gaskinetischen Querschnitte  $\sigma^k = \pi/4(d^* + d)^2$  wurden die Durchmesser  $d_{\text{H}_2} = 2,35 \cdot 10^{-8}$  cm,  $d_{\text{N}_2} = 3,15 \cdot 10^{-8}$  cm,  $d^*_{\text{NH}} = 3,5 \cdot 10^{-8}$  cm eingesetzt.  $d^*_{\text{NH}}$  ist zwar nicht gemessen; man wird jedoch annehmen dürfen, daß er zwischen  $2 \cdot 10^{-8}$  cm und  $5 \cdot 10^{-8}$  cm liegt.

Da die Gesamtintensität der Bande bis 500 Torr vom Argondruck unabhängig ist, muß der Löschkoeffizient  $\sigma^*_{\text{A}} \ll 1 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> und die Löschraten  $(\sigma^* / \sigma^k)_{\text{A}} \ll 5 \cdot 10^{-4}$  sein.

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität  $i(p)$  vom NH<sub>3</sub>-Druck  $p$  (Abb. 8) ergibt sich aus der Überlagerung der Druckabhängigkeit der Absorption und der Löschung.  $i(p)$  kann durch  $i(p) = i_0(p) \lambda(p)$  dargestellt werden, wobei  $i_0(p)$  diejenige Intensität bedeutet, die ohne Löschung vorhanden wäre.  $i_0(p)$  gibt also den Absorptionsanteil wieder, und  $\lambda(p)$  stellt die Druckabhängigkeit der Intensität infolge Löschung dar.  $i_0(p)$  ist angenähert proportional zu  $\alpha_1 \Delta Q_1 + \alpha_2 \Delta Q_2$  (siehe oben) bzw. wenn  $\alpha_1 + \alpha_2$  ist, proportional zu  $\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = \Delta Q$ . Dann ist die relative Druckabhängigkeit des Löschanteils  $\lambda_{\text{rel}}(p)$  proportional zu  $i(p)/\Delta Q$ . Die Annahme  $\alpha_1 = \alpha_2$  dürfte bei den Kryptonlinien näherungsweise berechtigt sein, da sich die Wellenlängen nicht sehr unterscheiden. In Abb. 8 ist außer  $i(p)$  auch  $\lambda_{\text{rel}}(p)$  in willkürlichen Einheiten eingezeichnet. Da  $\lambda_{\text{rel}}(p)$  mit steigendem NH<sub>3</sub>-Druck abnimmt, wird der NH<sup>\*</sup>( $^1\Pi$ )-Zustand durch NH<sub>3</sub> gelöscht. Aus  $\lambda_{\text{rel}}(p)$  können die Löschkonstante, der Löschquerschnitt und die Löschrate bestimmt werden. Die in Tab. 1 für NH<sup>\*</sup>( $^1\Pi$ ) + NH<sub>3</sub> angegebenen Ergebnisse sind durch die Unsicherheit der Berechnung von  $\lambda_{\text{rel}}(p)$  nur grobenordnungsmäßig zu werten.

## N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

### a) Absorptionskoeffizienten

Da der Absorptionskoeffizient des N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nicht bekannt ist, wurde er für die Kr- und Xe-Linien gemessen. Als Lichtquelle diente die oben beschriebene Mikrowellenentladung. Die 11 mm lange, mit LiF-Fenstern versehene Absorptionszelle war zwischen dem Entladungsrohr und dem Eintrittsspalt eines 1-m-Gitter-Vakuummonochromators (Typ Seya-Namiooka) angeordnet. Die Intensitäten ohne ( $I_0$ ) und mit ( $I$ ) Gas in der Absorptionszelle wurden mit einem durch Natriumsalicylat sensibilisierten RCA 1 P 28-Multiplier gemessen. Bei allen vier Linien änderte sich  $\ln(I_0/I)$  linear mit dem N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Druck bis 15 Torr, so daß zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten  $k$  die LAMBERT-BEERSche Gleichung benutzt werden konnte. Die Werte von  $k$  sind in Tab. 2 angegeben. Zum Vergleich wurden auch die Absorptionskoeffizienten des NH<sub>3</sub> bei den vier Linien gemessen (Tab. 2). Sie stimmen mit den von WATANABE<sup>14</sup> angegebenen überein.

<sup>14</sup> K. WATANABE, J. Chem. Phys. **22**, 1564 [1954].

### b) Primärprozesse

Während mit der Xenonstrahlung keine Fluoreszenz zwischen 2500 und 6000 Å nachgewiesen werden konnte, erscheint mit der Kryptonstrahlung der Q-Zweig der (0, 0)- und (1, 1)-Bande des  $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$ -Überganges vom NH-Radikal bei 3360 und 3370 Å (Abb. 9). Die Intensitäten der Q-Zweige beider Banden verhalten sich wie 5 : 1, d. h. etwa 20% der NH<sup>\*</sup>( $^3\Pi$ )-Radikale liegen mit einem Schwingungsquant vor. Die NH<sup>\*</sup>( $^1\Pi \rightarrow ^1\Delta$ )-Bande und überraschenderweise auch die von NEUIMIN und TERENIN bei der N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Bestrahlung gefundenen NH<sub>2</sub>- $\alpha$ -Banden<sup>5</sup> treten nicht auf.

Daß nur der Q-Zweig der  $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$ -Bande erscheint, dürfte – außer auf die größere Linienstärke des Q-Zweiges – hauptsächlich darauf zurückzuführen sein, daß bei diesem wesentlich mehr Linien auf das 5 Å breite Meßintervall entfallen als bei den P-

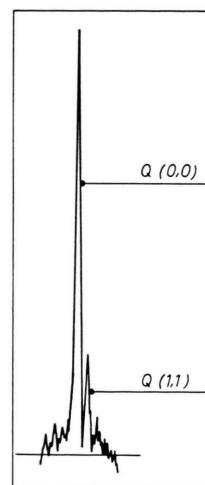


Abb. 9. Q-Zweig der (0, 0)- und (1, 1)-Bande des NH\*-Überganges  $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$  bei der Bestrahlung von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit den Kr-Linien (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> strömend, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Druck 0,07 Torr).

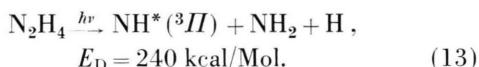
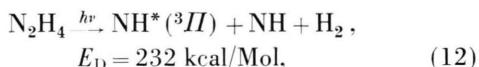
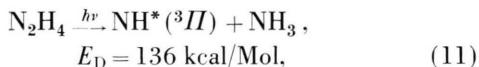
und R-Zweigen; denn der Q-Zweig besteht aus sehr nahe benachbarten, zum Teil sich überlappenden Linien, wohingegen die P- und R-Linien im Durchschnitt weiter auseinanderliegen<sup>15</sup>.

Aus der NH<sup>\*</sup>( $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$ )-Fluoreszenz folgt, daß das N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Molekül im Vakuum-UV unter Abspaltung eines NH<sup>\*</sup>( $^3\Pi$ ) dissoziiert. Denn es ist kaum möglich, die Bildung von NH<sup>\*</sup>( $^3\Pi$ )-Radikalen durch Sekundärreaktionen zu erklären. Da die Fluoreszenz nur mit den Kr-Linien beobachtet wird, erfordert der Zerfall eine Quantenenergie von mehr als 195 kcal/Mol ( $\cong 1470$  Å). Ob die Dissoziation auch

<sup>15</sup> G. W. FUNKE, Z. Phys. **96**, 787 [1935].

bei 1295 Å stattfindet, kann infolge der geringen Intensität dieser Linie nicht entschieden werden.

Als Zerfallsmöglichkeiten sind bei den Kr-Linien (1165 Å  $\approx$  245 kcal/Mol; 1236 Å  $\approx$  232 kcal/Mol) drei Fälle zu diskutieren:



Zur Berechnung der Dissoziationsenergie  $E_D$  wurden die Bindungsenergien  $D(\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2) = 60 \text{ kcal pro Mol}$ <sup>16</sup>,  $D(\text{HN} - \text{H}) = 95 \text{ kcal/Mol}$ <sup>16</sup>,  $D(\text{H} - \text{H}) = 103 \text{ kcal/Mol}$  und die Energie des  $\text{NH}^*(^3\Pi, v' = 0)$ -Zustandes von 85 kcal/Mol zugrunde gelegt. Macht man die naheliegende Annahme, daß die Absorption zu einem angeregten Singulettzustand des Hydrazins  $\text{N}_2\text{H}_4^*$  (S) führt und von diesem aus der Zerfall erfolgt, also keine Interkombinationen und innere Umwandlungen auftreten, so ist (11) nach der Spinerhaltungsregel als nicht sehr wahrscheinlich zu betrachten. Außerdem sollte man erwarten, daß (11) auch bei 1470 Å stattfinden würde, weil die Energie dieser Linie um den relativ großen Betrag von 59 kcal/Mol größer als  $E_D$  ist. Im Gegensatz zu (11) sind die Zerfälle (12) und (13) nach der Spinregel erlaubt. Energetisch sind sie allerdings nur unter der Bedingung möglich, daß außer der Anregung des  $\text{NH}^*(^3\Pi)$ -Radikals praktisch keine kinetische und innere Energie der Zerfallsprodukte auftritt. Um zwischen (11) einerseits und (12), (13) andererseits mit Sicherheit entscheiden zu können, müßten die Versuche mit einer Linie, deren Energie mehrere kcal/Mol unter 232 kcal/Mol liegt, durchgeführt werden.

### c) $\text{N}_2\text{H}_4$ -Zersetzung

Nur wenn das  $\text{N}_2\text{H}_4$  die Fluoreszenzkammer mit genügender Geschwindigkeit durchströmt, erscheint ausschließlich die  $\text{NH}^*(^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-)$ -Bande. Wird das Gas statisch bestrahlt, so tritt auch, und zwar mit der Bestrahlungsdauer in zunehmender Intensität, die  $\text{NH}(^1\Pi \rightarrow ^1A)$ -Bande auf. Gleichzeitig nimmt die  $Q(0, 0)(^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-)$ -Intensität bis zum völligen

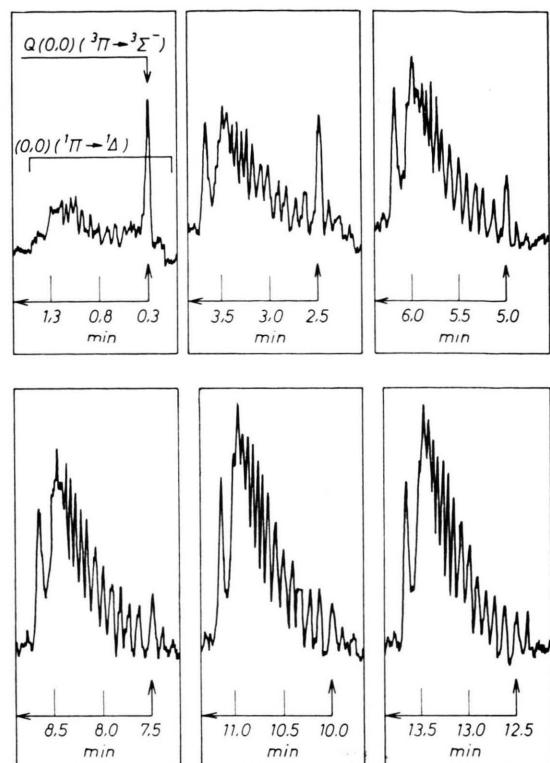


Abb. 10.  $\text{NH}^*(^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-)$ - und  $\text{NH}^*(^1\Pi \rightarrow ^1A)$ -Fluoreszenz bei der  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Bestrahlung mit den Kr-Linien bei abgeschlossenem Fluoreszenzraum ( $\text{N}_2\text{H}_4$ -Anfangsdruck 0,2 Torr).

Verschwinden ab. Abb. 10 zeigt die Intensitäten beider Banden nach verschiedenen Bestrahlungszeiten. Da sich die Intensitäten schon während der Zeit von wenigen Minuten, die zur Registrierung der  $\text{NH}(^1\Pi \rightarrow ^1A)$ -Bande benötigt wurde, merklich ändert, ist in jedem Spektrogramm die Zeitskala eingetragen, wobei der Zeitnullpunkt durch den Beginn der Bestrahlung gegeben ist. Die Entstehung der  $\text{NH}(^1\Pi \rightarrow ^1A)$ -Bande erklärt sich durch die Dissoziation (3) des bei der  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Photolyse bekanntlich neben  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  als Endprodukt auftretenden  $\text{NH}_3$ .

Die relativen zeitlichen Änderungen der Gesamtintensitäten bzw. der dazu proportionalen  $\text{N}_2\text{H}_4$ - und  $\text{NH}_3$ -Drucke sind in Abb. 2, Kurven II a und II b, dargestellt. Sie können mit derjenigen der  $\text{NH}_3$ -Bestrahlung (Kurve I) verglichen werden, da beide Versuche unter gleichen Bedingungen (Druck der Gase zu Beginn der Bestrahlung, Lichtintensität, Volumen der Fluoreszenzkammer) durchgeführt wurden. Die  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Zersetzung erfolgt bei den Kryptonlinien mit wesentlich größerer Geschwindigkeit als

<sup>16</sup> M. SZWARC, Proc. Roy. Soc., Lond. A **198**, 267 [1949]. — A. A. CLYNE u. B. A. THRUSH, Proc. Chem. Soc. **1962**, 227.

die des  $\text{NH}_3$ ; wie aus Abb. 2 hervorgeht, nimmt die  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Konzentration etwa um den Faktor 10–20 schneller ab als die  $\text{NH}_3$ -Konzentration. Da sich die Absorptionskoeffizienten beider Gase nur wenig unterscheiden (Tab. 2) und Quantenausbeuten  $\gamma_{\text{NH}_3}$  für die  $\text{NH}_3$ -Zersetzung bei den Kryptonlinien von etwa 0,8 gefunden wurden<sup>17</sup>, ist anzunehmen, daß die Ausbeute der  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Zersetzung  $\gamma_{\text{N}_2\text{H}_4}$  erheblich größer als 1 ist.  $\gamma_{\text{N}_2\text{H}_4}$  ist im Vakuum-UV bisher nicht gemessen worden. Bei 1990 Å und  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Drucken von 2 bis 13 mm erhielten WENNER und BECKMANN<sup>18</sup> Ausbeuten von 0,96 bis 1,72. ELGIN und TAYLOR<sup>19</sup> fanden, daß  $\text{N}_2\text{H}_4$  auch im Quarz-UV etwa um den Faktor 10 schneller als  $\text{NH}_3$  zersetzt wird.

#### d) Lösung des $\text{NH}^*(^3\Pi)$ -Zustandes

Die Intensität des  $\text{Q}(0,0)$ -Zweiges wurde in Abhängigkeit vom Druck der Zusatzgase He, Ar,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  bei einem konstanten  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Druck  $p_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,1$  Torr (Abb. 11) und in Abhängigkeit vom  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Druck (Abb. 12) gemessen. Auffallend ist, daß He, Ar und  $\text{N}_2$  die gleiche Wirksamkeit besitzen,  $\text{H}_2$  eine wesentlich stärkere Intensitätsabnahme hervorruft,

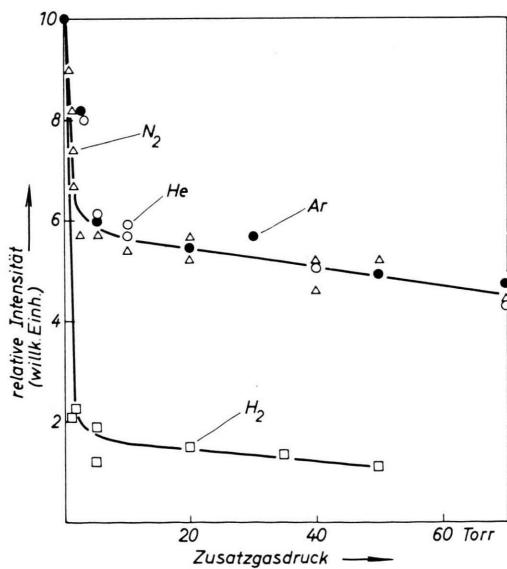


Abb. 11.  $\text{NH}^* \text{Q}(0,0) (^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-)$ -Intensität bei der  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Bestrahlung mit den Kr-Linien in Abhängigkeit vom Fremdgasdruck ( $\text{N}_2\text{H}_4$  + Fremdgas strömend;  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Partialdruck 0,1 Torr).

<sup>17</sup> W. GROTH u. H. J. ROMMEL, private Mitteilung.

<sup>18</sup> R. R. WENNER u. A. O. BECKMAN, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2787 [1932].

und daß sich die Druckabhängigkeit bei den Fremdgasen nicht durch die STERN–VOLMER-Gleichung wiedergeben läßt.

Da für die Lösung die Intensität der gesamten Bande maßgebend ist, kann aus der Abnahme der  $\text{Q}(0,0)$ -Intensität allein nicht mit Sicherheit auf eine Lösung des  $\text{NH}^*(^3\Pi)$ -Zustandes geschlossen werden. Vermutlich beruht der rasche Intensitätsabfall im Bereich kleiner Fremdgasdrucke – zumindest bei He, Ar und  $\text{N}_2$  – fast ausschließlich auf einer durch Rotationsrelaxation hervorgerufenen Intensitätsverschiebung zu den nicht erfaßten P- und R-

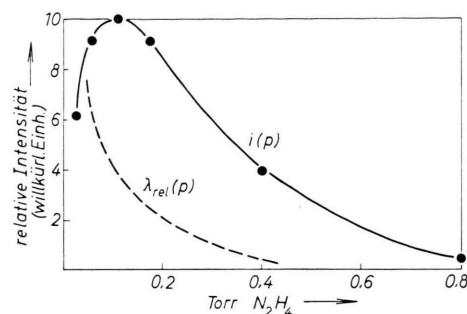


Abb. 12.  $\text{NH}^* \text{Q}(0,0) (^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-)$ -Intensität ( $i(p)$ ) bei der  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Bestrahlung mit den Kr-Linien in Abhängigkeit vom  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Druck ( $\text{N}_2\text{H}_4$  strömend).

Zweigen hin; denn wahrscheinlich weicht die primäre bei der Dissoziation entstehende Rotationsverteilung im  $^3\Pi$ -Zustand von der thermischen Gleichverteilung ab. Auch sollte man im Fall einer Lösung für die drei Gase eine unterschiedliche Wirksamkeit erwarten. Die stärkere Intensitätsabnahme beim  $\text{H}_2$  läßt vermuten, daß  $\text{H}_2$  außer der eventuell vorhandenen Rotationsrelaxation eine echte Lösung bewirkt.

Aus der Abhängigkeit der Intensität des Q-Zweiges  $i(p)$  vom  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Druck wurde, wie beim  $\text{NH}_3$ , der von der Absorption  $\Delta Q$  unabhängige Anteil  $\lambda_{\text{rel}}(p)$  gewonnen, indem  $i(p)$  auf  $\Delta Q$  bezogen wurde (Abb. 12). Da  $\lambda_{\text{rel}}(p)$  im Gegensatz zu den Kurven in Abb. 11 gleichmäßig bis zum Verschwinden abnimmt, ist anzunehmen, daß der  $\text{NH}^*(^3\Pi)$ -Zustand durch  $\text{N}_2\text{H}_4$  gelöscht wird. Größenordnungsmäßig ergeben sich mit der Lebensdauer des  $^3\Pi$ -Zustandes von  $4,5 \cdot 10^{-7}$  sec<sup>13</sup> die in Tab. 1 angegebenen Löschwerte.

<sup>19</sup> J. C. ELGIN u. H. S. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2059 [1929].

	Stoß-partner	Lösch-quer-schnitt $\sigma^*$ in $10^{-16} \text{ cm}^2$	Löschkonstante $\beta$ in $\text{Torr}^{-1}$	Löschrate $\sigma^*/\sigma^k$
NH <sup>*(3Π)</sup>	Ar	$\ll 0,01$	$\ll 10^{-3}$	$\ll 5 \cdot 10^{-4}$
	N <sub>2</sub>	0,5	$7 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	H <sub>2</sub>	3	1	$1,2 \cdot 10^{-1}$
	NH <sub>3</sub>	~ 16	~ 3	~ 5 $\cdot 10^{-1}$
PH <sup>*(3Π)</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	~ 40	~ 5	~ 1
	He, Ar	?	?	?
	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>			
PH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	0,2	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$
	PH <sub>3</sub>	~ 100	~ 10	~ 3

Tab. 1.

**PH<sub>3</sub>***a) Primärprozesse*

In Tab. 2 sind die Absorptionskoeffizienten des PH<sub>3</sub> für die Kr- und Xe-Linien angegeben. Die Messungen wurden mit der oben beschriebenen Anordnung bei PH<sub>3</sub>-Drucken bis 2 Torr durchgeführt und ergaben zwischen  $\ln(I_0/I)$  und dem PH<sub>3</sub>-Druck eine lineare Abhängigkeit, so daß zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten das LAMBERT-BEERSche Gesetz angewandt werden konnte.

Wellenlänge in Å	Absorptionskoeffizienten $\text{cm}^{-1}$		
	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>
1470	75,5	216	630
1295	161	309	1200
1236	370	381	1710
1165	498	460	1250

Tab. 2.

Sowohl mit der Krypton- als auch mit der Xenonstrahlung tritt, in beiden Fällen in etwa gleicher Intensität, die Fluoreszenz der (0, 0)-Bande des ( $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$ )-Überganges vom PH-Radikal auf (Abb. 13), d. h. es liegt eine Dissoziation des PH<sub>3</sub> vor, bei welcher ein PH<sup>\*(3Π)</sup>-Radikal entsteht. Während

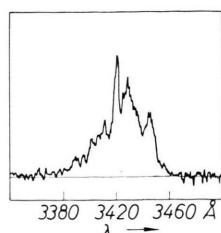
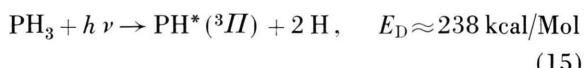
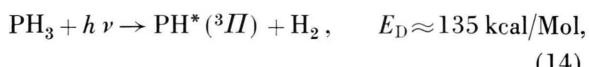


Abb. 13. PH<sup>\*(0,0)</sup> ( $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$ )-Bande bei der Bestrahlung von PH<sub>3</sub> mit den Xe-Linien (PH<sub>3</sub> strömend, PH<sub>3</sub>-Druck 0,02 Torr).

das NH-Radikal außer Triplett-Termen mehrere stabile Singulett-Terme besitzt, sind vom PH nur der Grundzustand  $^3\Sigma^-$  und der angeregte  $^3\Pi$ -Zustand identifiziert worden (s. MULLIKEN<sup>8</sup>).

Da die Xenonstrahlung im wesentlichen aus der 1470 Å-Linie besteht, muß die zu PH<sup>\*(3Π)</sup> führende Dissoziation schon bei dieser Wellenlänge stattfinden. Als mögliche Prozesse sind



zu diskutieren. Die Bindungsenergien  $D(\text{PH}_2 - \text{H})$  und  $D(\text{PH} - \text{H})$  sind nicht bekannt. Deshalb wurden die Dissoziationsenergien  $E_D$  mit der von COTTRELL<sup>20</sup> angegebenen mittleren PH-Bindungsenergie  $\bar{D}(\text{P} - \text{H}) = (77 \pm 2)$  kcal/Mol im PH<sub>3</sub> unter der Annahme, daß zur Abspaltung zweier H-Atome die Energie  $2\bar{D}$  notwendig ist, berechnet. Analog zu den Bindungsverhältnissen im NH<sub>3</sub> wird vermutet, daß  $D(\text{PH}_2 - \text{H})$  um einige kcal/Mol größer als  $D(\text{PH} - \text{H})$  ist. Da die Summe  $D(\text{PH}_2 - \text{H}) + D(\text{PH} - \text{H})$  kaum um 44 kcal/Mol, der Differenz zwischen  $E_D$  von (15) und der Energie der 1470 Å-Linien, von  $2\bar{D}$  abweichen dürfte, kann der Prozeß (15) zumindest bei der Xenonstrahlung weitgehend ausgeschlossen werden.

Da der Grundzustand des PH<sub>3</sub> ein Singulettzustand (PH<sub>3</sub>(S)) ist, muß bei der Dissoziation (14) eine Singulett-Triplett-Interkombination stattfinden. Schließt man den Fall, daß zunächst ein Singulett

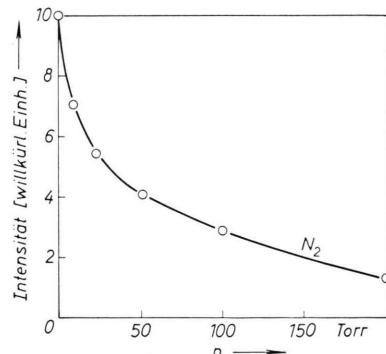
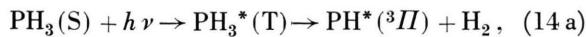


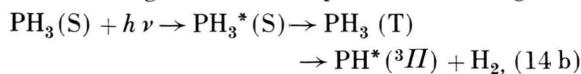
Abb. 14. PH<sup>\*(0,0)</sup> ( $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$ )-Intensität bei der PH<sub>3</sub>-Bestrahlung mit den Kr-Linien in Abhängigkeit vom N<sub>2</sub>-Druck (PH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub> strömend; PH<sub>3</sub>-Partialdruck 0,04 Torr).

<sup>20</sup> T. L. COTTRELL, The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 239.

PH-Radikal (PH\*(S)) entsteht, welches in PH\*(<sup>3</sup>Π) übergeht, aus, weil keine PH-Singulettzustände bekannt sind, so muß die Interkombination beim PH<sub>3</sub> erfolgen. Entweder führt die Absorption unmittelbar zu einem angeregten Triplettzustand PH<sub>3</sub>\*(T) :



oder zunächst zu einem Singulettzustand PH<sub>3</sub>\*(S), der strahlungslos in den Triplettzustand übergeht:



Da das PH<sub>3</sub>-Molekül relativ schwer ist, also eine merkliche Spin-Bahndrehimpulskopplung anzunehmen ist, sind Interkombinationen und strahlunglose Übergänge nicht auszuschließen.

### b) Löschung des PH(<sup>3</sup>Π)-Zustandes

Aus der Abhängigkeit der Gesamtintensität der (<sup>3</sup>Π → <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>)-Bande vom N<sub>2</sub>- und PH<sub>3</sub>-Druck (Abb. 14 und 15) folgt, daß der PH\*(<sup>3</sup>Π)-Zustand durch beide Moleküle gelöscht wird. Die Abhängigkeiten wurden bei Einstrahlung der Kr-Linien gemessen.

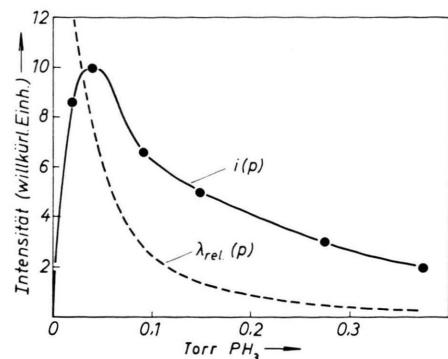


Abb. 15. PH\*(0,0) (<sup>3</sup>Π → <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>)-Intensität (*i*(*p*)) bei der PH<sub>3</sub>-Bestrahlung mit den Kr-Linien in Abhängigkeit vom PH<sub>3</sub>-Druck (PH<sub>3</sub> strömend).

Da die Lebensdauer des PH\*(<sup>3</sup>Π) bekannt ist<sup>13</sup>, können die Löschquerschnitte usw. wie in den vorhergehenden Fällen berechnet werden (Tab. 1).

Herrn Prof. Dr. W. GROTH danken wir für die ständige Förderung der Arbeit und den Cambridge Research Laboratories OAR sowie der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. für finanzielle Unterstützung.