

ungefähr von gleicher Form und Breite anzunehmen, wie wir es auch tatsächlich gefunden haben (siehe II). Die Annahme von verborgenen, relativ intensiven sekundären Satellitgruppen in der  $C_2$  von Butan würde aber gerade diese Gleichheit aufheben, da ja solche Gruppen wohl bei den Butanen und allen höheren Paraffinen nicht aber in der  $C_2$  von Propan auftreten können. Wie eine Abschätzung unter Berücksichtigung dieses Punktes zeigt, können die Butanbilanzen durch die Annahme verborgener sekundärer Satellitgruppen wesentlich verbessert, wenn auch nicht vollständig ausgeglichen werden.

Das verbleibende Defizit in der  $C_2$  (Propan) und  $C_3$  (Butan) ließe sich schließlich in allen drei Fällen durch die Annahme von Prozessen des Typs (7) erklären, da bei derartigen Prozessen überhaupt nur  $C_1$ -Satellit-Ionen gebildet werden.

Die Kohlenstoffbilanz erweist sich damit als eine sehr fragwürdige Testmöglichkeit: Für das auf der

Seite der schwereren Satellit-Ionen beobachtete Defizit gibt es zwar plausible Erklärungsmöglichkeiten, die sich mit unserer Versuchsanordnung aber nur schwer oder gar nicht beweisen lassen.

Die übrigen hier diskutierten Ergebnisse – Impulssatz, Ladungsabstände und Auftrittspotentiale – liefern ohne Ausnahme Argumente für die Existenz ladungstrennender Prozesse bei der Bildung von Satellit-Ionen<sup>19</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung des verwendeten Massenspektrometers.

<sup>19</sup> Argumente für die von KUSCH, HISTRULID und TATE aufgestellte Hypothese lesen nunmehr auch OLMSTED, STREET und NEWTON aus ihren Ergebnissen<sup>11</sup>, nachdem diese Autoren zunächst zu dem entgegengesetzten Schluß gelangt waren (siehe Tagungsbericht in Chem. Eng. News, July 22, 1963, Seite 41).

## Lebensdauer der Elektronenzustände $N_2(C^3\Pi_u)$ , $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ , $NH(A^3\Pi)$ , $NH(c^1\Pi)$ , $PH(^3\Pi)$

Von E. FINK und K. H. WELGE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn  
(Z. Naturforschg. 19 a, 1193—1201 [1964]; eingegangen am 19. Mai 1964)

Mit Hilfe eines Phasenfluorometers wurden die Lebensdauern  $\tau$  einiger Elektronenzustände von  $N_2$ ,  $N_2^+$ , NH und PH bestimmt und folgende Ergebnisse erhalten:

$$\begin{aligned} N_2(C^3\Pi_u) : \tau &= (2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} \text{ sec}; & NH(c^1\Pi) : \tau &= (4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ sec}; \\ N_2^+(B^2\Sigma_u^+) : \tau &= (4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-8} \text{ sec}; & PH(^3\Pi) : \tau &= (4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ sec}. \\ NH(A^3\Pi) : \tau &= (4,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-7} \text{ sec}; \end{aligned}$$

Damit ergeben sich die folgenden Oszillatorenstärken:

$$\begin{aligned} N_2(C^3\Pi_u \leftarrow B^3\Pi_g) : f &= 0,063 \pm 0,012 & NH(c^1\Pi \leftarrow a^1\Delta) : f &= 0,0036 \pm 0,0004 \\ N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^2\Sigma_g^+) : f &= 0,051 \pm 0,005 & PH(^3\Pi \leftarrow {}^3\Sigma^-) : f &= 0,0078 \pm 0,0008 \\ NH(A^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma^-) : f &= 0,0073 \pm 0,0013 \end{aligned}$$

Die Meßanordnung wurde im Hinblick auf Untersuchungen von Zuständen chemisch instabiler Teilchen entwickelt. Die Anregung erfolgte durch Elektronenstoß.

Die meistens benutzte Methode, Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Oszillatorenstärken zu bestimmen, geht nach der EINSTEINSchen Theorie<sup>1</sup> von der Messung des Absorptionskoeffizienten aus. Diese Methode ist praktisch jedoch nur bei Zuständen chemisch stabiler Teilchen und solchen Übergängen, die direkt mit dem Grundzustand kombinieren, anwendbar. Bei Zuständen chemisch instabiler Teilchen, wie

z. B. Ionen und Radikalen, tritt die Schwierigkeit der Bestimmung der Teilchenkonzentration im unteren Zustand auf. Erfolgt der Übergang zwischen angeregten Niveaus, so ist die Methode oft nicht anwendbar. Aus diesen Gründen ist sie nur in einem Fall eines einfachen instabilen Teilchens, nämlich des OH-Radikals von OLDENBERG und Mitarbeitern<sup>2</sup> angewandt worden. Die Methode wird dadurch weiter

<sup>1</sup> A. EINSTEIN, Phys. Z. 18, 121 [1917].

<sup>2</sup> O. OLDENBERG u. F. F. RIEKE, J. Chem. Phys. 6, 439, 779 [1938].



eingeschränkt, daß die Spektren von Atomen und einfachen Molekülen bei Übergangswahrscheinlichkeiten von  $10^6 - 10^9 \text{ sec}^{-1}$  sehr häufig aus scharfen Linien bestehen, die Messung der Absorptionskoeffizienten also höchstes Auflösungsvermögen erfordert.

Bei der zweiten, direkteren Methode, bei welcher die Lebensdauer der angeregten Zustände gemessen wird, treten diese Schwierigkeiten nicht auf. Sie beruht auf dem Zusammenhang  $\tau_k = 1/\sum_i A_{ik}$  zwischen der Lebensdauer  $\tau_k$  des  $k$ -ten Zustandes und den Übergangswahrscheinlichkeiten  $A_{ik}$  vom  $k$ -ten zu allen tiefer liegenden Zuständen  $i$ . Sind von  $k$  aus mehrere Übergänge möglich, so müssen zur Bestimmung der  $A_{ik}$  deren Verhältnisse bekannt sein. Diese lassen sich oft aus den Intensitätsverhältnissen der Emissionslinien entnehmen. Aber selbst wenn eine Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten nicht möglich ist, so ist schon die Kenntnis der Lebensdauer eines Zustandes für viele Probleme, z. B. für die Untersuchung von Reaktionen, die über angeregte Zustände verlaufen, wertvoll.

Im Bereich unterhalb  $10^{-5} \text{ sec}$  sind Lebensdauern von angeregten Zuständen einfacher Moleküle, Ionen und Radikale nur in sehr wenigen Fällen bekannt. Erstmals haben BENNETT, DALBY und DAYTON<sup>3-6</sup> direkte Lebensdauermessungen durchgeführt. Geeignete Muttermoleküle wurden durch Elektronenbeschuß dissoziiert, wobei die Teilchen in den zu untersuchenden Zuständen entstehen. Der Elektronenstrom bestand aus Rechteckimpulsen mit einer im Vergleich zur zu messenden Lebensdauer kleinen Anstiegs- und Abfallzeit der Flanken. Aus dem Abklingen der Fluoreszenzintensität wurde direkt die Lebensdauer bestimmt. Das Fluoresenzspektrum wurde mit Interferenzfiltern von etwa 100 Å Halbwertsbreite zerlegt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Lebensdauern von He-, N<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub><sup>+</sup>-, NH- und PH-Zuständen gemessen. Ausgangspunkt war die photochemische

Zersetzung von NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und PH<sub>3</sub> im Vakuum-UV, bei der elektronisch angeregte NH- und PH-Radikale entstehen<sup>7, 8</sup>. Die im Zusammenhang mit Problemen der oberen Erdatmosphäre interessanten N<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Übergänge sind schon von BENNETT und DALBY<sup>3</sup> untersucht worden. Dabei ergab sich infolge der unvollständigen Trennung der gleichzeitig auftretenden N<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Banden eine gewisse Unsicherheit bei der Deutung der Meßergebnisse. Da die Bänder mit der vorliegenden Meßanordnung separiert werden konnten, wurden die Messungen wiederholt. Die Versuche am He dienten dazu, die Meßanordnung zu prüfen und zu eichen.

### A. Meßmethode und Meßanordnung

Die Meßanordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Sie arbeitet nach der Phasenfluorometermethode<sup>9-17</sup>, mit der bisher Abklingzeiten fester, flüssiger und gasförmiger Fluoreszenzstoffe<sup>10, 11, 12, 17</sup> und Lebensdauern angeregter Zustände von Metallatomen<sup>15, 16</sup> gemessen worden sind.

Wie bei BENNETT, DALBY und DAYTON werden Radikale, Ionen und Moleküle in den zu untersuchenden Anregungszuständen aus geeigneten Muttermolekülen durch Elektronenstoß erzeugt. Das Muttermolekülgas durchströmt bei einem konstanten Druck die Reaktionskammer R und wird mit Elektronen, deren Energie durch das Potential  $U_a$  der gitterförmigen Elektrode A gegeben ist, in dem feldfreien Fluoreszenzraum F beschossen. Um bei niedriger Kathodentemperatur möglichst hohe Elektronenströme erzeugen zu können, wird eine Lanthanborid-Scheibenkathode K mit einem Durchmesser von 3 mm benutzt. Dieser Kathodentyp hat gegenüber Oxydkathoden den großen Vorteil, im heißen Zustand gegen die Einwirkung vieler Gase über längere Zeit resistent zu sein und im kalten Zustand belüftet werden zu können, ohne durch den Sauerstoff der Luft vergiftet zu werden. Eine Reihe von Voruntersuchungen zeigte, daß von He, Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, NO und H<sub>2</sub>O nur die letzten drei Verbindungen eine so schnelle Emissionsabnahme bewirken, daß mit ihnen keine Messungen durchgeführt werden konnten.

- <sup>3</sup> R. G. BENNETT u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **31**, 434 [1959].
- <sup>4</sup> R. G. BENNETT u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **32**, 1111, 1716 [1960].
- <sup>5</sup> J. E. DAYTON, F. W. DALBY u. R. G. BENNETT, J. Chem. Phys. **33**, 179 [1960].
- <sup>6</sup> R. G. BENNETT u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **36**, 399 [1962].
- <sup>7</sup> K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 600 [1963]. — F. STUHL u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 900 [1963].
- <sup>8</sup> K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **19 a**, 1006 [1964].
- <sup>9</sup> E. GAVIOLA, Ann. Phys., Lpz. **81**, 681 [1926].
- <sup>10</sup> O. MAERCKS, Z. Phys. **109**, 685 [1938].
- <sup>11</sup> W. HANLE, O. KOTSCHAK u. A. SCHARMANN, Z. Naturforschg. **6 a**, 202 [1951].
- <sup>12</sup> F. ROHDE, Z. Naturforschg. **8 a**, 156 [1953].
- <sup>13</sup> H. G. KLOSS u. W. WENDEL, Z. Naturforschg. **16 a**, 61 [1961].
- <sup>14</sup> F. DUSCHINSKY, Z. Phys. **81**, 7, 23 [1933].
- <sup>15</sup> O. OSBERGHaus u. K. ZIOCK, Z. Naturforschg. **11 a**, 762 [1956].
- <sup>16</sup> W. DEMTRÖDER, Z. Phys. **166**, 42 [1962].
- <sup>17</sup> L. BREWER, G. G. JAMES, R. G. BREWER, F. E. STAFFORD, R. A. BERG u. G. M. ROSENBLATT, Rev. Sci. Instr. **33**, 1450 [1962].

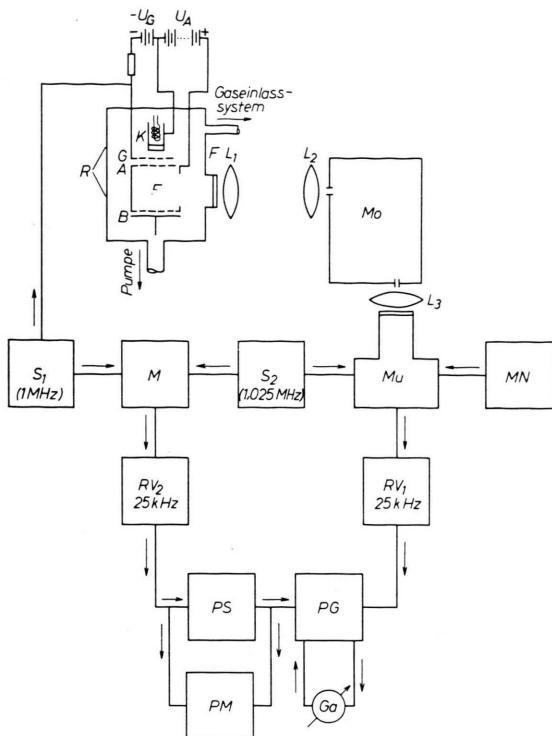


Abb. 1. Anordnung des Phasenfluorometers.

R Reaktionskammer;  $S_1$ ,  $S_2$  Hf-Generatoren; M Mischstufe;  $RV_1$ ,  $RV_2$  25 kHz-Resonanzverstärker; PS Phasenschieber; PM Phasenmesser; PG phasenempfindlicher Gleichrichter; Ga Galvanometer; Mo Monochromator; Mu Photomultiplier; MN Multiplier-Netzgerät.

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem 0,5-m-Gittermonochromator (Bausch & Lomb) zerlegt. Die Fluoreszenzintensitäten waren so groß, daß mit einer Auflösung bis zu 10 Å gearbeitet werden konnte. Als Empfänger diente ein RCA 1 P 28-Multiplier. Der Elektronenstrom durch den Fluoreszenzraum F wurde mit der Auffangelektrode B, die zur Unterdrückung von Sekundärelektronen ein etwas positiveres Potential als A hatte, gemessen. Bei den meisten Versuchen betragen die Auffängerströme etwa 5 mA.

Der Elektronenstrom wird durch das Steuergitter G mit einer der zu bestimmenden Lebensdauer angepaßten Frequenz  $\nu$  möglichst sinusförmig moduliert. Die Verschiebung  $\Delta\varphi = \varphi_{el} - \varphi_{hv}$  zwischen der Phase  $\varphi_{el}$  des Elektronenstromes und der Phase  $\varphi_{hv}$  des Fluoreszenzlichtes wird mit einer phasenempfindlichen Gleichrichteranordnung gemessen, wobei  $\Delta\varphi$  zur meßtechnischen Vereinfachung durch Frequenzmischung von der variablen Modulationsfrequenz  $\nu$  auf die konstante Niederfrequenz  $\nu_0 = 25$  kHz transformiert wird<sup>16</sup>. Das Signal am Meßeingang des phasenempfindlichen Gleichrichters ist infolge der Verzerrungen des Elektronenstromes und damit des Fluoreszenzlichtes zwar nicht rein sinusförmig; die Oberwellenanteile machen sich jedoch bei der Messung nicht bemerkbar. Die dazu notwendige

Vorbedingung eines sinusförmigen Vergleichssignals war mit genügender Genauigkeit erfüllt.

Der Zusammenhang zwischen der Phasenverschiebung und der Lebensdauer ist u. a. von DUSCHINSKY<sup>14</sup> und BAILEY und ROLLEFSON<sup>18</sup> untersucht worden. Erfolgt die Emission von einem Zustand  $k$  aus ohne Störungen, so besteht zwischen  $\Delta\varphi$ , der Modulationsfrequenz  $\nu$  und der Lebensdauer  $\tau_k$  die Beziehung

$$\Delta\varphi = \arctg 2 \pi \nu \tau_k. \quad (1)$$

Da die relative Meßgenauigkeit bei  $\Delta\varphi = 45^\circ$  am größten ist, sind für Lebensdauern von  $10^{-6} - 10^{-7}$  sec Modulationsfrequenzen der Größenordnung 0,1 – 1 MHz anzuwenden. Zwischen dem Modulationsgrad des Fluoreszenzlichtes  $M_{hv}^k$ , dem des Elektronenstromes  $M_{el}$ , der Modulationsfrequenz  $\nu$  und der Lebensdauer  $\tau_k$  besteht die Beziehung

$$M_{hv}^k = M_{el} / \sqrt{1 + 4 \pi^2 \nu^2 \tau_k^2}. \quad (2)$$

Die Emission eines Zustandes kann durch Kaskadenübergänge von höheren Zuständen, durch Stoßprozesse – bei Molekülen, Radikalen und Ionen sind außer den physikalischen Löschvorgängen auch chemische Reaktionen und Umladungsprozesse zu berücksichtigen – und Resonanzstrahlungseinfang beeinflußt werden. Bei solchen Störungen wird statt der tatsächlichen eine effektive Lebensdauer gemessen. Ob Störungen vorliegen, läßt sich durch Messung der Phasendifferenz in Abhängigkeit von der Elektronenenergie, der Modulationsfrequenz und dem Gasdruck feststellen.

Bei der Anregung der Fluoreszenz durch Elektronen besteht – im Gegensatz zur Anregung durch Photonen<sup>15, 16</sup> – eine gewisse Schwierigkeit bei der Bestimmung des Phasennullpunktes, die um so größer wird, je kleinere Lebensdauern gemessen werden sollen. Denn auch bei  $\Delta\varphi = 0$  ist allgemein eine apparativ bedingte Phasendifferenz  $\Delta\varphi_{app}$  zwischen den beiden an den Eingängen des Phasengleichrichters ankommenen Signalen vorhanden. Die „Nullphase“  $\Delta\varphi_{app}$  kann mittels eines Zustandes, dessen Lebensdauer genau genug bekannt ist, oder dessen Lebensdauer im Vergleich zur zu messenden Lebensdauer klein ist, ermittelt werden. Wie aus Gl. (1) folgt, muß die zur Eichung dienende Lebensdauer mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 3 \cdot 10^{-9}$  sec bekannt bzw. von dieser Größe sein, wenn Lebensdauern bis zu einigen  $10^{-8}$  sec mit einem kleineren Fehler als 10% gemessen werden sollen.

Die in den Abbildungen und Tabellen angegebenen Fehlergrenzen setzen sich hauptsächlich aus der Unbestimmtheit der Nullphase und dem Fehler der Phasenmessung zusammen. Jeder Meßpunkt wurde durch mindestens 10 Einzelmessungen bestimmt.

## B. Bestimmung der Nullphase (Heliumübergänge)

Zur Festlegung der Nullphase  $\Delta\varphi_{app}$  wurde die an der 5016 Å-Linie gemessene Lebensdauer  $\tau(3^1P)$

<sup>18</sup> E. A. BAILEY u. G. K. ROLLEFSON, J. Chem. Phys. **21**, 1315 [1953].

des Heliumzustandes  $3^1P$  benutzt.  $\tau(3^1P)$  ist infolge des Resonanzstrahlungseinfangs der Linie ( $3^1P \rightarrow 1^1S$ ) vom Druck im Fluoreszenzraum und dessen Geometrie abhängig. Nach HOLSTEIN<sup>19</sup> gilt

$$\tau(3^1P) = 1/(g A_{537} + A_{5016}), \quad (3)$$

wobei  $A_{537}$ ,  $A_{5016}$  die Übergangswahrscheinlichkeiten der 537 Å-Linie ( $3^1P \rightarrow 1^1S$ ) bzw. der 5016 Å-Linie ( $3^1P \rightarrow 2^1S$ ) bedeuten. Durch den Einfangfaktor  $g$  wird der Strahlungseinfang berücksichtigt. Bei hohen Drucken wird  $g \rightarrow 0$ , d. h. dann ist

$$\tau(3^1P) = \tau_\infty(3^1P) = 1/A_{5016}.$$

Mit fallendem Druck strebt  $g$  dem Wert 1 zu, und es ist

$$\tau(3^1P) = \tau_0(3^1P) = 1/(A_{537} + A_{5016}).$$

Nach Rechnungen von HERON, McWHIRTER und RHODERICK<sup>20</sup> ist  $\tau_0(3^1P) = 2 \cdot 10^{-9}$  sec, also klein genug, um damit die Nullphase auch dann ausreichend genau bestimmen zu können, wenn der Fehler des theoretischen Wertes 100% betragen würde.

Wie die Abhängigkeit der relativen Phasendifferenz vom Heliumdruck zeigt (Abb. 2), erhält man bei der gegebenen Meßanordnung die ungestörte Lebensdauer  $\tau_0(3^1P)$  bei Drucken unterhalb  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr und im Bereich oberhalb  $2 \cdot 10^{-2}$  Torr die durch den vollständigen Resonanzeinfang gegebene Lebensdauer  $\tau_\infty(3^1P)$ . Messungen bei verschiedenen Elektronenenergien ergaben, daß  $\tau_0(3^1P)$  im Druck-

bereich unter  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr von der Elektronenenergie unabhängig ist.

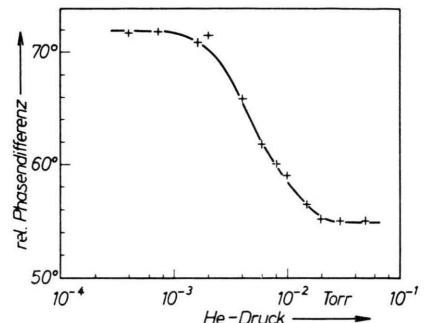


Abb. 2. Relative Phasendifferenz beim  $He(3^1P \rightarrow 2^1S)$ -Übergang als Funktion des Heliumdruckes (Elektronenenergie 60 eV; Modulationsfrequenz 1 MHz).

Meßtechnisch wurde bei den weiteren Versuchen so verfahren, daß bei einem Zusatz von  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr Helium zu den Muttermolekülgasen während jeder Lebensdauerbestimmung die Nullphase mehrfach kontrolliert wurde.

In Tab. 1 sind theoretisch<sup>20, 21-23</sup> und experimentell<sup>20, 3</sup> ermittelte Lebensdauern einiger Heliumübergänge angegeben. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte (letzte Zeile) stimmen bei den Triplettübergängen mit den früheren Ergebnissen<sup>20, 3</sup> überein. Bei der Lebensdauer  $\tau_\infty(3^1P)$  des Singulettüberganges  $3^1P \rightarrow 2^1S$  liegt eine über die Fehlergrenze hinausreichende Abweichung vor, für die noch keine Erklärung gefunden werden konnte.

Zustand Betrachteter Übergang Wellenlänge der Linie	$3^1P$ $3^1P \rightarrow 2^1S$ 5016 Å	$4^3S$ $4^3S \rightarrow 2^3P$ 4713 Å	$3^3P$ $3^3P \rightarrow 2^3S$ 3889 Å	$4^3P$ $4^3P \rightarrow 2^3S$ 3188 Å	$3^3D$ $3^3D \rightarrow 2^3P$ 5875 Å
Lebensdauer ( $10^{-8}$ sec)					
<i>Theoretisch:</i>					
Hylleraas <sup>21</sup>	7,55*	10,2	11,8	12,7	1,28
GOLDBERG <sup>22</sup>	7,20*	—	8,3	—	1,52
BATES, DAMGAARD <sup>23</sup>	7,47*	6,4	9,7	13,8	1,39
HERON, McWHIRTER, RHODERICK <sup>20</sup>	0,2	—	—	—	—
<i>Experimentell:</i>					
HERON, McWHIRTER, RHODERICK <sup>20</sup>	7,4*	6,75	11,5	15,3	1,0
BENNETT, DALBY <sup>3</sup>	$\pm 0,1$ $\leq 1,5$	$\pm 0,10$ 7,75	$\pm 0,5$ 10,6	$\pm 0,2$ —	$\pm 0,5$ —
diese Arbeit	5,7*	6,8	10,9	14,9	—
	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,7$	

\* Lebensdauer des  $3^1P$ -Zustandes, wenn der  $3^1P \rightarrow 1^1S$ -Übergang ganz durch Resonanzeinfang unterdrückt wird.

Tab. 1.

<sup>19</sup> T. HOLSTEIN, Phys. Rev. **83**, 1159 [1951].

<sup>20</sup> S. HERON, R. W. P. McWHIRTER u. E. H. RHODERICK, Proc. Roy. Soc., Lond. **234**, 565 [1956].

<sup>21</sup> E. A. HYLLERAAS, Z. Phys. **106**, 395 [1937].

<sup>22</sup> L. GOLDBERG, Astrophys. J. **90**, 414 [1939].

<sup>23</sup> D. R. BATES u. A. DAMGAARD, Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A **242**, 101 [1950].

## C. Stickstoffübergänge

Beim Elektronenbeschuß des  $N_2$ -Moleküls wird das  $N_2^+$ -Bandensystem  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$  und das 2. positive System  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  des  $N_2$  emittiert (Abb. 3). In Abb. 4 und 5 sind Ausschnitte des Fluoreszenzspektrums mit einer Auflösung von etwa 10 Å wiedergegeben. Wie die Spektrogramme zeigen, ist die Relativintensität beider Systeme auf

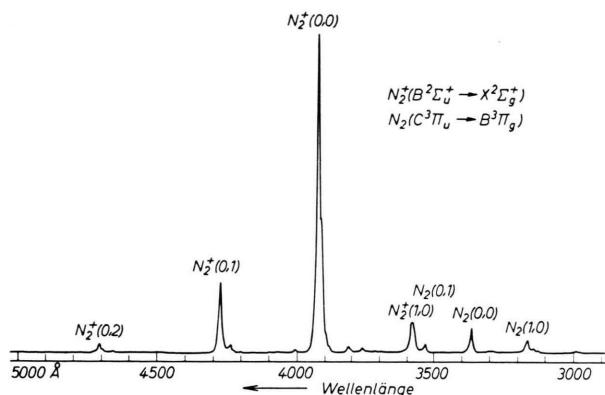


Abb. 3. Fluoreszenzspektrum beim Beschuß von  $N_2$  mit 80 eV-Elektronen ( $N_2$ -Druck  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite 20 Å).

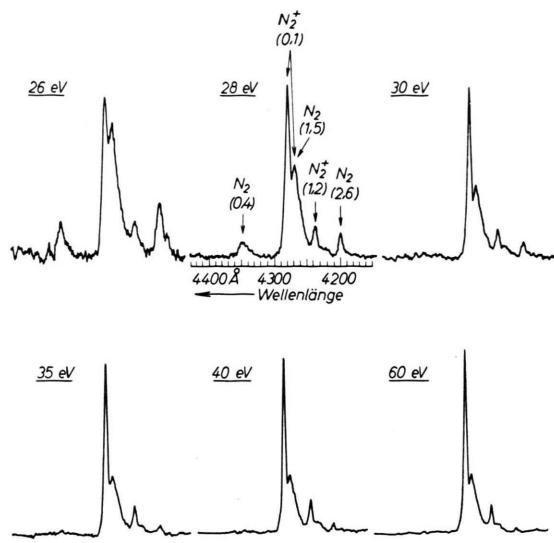


Abb. 4 und 5. Fluoreszenzspektren beim Beschuß von  $N_2$  bei verschiedenen Elektronenenergien ( $N_2$ -Druck  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite 10 Å).

Grund der Anregungsquerschnitte von der Elektronenenergie abhängig; die Intensitätsverhältnisse bei den  $N_2$ - und  $N_2^+$ -Banden sind jedoch energie-

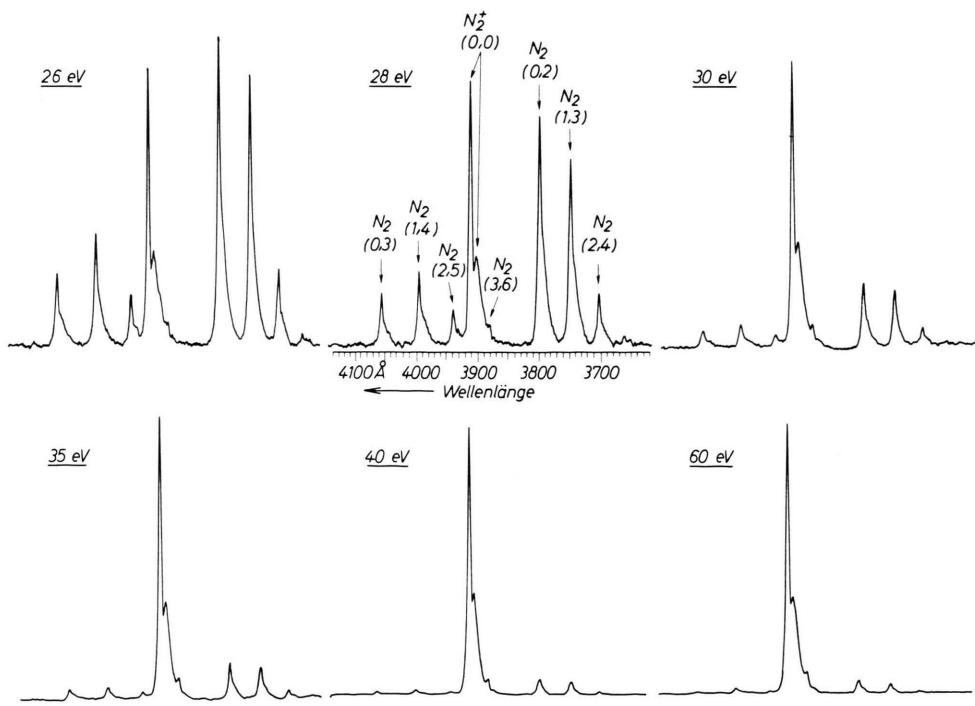


Abb. 4.

unabhängig. Die Anregungsquerschnitte von  $N_2 + e \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + e$  und  $N_2 + e \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2e$  sind in Abb. 6 graphisch dargestellt; sie stimmen mit den von STEWART<sup>24</sup> früher gemessenen überein.

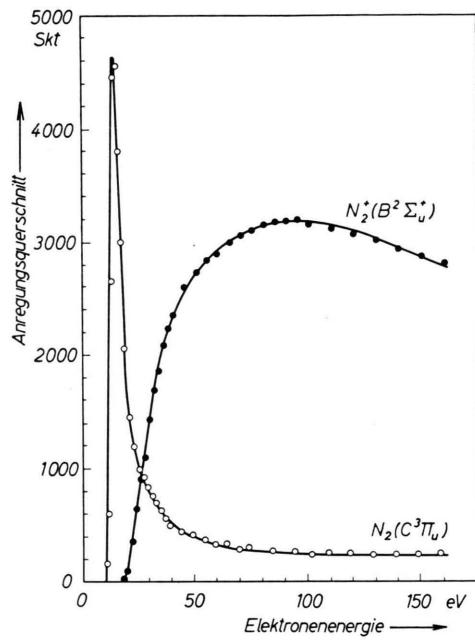


Abb. 6. Anregungsquerschnitte von  $N_2(C^3\Pi_u)$  und  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  bei Elektronenstoß.

Die Lebensdauern  $\tau(B^2\Sigma_u^+)$  und  $\tau(C^3\Pi_u)$  des  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ - bzw.  $N_2(C^3\Pi_u)$ -Zustandes wurden von BATES<sup>25</sup> und SHULL<sup>26</sup> theoretisch und von BENNETT und DALBY<sup>3</sup> experimentell bestimmt (Tab. 2). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit (Tab. 2, letzte Zeile) weichen über die Fehlergrenzen hinaus von

den von BENNETT und DALBY angegebenen Werten ab. Die Unterschiede werden im folgenden erklärt.  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ .

Von diesem Übergang wurden die (0,0)-, (0,1)- und (0,2)-Banden untersucht und dabei für alle drei Banden innerhalb der Fehlergrenzen quantitativ übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Die in Abb. 7 bzw. 8 dargestellten Abhängigkeiten der Lebensdauer  $\tau(B^2\Sigma_u^+)$  vom  $N_2$ -Druck und der Elektronenenergie beziehen sich deshalb in gleicher Weise auf die (0,0)-, (0,1)- und (0,2)-Banden.

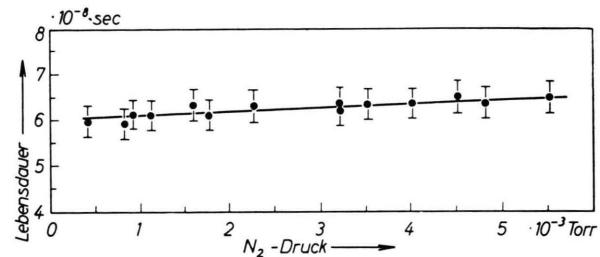


Abb. 7. Lebensdauer von  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  als Funktion des  $N_2$ -Druckes (Elektronenenergie 80 eV; Modulationsfrequenz 1 MHz).

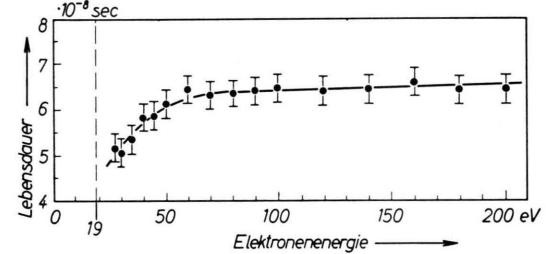


Abb. 8. Lebensdauer von  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  als Funktion der Elektronenenergie ( $N_2$ -Druck  $3 \cdot 10^{-3}$  Torr; Modulationsfrequenz 1 MHz).

Molekül Übergang Wellenlänge der (0,0)-Bande	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^2\Sigma_g^+)$		$N_2(C^3\Pi_u \leftarrow B^3\Pi_g)$	
	3914 Å	3374 Å	Oszillatoren-stärke	Oszillatoren-stärke
<i>Theoretisch:</i>				
BATES <sup>25</sup>	0,04	(5,7)	—	—
SHULL <sup>26</sup>	0,12	(1,9)	—	—
<i>Experimentell:</i>				
BENNETT, DALBY <sup>3</sup>	$0,0348 \pm 0,002$	$6,58 \pm 0,35$	(0,0382)	$4,45 \pm 0,6$
diese Arbeit	$0,0507 \pm 0,005$	$4,5 \pm 0,4$	$0,063 \pm 0,012$	$2,7 \pm 0,5$

Tab. 2.

<sup>24</sup> D. T. STEWART, Proc. Phys. Soc., Lond. A **69**, 437 [1956].

<sup>25</sup> D. R. BATES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **196**, 562 [1949].

<sup>26</sup> H. SHULL, Astrophys. J. **112**, 352 [1950].

Die Zunahme von  $\tau(B^2\Sigma_u^+)$  mit steigendem  $N_2$ -Druck, die auch von BENNETT und DALBY<sup>3</sup> beobachtet wurde, ist zwar relativ gering, sie liegt aber deutlich außerhalb der Fehlergrenzen. Es ist nicht ersichtlich, welches die Ursache für die Druckabhängigkeit ist. Da aber vorausgesetzt werden kann, daß alle störenden Einflüsse um so geringer werden, je kleiner der Druck im Fluoreszenzraum ist, wird man für die Elektronenenergie von 80 eV den auf  $P_{N_2}=0$  extrapolierten Wert von  $\tau(B^2\Sigma_u^+) = 6,0 \cdot 10^{-8}$  sec annehmen.

Die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Elektronenenergie stimmt quantitativ mit der von BENNETT und DALBY an der (0,0)-Blende gemessenen überein. Hingegen fanden BENNETT und DALBY an den (0,1)- und (0,2)-Banden eine erst unterhalb von 35 eV beginnende geringfügigere Abnahme. Die Abnahme und deren unterschiedliche Energieabhängigkeit wird auf eine Störung durch die  $N_2$ -Banden, die bei den benutzten Interferenzfiltern nicht vollständig von den  $N_2^+$ -Banden getrennt werden, zurückgeführt: Wie die Anregungsfunktionen der  $N_2^+$ - und  $N_2$ -Zustände zeigen (Abb. 6), beginnt der Anregungsquerschnitt von  $N_2(C^3\Pi_u)$  unterhalb von etwa 60 eV anzusteigen und durchläuft bei etwa 20 eV ein steiles Maximum, während der Querschnitt von  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  unterhalb 100 eV stetig abnimmt. Liegen beide Banden innerhalb des spektralen Meßintervalls, so wird also eine effektive Lebensdauer gemessen, die durch das Intensitätsverhältnis der  $N_2^+$ - und  $N_2$ -Banden gegeben ist und sich mit abnehmender Elektronenenergie mehr und mehr der  $N_2(C^3\Pi_u)$ -Lebensdauer nähert, die, wie spätere Messungen zeigen, kleiner als die von  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  ist. Auf Grund dieser Erklärung nehmen BENNETT und DALBY für  $\tau(B^2\Sigma_u^+)$  den Wert im energieunabhängigen Bereich an.

Bei den vorliegenden Messungen ist aber eine Überlagerung der  $N_2^+$ - und  $N_2$ -Banden infolge des höheren Auflösungsvermögens praktisch ausgeschlossen. Nach Abb. 4 sind außer der (3,6)-Bande alle  $N_2$ -Banden von der  $N_2^+(0,0)$ -Bande getrennt. Die Intensität der (3,6)-Bande ist jedoch im ganzen Energiebereich vernachlässigbar klein.

Eine etwas stärkere Störung könnte bei der  $N_2^+(0,1)$ -Bande durch die  $N_2(1,5)$ -Bande hervorgerufen werden (Abb. 5). Die Banden sind aber noch so gut getrennt, daß nur ein kleiner Teil der Flanke der (1,5)-Bande in den bei diesen Messungen 15 Å breiten Durchlaßbereich des Monochromators fällt. Wenn

die (1,5)-Bande merklich stören würde, sollte man außerdem nach Abb. 5 eine merkliche Abnahme der Lebensdauer erst unterhalb etwa 35 eV und nicht schon bei 60 eV erwarten. Analog liegen die Verhältnisse bei der  $N_2^+(0,2)$ -Bande.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann die Energieabhängigkeit nicht durch die  $N_2$ -Banden verursacht sein; vielmehr ist anzunehmen, daß bei höheren Elektronenenergien oberhalb  $B^2\Sigma_u^+$  liegende, langlebige Zustände angeregt werden, die über den  $B^2\Sigma_u^+$ -Zustand abklingen. Die Extrapolation der gemessenen Abhängigkeit auf die Anregungsenergie dieses Zustandes von 19 eV führt bei  $P_{N_2}=0$  zu:

$$\tau(B^2\Sigma_u^+) = (4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-8} \text{ sec.} \quad (4)$$

Da vom  $B^2\Sigma_u^+$ -Zustand nur der Übergang  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$  erfolgt, gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit  $A(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+) = 1/\tau(B^2\Sigma_u^+)$ . Für die (0,0)-Bande errechnet sich die Oszillatorenstärke

$$f = 0,051 \pm 0,005. \quad (4a)$$

#### $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$

Die Messungen wurden an den (0,0)- und (0,1)-Banden, die nicht durch andere Banden gestört sind (Abb. 3), durchgeführt. Erwartungsgemäß ergaben sich für beide Banden innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Ergebnisse.

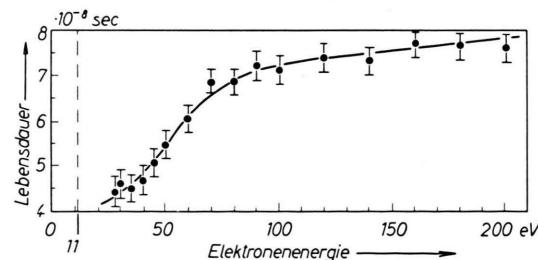


Abb. 9. Lebensdauer von  $N_2(C^3\Pi_u)$  als Funktion der Elektronenenergie ( $N_2$ -Druck  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr; Modulationsfrequenz 1 MHz).

Abb. 9 gibt  $\tau(C^3\Pi_u)$  bei einem  $N_2$ -Druck von  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr als Funktion der Elektronenenergie wieder. Da keine Überlagerung durch andere Banden vorliegt, muß angenommen werden, daß die Zunahme der Lebensdauer mit steigender Elektronenenergie auf Kaskadenübergänge von höheren Zuständen aus zurückzuführen ist. Durch Extrapolation der Kurve auf die Anregungsenergie des  $C^3\Pi_u$ -Zustandes von 11 eV erhält man beim Druck  $P_{N_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  Torr die effektive Lebensdauer  $(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$  sec. Für die eigentliche Lebensdauer

ist die Druckabhängigkeit zu berücksichtigen (Abb. 10). Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Abnahme der Lebensdauer des Triplettzustandes mit fallendem  $N_2$ -Druck durch Resonanzeinfangprozesse verursacht wird. Denkbar wäre eine Bildung von  $N_2(C^3\Pi_u)$ .

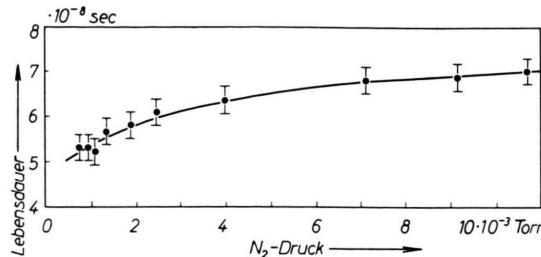


Abb. 10. Lebensdauer von  $N_2(C^3\Pi_u)$  als Funktion des  $N_2$ -Druckes (Elektronenenergie 60 eV; Modulationsfrequenz 1 MHz).

Molekülen bei höheren Drucken durch chemische Reaktionen. Zur Klärung der Druckabhängigkeit sind weitere Versuche notwendig. Unabhängig davon kann man annehmen, daß der auf  $P_{N_2}=0$  extrapolierte Wert der störungsfreien Lebensdauer entspricht. Berücksichtigt man die Energieabhängigkeit (Abb. 9) und die Tatsache, daß die Druckabhängigkeit bei 60 eV Elektronenenergie gemessen ist, so folgt für  $P_{N_2}=0$  und  $U_a=11$  eV die Lebensdauer

$$\tau(C^3\Pi_u) = (2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} \text{ sec} \quad (5)$$

und damit die Oszillatorenstärke der (0,0)-Bande

$$f = 0,063 \pm 0,012. \quad (5 \text{ a})$$

## D. NH-Übergänge

Abb. 11 zeigt den wesentlichen Ausschnitt des Fluoreszenzspektrums, welches beim Beschuß von

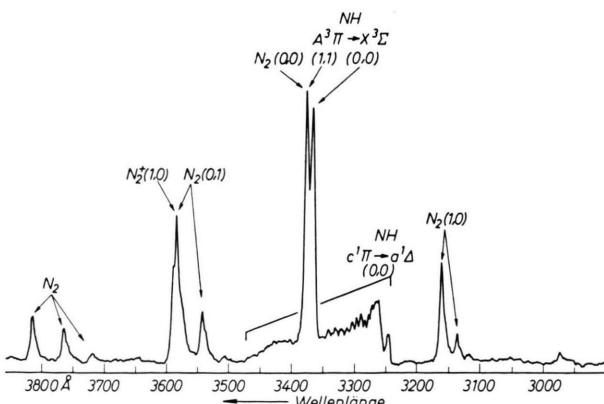


Abb. 11. Ausschnitt des Fluoreszenzspektrums beim Beschuß von  $NH_3$  mit 60 eV-Elektronen ( $NH_3$ -Druck  $8 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite 15 Å).

$NH_3$  mit 60 eV-Elektronen erhalten wird. Vom  $NH$ -Radikal werden die (0,0)-, (1,1)-( $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ )- und (0,0)-( $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ )-Banden emittiert. Außerdem treten  $N_2^+$ - und  $N_2$ -Banden, und zwar, wie Aufnahmen zwischen 5000 und 3000 Å zeigten, mit derselben Intensitätsverteilung wie beim direkten Beschuß von  $N_2$  (siehe Abb. 3) auf. Der Stickstoff entsteht sekundär infolge der Zersetzung des  $NH_3$  durch Elektronenbeschuß oder thermisch an der Kathode. Zur Unterdrückung der  $N_2^+$ - und  $N_2$ -Spektren hätte die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Fluoreszenzraum sehr stark erhöht werden müssen.

## $NH(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-)$

Die (1,1)-( $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ )-Bande bei 3370 Å war zur Messung ungeeignet, da sie von der relativ starken  $N_2(0,0)$ -Bande bei 3371 Å überlagert ist. Aus den Intensitätsverhältnissen im  $N_2$ -Spektrum ergibt sich, daß etwa 50% der Intensität bei 3371 Å durch  $N_2(0,0)$  verursacht sein muß.

Für die (0,0)-( $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ )-Bande wurde bei einer Bandbreite  $\Delta\lambda=15$  Å und einer Modulationsfrequenz  $\nu=0,1$  MHz die Lebensdauer

$$\tau(A^3\Pi) = (4,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-7} \text{ sec} \quad (6)$$

gemessen. Dieser Wert war innerhalb der Intervalle 30–150 eV und  $1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$  Torr von der Elektronenenergie bzw. dem  $NH_3$ -Druck unabhängig. Mit der relativ großen Fehlergrenze von  $\pm 20\%$  ist außer den oben angegebenen Fehlermöglichkeiten der bei  $\Delta\lambda=15$  Å eventuell noch vorhandene restliche Einfluß der  $N_2(0,0)$ -Bande berücksichtigt. Nach Messungen der Abhängigkeit vom Auflösungsvermögen und der Modulationsfrequenz kann die Lebensdauer bei  $\Delta\lambda=15$  Å und  $\nu=0,1$  MHz durch die  $N_2(0,0)$ -Bande nur um wenige Prozent verfälscht sein. Erwartungsgemäß zeigte sich, daß die gemessene Lebensdauer mit zunehmender Bandbreite und nach Gl. (2) mit zunehmender Modulationsfrequenz infolge des steigenden Einflusses der  $N_2(0,0)$ -Bande abnimmt.

Aus (6) ergibt sich die Oszillatorenstärke

$$f = 0,0073 \pm 0,0013. \quad (6 \text{ a})$$

Die Werte stimmen mit denen von BENNETT und DALBY überein (Tab. 3).

## $NH(c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta)$

Die Lebensdauer  $\tau(c^1\Pi)$  des  $c^1\Pi$ -Zustandes wurde an verschiedenen Stellen der (0,0)-Bande außerhalb des Bereiches der ( $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ )-Banden gemessen

	Lebensdauer des NH(A <sup>3</sup> Π)- Zustandes in 10 <sup>-7</sup> sec	Oszillatorenstärke des NH(A <sup>3</sup> Π ← X <sup>3</sup> Σ)- Überganges
<i>Theoretisch:</i>		
HERZBERG <sup>27</sup>	(11,3)*	0,003
HURLEY <sup>28</sup>	( 3,74)	0,0091 **
	( 1,70)	0,020
	( 1,79)	0,019
<i>Experimentell:</i>		
BENNETT und DALBY <sup>3</sup>	4,25 ± 0,6	0,008 ± 0,0011
diese Arbeit	4,6 ± 0,8	0,0073 ± 0,0013

\* Die in Klammern gesetzten Werte wurden aus den Oszillatorenstärken berechnet.

\*\* Die drei Werte wurden nach verschiedenen quantenmechanischen Näherungsverfahren berechnet.

Tab. 3.

und dabei der  $\text{NH}_3$ -Druck, die Elektronenenergie und die Modulationsfrequenz in den Intervallen  $10^{-3} - 10^{-2}$  Torr,  $30 - 150$  eV,  $0,1 - 1$  MHz variiert. In allen Fällen wurde

$$\tau(\text{c}^1\text{II}) = (4,35 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ sec} \quad (7)$$

gemessen. Setzt man die Frequenz des Bandenkopfes bei 3250 Å ein, so ergibt sich

$$f = 0,0036 \pm 0,0004. \quad (7 \text{ a})$$

## E. PH-Übergang $^3P \rightarrow ^3\Sigma^-$

Vom PH-Radikal ist außer dem Grundzustand  ${}^3\Sigma^-$  nur ein angeregter Zustand  ${}^3\Pi$  identifiziert<sup>29</sup>. Wie Abb. 12 zeigt, entsteht beim Beschuß von  $\text{PH}_3$  mit 60 eV-Elektronen die  $(0,0)\cdot({}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^-)$ -Bande des PH-Radikals. Daneben treten die BALMER-Serie und einige nicht eindeutig identifizierte Emissionen auf. Die Intensität bei 3900 Å kann durch  $\text{N}_2^+$ -Ionen verursacht sein, deren  $(0,0)\cdot(\text{B}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Sigma)$ -Bande noch

<sup>27</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Norstrand Co., Toronto-New York-London 1951, S. 386.

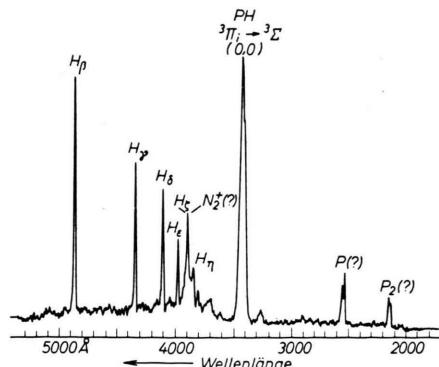


Abb. 12. Ausschnitt des Fluoreszenzspektrums beim Beschuß von  $\text{PH}_3$  mit 60 eV-Elektronen ( $\text{PH}_3$ -Druck  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite 15 Å).

bei äußerst geringen Stickstoffdrucken, etwa bis  $10^{-5}$  Torr, nachweisbar ist.

Die Druckabhängigkeit der Lebensdauer  $\tau(^3\text{P}_1)$  ließ sich nur zwischen  $1 \cdot 10^{-3}$  und  $8 \cdot 10^{-3}$  Torr und die Energieabhängigkeit nur zwischen 30 und 90 eV messen. Bei höheren Drucken und Energien bildete sich zwischen der Kathode und der Anode eine Glimmentladung aus. Innerhalb der obigen Meßbereiche wurde keine Abhängigkeit der Lebensdauer vom  $\text{PH}_3$ -Druck, von der Elektronenenergie und von der Modulationsfrequenz (0,1 – 1 MHz) gefunden. Es ergab sich

$$\tau(^3P) = (4.45 \pm 0.5) \cdot 10^{-7} \text{ sec} \quad (8)$$

und damit die Oszillatorenstärke

$$f = 0,0078 \pm 0,008. \quad (8 \text{ a})$$

Wir danken Herrn Professor Dr. W. GROTH für die Förderung der Arbeit. Sie wurde durch Mittel der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e. V. unterstützt.

<sup>28</sup> A. C. HUBLEY, Proc. Roy. Soc., Lond. **249**, 402 [1959].

<sup>29</sup> R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. 4, 1 [1932].