

## Quantitative Untersuchungen von Chemolumineszenzreaktionen in atmosphärischen Gasen \*

H. H. BRÖMER und W. ZWIRNER

Institut A für Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 24 a, 118—125 [1969]; eingegangen am 1. Oktober 1968)

The termolecular rate constants of reactions involved in the NO-titration method have been measured at room temperature. A high frequency discharge ( $f=13.6$  MHz) was used in combination with a flow system. The following rate constants, defined by the equations  $-d[N]/dt=2 k_1 [N]^2 [N_2]$ ,  $-d[O]/dt=k_2 [N] [O] [N_2]$ ,  $-d[O]/dt=2 k_3 [O]^2 [N_2]$ , and  $-d[O]/dt=k_4 [NO] [O] [N_2]$ , have been evaluated:

$$k_1 = (6.9 \pm 2.3) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, \quad k_2 = (1.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, \\ k_3 = (5.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, \quad \text{and} \quad k_4 = (3.8 \pm 0.9) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}.$$

In the range of 2.5 to 8.5 torr of total pressure the volume emission rates  $\dot{n}_i$  of  $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ , NO- $\beta$ -bands, and the NO<sub>2</sub>-continuum follow the expressions:  $\dot{n}_1 = k_{1L} [N]^2$ ,  $\dot{n}_2 = k_{2L} [N] [O] [N_2]$ , and  $\dot{n}_4 = k_{4L} [NO] [O]$ , as could be confirmed. Based on the standard value  $k_{4L} = (6.4 \pm 1.9) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  the following specific emission rates result from the measurements:

$$k_{1L}^{(v'=12,11,10; \Delta v \geq 0)} = 2.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{and} \quad k_{2L}^{(\text{entire band system})} = 4.7 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}.$$

The wall recombination probability,  $\gamma_N$ , of pyrex decreased with increasing oxygen impurity. Under best conditions of purity a value  $\gamma_N = (2.5 \pm 1.3) \cdot 10^{-5}$  was measured.

Zur quantitativen Untersuchung von Chemolumineszenzreaktionen, an denen Stickstoff- und Sauerstoffatome beteiligt sind, wird häufig die Titration aktiven Stickstoffs mit Stickoxyd in einem Strömungssystem angewandt<sup>1</sup>. Mit Hilfe dieser Methode können auf Grund der Beobachtung der Quantenemissionsraten für das N<sub>2</sub>-(Lewis-Rayleigh)-, NO- und NO<sub>2</sub>-Nachleuchten Atomkonzentrationen bestimmt und damit Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktionen ermittelt werden.

Die NO-Titrationsmethode ist von verschiedenen Autoren<sup>2-5</sup> kritisch untersucht worden. Eine der mit ihr verbundenen Unsicherheiten liegt im Ablauf von Oberflächenreaktionen begründet. Bei der Verwendung von Strömungssystemen ist es im allgemeinen nicht üblich, unter Ultrahochvakuumbedingungen zu arbeiten. Dementsprechend undefiniert ist die Beschaffenheit der Wände, zumal durch den Titrationsprozeß selbst „Fremdgasmoleküle“ eingelassen und erzeugt werden.

In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von Interesse, daß die Intensität des Lewis-Rayleigh-

Nachleuchtens sehr reinen strömenden Stickstoffs mit Beginn der Titration, d. h. der Zugabe von NO, ansteigt<sup>5</sup>. Für den Intensitätsanstieg der Banden der 1. pos. Gr. des N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> - A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>), im folgenden kurz N<sub>2</sub>(1+)-Banden genannt, werden vor allem Änderungen sowohl des Dissoziationsgrades in der Entladung<sup>4</sup> als auch der Wandrekombination<sup>5</sup> verantwortlich gemacht. Eine dritte, auf Vorstellungen von REINECKE<sup>6</sup> zurückgehende, Erklärungsmöglichkeit beruht auf der Annahme, daß durch NO-Zugabe geringe Konzentrationen besonders wirksamer dritter Stoßpartner zur Verfügung stehen.

Es wurden daher erneut experimentelle Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Rekombination von N-Atomen mit Hilfe der NO-Titrationsmethode vorgenommen. Dabei bestand einmal die Absicht, einen möglichst hohen Reinheitsgrad des verwendeten Stickstoffs zu erreichen. Zum anderen sollte geprüft werden, ob der oben beschriebene Intensitätsanstieg auch quantitativ durch den Ablauf von Wandrekombinationsprozessen erklärt werden kann.

\* Teile der vorliegenden Arbeit wurden in Stuttgart auf der Frühjahrstagung der Arbeitsgemeinschaft für Extraterrestrische Physik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 6. 4. 1968 vorgetragen (H. H. BRÖMER u. W. ZWIRNER, Verhandl. DPG (VI) 3, 479 [1968]).

<sup>1</sup> Eine ausführliche Beschreibung der Methode gibt: F. KAUFMAN, Progr. Reaction Kinetics 1, 1 [1961].

<sup>2</sup> A. N. WRIGHT u. C. A. WINKLER, Can. J. Phys. 40, 1747 [1962].

<sup>3</sup> A. N. WRIGHT, R. L. NELSON u. C. A. WINKLER, Can. J. Chem. 40, 139 [1963].

<sup>4</sup> R. A. YOUNG, R. L. SHARPLESS u. R. STRINGHAM, J. Chem. 40, 117 [1964].

<sup>5</sup> R. A. YOUNG, R. L. SHARPLESS u. R. STRINGHAM, J. Chem. 41, 1497 [1964].

<sup>6</sup> L. H. REINECKE, Z. Phys. 135, 361 [1953].



## Experimentelle Anordnung

Abb. 1 gibt eine schematische Darstellung des verwendeten Strömungssystems und der Anordnung der Beobachtungsgeräte. Molekularer Stickstoff (Reinheitsgrad 99,99%,  $< 1 \cdot 10^{-4}\%$   $O_2$ ) strömte bei einem Druck von 2–10 Torr durch ein Quarzrohr, um das die Spule eines elektrischen Schwingkreises gewickelt war. Ein HF-Generator ( $f = 13,6$  MHz, 1 kW) führte diesem Arbeitskreis über eine  $\lambda/2$ -Leitung Energie zu. Die Stickstoffmoleküle wurden in der Entladung zu etwa 0,3% dissoziiert. Ein Glaswollestopfen entaktivierte angeregte, aus der Entladung stammende Teilchen, so daß der Gasstrom nach Passieren des Stopfens fast ausschließlich Moleküle und Atome im Grundzustand enthielt. Das stromabwärts von der Entladungszone auftretende "pink afterglow" wurde durch den Glaswollestopfen in seiner räumlichen Ausdehnung begrenzt.

Vor dem Beobachtungsrohr aus Duranglas (Länge 160 cm, Innendurchmesser 5 cm) konnte Stickoxyd (Reinheitsgrad 99,0%) in den Stickstoffstrom eingelassen werden. Der Gesamtdruck im Beobachtungsrohr, der nahezu proportional zur Stickstoffmolekülkonzentration ist, wurde mit einem Ölmanometer (Diffelen Ultra) gemessen. Der NO-Partialdruck ergab sich aus dem Verhältnis der mit kalibrierten Rotametern<sup>7</sup> gemessenen Flußraten beider Gase. Zur Nachreinigung der Gase dienten mehrere in Abb. 1 nicht eingezeichnete Kühlfallen. Die Kühlmittel waren Trockeneis und

flüssiger Stickstoff. Die Strömungsgeschwindigkeit im Beobachtungsrohr betrug etwa 50–100 cm/s.

Für die spektroskopischen Beobachtungen stand ein Jarrell-Ash-Gittermonochromator [Gittergröße ( $52 \times 52$ ) mm<sup>2</sup>, 2160 Striche/mm, Brennweite 500 mm] mit einem Trialkali-Photomultiplier (EMI 9558 BQ, Kathode S 20) zur Verfügung. Der Abfall der Quantenemissionsraten längs des Strömungsrohres wurde mit einem zweiten Photomultiplier (EMI 6097, Kathode S 11) registriert, der auf einer Fahrbahn montiert war. Der Antrieb des Wagens erfolgte synchron mit dem Papiervorschub des Schreibers. Der Beobachtungsstrahlengang war durch Blenden auf ein enges Bündel begrenzt. Zur Registrierung der Übergänge (10, 6), (11, 7) und (12, 8) der  $N_2(1+)$ -Banden wurde eine Kombination aus einem Farb- und einem Interferenzfilter (Durchlässigkeitsmaximum bei 578 nm, Halbwertsbreite 23 nm) verwendet. Die Beobachtung des sichtbaren Teiles der NO- $\beta$ -Banden erfolgte durch ein Breitbandfilter (Durchlässigkeitsbereich 395–480 nm).

## Darstellung des Titrationsablaufs

Zur Übersicht sind in Tab. 1 die während der verschiedenen Titrationsstadien im Beobachtungsrohr ablaufenden Hauptreaktionen und die untersuchten Emissionen zusammengestellt. Über die einzelnen Reaktionsschritte sollen keine näheren Aussagen gemacht werden<sup>8</sup>.

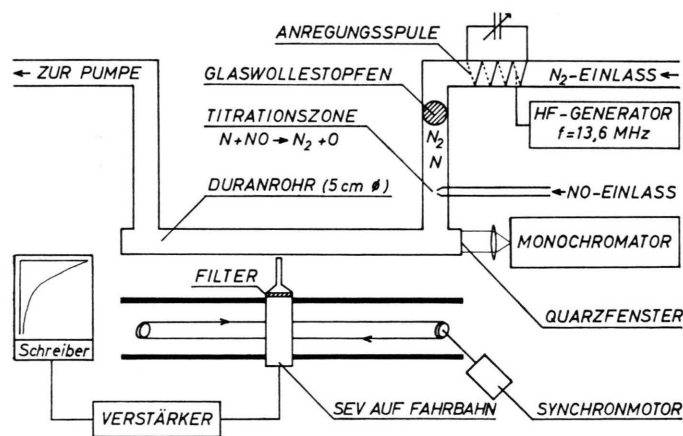
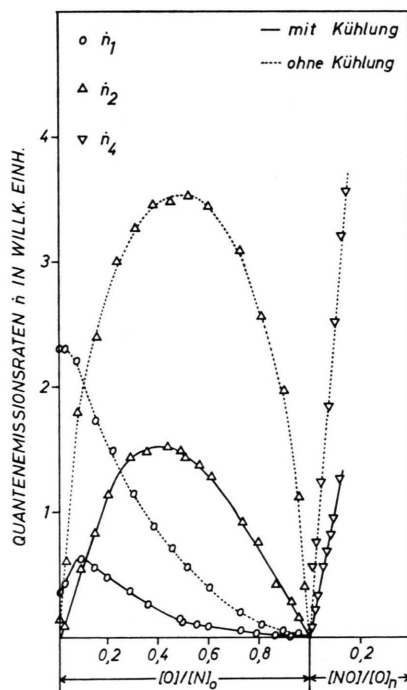


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Abb. 2. Quantenemissionsraten für verschiedene Bandensysteme dicht unterhalb der NO-Einlaßdüse in Abhängigkeit von den normierten Konzentrationen  $[O]/[N]_0$  und  $[NO]/[O]_n$  mit und ohne Nachreinigung durch Kühlung.  $[O]/[N]_0$  und  $[NO]/[O]_n$  steigen linear mit der Zugabe von NO an.  $[N]_0$  = Anfangskonzentration der N-Atome,  $[O]_n = [N]_0 = O$ -Konzentration am Titrationsnullpunkt.  $\circ$   $N_2(1+)$ -Banden,  $\triangle$  NO- $\beta$ -Banden,  $\nabla$  NO<sub>2</sub>-Kontinuum. Druck  $p = 5,8$  Torr.



<sup>7</sup> W. ZWIRNER, Diplomarbeit, TH Braunschweig 1967.

<sup>8</sup> Eine Übersicht bezüglich der Mechanismen von Dreierstoßrekombinationen gibt die Arbeit von: C. A. BARTH, Ann. Géophys. **20**, 182 [1964].

NO-Zugabe	Reaktionspartner nach Titration	Hauptreaktionen im Beobachtungsrohr	Untersuchte Emissionen
keine	N <sub>2</sub> , N	$N + N + N_2 \xrightarrow{k_1} N_2 + N_2$ (1)	$N_2(B\ ^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A\ ^3\Sigma_u^+)$
unterschüssig	N <sub>2</sub> , N, O	$N + N + N_2 \xrightarrow{k_1} N_2 + N_2$	$N_2(B\ ^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A\ ^3\Sigma_u^+)$
		$N + O + N_2 \xrightarrow{k_2} NO + N_2$ (2)	$NO(B\ ^2\Pi) \rightarrow NO(X\ ^2\Pi)$
		$O + O + N_2 \xrightarrow{k_3} O_2 + N_2$ (3)	
		$N + NO \rightarrow N_2 + O$	
überschüssig	N <sub>2</sub> , O, NO	$NO + O + N_2 \xrightarrow{k_4} NO_2 + N_2$ (4)	$NO_2(B) \rightarrow NO_2(A)$
		$O + O + N_2 \xrightarrow{k_3} O_2 + N_2$	
		$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	

Tab. 1. Reaktionen und Emissionen während der verschiedenen Titrationsstadien.

Bei stationären Strömungs- und Entladungsbedingungen ist an der NO-Einlaßdüse neben der N<sub>2</sub>-Molekülkonzentration auch die N-Atomkonzentration  $[N]_0$  konstant. Mit beginnender Titration, d. h. NO-Zugabe, werden Sauerstoffatome erzeugt, die ihrerseits mit N- und O-Atomen unter Ausstrahlung rekombinieren. Von den Emissionen wurden nur die Quantenemissionsraten  $\dot{n}_1$  der N<sub>2</sub>(1+)- und  $\dot{n}_2$  der NO- $\beta$ -Banden näher untersucht. Erhöht man die Menge des zugesetzten NO über die Anfangskonzentration  $[N]_0$  hinaus, so kommt man aus dem Bereich der unterschüssigen in den der überschüssigen Titration. Dann beginnt die Rekombination zwischen NO und O unter Emission des NO<sub>2</sub>-Kontinuums, dessen Quantenemissionsrate mit  $\dot{n}_4$  bezeichnet wird. In Abb. 2 ist der Verlauf der Quantenemissionsraten der genannten Bandensysteme, dicht unterhalb der NO-Einlaßdüse, in Abhängigkeit von den normierten Konzentrationen  $[O]/[N]_0$  und  $[NO]/[O]_n$  aufgetragen.  $[O]_n$  ist die Sauerstoffatomkonzentration am Titrationsnullpunkt, an dem praktisch keine Emissionen beobachtet werden. Es gilt  $^1 [N]_0 = [O]_n$  und  $[O] = [N]_0 - [N]$ .

Die in Abb. 2 dargestellten Messungen wurden sowohl mit als auch ohne Nachreinigung des Gasstromes durch Kühlung ausgeführt. Man erkennt, daß die Quantenemissionsraten mit Kühlung geringer sind als ohne, da die Dissoziation in der Entladung mit zunehmender Reinheit des Stickstoffs abnimmt. Auffällig ist weiter, wie bereits in der Einleitung erwähnt, daß die Quantenemissionsrate  $\dot{n}_1$  mit Kühlung zunächst mit  $[O]/[N]_0$ , d. h. mit  $1 - [N]/[N]_0$ , ansteigt. Dieser Anstieg steht in Übereinstimmung mit früheren Messungen von YOUNG, SHARPLESS und STRINGHAM<sup>5</sup> und wird im

späteren Verlauf der Arbeit quantitativ durch eine Abnahme der Wandrekombination erster Ordnung erklärt werden.

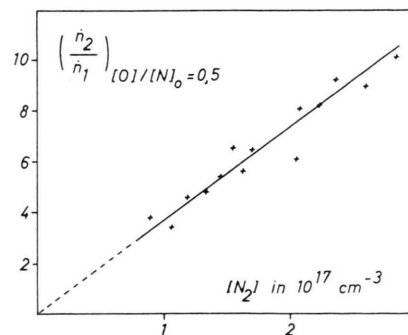
### Spezifische Quantenemissionsraten

Im Druckbereich von 2,5 bis 8,5 Torr wurde durch eine große Zahl von Messungen die Zuordnung zwischen den Quantenemissionsraten  $\dot{n}_i$  und den Teilchenkonzentrationen untersucht. Zur Einstellung unterschiedlicher Teilchenkonzentrationen dienten sowohl Änderungen des Dissoziationsgrades als auch der NO-Flußrate. Die Quantenemissionsraten ließen sich durch die Beziehungen

$$\dot{n}_1 = k_{1L}[N]^2 \quad (5)$$

$$\text{und} \quad \dot{n}_2 = k_{2L}[O][N][N_2] \quad (6)$$

innerhalb der Meßgenauigkeit darstellen. Hierin bedeuten  $k_{1L}$  und  $k_{2L}$  die spezifischen Quantenemissionsraten. Zur Demonstration dieses Sachverhaltes wurde in Abb. 3 für die O-Atomkonzentration

Abb. 3. Verhältnis der Quantenemissionsraten  $\dot{n}_2/\dot{n}_1$  an der Stelle  $[O]/[N]_0=0,5$  in Abhängigkeit von der N<sub>2</sub>-Konzentration.

$[O] = [N]_0/2$  das Verhältnis der Quantenemissionsraten

$$\dot{n}_2/\dot{n}_1 = (k_{2L}/k_{1L}) [N_2] \quad (7)$$

in Abhängigkeit von der  $N_2$ -Konzentration aufgetragen. Man erkennt, daß die Meßwerte recht gut durch eine Gerade darstellbar sind. Die von YOUNG und BLACK<sup>9</sup> gefundene komplizierte Druckabhängigkeit für die Quantenemissionsrate der  $N_2(1+)$ -Banden konnte durch unsere Experimente nicht bestätigt werden.

Durch Vergleich der Quantenemissionsraten  $\dot{n}_1$  und  $\dot{n}_2$  der  $N_2(1+)$ - bzw.  $NO-\beta$ -Banden mit der des  $NO_2$ -Kontinuums,  $\dot{n}_4$ , wurden die spezifischen Quantenemissionsraten  $k_{1L}$  und  $k_{2L}$  ermittelt. Wie noch einmal experimentell verifiziert wurde, gilt die Beziehung

$$\dot{n}_4 = k_{4L} [O] [NO], \quad (8)$$

deren spezifische Quantenemissionsrate  $k_{4L}$  einschließlich ihrer spektralen Abhängigkeit von FONTIJN, MEYER und SCHIFF<sup>10</sup> angegeben wurde. In dem untersuchten Spektralbereich ergaben sich folgende Resultate:

$$k_{1L} (\Delta\lambda = 565-588 \text{ nm}) = (6,75 \pm 3,21) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{und } k_{2L} (\Delta\lambda = 395-475 \text{ nm}) = (1,29 \pm 0,54) \cdot 10^{-35} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}.$$

Unter Benutzung der von JANSSON<sup>11</sup> angegebenen relativen Übergangswahrscheinlichkeiten des  $N_2(1+)$ -Bandensystems wurden auch nicht gemessene, von den Niveaus  $v' = 10, 11, 12$  ausgehende, Übergänge bis zu  $\Delta v = 0$  berücksichtigt. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um im infraroten Spektralbereich liegende Banden. Im Falle der  $NO-\beta$ -Banden konnte das vollständige Spektrum mit Hilfe des Monochromators erfaßt und die spezifische Quantenemissionsrate für das gesamte Bandensystem ermittelt werden. Die neuen Werte lauten:

$$k_{1L} (v' = 12, 11, 10; \Delta v \geq 0) = 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{und } k_{2L} (\text{ges. Bandensystem}) = 4,7 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}.$$

In den Tab. 2 und 3 sind die erhaltenen Resultate mit den bisher bekannt gewordenen Ergebnissen zu-

$k_{1L}$ in $10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$T$ in $^\circ\text{K}$	Ref.	Bemerkungen
3,1	300	12	bezogen auf ein
1,1 + $1,7 \cdot 10^{-17} [N_2]$	300	9	von BAYES <sup>15</sup>
1,4	298	13	aufgenommenes
1,1	300	14	Spektrum zwischen 500 und 1000 nm
0,60 $(T/300 \text{ }^\circ\text{K})^{-0,90}$	300–2400	14	500–700 nm
2,3	300	diese Arbeit	$v' = 12, 11, 10; \Delta v \geq 0$

Tab. 2. Zahlenwerte für die spez. Quantenemissionsrate  $k_{1L}$  der  $N_2(1+)$ -Banden.

$k_{2L}$ in $10^{-34} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$	$T$ in $^\circ\text{K}$	Ref.
2,4	300	12
1,0	300	9
3,09 $(T/300 \text{ }^\circ\text{K})^{-1,40}$	300–2000	16
4,7	300	diese Arbeit

Tab. 3. Zahlenwerte für die spez. Quantenemissionsrate  $k_{2L}$  der  $NO-\beta$ -Banden.

sammengestellt. Man erkennt, daß die angegebenen Werte noch erheblich streuen. Während in Tab. 2 die ersten vier Werte auf ein von BAYES<sup>15</sup> aufgenommenes Spektrum bezogen sind, gelten die zwei anderen Werte für einen davon abweichenden Spektralbereich. Dies erscheint deswegen als gerechtfertigt, da bei Verwendung sehr reinen Stickstoffs die von BAYES berücksichtigten Übergänge mit  $v' < 10$  sehr viel schwächer auftreten.

### Meßergebnisse ohne NO-Zugabe

Ohne Titration mit Stickoxyd rekombinieren im Beobachtungsrohr nur Stickstoffatome. Unter Einfluß einer Wandrekombination erster Ordnung wird der zeitliche Abfall der Atomkonzentration längs des Beobachtungsrohres durch die Differentialgleichung

$$-d[N]/dt = 2 k_1 [N]^2 [N_2] + k_{1w} [N] \quad (9)$$

beschrieben. Darin sind  $k_1$  und  $k_{1w}$  die Geschwindigkeitskoeffizienten für Dreierstoß- bzw. Wandrekombination.

<sup>9</sup> R. A. YOUNG u. G. BLACK, J. Chem. Phys. **44**, 3741 [1966].  
<sup>10</sup> A. FONTIJN, C. B. MEYER u. H. I. SCHIFF, J. Chem. Phys. **40**, 64 [1964].  
<sup>11</sup> R. E. W. JANSSON, Proc. Phys. Soc. **87**, 851 [1966].  
<sup>12</sup> R. A. YOUNG u. R. L. SHARPLESS, J. Chem. Phys. **39**, 1071 [1963].

<sup>13</sup> I. M. CAMPBELL u. B. A. THRUSH, Proc. Roy. Soc. London A **296**, 201 [1967].  
<sup>14</sup> R. W. F. GROSS, J. Chem. Phys. **48**, 1302 [1968].  
<sup>15</sup> K. BAYES, The Spectrum of Active Nitrogen, Thesis, Harvard University 1959.  
<sup>16</sup> R. W. F. GROSS u. N. COHEN, J. Chem. Phys. **48**, 2582 [1968].

bination. Ferner gilt die Beziehung<sup>17</sup>

$$k_{1w} = \gamma_N \bar{u} / 2R, \quad (10)$$

worin  $\gamma_N$  die Wandrekombinationswahrscheinlichkeit,  $\bar{u}$  die thermische Geschwindigkeit der Stickstoffatome und  $R$  der Radius des kreiszylindrischen Beobachtungsrohres ist. Die Lösung der Gl. (9) lautet

$$[N]_0/[N] = \frac{A}{k_{1w}}(e^{k_{1w}t} - 1) + e^{k_{1w}t} \quad (11)$$

mit  $A = 2k_1[N]_0[N_2]$ . Für  $k_{1w}t < 1$  gilt die Näherung

$$[N]_0/[N] = 1 + (A + k_{1w})t + \frac{k_{1w}}{2}(A + k_{1w})t^2. \quad (12)$$

Längs des Beobachtungsrohres gemessene Quantenemissionsraten  $\dot{n}_1$  mit und ohne Kühlung des Gasstromes wurden in der Form  $\dot{n}_1^{-1/2} \sim [N]^{-1}$  als Funktion der Reaktionszeit  $t$  aufgetragen und ausgewertet. Für den Ort der NO-Einlaßdüse gilt  $t = 0$ . In Abb. 4 sind entsprechende Messungen bei gleicher  $N_2$ -Konzentration dargestellt. Für den Fall ohne Kühlung ergibt sich eine Gerade, während die Meßwerte mit Kühlung des Stickstoffstromes einen nicht-

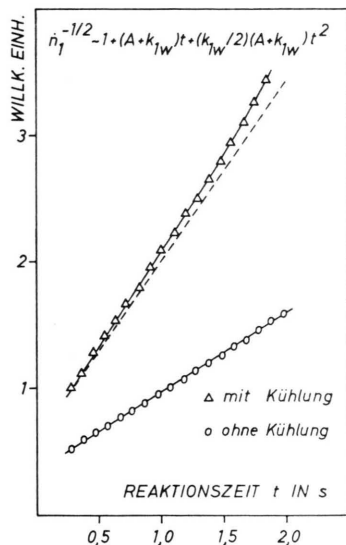


Abb. 4. Darstellung der Funktion  $(\dot{n}_1)^{-1/2}$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  $t$ . Die Meßwerte mit Kühlung des Gasstromes zeigen durch Abweichen vom linearen Verlauf die Wirksamkeit von Wandrekombinationsprozessen, die ohne Kühlung nicht beobachtbar sind.  $p = 6,8$  Torr.

<sup>17</sup> Diese Beziehung gilt streng nur unter der Voraussetzung, daß die Verteilung der N-Atome nahezu homogen über den Rohrquerschnitt ist (siehe R. E. LUND u. H. J. OSKAM, J. Chem. Phys. **48**, 109 [1968]). Wegen der Hagen-Poiseuille-Strömung ist diese Voraussetzung möglicherweise nur näherungsweise erfüllt.

linearen Verlauf zeigen. Um eine eingehendere Prüfung der Gültigkeit der Gl. (12) für den Abfall der Stickstoffatomkonzentration zu ermöglichen, wurden die Anstiege von Meßkurven analog Abb. 4 gesondert ausgewertet.

Für diese Auswertungen, die in den Abb. 5 und 6 dargestellt sind, wurde eine große Zahl von Messungen herangezogen. In Abb. 5 sind die Anstiege  $(A + k_{1w})$  mit und ohne Kühlung des Gasstromes

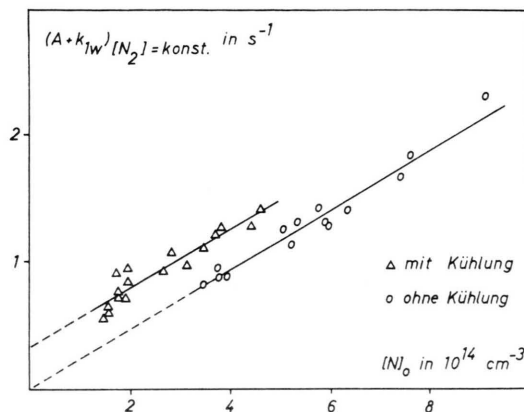


Abb. 5. Analog Abb. 4 ermittelte Anstiege  $(A + k_{1w})$  mit und ohne Kühlung des Gasstromes in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration  $[N]_0$ . Die  $N_2$ -Molekülkonzentration betrug  $[N_2] = 2,01 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

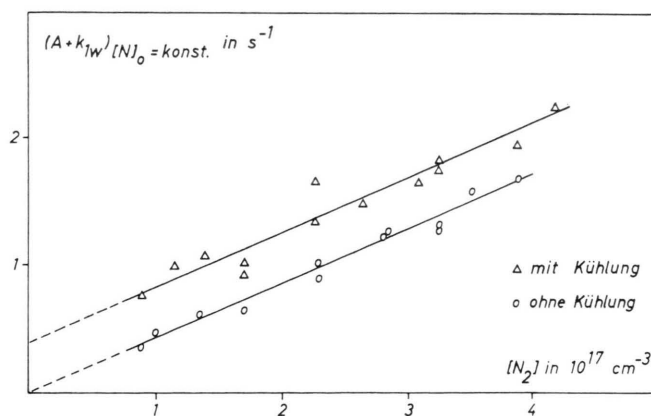


Abb. 6. Analog Abb. 4 ermittelte Anstiege  $(A + k_{1w})$  mit und ohne Kühlung des Gasstromes in Abhängigkeit von der  $N_2$ -Molekülkonzentration. Die Anfangskonzentration der Atome betrug  $[N]_0 = 2,95 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

in Abhängigkeit von der Anfangsatomkonzentration  $[N]_0$  aufgetragen. Der Druck, d. h. die  $N_2$ -Konzentration, war konstant. In Abb. 6 sind analoge Anstiege, diesmal jedoch in Abhängigkeit vom Druck bei konstanter Anfangskonzentration  $[N]_0$ , aufgetragen. Aus der Parallelität der Ausgleichsgeraden



und deren Extrapolationen auf die Konzentration Null folgt, daß die Rekombination der N-Atome durch Dreierstöße und Wandreaktionen erster Ordnung richtig beschrieben wird. Ohne Kühlung des Gasstromes ist die Wandrekombination jedoch vernachlässigbar gering.

Der unter Berücksichtigung aller bei diesen Experimenten durchgeführten Messungen mit Kühlung des Gasstromes mit flüssigem Stickstoff ermittelte Wert für den Wandrekombinationskoeffizienten erster Ordnung beträgt

$$k_{1w} = (0,34 \pm 0,18) \text{ s}^{-1}.$$

Daraus ergibt sich bei einem Radius  $R = 2,5 \text{ cm}$  des Beobachtungsrohres die Wandrekombinationswahrscheinlichkeit

$$\gamma_N = (2,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}.$$

Für den aus den Anstiegen der Geraden in den Abb. 5 und 6 erhaltenen Dreierstoßrekombinationskoeffizienten folgt der Wert

$$k_1 = (6,9 \pm 2,3) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}.$$

Die numerischen Ergebnisse zeigen, daß Wand- und Volumenrekombination von gleicher Größenordnung sind. Die von EVENSON und BURCH<sup>18</sup> und von CAMPBELL und THRUSH<sup>13</sup> ermittelten Rekombinationen zweiter Ordnung wurden bei diesen Experimenten nicht gefunden.

### Meßergebnisse bei unterschüssiger Titration

Bei unterschüssiger NO-Titration treten im Gasstrom Stickstoff- und Sauerstoffatome auf. Die im Fall  $[O] < [N]$  hauptsächlich vorkommenden Reaktionen im Beobachtungsrohr sind bereits in Tab. 1 angegeben. Der Abfall der Atomkonzentrationen längs des Beobachtungsrohres wird unter Berücksichtigung der besonders schnell verlaufenden Nachlieferung von Sauerstoffatomen durch die Differentialgleichungen

$$-d[N]/dt = 2k_1[N]^2[N_2] + 2k_2[N][O][N_2] \quad (13.1)$$

$$\text{und} \quad -d[O]/dt = 2k_3[O]^2[N_2] \quad (13.2)$$

beschrieben. Die Lösung des Gleichungssystems lautet

<sup>18</sup> K. M. EVENSON u. D. S. BURCH, J. Chem. Phys. **45**, 2450 [1966].

$$\frac{[N]_0 - [O]_0}{[N]} = \left(1 + \frac{\bar{A}}{B-C}\right)(1+Ct)^{B/C} - \frac{\bar{A}}{B-C}(1+Ct) \quad (14)$$

mit

$$\bar{A} = 2k_1([N]_0 - [O]_0)[N_2],$$

$$B = 2k_2[O]_0[N_2]$$

und

$$C = 2k_3[O]_0[N_2].$$

$[O]_0$  ist die Konzentration der an der NO-Einlaßdüse durch Titration gebildeten Sauerstoffatome. Für  $B \ll \bar{A}$ ,  $C \ll \bar{A}$  und  $Bt \approx Ct < 1$  gilt die Näherung

$$\frac{[N]_0 - [O]_0}{[N]} = 1 + (\bar{A} + B)t + (B/2)(\bar{A} + B - C)t^2. \quad (15)$$

Bei verschiedenen Titrationseinstellungen, d. h. bei unterschiedlichen Verhältnissen  $[O]_0/[N]_0$ , wurden die Quantenemissionsraten  $\dot{n}_1$  längs des Strömungsrohres ermittelt. Ihre Auftragung erfolgte analog Abb. 4 in der Form  $\dot{n}_1^{-1/2} \sim [N]^{-1}$  über  $t$  (siehe Abb. 7). Wandrekombinationsprozesse konnten wegen fehlender Kühlung ausgeschlossen werden. Für  $[O]_0/[N]_0 = 0$  liegen die Meßwerte wie erwartet auf

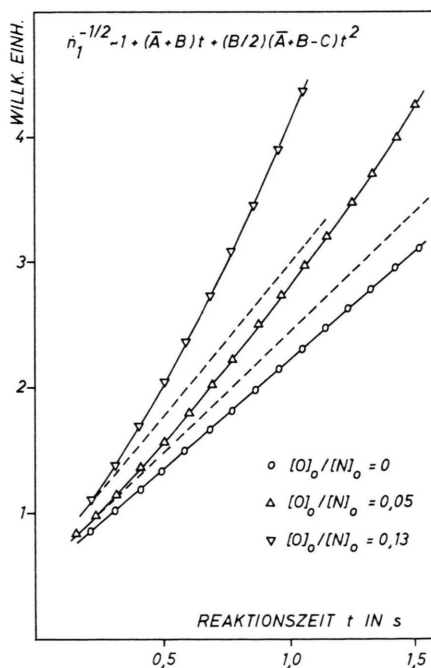


Abb. 7. Darstellung der Funktion  $(\dot{n}_1)^{-1/2}$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  $t$  bei unterschüssiger Titration ohne Kühlung.

Parameter:  $[O]_0/[N]_0 \cdot p = 7,5 \text{ Torr}$ ;  $[N]_0 = 9,85 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

einer Geraden. Auf Grund der Abweichungen der beiden anderen Meßkurven vom linearen Verlauf wurden über die Gl. (15) die Konstanten  $k_2$  und  $k_3$  ermittelt. Es zeigte sich, daß sich die Kurven gut durch Gl. (15) beschreiben lassen. Die Auswertung einer großen Zahl zu Abb. 7 analoger Meßkurven ergab

$$k_2 = (1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

und  $k_3 = (9,1 \pm 5,2) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ .

### Meßergebnisse bei überschüssiger Titration

Für überschüssige NO-Titration treten im Gasstrom neben Sauerstoffatomen auch Stickoxydmoleküle auf. Die bei geringem Überschuß, das heißt  $[\text{NO}] < [\text{O}]_n$ , ablaufenden Reaktionen im Strömungsrohr sind bereits in Tab. 1 angegeben. Wegen der schnell verlaufenden Nachlieferung der durch Reaktion (4) verbrauchten NO-Moleküle gilt  $[\text{NO}] = \text{const}$ , so daß der Abfall der Sauerstoffatomkonzentration durch die Differentialgleichung

$$-d[\text{O}]/dt = 2k_3[\text{O}]^2[\text{N}_2] + 2k_4[\text{O}][\text{NO}][\text{N}_2] \quad (16)$$

beschrieben wird. Die Lösung der Gleichung lautet

$$[\text{O}]_n/[\text{O}] = (\bar{C}/D)(e^{Dt} - 1) + e^{Dt}, \quad (17)$$

worin  $\bar{C} = 2k_3[\text{O}]_n[\text{N}_2]$  und  $D = 2k_4[\text{NO}][\text{N}_2]$  ist. Für  $Dt \gg 1$  gilt die Näherung

$$\log([\text{O}]/[\text{O}]_n) = \text{const} - Dt, \quad (18)$$

während im Fall  $Dt \ll 1$  die Näherung

$$[\text{O}]_n/[\text{O}] = 1 + (\bar{C} + D)t \quad (19)$$

angesetzt werden kann.

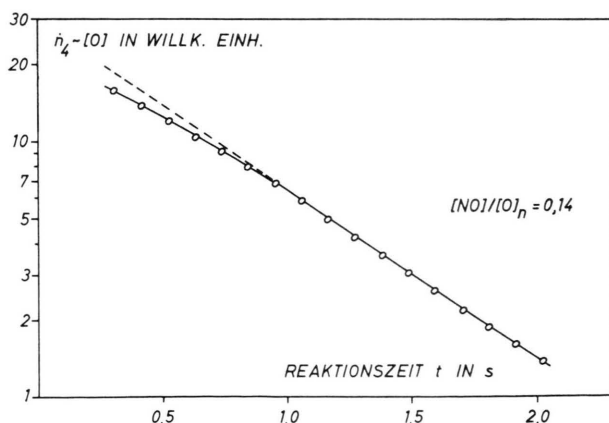


Abb. 8. Darstellung von Quantenemissionsraten  $\dot{n}_4$  in logarithmischem Maßstab über der Reaktionszeit  $t$ .  $p = 5,6$  Torr;  $[\text{O}]_n = 8,72 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

Längs des Beobachtungsrohres wurden die Quantenemissionsraten  $\dot{n}_4$  ermittelt. In Abb. 8 erfolgte ihre Auftragung in der Form

$$\log \dot{n}_4 \sim \log([\text{O}]/[\text{O}]_n)$$

in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  $t$ . Die Meßwerte werden für große  $t$  recht gut durch eine Gerade dargestellt, aus deren Neigung über die Beziehung (18)  $k_4$  ermittelt werden kann. In Abb. 9 sind die gleichen Meßwerte wie in Abb. 8 in der Form  $\dot{n}_4^{-1} \sim [\text{O}]^{-1}$  wiederum über der Reaktionszeit aufgetragen. Für kleine  $t$  liegen die Meßwerte recht gut auf einer Geraden, aus deren Anstieg\*\* über die Beziehung (19) und mit Hilfe der aus Abb. 8 bekannten Größe  $D$  der Koeffizient  $k_3$  ermittelt werden kann.

Die Auswertung einer großen Zahl zu den Abb. 8 und 9 analoger Meßkurven ergab

$$k_3 = (5,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

und  $k_4 = (3,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ .

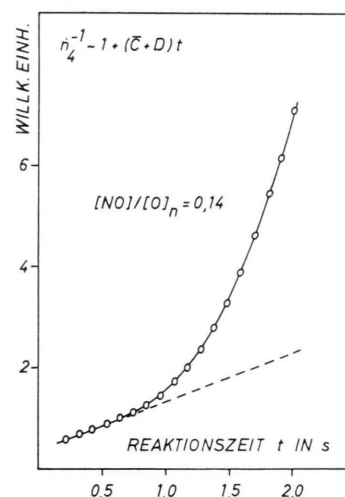


Abb. 9. Darstellung der Meßwerte aus Abb. 8 als Funktion  $(\dot{n}_4)^{-1}$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  $t$ .  $p = 5,6$  Torr;  $[\text{O}]_n = 8,72 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

Der hier mit Hilfe der Gl. (19) ermittelte Wert für  $k_3$  ist kleiner als der bei unterschüssiger Titration mit Hilfe von Gl. (15) bestimmte Wert. Da bei unterschüssiger Titration der Koeffizient  $k_3$  aus einem Glied zweiter Ordnung, bei überschüssiger jedoch aus einem Glied erster Ordnung ermittelt wird, ist der zuletzt angegebene Wert als der zuverlässigere zu betrachten.

\*\* Für Verhältnisse  $[\text{NO}]/[\text{O}]_n \ll 1$  ließen sich die Meßkurven erwartungsgemäß über entsprechend längere Reaktionszeiten durch eine Gerade gemäß Gl. (19) darstellen.

### Zusammenfassung

Unter Anwendung der NO-Titrationsmethode wurden die Koeffizienten für die Rekombination zu  $N_2$ , NO,  $O_2$  und  $NO_2$  und die spezifischen Quantenemissionsraten der  $N_2(1+)$ - und der NO- $\beta$ -Banden (siehe Tab. 2 und 3) ermittelt. Mit  $N_2$  als drittem Stoßpartner und  $T \approx 300^\circ K$  ergaben sich folgende Werte:

$$k_1 = (6,9 \pm 2,3) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1},$$

$$k_2 = (1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1},$$

$$k_3 = (5,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1},$$

$$k_4 = (3,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}.$$

Für einen detaillierten Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren sei auf die Arbeit von SCHOFIELD<sup>19</sup> verwiesen. Die Arbeit gibt eine sehr vollständige Übersicht über Geschwindigkeitskoeffizienten von Gasreaktionen atmosphärischer Gase, die für die Physik der hohen Atmosphäre von Interesse sind. Ergänzend sollen hier die erst kürzlich publizierten Werte von CAMPBELL und THRUSH<sup>13, 20</sup> angegeben werden, die in der Zusammenstellung von SCHOFIELD noch nicht enthalten sind:

$$k_1 = (3,8 \pm 0,35) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1},$$

$$k_2 = (1,08 \pm 0,9) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

und  $k_3 = (3,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}.$

Die Übereinstimmung der bisher publizierten Resultate ist noch unbefriedigend.

Eine der Ursachen für das Auftreten systematischer Fehler dürfte im Ablauf von Wandrekombinationsprozessen zu suchen sein. Die Wandrekombinationswahrscheinlichkeit von N-Atomen hängt von der Reinheit der verwendeten Gase ab. Schon bei geringsten  $O_2$ -Verunreinigungen, d. h. bereits mit dem Einsetzen der Titrationsprozesse, erwies sich  $\gamma_N$  als vernachlässigbar gering. Bei der größten Reinheit des Stickstoffstromes, die durch Kühlung des Gasstromes mit flüssigem  $N_2$  erreicht wurde, betrug

$$\gamma_N = (2,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}.$$

Zum Vergleich mit den Werten anderer Autoren sei auf die Zusammenstellung von EVENSON und BURCH (s. Anm.<sup>18</sup>) verwiesen. Die Autoren ermittelten für die Rekombination an Quarzoberflächen den Wert  $\gamma_N = 55 \cdot 10^{-5}$ . Vergleicht man beide Werte miteinander, so ließe sich folgern, daß die Rekombinationswahrscheinlichkeit auf Oberflächen aus Quarz größer ist als auf solchen aus Pyrex. Vorausgesetzt werden muß jedoch ein vergleichbar hoher Reinheitsgrad des verwendeten Stickstoffs.

In einer neueren Arbeit wurde von OSKAM<sup>17</sup> und Mitarbeiter die Wandrekombinationswahrscheinlichkeit an abgeschlossenen Gefäßen unter Anwendung der Ultrahochvakuumtechnik untersucht. Für eine mit Molybdän bestäubte Glasoberfläche ergaben sich Werte für  $\gamma_N$  zwischen 0,22 und 0,04. Unter Ein-schluß dieser Werte erstreckt sich der Bereich der an verschiedenen Oberflächen gemessenen Rekombinationswahrscheinlichkeiten von  $\gamma_N = 0,22$  bis zu  $\gamma_N = 2 \cdot 10^{-7}$ .

In einer früheren Arbeit<sup>21</sup> wurde gezeigt, daß der Intensitätsabfall von  $N_2(1+)$ -Banden im Lewis-Rayleigh-Nachleuchten in abgeschlossenen Entladungsgefäßen mit zunehmender Reinheit des Stickstoffs (man vergleiche Fig. 2 auf Seite 7 mit Fig. 4 auf Seite 9) steiler erfolgt. In Anbetracht der beobachteten großen Unterschiede der Werte  $\gamma_N$  dürfte die Erklärung weniger in der vermuteten Behinderung der Rekombination nach den Vorstellungen von REINECKE<sup>6</sup> als in Änderungen der Wandrekombination zu suchen sein.

Auf den Reaktionsablauf der untersuchten Rekombinationsprozesse soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei auf die Arbeit von BARTH<sup>8</sup> und die erst kürzlich erschienene Arbeit von BENSON<sup>22</sup> verwiesen.

Den Herren Professoren Dr. G. CARIO, Dr. CH. SCHWINK und Dr. U. STILLE möchten wir für die fördernde Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken. — Besonderer Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung und die Bereitstellung der Apparate.

<sup>19</sup> K. SCHOFIELD, Planet. Space Sci. **15**, 643 [1967].

<sup>20</sup> I. M. CAMPBELL u. B. A. THRUSH, Proc. Roy. Soc. London A **296**, 222 [1967].

<sup>21</sup> H. H. BRÖMER, Z. Phys. **158**, 1 [1960].

<sup>22</sup> S. W. BENSON, J. Chem. Phys. **48**, 1765 [1968].