

und ELLIOTT<sup>9</sup> haben in einem Vergleich der mit drei verschiedenen Spektrometern (90° einfach-fokussierend, NIER-JOHNSON-doppelfokussierend und MATTAUCH-HERZOG-doppelfokussierend) gewonnenen Metastabilen-Intensitäten gezeigt, daß man auch in diesen Fällen die beobachteten Unterschiede erklären kann. Ferner hat kürzlich NEWTON<sup>10</sup> für den Zerfall 58<sup>+</sup> → 43<sup>+</sup> + 15 von Butan gezeigt, wie man durch detaillierte Betrachtung des Einflusses der Anfangs-

<sup>9</sup> M. BARBER u. R. M. ELLIOTT, ASTM-Conf., Montreal 1964.

energien auch die beobachtete *Form* der Metastabilen-Peaks aus der schematischen, von COGGESHALL angegebenen Peakform ableiten kann. Höhe und Form der Metastabilen-Peaks sind also einer quantitativeren Betrachtung zugänglich, als man bisher meist annahm.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>10</sup> A. S. NEWTON, J. Chem. Phys. **44**, 4015 [1966].

## Photodissoziationen zu elektronisch angeregten Bruchstücken von H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> im extremen Vakuum-UV. II

K. D. BEYER und K. H. WELGE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1161–1170 [1967]; eingegangen am 25. Mai 1967)

Im fernen Vakuum-UV wurden unterhalb von 1000 Å Photodissoziationen von H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> untersucht, bei denen elektronisch angeregte Bruchstücke auftreten. Der Nachweis der Fluoreszenz erfolgte hauptsächlich im SCHUMANN-UV, zum geringeren Teil auch oberhalb von 2000 Å. Durch geeignete Detektor- und Filterkombinationen ließen sich in einigen Fällen die Anregungszustände der Bruchstücke und damit die Dissoziationsprozesse identifizieren und deren Einsatzenergien bestimmen. Die Fluoreszenzintensitäten wurden in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge untersucht. Für gewisse Zerfallsprozesse konnten absolute Querschnitte gemessen werden.

Beim H<sub>2</sub>-Molekül tritt im Anregungsbereich unterhalb von 849 Å die Dissoziation



auf. Zerfälle mit höher angeregten H-Atomen:



kommen unterhalb von 750 Å ebenfalls vor.

Beim H<sub>2</sub>O-Molekül wurden folgende Dissoziationen nachgewiesen:



Zerfälle mit angeregten O-Atomen im Triplettsystem kommen nicht vor. Die Dissoziationen (c), (d) und (e) setzen unmittelbar bei den jeweiligen Dissoziationsenergien (810 Å, 767 Å, 1360 Å) ein. Angeregte H-Atome und H<sub>2</sub>-Moleküle entstehen bis 600 Å und angeregte OH-Radikale bis etwa 850 Å.

Beim NH<sub>3</sub> treten zwischen 840 Å und 450 Å Dissoziationen mit angeregten H-Atomen auf. Bis 750 Å kommt von diesen Zerfällen nur der energetisch niedrigste,



vor. Dissoziationen mit angeregten H<sub>2</sub>-Molekülen finden nicht statt.

Die absoluten Querschnitte der Zerfälle mit angeregten H-Atomen im (n=2)-Zustand wurden mittels einer Eichung der L<sub>a</sub>-Intensitäten durch den H<sub>2</sub>-Absorptionskoeffizienten bestimmt. Sie sind wellenlängenabhängig und betragen beim H<sub>2</sub>O bis zu 60 (cm<sup>-1</sup>) und beim NH<sub>3</sub> bis zu 10 (cm<sup>-1</sup>).

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurden im fernen Vakuum-UV, d. h. unterhalb von etwa 1000 Å, Photodissoziationen untersucht, bei denen elektronisch angeregte Bruchstücke (A\*) von zweiatomigen und

einfachen mehratomigen Molekülen entstehen:



Die angeregten Teilchen, bei denen es sich meist um Atome in hochangeregten Zuständen handelte, wurden durch ihre Emission im Vakuum-UV nachgewiesen.

<sup>1</sup> K. D. BEYER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **19 a**, 19 [1964].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Diese Untersuchungen sind weitergeführt worden, und zwar wurden Dissoziationen von  $H_2$ ,  $H_2O$  und  $NH_3$  eindeutiger identifiziert und deren Einsatzenergien genauer bestimmt als in der früheren Arbeit. Insbesondere wurde versucht, von einigen Zerfallsprozessen absolute Querschnitte zu bestimmen.

### Experimentelles

Die Meßanordnung bestand wie früher<sup>1</sup> aus einer Lichtquelle, einem Vakuuminmonochromator (1m-SeyaNamioka) und der in Abb. 1 schematisch wiedergegebenen Fluoreszenzkammer mit der Nachweisanordnung für die Lichtquellenintensität und die Fluoreszenzstrahlung. Als Lichtquelle diente eine periodisch betriebene Impulsenentladung in einer 40 mm langen Quarzkapillare von 2,5 mm Durchmesser. Die Entladungsenergie be-

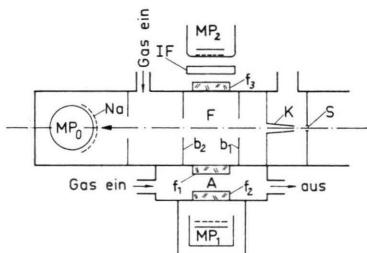


Abb. 1. Schema der Fluoreszenzkammer und der Nachweisanordnung.

trug 1 Joule/Entladung (Kondensatorkapazität  $0,5 \mu F$ , Entladungsspannung  $2,2 \text{ kV}$ ). Der Lichtimpuls hatte eine Dauer von etwa  $2 \mu\text{sec}$ . Gewöhnlich wurde mit einer Folgefrequenz von 100 Hz gearbeitet. Bei Drucken des Entladungsgases von  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  Torr emittierte die Quelle unterhalb  $1000 \text{ \AA}$  ein linienreiches Spektrum mit nutzbaren Linien bis etwa  $400 \text{ \AA}$ . Eine verhältnismäßig günstige Linienverteilung wurde mit einer Mischung von 90% Argon und 10% Krypton erreicht. Bei den meisten Versuchen betrug die Monochromator-Bandbreite  $2 \text{ \AA}$ . Mit dieser Bandbreite war der Lichtstrom einer Linie mittlerer Intensität in der Fluoreszenzkammer etwa  $10^9$  Quanten/sec. Die lang- und kurzzeitigen Schwankungen der Lichtquellenintensität waren kleiner als 5%.

Zwischen dem Austrittsspalt  $S$  und der Fluoreszenzkammer war ein schlitzförmiger Drosselkanal  $K$  angebracht (Abb. 1), durch den das in die Fluoreszenzkammer eingelassene Gas kontinuierlich abgepumpt wurde. Bei Drucken in der Fluoreszenzkammer bis zu einigen  $10^{-2}$  Torr betrug der Druck im Monochromator weniger als  $10^{-5}$  Torr.

<sup>2</sup> J. A. R. SAMSON, J. Opt. Soc. Am. **54**, 6 [1964].

<sup>3</sup> L. HEROUX U. H. HINTENEGGER, Rev. Sci. Instr. **31**, 280 [1960].

<sup>4</sup> H. E. HINTENEGGER U. K. WATANABE, J. Opt. Soc. Am. **43**, 604 [1953].

An der Fluoreszenzkammer waren drei Multiplieranordnungen  $MP_0$ ,  $MP_1$  und  $MP_2$  angeschlossen. Die relative Lichtquellenintensität wurde mit einem Photomultiplier  $MP_0$  (Typ RCA, 1P 28) gemessen, der mit einer Natriumsalicylatschicht  $Na$  versehen war<sup>2</sup>. Innerhalb der Fluoreszenzkammer war durch zwei Blenden  $b_1$ ,  $b_2$  ein effektiver Fluoreszenzraum  $F$  abgeteilt. An diesem waren senkrecht zum anregenden Lichtstrahl die beiden Multiplier  $MP_1$  und  $MP_2$  angeordnet, mit denen die Fluoreszenz nachgewiesen wurde. Der Multiplier  $MP_1$  diente zum Nachweis von Fluoreszenzen im Vakuum-UV. Es wurde ein Typ (Bendix M-306, mit Wolframkathode) mit einer oberen Empfindlichkeitsgrenze bei etwa  $1500 \text{ \AA}$ <sup>3, 4</sup> benutzt. Das Multipliergehäuse war durch zwei Fenster  $f_1$ ,  $f_2$  vom Fluoreszenzraum vakuumdicht abgeschlossen. Das Fenster  $f_1$  bestand bei allen Versuchen aus  $LiF$ , während das Fenster  $f_2$  ausgewechselt werden konnte und wahlweise aus  $LiF$ ,  $CaF_2$  oder  $BaF_2$  bestand. Die Empfindlichkeitsgrenze des Multipliers  $MP_1$  und die unteren Transmissionsgrenzen der Fenster  $f_2$  (etwa  $1050$ ,  $1230$  und  $1340 \text{ \AA}$ ) ergaben somit die drei Nachweisbereiche für die Fluoreszenzstrahlung:  $1050 - 1500 \text{ \AA}$ ,  $1230 - 1500 \text{ \AA}$  und  $1340 - 1500 \text{ \AA}$ . Sie werden im folgenden als „ $LiF$ -“, „ $CaF_2$ -“ bzw. „ $BaF_2$ -Bereich“ bezeichnet. Der Raum  $A$  zwischen  $f_1$  und  $f_2$  konnte evakuiert oder mit Gasen gefüllt werden. Er diente zur Untersuchung der Absorption der Fluoreszenzstrahlung. Durch Absorptionsmessungen mit verschiedenen Gasen ließen sich die Wellenlängen der Fluoreszenzstrahlung in einigen wichtigen Fällen identifizieren.

Mit der Multiplieranordnung  $MP_2$  (ETH Zürich, K-Na-Sb-Kathode auf Quarzglas, Empfindlichkeitsbereich etwa  $2000 - 6000 \text{ \AA}$ <sup>5</sup>) wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Einmal wurden mit ihr Fluoreszenzen zwischen  $2000$  und  $6000 \text{ \AA}$ , ohne und mit Interferenzfilter  $IF$ , untersucht. Bei anderen Versuchen war das Quarzfenster  $f_3$  mit einer Natriumsalicylatschicht versehen, d. h. es konnten in diesem Fall auch Fluoreszenzen im Bereich unterhalb der  $LiF$ -Grenze nachgewiesen werden<sup>2</sup>. Um hierbei zwischen Fluoreszenzen oberhalb und unterhalb von  $2000 \text{ \AA}$  zu unterscheiden, bestand die Möglichkeit, vor dem sensibilisierten Fenster  $f_3$  eine weitere Quarzscheibe (in Abb. 1 nicht eingezeichnet) mit einer Durchlässigkeitsgrenze bei  $2000 \text{ \AA}$  einzublenden.

Die Fluoreszenzintensitäten wurden in Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden Lichtes untersucht, wobei das Lichtquellspektrum gewöhnlich mit einer Geschwindigkeit von  $25 \text{ \AA}/\text{min}$  kontinuierlich geändert wurde. Bei den meisten Versuchen waren die Intensitäten so groß, daß sie mit einer Gleichstromverstärkeranordnung gemessen und mittels Schreiber registriert werden konnten. Die Zeitkonstante des Verstärkers war groß im Vergleich zur reziproken Folgefrequenz der Lichtquellenimpulse. Für sehr schwache Intensitäten,

<sup>5</sup> W. BAUMGARTNER U. J. LINDER, Heiv. Phys. Acta **33**, 608 [1960].

die besonders bei einigen Untersuchungen in der Nähe der Einsatzenergien von Dissoziationen auftraten, wurde, in Verbindung mit dem Multiplizer MP<sub>1</sub>, eine Zähl-anordnung benutzt. Hierbei wurden die Multiplizer-impulse über einen Vorverstärker und einen Diskriminatator einer Torschaltung zugeleitet, und das Tor synchron mit dem Lichtquellenblitz für eine Dauer von 5  $\mu$ sec geöffnet.

### Ergebnisse und Diskussion

Als Maß für die Fluoreszenzintensität dient die von der Lichtquellenintensität unabhängige Größe  $I(\lambda_0) = i(\lambda_0)/i_0(\lambda_0)$ .  $i_0(\lambda_0)$  bedeutet das Meßsignal der Lichtquellenintensität bei evakuiertem Fluoreszenzkammer und  $i(\lambda_0)$  das Meßsignal der Fluoreszenzstrahlung.  $i$  und  $i_0$  beziehen sich auf gleiche Wellenlängen  $\lambda_0$  des anregenden Lichtes. Je nachdem in welchem Nachweisbereich (LiF, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>)  $i$  gemessen ist, wird  $I$  mit den Indizes L, C bzw. B versehen. Bei allen Messungen wurde die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Druck in der Fluoreszenzkammer untersucht. Die im folgenden angegebenen Ergebnisse beziehen sich auf Bereiche, in denen die Intensitäten noch linear mit dem Druck zunehmen.

In den Abbildungen, in denen die Fluoreszenzintensitäten  $I$  als Funktion der anregenden Wellenlänge aufgetragen sind, sind gleichzeitig diejenigen Dissoziationen bei ihren Dissoziationsenergien angegeben, die als mögliche Ursachen der beobachteten Fluoreszenzen diskutabel sind. Zerfälle, bei denen Bruchstücke nur in stabilen und metastabilen Zuständen entstehen, sind nicht eingezeichnet, da sie nicht nachgewiesen wurden.

### H<sub>2</sub>

In Abb. 2 a, b sind die im LiF- und CaF<sub>2</sub>-Bereich gemessenen Intensitäten  $I_L$  und  $I_C$  dargestellt. Der H<sub>2</sub>-Druck in der Fluoreszenzkammer betrug bei diesen Messungen  $1,1 \cdot 10^{-2}$  Torr. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit ergab einen linearen Anstieg der Fluoreszenzintensität mit dem H<sub>2</sub>-Druck bis etwa  $2 \cdot 10^{-2}$  Torr. In diesem Druckbereich ist also der bis zur ersten Blende  $b_1$  und der innerhalb des effektiven Fluoreszenzraumes F absorbierte Anteil des anregenden Lichtes noch proportional zum Druck.

Die Ordinatenzahlwerte von  $I_L$  und  $I_C$  beziehen sich auf gleiche Lichtquellenintensitäten  $i_0$ .  $I_L$  und  $I_C$  sind also vergleichbar und geben die relativen Signalgrößen wieder.  $I_C$  ist um Größenordnungen kleiner als  $I_L$ . Die Bedeutung der Einheitsangabe [cm<sup>-1</sup>] für  $I_L$  wird weiter unten erläutert.

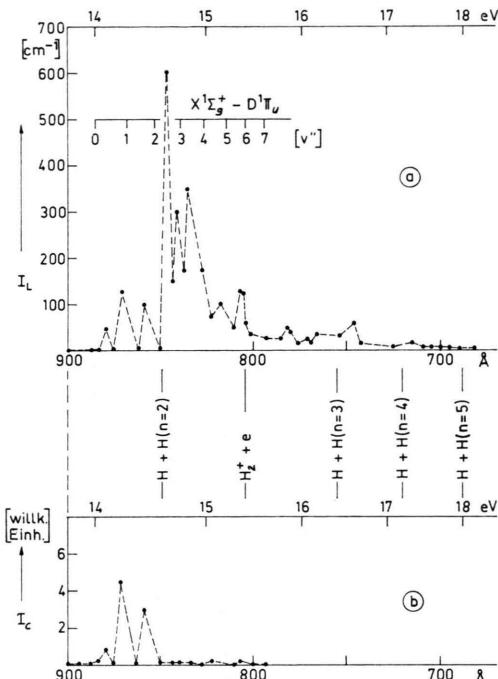


Abb. 2. Fluoreszenzintensitäten  $I_L$  und  $I_C$  beim H<sub>2</sub>.  $I_L$  und  $I_C$  sind auf den gleichen H<sub>2</sub>-Druck bezogen. Die Querschnittsangabe (cm<sup>-1</sup>) in (a) bezieht sich nur auf den Anregungsbereich unterhalb von 849 Å. Bedeutung des Querschnittes siehe Text.

Wie der Vergleich von  $I_L$  und  $I_C$  zeigt, liegt bei Anregungswellenlängen  $\lambda_0 < 850$  Å die Fluoreszenz praktisch ausschließlich zwischen 1050 und 1230 Å und nicht zwischen 1230 – 1500 Å. Hingegen ist im Anregungsbereich  $\lambda_0 > 850$  Å eine merkliche Fluoreszenz zwischen 1230 – 1500 Å vorhanden. Ganz analoge Ergebnisse wurden bei Versuchen mit D<sub>2</sub> erhalten (Abb. 3). Auch hier tritt bei  $\lambda_0 < 850$  Å praktisch keine Fluoreszenz zwischen 1230 – 1500 Å sondern zwischen 1050 – 1230 Å auf. Die folgende Diskussion bezieht sich daher in gleicher Weise auf die Versuche am H<sub>2</sub> und – unter Berücksichtigung der entsprechenden Energiewerte – auf diejenigen am D<sub>2</sub>.



Die Fluoreszenz im Bereich  $\lambda_0 > 850$  Å ist aus energetischen Gründen nur der Anregung und Reemission stabiler H<sub>2</sub>-Zustände, also Prozessen



zuzuordnen.

Bei Anregungswellenlängen  $\lambda_0 < 850$  Å hingegen besteht die Fluoreszenz im LiF-Bereich lediglich aus

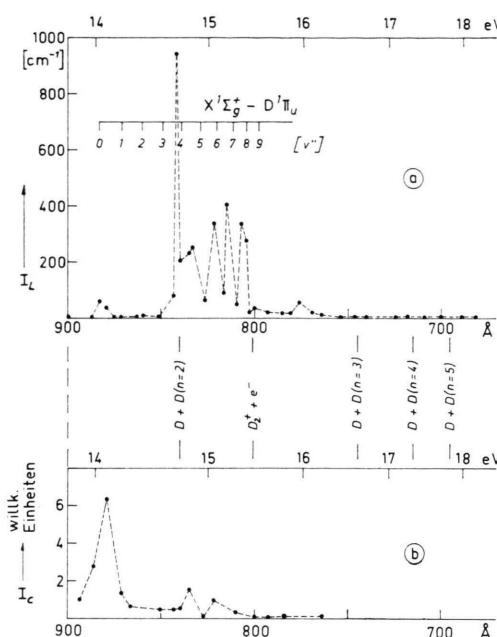
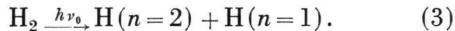


Abb. 3. Fluoreszenzintensitäten  $I_L$  und  $I_C$  beim  $D_2$ .  $I_L$  und  $I_C$  sind auf den gleichen  $D_2$ -Druck bezogen. Die Querschnittsangabe ( $\text{cm}^{-1}$ ) in (a) bezieht sich nur auf den Anregungsbereich unterhalb von 849 Å. Bedeutung des Querschnittes siehe Text.

der  $L_\alpha$ -Linie. Darauf deutet schon der plötzliche Abbruch der zwischen 1230 – 1500 Å vorhandenen Molekülfloreszenz und der plötzliche Anstieg der Fluoreszenz zwischen 1050 – 1230 Å bei 849 Å hin. Die Wellenlänge 849 Å entspricht der Dissoziationsenergie des Zerfalls



Ein Beweis für die  $L_\alpha$ -Fluoreszenz folgt aus Versuchen, bei denen  $O_2$  in die Kammer A zwischen den Fenstern  $f_1$ ,  $f_2$  eingefüllt und die Absorption der Fluoreszenzstrahlung  $I_L$  gemessen wurde. Für Anregungswellenlängen  $\lambda_0 > 850$  Å ergaben sich dabei Absorptionskoeffizienten, die stets größer als  $20 \text{ cm}^{-1}$  waren, während bei der Anregung sowohl im Bereich von 850 bis 755 Å als auch unterhalb 755 Å Werte von  $(0,50 \pm 0,1) \text{ cm}^{-1}$  gemessen wurden. Dieser Wert stimmt mit dem von PRESTON<sup>6</sup>, WATANABE und MOTTL<sup>7</sup> angegebenen  $O_2$ -Absorptionskoeffizienten der  $L_\alpha$ -Linie gut überein. Als Ur-

sache für die  $L_\alpha$ -Emission kommt im Anregungsbereich 849 – 755 Å nur die Dissoziation (3) in Betracht. Daß diese Dissoziation bei 849 Å einsetzt, ist auch durch viele Untersuchungen des  $H_2$ -Absorptionsspektrums gesichert<sup>8–13</sup>. Danach kann die Dissoziation auf zwei Wegen erfolgen; und zwar nach NAMIOKA<sup>11</sup> zum Teil durch den direkten Übergang  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ , wobei der  $B^1\Sigma_u^+$ -Zustand mit den Zuständen  $H(2S, 2P) + H(1S)$  der separierten Atome korreliert. Diesem Prozeß ist ein reines Absorptionskontinuum zugeordnet. Der andere Teil des Zerfalls geschieht, entsprechend den diffusen  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow D^1\Pi_u$ -Banden, durch Prädissoziation über den Zustand  $D^1\Pi_u$ . Die im Absorptionsspektrum besonders stark ausgeprägte ( $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow D^1\Pi_u$ )-Bandenstruktur findet sich andeutungsweise bei der Intensitätsverteilung der Fluoreszenz im Gebiet von 849 Å bis etwa 800 Å wieder (Abb. 2 und 3).

### Querschnitte

Der totale Absorptionsquerschnitt von  $H_2$  läßt sich in die Komponenten  $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_m + \sigma_d + \sigma^*$  zerlegen.  $\sigma_{\text{ion}}$  ist der Anteil der Photoionisation,  $\sigma_m$  stellt den Anteil der Absorption stabiler, reemittierender Molekülezustände (Molekülfloreszenz) dar. Die Querschnitte  $\sigma^*$ ,  $\sigma_d$  beziehen sich auf die Dissoziation mit einem angeregten H-Atom bzw. mit beiden H-Atomen im Grundzustand.

Das Absorptionsspektrum weist auch unterhalb 849 Å noch scharfe Linien auf<sup>11, 12</sup>, deren Anregung zur Molekülfloreszenz führen sollte. Wie die Messungen zeigen, kann man jedoch die Molekülfloreszenz im Vergleich zur  $L_\alpha$ -Emission zumindest bei den verwendeten Wellenlängen  $\lambda_0$  vernachlässigen. Der totale Querschnitt reduziert sich dann im Bereich 849 bis 804 Å auf  $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_d + \sigma^*$  und im Ionisierungsbereich ( $\lambda_0 < 804$  Å) auf  $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_d + \sigma^*$ .

Weiter kann man annehmen, daß der Zerfall des  $H_2$ -Moleküls in zwei Atome im Grundzustand nicht vorkommt. Jedenfalls geben die sehr ausführlichen spektroskopischen Untersuchungen keinen Hinweis auf diesen Zerfall; denn weder der kernnahe noch der kernferne Ast des  $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustandes scheint sich mit angeregten  $H_2$ -Zuständen zu schneiden<sup>11, 12, 14</sup>,

<sup>6</sup> W. M. PRESTON, Phys. Rev. **57**, 887 [1940].

<sup>7</sup> K. WATANABE u. J. R. MOTTL, The Threshold of Space, Pergamon Press, London 1957.

<sup>8</sup> G. H. DIEKE u. J. J. HOPFIELD, Z. Phys. **40**, 229 [1927].

<sup>9</sup> H. BEUTLER, Z. Phys. Chem. (B) **29**, 315 [1935].

<sup>10</sup> G. HERZBERG u. A. MONFILS, J. Mol. Spectr. **5**, 482 [1960].

<sup>11</sup> T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **43**, 1636 [1965].

<sup>12</sup> T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **41**, 2141 [1964].

<sup>13</sup> G. R. COOK u. P. H. METZGER, J. Opt. Soc. Am. **54**, 968 [1964].

<sup>14</sup> W. KOLOS u. L. WOLNIEWICZ, J. Chem. Phys. **43**, 2429 [1965].

und der Zerfall über den  $^3\Sigma^+$ -Zustand ist spin-verboten. Für die Querschnitte in den beiden Bereichen  $849 - 804 \text{ \AA}$  und  $\lambda_0 < 804 \text{ \AA}$  folgt damit  $\sigma_{\text{tot}} = \sigma^*$  bzw.  $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma^*$ .

Wenn bei der Dissoziation (3) H( $n = 2$ )-Atome sowohl im 2S- als auch im 2P-Zustand entstehen, so setzt sich der Querschnitt  $\sigma^*$  aus der Summe  $\sigma^*(2S) + \sigma^*(2P)$  zusammen. Da der ungestörte 2S-Zustand metastabil ist, könnte man zunächst annehmen, daß die gemessene L <sub>$\alpha$</sub> -Intensität nur dem Anteil  $\sigma^*(2P)$  und nicht dem Gesamtzerfallsquerschnitt  $\sigma^*$  entspricht. Der 2S-Zustand kann aber im elektrischen und magnetischen Feld<sup>15</sup> in 2P übergehen. Deshalb wurde im Fluoreszenzraum mittels zwei Plattenelektroden (in Abb. 1 nicht gezeichnet) ein elektrisches Feld erzeugt, und die Fluoreszenz bei Feldstärken bis 40 Volt/cm gemessen. Obwohl die Übergangswahrscheinlichkeit für  $2S \rightarrow 2P$  z. B. bei 40 Volt/cm etwa  $10^7 \text{ sec}^{-1}$  beträgt, wurde keine Intensitätsänderung gefunden. Entweder ergibt also der Zerfall (3) nur H(2P)-Atome, oder das Streufeld des in unmittelbarer Nähe des Fluoreszenzraumes angeordneten M-306-Multipliers war genügend groß, um eventuell gebildete H(2S)-Atome in H(2P) zu überführen. Der Abstand zwischen dem Fluoreszenzraum und der auf einem Potential von 2000 Volt liegenden Kathode des Multipliers MP<sub>1</sub> betrug nur wenige Zentimeter, so daß im Fluoreszenzraum möglicherweise ein genügend starkes elektrisches Feld vorhanden war<sup>16</sup>.

In jedem Fall entspricht die gemessene L <sub>$\alpha$</sub> -Intensität im Gebiet  $849 - 755 \text{ \AA}$  dem Gesamtquerschnitt  $\sigma^*(H_2) = \sigma^*(2S) + \sigma^*(2P)$  der Dissoziation (3) und speziell im Gebiet  $849 - 804 \text{ \AA}$  also auch dem totalen Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{tot}}(H_2)$ . Da die Messungen bei H<sub>2</sub>-Drucken durchgeführt wurden, bei denen die Absorption und die Fluoreszenzintensität praktisch noch proportional zum Druck waren, kann man für den Bereich  $849 - 804 \text{ \AA}$  zwischen der L <sub>$\alpha$</sub> -Intensität  $I_L(L_\alpha)$  und den Querschnitten die Beziehung

$$\sigma_{\text{tot}}(H_2) = \sigma^*(H_2) = \text{const} \cdot I_L(L_\alpha), \quad (4)$$

$$(849 \geq \lambda_0 \geq 804 \text{ \AA})$$

annehmen. Sie gibt die Möglichkeit, die zunächst nur relativen Intensitäten  $I_L(L_\alpha)$  absolut an einen bekannten H<sub>2</sub>-Absorptionsquerschnitt anzuschließen. Zur Prüfung von (4) wurde der Absorptionsquer-

schnitt  $\sigma_{\text{tot}}(H_2)$  bei fünf ausgewählten Lichtquellen-Linien zwischen 849 und  $804 \text{ \AA}$  gemessen und auf die zugehörigen Intensitäten  $I_L(L_\alpha)$  bezogen. Dabei wurden nur solche Linien  $\lambda_0$  benutzt, die keine Multiplettstruktur aufweisen, und die durch den Monochromator einwandfrei isoliert werden konnten. Eine Druckabhängigkeit des Absorptionsquerschnittes wurde nicht gefunden. In Übereinstimmung mit (4) ergaben sich für das Verhältnis  $\sigma_{\text{tot}}(H_2)/I_L(L_\alpha)$  Werte, die maximal um  $\pm 20\%$  streuten. Gemäß der Beziehung (4) sind in Abb. 2 a und 3 a die Ordinatenwerte von  $I_L$  so gewählt, daß sie zahlenmäßig gleich den gemessenen H<sub>2</sub>-Absorptionsquerschnitten in Einheiten ( $\text{cm}^{-1}$ ) sind, d. h. die apparativ bedingte Proportionalitätskonstante ist gleich Eins gesetzt.

Durch diesen Anschluß der L <sub>$\alpha$</sub> -Intensität an den totalen H<sub>2</sub>-Absorptionsquerschnitt läßt sich der Zerfallsquerschnitt  $\sigma^*(H_2)$  von (3) auch im Bereich  $804 - 755 \text{ \AA}$  angeben. Denn dort gilt ebenfalls

$$\sigma^*(H_2) = \text{const} \cdot I_L(L_\alpha), \quad (804 \geq \lambda_0 \geq 755 \text{ \AA}), \quad (5)$$

wobei die Proportionalitätskonstante dieselbe wie in (4) ist, da  $I_L$  sowohl zwischen  $849 - 804 \text{ \AA}$  als auch  $804 - 755 \text{ \AA}$  nur aus der L <sub>$\alpha$</sub> -Linie besteht und die Messungen bei gleichen H<sub>2</sub>-Drucken sowie unter gleichen apparativen Bedingungen durchgeführt wurden.

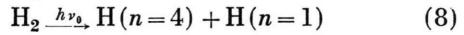
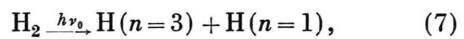
Unterhalb von  $755 \text{ \AA}$ , wo außer (3) weitere Zerfälle mittels Kaskadenübergängen zur L <sub>$\alpha$</sub> -Emission beitragen können, repräsentiert die Intensität  $I_L(L_\alpha)$  nicht mehr den Querschnitt einer bestimmten Dissoziation. Man kann aber  $I_L(L_\alpha)$  einem Querschnitt  $\sigma^*(H_2)$  zuordnen, der sich auf die Entstehung von H( $n = 2$ )-Atomen durch alle energetisch möglichen Prozesse bezieht. Für  $\sigma^*(H_2)$  gilt nämlich wiederum mit derselben Konstante wie oben

$$\overline{\sigma^*}(H_2) = \text{const} \cdot I_L(L_\alpha), \quad (\lambda_0 \leq 755 \text{ \AA}). \quad (6)$$

Die Querschnittsangabe in den Abb. 2 a und 3 a bezieht sich also für das Gebiet  $\lambda_0 \leq 755 \text{ \AA}$  lediglich auf  $\overline{\sigma^*}(H_2)$ .



Bei der Anregung unterhalb von  $755 \text{ \AA}$  bis etwa  $688 \text{ \AA}$  sind außer (3) energetisch die Dissoziationen



<sup>15</sup> W. L. FITE, R. T. BRACKMANN, D. G. HUMMER u. R. F. STEBBINGS, Phys. Rev. **116**, 363 [1959].

<sup>16</sup> Untersuchungen unter feldfreien Bedingungen sind in Vorbereitung.

möglich, wobei die  $L_{\alpha}$ -,  $L_{\beta}$ - und  $L_{\gamma}$ -Linien sowie Linien der langwelligeren H-Serien emittiert werden können. Um festzustellen, ob solche Dissoziationen mit  $H(n > 2)$  auftreten, wurde mit der Multiplieranordnung  $MP_2$  die Fluoreszenz im Gebiet 2000 bis 6000 Å, und mittels der Natriumsalicylat-Sensibilisierung und einem Quarzfilter (siehe Experimentelles) im Vakuum-UV von 2000 Å bis unterhalb der LiF-Grenze untersucht. Diese Versuche wurden wegen der zum Teil geringen Intensitäten mit einer Bandbreite des Monochromators von 10 Å durchgeführt.

In den Abb. 4 und 5 geben die Kurven a die Lichtquellenintensität  $i_0(\lambda_0)$  und die Kurven c die mit dem Multiplier  $MP_1$  aufgenommene Intensität  $i_L$  wieder. Da die  $L_{\beta}$ - und  $L_{\gamma}$ -Linien außerhalb des LiF-Bereiches liegen, repräsentiert  $i_L$  die  $L_{\alpha}$ -Emission. Die Kurve b (Abb. 4) zeigt die ungefilterte Fluoreszenz im Bereich 2000 – 6000 Å und die Kurve b (Abb. 5) die Fluoreszenz, die mittels der Natriumsensibilisierung gemessen wurde.

Von der Intensität b (Abb. 5) blieb beim Vorsatz einer Quarzscheibe vor die Natriumsalicylatschicht nur ein verschwindend geringer Teil übrig. Sie besteht also überwiegend aus einer Emission unterhalb von 2000 Å. Als Ursache für sie kommen aus energetischen Gründen nur die  $L_{\alpha}$ -,  $L_{\beta}$ - oder  $L_{\gamma}$ -Linien in Betracht. Das Verhältnis der  $L_{\alpha}$ -Intensität und der Summe der  $L_{\beta}$ - und  $L_{\gamma}$ -Intensitäten läßt sich aus

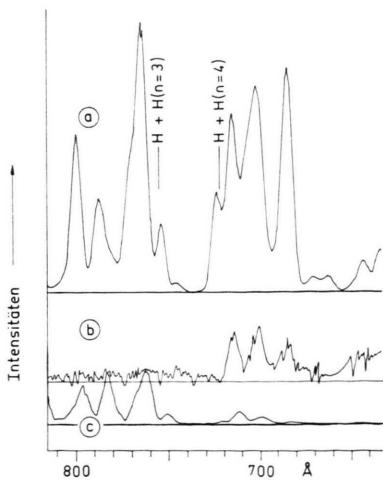


Abb. 4. (a) : Intensität  $i_0$  des Lichtquellspektrums; Monochromator-Bandbreite 10 Å. (b) : Fluoreszenzsignal  $i$  beim  $H_2$  im Nachweisbereich 2000 – 6000 Å; aufgenommen mit  $MP_2$ , (ETH Zürich), ohne Filter. (c) : Fluoreszenzsignal  $i_L$  der  $L_{\alpha}$ -Linie beim  $H_2$ ; aufgenommen mit  $MP_1$  (Bendix) im LiF-Nachweisbereich.

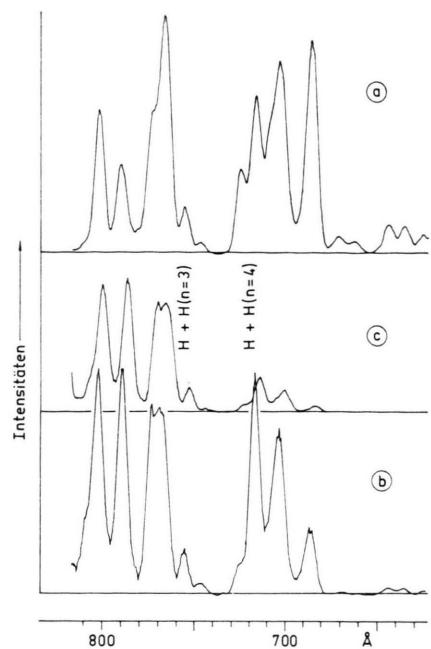


Abb. 5. (a) : Intensität  $i_0$  des Lichtquellspektrums; Monochromator-Bandbreite 10 Å. (b) : Fluoreszenzsignal  $i$  beim  $H_2$ ; aufgenommen mit  $MP_2$  (ETH Zürich), sensibilisiert für  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  und  $L_{\gamma}$  durch Natriumsalicylat. (c) : Fluoreszenzsignal  $i_L$  der  $L_{\alpha}$ -Linie beim  $H_2$ ; aufgenommen mit  $MP_1$  (Bendix) im LiF-Nachweisbereich.

einem Vergleich der Intensitäten b und c in Abb. 5 entnehmen, da mit  $MP_1$  nur die  $L_{\alpha}$ -Intensität registriert wurde und der spektrale Umwandlungsfaktor des Natriumsalicylats für alle drei LYMAN-Linien gleich ist<sup>17</sup>. Das Empfindlichkeitsverhältnis beider Multiplieranordnungen für die  $L_{\alpha}$ -Linie ergibt sich nämlich aus den Intensitäten im Bereich  $\lambda_0 > 755$  Å, wo nur die  $L_{\alpha}$ -Linie auftritt. Demnach besteht die Fluoreszenz im Anregungsbereich 720 – 680 Å zu etwa 30% aus der  $L_{\alpha}$ -Linie und im übrigen aus der Summe der  $L_{\beta}$ - und  $L_{\gamma}$ -Linien. Wenn man noch berücksichtigt, daß ein Teil der  $L_{\alpha}$ -Emission durch Kaskadenübergänge von  $H(n = 3)$  und  $H(n = 4)$  kommt, so folgt, daß zwischen 720 – 680 Å der Anteil der Dissoziation (3) im Vergleich zu (7) und/or (8) geringer als 30% ist.

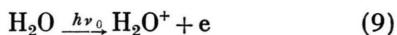
Wie die Kurve b in Abb. 4 zeigt, tritt im Anregungsbereich 720 – 680 Å auch eine Fluoreszenz zwischen 2000 – 6000 Å auf. Versuche mit einem Interferenzfilter (Durchlässigkeitssmaximum 4860 Å, Halbwertsbreite 150 Å) ergaben, daß sie die  $H_{\beta}$ -Linie enthält; das ist ein Beweis für die Existenz

<sup>17</sup> K. WATANABE u. E. C. Y. INN, J. Opt. Soc. Am. **43**, 32 [1953].

der Dissoziation (8). Der entsprechende Versuch, die Dissoziation (7) mittels der H<sub>a</sub>-Linie zu identifizieren, konnte nicht durchgeführt werden, weil die Empfindlichkeit des Multipliers bei 6563 Å sehr gering ist und außerdem, wie die Kurven a zeigen, zwischen 755 – 720 Å keine Linien im Lichtquellen-Spektrum vorhanden waren.

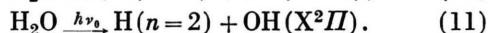
### H<sub>2</sub>O

Der Absorptionskoeffizient von H<sub>2</sub>O ist unterhalb von 1000 Å in neuerer Zeit von COOK und METZGER<sup>18</sup> gemessen worden. Das Spektrum besteht u. a. aus zwei sich überlagernden Kontinua. Ihnen werden die bei 983 Å einsetzende Ionisation



sowie dissoziative Ionisationen zugeordnet.

Bekannte Dissoziationen mit elektronisch angeregten Bruchstücken sind:



Die Dissoziation (10) ist im SCHUMANN-UV bei 1165, 1216, 1236 und 1306 Å ausführlich untersucht worden<sup>19</sup>, und die Dissoziation (11) wurde bei Anregungsenergien unterhalb 772 Å qualitativ nachgewiesen<sup>1</sup>.

### Fluoreszenz zwischen 1050 – 1500 Å

In Abb. 6 sind die Fluoreszenzintensitäten in den LiF-, CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub>-Bereichen wiedergegeben, wobei die drei Intensitäten auf den gleichen H<sub>2</sub>O-Druck bezogen sind. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit ergab bei allen Anregungslinien eine lineare Zunahme mit dem H<sub>2</sub>O-Druck bis etwa 3 · 10<sup>-2</sup> Torr. Die Intensitäten im CaF<sub>2</sub>- und BaF<sub>2</sub>-Bereich (Abb. 6 b und c) betragen Größenordnungsmäßig nur etwa 1% derjenigen im LiF-Bereich. Die Fluoreszenz liegt also fast ausschließlich zwischen 1050 – 1230 Å. Abgesehen davon, daß I<sub>B</sub> merklich geringer als I<sub>C</sub> ist, zeigt sich in den CaF<sub>2</sub>- und BaF<sub>2</sub>-Bereichen vor allem unterhalb von 670 Å eine unterschiedliche Intensitätsverteilung. Wie man sieht, liegt dort die Fluoreszenz zum größeren Teil zwischen 1230 – 1350 Å.

Zur weiteren Identifizierung der Fluoreszenz wurde, wie beim H<sub>2</sub>, ihre Absorption durch Sauerstoff untersucht. Für die Strahlung im LiF-Bereich

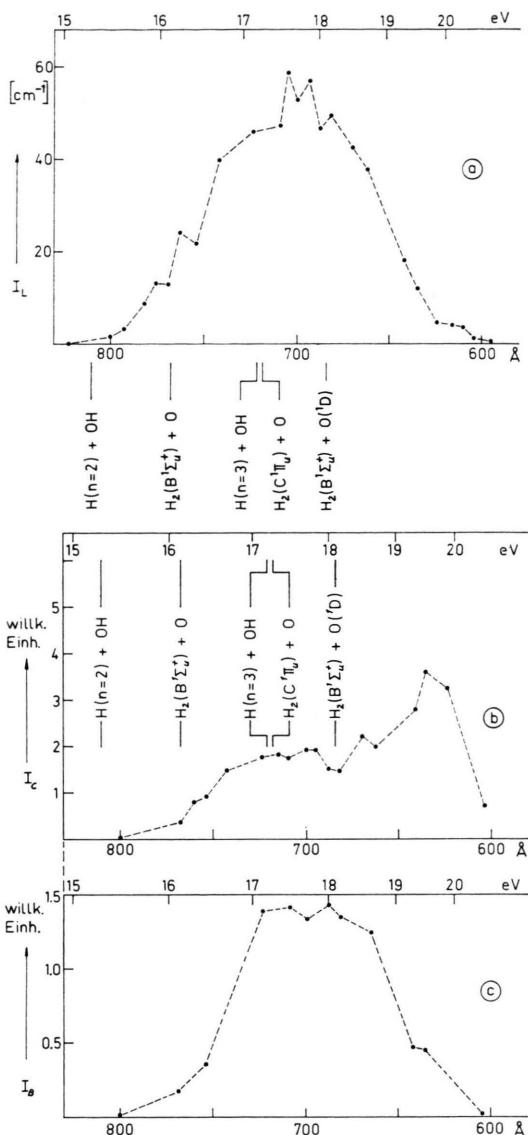


Abb. 6. Fluoreszenzintensitäten I<sub>L</sub>, I<sub>C</sub> und I<sub>B</sub> beim H<sub>2</sub>O. Die Ordinateneinteilungen in (a), (b) und (c) sind so gewählt, daß sie die relative Größe der Fluoreszenzsignale, bezogen auf den gleichen H<sub>2</sub>O-Druck, wiedergeben. Bedeutung der Querschnittsangabe (cm<sup>-1</sup>) in (a) siehe Text.

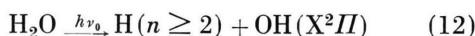
ergab sich bei allen Anregungswellenlängen bis etwa 665 Å ein Absorptionskoeffizient von (0,50 ± 0,12) cm<sup>-1</sup>, also ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenze gleich dem Koeffizienten der L<sub>a</sub>-Linie ist. Unterhalb 665 Å lagen die Werte merklich höher (z. B. 1,6 cm<sup>-1</sup> bei 630 Å). Im CaF<sub>2</sub>- und BaF<sub>2</sub>-Bereich wurden je nach der Anregungsenergie unterschiedliche

<sup>18</sup> G. R. COOK u. P. H. METZGER, J. Chem. Phys. 41, 642 [1964].

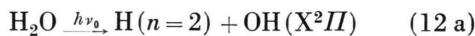
<sup>19</sup> T. CARRINGTON, J. Chem. Phys. 41, 2012 [1964].

effektive O<sub>2</sub>-Absorptionskoeffizienten gemessen, die aber stets größer als 15 cm<sup>-1</sup> waren. Weitere Messungen wurden mit N<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> als Filtergase durchgeführt. Auch bei diesen Gasen wurden für  $I_L$  Werte erhalten, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den Absorptionskoeffizienten der L<sub>a</sub>-Linie übereinstimmen, während sich die Werte für  $I_C$  und  $I_B$  wiederum keiner bestimmten Wellenlänge zuordnen lassen. Insbesondere wurden für die Fluoreszenzstrahlung im CaF<sub>2</sub>-Bereich auch keine Koeffizienten gefunden, die auf die O-Resonanzlinien bei 1306 Å hindeuten würden.

Aus diesen Resultaten folgt, daß die Fluoreszenz weit überwiegend aus der L<sub>a</sub>-Linie besteht, d. h. durch Dissoziationen

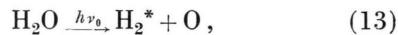


verursacht wird. Von diesen kommt aus energetischen Gründen bis 721 Å nur die Dissoziation

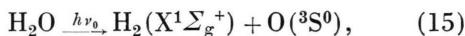


in Betracht. Sie setzt unmittelbar bei ihrer Dissoziationsenergie von 810 Å ein.

Als Ursache der schwachen Fluoreszenz im CaF<sub>2</sub>- und BaF<sub>2</sub>-Bereich sind die beiden Dissoziationsarten



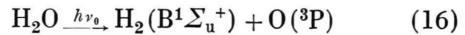
mit angeregten H<sub>2</sub>-Molekülen bzw. hochangeregten O-Atomen energetisch möglich. Von den Zerfällen (14) sind mit angeregten O-Atomen im Triplett-System nur solche nachweisbar, die zur Emission der O-Resonanzlinien ( ${}^3\text{P} \longleftrightarrow {}^3\text{S}^0$ ) bei 1306 Å im LiF- und CaF<sub>2</sub>-Bereich führen. Energetisch möglich wäre vor allem die Dissoziation



deren Dissoziationsgrenze bei 854 Å liegt. Dissoziationen mit angeregten O-Atomen im Triplett-System können aber weitgehend ausgeschlossen werden. Die 1306 Å-Linie liegt nämlich außerhalb des BaF<sub>2</sub>-Bereiches, während die Fluoreszenz sowohl im CaF<sub>2</sub>- als auch im BaF<sub>2</sub>-Bereich auftritt und in beiden Bereichen bei derselben Anregungsenergie beginnt. Vor allem aber sprechen die Absorptionsmessungen gegen eine nennenswerte Intensität der 1306 Å-Linie.

Statt dessen ist anzunehmen, daß die zwischen 1230 – 1500 Å vorhandene Fluoreszenz überwiegend durch Zerfälle (13) mit angeregten H<sub>2</sub>-Mole-

külen zustande kommt. Von diesen Zerfällen tritt, zumindest der energetisch niedrigste, mit der Emission der LYMAN-Banden verbundene Prozeß



auf, da die Fluoreszenz im CaF<sub>2</sub>- und BaF<sub>2</sub>-Bereich unmittelbar bei dessen Dissoziationsenergie von 767 Å beginnt. Die Dissoziation findet mindestens in dem Intervall von 767 Å bis 718 Å statt. Unterhalb 718 Å, wo auch Zerfälle mit höher angeregten H<sub>2</sub>-Molekülen möglich sind, lassen sich der Fluoreszenz keine Zerfälle mehr eindeutig zuordnen.

### Fluoreszenz zwischen 2000 – 6000 Å

In Abb. 7 ist die Intensität  $I = i/i_0$  wiedergegeben, die im langwelligen Nachweibereich (2000 bis 6000 Å) aufgenommen wurde. Die früheren Untersuchungen<sup>19</sup> bei 1165, 1216, 1236 und 1305 Å haben gezeigt, daß in diesem Anregungsbereich lediglich eine Fluoreszenz angeregter OH-Radikale, und

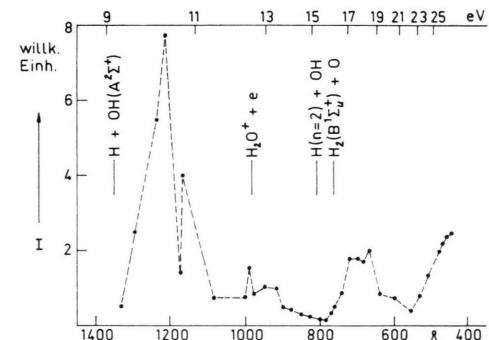


Abb. 7. Fluoreszenzintensität oberhalb von 2000 Å beim H<sub>2</sub>O; aufgenommen mit MP<sub>2</sub> (ETH Zürich, 2000 – 6000 Å).

zwar im wesentlichen die (0.0)- und (1.1)-Banden des (A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> → X<sup>2</sup>Π)-Überganges gemäß der Dissoziation (10) auftritt. Um festzustellen, bis zu welchen Anregungsenergien die Dissoziation (10) erfolgt, wurde die Fluoreszenzintensität mit einem für die OH (0.0;  ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi$ )-Bande geeigneten Interferenzfilter (Durchlässigkeitmaximum 3100 Å, Halbwertsbreite 60 Å) gemessen und mit der ungefilterten Intensität verglichen. Die (0.0)-Bande wurde gewählt, weil sie im Vergleich zur (1.1)-Bande mit der weitaus stärksten Intensität auftritt. Das Ergebnis ist in Tab. 1 wiedergegeben. Wie man sieht, ist das Verhältnis bis 920 Å angenähert konstant und unterhalb 833 Å verschwindend klein. Die Dissoziation (10) findet also sehr wahrscheinlich bis etwa 920 Å statt. Welche

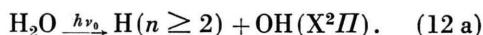
Prozesse unterhalb von 830 Å auftreten, ist nicht bekannt. Es wäre möglich, daß mit steigender Anregungsenergie statt  $v' = 0$  höhere Schwingungszustände des A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-Zustandes gebildet werden.

Wellenlänge (Å)	<i>I</i> (mit Filter)	Wellenlänge (Å)	<i>I</i> (mit Filter)
	<i>I</i> (ohne Filter)	<i>I</i> (ohne Filter)	
685	0,0	977	0,13
702	0,0	991	0,13
764	0,0	1085	0,14
833	0,0	1240	0,11
922	0,085		

Tab. 1.

### Querschnitte

Die Fluoreszenz im LiF-Bereich besteht fast ausschließlich aus der L<sub>a</sub>-Linie. Somit repräsentiert die Intensität  $I_L$  in Abb. 6 analog zum H<sub>2</sub> einen Querschnitt  $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$  für die Entstehung von H( $n=2$ )-Atomen bzw. der L<sub>a</sub>-Linie bei Photodissoziationen



Bei den niedrigen H<sub>2</sub>O-Drucken sind sowohl die Fluoreszenzintensitäten als auch die Gesamtabsorption praktisch noch proportional zum H<sub>2</sub>O-Druck, d.h. es besteht wie beim H<sub>2</sub> der Zusammenhang  $\sigma^*(\text{H}_2\text{O}) = \text{const} \cdot I_L(L_a)$ . Da die Fluoreszenz  $I_L$  sowohl beim H<sub>2</sub> als auch beim H<sub>2</sub>O fast ausschließlich aus der L<sub>a</sub>-Linie besteht, ergibt sich mittels (4) die Beziehung

$$\sigma^*(\text{H}_2\text{O})/\sigma_{\text{tot}}(\text{H}_2) = I_L(L_a, \text{H}_2\text{O})/I_L(L_a, \text{H}_2), \quad (17)$$

wenn die Messungen in beiden Fällen auf gleiche Drucke und Lichtquellenintensitäten bezogen werden. Damit läßt sich  $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$  auch absolut angeben. In Abb. 6 a ist, wie in Abb. 2 a und 3 a, die Ordinateneinteilung so gewählt daß sie den Querschnitt  $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$  in Einheiten (cm<sup>-1</sup>) wiedergibt. Im Be-

Wellenlänge Å	Querschnitte in cm <sup>-1</sup>				
	$\sigma_{\text{tot}}^{18}$	$\sigma_{\text{ion}}^{18}$	$\sigma_{\text{tot}}^{20}$	$\sigma_{\text{ion}}^{20}$	$\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$
600	410	295	650	540	11
650	450	300	630	540	30
700	480	285	660	400	52
750	445	265	—	—	25
800	405	265	400	360	2
830	420	250	450	320	0

Tab. 2.

<sup>20</sup> G. L. WEISSLER, Handb. d. Physik, Bd. XXI.

<sup>21</sup> H. NEUIMIN u. A. TERENIN, Acta Physicochim. URSS **5**, 465 [1936].

reich 810 – 722 Å, wo die L<sub>a</sub>-Linie nur durch die Dissoziation (11) zustande kommt, ist  $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$  gleich dem Querschnitt  $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$  dieser Dissoziation.

In Tab. 2 sind für einige Anregungswellenlängen der Querschnitt  $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$  und die von WEISSLER<sup>20</sup> und COOK und METZGER<sup>18</sup> gemessenen totalen Absorptions- und Ionisationsquerschnitte aufgeführt. Die Dissoziationen (12) tragen also maximal etwa 30% zu der Differenz  $\sigma_{\text{tot}} - \sigma_{\text{ion}}$  bei. Die Querschnitte  $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$  können mit einem Fehler bis zu etwa ± 30% behaftet sein.

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

In der früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde bei Anregung unterhalb von 800 Å eine Fluoreszenz im LiF-Bereich nachgewiesen und als mögliche Ursache Zerfälle mit angeregten H-Atomen und angeregten H<sub>2</sub>-Molekülen angegeben. Für eine genauere Identifizierung waren die Intensitäten zu gering. COOK und METZGER<sup>18</sup> erhielten, ebenfalls bei der Anregung unterhalb 1000 Å, eine Fluoreszenz zwischen 3000 und 6000 Å, die sie jedoch nicht auf Dissoziationen, sondern auf Sekundärreaktionen, z.B. Ionen-Molekülreaktionen, zurückführen. Schließlich sind noch im SCHUMAN-UV Dissoziationen mit elektronisch angeregten NH<sub>2</sub>-bzw. NH-Radikalen nachgewiesen<sup>21, 22</sup>.

### Fluoreszenz zwischen 1050 – 1500 Å

Im LiF-Bereich wurde die in Abb. 8 wiedergegebene Fluoreszenzintensität bei einem NH<sub>3</sub>-Druck von  $1 \cdot 10^{-2}$  Torr aufgenommen. Bis zu diesem Druck wurde eine lineare Zunahme der Intensität mit dem

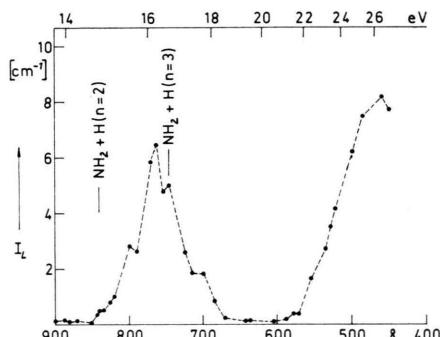
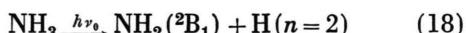


Abb. 8. Fluoreszenzintensität  $I_L$  beim NH<sub>3</sub>. Bedeutung der Querschnittsangabe (cm<sup>-1</sup>) siehe Text.

<sup>22</sup> K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 600 [1963].

NH<sub>3</sub>-Druck festgestellt. Im CaF<sub>2</sub>-Bereich ließ sich keine Fluoreszenz nachweisen, d. h. sie liegt ausschließlich zwischen 1050 und 1230 Å. Wie bei den vorherigen Versuchen (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) wurde die Absorption der Fluoreszenz  $I_L$  untersucht und festgestellt, daß sie praktisch ausschließlich aus der L<sub>a</sub>-Linie besteht. Zerfälle mit angeregten H<sub>2</sub>-Molekülen scheiden also aus.

Als Ursache der L<sub>a</sub>-Emisison kommt im Bereich 843 – 747 Å nur die Dissoziation



in Betracht. Sie setzt unmittelbar bei ihrer Dissoziationsenergie (843 Å) ein. Unterhalb von 747 Å können energetisch mehrere Zerfallsarten, auch solche mit drei Bruchstücken, für die Fluoreszenz verantwortlich sein, wobei jedoch in jedem Fall ein angeregtes H-Atom beteiligt sein muß. Eine eindeutigere Zuordnung, insbesondere der bei etwa 600 Å wieder zunehmenden L<sub>a</sub>-Fluoreszenz, ist nicht möglich.

#### Fluoreszenz zwischen 2000 – 6000 Å

Die Abb. 9 zeigt die Intensität, die zwischen 2000 bis 6000 Å aufgenommen wurde. Versuche, die Zusammensetzung des Fluoreszenzspektrums mit Interferenzfiltern näher zu bestimmen, blieben ohne Erfolg. Wegen der geringen Intensität wurde mit relativ hohen NH<sub>3</sub>-Drucken von einigen 10<sup>-2</sup> Torr gearbeitet. Da hierbei Ionen-Molekülreaktionen nicht ausgeschlossen werden können, bleibt die Frage nach dem Entstehungsmechanismus der Fluoreszenz offen. Im übrigen stimmt die Abhängigkeit der Intensität von der Anregungsenergie mit derjenigen, die COOK und METZGER<sup>18</sup> angeben, gut überein.

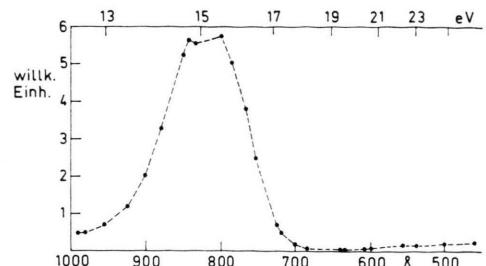


Abb. 9. Fluoreszenzintensität oberhalb von 2000 Å beim NH<sub>3</sub>; aufgenommen mit MP<sub>2</sub> (ETH Zürich, 2000–6000 Å).

#### Querschnitte

Da die L<sub>a</sub>-Linie isoliert auftritt, läßt sich, analog wie beim H<sub>2</sub>O, ein absoluter Querschnitt  $\sigma^*(\text{NH}_3)$  für die Gesamtheit aller Photodissoziationsprozesse angeben, die unmittelbar oder mittelbar durch Kaskadenübergänge von höheren H-Zuständen zu H( $n = 2$ ) und damit zur L<sub>a</sub>-Emission führen. Speziell im Anregungsbereich 843 – 747 Å ist  $\sigma^*(\text{NH}_3)$  wiederum mit dem Dissoziationsquerschnitt  $\sigma^*(\text{NH}_3)$  von (17) identisch. In Abb. 8 ist die Intensitätsskala von  $I_L$  wieder so gewählt, daß sie gleichzeitig  $\sigma^*(\text{NH}_3)$  in Querschnittseinheiten (cm<sup>-1</sup>) angibt. Vergleicht man  $\sigma^*(\text{NH}_3)$  mit den von verschiedenen Autoren<sup>23, 24</sup> gemessenen totalen Absorptions- und Ionisationsquerschnitten, so ergibt sich, daß  $\sigma^*(\text{NH}_3)$  maximal nur wenige Prozent der Differenz  $\sigma_{\text{tot}} - \sigma_{\text{ion}}$  beträgt.

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

<sup>23</sup> H. SUN u. G. L. WEISSLER, J. Chem. Phys. **23**, 1160 [1955].  
<sup>24</sup> K. WATANABE u. S. P. SOOD, Science of Light **14**, 36 [1965].