

Fluoreszenzuntersuchungen von Reaktionen elektronisch angeregter CO-Moleküle im Singulett- und Triplettsystem bei monochromatischer Anregung im Vakuum-UV

K. H. BECKER und K. H. WELGE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1692—1699 [1965]; eingegangen am 2. August 1965)

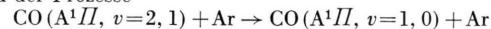
Bei selektiver Anregung des $\text{CO}(\text{A}^1\Pi, v=2)$ -Niveaus mit der 1470 Å-Xenonlinie wurde durch Fluoreszenzuntersuchungen an den ($v'=2, 1, 0$)-Banden der 4. positiven Gruppe die Schwingungsrelaxation der $(\text{A}^1\Pi, v=2, 1, 0)$ -Zustände sowie die Lösung des $\text{A}^1\Pi$ -Zustandes durch Ar und CO untersucht.

Der $\text{A}^1\Pi$ -Zustand wird durch Ar nicht gelöscht. Hingegen findet eine Lösung durch $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$ gemäß

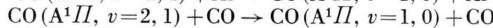


statt, wobei der Löschquerschnitt größerenordnungsmäßig um den Faktor 10 größer als der gaskinetische Stoßquerschnitt ist*. Die Lösung erfolgt nicht durch chemische Reaktionen.

Das Verhältnis der Schwingungsrelaxationsquerschnitte zum gaskinetischen Stoßquerschnitt im Elektronengrundzustand der Prozesse



und

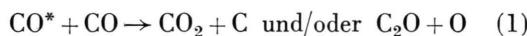


ist größerenordnungsmäßig 0,1 bzw. 10^* .

Außer der 4. positiven Gruppe wird eine schwache Fluoreszenz der Tripletbanden (6,0) ($d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$), (6,1) ($d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$) und (3,0) ($e^3\Sigma^- \rightarrow a^3\Pi$) beobachtet. Die Zustände $d^3\Delta, v=6$ und $e^3\Sigma^-, v=3$ werden durch CO etwa bei jedem Stoß und durch Ar etwa bei jedem 10. Stoß deaktiviert.

Die Energieübertragung der Singulett- und Tripletzustände wird im Zusammenhang mit der CO-Photolyse diskutiert.

Die Photolyse des CO zeichnet sich dadurch aus, daß sie schon weit unterhalb der Dissoziationsenergie im Bereich des aus scharfen Linien bestehenden Absorptionsspektrums über Stöße 2. Art erfolgt¹⁻³. Der Reaktionsmechanismus wird durch

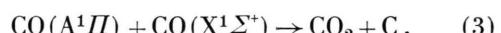


eingeleitet.

FALTINGS, GROTH und HARTECK¹ fanden eine Zersetzung durch die Strahlung einer Xenonlichtquelle (1295 Å und 1470 Å) und schlossen aus Filterversuchen, daß sie fast ausschließlich durch die 1295 Å-Linie erfolgt. Für 1470 Å wurde eine verschwindend kleine und für 1295 Å eine Quantenausbeute von etwa 1 gemessen.

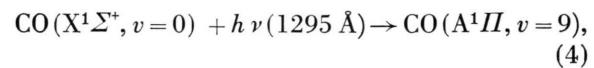
Im Vakuum-UV, z. B. bei der Xenonlinie 1470 Å, sind für den angeregten Stoßpartner CO^* energetisch mehrere Elektronenzustände erreichbar ($\text{A}^1\Pi, a^3\Pi, a^3\Sigma^+, d^3\Delta, e^3\Sigma^-$). Über welche Zustände die Photo-

lyse verläuft, ist nicht bekannt. GAYDON⁴ vermutet, daß bei Anregung mit der 1295 Å-Linie die Reaktion über $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ -Moleküle stattfindet:



und daß (3) genügend schnell ist, um die bei 1 atm CO gefundene Ausbeute von 1 zu erklären.

In einer Untersuchung, bei der das frühere Ergebnis der selektiven Wirkung der 1295 Å-Linie vorausgesetzt, jedoch nicht noch einmal überprüft wird, erwägen GROTH, PESSARA und ROMMEL² die Möglichkeit, daß speziell bei 1295 Å vom $\text{CO}(\text{A}^1\Pi, v=9)$ -Zustand aus ein strahlungsloser Übergang zu einem längerlebigen, nicht näher bezeichneten Zustand CO^{**} erfolgt:



* Siehe Anmerkung am Schluß der Arbeit.

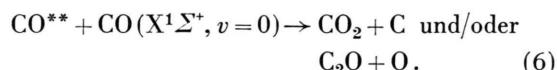
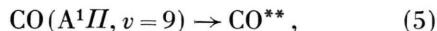
¹ K. FALTINGS, W. GROTH u. P. HARTECK, Z. Phys. Chem. **B 41**, 15 [1938].

² W. GROTH, W. PESSARA u. H. J. ROMMEL, Z. Phys. Chem., NF **32**, 192 [1962].

³ P. HARTECK, R. R. REEVES JR. u. B. A. THOMPSON, Z. Naturforschg. **19 a**, 2 [1964].

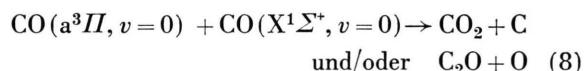
⁴ A. G. GAYDON, Dissociation Energies, Chapman & Hall, London 1953.





Die Reaktion (6) soll durch die Langlebigkeit von CO^{**} gegenüber Reaktionen der kürzerlebigen CO-Moleküle im $\text{A}^1\Pi$ -Zustand bevorzugt sein. Die bei den Kryptonlinien 1165 Å und 1236 Å gemessene geringe Quantenausbeute von 10^{-2} bis 10^{-3} wird durch die Annahme gedeutet, daß von den durch diese Linien angeregten $\text{A}^1\Pi$ -Zuständen aus keine Übergänge zu längerlebigen Niveaus erfolgen. Die Vermutung eines strahlungslosen Überganges bei 1295 Å stützt sich auf frühere spektroskopische Arbeiten, bei denen Störungen im $\text{A}^1\Pi, v=9$ -Niveau angenommen wurden. Neuere Arbeiten⁵ haben jedoch ergeben, daß in diesem Bereich keine Störungen vorliegen.

Durch selektive Anregung des tiefsten Triplett-niveaus $\text{a}^3\Pi, v=0$ mit der 2062 Å-Jodlinie gemäß $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+, v=0) + h\nu(2062) \rightarrow \text{CO}(\text{a}^3\Pi, v=0)$ (7) wiesen HARTECK, REEVES und THOMPSON³ nach, daß die Reaktion



bei dieser Wellenlänge mit einer Quantenausbeute von etwa 1 stattfindet. Die Versuche wurden bei CO-Drucken von 200 bis 700 Torr durchgeführt.

Dieses Ergebnis gibt einen Hinweis für die Vermutung, daß auch bei den Krypton- und Xenonlinien die Zersetzung über CO^* -Moleküle im Triplettsystem erfolgt. Da außer der Lebensdauer eines angeregten Zustandes vor allem die Spinerhaltung ein Kriterium für die Reaktionsfähigkeit ist, braucht die Reaktion $\text{CO}^* + \text{CO}$ nicht notwendigerweise über den langlebigen $\text{a}^3\Pi$ -Zustand, sondern könnte auch über kurzlebigere höhere Triplettzustände⁶ führen. Wenn z. B. die Produkte $\text{CO}_2 + \text{C}$ oder $\text{C}_2\text{O} + \text{O}$ in den Elektronengrundzuständen entstehen, so wäre dies ohne Verletzung der Spinerhaltungsregel nur möglich, wenn sich CO^* in Triplettzuständen befindet.

Falls die Einstrahlung der Krypton- und Xenonlinien zur Anregung von Singulettzuständen und

— sei es durch unmittelbare Absorption oder strahlungslose Übergänge von primär angeregten Singulettzuständen aus — zu Triplettzuständen führt, sollten bei geeigneten Drucken Fluoreszenzübergänge innerhalb der Systeme auftreten. Schon FALTINGS, GROTH und HARTECK¹ versuchten, mit den Xenonlinien eine Fluoreszenz der 4. positiven Gruppe ($\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+$) nachzuweisen. Die Versuche verließen jedoch erfolglos. Einen Hinweis auf Fluoreszenzübergänge im Triplettssystem geben Versuche von NEUIMIN und TERENIN⁷, die bei Bestrahlung mit dem Wasserstofflampenkontinuum im sichtbaren Spektralgebiet eine nicht näher identifizierte Fluoreszenz beobachteten.

In der vorliegenden Arbeit wurde CO mit den Krypton- und Xenonlinien (1165, 1236 Å bzw. 1295, 1470 Å) bestrahlt. Mit der 1470 Å-Linie konnte die Fluoreszenz der 4. positiven Gruppe und einige Übergänge des Triplettssystems beobachtet werden. Es wurde die Energieübertragung, d. h. die Lösung und Schwingungsrelaxation der Singulett- und Triplettzustände bei Stößen mit Ar und CO untersucht und im Zusammenhang mit der CO-Photolyse diskutiert.

A. Experimentelles

Es wurde im wesentlichen die gleiche Versuchsanordnung wie bei früheren Fluoreszenzuntersuchungen⁸ verwendet. Die Xenon- und Kryptonlinien wurden durch eine Mikrowellenentladung in einem 15 cm langen Pyrexrohr von 18 mm Innendurchmesser erzeugt. Das Entladungsrohr war vom Fluoreszenzraum durch zwei 1 mm dicke, 10 mm voneinander entfernte LiF-Fenster getrennt. Der Zwischenraum konnte evakuiert oder mit Gasen gefüllt und so z. B. die 1470 Å- und die 1295 Å-Linie durch Methan bzw. Sauerstoff getrennt eingeschaltet werden. Die in die Reaktionskammer eintretenden Quantenströme $I_{\text{Kr}} = I_{1165} + I_{1236}$, $I_{\text{Xe}} = I_{1295} + I_{1470}$ betrugen größtenteils je etwa 10^{16} Quanten/sec und die Intensitätsverhältnisse I_{1165}/I_{1236} , I_{1295}/I_{1470} in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten⁹ etwa 1/5 bzw. 1/50. Die 1295 Å-Linie darf im vorliegenden Fall trotz ihrer relativ geringen Intensität auf Grund ihrer möglichen selektiven Wirksamkeit² nicht ohne weiteres vernachlässigt werden.

Die Fluoreszenz der 4. positiven Gruppe wurde zwischen 1470 und 2000 Å mit einem Vakuuminmonochro-

⁵ G. HERZBERG u. F. J. HUGO, Canad. J. Phys. **33**, 757 [1955]. — Y. TANAKA, A. S. JURSA u. F. LeBLANC, J. Chem. Phys. **26**, 862 [1957]. — A. E. DOUGLAS u. C. K. MÖLLER, Canad. J. Phys. **33**, 125 [1955].

⁶ I. TOBIAS, J. FALLON u. J. T. VANDERSLICE, J. Chem. Phys. **33**, 1638 [1960].

⁷ H. NEUIMIN u. A. TERENIN, Acta Physicochimica URSS **5**, 465 [1936].

⁸ K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. **18a**, 600 [1963]; **19a**, 1006 [1964]; **20a**, 442 [1965].

⁹ H. OKABE u. J. R. McNESBY, J. Chem. Phys. **37**, 1340 [1962]. — H. OKABE, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 478 [1964].

mator (1-m-Seya-Namioka, Gitter 1200 Strich/mm, geblazed für 1600 Å, Öffnung $f/15$, reziproke Dispersion 8,5 Å/mm) untersucht. Die Ein- und Austrittsspalte waren 0,5 mm breit, womit die spektrale Bandbreite etwa 4–5 Å betrug. Als Detektor diente ein mit Natriumsalicylat sensibilisierter Photomultiplier RCA 1P 28. Die im sichtbaren Spektralbereich liegenden Fluoreszenzspektren der Triplettübergänge wurden mit einem 3,4 m-Ebert-Gitterspektrographen (Öffnung $f/35$, Gitter 600 Strich/mm, reziproke Dispersion 5,1 Å/mm) bei 1 mm breiten Ein- und Austrittsspalten photoelektrisch aufgenommen. Wegen der geringen Intensität wurde das Fluoreszenzlicht vor dem Eintrittsspalt mit 900 Hz moduliert und mit einer phasenempfindlichen Verstärkerinrichtung gemessen. Die meisten Versuche wurden mit einem Photomultiplier EMI 6256 S durchgeführt. Die spektrale Empfindlichkeit der Meßanordnung mit diesem Multiplier gibt Abb. 1 wieder. Bei einigen Versuchen wurde der EMI 6256 S durch den im roten Spektralbereich empfindlicheren Multiplier RCA 7102 ersetzt.

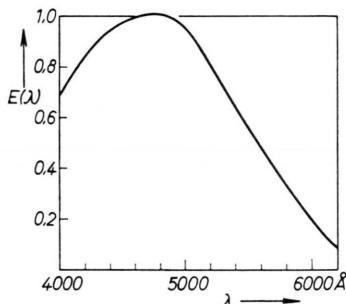


Abb. 1. Spektralempfindlichkeit $E(\lambda)$ der Meßanordnung mit Multiplier EMI 6256 S in willkürlichen Einheiten.

Das CO wurde durch Tieftemperaturdestillation gereinigt und hatte einen Reinheitsgrad von 99,99%. Die Reinheit des als Zusatzgas verwendeten Argons war besser als 99,99%. Um die Ansammlung von Photolyseprodukten in der Fluoreszenzkammer zu vermeiden, wurde die Kammer kontinuierlich mit frischem Gas beschickt.

B. Versuche und Ergebnisse

Absorption bei 1165, 1236, 1295, 1470 Å

Absorptionsmessungen sind unter Verwendung eines Kontinuums¹⁰ früher durchgeführt worden. Da die Absorption infolge des aus scharfen Linien bestehenden Spektrums von der Auflösung des Monochromators bzw. bei Einstrahlung einer Linie von deren Breite, d. h. von der Erzeugungsweise abhängt, wurde sie für die vier Linien gemessen, wo-

bei die Lichtquelle unter den gleichen Bedingungen wie bei den weiteren Versuchen betrieben wurde.

Das Absorptionsgefäß (30 cm Länge) konnte wegen der geringen Absorption vor dem Eintrittsspalt des 1 m-Monochromators angeordnet werden. Der CO-Druck wurde von einigen Torr bis 200 Torr variiert, wobei das Gas kontinuierlich die Absorptionskammer durchströmte.

Bei allen vier Linien änderte sich die Größe $\ln I_0/I_p$ (I_0 = Intensität ohne CO, I_p = Intensität beim CO-Druck p) linear mit dem CO-Druck. Wie bei den früheren Messungen¹⁰ lassen sich nur effektive Absorptionskoeffizienten K_{eff} angeben. Die mittels

$$\ln I_0/I_p = K_{\text{eff}} l p / 760$$

bestimmten Werte (p [Torr], l [cm], K_{eff} [cm^{-1}]) von K_{eff} sind in Tab. 1 aufgeführt.

Wellenlängen Å	K_{eff} in cm^{-1}	
	WATANABE et al. ¹⁰	diese Arbeit
1470	0,5	0,15
1295	0,02	0,026
1236	0,035	0,025
1165	0,02	0,026

Tab. 1.

In Zusammenhang mit der Diskussion (C.) ist zu bemerken, daß der in der Fluoreszenzkammer absorbierte Quantenstrom bis zu CO-Drucken von einigen 100 Torr wegen der geringen Absorption praktisch linear mit dem CO-Druck ansteigt.

Photolyseversuche

Die Quantenausbeute der 1470 Å-Linie wurde mittels Methan als Filter unabhängig von der 1295 Å-Linie bestimmt, weil bei den Versuchen von GROTH, PESSARA und ROMMEL² beide Linien gemeinsam eingestrahlt wurden. Außerdem wurde noch einmal die Ausbeute beider Kryptonlinien zusammen bestimmt.

Das CO hatte einen Druck von 450 Torr und wurde im Kreislauf umgepumpt. Die Zersetzungsprodukte CO_2 und C_3O_2 wurden ausgefroren und massenspektrometrisch analysiert. Infolge der geringen Absorption und damit geringen Produktmengen sowie der teilweisen Polymerisation des C_3O_2 konnten wie in der früheren Arbeit² nur die Größenordnungen der Ausbeuten bestimmt werden. Diese Meßgenauigkeit genügt jedoch für die Diskussion der Fluoreszenzergebnisse.

¹⁰ K. WATANABE, M. ZELIKOFF u. C. E. Y. INN, AFCRF Techn. Rep. No. 53-23 [1953].

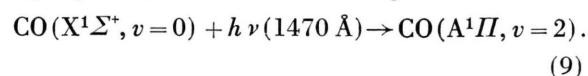
Für beide Kryptonlinien zusammen wurden in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen² Ausbeuten von 10^{-3} bis 10^{-2} gefunden; für die 1470 Å ergab sich ebenfalls 10^{-3} bis 10^{-2} . Mit der 1295 Å allein konnte keine Zersetzung festgestellt werden. Dies schließt jedoch eine Ausbeute bei dieser Linie bis zur Größenordnung 1 nicht aus, da die Linie bei dem vorliegenden Lampentyp um den Faktor 50 schwächer als die 1470 Å-Linie ist und um den Faktor 6 schwächer absorbiert wird.

Fluoreszenz der 4. positiven Gruppe

Mit der Kryptonstrahlung konnte keine Fluoreszenz beobachtet werden. Daraus können jedoch keine Schlüsse gezogen werden, da die Möglichkeit besteht, daß Fluoreszenzübergänge in Bereichen geringerer Spektralempfindlichkeit auftreten.

Mit der Xenonstrahlung trat die Fluoreszenz von Banden der 4. positiven Gruppe bei CO-Drucken von wenigen 10^{-3} bis zu einigen 100 Torr auf. Als Beispiele sind in Abb. 2 a, 2 b einige Spektrogramme wiedergegeben, die bei CO-Drucken zwischen 0,05 und 5 Torr aufgenommen wurden. Die starke Intensität bei 1470 Å und die schwache bei 1295 Å kommt durch Streustrahlung der beiden Xenonlinien zustande. Mit Methan in der Filterkammer verschwand die Intensität bei 1295 Å. Das übrige Fluoreszenzspektrum änderte seine Intensität jedoch nicht und ist somit der 1470 Å-Linie zuzuschreiben.

Die Absorption der 1470 Å-Linie führt zur Anregung des ($A^1\Pi, v=2$)-Niveaus gemäß



Dementsprechend erscheint die v'' -Progression der ($v'=2$)-Banden und weiterhin infolge der Schwingungsrelaxation auch die v'' -Progressionen von $v'=1$ und $v'=0$. Mit zunehmendem CO-Druck verschieben sich die Intensitäten durch die Relaxation relativ zugunsten der ($1, v''$)- und der ($0, v''$)-Banden. Gleichzeitig nehmen die Absolutintensitäten aller Banden bei den höheren CO-Drucken trotz zunehmender Absorption ab. Außer der Relaxation erfolgt also eine Lösung des $A^1\Pi$ -Zustandes durch $CO(X^1\Sigma^+)$.

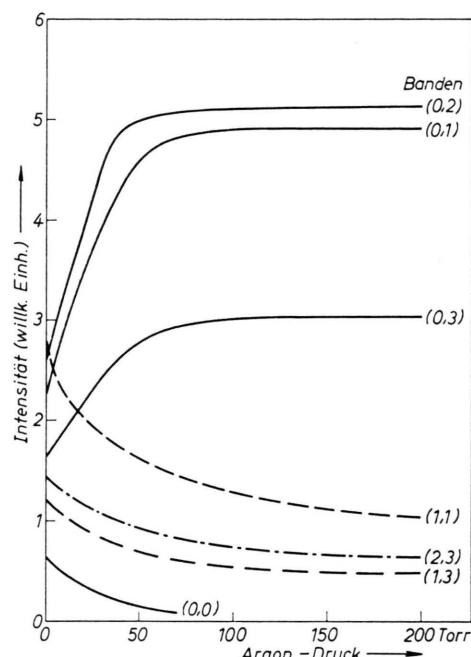


Abb. 3. Fluoreszenz der 4. positiven Gruppe mit Argonzusatz bei 0,2 Torr CO.

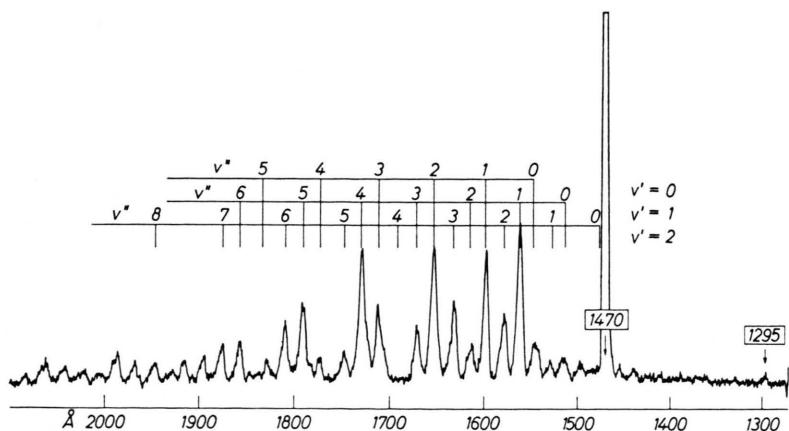
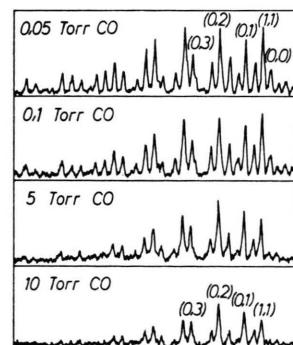
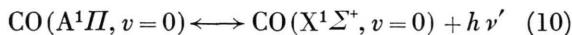


Abb. 2 a, b. Fluoreszenz der 4. positiven Gruppe bei verschiedenen CO-Drucken.



Beim Zusatz von Argon bleibt die Gesamtintensität praktisch erhalten; es erfolgt jedoch eine Intensitätsverschiebung zu den $(0, v'')$ -Banden hin. Deren Intensitäten bleiben bei Argondrucken oberhalb etwa 50 Torr konstant (Abb. 3). Der Argonzusatz bewirkt also eine Schwingungsrelaxation, aber keine Löschung des $A^1\Pi$ -Zustandes.

Ein Sonderverhalten unter den $(0, v'')$ -Banden zeigt die $(0, 0)$ -Bande (Abb. 3). Ihre Intensität nimmt mit steigendem Argondruck bis zum völligen Verschwinden ab. Ihr Verhalten kann durch einen Resonanzstrahlungseinfang



erklärt werden, der dann merklich wird, wenn die Besetzung im angeregten Zustand durch genügend zahlreiche Stöße die der Zimmertemperatur entsprechende Gleichgewichtsverteilung angenommen hat.

In Abb. 4 sind die Intensitäten der v'' -Progressionen von $v' = 0, 1, 2$ für einen CO-Druck von 0,3 Torr ohne Argonzusatz aufgetragen. Sie geben die relativen Änderungen der Übergangswahrscheinlichkeiten angenähert wieder, da man annehmen kann,

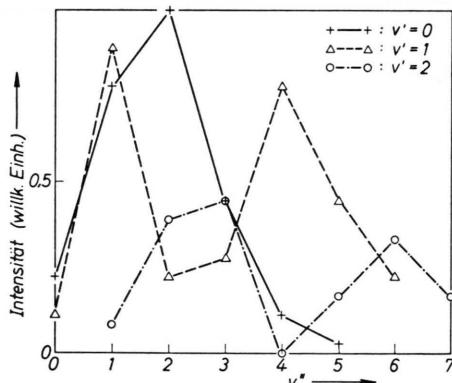


Abb. 4. Intensitäten der $(0, v'')$ -, $(1, v'')$ - und $(2, v'')$ -Banden bei 0.3 Torr CO, ohne Argonzusatz.

daß sich die spektrale Empfindlichkeit der Meßanordnung zwischen 1550 Å und 1850 Å nicht wesentlich ändert. Für eine genauere quantitative Bestimmung müßte die Spektralempfindlichkeit ermittelt und die Intensitäten auf sie bezogen werden.

Fluoreszenz im Triplettsystem

Bei der Einstrahlung der Kryptonlinien konnte keine Fluoreszenz festgestellt werden. Hingegen ließen sich mit der Xenonstrahlung im Bereich zwischen 5000 und 6000 Å einige Übergänge beobachten. Abb. 5 gibt ein mit dem Multiplier EMI 6256 S

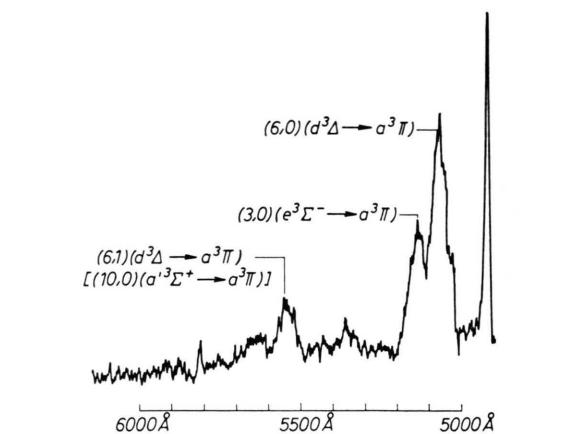


Abb. 5. Fluoreszenzspektrum der Triplettsübergänge
(CO-Druck 0,3 Torr, ohne Fremdgaszusatz).

aufgenommenes Spektrogramm wieder. Die Intensitäten sind recht schwach, wie der Vergleich der Signalgröße mit dem Rauschuntergrund zeigt. Mit dem Multiplier RCA 7102 konnten keine weiteren, im langwelligen Bereich liegenden Banden mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die Emission bei 5050 Å und 5130 Å ist den Übergängen

(6,0) ($d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$) und (3,0) ($e^3\Sigma^- \rightarrow a^3\Pi$) zuzuordnen. Diejenige zwischen 5520 Å und 5560 Å gehört zum Übergang.

(6,1) ($d^3A \rightarrow a^3\pi$) und/oder (10,0) ($a'{}^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\pi$). Das Auflösungsvermögen bzw. die Intensität war zu gering, um zwischen beiden Möglichkeiten eindeutig

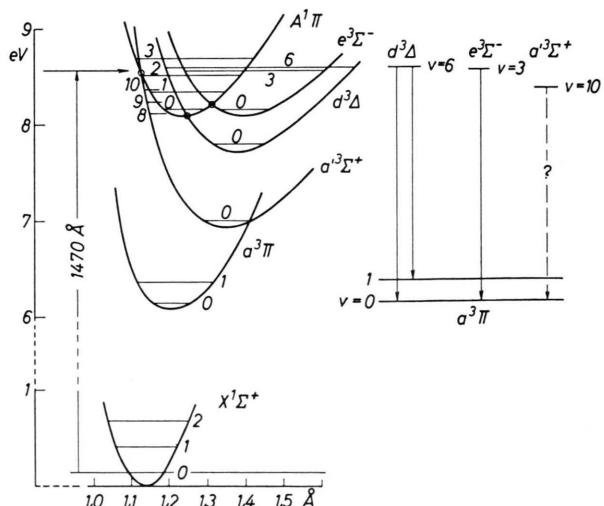
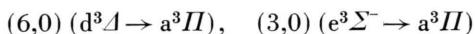


Abb. 6. CO-Potentialdiagramm nach TOBIAS, FALLON und VANDERSLICE⁶.

entscheiden zu können. Da jedoch anzunehmen ist, daß die Tripletzustände durch unmittelbare Absorption aus dem $X^1\Sigma$ -Grundzustand angeregt werden (siehe unten), handelt es sich wahrscheinlich um die $(6,1)$ ($d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$)-Bande. Die Banden wurden nach Arbeiten von HERZBERG, HUGO⁵ und TANAKA, JURSA, LE BLANC⁵ zugeordnet und das Potentialdiagramm (Abb. 6) nach der Arbeit von TOBIAS, FALLON und VANDERSLICE⁶ gezeichnet.

In Hinblick auf die von GROTH, PESSARA und ROMMEL² angedeutete Möglichkeit, daß speziell bei Anregung mit 1295 Å eine große Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge besteht, wurde die 1295 Å-Linie durch das Methanfilter unterdrückt. Es zeigte sich jedoch, daß die Fluoreszenz ausschließlich durch die 1470 Å-Linie hervorgerufen wird, wie auch schon der Umstand, daß die oberen Triplett niveaus alle in Höhe der 1470 Å-Linie liegen, vermuten läßt (siehe Abb. 6).

Die Banden sind relativ wenig vom CO-Druck abhängig. Die beiden stärksten Banden



ließen sich in dem weiten Druckbereich von 10^{-3} bis etwa 50 Torr CO und die schwächere Bande $(6,1)$ ($d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$) zwischen 10^{-2} und etwa 10 Torr CO nachweisen, wobei alle Banden etwa dieselbe, in Abb. 7 wiedergegebene relative CO-Druckabhängigkeit zeigen.

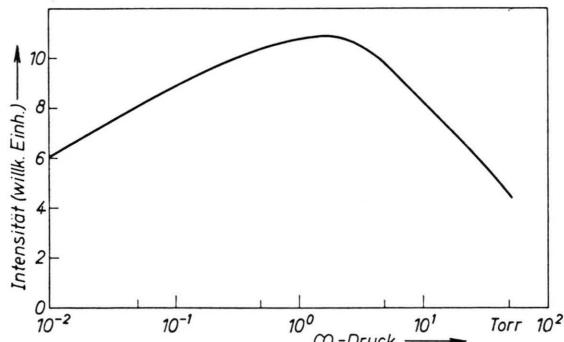


Abb. 7. Intensität der Triplettübergänge in Abhängigkeit vom CO-Druck.

Abb. 8 zeigt die relativen Intensitäten der drei Banden in Abhängigkeit vom Argondruck bei 0,3 Torr CO. Die aufgetragenen Intensitäten sind auf die in Abb. 1 angegebene Spektralempfindlichkeit bezogen und auf die ohne Argonzusatz gemessenen Intensitäten normiert.

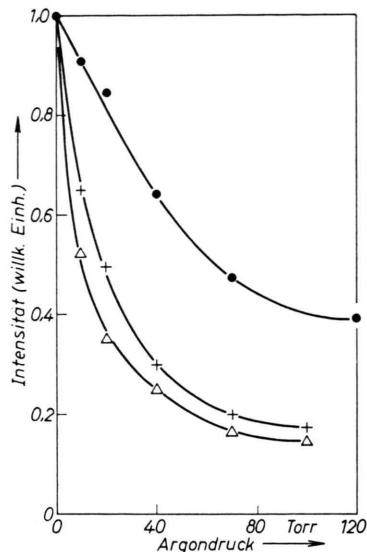


Abb. 8. Relative Intensitäten der Triplettübergänge in Abhängigkeit vom Argonzusatz (CO-Druck 0,3 Torr).
●: $(3,0) (e^3\Sigma^- \rightarrow a^3\Pi)$, +: $(6,0) (d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi)$,
△: $(6,1) (d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi)$.

C. Diskussion

Schwingungsrelaxation der $A^1\Pi$ -Niveaus durch Ar

Die Besetzung der Schwingungsniveaus im $A^1\Pi$ -Zustand erreicht ihre Gleichgewichtsverteilung bei einem Argondruck von einigen 10 Torr (Abb. 3). Nimmt man für den $A^1\Pi$ -Zustand eine Lebensdauer von 10^{-7} sec an*, so folgt aus der Abhängigkeit vom Argondruck, daß zur Übertragung eines Schwingungsquants etwa 10 Stöße mit Ar notwendig sind. Der Relaxationsquerschnitt für $v' = 2 \rightarrow v' = 1$ und $v' = 1 \rightarrow v' = 0$ im $A^1\Pi$ -Zustand ist also sehr viel größer als für $v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$ im Elektronengrundzustand, in dem zur Relaxation mehr als 10^7 Stöße erforderlich sind¹¹.

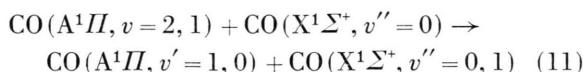
Schwingungsrelaxation und Löschung der $A^1\Pi$ -Niveaus durch CO

Die Abnahme der Gesamtintensität aller Banden und das Auftreten der von $v' = 1$ und $v' = 0$ ausgehenden Banden (Abb. 2) zeigt, daß sowohl eine Löschung als auch Schwingungsrelaxation erfolgt. Die Wirkungsquerschnitte beider Prozesse lassen sich, wiederum unter Annahme einer Lebensdauer

* Siehe Anmerkung am Schluß der Arbeit.
¹¹ W. J. HOOKER u. R. C. MILLIKAN, J. Chem. Phys. **38**, 214 [1963]. — R. C. MILLIKAN, J. Chem. Phys. **38**, 2855 [1963]; **40**, 2594 [1964].

des $A^1\Pi$ -Zustandes von 10^{-7} sec Größenordnungsmaßig angeben *.

Da die ($v' = 1$)- und ($v' = 0$)-Banden schon bei CO-Drucken von einigen 10^{-7} Torr relativ stark erscheinen, dürfte der „Halbwertsdruck“ von der Größenordnung 10^{-2} Torr sein. Damit ergeben sich für die Prozesse



Querschnitte, die etwa um den Faktor 10 größer als der Stoßquerschnitt zweier CO-Moleküle im Grundzustand sind *. Auf Grund der Schwingungsenergiedifferenzen:

$$\begin{aligned} G''(1) - G''(0) &= 2142 \text{ cm}^{-1}, \\ G''(2) - G''(0) &= 4259 \text{ cm}^{-1}, \\ G'(1) - G'(0) &= 1481 \text{ cm}^{-1}, \\ G'(2) - G'(0) &= 2923 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

kann das $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ -Molekül höchstens bis $v''=1$ angeregt werden.

Die Abhängigkeit der Intensität einer Bande vom CO-Druck setzt sich aus der Überlagerung der Druckabhängigkeit der Lösung, der Relaxation und der Absorption zusammen. Berücksichtigt man, daß die Absorption bei den angewandten Drucken noch linear mit dem CO-Druck zunimmt, so läßt sich ein von der Absorption unabhängiger Lösch- und Relaxationsanteil berechnen. In Abb. 9 ist dieser Anteil [$\lambda(p)$] für die (0,1)- und (1,1)-Banden eingezeichnet. Durch Relaxation wird das ($v'=1$)-Niveau sowohl nachgefüllt als auch entleert, während das

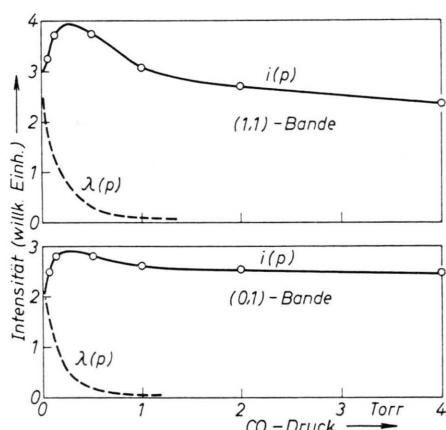
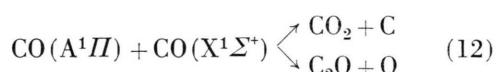


Abb. 9. Löschanteil $\lambda(p)$ an der Intensität $i(p)$ bei der (0,1)- und der (1,1)-Bande der 4. positiven Gruppe in Abhängigkeit vom CO-Druck.

* Siehe Anmerkung am Schluß der Arbeit.

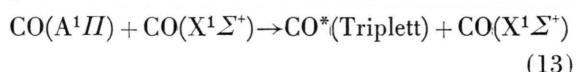
($v'=0$)-Niveau nur nachgefüllt wird. Eine Entleerung des ($v'=0$)-Niveaus kann nur durch Lösung erfolgen. Da $\lambda(p)$ bei der (0,1)-Bande mit dem CO-Druck ständig abnimmt, muß also der Löschanteil den Relaxationsanteil überwiegen und der Löschquerschnitt mindestens von der Größe des Relaxationsquerschnittes (siehe oben) sein.

Die Lösung kann physikalisch, d. h. durch Prozesse, bei denen das angeregte Teilchen nur in andere Elektronenzustände übergeht, oder durch chemische Reaktionen, nämlich:

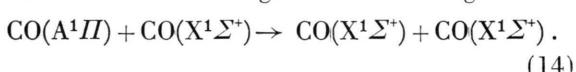


erfolgen. Im Fall chemischer Reaktionen wäre wegen der Größe des Löschquerschnittes eine Quantenausbeute der Größenordnung 1 zu erwarten. Da die Quantenausbeute jedoch nur 10^{-3} bis 10^{-2} beträgt, sind chemische Reaktionen weitgehend ausgeschlossen.

Für die physikalische Lösung bestehen die Möglichkeiten, daß das $\text{CO}(A^1\Pi)$ -Molekül ins Triplett-System:



oder in den Elektronengrundzustand übergeht:

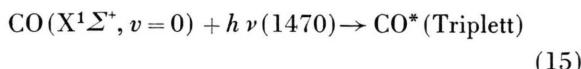


Beim Prozeß (13) wären bei 1470 \AA energetisch außer dem tiefsten Triplettzustand $a^3\Pi$ noch die höheren Triplettzustände $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$ und $e^3\Sigma^-$ erreichbar (siehe Abb. 6). Ein Übergang zum $a^3\Pi$ -Zustand kann nicht stattfinden, da dann nach den Ergebnissen von HARTECK, REEVES und THOMPSON³ und wegen des großen Löschquerschnittes die Quantenausbeute für 1470 \AA von der Größenordnung 1 sein müßte. Auch der Übergang zu einem der höheren Triplettzustände ist sehr unwahrscheinlich; denn selbst wenn die Reaktionswahrscheinlichkeit in diesen Zuständen geringer als im $a^3\Pi$ -Zustand sein sollte, könnten die Moleküle durch erlaubte Übergänge in den $a^3\Pi$ -Zustand gelangen. Bei der Lösung erfolgt demnach sehr wahrscheinlich der Übergang zum Grundzustand gemäß (14).

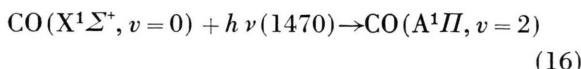
Anregung und Lösung der Triplettzustände

Die Anregungsmöglichkeiten der oberen Triplett niveaus $\text{CO}^*(\text{Triplet})$ sind erstens die unmittelbare

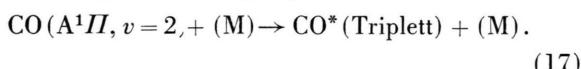
Absorption:



und zweitens die Absorption im Singulettsystem:



mit anschließend freien oder stoßinduzierten (M) strahlungslosen Übergängen:



Starke strahlungslose Übergänge mit Wahrscheinlichkeiten $\geq 10^8 \text{ sec}^{-1}$ treten aus folgenden Gründen nicht auf: Erstens sind im vorliegenden Wellenlängenbereich keine Störungen im $\text{A}^1\Pi$ -Niveau gefunden, zweitens ist die Fluoreszenz der 4. positiven Gruppe wesentlich stärker als die der Triplettübergänge und drittens erfolgt die Lösung von $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$, wie oben dargelegt wurde, zumindest weit überwiegend gemäß Reaktion (14) durch den Übergang zum $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$ -Zustand.

Schwache strahlungslose Übergänge mit einer für Spinwechsel angemessenen Wahrscheinlichkeit von $< 10^8 \text{ sec}^{-1}$ lassen sich jedoch nicht ohne weiteres ausschließen und würden für die sehr geringe Triplettfluoreszenz ausreichen. Falls jedoch Übergänge stattfinden, sollte man diese besonders bei den Schnittpunkten der Potentialkurven annehmen, d. h. es wäre eine Fluoreszenz von denjenigen Triplett niveaus aus, die bei den Schnittpunkten liegen (z. B. $\text{e}^3\Sigma^-, v=0$ und $\text{d}^3\Delta, v=2, 3$) zu erwarten. Wie die Relaxation der $\text{A}^1\Pi$ -Niveaus zeigt, verläuft diese schnell genug, um eine starke Besetzung der bei den Schnittpunkten liegenden Singulett niveaus $v'=0$ und 1 einzustellen. Daß lediglich solche Übergänge nachgewiesen werden konnten, deren obere Zustände in der Höhe der 1470 Å-Linie liegen, spricht also dafür, daß die Zustände $\text{d}^3\Delta, v=6$ und $\text{e}^3\Sigma^-, v=3$ durch die unmittelbare Absorption (15) angeregt werden.

Bei der Desaktivierung der Triplettzustände $\text{e}^3\Sigma^-, v=3$ und $\text{d}^3\Delta, v=6$ durch Ar bzw. CO konnten keine von den tieferen Schwingungsniveaus ausgehende Banden beobachtet werden. Demnach wäre anzunehmen, daß die Zustände $v'=3$ bzw. $v'=6$ elektronisch gelöscht werden, bevor eine Schwingungsrelaxation erfolgt. Die Schwingungsrelaxation

läßt sich jedoch nicht völlig ausschließen, weil sich die ursprünglich in wenigen Banden konzentrierte Intensität auf mehrere Banden mit $v' < 3$ bzw. $v' < 6$ verteilt haben kann, und diese sich wegen zu geringer Intensität der Beobachtung entzogen haben können.

Aus der Intensitätsabnahme der ($v'=3$)- bzw. ($v'=6$)-Banden bei Argonzusatz folgt, daß etwa jeder 10. Stoß zwischen $\text{CO}(\text{e}^3\Sigma^-, v=3)$ bzw. ($\text{d}^3\Delta, v=6$) und Ar zur Desaktivierung führt. Dabei ist eine Strahlungslebensdauer von $\text{CO}(\text{e}^3\Sigma^-)$ und $\text{CO}(\text{d}^3\Delta)$ von 10^{-7} bis 10^{-6} angenommen.

Wie bei der Fluoreszenz der 4. positiven Gruppe läßt sich aus der Abhängigkeit vom CO-Druck die Druckabhängigkeit des Desaktivierungsanteils ermitteln, wenn man wiederum berücksichtigt, daß die Anregung der Triplettzustände linear mit dem CO-Druck ansteigt. Mit einer Lebensdauer von 10^{-7} bis 10^{-6} sec ergibt sich, daß größerenordnungsmäßig jeder Stoß zwischen $\text{CO}(\text{e}^3\Sigma^-, v=3)$ bzw. $\text{CO}(\text{d}^3\Delta, v=6)$ und $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+, v=0)$ zur Desaktivierung führt. Wahrscheinlich erfolgt in diesem Fall eine Lösung durch chemische Reaktionen. Bei Absorptionsuntersuchungen ist festgestellt worden, daß die Absorptionsintensität des Triplettsystems etwa 1/1000 derjenigen des Singulettsystems ist⁵. Dieser Wert stimmt größerenordnungsmäßig mit der Quantenausbeute der 1470 Å-Linie überein. Wenn das bei der Einstrahlung eines Kontinuums gefundene Verhältnis von 1/1000 auf die Absorption der 1470 Å-Linie übertragen werden kann, kommt man zu der Vermutung, daß die CO-Zersetzung wie bei der 2062 Å-Linie auch bei der 1470 Å ausschließlich über CO^* -Moleküle im Triplettssystem stattfindet, d. h., daß die Ausbeute bezüglich der Triplettabsorption der 1470 Å-Linie ebenfalls von der Größenordnung 1 ist.

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

Anmerkung bei der Korrektur:

Die Relaxations- und Löscherquerschnitte sind unter der Annahme einer Strahlungslebensdauer des $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ -Zustandes von 10^{-7} sec ermittelt worden. Nach neuesten Messungen von HESSE und DRESSLER (Astrophys. J. 142, 389 [1965]) beträgt jedoch die Lebensdauer der ($\text{A}^1\Pi, v=0, 1, 2$)-Zustände 1,1 bis $1,25 \cdot 10^{-8}$ sec. Die Querschnitte sind also etwa um den Faktor 10 größer als hier angegeben.