

Über das Abklingen der ersten positiven Gruppe des N₂ und der Asundi-Banden des CO

H. J. HARTFUSS und A. SCHMILLEN

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 23 a, 722—726 [1968]; eingegangen am 12. Februar 1968)

The lifetimes of certain states in the First Positive System of N₂ (B $^3\Pi_g \rightarrow A ^3\Sigma_u^+$) and the Asundi-Bands of CO (a' $^3\Sigma \rightarrow a ^3\Pi$) have been measured as a function of pressure after excitation in a pulsed rf discharge. The fluorescence of the investigated CO-system shows exponential decay in contrast to the First Positive System of N₂ that throughout has two decay constants. The pressure dependence of the lifetimes has been investigated in the range of 10^{-2} to 1 torr. This allows to calculate quenching cross-sections of the excited states.

In der durch schnelle Elektronen angeregten Stickstoff-Lumineszenz fehlt bei hohen Drucken (200 Torr) die unter gewöhnlichen Anregungsbedingun-

gen (Geisler-Röhre) sehr intensive erste positive Gruppe (B $^3\Pi_g \rightarrow A ^3\Sigma_u^+$). Die zweite positive Gruppe (C $^3\Pi_u \rightarrow B ^3\Pi_g$) hingegen wird relativ stark emittiert (Abb. 1)¹. Diese Erscheinung läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß die Lebensdauer des B-Niveaus die des C-Niveaus um Größenordnungen übersteigt.

Um dies zu beweisen, untersuchten wir das Abklingen der ersten positiven Gruppe des N₂. Wegen der großen Ähnlichkeit der Termschemata von CO und N₂ interessierten wir uns auch für die entsprechenden Banden (a' $^3\Sigma \rightarrow a ^3\Pi$) des CO (Abb. 2).

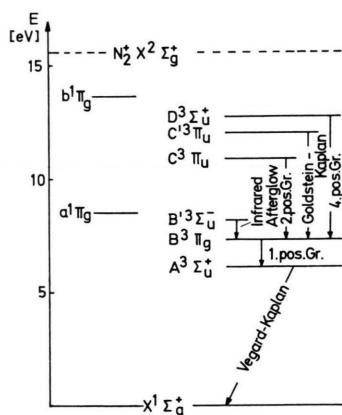


Abb. 1. Das vereinfachte Termschema des N₂.

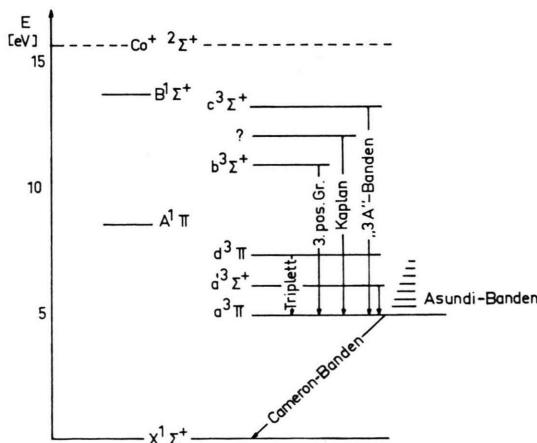


Abb. 2. Das vereinfachte Termschema des CO.

¹ H. ANTON, Ann. Phys. Leipzig 16, 20 [1965]; 18, 178 [1966].

Experimentelles

Eine Stickstoffgasentladungskammer wird mit Hochfrequenzimpulsen (10 W, 80 MHz, 2 kHz Impulsfolgefrequenz, 0,2 μ sec Flankensteilheit Tastverhältnis 1:3) betrieben. Um den Einfluß von Wandprozessen klein zu halten, sind die Linearabmessungen der Entladungskammer groß gewählt gegen die freie Weglänge bei 10^{-2} Torr. Mit einem Försterlingschen Dreiprismenspektralapparat wird das vom Gas emittierte Licht zerlegt und mit einem Photo-SEV (RCA 7326) beobachtet. Das Signal wird zunächst verstärkt (Tektronix 541) und dann einem Samplingoszilloskop (Tektronix 661) zugeführt. In 100 Sekunden wird es einmal abgetastet und mit einem Schreiber registriert.

Ergebnisse

I. Stickstoff

Abb. 3 zeigt den für die Messung interessanten Bereich des Spektrums bei 0,5 Torr. Die Relativintensitäten der einzelnen Übergänge verändern sich in dem untersuchten Druckbereich von 10^{-2} bis 1 Torr nur unwesentlich.

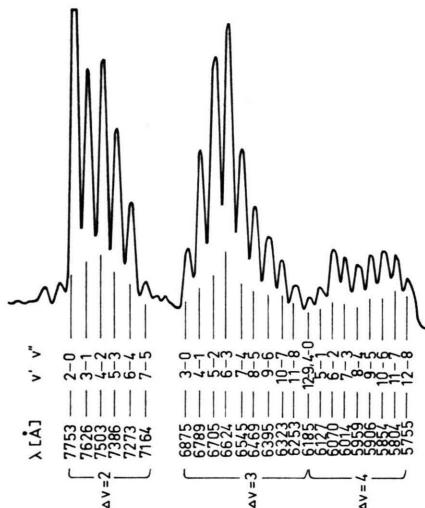


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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

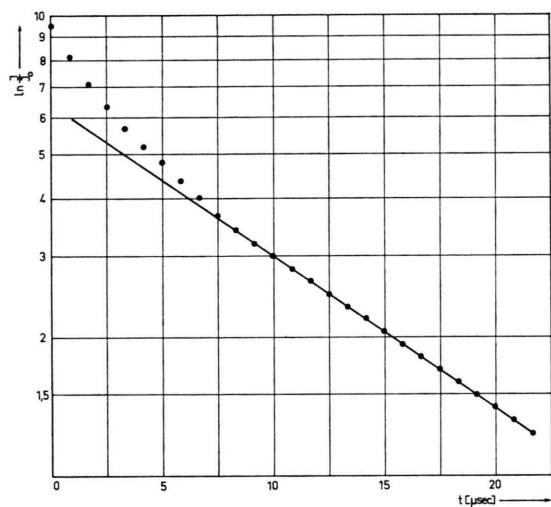
This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

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

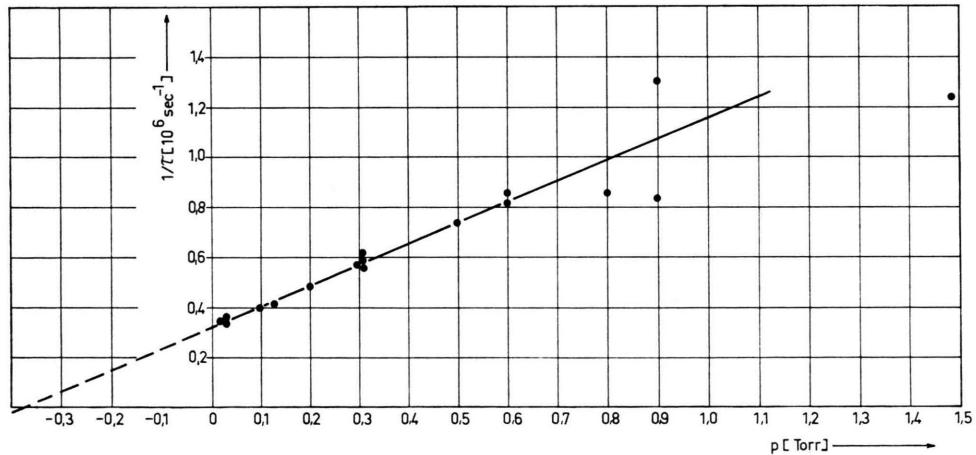
Abb. 3. Ausschnitt aus dem Emissionsspektrum des N₂.

Abklingzeitmessungen wurden an den drei von den Niveaus B $^3\Pi_g$ ($v' = 2$ bis 8) ausgehenden Sequenzen mit $\Delta v = v' - v'' = 2, 3, 4$ ausgeführt. Die Übergänge von noch höheren Schwingungsniveaus ($v' = 9$ bis 12) waren zu lichtschwach für unsere Untersuchungen. Der 1-0-Übergang liegt bei 8900 Å, der 0-0-Übergang bei 10 400 Å. Sie konnten in diesem Experiment nicht erfaßt werden.

Abb. 4 gibt eine typische Abklingkurve wieder. Sie zeigt deutlich nichtexponentielles Verhalten. Wir finden zwei sich überlagernde exponentielle Komponenten. Eine dritte Komponente, wie sie von JEUNHOMME² unterhalb von 10^{-2} Torr gefunden

Abb. 4. Ein typisches Beispiel für das Abklingen eines B $^3\Pi_g$ -Niveaus des N₂.

wurde, trat nicht auf, obwohl wir bis in die dritte Dekade des Intensitätsabfalls gemessen haben. Alle Abklingkonstanten wurden deshalb durch Auswertung nur einer Dekade gewonnen. Die Tab. 1 gibt die durch Extrapolation auf den Druck $p = 0$ gewonnenen ungestörten Abklingzeiten an. Es überrascht, daß beide Komponenten von der Schwingungsquantenzahl v' abhängen. Sie zeigen beide im Bereich zwischen 10^{-2} und 1 Torr eine Druckabhängigkeit gemäß der Stern-Volmer-Formel (Abb. 5). Die daraus bestimmten Wirkungsquerschnitte bezüglich Stoßlöschung ändern sich bei beiden Komponenten

Abb. 5. Die Druckabhängigkeit einer langsamen Komponente (3-1) im Abklingen der 1. Positiven Gruppe des N₂.² M. JEUNEHOMME, J. Chem. Phys. 45, 1805 [1966].

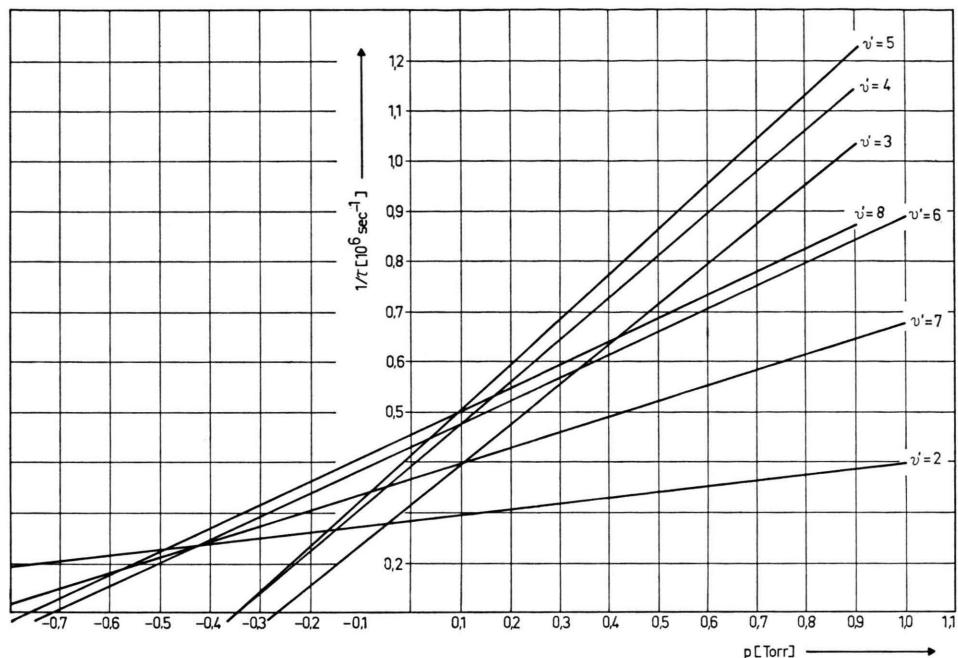


Abb. 6. Die Druckabhängigkeit der Abklingkonstanten der schnellen Komponenten im Abklingen der 1. Positiven Gruppe des N_2 .

ebenfalls mit v' . Sie sind in der Tab. 1 mit angegeben. Abb. 6 zeigt zusammenfassend die Druckabhängigkeit der einzelnen Schwingungszustände des $B\ 3\Pi_g$ -Niveaus.

Niveau v'	gem. Übergang $v'-v''$	τ_0 schnell (10^{-6} s)	τ_0 langsam (10^{-6} s)	σ (10^{-16} cm 2)
2	2-0	3,5	20	0,9
3	3-1	3,2	17,8	5,6
4	4-1			
	4-2	2,6	12	5,3
5	5-2			
	5-3	2,4	11,3	5,8
6	6-3			
	6-4	2,3	12	2,9
7	7-4	2,7	11,4	2,1
8	8-5	2,2	14,3	2,85

Tab. 1. Die beiden Abklingkonstanten im Intensitätsabfall der ersten positiven Gruppe des N_2 . In der letzten Spalte sind die Wirkungsquerschnitte der $B\ 3\Pi_g$ -Niveaus angegeben.

Es liegt nahe, als Ursache für das Auftreten zweier Komponenten einen Kaskadenprozeß von

höheren Elektronenniveaus anzunehmen. Diese höheren Zustände können dabei direkt angeregt werden oder aber bei der Rekombination von Elektronen und Ionen entstehen. Wegen der sehr großen Ausbeute von Sekundärelektronen beim Stickstoff (Stickstoff zeigt ein ausgeprägtes Ionisationskontinuum) liefert die Rekombination sicher einen Beitrag zur Besetzung dieser höheren Niveaus. Die Besetzung von höheren Triplettneiveaus über Rekombinationsprozesse ist aber gegen die direkte Anregung zu vernachlässigen³. Die vier im Termschema (Abb. 1) eingezeichneten Übergänge von höheren Zuständen zum Ausgangsniveau der ersten positiven Gruppe D-B, C'-B, C-B und B'-B können zur Besetzung von B beitragen. Der Übergang B'-B ist als "Infrared Afterglow" bekannt. Er entfällt als Ursache für das Auftreten einer der beiden Komponenten im Abklingen des B-A-Übergangs wegen der geringen Übergangswahrscheinlichkeit. Die Lebensdauer des C-Niveaus ist von verschiedenen Autoren zu 35 nsec angegeben worden^{1, 4-6}. Wegen dieser kurzen Abklingzeit entfällt auch der C-B-

³ I. P. ZAPESOCHNYI u. V. V. SKUBENICH, Opt. Spectr. USSR **20**, 83 [1966].

⁴ M. JEUNEHOME u. A. B. F. CUNCAN, J. Chem. Phys. **41**, 1692 [1964].

⁵ R. G. BENNET u. F. DALBY, J. Chem. Phys. **32**, 1716 [1960].

⁶ K. H. WAGNER, Z. Naturforsch. **19a**, 716 [1964].

Übergang. Die Goldstein-Kaplan-Banden C'-B erscheinen bei dieser Art der Anregung nur mit sehr geringer Intensität. Mit einer merklichen Besetzung über das C'-Niveaus ist deshalb nicht zu rechnen. Dagegen kommt die vierte positive Gruppe D-B, die im Spektralbereich um 2500 Å mit sehr großer Intensität erscheint, als Ursache für das nichtexponentielle Abklingen der ersten positiven Gruppe sehr wohl in Betracht, denn JEUNEHOMME und DUNCAN⁴ nennen für die Lebensdauer des D-Niveaus einen Wert von 2,75 μ sec. Er wurde theoretisch bestimmt. Lichtmodulationsmessungen an einer mit 10 MHz modulierten HF-Anregung an unserem Institut ergaben, daß unter den Bedingungen dieses Experiments die Banden der vierten positiven Gruppe keine Modulation des Fluoreszenzlichts zeigen. Das weist ebenfalls darauf hin, daß die Lebensdauer dieses Niveaus tatsächlich im Mikrosekundengebiet liegt.

Wir nehmen daher an, daß die langsame Komponente vom D-Niveau herrührt. Die schnelle Abklingkomponente muß dann dem natürlichen Abklingen des B-Niveaus zugeschrieben werden.

II. Kohlenmonoxid

Im Spektrum Abb. 7 sind die von uns gemessenen Übergänge der Asundi-Banden des CO eingezzeichnet. (Die angegebenen Schwingungsquantenzahlen sind die, die von ASUNDI genannt wurden. Eventuelle Korrekturen siehe GERÖ und LORINCZI, Z. Phys. **113**, 449 [1939].)

Sie sind alle sehr intensitätsschwach. Aus diesem Grund konnten weitere Übergänge in diesem Ban-

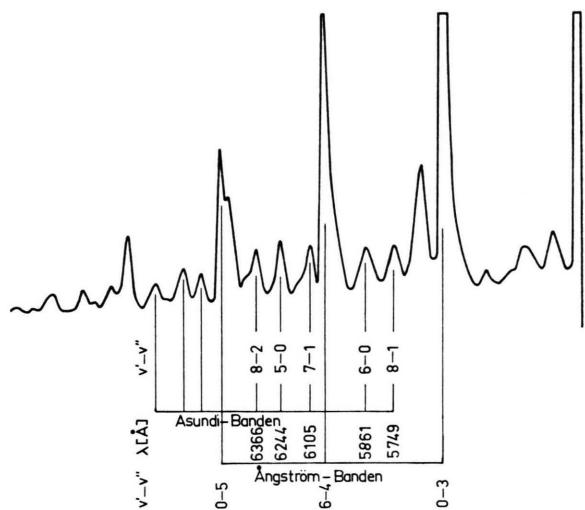


Abb. 7. Ausschnitt aus dem Emissionsspektrum des CO.

densystem nicht untersucht werden. Die fünf gemessenen Übergänge (5-0, 6-0, 7-1, 8-1, 8-2) zeigen über zwei Dekaden ein rein exponentielles Verhalten. Kaskadenprozesse von höheren Niveaus treten hier nicht auf. Ein wesentlicher Beitrag zur Besetzung über Rekombinationen ist wegen des fehlenden Ionisationskontinuums beim CO nicht zu erwarten. Überdies begünstigen hoch angeregte Moleküle noch die Bildung von Kohlendioxid und Kohlenstoff gemäß der Boudouard-Gleichung. (Es bildete sich in der Entladungskammer nach mehrstündiger Entladung eine braune Schicht von Kohlenstoff.) Die der zweiten positiven Gruppe und der vierten positiven Gruppe des N₂ vergleichbare dritte positive

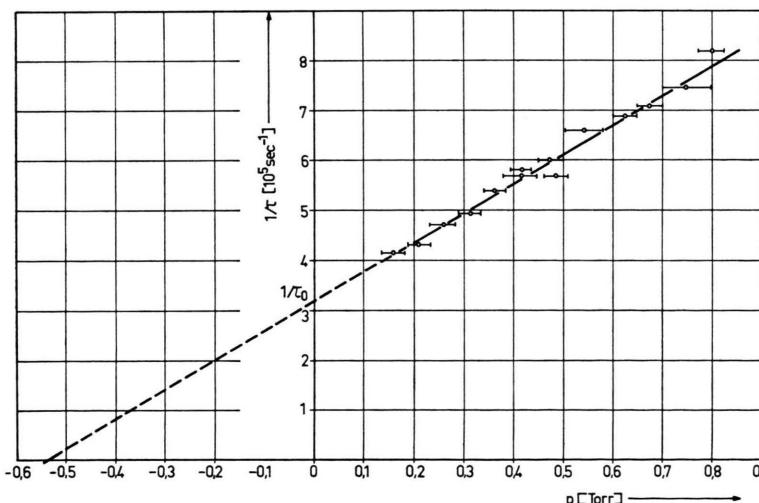


Abb. 8. Die Druckabhängigkeit der Abklingkonstanten eines Übergangs (7-1) der Asundi-Banden des CO.

Gruppe und die „3A“-Banden des CO (s. Abb. 2) enden auf dem metastabilen, niedrigsten Tripletts-Niveau. Banden, die das Ausgangsniveau der Asundi-Banden besetzen, sind nicht bekannt. Die Abklingzeiten folgen im Druckbereich 10^{-2} bis 1 Torr der Stern-Volmer-Formel (Abb. 8). Es liegt nahe, das beobachtete Abklingen als das natürliche Abklingen des $a' ^3\Sigma$ -Niveaus zu bezeichnen. Tab. 2 nennt die ungestörten Zeiten und die verschiedenen Wirkungsquerschnitte.

Dem Institutedirektor Herrn Prof. Dr. W. HANLE danken wir für viele anregende Diskussionen.

Niveau	gem. Übergang $v' - v''$	τ_0 (10^{-6} sec)	σ (10^{-16} cm 2)
5	5—0	3,70	1,95
6	6—0	3,60	1,75
7	7—1	3,12	2,80
8	8—1 8—2	2,90	2,20

Tab. 2. Die Lebensdauern und Wirkungsquerschnitte des $a' ^3\Sigma$ -Niveaus des CO.

Laufzeitanalyse eines an einem CO₂-Molekularstrahl gestreuten K-Atomstrahls

J. GSPANN und G. KRIEG

Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 23 a, 726—730 [1968]; eingegangen am 23. Februar 1968)

A method is described to determine the velocity dependence of scattering processes from time-of-flight measurements with crossed molecular beams. Scattering of a potassium atomic beam by short pulses of a carbon dioxide molecular beam generates attenuation pulses in the intensity of the potassium beam. The time-of-flight broadening of these attenuation pulses is measured employing signal averaging to improve the signal-to-noise ratio from 1 to 100. The experimental results are in accordance with computed time-of-flight distributions based on the additionally measured velocity distributions and geometries of the two molecular beams, and using the known velocity dependence of the K-CO₂ scattering cross section.

Einleitung und Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Geschwindigkeitsabhängigkeit von Streuprozessen kann die Methode der gekreuzten Molekularstrahlen mit einem Laufzeitverfahren kombiniert werden. Dazu erzeugt man kurze Schwächungsimpulse in der Intensität des Primärstrahles, indem man den Streustrahl mit Hilfe einer Unterbrecherscheibe nur kurzzeitig freigibt. Die Laufzeitverteilung dieser Schwächungssignale nach Durchlaufen des Weges zwischen Streuzentrum und Primärstrahldetektor wird durch die Geschwindigkeitsverteilungen der Teilchen in den sich kreuzenden Strahlen und die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Streuprozesses bestimmt.

Das Verfahren wurde mit einem K-Atomstrahl als Primärstrahl und einem intensitätsschwachen CO₂-Strahl als Sekundärstrahl erprobt. Unter den in der vorliegenden Arbeit gewählten Bedingungen ergibt sich ein Verhältnis zwischen der Amplitude des Schwächungssignals und der stationären K-Intensität von $10^{-5} - 10^{-4}$. Das zugehörige Signal/Rausch-Verhältnis beträgt ungefähr 1. Mit Hilfe eines 100-Kanal-Signalmittlers wird letzteres um etwa 2 Grö-

ßenordnungen verbessert, wodurch die Laufzeitverteilung bis auf einige Prozent ihrer Amplitude ausgemessen werden kann.

Um einen Vergleich mit der Theorie zu ermöglichen, werden die Geschwindigkeitsverteilungen im K- und im CO₂-Strahl durch Laufzeitanalyse¹ bestimmt und die Geometrie des Streuvolumens, sowie die relative Dichteverteilung innerhalb desselben durch Messung der Intensitätsprofile ermittelt. Aus diesen Daten wird unter Vorgabe der bekannten Geschwindigkeitsabhängigkeit des K-CO₂-Streuquerschnitts die Laufzeitverteilung des Schwächungssignals berechnet. Der Vergleich mit dem experimentellen Ergebnis zeigt Übereinstimmung im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Apparativer Aufbau und Signalverarbeitung

Die Anordnung der gekreuzten Strahlsysteme innerhalb der Vakuumkammer ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Das Kaliumstrahlsystem wurde in² beschrieben. Ofen, Kühlkappe und Kollimator haben

¹ E. W. BECKER u. W. HENKES, Z. Phys. 146, 320 [1956].

² H. BURGHOFF u. J. GSPANN, Z. Naturforsch. 22 a, 684 [1967].