

und ELLIOTT⁹ haben in einem Vergleich der mit drei verschiedenen Spektrometern (90° einfach-fokussierend, NIER-JOHNSON-doppeltfokussierend und MATTAUCH-HERZOG-doppeltfokussierend) gewonnenen Metastabilen-Intensitäten gezeigt, daß man auch in diesen Fällen die beobachteten Unterschiede erklären kann. Ferner hat kürzlich NEWTON¹⁰ für den Zerfall $58^+ \rightarrow 43^+ + 15$ von Butan gezeigt, wie man durch detaillierte Betrachtung des Einflusses der Anfangs-

⁹ 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.

¹⁰ A. S. NEWTON, J. Chem. Phys. **44**, 4015 [1966].

Photodissoziationen zu elektronisch angeregten Bruchstücken von H_2 , H_2O und NH_3 im extremen Vakuum-UV. II

K. D. BEYER und K. H. WELGE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

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

Im fernen Vakuum-UV wurden unterhalb von 1000 Å Photodissoziationen von H_2 , H_2O und NH_3 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 eingestrahnten Wellenlänge untersucht. Für gewisse Zerfallsprozesse konnten absolute Querschnitte gemessen werden.

Beim H_2 -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_2O -Molekül wurden folgende Dissoziationen nachgewiesen:



Zerfälle mit angeregten O-Atomen im Triplettssystem 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_2 -Moleküle entstehen bis 600 Å und angeregte OH-Radikale bis etwa 850 Å.

Beim NH_3 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_2 -Molekülen finden nicht statt.

Die absoluten Querschnitte der Zerfälle mit angeregten H-Atomen im ($n=2$)-Zustand wurden mittels einer Eichung der L_α -Intensitäten durch den H_2 -Absorptionskoeffizienten bestimmt. Sie sind wellenlängenabhängig und betragen beim H_2O bis zu 60 (cm^{-1}) und beim NH_3 bis zu 10 (cm^{-1}).

In einer früheren Arbeit¹ 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.

¹ K. D. BEYER u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. **19 a**, 19 [1964].



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 früher¹ aus einer Lichtquelle, einem Vakuummonochromator (Im-Seya-Namioka) und der in Abb. 1 schematisch wiedergegebenen Fluoreszenzkammer mit der Nachweis-anordnung für die Lichtquellenintensität und die Fluoreszenzstrahlung. Als Lichtquelle diente eine periodisch betriebene Impulsentladung in einer 40 mm langen Quarzkapillare von 2,5 mm Durchmesser. Die Entladungsenergie be-

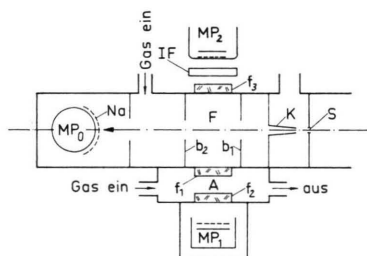


Abb. 1. Schema der Fluoreszenzkammer und der Nachweis-anordnung.

trug 1 Joule/Entladung (Kondensatorkapazität 0,5 μF , Entladungsspannung 2,2 kV). Der Lichtimpuls hatte eine Dauer von etwa 2 μsec . 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 \AA ein linienreiches Spektrum mit nutzbaren Linien bis etwa 400 \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 \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.

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 war². 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 \AA ^{3,4} 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 \AA) ergaben somit die drei Nachweisbereiche für die Fluoreszenzstrahlung: 1050–1500 \AA , 1230–1500 \AA und 1340–1500 \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 \AA ⁵) wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Einmal wurden mit ihr Fluoreszenzen zwischen 2000 und 6000 \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 werden². Um hierbei zwischen Fluoreszenzen oberhalb und unterhalb von 2000 \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 \AA einzublenden.

Die Fluoreszenzintensitäten wurden in Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden Lichtes untersucht, wobei das Lichtquellspektrum gewöhnlich mit einer Geschwindigkeit von 25 $\text{\AA}/min$ 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,

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

³ L. HEROUX u. H. HINTENEGGER, Rev. Sci. Instr. **31**, 280 [1960].

⁴ H. E. HINTENEGGER u. K. WATANABE, J. Opt. Soc. Am. **43**, 604 [1953].

⁵ W. BAUMGARTNER u. J. LINDER, Helv. Phys. Acta **33**, 608 [1960].

die besonders bei einigen Untersuchungen in der Nähe der Einsatzenergien von Dissoziationen auftraten, wurde, in Verbindung mit dem Multiplier MP_1 , eine Zählordnung benutzt. Hierbei wurden die Multiplierimpulse über einen Vorverstärker und einen Diskriminator einer Torschaltung zugeleitet, und das Tor synchron mit dem Lichtquellenblitz für eine Dauer von 5 μsec 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 evakuierter Fluoreszenzkammer und $i(\lambda_0)$ das Meßsignal der Fluoreszenzstrahlung. i und i_0 beziehen sich auf gleiche Wellenlängen λ_0 des anregenden Lichtes. Je nachdem in welchem Nachweisbereich (LiF , CaF_2 , BaF_2) 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_2

In Abb. 2 a, b sind die im LiF - und CaF_2 -Bereich gemessenen Intensitäten I_L und I_C dargestellt. Der H_2 -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_2 -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 $[\text{cm}^{-1}]$ für I_L wird weiter unten erläutert.

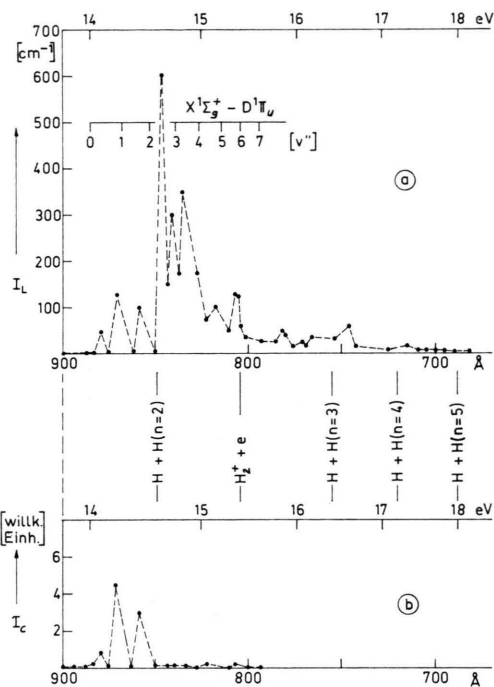


Abb. 2. Fluoreszenzintensitäten I_L und I_C beim H_2 . I_L und I_C sind auf den gleichen H_2 -Druck bezogen. Die Querschnitts-angabe (cm^{-1}) in (a) bezieht sich nur auf den Anregungs-bereich unterhalb von 849 Å. Bedeutung des Querschnittes siehe Text.

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_2 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_2 und – unter Berücksichtigung der entsprechenden Energiewerte – auf diejenigen am D_2 .



Die Fluoreszenz im Bereich $\lambda_0 > 850$ Å ist aus energetischen Gründen nur der Anregung und Reemission stabiler H_2 -Zustände, also Prozessen



zuzuordnen.

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

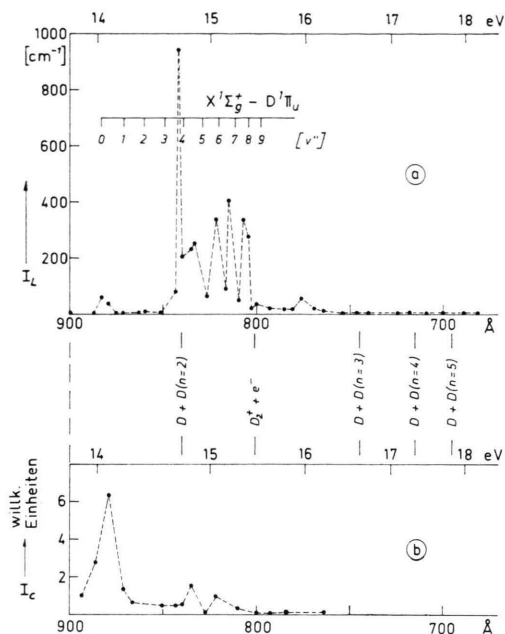
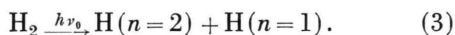


Abb. 3. Fluoreszenzintensitäten I_L und I_C beim D_2 . I_L und I_C sind auf den gleichen D_2 -Druck bezogen. Die Querschnitts-angabe (cm^{-1}) in (a) bezieht sich nur auf den Anregungs-bereich unterhalb von 841 Å. Bedeutung des Querschnittes siehe Text.

der L_α -Linie. Darauf deutet schon der plötzliche Abbruch der zwischen 1230–1500 Å vorhandenen Molekülfluoreszenz 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_α -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 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 PRESTON⁶, WATANABE und MOTT⁷ angegebenen O_2 -Absorptionskoeffizienten der L_α -Linie gut überein. Als Ur-

sache für die L_α -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^{8–13}. Danach kann die Dissoziation auf zwei Wegen erfolgen; und zwar nach NAMIOKA¹¹ 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 $\text{H}(2S, 2P) + \text{H}(1S)$ 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. σ_{ion} ist der Anteil der Photoionisation, σ_m stellt den Anteil der Absorption stabiler, reemittierender Molekülzustände (Molekülfluoreszenz) dar. Die Querschnitte σ^* , σ_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^{11, 12}, deren Anregung zur Molekülfluoreszenz führen sollte. Wie die Messungen zeigen, kann man jedoch die Molekülfluoreszenz im Vergleich zur L_α -Emission zumindest bei den verwendeten Wellenlängen λ_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^{11, 12, 14},

⁶ W. M. PRESTON, Phys. Rev. **57**, 887 [1940].

⁷ K. WATANABE u. J. R. MOTT, The Threshold of Space, Pergamon Press, London 1957.

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

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

¹⁰ G. HERZBERG u. A. MONFELS, J. Mol. Spectr. **5**, 482 [1960].

¹¹ T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **43**, 1636 [1965].

¹² T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **41**, 2141 [1964].

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

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

und der Zerfall über den $^3\Sigma^+$ -Zustand ist spinverboten. Für die Querschnitte in den beiden Bereichen 849–804 Å und $\lambda_0 < 804$ Å 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 σ^* aus der Summe $\sigma^*(2S) + \sigma^*(2P)$ zusammen. Da der ungestörte 2S-Zustand metastabil ist, könnte man zunächst annehmen, daß die gemessene L_α -Intensität nur dem Anteil $\sigma^*(2P)$ und nicht dem Gesamtzerfallsquerschnitt σ^* entspricht. Der 2S-Zustand kann aber im elektrischen und magnetischen Feld¹⁵ 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 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 MP₁ betrug nur wenige Zentimeter, so daß im Fluoreszenzraum möglicherweise ein genügend starkes elektrisches Feld vorhanden war¹⁶.

In jedem Fall entspricht die gemessene L_α -Intensität im Gebiet 849–755 Å dem Gesamtquerschnitt $\sigma^*(H_2) = \sigma^*(2S) + \sigma^*(2P)$ der Dissoziation (3) und speziell im Gebiet 849–804 Å also auch dem totalen Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{tot}}(H_2)$. Da die Messungen bei H₂-Drucken durchgeführt wurden, bei denen die Absorption und die Fluoreszenzintensität praktisch noch proportional zum Druck waren, kann man für den Bereich 849–804 Å zwischen der L_α -Intensität $I_L(L_\alpha)$ und den Querschnitten die Beziehung

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

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

annehmen. Sie gibt die Möglichkeit, die zunächst nur relativen Intensitäten $I_L(L_\alpha)$ absolut an einen bekannten H₂-Absorptionsquerschnitt anzuschließen. Zur Prüfung von (4) wurde der Absorptionsquer-

schnitt $\sigma_{\text{tot}}(H_2)$ bei fünf ausgewählten Lichtquellen-Linien zwischen 849 und 804 Å gemessen und auf die zugehörigen Intensitäten $I_L(L_\alpha)$ bezogen. Dabei wurden nur solche Linien λ_0 benutzt, die keine Multipllettstruktur 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 H₂-Absorptionsquerschnitten in Einheiten (cm^{-1}) sind, d. h. die apparativ bedingte Proportionalitätskonstante ist gleich Eins gesetzt.

Durch diesen Anschluß der L_α -Intensität an den totalen H₂-Absorptionsquerschnitt läßt sich der Zerfallsquerschnitt $\sigma^*(H_2)$ von (3) auch im Bereich 804–755 Å angeben. Denn dort gilt ebenfalls

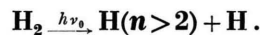
$$\sigma^*(H_2) = \text{const} \cdot I_L(L_\alpha), \quad (804 \geq \lambda_0 \geq 755 \text{ Å}), \quad (5)$$

wobei die Proportionalitätskonstante dieselbe wie in (4) ist, da I_L sowohl zwischen 849–804 Å als auch 804–755 Å nur aus der L_α -Linie besteht und die Messungen bei gleichen H₂-Drucken sowie unter gleichen apparativen Bedingungen durchgeführt wurden.

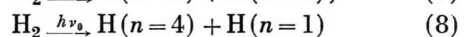
Unterhalb von 755 Å, wo außer (3) weitere Zerfälle mittels Kaskadenübergängen zur L_α -Emission beitragen können, repräsentiert die Intensität $I_L(L_\alpha)$ nicht mehr den Querschnitt einer bestimmten Dissoziation. Man kann aber $I_L(L_\alpha)$ einem Querschnitt $\bar{\sigma}^*(H_2)$ zuordnen, der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

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

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



Bei der Anregung unterhalb von 755 Å bis etwa 688 Å sind außer (3) energetisch die Dissoziationen



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

¹⁶ Untersuchungen unter feldfreien Bedingungen sind in Vorbereitung.

möglich, wobei die L_α -, L_β - und L_γ -Linien sowie Linien der langwelligen H-Serien emittiert werden können. Um festzustellen, ob solche Dissoziationen mit $H(n > 2)$ auftreten, wurde mit der Multiplianordnung 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_β - und L_γ -Linien außerhalb des LiF-Bereiches liegen, repräsentiert i_L die L_α -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_α -, L_β - oder L_γ -Linien in Betracht. Das Verhältnis der L_α -Intensität und der Summe der L_β - und L_γ -Intensitäten läßt sich aus

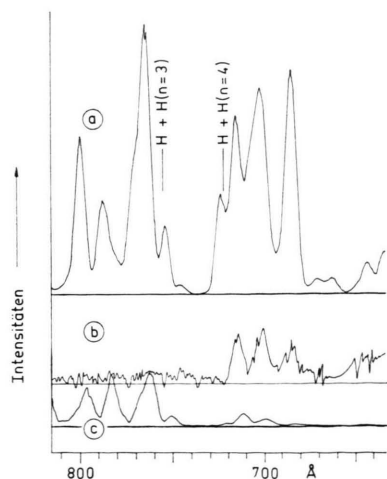


Abb. 4. (a): Intensität i_0 des Lichtquellspektrums; Monochromator-Bandbreite 10 Å. (b): Fluoreszenzsignal i beim H_2 im Nachweisbereich 2000–6000 Å; aufgenommen mit MP_2 , (ETH Zürich), ohne Filter. (c): Fluoreszenzsignal i_L der L_α -Linie beim H_2 ; aufgenommen mit MP_1 (Bendix) im LiF-Nachweisbereich.

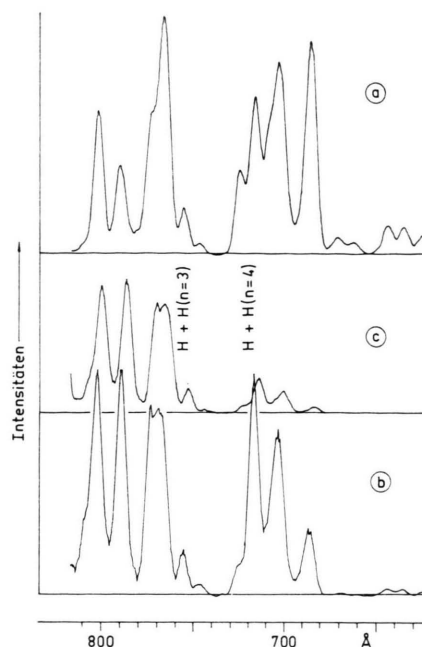


Abb. 5. (a): Intensität i_0 des Lichtquellspektrums; Monochromator-Bandbreite 10 Å. (b): Fluoreszenzsignal i beim H_2 ; aufgenommen mit MP_2 (ETH Zürich), sensibilisiert für L_α , L_β und L_γ durch Natriumsalicylat. (c): Fluoreszenzsignal i_L der L_α -Linie beim H_2 ; aufgenommen mit MP_1 (Bendix) im LiF-Nachweisbereich.

einem Vergleich der Intensitäten b und c in Abb. 5 entnehmen, da mit MP_1 nur die L_α -Intensität registriert wurde und der spektrale Umwandlungsfaktor des Natriumsalicylats für alle drei LYMAN-Linien gleich ist¹⁷. Das Empfindlichkeitsverhältnis beider Multiplianordnungen für die L_α -Linie ergibt sich nämlich aus den Intensitäten im Bereich $\lambda_0 > 755$ Å, wo nur die L_α -Linie auftritt. Demnach besteht die Fluoreszenz im Anregungsbereich 720–680 Å zu etwa 30% aus der L_α -Linie und im übrigen aus der Summe der L_β - und L_γ -Linien. Wenn man noch berücksichtigt, daß ein Teil der L_α -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/oder (8) geringer als 30% ist.

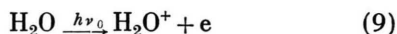
Wie die Kurve b in Abb. 4 zeigt, tritt im Anregungsgebiet 720–680 Å auch eine Fluoreszenz zwischen 2000–6000 Å auf. Versuche mit einem Interferenzfilter (Durchlässigkeitsmaximum 4860 Å, Halbwertsbreite 150 Å) ergaben, daß sie die H_β -Linie enthält; das ist ein Beweis für die Existenz

¹⁷ 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_α -Linie zu identifizieren, konnte nicht durchgeführt werden, weil die Empfindlichkeit des Multipliers bei 6563 \AA sehr gering ist und außerdem, wie die Kurven a zeigen, zwischen $755 - 720 \text{ \AA}$ keine Linien im Lichtquellenspektrum vorhanden waren.

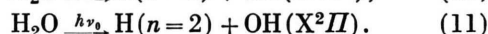
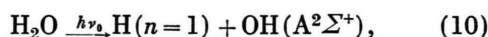
H_2O

Der Absorptionskoeffizient von H_2O ist unterhalb von 1000 \AA in neuerer Zeit von COOK und METZGER¹⁸ gemessen worden. Das Spektrum besteht u. a. aus zwei sich überlagernden Kontinua. Ihnen werden die bei 983 \AA 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 \AA ausführlich untersucht worden¹⁹, und die Dissoziation (11) wurde bei Anregungsenergien unterhalb 772 \AA qualitativ nachgewiesen¹.

Fluoreszenz zwischen $1050 - 1500 \text{ \AA}$

In Abb. 6 sind die Fluoreszenzintensitäten in den LiF -, CaF_2 und BaF_2 -Bereichen wiedergegeben, wobei die drei Intensitäten auf den gleichen H_2O -Druck bezogen sind. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit ergab bei allen Anregungslinien eine lineare Zunahme mit dem H_2O -Druck bis etwa $3 \cdot 10^{-2}$ Torr. Die Intensitäten im CaF_2 - und BaF_2 -Bereich (Abb. 6 b und c) betragen größenordnungsmäßig nur etwa 1% derjenigen im LiF -Bereich. Die Fluoreszenz liegt also fast ausschließlich zwischen $1050 - 1230 \text{ \AA}$. Abgesehen davon, daß I_B merklich geringer als I_C ist, zeigt sich in den CaF_2 - und BaF_2 -Bereichen vor allem unterhalb von 670 \AA eine unterschiedliche Intensitätsverteilung. Wie man sieht, liegt dort die Fluoreszenz zum größeren Teil zwischen $1230 - 1350 \text{ \AA}$.

Zur weiteren Identifizierung der Fluoreszenz wurde, wie beim H_2 , ihre Absorption durch Sauerstoff untersucht. Für die Strahlung im LiF -Bereich

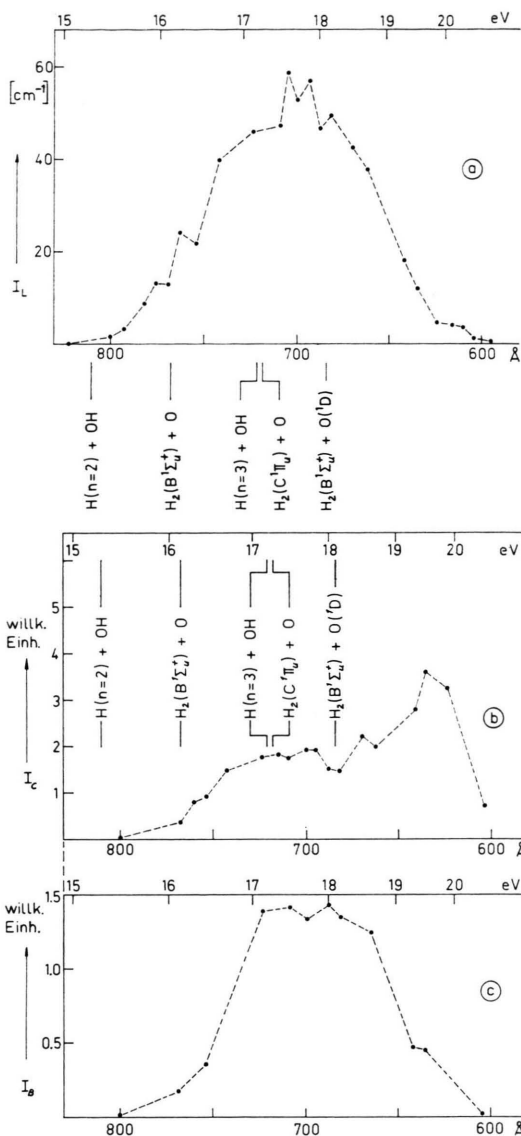


Abb. 6. Fluoreszenzintensitäten I_L , I_C und I_B beim H_2O . Die Ordinateneinteilungen in (a), (b) und (c) sind so gewählt, daß sie die relative Größe der Fluoreszenzsignale, bezogen auf den gleichen H_2O -Druck, wiedergeben. Bedeutung der Querschnittsangaben (cm^{-1}) in (a) siehe Text.

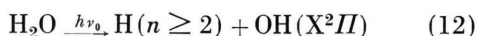
ergab sich bei allen Anregungswellenlängen bis etwa 665 \AA ein Absorptionskoeffizient von $(0,50 \pm 0,12) \text{ cm}^{-1}$, also ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenze gleich dem Koeffizienten der L_α -Linie ist. Unterhalb 665 \AA lagen die Werte merklich höher (z. B. $1,6 \text{ cm}^{-1}$ bei 630 \AA). Im CaF_2 - und BaF_2 -Bereich wurden je nach der Anregungsenergie unterschiedliche

¹⁸ G. R. COOK u. P. H. METZGER, J. Chem. Phys. **41**, 642 [1964].

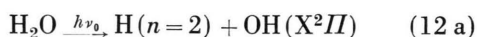
¹⁹ T. CARRINGTON, J. Chem. Phys. **41**, 2012 [1964].

effektive O_2 -Absorptionskoeffizienten gemessen, die aber stets größer als 15 cm^{-1} waren. Weitere Messungen wurden mit N_2O und CO_2 als Filtergase durchgeführt. Auch bei diesen Gasen wurden für I_L Werte erhalten, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den Absorptionskoeffizienten der L_a -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_2 -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_a -Linie besteht, d. h. durch Dissoziationen

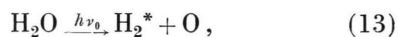


verursacht wird. Von diesen kommt aus energetischen Gründen bis 721 Å nur die Dissoziation

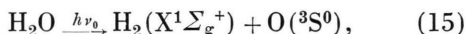


in Betracht. Sie setzt unmittelbar bei ihrer Dissoziationsenergie von 810 Å ein.

Als Ursache der schwachen Fluoreszenz im CaF_2 - und BaF_2 -Bereich sind die beiden Dissoziationsarten



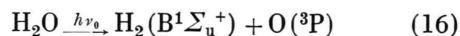
mit angeregten H_2 -Molekülen bzw. hochangeregten O-Atomen energetisch möglich. Von den Zerfällen (14) sind mit angeregten O-Atomen im Triplett-system nur solche nachweisbar, die zur Emission der O-Resonanzlinien ($^3P \longleftrightarrow ^3S^0$) bei 1306 Å im LiF - und CaF_2 -Bereich führen. Energetisch 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_2 -Bereiches, während die Fluoreszenz sowohl im CaF_2 - als auch im BaF_2 -Bereich auftritt und in beiden Bereichen bei derselben Anregungsenergie beginnt. Vor allem aber sprechen die Absorptionmessungen 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_2 -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_2 - und BaF_2 -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_2 -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 Nachweisbereich (2000 bis 6000 Å) aufgenommen wurde. Die früheren Untersuchungen¹⁹ bei 1165 , 1216 , 1236 und 1305 Å haben gezeigt, daß in diesem Anregungsbereich lediglich eine Fluoreszenz angeregter OH-Radikale, und

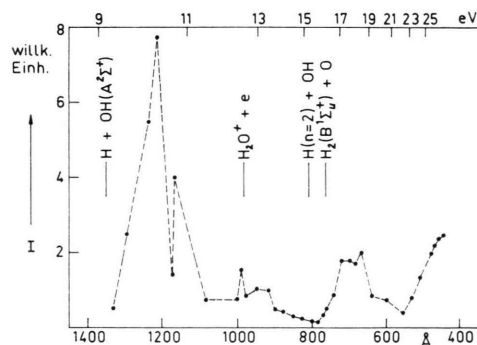


Abb. 7. Fluoreszenzintensität oberhalb von 2000 Å beim H_2O ; aufgenommen mit MP_2 (ETH Zürich, 2000 – 6000 Å).

zwar im wesentlichen die (0.0)- und (1.1)-Banden des ($A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2II$)-Überganges gemäß der Dissoziation (10) auftritt. Um festzustellen, bis zu welchen Anregungsenergien die Dissoziation (10) erfolgt, wurde die Fluoreszenzintensität mit einem für die OH ($0.0; ^2\Sigma^+ \rightarrow ^2II$)-Bande geeigneten Interferenzfilter (Durchlässigkeitsmaximum 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

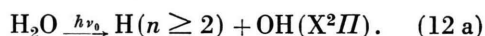
Prozesse unterhalb von 830 Å auftreten, ist nicht bekannt. Es wäre möglich, daß mit steigender Anregungsenergie statt $\nu' = 0$ höhere Schwingungszustände des A²Σ⁺-Zustandes gebildet werden.

Wellenlänge (Å)	$I(\text{mit Filter})$ $I(\text{ohne Filter})$	Wellenlänge (Å)	$I(\text{mit Filter})$ $I(\text{ohne Filter})$
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_α-Linie. Somit repräsentiert die Intensität I_L in Abb. 6 analog zum H₂ einen Querschnitt $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$ für die Entstehung von H($n=2$)-Atomen bzw. der L_α-Linie bei Photodissoziationen



Bei den niedrigen H₂O-Drucken sind sowohl die Fluoreszenzintensitäten als auch die Gesamtabsorption praktisch noch proportional zum H₂O-Druck, d.h. es besteht wie beim H₂ der Zusammenhang $\sigma^*(\text{H}_2\text{O}) = \text{const} \cdot I_L(L_\alpha)$. Da die Fluoreszenz I_L sowohl beim H₂ als auch beim H₂O fast ausschließlich aus der L_α-Linie besteht, ergibt sich mittels (4) die Beziehung

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

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 Ordinateinteilung so gewählt daß sie den Querschnitt $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$ in Einheiten (cm⁻¹) wiedergibt. Im Be-

Wellenlänge Å	Querschnitte in cm ⁻¹				
	σ_{tot}^{18}	σ_{ion}^{18}	σ_{tot}^{20}	σ_{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.

reich 810–722 Å, wo die L_α-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.

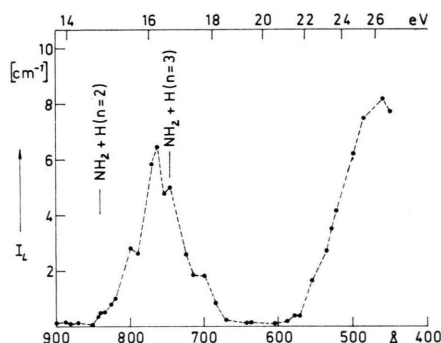
In Tab. 2 sind für einige Anregungswellenlängen der Querschnitt $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$ und die von WEISSLER²⁰ und COOK und METZGER¹⁸ gemessenen totalen Absorptions- und Ionisationsquerschnitte aufgeführt. Die Dissoziationen (12) tragen also maximal etwa 30% zu der Differenz $\sigma_{\text{tot}} - \sigma_{\text{ion}}$ bei. Die Querschnitte $\sigma^*(\text{H}_2\text{O})$ können mit einem Fehler bis zu etwa ± 30% behaftet sein.

NH₃

In der früheren Arbeit¹ wurde bei Anregung unterhalb von 800 Å eine Fluoreszenz im LiF-Bereich nachgewiesen und als mögliche Ursache Zerfälle mit angeregten H-Atomen und angeregten H₂-Molekülen angegeben. Für eine genauere Identifizierung waren die Intensitäten zu gering. COOK und METZGER¹⁸ 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 NH₂- bzw. NH-Radikalen nachgewiesen^{21, 22}.

Fluoreszenz zwischen 1050–1500 Å

Im LiF-Bereich wurde die in Abb. 8 wiedergegebene Fluoreszenzintensität bei einem NH₃-Druck von 1·10⁻² Torr aufgenommen. Bis zu diesem Druck wurde eine lineare Zunahme der Intensität mit dem

Abb. 8. Fluoreszenzintensität I_L beim NH₃. Bedeutung der Querschnittsangaben (cm⁻¹) siehe Text.

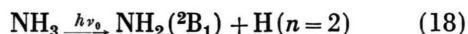
²⁰ G. L. WEISSLER, Handb. d. Physik, Bd. XXI.

²¹ H. NEUMIN u. A. TEREIN, Acta Physicochim. URSS 5, 465 [1936].

²² K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. 18a, 600 [1963].

NH_3 -Druck festgestellt. Im CaF_2 -Bereich ließ sich keine Fluoreszenz nachweisen, d. h. sie liegt ausschließlich zwischen 1050 und 1230 Å. Wie bei den vorherigen Versuchen (H_2 , H_2O) wurde die Absorption der Fluoreszenz I_L untersucht und festgestellt, daß sie praktisch ausschließlich aus der L_α -Linie besteht. Zerfälle mit angeregten H_2 -Molekülen scheiden also aus.

Als Ursache der L_α -Emission 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 eindeutige Zuordnung, insbesondere der bei etwa 600 Å wieder zunehmenden L_α -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_3 -Drucken von einigen 10^{-2} 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 METZGER¹⁸ angeben, gut überein.

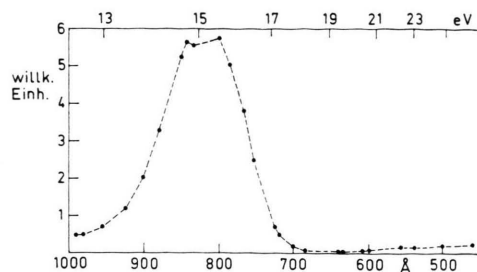


Abb. 9. Fluoreszenzintensität oberhalb von 2000 Å beim NH_3 ; aufgenommen mit MP_2 (ETH Zürich, 2000–6000 Å).

Querschnitte

Da die L_α -Linie isoliert auftritt, läßt sich, analog wie beim H_2O , ein absoluter Querschnitt $\sigma^*(\text{NH}_3)$ für die Gesamtheit aller Photodissoziationsprozesse angeben, die unmittelbar oder mittelbar durch Kaskadenübergänge von höheren H-Zuständen zu $\text{H}(n=2)$ und damit zur L_α -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 Querschnitteinheiten (cm^{-1}) angibt. Vergleicht man $\sigma^*(\text{NH}_3)$ mit den von verschiedenen Autoren^{23, 24} 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.

²³ H. SUN u. G. L. WEISSLER, J. Chem. Phys. **23**, 1160 [1955].

²⁴ K. WATANABE u. S. P. SOOD, Science of Light **14**, 36 [1965].