

Die Spektroskopie des Wasserstoffmoleküls in der Nähe seiner Ionisierungsgrenze

F. J. COMES und H. O. WELLERN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 23 a, 881–887 [1968]; eingegangen am 20. März 1968)

The absorption and ionization cross sections of molecular hydrogen for the wavelength region from 850 to 792 Å are given. This region contains the dissociation and ionization limit as well. The rotational structure of the bands could partially be resolved in this experiment. As the dissociation of the molecule results in an excited hydrogen atom, this process can be followed by measuring the atomic fluorescence. Part of the excited atoms is found to be in the metastable 2^2S -state. From fluorescence as well as absorption and ionization measurements it can be shown, that even above the ionization limit the absorption due to the D-state of the molecule leads to dissociation. The experimental results seem to point out, that the spectroscopic value of the ionization limit has to be shifted to lower energies.

Die erreichbare Empfindlichkeit bei Messungen der Absorption und Ionisation im Wellenlängengebiet des fensterlosen Ultravioletts ($\lambda < 1050 \text{ Å}$) ist so groß, daß quantitative Messungen der Absorption mit einem Auflösungsvermögen von $0,1 \text{ Å}$ ausgeführt werden können. Dieser Auflösung entspricht z. B. für die eingestrahlte Wellenlänge 825 Å eine Genauigkeit der Energiemessung von $2 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$. Obwohl die Nachweisempfindlichkeit und das erreichbare Auflösungsvermögen hoch sind, ist die Interpretation von Messungen in diesem Wellenlängengebiet in vielen Fällen sehr schwierig; denn durch Licht der Wellenlänge 825 Å können schon viele Gase ionisiert werden. An der Ionisierungsgrenze existiert aber eine Häufung elektronischer Zustände. Die Banden der einzelnen Zustände werden sich teilweise überlappen. Trotzdem kann bei einfachen Molekülen unter den angegebenen Bedingungen teilweise eine Auflösung der Rotationsstruktur erreicht werden. Ist aus anderen Messungen das Termschema des Moleküls wenigstens zum Teil bekannt, dann kann unter diesen Bedingungen eine eindeutige Zuordnung des gemessenen Absorptionsquerschnitts vorgenommen werden. Dadurch ist eine quantitative Aussage über die Absorption in die nun bekannten Zustände des Moleküls durchführbar. Gleichzeitig ist für diesen Fall eine präzise Festlegung der Wellenlängen- und damit der Energieskala möglich.

Die Messung des totalen Absorptionsquerschnitts gibt eine Auskunft über alle nur möglichen Wege, auf denen dem Molekül im gemessenen Wellenlängenbereich Energie durch Licht zugeführt werden kann. Eine gleichzeitige Untersuchung von Teil-

absorptionen, die zur Dissoziation, Ionisation und Fluoreszenz des Moleküls führen, ergeben darüber hinaus eine zusätzliche Aussage über innermolekulare Vorgänge. Die letztgenannten Prozesse müssen nicht notwendigerweise getrennt voneinander verlaufen, sondern können in besonderen Fällen auch gleichzeitig auftreten, wie es z. B. bei der dissoziativen Ionisation geschieht, wenn mindestens eines der Dissoziationsprodukte angeregt ist und durch einen erlaubten Übergang in einen niedrigeren Zustand übergehen kann.

Die gleichzeitige Messung der Absorption, Ionisation und Fluoreszenz des Wasserstoffmoleküls in der Nähe seiner niedrigsten Ionisierungsgrenze wurde mit einem spektralen Auflösungsvermögen von $0,2 \text{ Å}$ ausgeführt. Da eine präzise Vermessung der Rotationsterme einiger wichtiger Elektronenzustände in jüngerer Zeit für dieses Wellenlängengebiet gemacht wurde, ist die spektroskopische Zuordnung der vorliegenden Meßergebnisse möglich. Die untersuchten Terme gehören den Σ - und Π -Zuständen B'' , D , D' und D'' an. Es konnte bereits in einer früheren Arbeit festgestellt werden¹, daß der Beitrag der D-Banden zur Ionisation verschwindend oder nur gering ist. Es wurde deshalb gefolgert, daß die aufgenommene Energie zur Dissoziation des Moleküls führt². Eine Dissoziation sollte aber zum Auftreten eines angeregten Wasserstoffatoms führen, das unter gewissen Voraussetzungen seine Anregungsenergie durch Abstrahlung der Ly α -Linie abgeben kann. Die Messung der Ly α -Fluoreszenz wäre dann ein direktes Maß für die Dissoziation, wobei eine quantitative Messung der Fluoreszenzstrahlung zur An-

¹ F. J. COMES, Phys. Letters 24 A, 465 [1967].

² F. J. COMES, Advan. Mass Spectrometry, Vol. 4 [1968].



gabe des Dissoziationsquerschnitts des Wasserstoffmoleküls führen würde. Aus energetischen Gründen müßten die so entstandenen Dissoziationsprodukte eine kinetische Energie besitzen, die für Primärlicht der Wellenlänge 800 Å etwa 0,4 eV pro Teilchen beträgt. Im folgenden werden Messungen der vorhin genannten Art beschrieben.

Experimentelles

Die benutzte Apparatur besteht aus UV-Lichtquelle, Monochromator und Absorptions- bzw. Ionisationskammer. Zum Nachweis des UV-Lichts diente eine offene Photozelle mit einer Wolframkathode. Die Lichtquelle war eine Heliumentladung, die unter den Betriebsbedingungen ein Kontinuum aussendet, das als Hopfield-Kontinuum bekannt ist. Bei 800 Å werden am Austrittsspalt des Monochromators $1 - 2 \cdot 10^8$ Quanten pro sec bei einem spektralen Auflösungsvermögen von 0,2 Å gemessen. Das UV-Spektrum ist sehr sauber und enthält als Verunreinigung in meßbarer Intensität nur die Neon-Resonanzlinien 735,9 und 743,7 Å sowie die Lyman-Serie des Wasserstoffatoms. Normales Bombenhelium wurde über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kohlefalle in die Lampe eingelassen. Die Entladung brennt bei etwa 20 Torr Helium und einer Spannung von 1,5 kV mit einer Frequenz von 10 kHz. Abb. 1 zeigt das Emissionsspektrum der Lampe. Die angegebene Intensität entspricht dem gemessenen Photoelektronenstrom und muß zur Berechnung der gemessenen Quantenzahl noch mit der Ausbeutekurve für Wolfram korrigiert werden.

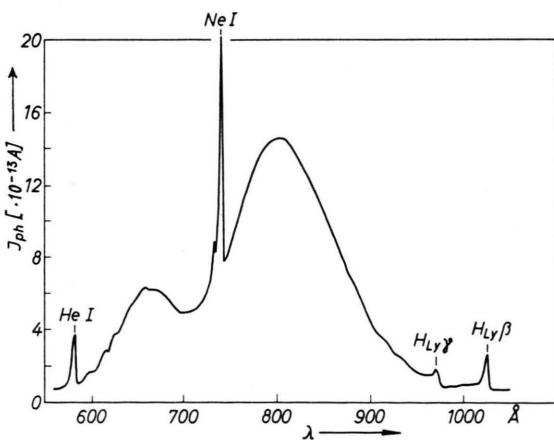


Abb. 1. Spektrale Verteilung des Hopfield-Kontinuums.

Der Wasserstoffdruck im Meßsystem war $2 \cdot 10^{-2}$ Torr. Es wurden auch bei kleineren Drucken Messungen vorgenommen, um den systematischen Meßfehler bei nicht voll aufgelöster Struktur der Meßkurven zu untersuchen.

Der Nachweis der Fluoreszenzstrahlung wurde mit einem offenen Photomultiplier mit Wolframkathode geführt, der zu diesem Zwecke rechtwinklig zum Primärlichtstrahl hinter einem Lithiumfluoridfenster angeordnet war (Abb. 2). Die Geometrie der Anordnung ist so ausgelegt, daß etwa 1/150 der gesamten Fluoreszenzstrahlung von der Photokathode des Detektors gesehen werden kann. Der Ausgang des Photomultipliers konnte wahlweise mit einem Gleichstromverstärker und Schreiber oder mit einem Kathodenfolger und Zählverstärker verbunden werden.

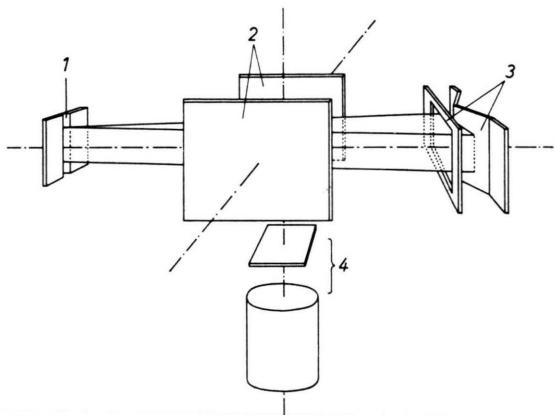


Abb. 2. Anordnung zur Messung der Fluoreszenzstrahlung.
1: Austrittsspalt des Monochromators, 2: Ionisationskammer,
3: Photozelle, 4: Photomultiplier mit LiF-Fenster.

Die Auswertung der Meßergebnisse wurde in allen Fällen so durchgeführt, daß die Größe der Meßsignale in eine elektronische Rechenmaschine eingelesen wurde, die dann die Auswertung der Endergebnisse vornahm. In einer angeschlossenen Zeichenmaschine wurden die Meßkurven automatisch aufgezeichnet. Der Abstand der für die Rechnung verwendeten Meßpunkte entsprach dem doppelten spektralen Auflösungsvermögen des Monochromators, also 0,1 Å. Für die Festlegung von Maximal- und Minimalwerten der Strukturen in den jeweiligen Meßkurven wurden auch noch Zwischenpunkte verwertet. Die Wellenlängenzuordnung der Absorptions-, Ionisations- und Fluoreszenzkurven untereinander ist besser als 0,1 Å. Die Genauigkeit des Wellenlängenantriebs in einem Bereich von 30 Å ist maximal 0,2 Å.

Meßergebnisse und Diskussion

Die Absorption und die Ionisation des Wasserstoffmoleküls, sowie die in den Bereich von 1050 bis 1500 Å ausgesandte Fluoreszenzstrahlung wurden gemessen. Der vermessene Bereich des H₂-Spektrums erstreckte sich dabei von 792 Å bis zur Dissoziationsgrenze. Die Wirkungsquerschnitte wurden für ein Auflösungsvermögen von 0,2 Å bestimmt.

In neuerer Zeit haben MONFILS³ und NAMIOKA⁴ in mehreren Arbeiten unabhängig voneinander eine genaue Vermessung des Rotationsspektrums einiger Zustände des H₂-Moleküls in der Nähe der Ionisierungsgrenze vorgenommen. Soweit sie für die vorliegenden Untersuchungen in Frage kommen, sind es der $^1\Sigma_u^+$ -Zustand B'' und die $^1\Pi_u$ -Zustände D, D' und D''. Die Termanalyse erstreckte sich bis $v' = 6$ (B''), $v' = 14$ (D), $v' = 4$ (D') und $v' = 2$ (D''). Bis auf die quantitative Angabe der Absorption sind die niedrig liegenden Terme der B-, C- und B'-Zustände bekannt. Während das Spektrum bis in die Nähe von 800 Å fast vollständig bestimmt ist, gilt dieses nicht für den Bereich unterhalb 800 Å. Schon zwischen 800 und 750 Å sind noch viele der Absorptionssterme unbekannt, und eine Zuordnung stößt wegen der starken Überlappung der Terme auf große Schwierigkeiten. Wir haben deshalb die vorliegenden Untersuchungen bei 792 Å abgebrochen. Messungen im kürzerwelligen Gebiet sind nur bei erheblich höherem Auflösungsvermögen sinnvoll. Besonders unangenehm macht sich die zunehmende Überlappung der B''- und D-Banden mit steigender Quantenzahl bemerkbar. Diese Banden sind aber für die Diskussion der Ionisierungsgrenze sehr wichtig.

Eine genaue Kenntnis der hochangeregten Molekülzustände des H₂ ist in mehrfacher Hinsicht von großer Bedeutung. Einmal sind diese Zustände verantwortlich für die Prädissoziation, zum anderen führt der strahlungslose Zerfall einiger dieser Zustände, soweit sie oberhalb der Ionisierungsgrenze liegen, zur Ionisation. Beide Vorgänge sind hervorstechende Ereignisse bei der Photoabsorption in der Nähe der Ionisierungsgrenze. Aus dem Auftreten der Prädissoziation und der Autoionisation wurden schon in früheren Jahren Werte für die Dissoziations- und Ionisierungsgrenze des molekularen Wasserstoffs angegeben^{5, 6}. In neuester Zeit ist die Zerfalls geschwindigkeit hochangeregter Zustände in das Ionisationskontinuum Gegenstand theoretischer Betrachtungen^{7, 8}.

Während die Photodissoziation an der Dissoziationsgrenze als eine Prädissoziation der D-X(3,0)-Bande erklärt wird⁵, ist die Ionisierungsgrenze von

BEUTLER und JÜNGER aus einer Autoionisation der höheren Rotationsniveaus der D-X(6,0)-Bande gedeutet worden⁶. Neuere Meßergebnisse machen aber gerade diesen Ionisierungsschritt weniger wahrscheinlich^{1, 2, 9}. Es erscheint deshalb sinnvoll, Messungen der beschriebenen Art an molekularem Wasserstoff in der Nähe seiner Ionisierungsgrenze vorzunehmen.

Das Absorptionspektrum im Bereich zwischen Dissoziations- und Ionisierungsgrenze ist stark durch die D-X-Banden geprägt, wie dies aus Abb. 3 (a) hervorgeht. Zur besseren Übersicht wurde das Spektrum mit einem mittleren Auflösungsvermögen

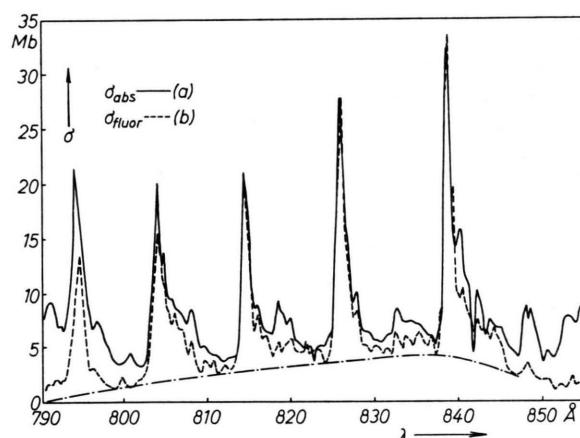
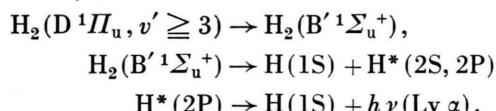


Abb. 3. (a) Absorptionsquerschnitt des H₂ (Auflösung 0,5 Å),
(b) Fluoreszenzquerschnitt des H₂ (Auflösung 0,5 Å).

(0,5 Å) aufgenommen. Senkrechte Striche bezeichnen die Position der stärksten Absorption in den einzelnen D-Banden, die R(1)-Terme. Es kommen auch andere Banden vor, jedoch tritt die Absorption in die D-Zustände in den Messungen am stärksten hervor. Die Terme sind durch Prädissoziation verbreitert, wobei der ersten Bande die Schwingungsquantenzahl $v' = 3$ zukommt. Für die Prädissoziation wird folgendes Reaktionsschema angenommen⁴:



⁶ H. BEUTLER u. H. O. JÜNGER, Z. Phys. **100**, 80 [1936].

⁷ R. S. BERRY, J. Chem. Phys. **45**, 1228 [1966].

⁸ J. N. BARDLEY, Chem. Phys. Letters **1**, 229 [1967].

⁹ A. MONFILS u. B. ROSEN, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer **2**, 321 [1962].

³ G. HERZBERG u. A. MONFILS, J. Mol. Spectry. **5**, 482 [1960]. — A. MONFILS, ibid. **15**, 265 [1965].

⁴ T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **41**, 2141 [1964]; ibid. **43**, 1636 [1965].

⁵ G. H. DIEKE u. J. J. HOPFIELD, Z. Phys. **40**, 229 [1927]. — H. BEUTLER, A. DEUBNER u. H. O. JÜNGER, Z. Phys. **98**, 181 [1936].

Wenn aus experimentellen Gründen die Struktur des Absorptionsspektrums nicht voll aufgelöst werden kann, haben verbreiterte Terme gegenüber nicht verbreiterten eine höhere Nachweiswahrscheinlichkeit und werden deshalb im Spektrum hervorgehoben. Das trifft auf die dem strahlungslosen Zerfall unterliegenden Terme zu, die ja durch Prädissoziation oder Autoionisation verbreitert sind.

In Abb. 3 (b) ist die gleichzeitig mit der Absorption und Ionisation gemessene Fluoreszenz in den Wellenlängenbereich 1050 – 1500 Å eingetragen. Die Grenzen des meßbaren Fluoreszenzbereichs sind durch die Verwendung eines UV-durchlässigen LiF-Fensters als kurzwelligem Filter und eines offenen Photomultipliers mit Wolfram-Photokathode als Photonendetektor gegeben. Die größte Empfindlichkeit des gesamten Detektors dürfte zwischen 1200 und 1300 Å liegen. Die Angabe des Wirkungsquerschnitts für die Fluoreszenz gründet sich auf die Annahme, daß die maximal gemessene Fluoreszenz mit der gleichzeitig gemessenen Absorption übereinstimmt. Eine Begründung für diese Annahme erfolgt im weiteren Verlauf der Diskussion der Meßergebnisse. Sie basiert ebenfalls auf Messungen anderer Autoren¹⁰.

Die starke Koinzidenz in Abb. 3 zwischen Absorption und Fluoreszenz ist auffallend. Die kurzwellige Fluoreszenz setzt mit der D – X(3,0)-Bande ein. Da die H₂-Moleküle in den hochangeregten Zuständen ein größeres Trägheitsmoment besitzen als im Grundzustand, sind die Banden rot abschattiert. Die kurzwellige Kante der Banden wird durch den R(0)-Term gebildet. Das heißt aber, daß das Trägheitsmoment der angeregten Zustände einen mehr als doppelt so großen Wert als dasjenige des Grundzustandes besitzt. Dadurch verschiebt sich das Auftrittspotential der Atomfluoreszenz bei Zimmertemperatur von der Lage des Bandenkopfes [R(0)] um etwa 10 Å nach größeren Wellenlängen zu. Die vor der Prädissoziationsgrenze auftretende Fluoreszenz ist nach Messungen anderer Autoren langwelliger als 1230 Å¹⁰. Sie entspricht einer Fluoreszenz des Moleküls aus den Werner- und Lyman-Banden. Aus den Werten für die Franck-Condon-Faktoren für den Übergang aus diesen Banden in den Grundzustand läßt sich entnehmen, daß durch diese Übergänge Strahlung erzeugt wird, die z. T. in den Nachweis-

bereich des Fluoreszenzdetektors fallen kann, obwohl der Energieabstand zwischen Primär- und Sekundärstrahlung mindestens 3 eV sein muß¹¹. Dieser Energieabstand erhöht sich noch um 1 eV für Messungen der Molekülfloreszenz an der Ionisierungsgrenze.

Die Fluoreszenzstrahlung für Primärlicht der Wellenlänge oberhalb der Dissoziationsgrenze soll dagegen kurzwellig sein. Sie wurde als die Ly α -Emission (1216 Å) der bei der Prädissoziation entstehenden angeregten Wasserstoffatome identifiziert. Dieser Nachweis ist mit einem Linienstrahler für einige diskrete Wellenlängen im Gebiet zwischen 845 und 800 Å durchgeführt worden¹⁰. Wenn in den prädissoziierenden Banden die Querschnitte von Absorption und Dissoziation einander gleichgesetzt werden, so drücken beide bis auf den Anteil nicht quencheder H(2S)-Atome auch den Querschnitt für die Erzeugung von Atomfluoreszenz aus, da ein Zerfall des Moleküls in zwei H-Atome im Grundzustand nicht in Frage kommt.

Eine Gleichsetzung des in Abb. 3 gezeigten Fluoreszenzquerschnitts mit dem Wirkungsquerschnitt für die Dissoziation ist aber sicher nicht exakt möglich. Schon von BEUTLER und Mitarb. wurde gezeigt^{5, 6}, daß oberhalb der Dissoziationsgrenze einzelne Absorptionslinien sehr scharf sind, so daß diese Zustände schwerlich einem Zerfall in Atome unterliegen können. Der Fluoreszenzquerschnitt in Abb. 3 (b) ist deshalb für den Fall zusätzlich auftretender Molekülfloreszenz nicht quantitativ, da die Molekülstahlung nach den Vorbemerkungen nur z. Tl. in den Meßbereich des Detektors fallen würde, und außerdem seine Nachweisempfindlichkeit in diesem Bereich nicht frequenzunabhängig ist. Bei der vorliegenden hohen spektralen Auflösung der Messungen ist aus Intensitätsgründen (max. gemessene Fluoreszenzintensität: 50 – 100 Quanten/sec) vorläufig eine genauere Festlegung der Wellenlänge der Sekundärstrahlung nur sehr schwer möglich.

Wenn also Molekülfloreszenz auftritt, so wird sie, wie erwähnt, bei diesen Messungen in den meisten Fällen wegen der selektiven Empfindlichkeit des Detektors stark unterdrückt. Im Absorptionsspektrum werden solche Zustände ebenfalls unterdrückt, da scharfe, nicht aufgelöste Absorptionslinien mit stark verminderter Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Es besteht also eine gewisse Wahrscheinlichkeit,

¹⁰ K. D. BEYER u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. **22a**, 1161 [1967].

¹¹ R. W. NICHOLLS, Astrophys. J. **141**, 819 [1965].

lichkeit dafür, daß zumindest für die Position der in Abb. 3 (a) gezeigten starken Absorptionen die gemessene Fluoreszenz das Ergebnis der Photodissociation des H_2 -Moleküls ist. Ein weiterer wichtiger Hinweis für diese Schlußfolgerung ist die starke gegenseitige Störung der D- und B'-Zustände, die im Absorptionsspektrum gefunden wurde, und die ebenfalls auf die Prädissoziation des Moleküls hinweist³.

Im Bereich der Ionisierungsgrenze des H_2 wurden Absorption, Ionisation und Fluoreszenz mit hohem Auflösungsvermögen ($0,2 \text{ Å}$) gemessen. Die Wirkungsquerschnitte der Absorption und Ionisation sind in Abb. 4 eingezeichnet. Senkrechte Striche markieren die nach Daten von MONFILS berechneten Positionen der intensivsten Rotationsterme der B'', D-, D' und D''-Banden in diesem Wellenlängengebiet. Eingezeichnet sind deshalb nur die R(0)-, R(1)-, R(2)-, R(3)-, P(2)- und P(3)-Terme eines jeden Zustands.

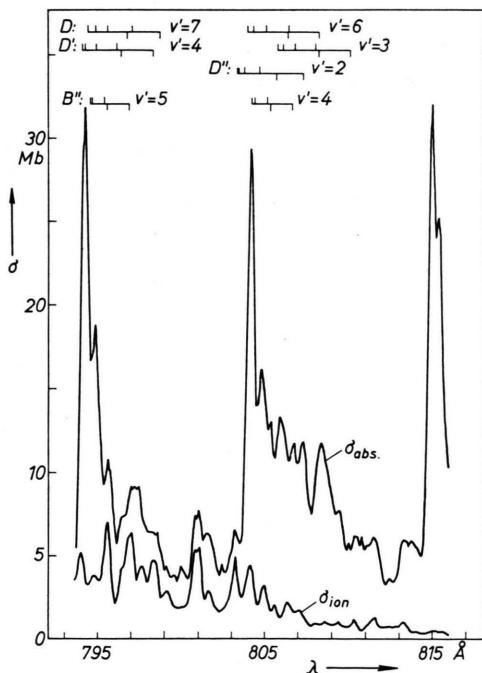


Abb. 4. Absorptions- und Ionisationsquerschnitt des H_2 bei hoher Auflösung ($0,2 \text{ Å}$).

Aus der Größe der Rotationskonstante des Wasserstoffmoleküls kann berechnet werden, daß der Rotationsterm $J=1$ bei Zimmertemperatur mit maximaler Häufigkeit besetzt ist. Die beiden Terme $J=0$ und $J=2$ treten mit kleinerer, aber fast glei-

cher Häufigkeit auf, während $J=4$ nur noch etwa 10% der Besetzungsichte des Terms $J=0$ hat. Diese Verteilung wird aber noch durch den Kernspin der Wasserstoffatome modifiziert. Dadurch erhalten die antisymmetrischen Rotationszustände ein dreifach höheres statistisches Gewicht als die symmetrischen. Im Absorptionsspektrum treten deshalb alle Übergänge aus dem Zustand $J=1$ mit deutlich größerer Wahrscheinlichkeit auf. In Absorptionsmessungen erscheinen, wie erwähnt, die Q-Terme ($\Delta J=0$) der D-Serie als feine, scharfe Linien. Da sie bei nicht voller Auflösung nur schwer nachgewiesen werden können, wurden nur die aus den Rotationszuständen $J=0, 1, 2$ und 3 hervorgehenden R- und P-Terme in die Abb. 4 eingetragen.

Die Absorption durch die D- und D'-Banden erscheint nach Abb. 4 mit dem größten Wirkungsquerschnitt. Bemerkenswert ist, daß diese Terme wenig oder gar nicht zur Ionisation beitragen. Die Ionenbildung ist bei 815 Å , also 11 Å vor der niedrigsten Ionisierungsgrenze, noch gut meßbar. Im Bereich der Wellenlängen oberhalb 810 Å scheint der Ionisationsquerschnitt druckabhängig zu sein, was auf eine sekundäre Bildung von Ionen zurückzuführen wäre. Für höhere Primärlichtenergien steigt der Anteil der Ionisation an der Gesamtabsorption stark an, wobei sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit dem Wert 1 nähert. Während also das Verhältnis $\sigma_{ion}/\sigma_{abs}$ mit zunehmender Quantenenergie größer wird, fällt das entsprechende Verhältnis $\sigma_{fluor}/\sigma_{abs}$ ab¹². Das in der Fluoreszenzmessung den Banden unterliegende Kontinuum, in Abb. 3 (b) gestrichelt, erreicht schon bei 795 Å einen sehr niedrigen Wert. Ebenfalls sinkt die gemessene Fluoreszenz in den D- und D'-Banden bei höheren Energien ab. Ionisation und Fluoreszenz treten in den Meßergebnissen als einander konkurrierende Prozesse auf. Das geht ebenfalls aus der bei hohem Auflösungsvermögen durchgeföhrten Fluoreszenzmessung hervor (Abb. 5). Die in Abb. 4 zu erkennenden R(0)- und R(1)-Terme der D''-X(2,0)-Bande tragen zu einem beträchtlichen Teil zur Ionisation bei. Ihr Anteil in Fluoreszenz verschwindet deshalb nach Abb. 5 fast ganz. Auch diese Meßergebnisse deuten an, daß die Fluoreszenz in brauchbarer Näherung als ein Maß für die Photodissociation des H_2 -Moleküls angesehen werden kann. Wir folgern daraus, daß die Absorption von Licht durch H_2 auch oberhalb seiner Ionisie-

¹² Zur Zeit laufende Experimente unterhalb 792 Å zeigen den geschilderten Effekt noch deutlicher.

rungsgrenze zunächst noch wesentlich zur Dissoziation führt. Aus energetischen und spektroskopischen Gründen haben die entstehenden H-Atome eine Bewegungsenergie, die der Differenz von Molekülanregung und Dissoziationsenergie des B'-Zustandes entspricht. An der Ionisierungsgrenze sind das etwa 0,4 eV pro Wasserstoffatom.

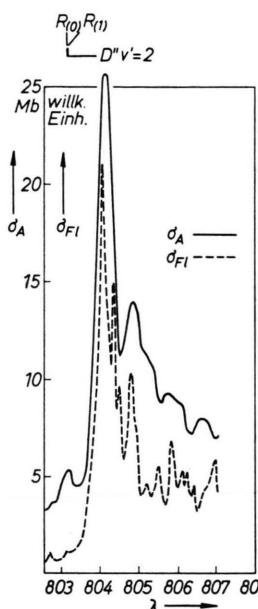


Abb. 5. Fluoreszenz im Bereich der D-X(6,0)-Bande des H_2 bei hoher Auflösung ($0,2 \text{ Å}$).

Bei der hier besprochenen Dissoziation des H_2 -Moleküls entsteht also eines der H-Atome im ersten angeregten Zustand. Das angeregte Atom kann sich entweder im 2^2S - oder im 2^2P -Zustand befinden. Im feldfreien Raum ist der 2^2S -Zustand metastabil. Unter den Versuchsbedingungen können die H-Atome durch gaskinetische Stöße oder durch Stöße mit der Gefäßwand deaktiviert werden. Wie LAMB und RETHERFORD¹³ gezeigt haben, lässt sich durch Anlegen eines elektrischen Feldes von etwa 40 Volt/cm die Lebensdauer der metastabilen Atome auf einen Wert der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} Sekunden verkürzen. Durch Anlegen dieses Feldes kann beim vorliegenden Experiment erreicht werden, daß praktisch keine deaktivierenden Stöße mehr vorkommen und alle H-Atome ihre Anregungsenergie abstrahlen. Der Unterschied der gemessenen Fluoreszenzstrahlung mit und ohne Quenchfeld gibt dann den Anteil der metastabil angeregten Dissoziationspro-

dukte an. Die Messungen ergaben einen Anteil von 15% in den Absorptionsmaxima der (3,0)-, (4,0)-, (5,0)- und (6,0)-Banden des D-Zustandes. Der maximale Meßfehler beträgt dabei 5% der Gesamtstrahlung. Es kann nicht ganz ausgeschlossen werden, daß von der Strahlung im Meßraum erzeugte Photoelektronen durch das Quenchfeld in die Lage versetzt werden, durch Stöße metastabile H-Atome zu erzeugen. Jedoch sollte ihr Beitrag unter den gegebenen Bedingungen von Feldstärke, H_2 -Druck und Geometrie der Meßkammer kleiner als 1% sein.

Bei seinem Versuch, die Autoionisationswahrscheinlichkeiten hochangeregter Wasserstoffmoleküle zu berechnen, hat BERRY⁷ eine Aufstellung dieser Werte gegeben, aus der eine geringe Beteiligung der $1\Sigma_u^+$ - und $1\Pi_u$ -Zustände mit der Quantenzahl 4, bzw. 3 und 4 an der Ionisierung hervorgeht. Die Modellvorstellung geht dabei von der Nichtgültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung in diesen Anregungszuständen aus. Die wichtigste Kopplung bewirkt dabei eine Umwandlung von elektronischer in Schwingungsenergie, wobei Vorgänge mit $\Delta v = 1$ bevorzugt sind. Höhere Schwingungsanregungen erniedrigen die Zerfallsgeschwindigkeit. In jüngster Zeit sind jedoch Bedenken gegen diese Vorstellungen geäußert worden⁸. Während BERRY eine zunehmende Zerfalls geschwindigkeit für die höheren Elektronenzustände berechnet, soll demgegenüber genau der entgegengesetzte Effekt auftreten. Dadurch erhöht sich die Lebensdauer der höheren Rydberg-Zustände mit zunehmender Quantenzahl, und ihre Anregung trägt zur Struktur des Absorptionsspektrums bei. Die berechnete Lebensdauer dieser Zustände wird mit $(n^*)^3 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$ angegeben (n^* ist die effektive Quantenzahl). Ein Anwachsen der Lebensdauer hochangeregter Rydberg-Zustände mit zunehmender Quantenzahl entspricht ganz den bei den Edelgasen gefundenen Ergebnissen¹⁴ und den Erwartungen aus der Absorptionsspektroskopie.

In die Diskussion um die Beteiligung der genannten Rydberg-Zustände an der Ionisierung durch strahlungslosen Zerfall tritt noch ein weiterer Gesichtspunkt hinzu. Nicht nur die spontane Emission ist, wie zunächst nur betrachtet, in Konkurrenz zur Autoionisation, sondern auch die Prädissoziation. Dadurch verkürzt sich die für die Ionisierung zur Verfügung stehende Zeitspanne, und es können nur

¹³ W. E. LAMB u. R. C. RETHERFORD, Phys. Rev. **79**, 549 [1950].

¹⁴ F. J. COMES u. H. G. SÄLZER, Phys. Rev. **152**, 29 [1966]. — F. J. COMES, H. G. SÄLZER u. G. SCHUMPE, Z. Naturforsch. **23a**, 137 [1968].

noch solche strahlunglosen Zerfälle zur Ionenbildung führen, deren Zerfallsgeschwindigkeiten größer sind als diejenigen durch Prädissoziation. Dieser Fall tritt aber gerade beim H_2^+ auf. Während die (6,0)- und (7,0)-Banden bzw. die (3,0)- und (4,0)-Banden der niederquantigen $^1\Pi_u$ -Zustände D und D' gar nichts oder nur wenig zur Ionisation beitragen, hat die (2,0)-Bande des 5-quantigen D''-Zustandes bereits eine beträchtliche Ionisierungswahrscheinlichkeit. Aus Elektronenrekombinationsmessungen an H_2^+ können wir schließen, daß der Schwingungsgrundzustand der hohen Rydberg-Zustände keinen schnellen Zerfall durch Prädissoziation zeigt⁸. Dagegen tritt eine solche Prädissoziation bei höherer Schwingungsanregung dieser Zustände auf. Die genannten D- und D'-Banden werden deshalb eher prädissoziieren, da ihre Schwingungsquantenzahl hoch ist, während die D''-Bande wegen ihrer geringen Schwingungsanregung weniger leicht prädissoziiert.

Ein weiterer wichtiger Punkt in der Behandlung des H_2 -Spektrums an der Ionisierungsgrenze ist die Rolle des B''-Zustandes. Von BEUTLER und JÜNGER⁶ ist die Ionisierungsgrenze aus einer Autoionisation der höheren Rotationsniveaus der D-X(6,0)-Bande gedeutet worden. Die von den Autoren gefundene zusätzliche Linienverbreiterung konnte von MONFILS und ROSEN⁹ bei wesentlich höherem Auflösungsvermögen nicht bestätigt werden. Außerdem kann nach den vorliegenden Messungen eine mögliche Ionenbildung in der D-Bande nur als sehr kleiner oder gar nicht auftretender Effekt angesehen werden. Weiterhin sind die gemessenen Ionenströme unmittelbar in der Nähe des kritischen Potentials, wenn wir sie als H_2^+ -Ionen interpretieren können, viel zu hoch, als daß sie der thermischen Verteilung in den Rotationsniveaus entsprechen könnten. Der von BEUTLER gemessene Effekt kann aber auch durch eine Superposition von Rotationsniveaus der B''-X(4,0)-Bande mit den diskutierten D-Termen angesehen werden⁹. Innerhalb des Auflösungsvermögens sind die Positionen der kritischen Ionenpeaks in Abb. 4 mit der Lage der (4,0)- und (5,0)-Banden des B''-Zustandes identisch.

Eine Autoionisation des B''-Zustandes in den $^2\Sigma_g^+$ -Zustand des H_2^+ ist nach den Auswahlregeln erlaubt. Nach ROTHENBERG und DAVIDSON¹⁵ kann das $2p\sigma_u$ -Elektron im $^1\Sigma_u^+$ -Zustand weitgehend als p-Elektron angesehen werden. Die Abspaltung eines p-Elektrons, das ungerade in bezug auf H_2^+ ist, würde die Symmetrieforderung erfüllen, da der Grundzustand des H_2^+ -Ions gerade ist. Außerdem sind beide Zustände Sigma-Zustände. Die Erhaltung des Drehimpulses und die übrigen Symmetrieforderungen führen dann zur Auswahlregel $\Delta K = -1$. Wenn wir uns daraufhin das Termschema des H_2^+ -Ions betrachten, so kann ein solcher Prozeß aus energetischen Gründen nur dann ablaufen, wenn die von BEUTLER und Mitarb. bestimmte Ionisierungsgrenze von $124\,429 \pm 13\text{ cm}^{-1}$ um mindestens 75 cm^{-1} gesenkt würde. Dieser Zahlenwert errechnet sich aus dem Auftreten des R(0)-Terms. Sollte die Ionisierung aber erst mit dem R(1)-Term beginnen, so verringert sich die Korrektur auf 36 cm^{-1} .

Eine Entscheidung in dieser Frage kann im jetzigen Zeitpunkt noch nicht gegeben werden. Eine Klärung könnte in der Weise versucht werden, daß die gleichen Untersuchungen in para-Wasserstoff durchgeführt würden. Hierdurch würde die starke Überlappung der R(1)-Terme der fraglichen Zustände vermieden. Zum anderen könnten die Messungen auf schweren Wasserstoff ausgedehnt werden. Wenn auch das D_2 -Spektrum zu seiner Interpretation ein höheres Auflösungsvermögen verlangt, so müßte doch für den Fall einer nur teilweisen Beteiligung der D-Bande an der Ionisierung ein Isotopieeffekt im Ionisierungsquerschnitt auftreten. Wie PLATZMAN und JESSE¹⁶ zeigen konnten, tritt dieser Isotopieeffekt dann auf, wenn für ein hochangeregtes Molekül ein Zerfall sowohl durch Autoionisation als auch durch Dissoziation besteht und die Zerfallsgeschwindigkeiten eine Konkurrenz beider Prozesse zulassen. Messungen dieser Art sind in Vorbereitung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Landesamt für Forschung in Düsseldorf für ihre Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken auch den Herren B. SCHMITZ und W. WEBER, die bei ihrer Durchführung behilflich waren.

¹⁵ S. ROTHENBERG u. E. R. DAVIDSON, J. Chem. Phys. **45**, 2560 [1966].

¹⁶ R. L. PLATZMAN u. W. P. JESSE, Nature **195**, 790 [1962].