

Photoinduzierte Stoßprozesse metastabiler Wasserstoffatome mit H₂ im Energiebereich von 0,05–0,47 eV

F. J. COMES und U. WENNING

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, Bonn

(Z. Naturforsch. **24 a**, 587–596 [1969]; eingegangen am 3. Februar 1969)

Molecular hydrogen was excited by selective absorption of ultraviolet radiation of appropriate wavelength into the vibrational levels $v' = 3, 4$, and 5 of the electronic D(¹I_u)-state. For the radiation bandwidth chosen the molecule was only formed in the rotational levels $J = 1$ and 2 of the *R*-branch. The excited molecules decay by predissociation into two hydrogen atoms of translational energy which is equal to one half of the difference between the excitation and dissociation energies. One of the atoms is formed in its first excited state. The formation of the excited species can be proven by its fluorescence (Lyman- α -radiation).

As a result the measurements show, that the excited atoms are all in the metastable 2S-state and not in the short-lived 2P-state. Without electric fields these metastable atoms lose their excitation energy in collisions with the surrounding hydrogen molecules. One part (a) follows an induced transition to the electronic ground state by the emission of Ly- α -radiation (1216 Å), the other part (b) is transformed to products or undergoes an energy transfer process without emitting Ly- α -radiation.

If a quenching field is applied spontaneous emission will compete with collisional deactivation, which allows the deactivation cross sections to be calculated. These cross sections are between 50 and 100 Å² (a) and about 50 Å² in case (b). In case (a) the collision cross section increases with the velocity of the particles whereas in case (b) a constant value was found.

Die Untersuchung der Feinstruktur des Wasserstoffatoms im Zustand $n = 2$ mit den Mitteln der Hochfrequenzspektroskopie hat vor etwa 20 Jahren zur Entdeckung der Lamb-shift geführt. Diese sowie nachfolgende Experimente waren auf die Messung der Termdifferenzen

$$2S_{1/2} - 2P_{1/2} \quad \text{bzw.} \quad 2P_{3/2} - 2S_{1/2}$$

gerichtet¹. Der metastabile Zustand 2S_{1/2} bietet für diese Messungen sehr gute Voraussetzungen, da ein Übergang in die beiden P-Zustände optisch erlaubt ist. Die Wahrscheinlichkeit für spontane Übergänge ist jedoch wegen des geringen Termabstandes sehr klein. Unter geeigneten Bedingungen können induzierte Übergänge angeregt werden. Zur Vermeidung von Stoßprozessen, die zu einer Veränderung der Besetzungsdichte in den beobachteten Atomzuständen führen können, wurden die Experimente an Atomstrahlen ausgeführt.

Um die Reaktionsfähigkeit angeregter H-Atome zu studieren, müssen jedoch Stoßexperimente durchgeführt werden. Das kann mit der Methode der ge-

kreuzten Molekularstrahlen geschehen — das Verfahren ist wegen des notwendigen Abstands zwischen Teilchenentstehungsort und Reaktionsort nur für metastabile oder hochangeregte Atome anwendbar, die eine hohe Lebensdauer besitzen —, oder es können photochemische Experimente ausgeführt werden, bei denen auf Grund der höheren Teilchendichten Stöße innerhalb der Lebensdauer auch kurzlebig angeregter Teilchen möglich sind.

In neuester Zeit ist aus spektroskopischen Beobachtungen ein weiterer Weg zur Untersuchung der Reaktivität speziell metastabiler Wasserstoffatome erschlossen worden². Bei der Absorption von UV-Licht in den Schwingungsbanden des D(¹I_u)-Zustands des Wasserstoffmoleküls wird auch oberhalb der Ionisierungsgrenze das Molekül vorwiegend dissoziiert. Bei der Dissoziation entstehen angeregte Wasserstoffatome. Das Verhalten der angeregten Atome kann durch Messung ihrer Fluoreszenz (Ly- α -Emission) beobachtet werden.

Die Photodissoziation an der Dissoziationsgrenze wird als eine Prädissoziation der D—X(3,0)-Bande erklärt³. Namioka hat dafür folgendes Zerfalls-

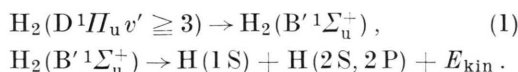
¹ W. E. LAMB, JR. u. R. C. RETHERFORD, Phys. Rev. **79**, 549 [1950]. — R. T. ROBISCOE, Phys. Rev. **138**, A22 [1965]. — R. T. ROBISCOE u. B. L. COSENS, Phys. Rev. Lett. **17**, 69 [1966].

² F. J. COMES u. H. O. WELLERN, Z. Naturforsch. **23 a**, 881 [1968]. — F. J. COMES, B. SCHMITZ, H. O. WELLERN u. U. WENNING, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 986 [1968].

³ T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **41**, 2141 [1964]; *ibid.* **43**, 1436 [1965].



schema angenommen:

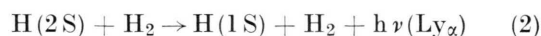


In jüngster Zeit ist auch die Photoionisation des Wasserstoffs einer erneuten Untersuchung unterworfen worden. Während Beutler und Jünger die Ionisationsgrenze aus der Autoionisation der höheren Rotationsniveaus der D—X (6,0)-Bande berechneten⁴, konnte besonders von Chupka gezeigt werden⁵, daß bereits der Rotationsterm R(1) dieser Bande zur Ionisierung führt. Dadurch ergab sich ein neuer Wert für das Ionisierungspotential. Sowohl aus den Messungen von CHUPKA als auch aus eigenen Messungen⁶, die bei Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda > 10^4$ durchgeführt wurden, geht eindeutig hervor, daß in der Nähe der Ionisationsgrenze die Ionenbildung vorwiegend durch Autoionisation aus den hochangeregten Neutralzuständen und nicht durch einen direkten Übergang aus dem Grundzustand ins Ionisationskontinuum vor sich geht.

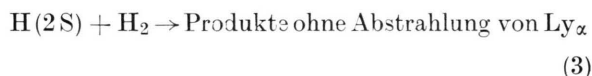
Die bei der Photodissoziation nach (1) entstehenden angeregten Wasserstoffatome befinden sich im metastabilen Zustand, wie im Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird. Die Wasserstoffatome haben eine Bewegungsenergie, die der halben Differenz von Molekülanregung und Dissoziationsenergie des $\text{B}'(^1\Sigma_{\text{u}}^+)$ -Zustands entspricht. Da letztere genau bekannt ist und erstere aus den Messungen angegeben werden kann, ist die kinetische Energie der Wasserstoffatome berechenbar. Es lassen sich also durch die Absorption von UV-Licht in den bekannten D-Banden des Wasserstoffmoleküls heiße Wasserstoffatome mit definierter Bewegungsenergie erzeugen. In einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, daß diese Atome wenigstens teilweise im metastabilen 2S-Zustand sind. Stoßprozesse mit Atomen im Grundzustand wie auch in angeregten Zuständen sind für die Reaktionskinetik von großem Interesse. Sie sind ebenfalls für die Diskussion von Vorgängen in der hohen Atmosphäre unserer Erde und anderer Planetenatmosphären von Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entstehung metastabiler Wasserstoffatome durch Photodissoziation und ihrer Deaktivierung in Stoßprozessen. Durch die Wahl der Anregungsenergie und die Anwendung eines homogenen elektrischen

Feldes im Stoßraum können die kinetische Energie und die Lebensdauer der metastabilen Wasserstoffatome genau vorgegeben und meßbar verändert werden. Damit lassen sich aus den Experimenten sowohl das Verzweigungsverhältnis bei der Dissoziation in die Atomzustände 2S und 2P sowie die Stoßquerschnitte und deren Energieabhängigkeit für die Prozesse



und



berechnen.

Experimentelles

Zur Messung der Wasserstoffabsorption und der Atomfluoreszenz wurde eine Apparatur benutzt, die im Prinzip schon an anderer Stelle beschrieben worden ist². Auch bei den vorliegenden Versuchen wurde das Hopfield-Kontinuum zur Anregung des Wasserstoffspektrums benutzt. Die gesamte Apparatur ist jedoch stark verbessert worden, wodurch eine wesentlich höhere Nachweisempfindlichkeit erreicht wurde. Durch eine Verbesserung der Monochromatorjustierung konnten die Wirkungsquerschnitte der Absorption und der Photoionisation des Wasserstoffmoleküls mit einem Auflösungsvermögen von $\sim 10^4$ gemessen werden. Die Vergrößerung des Signal-Rauschverhältnisses des $\text{Ly}\alpha$ -Detektors erhöhte die Nachweisempfindlichkeit um mehr als eine Größenordnung gegenüber der früheren Anordnung. Deshalb war es möglich, die Konkurrenz aus Stößen der metastabilen Atome mit H_2 -Molekülen und ihrer spontanen Emission aus der Messung der $\text{Ly}\alpha$ -Strahlung zu bestimmen. Das hohe Auflösungsvermögen wurde erreicht durch eine Messung in der dritten Ordnung des Lichtquellenspektrums, das von einem Gitter mit 1200 Strichen/mm und 1 m Radius erzeugt wurde. Die Spaltbreiten am Eintritt und Austritt des Monochromators waren 18μ .

Die UV-Intensität am Ausgangsspalt war in der Größenordnung von 10^6 Quanten pro sec. Um bei diesen geringen Lichtintensitäten noch messen zu können, wurde die Lichtquelle elektronisch stabilisiert. Das hatte nicht nur eine besonders hohe Emissionsstabilität zur Folge, sondern verminderte erheblich die meßbaren elektrischen Störungen. Nur durch die hohe Stabilität der Primäranregung konnten noch Fluoreszenzsignale von weniger als 10 Impulsen pro Minute gut meßbar vom Untergrundsignal (1–2 Impulse pro Minute) unterschieden werden. Die maximalen Impulsraten am Eingang des Zählers betrugen 10 Impulse pro Sekunde.

⁴ H. BEUTLER u. H. O. JÜNGER, Z. Phys. **100**, 80 [1936].

⁵ W. A. CHUPKA u. J. BERKOWITZ, J. Chem. Phys. **48**, 5726 [1968].

⁶ F. J. COMES u. B. SCHMITZ, Z. Naturforsch. (in Vorbereitung).

Abb. 1 zeigt das Blockdiagramm der Lichtquellensteuerung. Mittels eines Impulsgenerators wird ein Thyatronkreis angesteuert, der für die Be- und Entladung des parallel zur Lichtquelle liegenden Ladekondensators (3000 pF) sorgt. Dadurch können der Zeitpunkt der Entladung und die Wiederholungsfrequenz genau festgelegt werden. Bei einer Maximalspannung von 6 kV wird die Lichtquelle gewöhnlich mit der Frequenz 15 kHz betrieben, um das akustische Signal aus dem normalen Hörbereich zu halten.

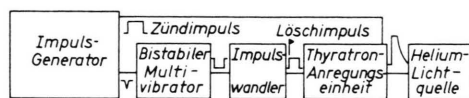


Abb. 1. Blockdiagramm der Lichtquellensteuerung.

Die Lichtsignale aus der Fluoreszenzkammer wurden senkrecht zur Primärlichtrichtung beobachtet. Als Ly_α -Detektor diente ein offener Bendix-Sekundärelektronenvervielfacher mit einer Wolframkathode und einem LiF-Fenster als kurzwelligem Filter. Dadurch ist der Meßbereich auf das Wellenlängenintervall 1050–1500 Å beschränkt. Durch Verwendung eines CaF_2 -Fensters konnte der Bereich wahlweise auf 1230–1500 Å eingengt werden, so daß dann die Ly_α -Strahlung unterdrückt wurde. Obwohl keine weiteren Filter wie z. B. eine O_2 -Absorptionsstrecke in Verbindung mit der übrigen Meßanordnung benutzt wurden, konnte die Lichtemission eindeutig als Ly_α -Strahlung identifiziert werden. Das Meßverfahren hierzu wird im nächsten Kapitel besprochen.

Die Druckbestimmung des Wasserstoffs in der Meßkammer wurde mit einem McLeod-Manometer durchgeführt. Zur laufenden Kontrolle der Druckstabilität diente ein thermoelektrisches Vakuummeter. Mit einem Ionisationsmanometer konnte der Restgasdruck in der Apparatur ohne Wasserstoffzufuhr nachgeprüft werden. Die H_2 -Meßdrucke lagen zwischen 8 und $30 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Durchführung der Messungen

Die Meßkammer ist so aufgebaut, daß gleichzeitig die Wirkungsquerschnitte der Absorption, Ionisation und der Fluoreszenz beobachtet werden können. Tatsächlich wurden immer nur zwei Meßwerte gleichzeitig registriert, entweder diejenigen der Absorption und Ionisation oder diejenigen der Absorption und Fluoreszenz. Die Kopplung der Ionen- bzw. der Fluoreszenzmessung jeweils mit einer Absorptionsmessung diente der genauen spektralen Zuordnung der Teilmessungen. Im folgenden werden jedoch nur die Fluoreszenzmessungen besprochen. Die Besprechung der gemessenen Absorptions- und Ionisationsquerschnitte erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt⁶. Während die Absorptions- bzw. die Ionisationsquerschnitte zur genauen Identifizierung der Molekülzustände mit einer Linienbreite von 0,08 Å bestimmt wurden, ist die Atomfluoreszenz aus Intensitätsgründen bei einer Linienbreite von 0,2 Å aufgenommen worden. Nach Auskunft des hochaufgelösten Absorptionsspektrums können die einzelnen Schwingungszustände des D-Zustands bei dieser Auflösung noch isoliert angeregt werden. Es werden allerdings die

Rotationszustände $J = 1$ und $J = 2$ gleichzeitig angeregt. Bei Raumtemperatur ist der Grundzustand für $J = 1$ maximal besetzt. Da die Prädissoziation im 3. und die Ionisierung im 6. Schwingungszustand einsetzen, wurden die Fluoreszenzbeobachtungen vorwiegend an den Schwingungsbanden $v' = 3, 4$ und 5 gemacht. Die kinetische Energie der H-Atome aus dem Dissoziationsprozeß bei Absorption in die drei Banden ist jeweils 0,052 eV, 0,167 eV und 0,272 eV.

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Meßwerte für die Atomfluoreszenz sind Ergebnisse von Zählmessungen. Der Einzelmeßwert ist die aus einer Zählzeit von 2–5 Minuten errechnete Zählrate pro Minute. Die den späteren Meßkurven zugrunde liegenden Endwerte sind Mittelwerte aus einer größeren Zahl von Einzelmessungen. Um die Zählzeiten der angegebenen Größe sinnvoll ausnutzen zu können, müssen die Schwankungen der Lichtquellenemission kleiner als der statistische Fehler der Meßwerte sein. Diese Schwankungen waren kleiner als 2% pro Stunde.

Gemessen wurde die Ly_α -Fluoreszenz der H-Atome als Funktion des elektrischen Feldes in der Meßkammer bei konstantem H_2 -Druck. Da metastabile H-Atome im elektrischen Feld quenchbar sind — ihre Lebensdauer ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Feldstärke — kann durch Messung der Atomfluoreszenz als Funktion der Feldstärke die Stoßdeaktivierung der metastabil angeregten Teilchen untersucht werden. Bei genügend hoher Feldstärke können die Stöße der angeregten Teilchen ganz vermieden werden, da dann die Teilchen wegen ihrer stark verkürzten Lebensdauer ihre Anregungsenergie durch spontane Emission verlieren.

Es wurden zwei verschiedene Anordnungen zur Bestimmung der Atomfluoreszenz benutzt. Im ersten Fall war der Ly_α -Detektor senkrecht zur Feldrichtung, im zweiten Falle parallel zur Richtung des Quenchfeldes aufgebaut. Dadurch konnte der Einfluß des Detektorfeldes auf die Quenchung der metastabilen Atome untersucht werden. Das Feld war zwischen zwei parallelen Platten bzw. hochtransparenten Gittern ausreichender Ausdehnung aufgebaut, so daß im Bereich des Primärstrahls ein genügend homogenes Feld gewährleistet werden konnte. Bei einer Beobachtung senkrecht zur Feldrichtung war die feldabhängige Zunahme der gemessenen Strahlung geringer als bei der zweiten Beobachtungsart. Dieser Effekt konnte eindeutig als Quenchen durch das durchgreifende Multiplierfeld festgestellt werden. Dadurch werden schon ohne anliegende Meßkammerspannung H-Atome gequencht. Das verringert die mögliche Zunahme der Fluoreszenz bei vollständigem Quenchen durch das elektrische Feld. Um den Durchgriff des Multiplierfeldes zu kompensieren, mußte die Meßzelle zur Erzielung optimaler Ergebnisse bei einer Beobachtung parallel zum Feld um etwa 14 Volt vorgepannt werden.

Wesentlich war die Identifizierung der gemessenen Strahlung als Ly_α -Emission. Schon bei früheren Messungen war gefordert worden, daß es sich bei der Fluoreszenz des Wasserstoffs bei Absorption von UV-Licht in den höheren Schwingungsbanden des D-Zustands um die Ly_α -Strahlung handele². Wich-

tige Beweispunkte waren der Wert des gemessenen Absorptionskoeffizienten für die Fluoreszenzstrahlung durch molekularen Sauerstoff⁷, die Additivität von Ionisation und Fluoreszenz zur Gesamtabsorption in den D-Banden, der spektrale Verlauf von Absorption und Fluoreszenz im Bereich zwischen Ionisations- und Dissoziationsgrenze und die Quenchbarkeit der Strahlung im elektrischen Feld². Im vorliegenden Fall kann eindeutig gezeigt werden, daß es sich bei der Strahlung nur um Fluoreszenz der metastabilen H-Atome handelt.

In Abb. 2 ist die gemessene Fluoreszenz als Funktion der Feldstärke des elektrischen Quenchfeldes für die Absorption in die drei verschiedenen Schwingungszustände des molekularen D-Zustandes dargestellt. Die Intensität der Strahlung ist feldstärke-

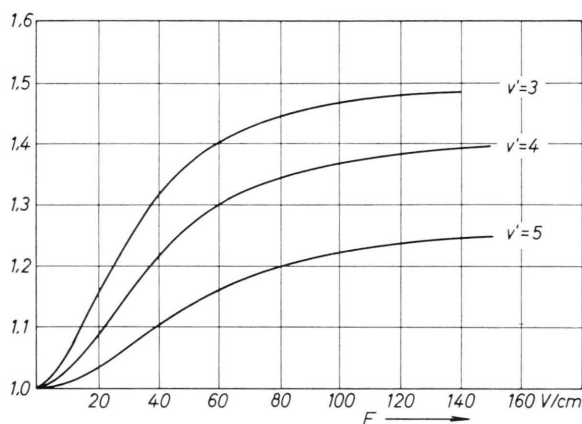


Abb. 2. Verhältnis der Ly α -Intensität $I(\text{Ly } \alpha)_F / I(\text{Ly } \alpha)_0$ als Funktion der Feldstärke.

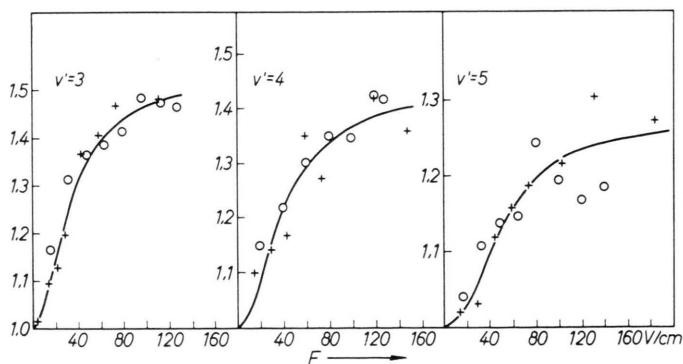


Abb. 3. Verhältnis $I(\text{Ly } \alpha)_F / I(\text{Ly } \alpha)_0$ für zwei verschiedene Plattenabstände (+ und O) des Quenchkondensators als Funktion der Feldstärke. (—) nach Gl. (15) berechnete Kurve.

abhängig, was nur bei metastabilen H-Atomen möglich ist. Wie bei der Diskussion der Meßergebnisse noch besprochen wird, kann man zeigen, daß nur dann eine optimale Anpassung des berechneten Kurvenverlaufs an die Meßwerte möglich ist, wenn die gesamte Strahlung ausschließlich von metastabilen Atomen herrührt. Bei der Beobachtung der Fluoreszenz senkrecht und parallel zum elektrischen Feld wurden jeweils zwei verschiedene Plattenabstände benutzt. Nach Korrektur des Quenchens durch das Multipliefeld für die Beobachtung senkrecht zum Feld kann man zeigen, daß die beiden Meßkurven bei Umrechnung der anliegenden Spannung auf die Feldstärke zusammenfallen (Abb. 3). Für gleiche Werte der Feldstärke — nicht der Spannung — werden gleiche Effekte erzielt, wie es nach der Theorie des Starkeffektes beim Wasserstoff zu erwarten ist. Störeffekte durch parasitäre geladenen Teilchen, wie Photoelektronen, wären bei den geringen Drucken vorwiegend spannungsabhängig. Weiterhin kann man zeigen, daß die Ly α -Strahlung für mittlere Feldstärken (24 Volt/cm) bei verschiedenen H₂-Drucken mit dem Wasserstoffdruck abnimmt (Abb. 4). Die Größe dieses Effektes als eine Folge der Stoßdeaktivierung der metastabilen Atome kann genau berechnet werden, wie noch gezeigt wird. Wenn die kurzwellige Grenze des Detektors durch Verwendung eines CaF₂-Fensters anstelle des LiF-Fensters von 1050 nach 1230 Å verschoben wird, sinkt das Fluoreszenzsignal bei Absorption in den D-Banden unter 1% des Normalsignals. Diese Reststrahlung ist innerhalb der Fehlergrenze dieser

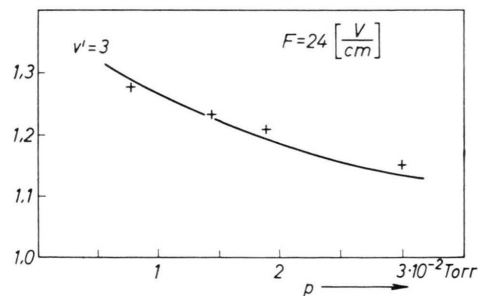


Abb. 4. Verhältnis $I(\text{Ly } \alpha)_{24} / I(\text{Ly } \alpha)_0$ als Funktion des Wasserstoffdrucks in der Meßkammer. (—) nach Gl. (15) berechnete Kurve.

⁷ K. D. BEYER u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. **22a**, 1161 [1967].

speziellen Messung (20%) nicht durch ein elektrisches Feld beeinflussbar. Dagegen ist vor der Dissoziationsgrenze der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Fluoreszenzstrahlung im CaF₂-Bereich (1230–1500 Å) wesentlich größer. Auch hier ist die Strahlungsintensität unabhängig von der Existenz eines elektrischen Feldes. Für die vor der Dissoziationsgrenze im LiF-Bereich (1050–1500 Å) gemessene Fluoreszenz gilt das gleiche. Unter bestimmten Versuchsbedingungen kann jedoch für die beobachtete Strahlung im CaF₂-Bereich eine Feldabhängigkeit gemessen werden. Da es sich hierbei nicht um Ly α -Strahlung handeln kann, muß ein Störeffekt die Ursache sein. Man kann zeigen, daß diese Strahlung eine Folge der durch das Feld beschleunigten Photoelektronen ist. Der Effekt verschwindet vollständig bei Benutzung von Gitterelektroden hoher Transmission als Feldelektroden und bei negativer Polung der Gegenelektrode gegenüber allen Begrenzungen der Meßkammer.

Diskussion der Meßergebnisse

Nach den vorausgegangenen Betrachtungen handelt es sich bei der beobachteten Fluoreszenz um die Ly α -Strahlung der durch Prädissoziation (1) entstandenen H-Atome. Die Wasserstoffatome erhalten aus dem Dissoziationsprozeß eine definierte Energie, der sich die halbe thermische Energie des Moleküls vor der Dissoziation als zusätzliche Bewegungsenergie überlagert. Da unter den Versuchsbedingungen im feldfreien Fall die Lebensdauer der metastabilen H-Atome groß gegen die Zeit zwischen zwei Stößen im Gas ist, kann durch Beobachtung der Fluoreszenz die Stoßdeaktivierung der angeregten Teilchen gemessen werden. Dazu wird zunächst bei konstantem H₂-Druck und konstanter Primärlichtwellenlänge die Ly α -Fluoreszenz als Funktion der Feldstärke des Quenchfeldes gemessen (Abb. 2). Die Intensität der Strahlung steigt für abnehmende Schwingungsquantenzahlen an; d.h. die energiereichsten Atome werden am stärksten durch Stöße deaktiviert. Der gemessene Effekt kommt dadurch zustande, daß u. a. Stoßprozesse existieren, durch die metastabile H-Atome ohne Ly α -Emission deaktiviert werden und somit in der Strahlungsbilanz verschwinden. Dadurch kommt es neben anderen Stoßeffekten zu einer Konkurrenz zwischen der strahlungslosen Stoßdeaktivierung und der spontanen Emission. Durch Veränderung des H₂-Drucks

oder Veränderung der Lebensdauer der metastabilen Teilchen kann diese Konkurrenz zugunsten des einen oder des anderen Effekts gesteuert werden.

Im feldfreien Zustand wird die Lebensdauer des H(2S)-Atoms durch einen Zweiquantensprung in den Grundzustand auf $1/7$ Sekunde begrenzt⁸. Obwohl der Übergang in den tiefer liegenden 2P_{1/2}-Zustand optisch erlaubt ist, nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit wegen der kleinen Größe der Lamb-shift einen sehr geringen Wert an. Bethe gibt die Lebensdauer des Teilchens gegenüber diesem Zerfall mit etwa 20 Jahren an. Die bei Vernachlässigung des Strahlungsfeldes bestehende Entartung der Feinstrukturterme wird aber durch die Lamb-shift und die Feinstruktur nur schwach aufgehoben. Die Wellenfunktion wird schon durch schwache äußere Felder stark gestört. Aus der reinen Konfiguration 2S entsteht unter dem Einfluß des elektrischen Feldes eine Mischkonfiguration aus Anteilen 2S und 2P. Für ein schwaches Feld, bei dem die Starkeffektaufspaltung sehr klein gegen die Lamb-shift ist, kann die reziproke Lebensdauer des metastabilen Zustands durch die Formel (4) angegeben werden.

$$1/\tau(F) = 2773 \cdot F^2 [\text{sec}^{-1}] . \quad (4)$$

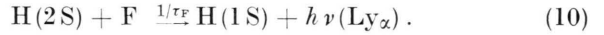
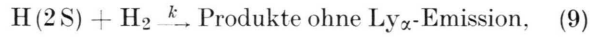
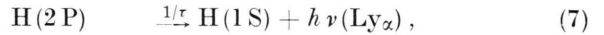
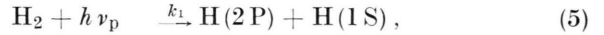
Die Feldstärke F ist dabei in Volt/cm einzusetzen. Die Lebensdauer eines H(2S)-Atoms ist danach für ein Feld von nur 1 Volt/cm nicht größer als τ (1 Volt/cm) $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ sec. Durch eine Vergrößerung der Feldstärke kann somit die Konkurrenz zwischen Stoßprozessen und spontaner Emission zugunsten der Emission verändert werden. Da die Lebensdauer für jeden Feldstärkewert angegeben werden kann, ist der Wirkungsquerschnitt für die konkurrierenden Stoßprozesse berechenbar. Außerdem kann die Abhängigkeit dieser Wirkungsquerschnitte von der Geschwindigkeit der H-Atome bestimmt werden, wenn die Quenchkurve für Teilchen verschiedener Bewegungsenergie aufgenommen wird. Da bei Verringerung des H₂-Druckes die Stoßwahrscheinlichkeit abnimmt, muß der quenchbare Anteil an der Strahlung zunehmen, wie es Abb. 4 zeigt.

Obwohl bei den verwendeten H₂-Drucken im feldfreien Zustand alle metastabilen H-Atome innerhalb ihrer Lebensdauer zum Stoß gelangen, werden

⁸ H. BETHE u. E. SALPETER, Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms, S. FLÜGGE ed. Handb. Physik Bd. 35, S. 372, Springer-Verlag, Berlin 1957.

dennoch nach Abb. 2 je nach der Geschwindigkeit der Teilchen zwischen 65 und 80% der Gesamtstrahlung emittiert. Dafür können zwei Prozesse infrage kommen. Einmal ist es möglich, daß sowohl metastabile $H(2S)$ - als auch kurzlebige $H(2P)$ -Atome bei der Prädissoziation entstehen. Der B' -Zustand, aus dem der Zerfall erfolgt, hat das Termsymbol $1\Sigma_u^+$. Ein solcher Zustand entsteht aus den Zuständen der getrennten Atome $S_g + S_g$ und $S_g + P_u$. Symmetriebetrachtungen geben keine Auskunft darüber, welcher der beiden Fälle oder ob vielleicht beide Fälle gemeinsam für den B' -Zustand infrage kommen. Die kurzlebigen $H(2P)$ -Atome ($\tau = 1,6 \cdot 10^{-9}$ sec) würden unter den Versuchsbedingungen nicht zum Stoß kommen und könnten damit für die Strahlung bei der Feldstärke Null verantwortlich sein. Zum anderen sind aber Stöße mit H_2 -Molekülen bekannt, die zum Quenchen der metastabilen Atome unter Ly_α -Emission führen. Fite gibt für Teilchen der Temperatur von etwa $3000^\circ K$ einen Wirkungsquerschnitt von 70 \AA^2 für diesen Stoßprozeß an⁹.

Nach den vorausgegangenen Betrachtungen kann folgendes Reaktionsschema für die Entstehung und Deaktivierung der angeregten Wasserstoffatome aufgestellt werden:



Mit der Annahme eines Gleichgewichtszustandes für die Konzentration der $H(2S)$ -Atome läßt sich daraus die Formel (11) für die zu messende Intensität der Ly_α -Strahlung berechnen.

$$J_{Ly_\alpha}(F) = J(h\nu_p) \cdot [H_2] \left\{ k_1 + k_2 \left[\frac{k' [H_2]}{(k' + k)[H_2] + 1/\tau_F} + \frac{1/\tau_F}{(k' + k)[H_2] + 1/\tau_F} \right] \right\}. \quad (11)$$

Nach dem kinetischen Modell läßt sich eine äquivalente Formel ableiten, in der sinngemäß Größen der Form v/λ anstelle der Produkte $k \cdot [H_2]$ auftreten. v ist die Geschwindigkeit der stoßenden Teilchen und λ die mittlere freie Weglänge für den betrachteten Stoß. Danach ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Ly_α -Emission aus Stößen mit metastabilen H-Atomen gegeben durch:

$$W = \int_0^\infty \left\{ \exp \left\{ -\frac{vt}{\lambda} \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_F} \right\} \cdot \frac{v}{\lambda'} + \frac{1}{\tau_F} [\exp \{ -t(1/\tau_F + v/\lambda) \}] \right\} dt \quad (12)$$

$$= \frac{v/\lambda'}{(v/\lambda) + (1/\tau_F)} + \frac{1/\tau_F}{(v/\lambda) + (1/\tau_F)}, \quad 1/\bar{\lambda} = 1/\lambda' + 1/\lambda.$$

λ und λ' sind die mittleren freien Weglängen für Stöße der durch (8) und (9) beschriebenen Art. Da die Stoßquerschnitte für die Prozesse (8) und (9) größer als die gaskinetischen Querschnitte sind, kann mit der aus der Dissoziation folgenden Geschwindigkeit v der Teilchen gerechnet werden.

In Abb. 2 ist der Ordinatenmaßstab in Einheiten von

$$I_{Ly_\alpha}(F)/I_{Ly_\alpha}(0)$$

gegeben. Für $F = 0$ wird $1/\tau_F$ klein gegenüber den Ausdrücken $k' \cdot [H_2]$ und $(k' + k) \cdot [H_2]$. Dadurch geht (11) über in

$$I_{Ly_\alpha}(0) = I(h\nu_p) [H_2] \left\{ k_1 + k_2 \frac{k'}{k' + k} \right\}. \quad (13)$$

⁹ W. L. FITE, R. T. BRACKMANN, D. G. HUMMER u. R. F. STEBBINGS, Phys. Rev. **116**, 363 [1959].

Für den Fall vollständigen Quenchens der metastabilen Atome durch das Feld ($F > 150$ Volt/cm) erhalten wir die Gl. (14)

$$I_{Ly_\alpha}(F > 150) = I(h\nu_p) [H_2] \{k_1 + k_2\}. \quad (14)$$

Gleichung (11) beschreibt zwar die gesamte im Meßvolumen erzeugte Ly_α -Strahlung, die gemessene Strahlung ist jedoch noch davon verschieden. Der Multiplier sieht nur einen Ausschnitt P der Gesamtstrahlung. Außerdem ist die Ansprechwahrscheinlichkeit A des Detektors eine Funktion von Strahlungsfrequenz ν und Eintrittswinkel α der Strahlung. Weiterhin senden die Atome ihre Strahlung im elektrischen Feld aus. Dadurch wird die Strahlungsverteilung anisotrop. Wenn wir von der plausiblen Annahme ausgehen, daß die Strahlung im feldfreien Fall und die stoßinduzierte Strahlung isotrop sind, ergibt sich bei konstantem Druck für die vom De-

tektor gemessene Strahlung der Ausdruck

$$I_{Ly\alpha}(F)_{\text{gem}} = \frac{1}{X} P A(\nu, \alpha) I(h\nu_p) [H_2] \quad (15)$$

$$\left\{ k_1 + k_2 \left[\frac{X \cdot k' [H_2]}{(k' + k)[H_2] + 1/\tau_F} + \frac{1/\tau_F}{(k' + k)[H_2] + 1/\tau_F} \right] \right\}.$$

Der Faktor X gibt die Abweichung von der Isotropie wieder. Für den benutzten Druck und die Geometrie der Meßkammer wird mit guter Genauigkeit $X = 1, 2$ erreicht.

Die Anisotropie der von H(2S)-Atomen ausgesandten Ly α -Strahlung in schwachen elektrischen Feldern ist von FITE u. Mitarb. gemessen worden¹⁰. Dadurch wird eine frühere Arbeit von Lichten ergänzt¹¹, der unter der Annahme, daß nur der 2P_{1/2}-Zustand an der Strahlung beteiligt ist, eine isotrope Verteilung angab. Es konnte gezeigt werden, daß durch den Stark-Effekt auch der Zustand 2P_{3/2} bis zu 10% beteiligt ist. Dadurch geht die zum Grundzustand führende Strahlung von beiden P-Zuständen aus. Die zu erwartende Polarisation der Strahlung erhält einen Wert von -30% (in der Arbeit gerechneter Wert: -32,9%). Von diesem anisotropen Teil der Strahlung sieht der Detektor bei Beobachtung in Feldrichtung einen geringeren Anteil als bei isotroper Verteilung. Für einen Öffnungswinkel von 120° hat die Abweichung für die vorgegebene Geometrie der Meßkammer und den benutzten H₂-Druck den Wert 1/2. Aus beiden Größen — Polarisation und Geometriefaktor — errechnet sich der Anisotropiefaktor $X = 1, 2$.

Gleichung (15) wurde den Berechnungen der Wirkungsquerschnitte für die deaktivierenden Stoßprozesse zugrunde gelegt. Dazu wurde das Rechenprogramm GLSQ6 der Rechanlage IBM 7090 (IIM Bonn) verwendet. Dieses Programm erlaubt es, die beste mit den Meßpunkten verträgliche Kurve nach der Methode der kleinsten Fehler-

quadrate zu bestimmen. Das Verfahren enthält die Geschwindigkeitskonstanten k und k' und das Verzweigungsverhältnis $V(2P/2S)$ in die Atomzustände H(2P) und H(2S) als Parameter. Die Kurven für die verschiedenen Primärgeschwindigkeiten der H-Atome sind in Abb. 2 wiedergegeben. Danach ergeben sich die in Tab. 1 eingetragenen Werte für die Parameter.

Für die Berechnung der Größen k, k' und $V(2P/2S)$ wurden die Meßwerte in der Form

$$I_{Ly\alpha}(F)_{\text{gem}}/I_{Ly\alpha}(0)_{\text{gem}}$$

verwendet. Eine explizite Angabe der Größen $A(\nu, \alpha)$ und P ist deshalb nicht erforderlich. Bei der Berechnung des Anisotropiefaktors wurde allerdings vorausgesetzt, daß die Empfindlichkeit des Detektors für alle Einfallswinkel α die gleiche ist. Eine Abweichung von dieser Annahme führt zu einer schwachen Abhängigkeit der Größe X von $A(\nu, \alpha)$.

Die beste Anpassung an die Meßergebnisse wird bei allen Meßkurven für ein Verzweigungsverhältnis $V = 1/80$ erreicht. Ein 20-proz. Anteil von H(2P) an der Gesamtzahl der gebildeten angeregten Atome ist deutlich außerhalb der Meßfehler. Die Güte der Anpassung hat für $V = 1/80$ ein flaches Maximum. Danach würden sich etwa 1% der angeregten Teilchen im 2P-Zustand befinden. Wir schließen deshalb aus den Experimenten, daß innerhalb der Fehlergrenzen bei der Prädissoziation nach (1) keine kurzlebigen angeregten H-Atome gebildet werden. Damit ist ebenfalls gezeigt, daß die gemessene Strahlung ausschließlich von der Ly α -Emission der angeregten H-Atome herrührt, denn jede Strahlung anderer Wellenlänge würde sich in der Messung und Rechnung wie nicht quenchbare Strahlung der H(2P)-Atome verhalten.

Kolos und Wolniewicz haben Berechnungen des ersten angeregten H₂-Zustandes (B¹ Σ_u^+) durchge-

ν'	$h\nu_p$ eV	E eV H-Atom	$v \times 10^{-5}$ cm sec	$\bar{v} \times 10^{-5}$ cm sec	$k' \times 10^9$ cm ³ Molek. · sec	$k \times 10^9$ cm ³ Molek. · sec
Diss. Grenze	14.676					
3	14.78	0.052	3.17	3.54	2.08	1.7
4	15.01	0.167	5.68	5.89	3.5	2.48
5	15.22	0.272	7.26	7.43	6.61	3.53

Tab. 1. Werte der Energie, Geschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstanten für H(2S)-Atome aus der Prädissoziation der D-Banden $\nu' = 3, 4$ und 5.

¹⁰ W. L. FITE, W. E. KAUPPILA u. W. R. OTT, Phys. Rev. Let. **20**, 409 [1968].

¹¹ W. LICHEN, Phys. Rev. Let. **6**, 12 [1961].

führt¹². Sie konnten zeigen, daß die Wellenfunktion vom Heitler-London Typ $1s\ 2p\sigma$, bei dem das eine Elektron in einem $1s$ - und das andere in einem $2p\sigma$ -Atomorbital ist, für kleine und große Kernabstände die vergleichsweise größte Bedeutung hat. Das Überlappungsintegral zwischen der exakten Wellenfunktion und der $1s\ 2p\sigma$ -Funktion ist für alle Kernabstände größer als dasjenige mit der $1s\ 2s$ -Funktion. Da der Zustand B' orthogonal zum B -Zustand ist, kann man näherungsweise daraus folgern, daß in diesem Fall die $1s\ 2s$ -Funktion die Rolle der $1s\ 2p\sigma$ -Funktion des B -Zustandes übernimmt. Im Fall der getrennten Atome erwarten wir, daß sich für den B' -Zustand die Atome im $1S$ - und im $2S$ -Zustand befinden, wie es das Experiment auch zeigt. In einer Analyse des Dissoziationsverhaltens von Rydberg-Termen des Wasserstoffmoleküls wird dieses Ergebnis von MULLIKEN bestätigt¹³.

Die Auswertung der Quenchkurven von Abb. 2 mit Hilfe der Gl. (15) führt zu der in Abb. 5 dargestellten Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten. Aufgetragen sind die durch die Teilchengeschwindigkeit v dividierten Werte, die nach Gl. (16)

$$k = \sigma v \quad (16)$$

die Wirkungsquerschnitte der Prozesse darstellen. Während der ohne Ly_α -Emission verlaufende Stoß im Meßbereich unabhängig von der Energie bleibt, steigt der Wirkungsquerschnitt für den Prozeß (8) mit zunehmender Teilchengeschwindigkeit v an. Es wurden die Quenchkurven nicht nur für die Absorption der Primärstrahlung in den Schwingungsbanden $v' = 3, 4$ und 5 des D -Zustands aufgenommen, sondern ebenfalls für die Banden $v' = 6$ und 7 , die beide oberhalb der Ionisierungsgrenze liegen. Die hierfür bestimmten Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind aber vor ihrer Eintragung in die Abb. 5 korrigiert worden. Der Vergleich von Ionisierungs- und Absorptionsquerschnitt zeigt nämlich, daß für die absorbierte Primärwellenlänge bei $v' = 6$ und 7 ein geringer Anteil des UV-Lichts zur Ionenbildung etwa gleicher Intensität führt. Die bei der Photoionisation gebildeten Photoelektronen werden aber durch das angelegte Quenchfeld beschleunigt und erzeugen durch Stoß eine geringfügige zusätzliche Ly_α -Intensität. Aus den Quenchkurven er-

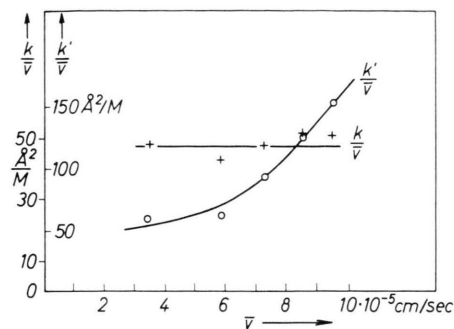


Abb. 5. Querschnitt der beiden Stoßprozesse (8) und (9) als Funktion der mittleren Teilchengeschwindigkeit v .

rechnen sich deshalb k und k' -Werte, die etwas zu groß sind. Sie wurden aus diesem Grunde nicht in die Wertetabelle (1) aufgenommen. Wenn man jedoch den Kurvenverlauf für die Energieabhängigkeit von k/v und k'/v für höhere Energien extrapoliert und die aus der Quenchkurve für $v' = 6$ gerechneten Werte an diese Kurve anpaßt, liegen die Werte der Wirkungsquerschnitte für $v' = 7$ genau auf diesen Kurven, wie in Abb. 5 zu sehen ist. Wenn auch die exakten Werte für die Stoßdeaktivierung von $H(2S)$ -Atomen aus den Schwingungszuständen $v' = 6$ und 7 nicht experimentell gewonnen werden können, so geben sie doch den qualitativen Verlauf für die Energieabhängigkeit der Größen k/v und k'/v an.

Die Geschwindigkeitskonstante k' beschreibt die Stoßanregung der beiden $(2P)$ -Zustände des H -Atoms. Die Termabstände von $2P_{3/2}$ und $2P_{1/2}$ zu $2S_{1/2}$ sind sehr gering und betragen nur das 10^{-3} - bzw. das 10^{-4} -fache der thermischen Energie¹. Für Stöße mit Protonen sind die Wirkungsquerschnitte schon berechnet worden¹⁴. Der Wirkungsquerschnitt ist eine fallende Funktion der relativen Energie. Für H_2 -Moleküle als Stoßpartner existiert noch keine Rechnung. Bei Raumtemperatur sind die stoßenden Moleküle nicht alle in ihrem energetisch tiefsten Niveau. Vielmehr befinden sie sich überwiegend in ihrem ersten angeregten Rotationszustand. Diese Rotationsenergie kann aber nicht in innere Energie der H -Atome umgewandelt werden. Es kann aber im Stoß mit den H -Atomen neben der $2P$ -Anregung gleichzeitig eine Rotationsanregung des H_2 -Moleküls auftreten. Für Stöße mit nicht angeregten H -Atomen sind die Wirkungsquerschnitte für die Ro-

¹² W. KOLOS u. L. WOLNIEWICZ, J. Chem. Phys. **45**, 509 [1966].

¹³ R. S. MULLIKEN, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1849 [1966].

¹⁴ E. M. PURCELL, Astrophys. J. **116**, 457 [1952]. — M. J. SEATON, Proc. Phys. Soc. London **A68**, 457 [1955].

tationsanregung des H_2 berechnet worden¹⁵. Im Bereich der Teilchengeschwindigkeiten von 3 bis $7 \cdot 10^{+5}$ cm/sec steigt der Wirkungsquerschnitt stark mit zunehmender Geschwindigkeit und nimmt Werte bis zu 7 \AA^2 an. Da der Radius der Bohrschen Bahn für $n = 2$ viermal so groß wie für den Grundzustand ist, wird ein entsprechend größerer Wirkungsquerschnitt für Stöße mit $H(2S)$ -Atomen erwartet. Für den betrachteten Stoßprozeß liegen Vergleichswerte vor. FIRE u. Mitarb. haben für $H(2S)$ -Atome aus einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung von $3000^\circ K$ den Wirkungsquerschnitt für Stöße mit H_2 -Molekülen bei Raumtemperaturen mit 70 \AA^2 gemessen⁹. Diesem Wert steht ein Querschnitt von 95 \AA^2 als Ergebnis der vorliegenden Messungen gegenüber. Für metastabile H-Atome der Energie 15 keV gibt Sellin einen Querschnitt von 10 \AA^2 für den gleichen Prozeß an¹⁶.

Stöße metastabiler H-Atome mit H_2 , die ohne Abstrahlung von Ly_α verlaufen, sind bis jetzt nicht berechnet oder mit Sicherheit gemessen worden. Bei der H_3^+ -Bildung ist allerdings in jüngster Zeit die Beteiligung von angeregten H-Atomen gefordert worden¹⁷. Unter den Versuchsbedingungen wurde wegen der kurzen Lebensdauer der $2P$ -Atome die Beteiligung metastabiler H-Atome als wahrscheinlich angenommen. Ob an der H_3^+ -Bildung tatsächlich Atome beteiligt sind, muß noch bei höherem Auflösungsvermögen geprüft werden. Nach dem Ergebnis von Chupka sollte der mögliche Wirkungsquerschnitt für die Bildung des Molekülions aus dem Stoß angeregter H-Atome mit H_2 von der Größenordnung 10^{-16} cm^2 und eine fallende Funktion der Geschwindigkeit der Atome ($\sigma \sim 1/v$) sein. Quenchversuche, die einen Hinweis auf die Primärpartner der Reaktion zum H_3^+ -Ion hätten geben können, verliefen ohne Erfolg. Aus eigenen Versuchen war gefolgert worden², daß die Chemieionisation zum H_3^+ vorwiegend durch Stöße mit angeregten Molekülen zustande kommt. Die abgeschätzte geringe Teilnahme der H-Atome an der Reaktion kann allerdings durch den verwendeten hohen H_2 -Druck (bis zu 0,6 Torr) vorgetäuscht sein, da in den Maxima der Absorptionskurve schon totale Absorption vorhanden ist. Nach dem Ergebnis der vorliegenden Messungen ergibt sich, daß der nicht zur Ly_α -Emis-

sion führende Stoßprozeß (9) unabhängig von der kinetischen Energie der H-Atome ist. Mit guter Genauigkeit ist der Wirkungsquerschnitt als Funktion der Bewegungsenergie konstant 50 \AA^2 . Er ist damit wesentlich größer als er aus den Betrachtungen von Chupka folgen würde¹⁷. Darin wird für die H_3^+ -Bildung aus H^* die intermediäre Entstehung eines angeregten H_3 -Moleküls vorgeschlagen, das durch Autoionisation in das Ion H_3^+ übergeht. Wegen der höheren Energie der linearen Konfiguration werden nur solche Stöße der H-Atome als reaktiv angesehen, die das Molekül senkrecht zur Verbindungachse treffen, um dadurch die stabilere Dreieckskonfiguration zu ermöglichen. Aus einer Betrachtung der Potentialkurven wird hierfür eine kritische Annäherung der Reaktionspartner auf $1,3 \text{ \AA}$ gefordert. Wenn der gefundene Stoßprozeß (9) zu H_3^+ führt, wird wegen des großen Wirkungsquerschnitts von 50 \AA^2 eine Unterscheidung in end-on-oder side-on-Stöße wenig sinnvoll. Vielmehr zeigt sich, daß jeder Stoß wirksam ist. In einer kombinierten Messung der H_3^+ -Bildung und der Ly_α -Emission in schwachen elektrischen Feldern bei einer Linienbreite der anregenden Strahlung von $0,2 \text{ \AA}$ müßte diese Frage eindeutig geklärt werden können.

Über die Reaktionsfähigkeit angeregter H-Atome ist wenig bekannt. Ebenfalls existieren außer den genannten keine experimentellen oder theoretischen Ergebnisse über die Energieabhängigkeit der Ionenbildung durch Chemieionisation. In verschiedenen photochemischen Experimenten wurden Reaktionen zwischen $H(2P)$ -Atomen und N_2 und O_2 beobachtet^{18,19}. Wirkungsquerschnitte der Reaktionen sind nicht angegeben. Die Konzentration der H-Atome bei diesen Versuchen ist hoch, so daß es zu einem Einfang der Resonanzstrahlung kommen kann. Dieser Resonanzeinfang muß gefordert werden, damit die Reaktionen der sehr kurzlebigen Atome unter den Versuchsbedingungen ohne Schwierigkeiten erklärt werden können. Andere Messungen, insbesondere mit $H(2S)$ -Atomen, sind nicht bekannt.

Schlußbemerkung

Die Messungen haben gezeigt, daß der metastabile Zustand des H-Atoms durch Wasserstoffmoleküle

¹⁵ R. J. W. HENRY u. A. DULGARN, Proc. Phys. Phys. Soc. London **88**, 611 [1966].

¹⁶ I. A. SELLIN, Phys. Rev. **136**, A1245 [1964].

¹⁷ W. A. CHUPKA, M. E. RUSSELL u. K. REFAEY, J. Chem. Phys. **48**, 1518 [1968].

¹⁸ I. TANAKA u. J. R. MCNESBY, J. Chem. Phys. **36**, 3170 [1962]. — I. KOYANO u. I. TANAKA, J. Chem. Phys. **40**, 895 [1964].

¹⁹ T. S. WAUCHOP u. L. F. PHILLIP, J. Chem. Phys. **47**, 4281 [1967].

sehr wirksam gelöscht wird. Einer der beiden Löschprozesse verläuft ohne Ly_α -Emission. Dieses Ergebnis ist für alle Messungen von Produktionsraten metastabiler H-Atome von großer Bedeutung, bei denen diese Größe aus dem Quenchen im elektrischen Feld bestimmt wird und in denen die freien Weglängen kleiner oder gleich den Gefäßdimensionen sind. Die Erzeugung metastabiler H-Atome durch die spezifische Anregung bestimmter H_2 -Zustände zeigt einen höchst interessanten Weg auf, photochemische Experimente mit langlebigen H-Atomen

definierter Energie durchzuführen. Die Untersuchung der Stoßdeaktivierung mit Heliumatomen als Stoßpartnern sollte darüber hinaus einen Einblick in das Problem der Rotationsanregung des H_2 -Moleküls geben, da das He-Atom keine innere Energie aus dem Stoßprozeß aufnehmen kann. Versuche dieser Art sind in Vorbereitung.

Wir danken Herrn B. SCHMITZ und Herrn W. WEBER, die durch ihre Mithilfe zu den Ergebnissen beigetragen haben. Ferner danken wir dem IIM in Bonn für die Bereitstellung von Rechenzeit an der Rechenanlage IBM 7090.

Das lichtelektrische Verhalten des Kaliums im festen und flüssigen Zustand

OTTO LAPP* und KURT NEUMANN

Institut für Physikalische Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **24 a**, 596—601 [1969]; eingegangen am 27. Dezember 1968)

Massive potassium-layers are deposited by evaporation in ultrahigh vacuum upon a glass-substrate. The photoelectric sensitivity of these very pure layers, which are polycrystalline, liquid or monocrystalline (solidified from melt), is measured in the spectral range from 380 nm to the threshold wavelength. From this the work function is determined by the Fowler-theory. The adaptation of the experimental points to the theoretical Fowler-curve succeed also in the short wave region of the spectrum, if the photoelectric sensitivity is referred to the light energy absorbed within the exit depths of photoelectrons. The Fowler equation is also available to the liquid phase. At the phase-change liquid-solid and solid (solidified)-liquid, respectively, no measurable alteration of the work function amounting to 2.30 ± 0.02 eV occurs. A significantly higher work function of 2.39 ± 0.01 eV, however, is obtained on polycrystalline potassium-layers, consisting of (110)-planes. The quantum yields and the quantity constant of about $2.3 \cdot 10^{-11}$ electrons/(photon degree²) calculated from the Fowler-equation do not show any discontinuity at the melting point. Within the measuring accuracy they are also independent of the crystalline constitution of the potassium.

Während der äußere photoelektrische Effekt der Metalle, besonders der Alkalimetalle, im festen Zustand in zahlreichen Experimenten untersucht wurde (zusammenfassende Darstellung^{1,2,3}), ist über das lichtelektrische Verhalten reiner geschmolzener Metalle nur wenig bekannt. Bisher wurden die Elektronen-Austrittspotentiale lediglich von Zinn⁴, Quecksilber^{5,6,7}, Wismut⁸ und Indium⁹ beiderseits des Schmelzpunktes lichtelektrisch bestimmt. DEMBER¹⁰ hat zwar die Photoemission von Natrium und Kalium in fester und flüssiger Phase mit spektral unzerlegtem Licht gemessen, aber nicht die Austrittsarbeit.

Wir haben unter Ultrahochvakuumbedingungen die spektrale Empfindlichkeit von sehr reinem Kalium bei verschiedenen Temperaturen zu beiden Seiten des Schmelzpunktes gemessen und daraus nach der Gleichung von FOWLER¹¹ die Elektronenaustrittspotentiale am absoluten Nullpunkt bestimmt.

Meßanordnung

Die benutzte Photozelle aus dem Hartglas Duran 50 ist in Abb. 1 dargestellt. Der Kathodenträger K konnte über S_1 und S_2 mit einem Umlaufthermostaten verbunden werden, die Temperatur wurde auf der Unterseite mit einem Thermoelement Th gemessen. Um eine möglichst bis zum

* Zugleich Dissertation von O. LAPP, Justus Liebig-Universität Gießen (D26).

¹ H. SIMON u. R. SUHRMANN, Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

² P. GÖRLICH, Photoeffekte I, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., Leipzig 1962.

³ L. N. DOBREZOW, Elektronen- und Ionenemission, VEB Verlag Technik, Berlin 1954.

⁴ A. GOETZ, Z. Phys. **53**, 494 [1929].

⁵ C. B. KAZDA, Phys. Rev. **26**, 643 [1925].

⁶ W. B. HALES, Phys. Rev. **32**, 950 [1928].

⁷ D. ROLLER, W. H. JORDAN u. C. S. WOODWARD, Phys. Rev. **38**, 396 [1931].

⁸ H. KURZKE u. J. ROTTGARDT, Z. Phys. **109**, 341 [1938].

⁹ P. JEAN, C. R. Acad. Sci. Paris **260**, 2465 [1965].

¹⁰ H. DEMBER, Ann. Phys. **23**, 957 [1907].

¹¹ R. H. FOWLER, Phys. Rev. **38**, 45 [1931].