

# Lebensdauern und Lösquerschnitte elektronisch angeregter Zustände von $\text{N}_2\text{O}^+$ , $\text{NO}$ , $\text{O}_2^+$ , $\text{CO}^+$ und $\text{CO}$

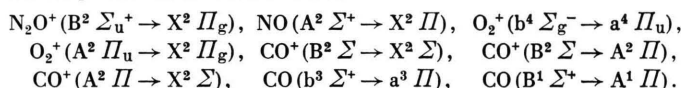
E. H. FINK \* und K. H. WELGE \*\*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn  
und Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen, e. V.

(Z. Naturforsch. **23 a**, 358—376 [1968]; eingegangen am 26. November 1967)

Radiative lifetimes of electronically excited states of  $\text{N}_2\text{O}^+$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$ , and  $\text{CO}$  are measured by means of the phase-shift method. Excitation is performed by a modulated electron beam. Phase references are derived from  $\text{He I}$ ,  $\text{N}_2^+$ , and  $\text{CO}^+$  transitions as well as from another independent method based on the very short decay time of the air fluorescence.

Measurements are performed on the transitions



As far as feasible lifetimes of individual vibrational levels are measured. From the pressure dependence of the decay rates cross-sections for the quenching of the excited states by the parent molecules are obtained.

Über Lebensdauern von angeregten Elektronenzuständen zweiatomiger Moleküle, Radikale und Ionen lagen bis vor wenigen Jahren nur sehr wenige Daten vor<sup>1</sup>. In neuerer Zeit haben Messungen von Lebensdauern, absoluten Oszillatorenstärken und Übergangswahrscheinlichkeiten an diesen Teilchen größeres Interesse erlangt. Insbesondere seit den Arbeiten von BENNETT und DALBY<sup>2-6</sup> befassen sich mehrere Arbeitsgruppen<sup>7-10, 11-16, 17</sup> mit Lebensdauer-messungen an einfachen, vor allem zweiatomigen Molekülen, Radikalen und Ionen. Es werden mehrere unterschiedliche Meßmethoden angewandt, die jedoch alle mehr oder weniger unübersichtliche Quellen für systematische Fehler enthalten. Aus diesem Grund weichen die von verschiedenen Autoren gemessenen Lebensdauern oft erheblich über die angegebenen Fehlergrenzen hinaus voneinander ab.

Grundsätzlich müßten die Lebensdauer-messungen bei Molekülen an einzelnen Rotations-Schwingungsübergängen durchgeführt werden. Vorläufig ist man jedoch gezwungen, sich mit Untersuchungen an ganzen Banden zu begnügen, da die Intensitäten bei voller Auflösung der Rotationsstruktur zu gering sind. Unter gewissen Voraussetzungen lassen sich aus der Lebensdauer  $\tau$  absolute Übergangswahrscheinlichkeiten  $A$  und Oszillatorenstärken  $f$  ermitteln. Zwischen diesen Größen bestehen bei zweiatomigen Molekülen die Beziehungen<sup>18</sup>

$$\tau_{v'} = \frac{1}{\sum_{v''} A_{v'v''}}, \quad (1)$$

$$A_{v'v''} = \frac{64 \pi^4 \bar{\nu}_{v'v''}^3}{3 h} G_{v''} S_{v'v''}, \quad (2)$$

\* Teil der Dissertation an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (D 5, Mai 1967).

\*\* Neue Anschrift: Department of Chemistry and Centre for Research in Experimental Space Science, YORK University, Toronto, Canada.

<sup>1</sup> F. W. DALBY, Handbuch der Physik, Band XXVII, Springer-Verlag, Berlin 1964, S. 464.

<sup>2</sup> R. G. BENNETT u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **31**, 434 [1959].

<sup>3</sup> R. G. BENNETT u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **32**, 1111, 1716 [1960].

<sup>4</sup> I. E. DAYTON, F. W. DALBY u. R. G. BENNETT, J. Chem. Phys. **33**, 179 [1960].

<sup>5</sup> R. G. BENNETT u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **36**, 399 [1962].

<sup>6</sup> R. G. BENNETT u. F. W. DALBY, J. Chem. Phys. **40**, 1414 [1964].

<sup>7</sup> G. M. LAWRENCE, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer **5**, 359 [1965].

<sup>8</sup> G. M. LAWRENCE u. B. D. SAVOGE, Phys. Rev. **141**, 67 [1966].

<sup>9</sup> J. E. HESSER u. K. DRESSLER, Astrophys. J. **142**, 389 [1965].

<sup>10</sup> J. E. HESSER u. K. DRESSLER, J. Chem. Phys. **45**, 3149 [1966].

<sup>11</sup> M. JEUNEHOMME u. A. B. F. DUNCAN, J. Chem. Phys. **41**, 1962 [1964].

<sup>12</sup> M. JEUNEHOMME, J. Chem. Phys. **42**, 4086 [1965].

<sup>13</sup> M. JEUNEHOMME, J. Chem. Phys. **44**, 2672 [1966].

<sup>14</sup> M. JEUNEHOMME, J. Chem. Phys. **44**, 4253 [1966].

<sup>15</sup> M. JEUNEHOMME u. R. P. SCHWENKER, J. Chem. Phys. **42**, 2406 [1965].

<sup>16</sup> R. P. SCHWENKER, J. Chem. Phys. **42**, 1895 [1965].

<sup>17</sup> T. WENTINK JR., L. ISAACSON u. J. MORREAL, J. Chem. Phys. **41**, 278 [1964].

<sup>18</sup> R. W. NICHOLLS, Ann. de Gèophys. **20**, 144 [1964].



$$|f_{v''v'}| = \left| \frac{G_{v'}}{G_{v''}} f_{v''v'} \right| = \frac{8\pi^2 m c}{3 h e^2} \bar{\nu}_{v''v'} G_{v'} S_{v''v'} \quad (3)$$

Die Indizes  $v'$ ,  $v''$  bezeichnen Schwingungszustände im oberen bzw. unteren Elektronenzustand.  $G_{v'}$  und  $G_{v''}$  sind die Entartungsfaktoren der Zustände<sup>19</sup>,  $\bar{\nu}_{v''v'}$  ist eine mittlere Wellenzahl der  $(v', v'')$ -Bande, und  $S_{v''v'}$  ist die Bandenstärke, welche durch

$$S_{v''v'} = \left| \int \Psi_{v'} R_e(r) \Psi_{v''} dr \right|^2 \quad (4)$$

definiert ist. Gewöhnlich wird angenommen, daß das elektronische Übergangsmoment  $R_e(r)$  nur sehr wenig vom Kernabstand  $r$  abhängt. Man setzt daher näherungsweise<sup>20</sup>

$$S_{v''v'} = R_e^2(\bar{r}_{v''v'}) \cdot q_{v''v'}, \quad (5)$$

wobei

$$q_{v''v'} = \left| \int \Psi_{v'} \Psi_{v''} dr \right|^2 \quad (6)$$

der Franck-Condon-Faktor und  $\bar{r}_{v''v'}$  ein mittlerer Kernabstand, das sogen.  $r$ -Centroid sind. Wenn die Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten z.B. aus Intensitätsmessungen bekannt sind, lassen sich gemäß Gl. (1) durch eine Messung von  $\tau_{v'}$  die Übergangswahrscheinlichkeiten  $A_{v''v'}$  absolut ermitteln.

Bei der Berechnung von Bandenstärken und Oszillatorenstärken aus den Übergangswahrscheinlichkeiten nach Gl. (2) und Gl. (3) ergibt sich das für Moleküle spezifische Problem, daß die mittlere Wellenzahl  $\bar{\nu}_{v''v'}$  zwar formal definiert, aber eine Mittelung über Wellenzahlen physikalisch nicht sehr sinnvoll ist. Gewöhnlich wird für  $\bar{\nu}_{v''v'}$  recht willkürlich die Wellenzahl des Bandenkopfes oder des Intensitätsmaximums der Bande eingesetzt. Die Willkür in der Wahl von  $\bar{\nu}_{v''v'}$  könnte nur durch Messungen an einzelnen Rotationslinien beseitigt werden. Sieht man von dieser Schwierigkeit ab, so können die Beziehungen (1), (2) und (5) dazu benutzt werden, um mittels Lebensdauermessungen die Abhängigkeit des elektronischen Übergangsmomentes vom Kernabstand zu ermitteln<sup>12</sup>. Dazu ist jedoch notwendig, daß die Franck-Condon-Faktoren bekannt sind, was nicht immer mit genügender Sicherheit der Fall ist. Aus all diesen Gründen wird in dieser Arbeit auf die Berechnung von Oszillatorenstärken, Bandenstärken, etc. verzichtet.

Ohne störende Nebeneffekte, wie z. B. unelastische Stöße, Kaskadenübergänge und Resonanzeinfang, ist die zeitliche Abnahme der Dichte  $N_U$  der angeregten Teilchen im Zustand  $U$  nach Abschalten des Anregungsvorganges durch

$$N_U/N_{U0} = \exp\left\{-\sum_L A_{UL} t\right\} = \exp\{-t/\tau\} \quad (7)$$

gegeben ( $N_{U0}$  = Dichte zur Zeit  $t=0$ ;  $A_{UL}$  = Übergangswahrscheinlichkeiten der spontanen Emission vom Zustand  $U$  in alle möglichen Zustände  $L$ ;  $\tau$  = mittlere Lebensdauer des Zustandes  $U$ ).

Wird der Zustand  $U$  durch unelastische Stöße gelöscht, so ist die Abklingrate durch

$$R = \sum_L A_{UL} + n \bar{v} Q \quad (8)$$

gegeben ( $n$  = Teilchendichte des löschenden Gases;  $\bar{v}$  = mittlere Relativgeschwindigkeit;  $Q$  = geschwindigkeitsgemittelter Löschquerschnitt). Dann ist in Gl. (7) die Lebensdauer  $\tau$  durch eine effektive Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}} = 1/R$  zu ersetzen. Durch die Messung der Abhängigkeit der effektiven Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  von der Teilchendichte  $n$  lassen sich der Löschquerschnitt  $Q$  und die natürliche Lebensdauer  $\tau$  bestimmen. Dabei ist die Voraussetzung gemacht, daß keine reversiblen Löschvorgänge auftreten<sup>21</sup>. Wenn Resonanzeinfangprozesse oder Kaskadenübergänge vorkommen, ergeben sich ebenfalls effektive Lebensdauern statt der Lebensdauer für die ungestörte spontane Emission. Resonanzeinfangprozesse können jedoch bei Molekülen in der Regel schon bei mäßig niedrigen Drucken praktisch vernachlässigt werden. Auf den Einfluß von Kaskadenübergängen wird weiter unten eingegangen.

### Meßmethode

Wie in einer früheren Arbeit<sup>22</sup> wurde die Phasenfluorometermethode angewandt. Die Anregung der Moleküle erfolgte durch Elektronenstoß, wobei der Elektronenstrahl sinusförmig moduliert war. Wenn  $I_e(t)$  den zeitabhängigen Anregungsvorgang beschreibt, so ist die zeitliche Änderung der Dichte  $N_U$  der Teilchen im angeregten Zustand  $U$  durch

$$\frac{dN_U(t)}{dt} = -N_U(t) \sum_L A_{UL} + K_1 I_e(t); \quad \sum_L A_{UL} = A = 1/\tau \quad (9)$$

<sup>19</sup> R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **7**, 14 [1939].

<sup>20</sup> P. A. FRASER, Can. J. Phys. **32**, 515 [1964].

<sup>21</sup> W. R. BENNETT JR., P. J. KINDLMANN u. G. N. MERCER, Appl. Opt. Suppl. **2**, 34 [1965].

<sup>22</sup> E. H. FINK u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. **19a**, 1193 [1964].

gegeben. Hierbei ist vorausgesetzt, daß keine Störungen durch Kaskadenübergänge und Resonanzeinfang vorliegen. Wenn Löschprozesse auftreten, ist  $A$  durch  $R$  zu ersetzen.  $K_1$  ist eine zeitunabhängige Konstante, die z. B. den Anregungsquerschnitt und den Gasdruck enthält. Erfolgt die Anregung durch einen sinusförmig modulierten Elektronenstrahl, so ist

$$I_e(t) = K_2(1 + M_e \sin \omega t) \quad (10)$$

( $K_2$  = Amplitude;  $M_e$  = Modulationsgrad;  $\omega = 2\pi\nu$  = Kreisfrequenz).

Da die Fluoreszenzintensität  $I_{hv}(t)$  proportional zu  $N_U(t)$  ist, ergibt die Integration von Gl. (9) unter Berücksichtigung von (10)

$$I_{hv}(t) = K \left( 1 + \frac{M_e}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \sin(\omega t - \arctg \omega \tau) \right). \quad (11)$$

Zwischen der Anregung und der Emission besteht also eine Phasenverschiebung

$$\Delta\varphi = |\varphi_{hv} - \varphi_e| = \arctg \omega \tau, \quad (12)$$

und das Verhältnis der Modulationsgrade ist

$$\frac{M_{hv}}{M_e} = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (13)$$

Diese beiden Beziehungen sind in den Abb. 1 und 2 für einige Modulationsfrequenzen graphisch dargestellt.

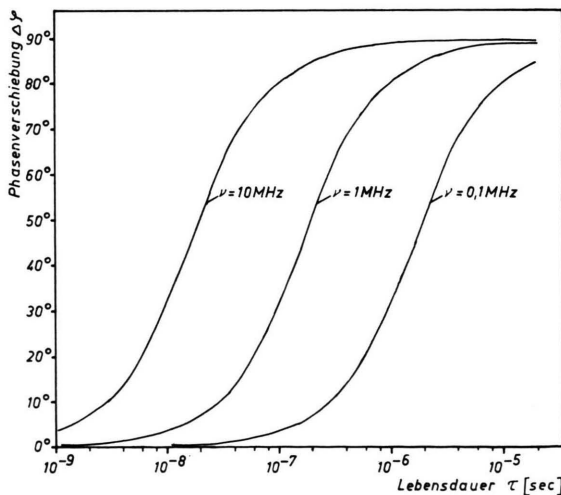


Abb. 1. Abhängigkeit der Phasenverschiebung  $\Delta\varphi = \varphi_{hv} - \varphi_e$  von der Lebensdauer  $\tau$  bei konstanten Modulationsfrequenzen  $\nu$ .

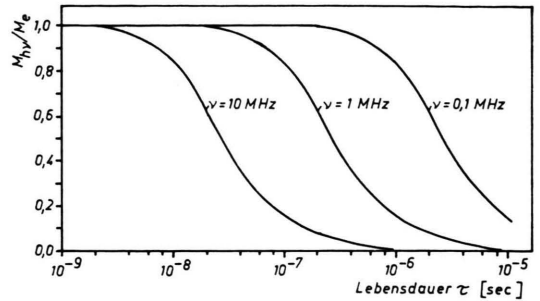


Abb. 2. Abhängigkeit des Verhältnisses  $M_{hv}/M_e$  von der Lebensdauer  $\tau$  bei konstanten Modulationsfrequenzen  $\nu$ .

Benutzt man die Phasenverschiebung zur Messung der Lebensdauer  $\tau$ , so ist bei einer Phasenungenauigkeit  $\Delta(\Delta\varphi)$  der relative Fehler der Lebensdauer im wesentlichen durch

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{1 + \omega^2 \tau^2}{\omega \tau} \Delta(\Delta\varphi) \quad (14)$$

gegeben. Der Fehler der Frequenzmessung ist so gering, daß er im Vergleich zu  $\Delta(\Delta\varphi)$  vernachlässigt werden kann. In Abb. 3 ist  $\Delta\tau/\tau$  für  $\Delta(\Delta\varphi) = 1^\circ$  graphisch dargestellt. Das Fehlerminimum tritt bei der Modulationsfrequenz  $\nu = 1/2\pi\tau$  auf, der eine Phasenverschiebung von  $45^\circ$  und ein Verhältnis der Modulationsgrade  $M_{hv}/M_e = 1/\sqrt{2}$  entsprechen.

Um Kaskadenübergänge zu vermeiden, sollte die Elektronenenergie möglichst wenig über der Anregungsenergie des zu messenden Zustandes liegen. Um das Auftreten von Kaskadenübergängen zu ermitteln, könnte man die Abhängigkeit der Abklingzeit von der Anregungsenergie untersuchen. Diesem Verfahren sind aber praktische Grenzen gesetzt. Ausreichende Fluoreszenzintensitäten lassen sich mit der hier verwendeten Triodenanordnung ohne größere Schwierigkeiten erst oberhalb von etwa 50 eV erzeugen. Deshalb wurde gewöhnlich mit Elektronenenergien von 50 – 200 eV gearbeitet.

Eine experimentell geeignetere und empfindlichere Methode, den Einfluß von Kaskadenübergängen zumindest qualitativ zu ermitteln, bietet die Messung bei verschiedenen Modulationsfrequenzen. Wenn der zu untersuchende Zustand  $U$  von energetisch höher liegenden Zuständen  $U_i'$  mit den Lebensdauern  $\tau_i'$  zusätzlich bevölkert wird, so treten in Gl. (9) weitere additive Glieder auf, und es gilt nicht mehr die einfache Phasenbeziehung (12). Berechnet man  $\tau$  trotzdem nach Gl. (12), so ergeben sich effektive Lebensdauern, die von der Modulationsfrequenz abhängen. Der spezielle Fall, in welchem nur ein hö-

herer Zustand  $U'$  mit dem zu messenden Zustand  $U$  kombiniert, ist von LAWRENCE et al.<sup>7,8</sup> näher untersucht worden. In Fällen, in denen mehrere Zustände  $U_i'$  angeregt werden, sind absolute Lebensdauer-messungen mit der Phasenfluorometermethode praktisch kaum noch durchführbar.

Eine Abhängigkeit der Abklingrate von der Modulationsfrequenz kann sich allerdings auch dann ergeben, wenn sich im Spektrum mehrere Übergänge überlagern und die Lebensdauern der Zustände unterschiedlich sind. Dann treten infolge des Zusammenhanges zwischen dem Modulationsgrad des Fluoreszenzlichtes und der Lebensdauer mit abnehmender Modulationsfrequenz zunehmende effektive Lebensdauern auf. Beim NO wird ein Fall beschrieben, bei dem die Frequenzabhängigkeit wahrscheinlich durch beide Effekte zustande kommt.

Während bei Phasenfluorometern mit optischer Anregung die Phasenverschiebung zwischen dem anregenden und dem Fluoreszenzlicht unmittelbar gemessen werden kann, indem beide Lichtsignale nacheinander auf den gleichen Photomultiplier gerichtet werden<sup>23</sup>, besteht bei Elektronen-Phasenfluorometern das spezifische Problem, daß die Phasendifferenz  $\Delta\varphi = \varphi_{hv} - \varphi_e$  nicht direkt meßbar ist, da der modulierte Elektronenstrahl und das Fluoreszenzlicht nicht mit demselben Empfänger nachgewiesen werden können. Zur Festlegung der Phase  $\varphi_e$  des Elektronenstrahls im Fluoreszenzraum wurden deshalb in früheren Arbeiten<sup>7-10, 22</sup> Referenzlinien, d. h. Atomlinien, die von Zuständen bekannter Lebensdauer ausgehen, verwendet. Dabei mußten meistens Gasmischungen in die Apparatur eingelassen werden, damit das zu untersuchende Bandensystem und die Atom-Referenzlinien gleichzeitig im Spektrum auftreten. Viele Moleküle emittieren bei Elektronenbeschuß aber so komplexe Spektren, daß sich durch die Überlagerung von Molekül- und Referenzspektren oft zusätzliche Fehlerquellen ergeben. In dieser Arbeit wurde deshalb eine zweite Methode zur Bestimmung der Phase des Elektronenstrahls angewendet. Sie beruht auf dem sehr schnellen Abklingen der Fluoreszenz von Luft bei hohen Drucken, das insbesondere von HANLE und Mitarbeitern<sup>24, 25</sup> untersucht worden ist. Die Abklingzeit der Luftfluoreszenz beträgt z. B. bei einem Druck von 1 atm  $6,0 \cdot 10^{-10}$  sec und ist mit einer Genauigkeit von etwa 7% bekannt<sup>25</sup>.

## Apparatur und Experimentelles

Die Meßanordnung ist schematisch in Abb. 4 wiedergegeben. Mit einer Triodenanordnung (K = Kathode; G = Steuergitter; A, A' = Anode) wurde ein in der Intensität sinusförmig modulierter Elektronenstrahl ( $I_K = 1 - 10$  mA) erzeugt. Die Modulation erfolgte mit quartzesteuerten Generatoren  $G_1$ . Mit ihnen konnten feste Modulationsfrequenzen  $\nu_m$  von 0,025, 0,1, 0,3, 0,6, 1,0, 2,0 und 3,0 MHz eingestellt werden. Die Gase wurden kontinuierlich in die Kammer eingelassen und abgepumpt. Durch eine hohe Durchflußgeschwindigkeit wurde vermieden, daß sich in der Kammer Sekundärprodukte ansammelten, die sich durch den Elektronenbeschuß und die Zersetzung der Moleküle an der Kathode bildeten. Das im feldfreien Anodenraum AA' emittierte Fluoreszenzlicht wurde mit einem Gittermonochromator (Bausch & Lomb, 0,5 m) spektral zerlegt und mit dem Photomultiplier Mu 1 (Typ EMI 6256 S oder EMI 9558 B) gemessen. Hinter dem Anodengitter A' wurde ein kleiner Teil des Elektronenstrahls (0,1–1  $\mu$ A) durch drei auf gleichem Potential liegenden Blenden  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  ausgeblendet. Zwischen den Blenden wurde der Druck durch differenziertes Pumpen auf weniger als  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr reduziert. Eine Aluminiumfolie C hatte gegenüber der letzten Blende  $B_3$  eine Spannung von einigen 10 kV, so daß die Elektronen die etwa 10  $\mu$  dicke Folie durchdringen und die hinter der Folie befindliche Luft von 1 atm zur Fluoreszenz anregen konnten. Die Luftfluoreszenz ist ebenfalls mit der Frequenz  $\nu_m$  moduliert und hat wegen der sehr kurzen Abklingzeit praktisch die gleiche Phasenlage wie der Elektronenstrahl. Die Luftfluoreszenz wurde mit dem Photomultiplier Mu 2 (Typ EMI 9558 B) nachgewiesen.

Die in Mu 1 und Mu 2 erzeugten, hochfrequenten Signale  $U_1$  und  $U_2$  wurden in zwei getrennten Kanälen  $M_2$  und  $M_3$  eines Frequenzumsetzers (Wandel & Goltermann, Typ FU 374) auf 25 kHz-Signale  $U_1'$  und  $U_2'$  heruntergemischt. Die Phasendifferenz zwischen den hochfrequenten Signalen  $U_1$  und  $U_2$  wird dabei auf die niederfrequenten Signale  $U_1'$  und  $U_2'$  übertragen<sup>26</sup>. Das zur Mischung notwendige Mischsignal  $U_M$  mit der Frequenz  $\nu_M = \nu_m + 25$  kHz wurde mit einer Mischstufe  $M_1$  und einem Quarzfilter QF additiv aus den Frequenzen der Generatoren  $G_1$  und  $G_2$  erzeugt.

Die Signale  $U_1'$  und  $U_2'$  wurden mit dem Schalter  $S_1$  abwechselnd auf den schmalbandigen (Bandbreite etwa 1 Hz) 25 kHz-Resonanzverstärker RV geschaltet, und ihre Phase mit dem Phasenmesser PM (Wandel & Goltermann, Typ PH-174) gegen die Phase des Ausgangssignals des 25 kHz-Generators  $G_2$  gemessen. Die Differenz beider Phasenmessungen ergibt die Phasendifferenz  $\Delta\varphi$  zwischen den Multipliersignalen  $U_1$  und  $U_2$ . Durch das zweimalige Mischen wurde erreicht, daß Frequenzänderungen des Hochfrequenzgenerators  $G_1$  sich nicht auf die vom Resonanzverstärker RV verstärkten Signale  $U_1'$  und  $U_2'$  auswirken.  $U_1'$  und  $U_2'$  haben

<sup>23</sup> W. DEMTRÖDER, Z. Phys. **166**, 42 [1962].

<sup>24</sup> W. HANLE u. H. G. JANSEN, Z. Naturforsch. **9 a**, 791 [1954].

<sup>25</sup> H. G. KLOSS u. G. WENDEL, Z. Naturforsch. **16 a**, 61 [1961].

<sup>26</sup> A. SCHMILLEN, Z. Phys. **135**, 394 [1953].



vielmehr immer die Frequenz des Generators  $G_2$ . Man kann deshalb die Bandbreite des Resonanzverstärkers sehr schmal machen<sup>23</sup>. Die Meßgröße  $\Delta\Phi$  stellt sich auf zwei Korrekturen  $\Delta\varphi_L$  und  $\Delta\varphi_{app}$  die zu bestimmende Differenz  $\Delta\varphi$  zwischen der Phase des anregenden Elektronenstrahls im Anodenraum  $\varphi_e$  und des Fluoreszenzlichtes  $\varphi_{hv}$  dar. Erstens ist eine Phasenverschiebung  $\Delta\varphi_L$  zu berücksichtigen, die sich durch die Laufzeit der Elektronen vom Anodenraum AA' bis zur Aluminiumfolie C ergibt.  $\Delta\varphi_L$  ist durch die Länge der Driftstrecke A'C, die Elektronenenergie in der Driftstrecke sowie die Modulationsfrequenz gegeben und wurde rechnerisch ermittelt. Die Länge der Driftstrecke A'C betrug 28 cm, und die Blenden  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  hatten gewöhnlich gegenüber der Kathode ein Potential von 200 Volt.

Die zweite Korrektur ergibt sich dadurch, daß die Signale  $U_1$  und  $U_2$  auf den beiden verschiedenen Wegen von den Photomultipliern bis zum Schalter S unterschiedliche Phasendrehungen erleiden. Diese apparativ bedingte Phasenverschiebung  $\Delta\varphi_{app}$  wurde durch gleichzeitige Messung der Luftfluoreszenz mit beiden Multipliern  $Mu_1$  und  $Mu_2$  bestimmt.  $\Delta\varphi_{app}$  erwies sich bei allen Modulationsfrequenzen über mehrere Stunden bis auf  $\pm 0,5^\circ$  konstant.

Der Oszillograph diente zur Kontrolle der Amplituden von  $U_1'$  und  $U_2'$ . Dies war erforderlich, weil im Verstärker RV amplitudenabhängige Phasendrehungen auftraten. Die Amplituden wurden durch Änderung der Spalthöhen am Monochromator abgeglichen.

Zur Aufnahme der Spektren wurde der Phasenmesser PM durch einen phaseneempfindlichen Gleichrichter PG und einen Schreiber Sch ersetzt, und die Wellenlänge mittels des Monochromators kontinuierlich geändert. Die registrierten Intensitäten sind grundsätzlich vom Modulationsgrad und von der Phasenlage des Signals, d. h. von der Lebensdauer des betreffenden Zustandes und der Modulationsfrequenz abhängig [s. Gln. (12) und (13)]. Bei Lebensdauern unterhalb von etwa  $10^{-5}$  sec und der Frequenz 25 kHz, die meistens zur Aufnahme der Spektren benutzt wurde, ist für alle Linien bzw. Banden der Modulationsgrad des Fluoreszenzlichtes aber praktisch noch 100% und die Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  noch vernachlässigbar.

Bei einigen Untersuchungen wurden die Spektren auch mit höheren Modulationsfrequenzen aufgenommen. Setzt sich das Spektrum aus Übergängen von Zuständen mit unterschiedlicher Lebensdauer zusammen, so ändern sich die Intensitäten mit der Modulationsfrequenz.

Die Abklingzeit der Luftfluoreszenz wurde in der gleichen Weise wie von KLOSS und WENDEL<sup>25</sup> bestimmt, und ein innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmender Wert von  $6,6 \cdot 10^{-10}$  sec bei einem Druck von 1 atm erhalten. Außer der Luftfluoreszenz wurde wie früher<sup>22</sup> auch die 5016 Å-Linie des Heliums zur Bestimmung der Phase des Elektronenstrahls verwendet. Zusätzlich wurden auch noch die Molekülbanden  $N_2^+(0,0; B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma)$  und  $CO^+(0,0; B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma)$  zur Eichung herangezogen. Die Lebensdauern der Zustände  $N_2^+(B^2\Sigma)$  und  $CO^+(B^2\Sigma)$  sind von verschiedenen Autoren gemessen worden<sup>10, 13</sup> und können als be-

kannt angenommen werden. Den im folgenden angegebenen Ergebnissen sind die Werte  $\tau(N_2^+) = (67,5 \pm 5)$  nsec und  $\tau(CO^+) = (50 \pm 6)$  nsec zugrunde gelegt. Es sei schon hier vorausgeschickt, daß mit den verschiedenen Methoden in allen Fällen übereinstimmende Ergebnisse erzielt wurden.

Bei den Untersuchungen an einem Bandensystem wurden zunächst die Abklingzeiten der intensivsten Banden bei verschiedenen Gasdrucken, Elektronenenergien und Modulationsfrequenzen absolut bestimmt. Als Referenzsignale wurden dabei die Luftfluoreszenz und die oben angegebenen Atom- bzw. Molekülfluoreszenzen verwendet. Bei dieser Absolutbestimmung setzt sich der Gesamtfehler, bei Verwendung der Luftfluoreszenzeichnung, aus dem Fehler  $\Delta(\Delta\Phi)$  der Phasenmessung sowie den Fehlern von  $\Delta\varphi_{app}$  und  $\Delta\varphi_L$  zusammen. Der Fehler  $\Delta(\Delta\varphi_{app})$  betrug bei allen Modulationsfrequenzen etwa  $\pm 0,5^\circ$ . Für  $\Delta\varphi_L$  wurde immer eine Fehlergrenze von  $\pm 10\%$  angesetzt. Diesem Wert entsprechen bei Modulationsfrequenzen von 100 kHz bis 3 MHz absolute Fehler von  $\Delta\varphi_L$  zwischen  $\pm 0,12^\circ$  und  $\pm 3,6^\circ$ . Die Genauigkeit, mit der  $\Delta\Phi$  gemessen werden konnte, war von der Fluoreszenzintensität und der Zahl der Messungen abhängig. Jede Messung wurde mindestens zehnmal wiederholt. Bei den schwächsten Banden war der Fehler  $\Delta(\Delta\Phi)$  bei 10 Einzelmessungen etwa  $\pm 1,5^\circ$ . In den meisten Fällen betrug der absolute Gesamtfehler von  $\Delta\varphi$  je nach Modulationsfrequenz und Intensität der Bande  $\pm 1^\circ$  bis  $\pm 3^\circ$ , d. h. der Fehler der Lebensdauer etwa  $\pm 4-12\%$  (s. Abb. 3).

Neben den Absolutmessungen wurden innerhalb eines jeden Bandensystems auch Relativmessungen durchgeführt, d. h. die Abklingzeiten aller Banden des betreffenden Systems wurden relativ zu der Abklingzeit der intensivsten Bande gemessen. Der Fehler dieser Relativmessungen war meistens kleiner als  $\pm 0,5^\circ$ , was einer Fehlergrenze der relativen Abklingzeiten von etwa  $\pm 2\%$  entspricht.

## Ergebnisse und Diskussion

### $N_2O^+(B^2\Sigma_u^+)$

Die Lebensdauer des  $N_2O^+(B^2\Sigma_u^+)$ -Zustandes ist früher von DAYTON, DALBY und BENNETT<sup>4</sup> an den (0,0)- und (0,1)-Banden des  $N_2O^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g)$ -Überganges gemessen worden. Dabei wurden die Banden mit Interferenzfiltern von 180 Å Halbwertsbreite aus dem Spektrum herausgefiltert. Die Messungen wurden wiederholt, weil die oben beschriebene Apparatur es ermöglichte, mit wesentlich höherem spektralem Auflösungsvermögen zu arbeiten. Außerdem war es möglich, auch an schwächeren Banden Messungen vorzunehmen.

Abb. 5 zeigt das Spektrum, das beim Beschuß von  $N_2O$  mit Elektronen von 200 eV Energie emittiert wird. Das Spektrum wurde mit der Modulations-

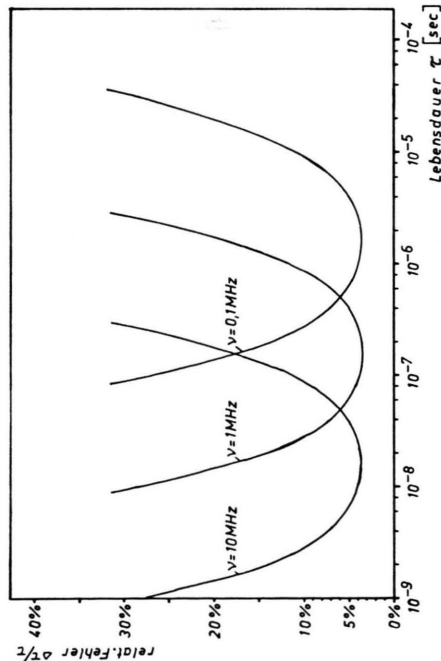


Abb. 3. Abhängigkeit des relativen Fehlers  $\Delta\tau/\tau$  von der Lebensdauer  $\tau$  für  $\Delta(\Delta\varphi) = 1^\circ$  und konstante Modulationsfrequenzen  $\nu$ .

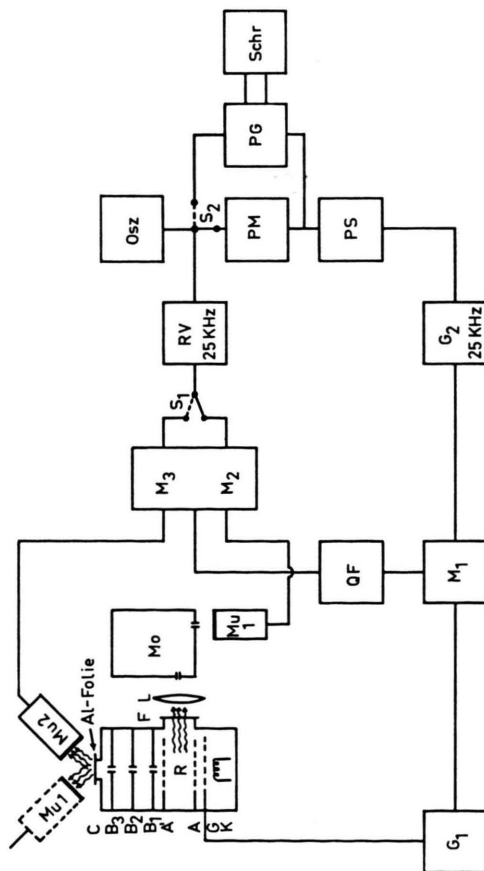


Abb. 4. Blockschild der Apparatur. A, A' Anode; B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> Blenden; C Aluminiumfolie; F Quarzfenster; G Steuergitter; G<sub>1</sub> HF-Generator; G<sub>2</sub> 25 kHz-Generator; K Kathode; Mo Monochromator; Mu 1, Mu 2 Photomultiplier; M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> Mischstufen; Osz Oszillograph; PG Phasenempfindlicher Gleichrichter; PS Phasenschieber; QF Quarzfilter; R Reaktionsraum; S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> Schalter; Schr Schreiber.

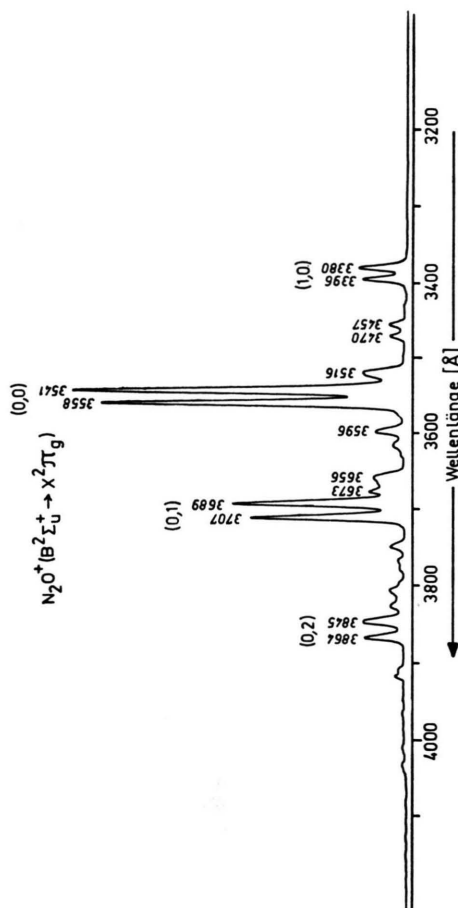


Abb. 5. Emissionsspektrum beim Beschuss von N<sub>2</sub>O mit Elektronen (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 25 kHz; N<sub>2</sub>O-Druck  $3 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite  $\approx 10$  Å; Photomultiplier EMI 6256 S).

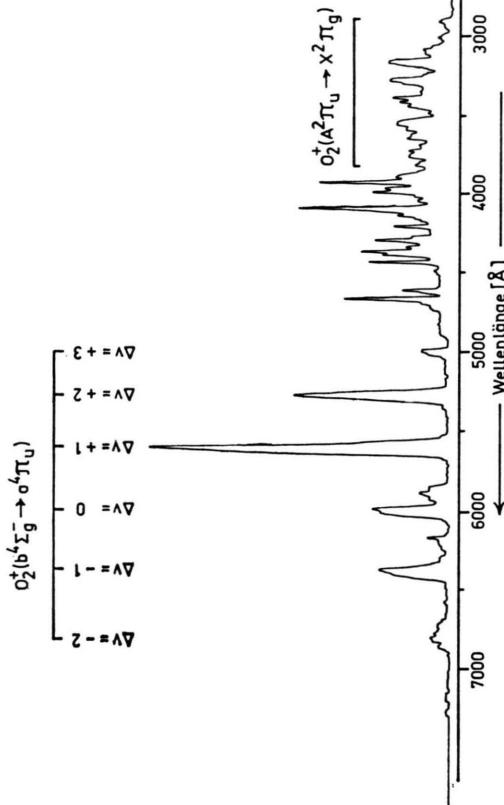


Abb. 7. Emissionsspektrum beim Beschuss von O<sub>2</sub> mit Elektronen (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 25 kHz; O<sub>2</sub>-Druck  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite  $\approx 20$  Å; Photomultiplier EMI 9558 B).

frequenz 25 kHz und einer spektralen Bandbreite von etwa 10 Å aufgenommen. Die Banden (0,0), (0,1), (0,2) und (1,0) sind nach CALLOMON<sup>27</sup> dem  $N_2O^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g)$ -Übergang zuzuordnen. Die schwächeren Emissionen konnten nicht identifiziert werden. Sie gehören aber vermutlich ebenfalls dem  $N_2O^+$ -System an.

Die Ergebnisse der Abklingzeitmessungen an den verschiedenen Banden sind in Tab. 1 wiedergegeben. Als Referenzsignale wurden sowohl die Luftfluoreszenz als auch die 5016 Å-Heliumlinie verwendet. Beide Verfahren ergaben innerhalb einer Streubreite

Wellenlänge der Bande Å	Schwin- gungsüber- gang ( $v'_1, v''_1$ )	Abklingzeit ( $10^{-7}$ sec)	
		diese Arbeit	DAYTON et al. <sup>4</sup>
3380	1,0	$1,87 \pm 0,2$	
3396	1,0	$1,90 \pm 0,2$	
3457	?	1,90	
3470	?	1,92	
3516	?	1,93	
3541	0,0	$2,31 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$
3558	0,0	$2,33 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$
3596	?	2,07	
3656	?	1,90	
3673	?	1,92	
3689	0,1	2,34	$2,6 \pm 0,2$
3707	0,1	2,33	$2,6 \pm 0,2$
3845	0,2	2,28	
3864	0,2	2,31	

Tab. 1. Abklingzeiten von  $N_2O^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g)$ -Banden. Fehlergrenze der Relativmessungen  $\pm 5 \cdot 10^{-9}$  sec.

von  $\pm 2,5\%$  übereinstimmende Werte. Die Untersuchungen bei verschiedenen Modulationsfrequenzen (100, 300 und 600 kHz),  $N_2O$ -Drucken ( $0,3 \cdot 10^{-3}$  bis  $10,5 \cdot 10^{-3}$  Torr) sowie Elektronenenergien (50 bis 200 eV) zeigten keine Abhängigkeit der Abklingzeiten von diesen Parametern. Daraus folgt, daß der  $N_2O(B^2\Sigma_u^+)$ -Zustand bis zu Drucken von  $1 \cdot 10^{-2}$  Torr noch nicht wesentlich durch  $N_2O$  gelöscht wird und daß der Zustand nur direkt angeregt wurde, die Messungen also nicht durch Kaskadenübergänge verfälscht sind. Die in Tab. 1 angegebenen Fehler beziehen sich auf die Absolutmessungen. Bei den Modulationsfrequenzen 300 kHz und 600 kHz wurden auch Relativmessungen durchgeführt. Die relativen Lebensdauern sind auf etwa  $\pm 5 \cdot 10^{-9}$

sec genau. Wie auf Grund der Beziehung (1) zu erwarten ist, stimmen die Abklingzeiten, die an den vom  $B^2\Sigma_u^+(v'=0)$ -Niveau ausgehenden Banden gemessen wurden, innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 5 \cdot 10^{-9}$  sec überein. Zu den Ergebnissen von DAYTON et al.<sup>4</sup> besteht eine etwas über die Fehlergrenzen hinausgehende Diskrepanz. Der  $B^2\Sigma_u^+(v'=1)$ -Zustand hat eine um 18% kürzere Lebensdauer als der  $B^2\Sigma_u^+(v'=0)$ -Zustand. Die Abklingzeiten der nicht identifizierten Banden stimmen bis auf die der Emission bei 3596 Å praktisch mit der Lebensdauer des  $B^2\Sigma_u^+(v'=1)$ -Zustandes überein, so daß man annehmen kann, daß es sich hierbei ebenfalls um Banden handelt, die vom ( $v'=1$ )-Niveau ausgehen.

### NO( $A^2\Sigma^+$ )

Direkte Lebensdauermessungen des NO( $A^2\Sigma^+$ )-Zustandes sind von JEUNEHOMME und DUNCAN<sup>11</sup> und in neuester Zeit nochmals von JEUNEHOMME<sup>28</sup> durchgeführt worden. JEUNEHOMME und DUNCAN verwendeten zur Anregung der NO-Moleküle Impulsentladungen und bestimmten die Lebensdauer des  $A^2\Sigma^+$ -Zustandes aus der Abklingrate des Nachleuchtens der  $\gamma$ -Banden ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ). Für die NO( $A^2\Sigma^+$ )-Moleküle in den Schwingungszuständen  $v'=0, 1$  und 2 erhielten sie Lebensdauern von  $(4,49 \pm 0,54) \cdot 10^{-7}$  sec,  $(4,10 \pm 0,55) \cdot 10^{-7}$  sec und  $(4,48 \pm 0,33) \cdot 10^{-7}$  sec. JEUNEHOMME<sup>28</sup> regte den NO( $A^2\Sigma^+$ ;  $v'=0$ )-Zustand durch kurze Lichtblitze an und untersuchte das Abklingen der Resonanzfluoreszenz

Autoren	$f_{el}$	Meßmethode
WEBER, PENNER <sup>29</sup>	$0,0024 \pm 20\%$	Absorpt.-Messungen
KIVEL, MAYER, BETHE <sup>30</sup>	$\geq 0,0015$	Absorpt.-Messungen
BETHKE <sup>31</sup>	0,0023	Absorpt.-Messungen
DAIBER, WILLIAMS <sup>32</sup>	$0,0034 \pm 25\%$	Absorpt.-Messungen
ANTROPOV et al. <sup>33</sup>	$0,0024 - 0,0043$	Absorpt.-Messungen
KECK et al. <sup>34</sup>	$0,0010 \pm 50\%$	Emissionsmessungen
CALLEAR, SMITH <sup>35</sup>	0,0024	„Quenching“-Messungen
JEUNEHOMME, DUNCAN <sup>11</sup>	$0,0012 \pm 15\%$	Lebensdauer-messung
JEUNEHOMME <sup>28</sup>	0,0027	Lebensdauer-messung
Diese Arbeit	$\geq 0,0013$	Lebensdauer-messung

Tab. 2. Ergebnisse experimenteller Bestimmungen der Oszillatorstärke des NO( $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ )-Überganges.

<sup>27</sup> J. H. CALLOMON, Proc. Chem. Soc. **1959**, 313.

<sup>28</sup> M. JEUNEHOMME, J. Chem. Phys. **45**, 4433 [1966].

<sup>29</sup> D. WEBER u. S. S. PENNER, J. Chem. Phys. **26**, 860 [1957].

<sup>30</sup> B. KIVEL, H. MAYER u. H. BETHE, Ann. Physics **2**, 57 [1957].

<sup>31</sup> G. W. BETHKE, J. Chem. Phys. **31**, 662 [1959].

<sup>32</sup> J. W. DAIBER u. M. J. WILLIAMS, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer **1**, 135 [1960].

<sup>33</sup> E. T. ANTROPOV, A. P. DRONOV, N. N. SOBOLEV u. V. P. CHEREMISINOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR **153** (1), 67 [1963].

<sup>34</sup> J. C. KECK, J. C. CAMM, B. KIVEL u. T. WENTINK JR., Ann. Physics **7**, 1 [1959].

<sup>35</sup> A. B. CALLEAR u. I. W. M. SMITH, Trans. Faraday Soc. **59**, 1720 [1963].

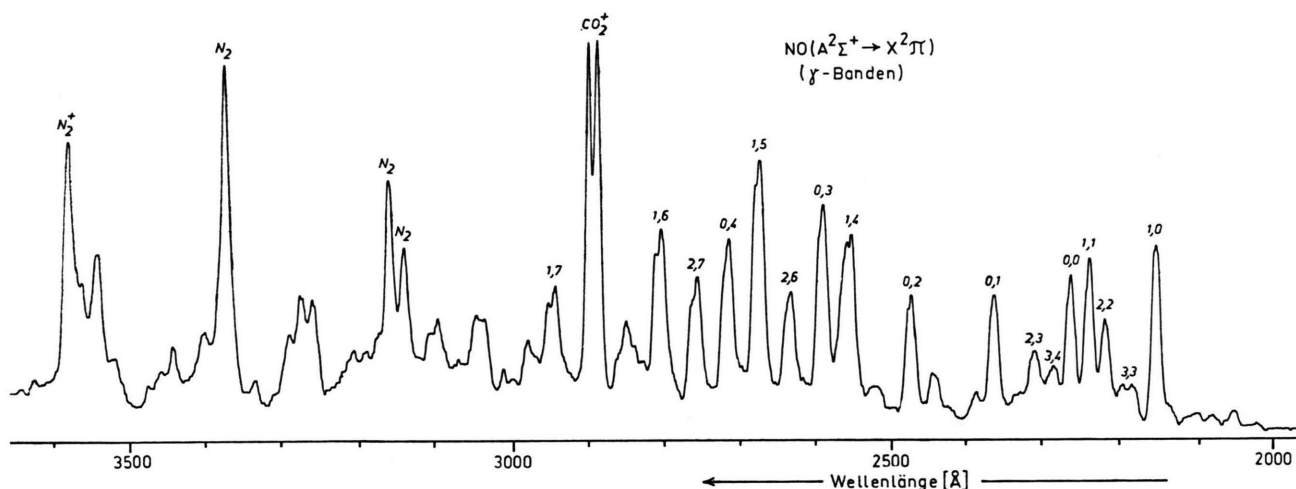


Abb. 6. Emissionsspektrum beim Beschuss von NO mit Elektronen (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 25 kHz; NO-Druck  $4 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite  $\approx 15$  Å; Photomultiplier EMI 6256 S).

der  $\gamma$ -Banden. Er erhielt für die Lebensdauer des  $A^2\Sigma^+(v'=0)$ -Zustandes den wesentlich kleineren Wert von  $(1,965 \pm 0,030) \cdot 10^{-7}$  sec. Die Oszillatorenstärke des  $NO(A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi)$ -Überganges wurde auch schon vorher in mehreren Arbeiten nach anderen Verfahren bestimmt. Die Ergebnisse differieren, wie Tab. 2 zeigt, ebenfalls sehr stark.

Abb. 6 zeigt das Emissionsspektrum beim Beschuss von NO mit Elektronen von 200 eV Energie. Das Spektrum ist mit einer Modulationsfrequenz von 25 kHz und einer Bandbreite von etwa 15 Å aufgenommen. Mit dieser Bandbreite wurden auch die Messungen durchgeführt. Wie man sieht, werden in dem untersuchten Spektralbereich vornehmlich die  $NO(\gamma)$ -Banden emittiert. Weitere NO-Emissionen konnten nicht beobachtet werden. Mit merklichen Intensitäten sind noch  $CO_2^+$ -,  $N_2^+$ - und  $N_2$ -Banden vorhanden. Diese Untergrundemissionen sind sehr leicht anzuregen. Sie treten schon bei Restgasdrücken von  $10^{-5}$  Torr mit merklicher Intensität auf.

Die Messungen erfolgten bei den Modulationsfrequenzen 100 und 300 kHz in den Druck- und Energiebereichen von  $(0,8 - 8,0) \cdot 10^{-3}$  Torr bzw. 80 bis 200 eV. Für Messungen bei anderen Modulationsfrequenzen sowie niedrigeren Drücken und Energien waren die Intensitäten zu schwach. Als Referenzsignale wurden die 5016 Å-Heliumlinie, die Luftfluoreszenz und außerdem die  $N_2^+(0,0; B \rightarrow X)$ -Bande verwendet. Bei beiden Modulationsfrequenzen wurde in den oben angegebenen Bereichen keine Abhängigkeit der Abklingzeiten vom NO-Druck oder von der Elektronenenergie festgestellt.

Tab. 3 zeigt die Ergebnisse, die mit 300 kHz Modulationsfrequenz erhalten wurden. Es sind wieder die absoluten Fehler angegeben. Die Genauigkeit der Relativmessungen betrug etwa  $\pm 1 \cdot 10^{-8}$  sec. Wie man sieht, weichen die Werte für die fünf

Bande ( $v', v''$ )	effektive Abklingzeit ( $10^{-7}$ sec)		
	diese Arbeit	JEUNEHOMME, DUNCAN <sup>11</sup>	JEUNEHOMME <sup>28</sup>
0,0	4,10	$4,49 \pm 0,54$	$1,965 \pm 0,030$
0,1	$4,25 \pm 0,5$		
0,2	4,30		
0,3	4,05		
0,4	4,45		
1,0	3,80	$4,10 \pm 0,55$	
1,1	3,75		
1,4	3,90		
1,5	4,25		
1,6	4,20		
2,6	4,05	$4,48 \pm 0,33$	
2,7	4,10		
2,8			

Tab. 3. Ergebnisse von Abklingzeitmessungen an den  $NO(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ -Banden. Fehlergrenze der Relativmessungen  $\pm 1 \cdot 10^{-8}$  sec.

( $v'=0$ )- und für die fünf ( $v'=1$ )-Banden über diese Fehlergrenze hinaus voneinander ab, obwohl man für Banden von  $v''$ -Progressionen auch dann dieselben Abklingzeiten erhalten müßte, wenn Kaskadenübergänge oder Energieübertragungsprozesse auftreten. Die Abweichungen deuten darauf hin, daß den  $\gamma$ -Banden noch andere Emissionen, und zwar wahrscheinlich  $NO(\beta)$ -Banden, überlagert sind, deren oberer Zustand  $B^2\Pi$  eine Lebensdauer von  $(2 - 3) \cdot 10^{-6}$  sec besitzt<sup>11</sup>.



Beim Übergang von 300 kHz zu 100 kHz Modulationsfrequenz wurden an allen Banden im Durchschnitt um 10–20% längere Abklingzeiten gefunden, und außerdem waren die Unterschiede innerhalb der  $v''$ -Progressionen noch größer als bei 300 kHz. Diese Ergebnisse erhärten die Annahme, daß die Messungen durch Überlagerungen der  $\gamma$ -Banden mit anderen, von langlebigeren Zuständen ausgehenden Emissionen verfälscht werden. Darüber hinaus bestätigen sie die Annahme von JEUNEHOMME<sup>28</sup>, daß der  $A^2 \Sigma^+$ -Zustand auch durch Kaskadenübergänge von energetisch höher liegenden NO-Zuständen bevölkert wird. Da beide Störeffekte die effektiven Abklingzeiten vergrößern, können die in Tab. 3 angegebenen Werte nur als obere Grenze für die Lebensdauern der betreffenden NO( $A^2 \Sigma^+$ )-Zustände betrachtet werden. Da JEUNEHOMME bei seinen neuesten Messungen beide Fehlerquellen vermeiden konnte, ist der Wert  $\tau(v'=0) = 1,96 \cdot 10^{-7}$  sec mit größerer Sicherheit korrekt.

### $O_2^+(b^4 \Sigma_g^-)$ und $O_2(A^2 \Sigma_u)$

Beim Beschuß von  $O_2$  mit Elektronen von 200 eV Energie erhält man das in Abb. 7 wiedergegebene Spektrum. Es wurde bei einer Bandbreite von etwa 20 Å mit einem Multiplier vom Typ EMI 9558 B aufgenommen. Die Modulationsfrequenz betrug 25 kHz. Das Spektrum enthält das 1. und 2. negative System, ( $b^4 \Sigma_g^- \rightarrow a^4 \Pi_u$ ) bzw. ( $A^2 \Pi_u \rightarrow X^2 \Pi_g$ ), des  $O_2^+$ -Ions. Die Emissionen im mittleren Spektralbereich zwischen etwa 4100 und 5200 Å wurden nicht identifiziert. In neuester Zeit hat JEUNEHOMME<sup>14</sup> Lebensdauermessungen an beiden  $O_2^+$ -Übergängen durchgeführt, wobei die Anregung durch Impulsentladungen in Sauerstoff und in Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff erfolgte. In dieser Arbeit wurden die Lebensdauern beider  $O_2^+$ -Zustände noch einmal untersucht und bis zu wesentlich niedrigeren  $O_2$ -Drucken gemessen.

### $O_2^+(b^4 \Sigma_g^-)$

Die Emission des ( $b^4 \Sigma_g^- \rightarrow a^4 \Pi_u$ )-Systems besteht aus Sequenzen sehr dicht beieinanderliegender und sich überlappender Banden. Abb. 8 zeigt die Sequenzen noch einmal mit einer Bandbreite von 15 Å, bei der auch die folgenden Messungen durchgeführt wurden. Die Pfeile geben die Wellenlängen der Bandenköpfe an. Da die Banden zu kurzen Wellenlängen hin abgeschattiert sind<sup>36</sup>, konnten in den

Sequenzen  $\Delta v = -1, 0, +1$  und  $+2$  bei 15 Å Bandbreite die Banden (0,1), (0,0), (1,0) und (2,0) isoliert von den übrigen Banden untersucht werden.

Die Messungen wurden bei den Modulationsfrequenzen 25, 100 und 300 kHz, Elektronenenergien von 50 bis 200 eV und  $O_2$ -Drucken von  $(0,6 - 16) \cdot 10^{-3}$  Torr durchgeführt. Als Referenzsignale dienten die Luftfluoreszenz und die  $CO^+(0,0; B^2 \Sigma \rightarrow X^2 \Sigma)$ -Emission. Beide lieferten innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen die gleichen Ergebnisse. Die Heliumlinie wurde nicht verwendet, weil sie in unmittelbarer Nähe der ( $\Delta v = 3$ )-Sequenz liegt.

Da keine Energie- und Frequenzabhängigkeit der Abklingzeiten gefunden wurde, kann man Kaskadenübergänge recht sicher ausschließen. Das Ergebnis der Druckabhängigkeitsmessungen zeigt Abb. 9 am Beispiel der (0,0)-Bande. Die Abklingrate  $R = 1/\tau_{eff}$  ist gegen den  $O_2$ -Druck aufgetragen. Für die (1,0)- und (2,0)-Banden wurde dieselbe lineare Abhängigkeit mit derselben Steigung der Geraden gefunden. Die Geraden sind in Abb. 9 der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Sie liegen um  $0,026 \cdot 10^6$  sec<sup>-1</sup> und  $0,063 \cdot 10^6$  sec<sup>-1</sup> parallel verschoben unterhalb der Geraden für die (0,0)-Bande. Der lineare Anstieg der Abklingraten mit wachsendem  $O_2$ -Druck ist offensichtlich auf die Löschung der  $O_2^+(b^4 \Sigma_g^-)$ -Ionen durch  $O_2$ -Moleküle zurückzuführen. Durch Extrapolation der Geraden auf den Druck  $p=0$  erhält man für die Lebensdauern der  $O_2^+(b^4 \Sigma_g^-)$ -Ionen in den Schwingungszuständen  $v'=0, 1$  und  $2$  die in Tab. 4 angegebenen Werte. Die Tabelle enthält die Fehler der Absolutmessungen. Der relative Fehler der angegebenen Lebensdauern beträgt etwa  $\pm 0,02 \cdot 10^{-6}$  sec. In Abb. 9 sind auch die von JEUNEHOMME<sup>14</sup> in diesem Druck-

$v'$	Lebensdauer $\tau v'$ ( $10^{-6}$ sec)	
	JEUNEHOMME <sup>14</sup>	diese Arbeit
0	$1,12 \pm 0,04$	$1,20 \pm 0,10$
1	$1,10 \pm 0,05$	$1,24 \pm 0,10$
2	$1,22 \pm 0,04$	$1,30 \pm 0,12$

Tab. 4. Ergebnisse von Lebensdauermessungen des  $O_2^+(b^4 \Sigma_g^-)$ -Zustandes. Fehlergrenze der Relativmessungen  $\pm 0,02 \cdot 10^{-6}$  sec.

bereich gemessenen Abklingkonstanten eingetragen. Die Extrapolation dieser Werte auf den Druck  $p=0$  liefert eine etwas kleinere Lebensdauer (s. Tab. 4). Aus der Steigung der in Abb. 9 gezeigten Geraden

<sup>36</sup> R. W. B. PEARSE U. A. G. GAYDON, The Identification of Molecular Spectra, Chapman and Hall, London 1950.

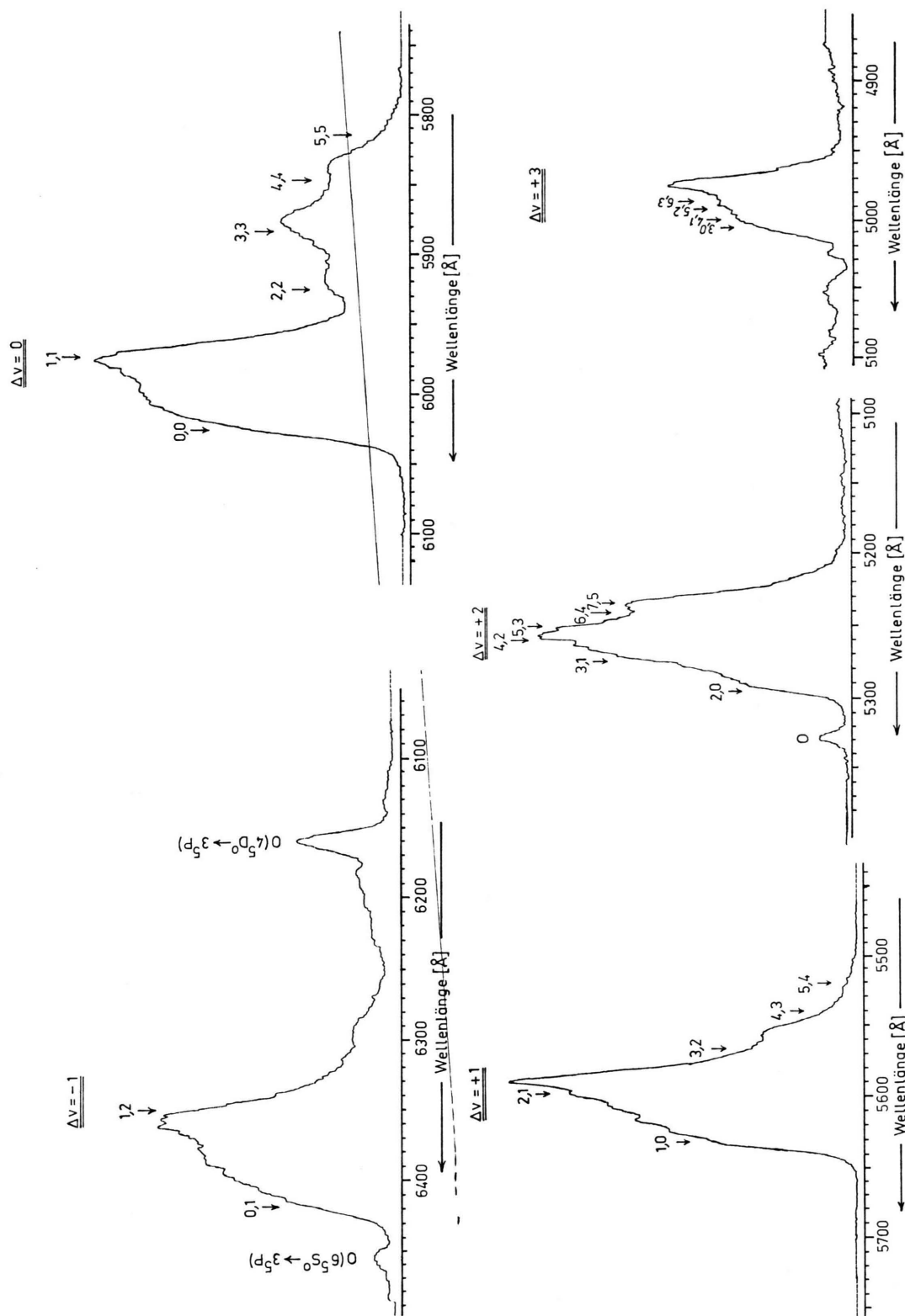


Abb. 8.  $O_2^+(b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4II_u)$ -Banden (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 25 kHz;  $O_2$ -Druck  $(4-7,5) \cdot 10^{-8}$  Torr; spektrale Bandbreite  $\approx 15 \text{ \AA}$ ; Photomultiplier EMI 9558 B).

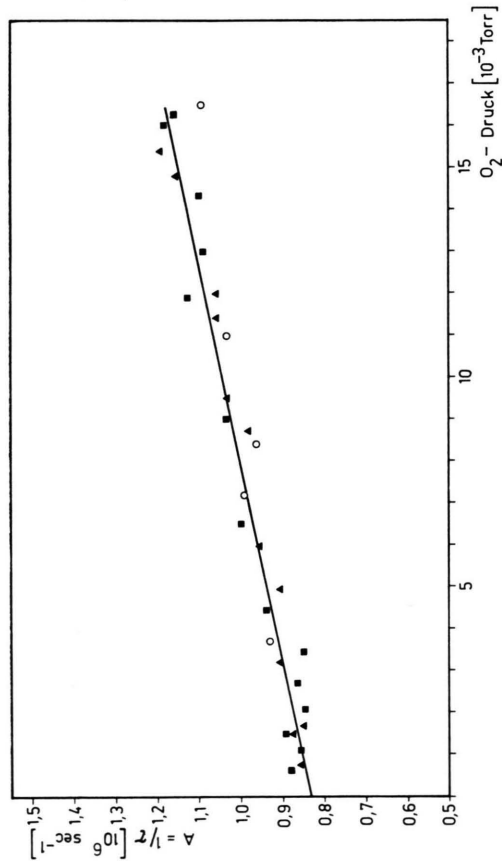


Abb. 9. Abhängigkeit der Abklingkonstanten des  $O_2^+(b^4 \Sigma_g^-; v'=0)$ -Zustandes vom  $O_2$ -Druck. (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 100 kHz; Referenzsignale: ■ Luftfluoreszenz, ▲  $CO^+(O,O; B-X)$ -Bande; ○ Werte von JEUNEHOMME <sup>14</sup>).

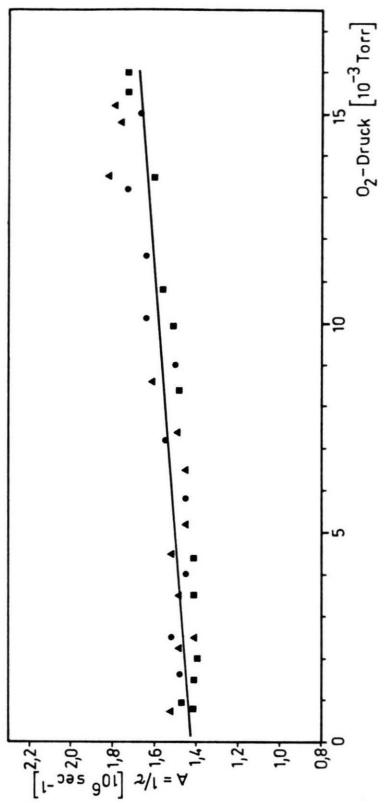


Abb. 11. Abhängigkeit der Abklingkonstanten des  $O_2^+(A^2 \Pi_u)$ -Zustandes vom  $O_2$ -Druck. (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 300 kHz; Referenzsignale: ■ Luftfluoreszenz, ●  $N_2^+(O,O; B-X)$ -Bande, ▲  $CO^+(O,O; B-X)$ -Bande.)

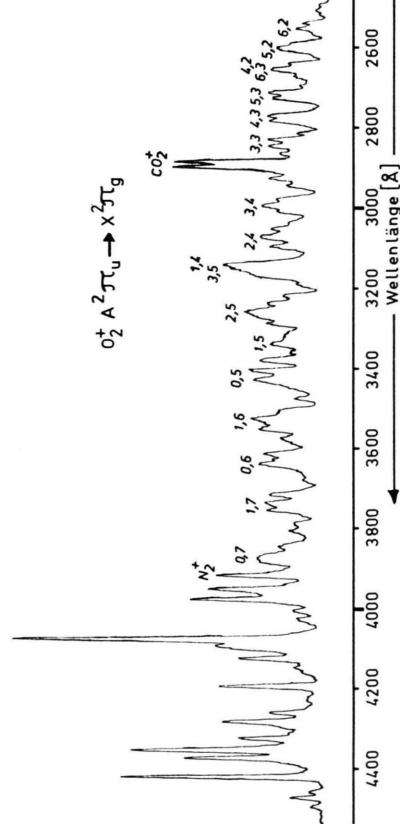


Abb. 10.  $O_2^+(A^2 \Pi_u \rightarrow X^2 \Pi_g)$ -Banden. (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 25 kHz;  $O_2$ -Druck  $7 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite  $\approx 15$  Å; Photomultiplier EMI 6256 S.)

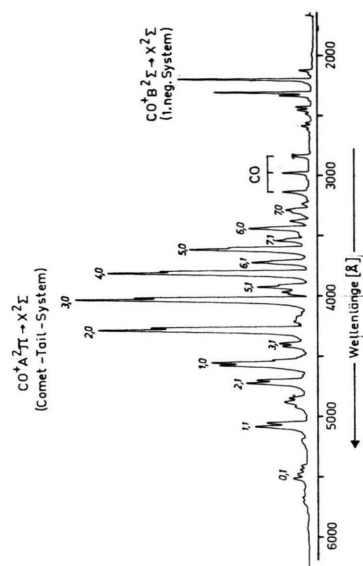


Abb. 12. Emissionsspektrum beim Beschuss von CO mit Elektronen. (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 25 kHz;  $CO$ -Druck  $3,5 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite  $\approx 20$  Å; Photomultiplier EMI 6256 S.)

erhält man nach Gl. (8) den Löschquerschnitt

$$Q = (9,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$$

für den Stoß eines  $\text{O}_2^+(\text{b}^4 \Sigma_g^-)$ -Ions mit einem  $\text{O}_2$ -Molekül. Bei der Berechnung von  $Q$  ist die mittlere Relativgeschwindigkeit für eine Boltzmann-Verteilung bei 25 °C benutzt worden.

Außer an den Banden (0,1), (0,0), (1,0) und (2,0) wurden Messungen an bestimmten Wellenlängenbereichen innerhalb der Sequenzen durchgeführt. In Tab. 5 sind die auf den Druck  $p=0$  extrapolierten Abklingzeiten aufgeführt. In der ersten und zweiten Spalte sind die mittleren Wellenlängen und die Bandbreiten angegeben. Die mittleren Wellenlängen liegen im Bereich von Banden mit höheren Schwingungsniveaus  $v'$  (siehe Abb. 8). Qualitativ zeigt sich, daß die Lebensdauer mit  $v'$  merklich ansteigt.

### $\text{O}_2^+(\text{A}^2 \Pi_u)$

In Abb. 10 ist das  $\text{O}_2^+(\text{A}^2 \Pi_u \rightarrow \text{X}^2 \Pi_g)$ -System mit einer kleineren Bandbreite von etwa 15 Å wiedergegeben. Das Spektrum ist mit dem in diesem Spektralbereich empfindlicheren Multiplier Typ EMI 6256 S aufgenommen.

Die Messungen erfolgten an den Banden (5,3), (4,3), (5,2), (3,4), (0,5) und (0,6) ebenfalls mit einer Bandbreite von etwa 15 Å, bei Elektronenenergien von 50–200 eV,  $\text{O}_2$ -Drucken von (0,7 bis 16)  $\cdot 10^{-3}$  Torr und bei den Modulationsfrequenzen 25, 100, 300 und 600 kHz. An allen Banden wurde, unabhängig von der Modulationsfrequenz und der Elektronenenergie, eine zwar schwache, aber eindeutige Druckabhängigkeit der Abklingkonstanten gefunden (Abb. 11). Die Extrapolation der Geraden auf den Druck  $p=0$  ergibt die Lebensdauer

$$\tau(\text{A}^2 \Pi_u) = (7,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-7} \text{ sec.}$$

Sie stimmt gut mit dem von JEUNEHOMME<sup>14</sup> gemessenen Wert von  $(6,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ sec}$  überein. Aus der Druckabhängigkeit folgt ein Löschquerschnitt von

$$Q = (7,3 \pm 1,5) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$$

für die Löschung der  $\text{O}_2^+(\text{A}^2 \Pi_u)$ -Ionen durch  $\text{O}_2$ -Moleküle. JEUNEHOMME<sup>14</sup> hat im Bereich von (3,7 bis 32)  $\cdot 10^{-3}$  Torr keine Druckabhängigkeit der Abklingrate des ( $\text{A}^2 \Pi_u$ )-Zustandes feststellen können.

Emissionsmessungen von STEWART und GABATHULER<sup>37</sup> und von BEYER<sup>38</sup> haben dagegen ergeben, daß die angeregten  $\text{O}_2^+(\text{A}^2 \Pi_u)$ -Moleküle bei Drucken oberhalb von  $2 \cdot 10^{-2}$  Torr schon merklich gelöscht werden. Unter Verwendung der oben angegebenen Lebensdauer des  $\text{A}^2 \Pi_u$ -Zustandes kann man aus den Messungen von BEYER (seine Abb. 76) ebenfalls einen Wirkungsquerschnitt für die Löschung der  $\text{O}_2^+(\text{A}^2 \Pi_u)$ -Ionen durch Sauerstoff berechnen. Man erhält einen Wert, der in der gleichen Größenordnung liegt wie der oben angegebene Löschquerschnitt. Relativmessungen bei den Modulationsfrequenzen 100 und 300 kHz ergaben, daß die Abklingzeiten aller untersuchten Banden innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 0,3 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$  übereinstimmen. Der relativ große Fehler ist auf die geringe Intensität der Banden zurückzuführen.

### $\text{CO}^+(\text{A}^2 \Pi)$ und $\text{CO}^+(\text{B}^2 \Sigma)$

Vom  $\text{CO}^+$ -Ion sind die beiden angeregten Zustände  $\text{A}^2 \Pi$  und  $\text{B}^2 \Sigma$  und die Übergänge  $\text{A}^2 \Pi \rightarrow \text{X}^2 \Sigma$  (Comet-tail-System),  $\text{B}^2 \Sigma \rightarrow \text{X}^2 \Sigma$  (1. negatives System) und  $\text{B}^2 \Sigma \rightarrow \text{A}^2 \Pi$  (Baldet-Johnson-System) bekannt. Die Lebensdauer des  $\text{A}^2 \Pi$ -Zustandes ist von BENNETT und DALBY<sup>2</sup> und die des  $\text{B}^2 \Sigma$ -Zustandes von LAWRENCE<sup>7</sup>, SCHWENKER<sup>16</sup> und HESSER und DRESSLER<sup>10</sup> untersucht worden. Die Ergebnisse von BENNETT und DALBY sind in Tab. 6 angegeben. Für die  $\text{B}^2 \Sigma$ -Lebensdauer sind  $(3,95 \pm 0,3) \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ <sup>7</sup>,  $(1,01 \pm 0,05) \cdot 10^{-7} \text{ sec}$ <sup>16</sup> und  $(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ <sup>10</sup> gemessen worden. SCHWENKER gibt einen Löschquerschnitt für Stöße zwischen  $\text{CO}^+(\text{B}^2 \Sigma)$  und CO von  $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ an}$ . In den Abb. 12 und 13 sind Spektren wiedergegeben, die beim Beschuß von CO mit Elektronen von 200 eV Energie auftreten. Mit der weitaus stärksten Intensität erscheint bei genügend kleiner Modulationsfrequenzen (Abb. 12) das Comet-tail-System zwischen etwa 3000 Å und 5500 Å. In diesem Wellenlängenbereich liegen auch das Baldet-Johnson-System des  $\text{CO}^+$  sowie zum Teil auch Banden des Ångström-Systems ( $\text{B}^1 \Sigma^+ \rightarrow \text{A}^1 \Pi$ ) und des 3. positiven Systems ( $\text{b}^3 \Sigma^+ \rightarrow \text{a}^3 \Pi$ ) des CO-Moleküls. Dies zeigt sich in dem Spektrum der Abb. 13, welches mit der Modulationsfrequenz 1 MHz und etwa 15 Å Bandbreite aufgenommen ist. Infolge der relativ langen Lebensdauer des  $\text{CO}^+(\text{A}^2 \Pi)$ -Zustandes

<sup>37</sup> D. T. STEWART u. E. GABATHULER, Proc. Phys. Soc. **72**, 287 [1958].

<sup>38</sup> K. D. BEYER, Dissertation, Bonn 1966.



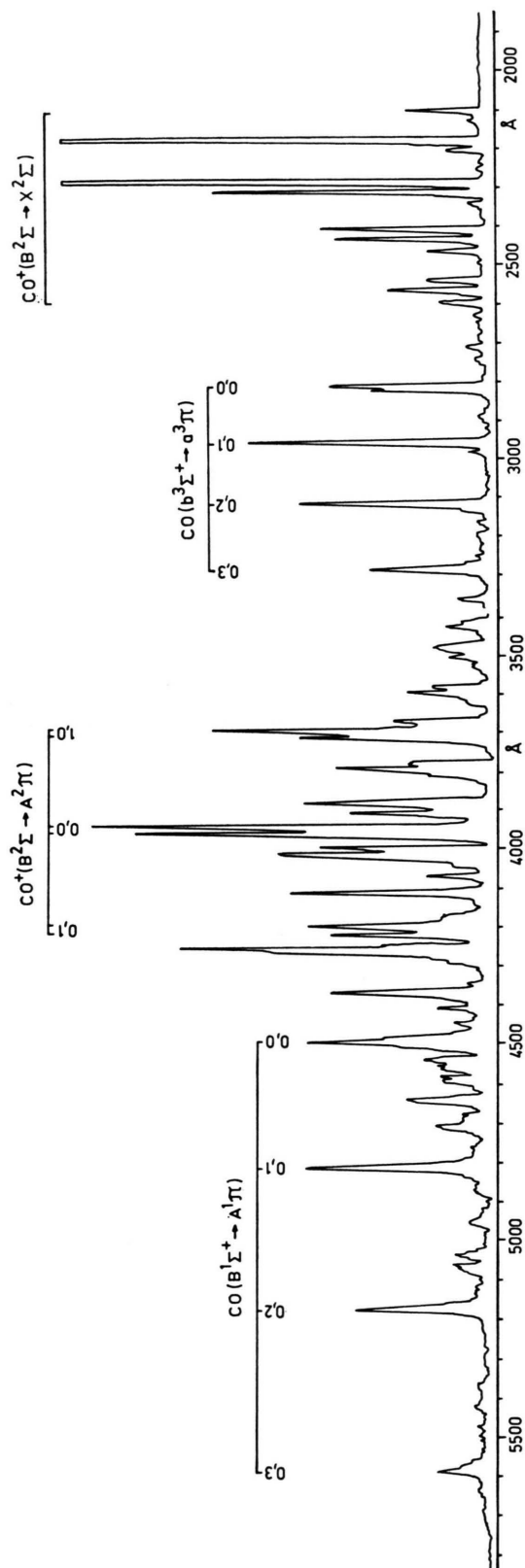


Abb. 13. Emissionsspektrum beim Beschuss von CO mit Elektronen, aufgenommen mit der Modulationsfrequenz 1 MHz

mittlere Wellenlänge $\lambda_0$ (Å)	Bandbreite (Å)	effektive Abklingzeit ( $10^{-6}$ sec)
5890	30	$1,46 \pm 0,15$
5830	30	$2,00 \pm 0,15$
5240	20	$1,96 \pm 0,15$
4990	30	$2,00 \pm 0,15$

Tab. 5. Effektive Abklingzeiten einzelner Wellenlängenbereiche innerhalb der  $O_2^+(b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u)$ -Sequenzen (extrapoliert auf den Druck  $p=0$ ; Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 100 kHz).

Bande ( $v', v''$ )	Wellenlänge (Å)	Abklingzeit ( $10^{-6}$ sec) diese Arbeit ( $\tau_{max}$ )	BENNETT u. DALBY
1,0	4566	$2,60 \pm 0,10$	$2,61 \pm 0,20$
1,1	5072	$3,09 \pm 0,12$	$2,95 \pm 0,22$
2,0	4272	$2,46 \pm 0,10$	$2,48 \pm 0,21$
2,1	4711	$2,81 \pm 0,12$	$2,74 \pm 0,21$
3,0	4018	$2,22 \pm 0,12$	$2,36 \pm 0,15$
4,0	3796	$2,11 \pm 0,10$	$2,22 \pm 0,13$
5,0	3601	$2,04 \pm 0,15$	$2,11 \pm 0,13$
6,0	3428	$1,83 \pm 0,15$	
6,1	3705	$1,29 \pm 0,18$	
7,1	3526	$1,83 \pm 0,20$	

Tab. 6. Maximalwerte der an den Comet-tail-Banden gemessenen Abklingzeiten. Fehlergrenze der Relativmessungen  $\pm 0,1 \cdot 10^{-6}$  sec.

Bande ( $v', v''$ )	Abklingzeit ( $10^{-8}$ sec)
0,0	$4,60 \pm 0,8$
0,1	$4,60 \pm 0,8$
0,2	4,50
1,0	4,75
1,2	4,60
1,3	4,70
2,4	4,40
2,5	4,55

Tab. 7. Abklingzeiten von  $CO^+(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^-)$ -Banden (extrapoliert auf den Druck  $p=0$ ; Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 2 MHz; Fehlergrenze der Relativmessungen  $\pm 3 \cdot 10^{-9}$  sec).

von einigen  $10^{-6}$  sec und der wesentlich kürzeren Lebensdauern der  $\text{CO}^+(\text{B}^2\Sigma^-)$ -,  $\text{CO}(\text{B}^1\Sigma^+)$ - und  $\text{CO}(\text{b}^3\Sigma^+)$ -Zustände andererseits sind die Comet-tail-Banden bei 1 MHz Modulationsfrequenz soweit geschwächt, daß die  $\text{CO}^+(\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{A}^2\Pi)$ - und die CO-Banden deutlicher hervortreten.

### $\text{CO}^+(\text{B}^2\Sigma^-)$

Die Lebensdauer des  $\text{CO}^+(\text{B}^2\Sigma^-)$ -Zustandes wurde zunächst an dem 1. negativen System untersucht, und zwar mit einer Bandbreite von etwa  $15 \text{ \AA}$ , mit der auch das Spektrum in Abb. 14 aufgenommen ist. Als Referenzsignale dienten die Luftfluoreszenz und die  $5016 \text{ \AA}$ -Heliumlinie. Die Absolutmessungen wurden an den beiden intensivsten Banden (0,0) und (0,1) mit den Frequenzen 0,6, 1,0, 2,0 und 3,0 MHz im Energie- und CO-Druckbereich von 50 – 200 eV bzw.  $(0,5 - 18) \cdot 10^{-3}$  Torr durchgeführt. Die Abklingrate erwies sich als unabhängig von der Elektronenenergie und von der Modulationsfrequenz, so daß Störungen durch Kaskadenübergänge recht sicher auszuschließen sind. Sie sind auch schon deshalb unwahrscheinlich, weil oberhalb vom  $\text{B}^2\Sigma^-$ -Zustand keine weiteren stabilen Zustände des  $\text{CO}^+$  bekannt sind. Die Abhängigkeit der Abklingrate vom CO-Druck ist in Abb. 15 wiedergegeben. Die Extrapolation der Geraden auf den Druck  $p=0$  ergibt die Lebensdauer

$$\tau(\text{B}^2\Sigma^-) = (4,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Die Steigung der Geraden liefert den Löschquerschnitt

$$Q = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$$

für die mittlere Relativgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur. Bei der Modulationsfrequenz 2 MHz wurden die Abklingzeiten von sieben Banden relativ zu der (0,0)-Bande gemessen. Der Fehler dieser Relativmessungen beträgt etwa  $\pm 0,3 \cdot 10^{-8}$  sec. Innerhalb dieser Fehlergrenze stimmen die Abklingzeiten aller untersuchten Banden überein (s. Tab. 7).

Die Lebensdauer des  $\text{B}^2\Sigma^-$ -Zustandes wurde zur Kontrolle auch am  $(\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{A}^2\Pi)$ -System untersucht. Bei Modulationsfrequenzen oberhalb 1 MHz ergab sich erwartungsgemäß der gleiche Wert wie bei den Messungen am  $(\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{X}^2\Sigma^-)$ -System. Bei diesen Frequenzen war der Modulationsgrad des Comet-tail-Systems bzw. dessen Intensität so klein, daß es genügend sauber vom  $(\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{A}^2\Pi)$ -System getrennt war. Unterhalb von 1 MHz wurden

mit abnehmender Frequenz merklich längere Abklingzeiten gefunden, da die Comet-tail-Banden bei abnehmender Modulationsfrequenz stark hervortreten und die  $(\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{A}^2\Pi)$ -Banden mehr und mehr überlagern.

### $\text{CO}^+(\text{A}^2\Pi)$

Abb. 16 zeigt das Comet-tail-System mit einer Bandbreite von etwa  $15 \text{ \AA}$ , bei der die Dublettstruktur der  $(^2\Pi_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma_{1/2})$ - und  $(^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Sigma_{1/2})$ -Banden teilweise aufgelöst ist. Zunächst wurde jedoch mit einer so großen Bandbreite gearbeitet, daß jeweils beide Unterbanden im spektralen Durchlaßbereich lagen. Die Messungen erfolgten mit den Modulationsfrequenzen 25 und 100 kHz. Bei diesen Frequenzen überwiegt die Intensität der Comet-tail-Banden die der  $\text{CO}^+(\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{A}^2\Pi)$ - und der CO-Emissionen so stark, daß eine Verfälschung der Messungen durch diese Banden praktisch ausgeschlossen werden kann. Der  $\text{CO}^+(\text{B}^2\Sigma^-)$ -Zustand kombiniert zwar durch den  $(\text{B} \rightarrow \text{A})$ -Übergang mit dem  $\text{CO}^+(\text{A}^2\Pi)$ -Zustand, der Einfluß dieses Kaskadenüberganges ist aber vernachlässigbar gering, weil die Lebensdauer des  $\text{B}^2\Sigma^-$ -Zustandes erheblich kleiner als die des  $\text{A}^2\Pi$ -Zustandes ist.

Die Druckabhängigkeit der Abklingraten wurde im Bereich von  $(0,5 - 18) \cdot 10^{-3}$  Torr gemessen. Sie ist am Beispiel der (3,0)-Bande in Abb. 17 für 200 eV Elektronenenergie und 100 kHz Modulationsfrequenz wiedergegeben. Die auffallende Abhängigkeit vom CO-Druck wurde auch bei den Abklingraten aller anderen untersuchten Comet-tail-Banden (Abb. 18), und zwar sowohl bei der Modulationsfrequenz 100 kHz als auch bei 25 kHz gefunden. In allen Fällen sind die Steigungen der Kurven im Bereich hoher CO-Drucke praktisch gleich. Ebenso treten die Minima immer bei etwa  $4 \cdot 10^{-3}$  Torr auf. Die den Minima entsprechenden Lebensdauern  $\tau_{\text{max}}$  sind in Tab. 6 aufgeführt. Sie stimmen mit den Werten von BENNETT und DALBY<sup>2</sup> überein. Bemerkenswert ist, daß die Lebensdauern  $\tau_{\text{max}}$  innerhalb der  $v''$ -Progressionen über die Fehlergrenzen hinaus differieren, obwohl nach Gl. (1) Emissionen vom gleichen oberen Zustand gleiche Abklingzeiten haben sollten. Dieser Effekt kann nicht von  $\text{CO}^+(\text{B} \rightarrow \text{A})$ - und  $\text{CO}(\text{B} \rightarrow \text{A})$ -Banden, eventuell infolge einer unvollständigen Auflösung, verursacht sein, da er bei mehreren  $v''$ -Progressionen zu bemerken ist.

Besonders auffallend ist die Druckabhängigkeit der Abklingraten bei kleinen CO-Drucken, die BEN-

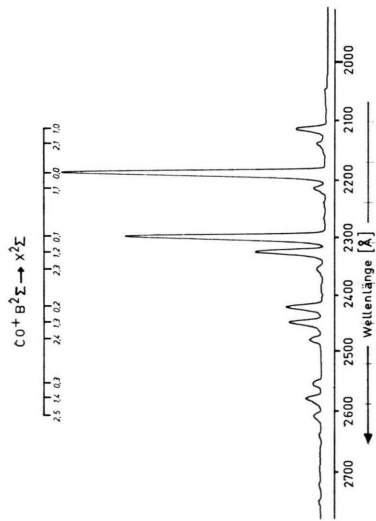


Abb. 14. Erstes negatives System des  $\text{CO}^+$ -Ions. (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 25 kHz; CO-Druck  $4 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite  $\approx 15$  Å; Photomultiplier EMI 6256 S.)

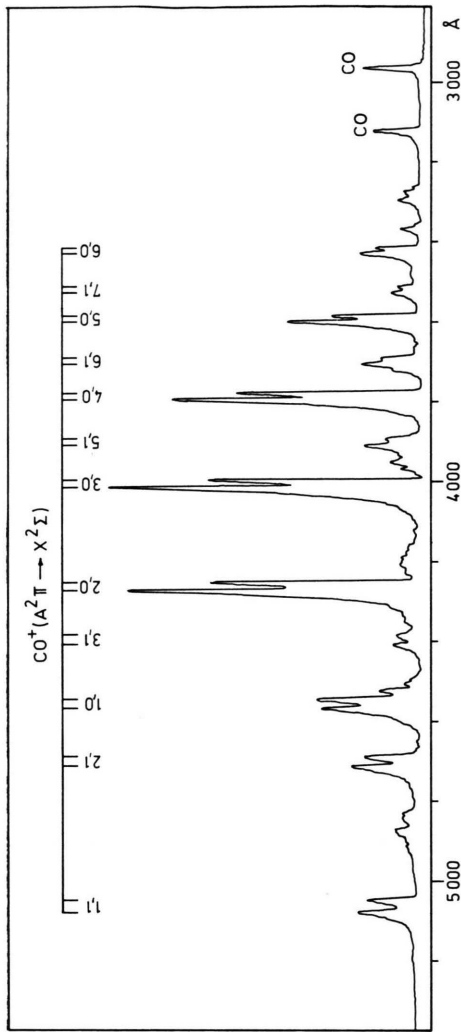


Abb. 16. Comet-tail-System des  $\text{CO}^+$ . (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 25 kHz; CO-Druck  $4 \cdot 10^{-3}$  Torr; spektrale Bandbreite  $\approx 15$  Å; Photomultiplier EMI 6256 S.)

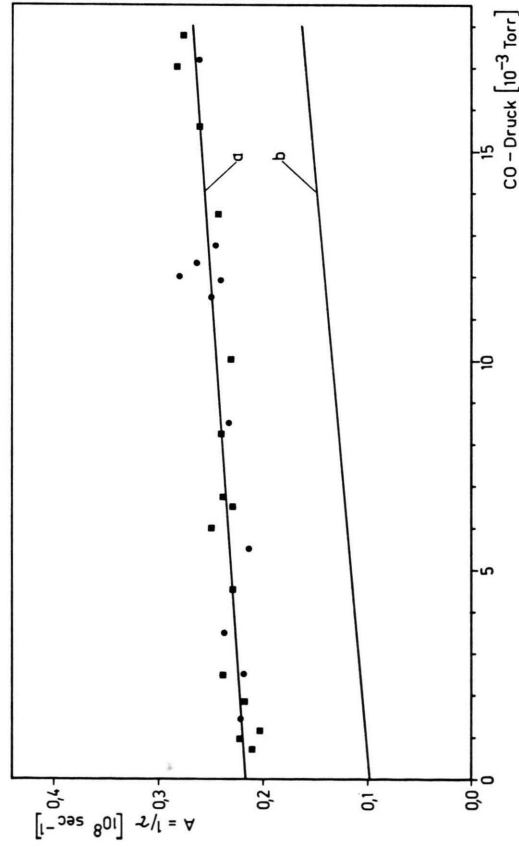


Abb. 15. Abhängigkeit der Abklingkonstanten des  $\text{CO}^+(\text{B}^2 \Sigma^-)$ -Zustandes vom CO-Druck. a) diese Arbeit (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 2 MHz; Referenzsignale: ■ Luftfluoreszenz, ● 5016 Å-Heliumlinie); b) SCHWENKER<sup>16</sup>.

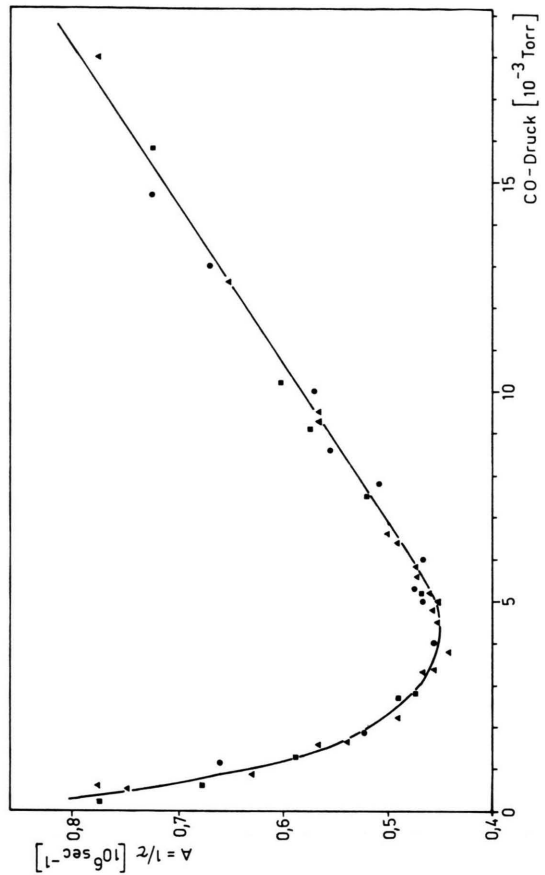


Abb. 17. Abhängigkeit der Abklingkonstanten des  $\text{CO}^+(\text{A}^2 \Pi; v' = 3)$ -Zustandes vom CO-Druck, gemessen an der  $\text{CO}^+(3,0; \text{A}^2 \Pi \rightarrow \text{X}^2 \Sigma)$ -Bande. (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 100 kHz; Referenzsignale: ■ Luftfluoreszenz, ●  $\text{CO}^+(0,0; \text{B} - \text{X})$ -Bande, ▲ 5016 Å-Heliumlinie.)

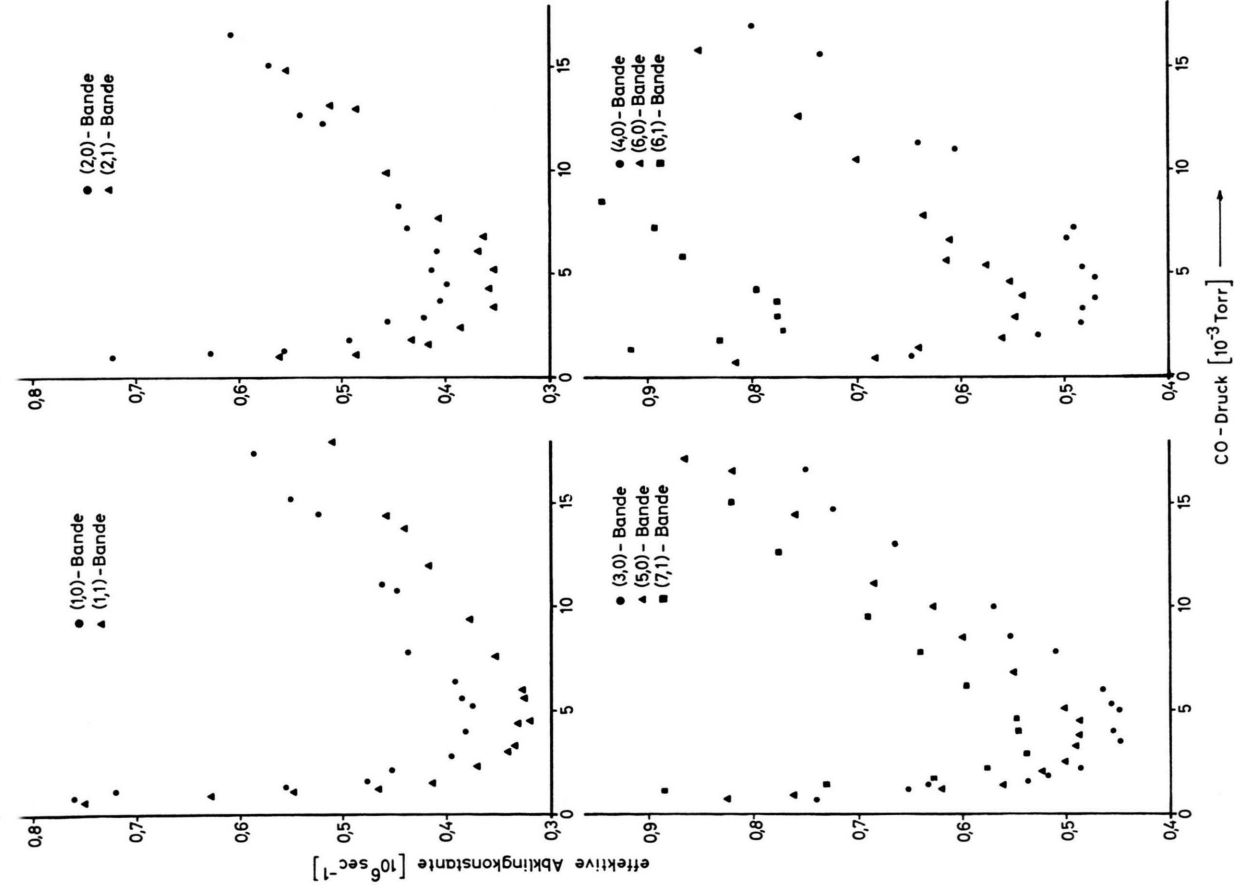


Abb. 18. Druckabhängigkeiten der an den Comet-tail-Banden gemessenen Abklingkonstanten. (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 100 kHz; Referenzsignal: Luftfluoreszenz.)

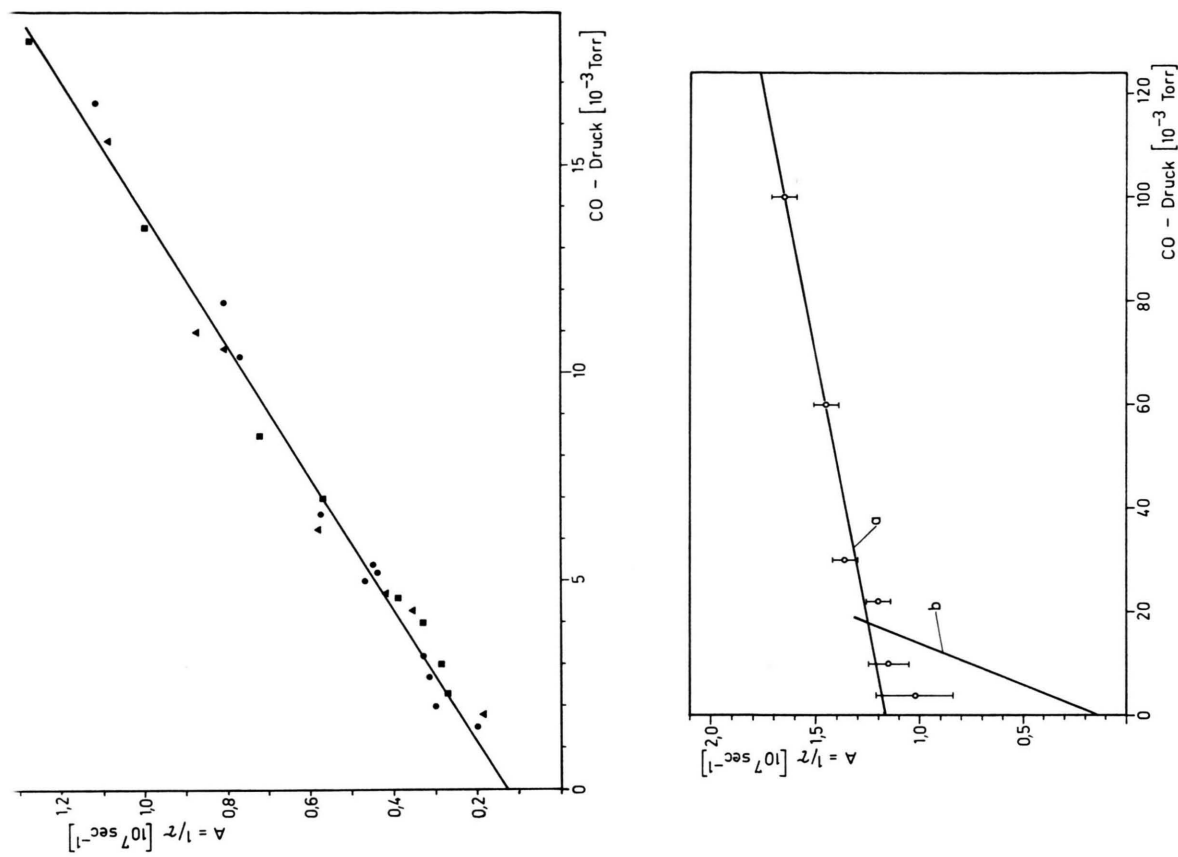


Abb. 19. Abhängigkeit der Abklingkonstanten des  $\text{CO}^+(0,0; \Sigma^+; v'=0)$ -Zustandes vom CO-Druck. a) diese Arbeit (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 600 kHz; Referenzsignale: ■ Luftfluoreszenz, ●  $\text{CO}^+(0,0; \Sigma^+; v'=0)$ -Bande, ▲ 5016 Å-Heliumlinie); b) Vergleich der Ergebnisse mit denen von SCHWENKER<sup>16</sup>; a: SCHWENKER, b: diese Arbeit.



NETT und DALBY nicht gefunden haben. Während der lineare Anstieg bei hohen Drucken sicher einer Löschung des  $\text{CO}^+(\text{A}^2\Pi)$ -Zustandes durch CO-Moleküle zuzuschreiben ist, fehlt eine befriedigende Deutung der Wiederzunahme der Abklingrate bei niedrigen CO-Drucken. Da diese Druckabhängigkeit der Abklingrate nur beim  $\text{CO}^+(\text{A}^2\Pi)$ -Zustand, jedoch bei keinem der übrigen, mit derselben Meßanordnung untersuchten Zustände von Ionen, Radikalen und Molekülen gefunden wurde, kann man die Möglichkeit eines systematischen apparativen Fehlers recht sicher ausschließen. Der qualitative Verlauf der Druckabhängigkeit wäre dann zu erklären, wenn außer einem Löschprozeß auch Resonanzeinfang auftreten würde und der Querschnitt des Resonanzeinfanges größer als der der Löschung wäre<sup>21</sup>. Der Resonanzeinfang müßte jedoch beim Ion zwischen dem  $\text{CO}^+(\text{A}^2\Pi)$ - und wahrscheinlich dem  $\text{CO}^+(\text{X}^2\Sigma)$ -Grundzustand stattfinden. Obwohl die Resonanzabsorption Querschnitte von  $10^{-11} \text{ cm}^2$  besitzen und sich somit schon bei Teilchendichten von  $10^{-6} - 10^{-5}$  Torr bemerkbar machen kann<sup>21</sup>, ist zu bezweifeln, daß Ionendichten dieser Größenordnung bei Elektronenströmen von etwa  $1 \text{ mA/cm}^2$  in der Fluoreszenzkammer vorlagen. Immerhin zeigten vorläufige Versuche, bei denen der Elektronenstrom variiert wurde, daß der Effekt von der Ionendichte abhängt. Mit abnehmendem Elektronenstrom ergaben sich kleinere Werte für die maximalen Lebensdauern.

Da die natürlichen Lebensdauern bei niedrigem Druck und Elektronenstrom zu erwarten sind, muß auf Grund dieser Ergebnisse angenommen werden, daß die natürlichen Lebensdauern der  $\text{CO}^+(\text{A}^2\Pi)$ -Zustände wesentlich kleiner sind als die in Tab. 6 angegebenen Maximalwerte und vermutlich nur einige  $10^{-7} \text{ sec}$  betragen.

Die Comet-tail-Banden zeigen noch eine weitere Eigentümlichkeit. Messungen mit einer Bandbreite von  $15 \text{ Å}$ , bei der die Dublettkomponenten teilweise aufgelöst sind, ergaben zwar geringe, aber deutliche Unterschiede in den Abklingzeiten der Unterbanden. Die Abklingzeitdifferenzen zwischen den Unterbanden wurden bei  $100 \text{ kHz}$  Modulationsfrequenz und  $200 \text{ eV}$  Elektronenenergie durch Relativmessungen bestimmt. Für die (1,0)-, (1,1)- und (2,1)-Banden, bei denen die Maxima der Unterbanden weit genug auseinanderliegen, so daß sie bei  $15 \text{ Å}$  Bandbreite praktisch getrennt sind, ergaben sich Phasendifferenzen von  $4 - 4,5^\circ$ , bei einer Meßgenauigkeit von

$\pm 0,5^\circ$ . Dem entspricht eine Differenz in der effektiven Abklingzeit von etwa 8%. Der Effekt konnte qualitativ auch bei den übrigen Banden festgestellt werden, obwohl die Auflösung nicht ausreichte, um die näher beieinanderliegenden Unterbanden sauber zu trennen. In allen Fällen hatte die langwelligere ( $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Sigma_{1/2}$ )-Komponente die längere Abklingzeit. Der Effekt wurde im Druckbereich von  $(4,5 \text{ bis } 9,0) \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$  untersucht. Bei kleineren Drucken waren die Intensitäten zu schwach. Da oberhalb von  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$  der  $\text{A}^2\Pi$ -Zustand schon merklich gelöscht wird, besitzen die  $^2\Pi_{1/2}$ - und  $^2\Pi_{3/2}$ -Zustände vermutlich unterschiedliche Löschquerschnitte für Stöße mit CO im  $\text{X}^1\Sigma^+$ -Grundzustand.

### $\text{CO}(\text{b}^3\Sigma^+)$

Wie Abb. 13 zeigt, wird beim Beschuß von CO mit Elektronen auch das 3. positive System des CO-Moleküls emittiert. Die (0,3)-Bande liegt noch im Bereich des Comet-tail-Systems und ist möglicherweise von Comet-tail-Banden überlagert. Die (0,2)-, (0,1)- und (0,0)-Banden sind vom Comet-tail-System getrennt. Der (0,0)-Bande ist aber eine linienartige Emission überlagert, die nicht identifiziert werden konnte.

Die Lebensdauer des  $\text{CO}(\text{b}^3\Sigma^+)$ -Zustandes ist schon von SCHWENKER<sup>16</sup> gemessen worden. SCHWENKER hat die  $\text{CO}(\text{b}^3\Sigma^+)$ -Moleküle durch kurze Elektronenimpulse angeregt und den zeitlichen Verlauf der ( $\text{b}^3\Sigma^+ \rightarrow \text{a}^3\Pi$ )-Emission gemessen. Um die CO-Banden aus dem Spektrum herauszufiltern, verwendete er eine Filterkombination aus zwei Interferenzfiltern und einer wässrigen  $\text{NiSO}_4$ -Lösung, deren maximale Durchlässigkeit bei  $3200 \text{ Å}$  lag und die eine Halbwertsbreite von  $400 \text{ Å}$  hatte. SCHWENKER fand im Druckbereich von  $(4 - 120) \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$  eine lineare Zunahme der Abklingkonstanten des  $\text{CO}(\text{b}^3\Sigma^+)$ -Zustandes mit steigendem CO-Druck (s. Abb. 19b). Er berechnete aus der Steigung der Geraden einen Löschquerschnitt von  $Q = (23 \pm 4) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  und bestimmte die natürliche Lebensdauer des  $\text{b}^3\Sigma^+$ -Zustandes zu

$$\tau(\text{b}^3\Sigma^+) = (8,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

In dieser Arbeit konnte mit wesentlich größerem spektralem Auflösungsvermögen gemessen werden. Die Messungen erfolgten mit den Modulationsfrequenzen  $0,3$ ,  $0,6$  und  $1,0 \text{ MHz}$ . Als Referenzsignale dienten die Luftfluoreszenz, die  $5016 \text{ Å}$ -Heliumlinie und die  $\text{CO}^+(0,0; \text{B}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Sigma)$ -Bande. Die Elek-

tronenenergie wurde zwischen 80 und 200 eV variiert. In Abb. 19 a ist die an der (0,1)-Bande bei 1 MHz Modulationsfrequenz im Bereich von  $(1,5 \text{ bis } 18) \cdot 10^{-3}$  Torr gemessene Druckabhängigkeit der Abklingrate wiedergegeben. Aus ihr erhält man durch Extrapolation auf den Druck  $p = 0$  die Lebensdauer

$$\tau(b^3 \Sigma^+; v' = 0) = (8 \pm 2) \cdot 10^{-7} \text{ sec.}$$

Die Fehlergrenze bezieht sich auf die absolute Meßgenauigkeit.

Die Abklingzeiten der Banden wurden bei der Modulationsfrequenz 1 MHz auch relativ zueinander gemessen. Der Fehler bei diesen Relativmessungen betrug etwa  $\pm 0,8 \cdot 10^{-8}$  sec. Innerhalb dieser Fehlergrenze ergaben sich für die (0,1)-, (0,2)- und (0,3)-Banden gleiche Abklingzeiten. Hingegen wurde an der (0,0)-Bande immer eine wesentlich kleinere Abklingzeit gemessen. Dies ist auf die Beimischung der unbekannten Emission zurückzuführen, die offenbar eine sehr viel kürzere Abklingzeit als die CO-Bande besitzt. Die Abklingzeiten der (0,1)- und (0,2)-Banden erwiesen sich als unabhängig von der Elektronenenergie und der Modulationsfrequenz. Die Abklingzeit der (0,3)-Bande änderte sich dagegen mit abnehmender Modulationsfrequenz. Sie war z. B. bei 300 kHz um etwa 20% größer als bei 1 MHz. Die Abhängigkeit ist durch die Überlagerung mit den Comet-tail-Banden zu erklären.

Aus der Druckabhängigkeit der Abklingrate ergibt sich ein Löschquerschnitt von

$$Q = (2,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2.$$

Er unterscheidet sich wie die Lebensdauer beträchtlich von dem von SCHWENKER<sup>16</sup> angegebenen Wert. Allerdings deutet auch der Druckverlauf von SCHWENKER (s. Abb. 19 b) auf eine stärkere Abnahme der Abklingrate bei kleinen Drucken hin. In dieser Arbeit konnte nicht bei höheren Drucken gemessen werden, da dann Entladungen in der Reaktionskammer auftraten.

### CO( $B^1 \Sigma^+$ )

Die Lebensdauer des CO( $B^1 \Sigma^+$ )-Zustandes ist in jüngster Zeit von HESSER und DRESSLER<sup>10</sup> ebenfalls nach der Phasenfluorometermethode und bei Anregung durch Elektronenstoß untersucht worden. Die Messungen erfolgten im Vakuum-UV an den Hopfield-Birge-Banden ( $B^1 \Sigma^+ \rightarrow X^1 \Sigma^+$ ) und ergaben eine Lebensdauer von  $(2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$  sec. In dieser Arbeit wurden die Untersuchungen an den (0,0)-, (0,1)- und (0,2)-Banden des Ångström-Systems ( $B^1 \Sigma^+ \rightarrow A^1 \Pi$ ) durchgeführt. Die Emissionen sind sehr schwach (s. Abb. 12 und 13). Die Messungen erfolgten mit den Modulationsfrequenzen 0,6 und 1 MHz, bei Elektronenenergien von 80–200 eV und CO-Drucken von  $(2 - 15) \cdot 10^{-3}$  Torr. Es wurde

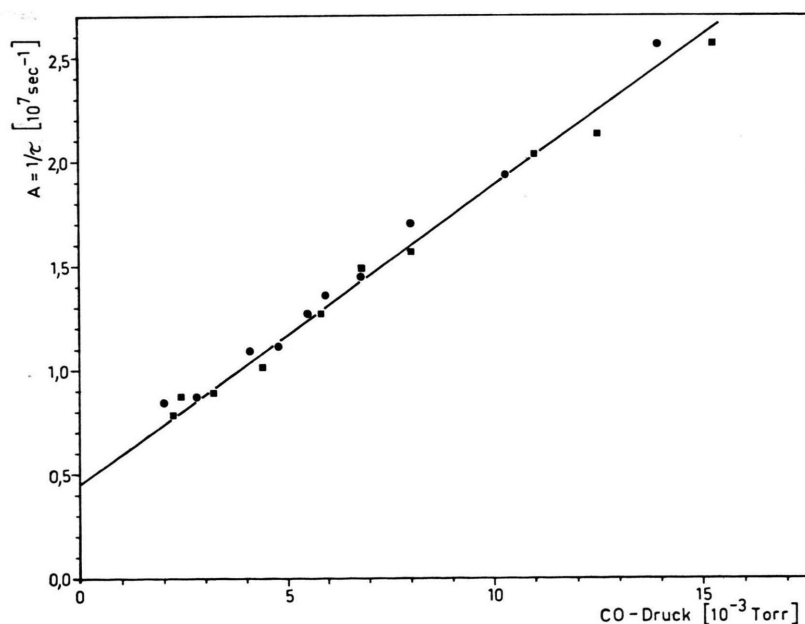


Abb. 20. Abhängigkeit der Abklingkonstanten des CO( $B^1 \Sigma^+; v' = 0$ )-Zustandes vom CO-Druck (Elektronenenergie 200 eV; Modulationsfrequenz 1 MHz; Referenzsignale: ■ Luftfluoreszenz, ● CO( $0,0; B-X$ )-Bande).

keine Abhängigkeit der Abklingzeiten von der Energie und der Modulationsfrequenz, aber wieder ein linearer Anstieg der Abklingraten mit wachsendem CO-Druck gefunden (s. Abb. 20). Relativmessungen, bei denen die Fehlergrenze etwa  $\pm 2 \cdot 10^{-8}$  sec betrug, ergaben bei allen Elektronenenergien und CO-Drucken für die drei Banden gleiche Abklingzeiten. Daraus folgt, daß die Messungen bei diesen hohen Modulationsfrequenzen nicht durch Überlagerungen der CO-Banden mit Comet-tail-Banden verfälscht sind. Bei niedrigen Frequenzen machte sich an der (0,0)-Bande der Einfluß der Comet-tail-Emission mit ihrer längeren Abklingzeit bemerkbar.

Aus der Druckabhängigkeit erhält man den Löschquerschnitt

$$Q = (6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$$

und für  $p = 0$  die Lebensdauer

$$\tau(B^1 \Sigma^+; v' = 0) = (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ sec.}$$

Die Lebensdauer ist um den Faktor 8,8 größer als der von HESSER und DRESSLER<sup>10</sup> angegebene Wert. Da der  $B^1 \Sigma^+$ -Zustand auch mit dem CO-Grundzustand kombiniert, ist es grundsätzlich möglich, daß Resonanzeinfang vorliegt. Um diese Frage zu klären, müßten Messungen bei noch niedrigeren CO-Drucken durchgeführt werden.

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