

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-Ionen¹⁹.

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

¹⁹ Argumente für die von KUSCH, HUSTRULID und TATE aufgestellte Hypothese lesen nunmehr auch OLMSTED, STREET und NEWTON aus ihren Ergebnissen¹¹, 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 τ 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 Theorie¹ 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 Mitarbeitern² angewandt worden. Die Methode wird dadurch weiter

¹ A. EINSTEIN, Phys. Z. **18**, 121 [1917].

² 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 τ_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} sec sind Lebensdauern von angeregten Zuständen einfacher Moleküle, Ionen und Radikale nur in sehr wenigen Fällen bekannt. Erstmals haben BENNETT, DALBY und DAYTON³⁻⁶ 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 Fluoreszenzspektrum wurde mit Interferenzfiltern von etwa 100 Å Halbwertsbreite zerlegt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Lebensdauern von He-, N_2 -, N_2^+ -, NH- und PH-Zuständen gemessen. Ausgangspunkt war die photochemische

Zersetzung von NH_3 , N_2H_4 und PH_3 im Vakuum-UV, bei der elektronisch angeregte NH- und PH-Radikale entstehen^{7,8}. Die im Zusammenhang mit Problemen der oberen Erdatmosphäre interessanten N_2 - und N_2^+ -Übergänge sind schon von BENNETT und DALBY³ untersucht worden. Dabei ergab sich infolge der unvollständigen Trennung der gleichzeitig auftretenden N_2 - und N_2^+ -Banden eine gewisse Unsicherheit bei der Deutung der Meßergebnisse. Da die Banden 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 Phasenfluorometermethode⁹⁻¹⁷, mit der bisher Abklingzeiten fester, flüssiger und gasförmiger Fluoreszenzstoffe^{10, 11, 12, 17} und Lebensdauern angeregter Zustände von Metallatomen^{15, 16} 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_2 , N_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , CH_3OH , NH_3 , PH_3 , N_2O , O_2 , NO und H_2O nur die letzten drei Verbindungen eine so schnelle Emissionsabnahme bewirken, daß mit ihnen keine Messungen durchgeführt werden konnten.

³ R. G. BENNETT u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **31**, 434 [1959].

⁴ R. G. BENNETT u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **32**, 1111, 1716 [1960].

⁵ J. E. DAYTON, F. W. DALBY u. R. G. BENNETT, J. Chem. Phys. **33**, 179 [1960].

⁶ R. G. BENNETT u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **36**, 399 [1962].

⁷ K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18a**, 600 [1963]. — F. STUHL u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18a**, 900 [1963].

⁸ K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **19a**, 1006 [1964].

⁹ E. GAVIOLA, Ann. Phys., Lpz. **81**, 681 [1926].

¹⁰ O. MAERCKS, Z. Phys. **109**, 685 [1938].

¹¹ W. HANLE, O. KOTSCHAK u. A. SCHARMANN, Z. Naturforschg. **6a**, 202 [1951].

¹² F. ROHDE, Z. Naturforschg. **8a**, 156 [1953].

¹³ H. G. KLOSS u. W. WENDEL, Z. Naturforschg. **16a**, 61 [1961].

¹⁴ F. DUSCHINSKY, Z. Phys. **81**, 7, 23 [1933].

¹⁵ O. OSBERGHAUS u. K. ZIOCK, Z. Naturforschg. **11a**, 762 [1956].

¹⁶ W. DEMTRÖDER, Z. Phys. **166**, 42 [1962].

¹⁷ L. BREWER, G. G. JAMES, R. G. BREWER, F. E. STAFFORT, R. A. BERG u. G. M. ROSENBLATT, Rev. Sci. Instr. **33**, 1450 [1962].

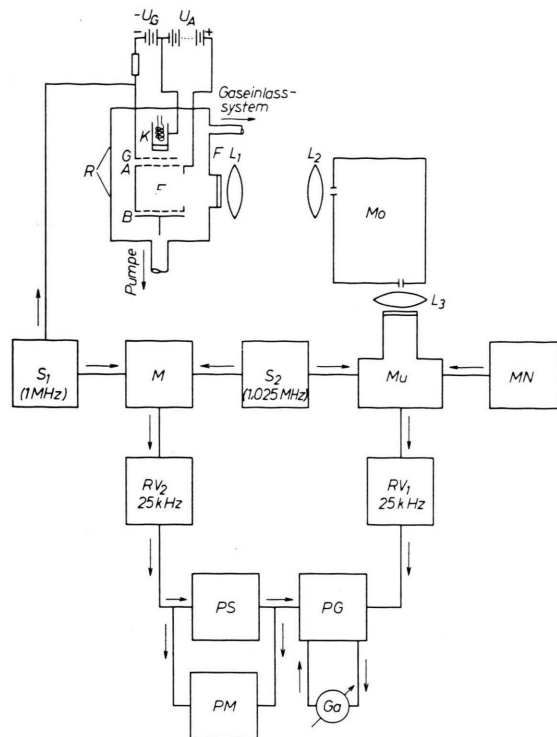


Abb. 1. Anordnung des Phasenfluorometers.

R Reaktionskammer; S_1 , S_2 Hf-Generatoren; M Mischstufe; RV_1 , RV_2 25 kHz-Resonanzverstärker; PS Phasenschieber; PM Phasemesser; PG phaseneempfindlicher 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 betrugen die Auffängerströme etwa 5 mA.

Der Elektronenstrom wird durch das Steuergitter G mit einer der zu bestimmenden Lebensdauer angepaßten Frequenz ν möglichst sinusförmig moduliert. Die Verschiebung $\Delta\varphi = \varphi_{el} - \varphi_{hv}$ zwischen der Phase φ_{el} des Elektronenstromes und der Phase φ_{hv} des Fluoreszenzlichtes wird mit einer phaseneempfindlichen Gleichrichteranordnung gemessen, wobei $\Delta\varphi$ zur meßtechnischen Vereinfachung durch Frequenzmischung von der variablen Modulationsfrequenz ν auf die konstante Niederfrequenz $\nu_0 = 25$ kHz transformiert wird¹⁶. Das Signal am Meßeingang des phaseneempfindlichen 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 DUSCHINSKY¹⁴ und BAILEY und ROLLEFSON¹⁸ untersucht worden. Erfolgt die Emission von einem Zustand k aus ohne Störungen, so besteht zwischen $\Delta\varphi$, der Modulationsfrequenz ν und der Lebensdauer τ_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 ν und der Lebensdauer τ_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^{15, 16} — 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 ankommenden 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 Phasemessung 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 $\tau(3^1P)$

¹⁸ 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 ($3^1P \rightleftharpoons 1^1S$) vom Druck im Fluoreszenzraum und dessen Geometrie abhängig. Nach HOLSTEIN¹⁹ 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 Einfangkoeffizient 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 RHODERICK²⁰ 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.

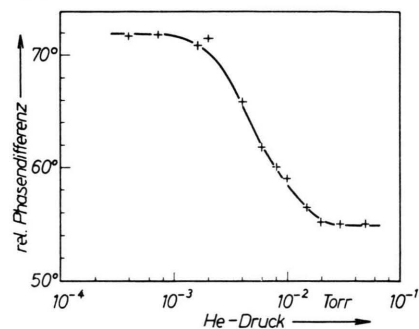


Abb. 2. Relative Phasendifferenz beim He($3^1P \rightarrow 2^1S$)-Übergang als Funktion des Heliumdruckes (Elektronenenergie 60 eV; Modulationsfrequenz 1 MHz).

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^{20, 21-23} und experimentell^{20, 3} ermittelte Lebensdauern einiger Heliumübergänge angegeben. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte (letzte Zeile) stimmen bei den Triplettübergängen mit den früheren Ergebnissen^{20, 3} 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 ²¹	7,55 *	10,2	11,8	12,7	1,28
GOLDBERG ²²	7,20 *	—	8,3	—	1,52
BATES, DAMGAARD ²³	7,47 *	6,4	9,7	13,8	1,39
HERON, McWHIRTER, RHODERICK ²⁰	0,2	—	—	—	—
<i>Experimentell:</i>					
HERON, McWHIRTER, RHODERICK ²⁰	7,4 *	6,75	11,5	15,3	1,0
	$\pm 0,1$	$\pm 0,10$	$\pm 0,5$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$
BENNETT, DALBY ³	$\leq 1,5$	7,75	10,6	—	—
		$\pm 0,4$	$\pm 0,5$		
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.

¹⁹ T. HOLSTEIN, Phys. Rev. **83**, 1159 [1951].

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

²¹ E. A. HYLLEAAS, Z. Phys. **106**, 395 [1937].

²² L. GOLDBERG, Astrophys. J. **90**, 414 [1939].

²³ 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 \AA wiedergegeben. Wie die Spektrogramme zeigen, ist die Relativintensität beider Systeme auf

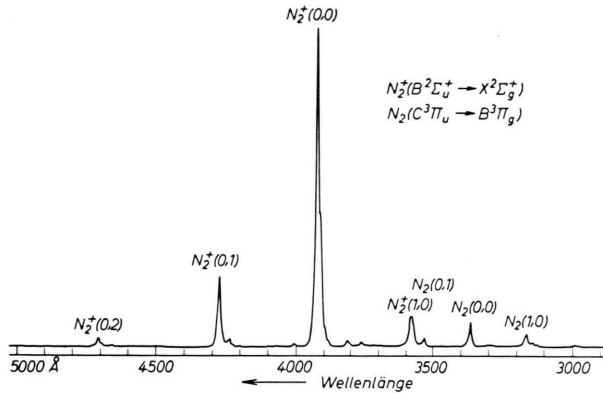


Abb. 3. Fluoreszenzspektrum beim Beschuß von N_2 mit 80 eV-Elektronen (N_2 -Druck $5 \cdot 10^{-3}$ Torr; spektrale Bandbreite 20 \AA).

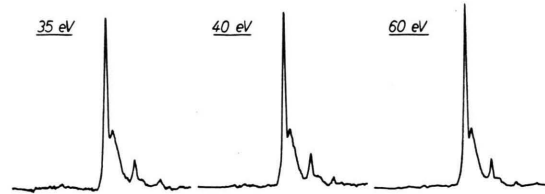
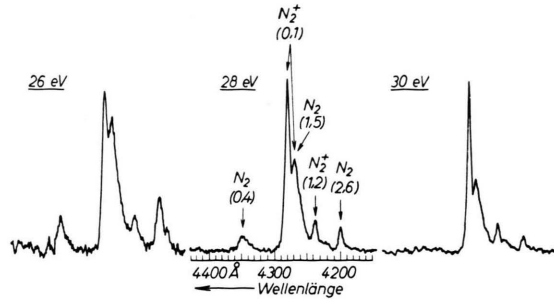


Abb. 5.

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

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

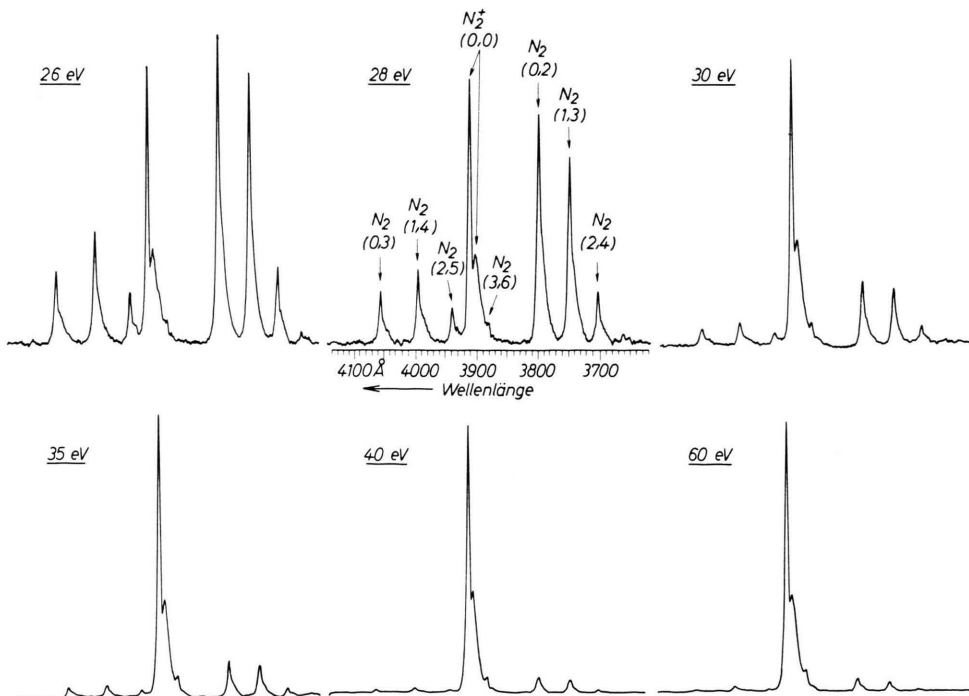


Abb. 4.

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 STEWART²⁴ früher gemessenen überein.

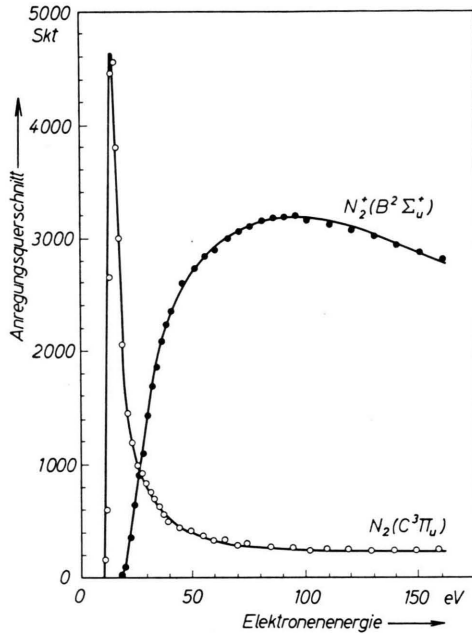


Abb. 6. Anregungsquerschnitte von $N_2(C^3\Pi_u)$ und $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ bei Elektronenstoß.

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 BATES²⁵ und SHULL²⁶ theoretisch und von BENNETT und DALBY³ 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.

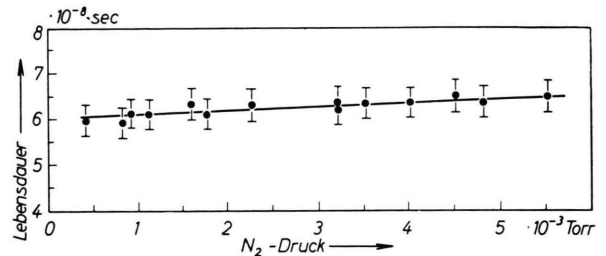


Abb. 7. Lebensdauer von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ als Funktion des N_2 -Druckes (Elektronenenergie 80 eV; Modulationsfrequenz 1 MHz).

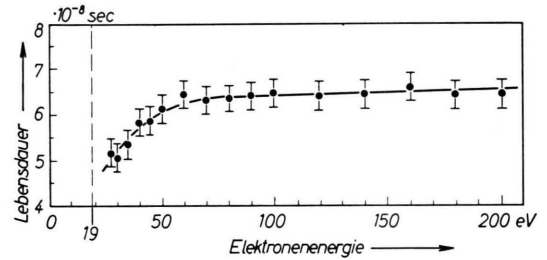


Abb. 8. Lebensdauer von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ als Funktion der Elektronenenergie (N_2 -Druck $3 \cdot 10^{-3}$ Torr; Modulationsfrequenz 1 MHz).

Molekül Übergang Wellenlänge der (0,0)-Bande	N_2^+ $B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^2\Sigma_g^+$ 3914 Å		N_2 $C^3\Pi_u \leftarrow B^3\Pi_g$ 3374 Å	
	Oszillatoren- stärke	Lebensdauer des anger. Zustandes in 10^{-8} sec	Oszillatoren- stärke	Lebensdauer des anger. Zustandes in 10^{-8} sec
<i>Theoretisch:</i> BATES ²⁵ SHULL ²⁶	0,04 0,12	(5,7) (1,9)	— —	— —
<i>Experimentell:</i> BENNETT, DALBY ³ diese Arbeit	$0,0348 \pm 0,002$ $0,0507 \pm 0,005$	$6,58 \pm 0,35$ $4,5 \pm 0,4$	(0,0382) $0,063 \pm 0,012$	$4,45 \pm 0,6$ $2,7 \pm 0,5$

Tab. 2.

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

²⁶ H. SHULL, Astrophys. J. **112**, 352 [1950].

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

Die Zunahme von $\tau(B^2\Sigma_u^+)$ mit steigendem N_2 -Druck, die auch von BENNETT und DALBY³ 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)-Bande 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.

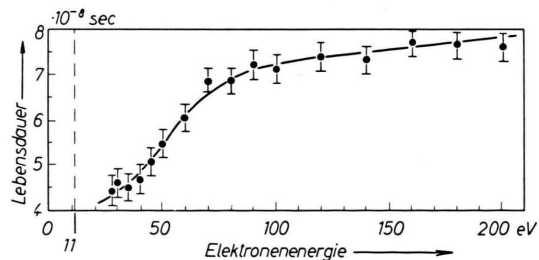


Abb. 9. Lebensdauer von $N_2(C^3\Pi_u)$ als Funktion der Elektronenenergie (N_2 -Druck $2 \cdot 10^{-3}$ Torr; Modulationsfrequenz 1 MHz).

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 $N_2(C^3\Pi_u)$ -

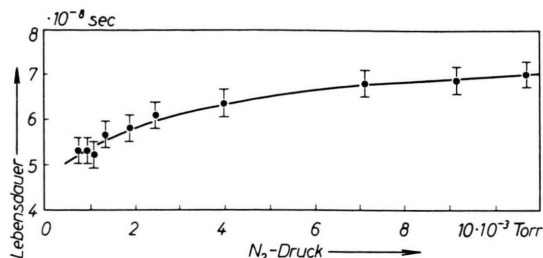


Abb. 10. Lebensdauer von $N_2(C^3\Pi_u)$ als Funktion des N_2 -Druckes (Elektronenenergie 60 eV; Modulationsfrequenz 1 MHz).

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

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

D. NH-Übergänge

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

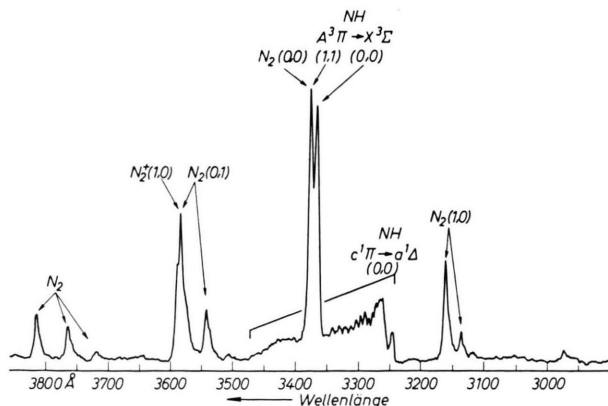


Abb. 11. Ausschnitt des Fluoreszenzspektrums beim Beschuß von NH_3 mit 60 eV-Elektronen (NH_3 -Druck $8 \cdot 10^{-3}$ Torr; spektrale Bandbreite 15 Å).

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 -Spektrale 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

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

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 $NH(A^3\Pi)$ - Zustandes in 10^{-7} sec	Oszillatorenstärke des $NH(A^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma^-)$ - Überganges
<i>Theoretisch:</i> HERZBERG ²⁷ HURLEY ²⁸	(11,3) * (3,74) (1,70) (1,79)	0,003 0,0091 ** 0,020 0,019
<i>Experimentell:</i> BENNETT und DALBY ³ diese Arbeit	$4,25 \pm 0,6$ $4,6 \pm 0,8$	$0,008 \pm 0,0011$ $0,0073 \pm 0,0013$

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

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

Tab. 3.

und dabei der 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

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

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

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

E. PH-Übergang $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$

Vom PH-Radikal ist außer dem Grundzustand $^3\Sigma^-$ nur ein angeregter Zustand $^3\Pi$ identifiziert²⁹. Wie Abb. 12 zeigt, entsteht beim Beschuß von PH_3 mit 60 eV-Elektronen die (0,0)-($^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$)-Bande des PH-Radikals. Daneben treten die BALMER-Serie und einige nicht eindeutig identifizierte Emissionen auf. Die Intensität bei 3900 Å kann durch N_2^+ -Ionen verursacht sein, deren (0,0)-($B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Sigma^-$)-Bande noch

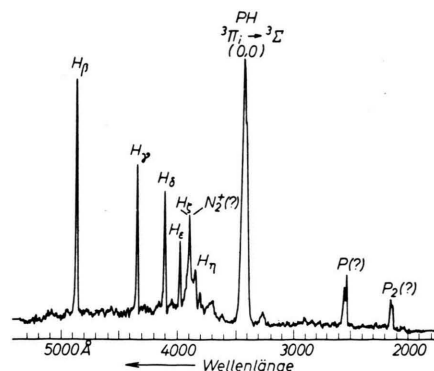


Abb. 12. Ausschnitt des Fluoreszenzspektrums beim Beschuß von PH_3 mit 60 eV-Elektronen (PH_3 -Druck $5 \cdot 10^{-3}$ Torr; spektrale Bandbreite 15 Å).

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

Die Druckabhängigkeit der Lebensdauer $\tau(^3\Pi)$ 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 PH_3 -Druck, von der Elektronenenergie und von der Modulationsfrequenz (0,1 – 1 MHz) gefunden. Es ergab sich

$$\tau(^3\Pi) = (4,45 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ sec} \quad (8)$$

und damit die Oszillatorenstärke

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

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.

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

²⁸ A. C. HURLEY, Proc. Roy. Soc., Lond. **249**, 402 [1959].

²⁹ R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. **4**, 1 [1932].