

Chemilumineszenz der NO(β) -und NO(γ) -Banden bei der N₂O-Photolyse im Vakuum-UV

K. H. BECKER und K. H. WELGE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 20 a, 442—445 [1965]; eingegangen am 10. Dezember 1964)

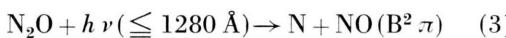
Bei der Bestrahlung von N₂O mit der 1470 Å-Xenonlinie und den Kryptonlinien 1236 Å und 1165 Å wurde die Fluoreszenz von NO(β)- und NO(γ)-Banden nachgewiesen. Die relative Intensität beider Systeme ist sowohl bei 1470 Å als auch bei 1236 Å und 1165 Å stark von der Strömungsgeschwindigkeit des N₂O, dem N₂O-Druck und dem Zusatz von NO abhängig. Die Bildung von NO(A² Σ^+)- und NO(B² π)-Molekülen muß bei 1470 Å ausschließlich durch Sekundärreaktionen über metastabile Teilchen, wahrscheinlich über O(¹S) und/oder N(²D, ²P), erfolgen. Es ist zu vermuten, daß auch bei den Kryptonlinien, bei denen energetisch die Bildung von NO(A² Σ^+)- und NO(B² π) bei der N₂O-Dissoziation möglich ist, mindestens ein Teil der β - und γ -Fluoreszenz durch Chemilumineszenz-Reaktionen entsteht.

Die Photolyse des N₂O wird durch die beiden Dissoziationen



eingeleitet. Die Zerfallsprodukte entstehen wahrscheinlich zum Teil in metastabilen Zuständen. Der Reaktionsmechanismus ist kompliziert und im einzelnen nicht genau bekannt¹. Die Primärprozesse in den verschiedenen Absorptionsbereichen² des N₂O sind unbestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurde N₂O mit den Xenon- und Kryptonlinien (1470, 1295 Å; 1236, 1165 Å) bestrahlt und die Fluoreszenz elektronisch angeregter NO-Moleküle untersucht. Frühere Fluoreszenzuntersuchungen hat SEN GUPTA³ mit einer Wasserstofflampe durchgeführt und bei Einstrahlung von Wellenlängen unterhalb 1280 Å die Fluoreszenz von NO(β)-Banden bei N₂O-Drucken von etwa 0,01 Torr gefunden. Daraus wurde auf die Dissoziation



geschlossen.

A. Experimentelles

Die Versuchsanordnung und Versuchstechnik waren die gleichen wie bei früheren Fluoreszenzuntersuchungen mit den Xenon- und Kryptonlinien⁴. Als Detektor

¹ Eine kritische Zusammenfassung der Untersuchungen der N₂O-Photolyse und eine Literaturzusammenstellung geben J. R. McNESBY u. H. OKABE in Advances in Photochemistry, Vol. 3, New York 1964, Interscience Publishers.

diente ein EMI 6256 S-Multiplier. Die spektrale Bandbreite der Meßanordnung ist aus den Spektrogrammen (Abb. 1 und 2) zu ersehen. Die Spektrogramme wurden mit einer Geschwindigkeit von 300 Å/min aufgenommen, wobei eine phasenempfindliche Verstärker-einrichtung benutzt wurde. Die in den Diagrammen aufgetragenen „Intensitäten“ stellen die Größe der Meßsignale bestimmter Banden dar, d. h. sie sind nicht auf die spektrale Empfindlichkeit der Meßanordnung bezogen.

Das N₂O wurde mehrmals bei tiefer Temperatur destilliert und durch eine mit CO₂-Schnee gekühlte Falle in die Fluoreszenzkammer eingelassen. Auf gleiche Weise wurde das Zusatzgas gereinigt.

B. Ergebnisse

a) 1470, 1295 Å

Bei Einstrahlung der Xenonlinien treten sowohl das β - als auch das γ -System des NO auf, in beiden Systemen die (0, v'')- und mit geringerer Intensität die (1, v'')-Banden (Abb. 1a; 1b). Die Absorptionskoeffizienten von N₂O betragen² $k_{1470} = 120 \text{ cm}^{-1}$ und $k_{1295} = 2400 \text{ cm}^{-1}$. Wie Versuche mit einem Methanfilter zeigten, entsteht die NO-Fluoreszenz durch die 1470 Å-Linie. Eine zusätzliche Fluoreszenz durch die 1295 Å-Linie wurde nicht beobachtet, kann aber wegen der geringen Intensität dieser Linie nicht ausgeschlossen werden. Die relative Intensität beider Bandensysteme ist vom N₂O-Druck und von der Geschwindigkeit, mit der das

² M. ZELIKOFF, K. WATANABE u. E. C. Y. INN, J. Chem. Phys. 21, 1643 [1953].

³ P. K. SEN GUPTA, Proc. Roy. Soc., Lond. A 146, 824 [1934].

⁴ K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. 19a, 1006 [1964].



Abb. 1. β - und γ -Banden bei Einstrahlung von 1470 Å. a) γ -Banden bei N_2O -Druck 0,1 Torr, N_2O strömend, b) β -Banden bei N_2O -Druck 0,6 Torr, N_2O strömend.

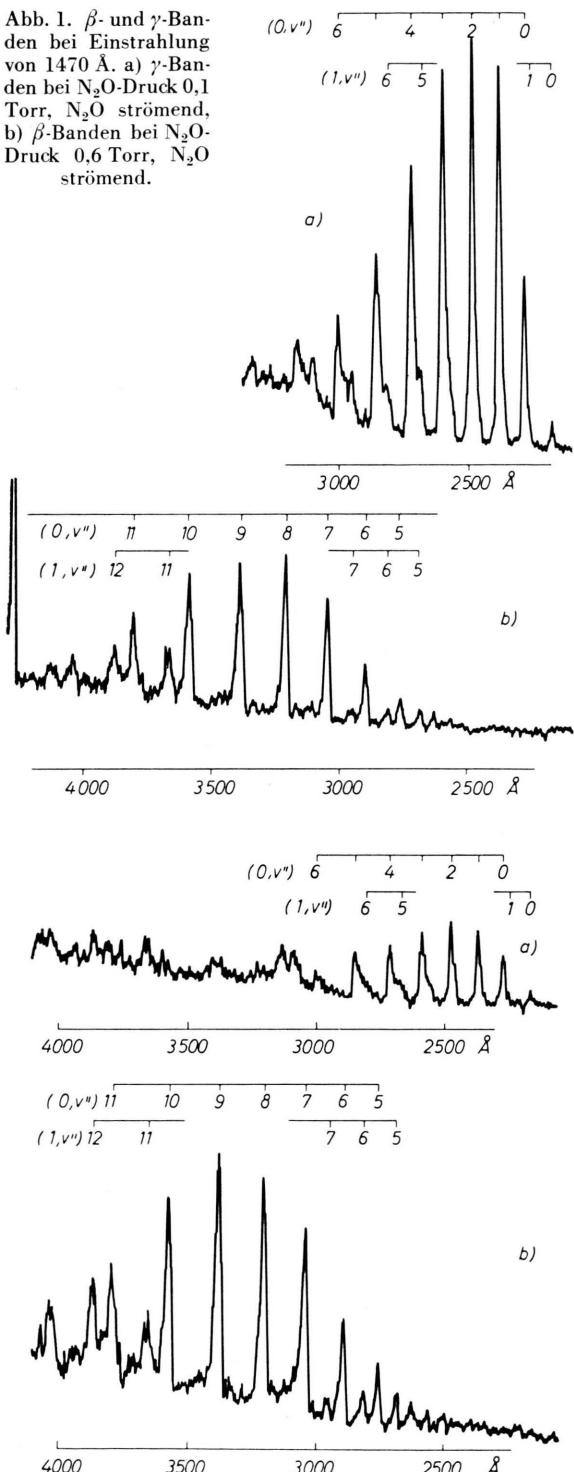


Abb. 2. β - und γ -Banden bei Einstrahlung von 1236 und 1165 Å. a) γ -Banden bei N_2O -Druck 0,1 Torr, N_2O strömend, b) β -Banden bei N_2O -Druck 0,6 Torr, N_2O strömend.

Gas die Reaktionskammer durchströmt, abhängig (Abb. 3 a). Alle Banden innerhalb eines Systems zeigten relativ dieselbe Abhängigkeit vom N_2O -Druck. Bei statischer Belichtung nimmt die β -Intensität ab und die γ -Intensität sehr stark zu (Abb. 3 a; Meßpunkte []). Den gleichen Effekt, nämlich Abnahme der β -Intensität und Zunahme der γ -Intensität, hatte bei strömendem N_2O die Zugabe von NO. Bei Bestrahlung von reinem NO bei Drucken von etwa 0,1 Torr trat nur eine äußerst schwache β - und γ -Fluoreszenz auf (wenige Prozent der Intensität mit reinem N_2O), so daß die Fluoreszenz nicht durch Resonanzfluoreszenz von NO, welches bei der N_2O -Photolyse gebildet wird⁵, verursacht sein kann.

b) 1236, 1165 Å

Mit den Kryptonlinien erscheinen ebenfalls die $(0, v'')$ - und $(1, v'')$ -Banden vom β - und γ -System. Abb. 3 b zeigt die Abhängigkeit vom N_2O -Druck bei strömendem Gas und einige Meßwerte bei geschlossenem Reaktionsraum. Wie bei der Xenonstrahlung bleibt das Intensitätsverhältnis aller Banden innerhalb eines Systems bei der Druckabhängigkeit gleich. Die Maximalintensitäten treten bei strömendem N_2O bei denselben Drucken wie mit der Xenonstrahlung auf. Das Verhältnis der β - zur γ -Intensität ist jedoch wesentlich größer. Bei abgeschlossenem Fluoreszenzraum steigt die γ -Intensität an und die β -Intensität nimmt ab (Abb. 3 b; Meßpunkte []). Den gleichen Effekt hat bei strömendem N_2O der Zusatz von NO (Abb. 3 b; Meßpunkte ○). Qualitativ ergeben sich für die Krypton- und Xenonstrahlung die gleichen Zusammenhänge.

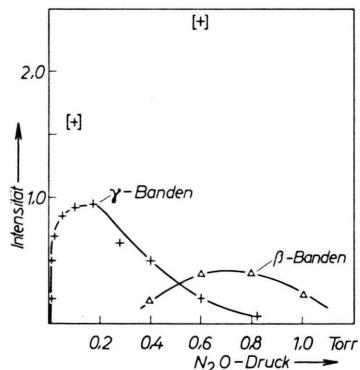


Abb. 3 a. Intensitäten (in willkürl. Einheiten) der β - und γ -Banden bei Einstrahlung von 1470 Å, N_2O strömend. (Meßpunkte [] bei abgeschlossenem Reaktionsraum.)

⁵ W. E. GROTH u. H. SCHIERHOLZ, Planet Space Sci. 1, 333 [1959].

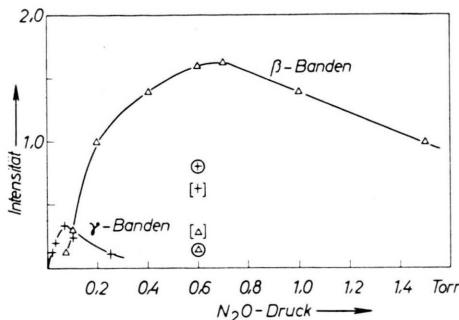
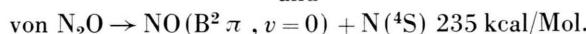
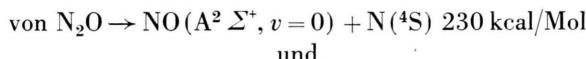


Abb. 3 b. Intensitäten (in willkürl. Einheiten) der β - und γ -Banden bei Einstrahlung von 1236 und 1165 Å, N_2O strömend. (Meßpunkte [] bei abgeschlossenem Reaktionsraum und Meßpunkte \circ bei Zusatz von 0,4 Torr NO zu 0,2 Torr N_2O , Gasgemisch strömend.)

C. Diskussion

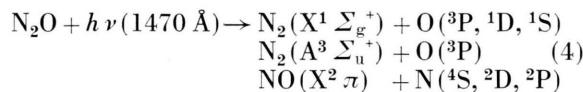
a) 1470 Å

Die Zustände $\text{NO}(\text{A}^2 \Sigma^+, v=0)$ und $\text{NO}(\text{B}^2 \pi, v=0)$ haben Energien von 126 kcal/Mol bzw. 131 kcal/Mol. Mit $D(\text{N} \dots \text{NO}) = 104$ kcal/Mol⁶ betragen die Dissoziationsenergien



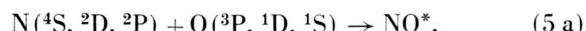
Die angeregten NO-Moleküle entstehen also bei 1470 Å sekundär durch Chemilumineszenz-Reaktionen. Zu diesem Schluß gelangt man ebenfalls auf Grund der unterschiedlichen Abhängigkeit beider Bandensysteme vom N_2O -Druck, von der Strömungsgeschwindigkeit und vom NO-Zusatz. Da zwei Bandensysteme auftreten, müssen mindestens zwei verschiedene Reaktionen an der Entstehung der NO-Fluoreszenz beteiligt sein.

Bei 1470 Å sind energetisch die Photodissoziationen

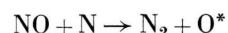


möglich [$D(\text{N}_2 \dots \text{O}) = 31$ kcal/Mol⁶]. Als Endprodukte treten bei der N_2O -Photolyse N_2 , O_2 , NO und NO_2 auf. Zwischen dem Muttermolekül, den primären Dissoziationsprodukten von (4) und den Endprodukten existieren folgende, zu $\text{NO}(\text{A}^2 \Sigma^+, v=0)$ und $\text{NO}(\text{B}^2 \pi, v=0)$ führende exotherme

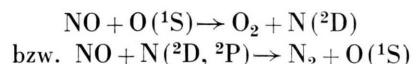
Reaktionsmöglichkeiten (NO* steht für beide Zustände):



Mit großer Sicherheit können die Rekombinationen (5 a) ausgeschlossen werden, da keine NO(δ)-Banden, die bei der (N-O)-Rekombination entstehen würden⁷, vorhanden sind. Da auch die Reaktionen zwischen zwei Metastabilen (5 b) und die Energieübertragung (5 c) mindestens bei den Strömungsversuchen infolge der geringen Konzentration sehr unwahrscheinlich sind, kann man annehmen, daß die Chemilumineszenz durch Reaktionen der metastabilen Atome O(^1S) und/oder N($\text{^2D}, \text{^2P}$) entsteht. Am nächstliegenden ist die Annahme, daß Reaktionen mit dem Muttermolekül, also (5 e') und/oder (5 e'') stattfinden. Da aber die Reaktionen O + NO_2 und N + NO_2 schon in den Elektronengrundzuständen schnell verlaufen, kann eine Beteiligung von (5 d) nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden. Wie der Einfluß von NO zeigt, genügen die obigen Reaktionsmöglichkeiten vor allem beim abgeschlossenen System noch nicht zur Deutung des Chemilumineszenzmechanismus. Die Abhängigkeit vom NO-Zusatz deutet darauf hin, daß NO mit demjenigen metastabilen Teilchen, durch welches $\text{NO}(\text{B}^2 \pi)$ entsteht, reagiert, und daß dabei dasjenige metastabile Teilchen gebildet wird, welches für die $\text{NO}(\text{A}^2 \Sigma^+)$ -Fluoreszenz verantwortlich ist. Diese Zusammenhänge lassen auf eine der beiden schnellen Reaktionen



schließen, wobei im Hinblick auf die Reaktionen (5) energetisch nur die Möglichkeiten



bestehen.

⁷ R. A. YOUNG u. R. L. SHARPLESS, Discussions Faraday Soc. **33**, 228 [1962] und J. Chem. Phys. **39**, 1071 [1963].

⁶ R. K. CURRAN u. R. E. FOX, J. Chem. Phys. **34**, 1590 [1961].

b) 1165, 1236 Å

Die Energie der Kryptonlinien genügt zwar, um bei der Photodissoziation primär $\text{NO}(\text{A}^2 \Sigma^+)$ und $\text{NO}(\text{B}^2 \pi)$ zu bilden, es ist aber anzunehmen, daß mindestens ein Teil der Fluoreszenz ebenfalls durch Sekundärreaktionen zustande kommt. Denn durch Photodissoziation läßt sich das Auftreten von zwei Bandensystemen bei verschiedenen N_2O -Drucken so-

wie die Intensitätsabhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und vom NO-Zusatz kaum erklären. Eine weitergehende Deutung des Fluoreszenzmechanismus bei den Xenon- und Kryptolinien ist ohne größere Willkür nicht möglich.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. GROTH für die Förderung der Arbeit und der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. für finanzielle Unterstützung.

Measurements on a Stable and Unstable Mode Observed in a Lithium Reflex Arc

H. W. DRAWIN and M. FUMELLI

Groupe de Recherches de l'Association EURATOM-CEA sur la FUSION, Fontenay-aux-Roses (Seine), France

(Z. Naturforschg. **20 a**, 445—451 [1965]; eingegangen am 1. Dezember 1964)

A powerfull P. I. G. reflex arc in lithium vapour has been studied using spectrographic, mass spectrometric and probe measuring techniques. The Li-vapour has been produced in a special Li-oven; the vapour entered through a small tube directly into the hollow anode cylinder. The residual gas pressure was 10^{-7} mm Hg with the arc in operation, the density in the plasma column was about 10^{13} cm^{-3} .

The discharge showed two different modes of operation. We observed that at a fixed flow of Li-vapour the discharge can be operated in a stable state (Mode I) only below a certain limit of the applied electrical power. An increase of electrical power (or a decrease of the flow of Li-vapour) causes a strong instability (Mode II).

1. *Mode I* showed the discharge column to be very well stabilized by the confining magnetic field. Electrostatic probe measurements showed no voltage fluctuations. The electron temperature ranged from 1.8 to 8 eV, depending on the electrical power applied.

2. *Mode II* showed the plasma column to become diffuse. Large voltage fluctuations of several volts in the megacycle region could be detected on the electrostatic probe. A powerfull flux of ions leaving the plasma column perpendicular to the magnetic lines of force and hitting the walls with energies up to 327 eV has been measured. These energetic ions are responsible for the strong light emission of the walls of the vacuum tube, this light intensity being much higher than the intensity of the plasma column.

The experimental results are similar to those observed by NEIDIGH, WEAVER, NEZLIN and SOLNTSEV under different experimental conditions.

A highly ionized Li-arc plasma produced in the inner part of a molecular ion injection machine — like the D.C.X., M.M.I.I.- or OGRA-machine — in which deuterium molecular ions are injected should offer the possibility to dissociate the D_2^+ -ions, maintaining the back ground pressure at the same time at rather low values and thus avoiding charge exchange losses. Led by this idea a lithium arc experiment has been set up in the Oak Ridge National

Laboratory¹. This simple D. C. arc runs in an axial magnetic field between a cathode and an anode, the latter being fed by lithium vapour. Measurements on this arc have been published in two reports^{2, 3}.

For the same purpose, another discharge type, namely a hollow anode reflex arc experiment has been set up in this laboratory^{4, 5}. Measurements made on this discharge when running in pure lithium vapour will be reported here.

¹ Semiann. Progr. Rep. ORNL-3011, Oak Ridge 1960, pages 46 to 50.

² Semiann. Progr. Rep. ORNL-3104, Oak Ridge 1961, pages 49 to 58.

³ Semiann. Progr. Rep. ORNL-3239, Oak Ridge 1961, pages 48 to 61.

⁴ M. FUMELLI and F. C. GILBERT, Report EUR-CEA-FC-86; Fontenay-aux-Roses, February 1961.

⁵ M. FUMELLI, Report EUR-CEA-FC-155, Fontenay-aux-Roses, April 1962 or Report EUR 1627. f Euratom-Bruxelles.