

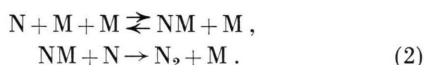
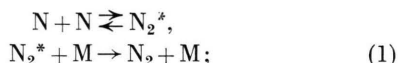
Die Geschwindigkeitskonstante der Stickstoffatomrekombination bei kleinen Drucken

K. H. BECKER, W. GROTH und D. KLEY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1840—1841 [1969]; eingegangen am 29. August 1969)

Bisher wurde die Geschwindigkeitskonstante für die Stickstoffatomrekombination fast ausschließlich bei höheren Drucken im Torrbereich bestimmt^{1–11}. Bei diesen Drucken erfolgt die Rekombination im Dreierstoß mit einer „negativen Aktivierungsenergie“. Es ist zur Zeit noch unklar, ob der Rekombinationsmechanismus, bei dem eine Energie von 225 kcal/Mol frei wird, über eine stabilisierende Desaktivierung mittels eines dritten Stoßpartners M(1) oder über eine Komplexbildung zwischen N-Atomen und M(2) erfolgt.



Bei beiden Prozessen kann N₂ in verschiedenen elektronischen Zuständen, vor allem in den mit zwei N(⁴S)-Atomen korrelierenden Zuständen X¹Σ_g⁺, A³Σ_u⁺ und ⁵Σ_g⁺ gebildet werden. Welche Folgezustände aus A³Σ_u⁺ und ⁵Σ_g⁺ entstehen, ist nicht genau bekannt. Es wird vermutet, daß stoßinduziert aus ⁵Σ_g⁺ die im Stickstoffnachleuchten beobachteten B³Π_g⁻, B'³Σ_u⁻ und a¹Π_g⁻ Zustände bevölkert werden^{12–14}. Die Bildung von B³Π_g aus A³Σ_u⁺ wurde ebenfalls diskutiert^{10,15}. Andererseits kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß z. B. B³Π_g bei der Rekombination direkt unter dem Einfluß des dritten Stoßpartners entsteht.

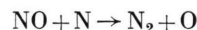
Besonders charakteristisch für das Stickstoffnachleuchten sind die 1. positiven Banden (B³Π_g → A³Σ_u⁺), die von den oberen Schwingungsniveaus v' = 12, 11 und 10 in der Nähe der Dissoziationsgrenze ausgehen. Die Ausbeute von N₂(B³Π_g) bezüglich der Gesamtrekombination soll nach neueren Abschätzungen bei etwa 50% liegen^{10,13,16}.

Die Abstrahlung der 1. positiven Banden steht in Konkurrenz zur Desaktivierung von N₂(B³Π_g) durch M^{17,18}. Ein Teil dieses Löschvorganges kann ebenso wie die Löschung anderer bei der Rekombination entstehender elektronisch angeregter N₂-Zustände auf einer stoßinduzierten Redissoziation, der Umkehrreaktion der Dreierstoßrekombination, beruhen. Aus diesem Grunde wurde die Geschwindigkeitskonstante der Stickstoffatomrekombination bei kleineren Totaldrucken unterhalb von 1 Torr bestimmt, wo die Strahlungs- die Stoßdesaktivierung übertrifft.

Ähnlich wie in einer früheren Arbeit¹⁹ wurde die Abreaktion der Stickstoffatome in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß von 2 × 10⁵ Liter Rauminhalt für verschiedene Stoßpartner M in Abhängigkeit vom Druck (M) gemessen. Die Versuche wurden für Helium, Argon, Stickstoff und Kohlendioxid durchgeführt, da diese Gase große Verschiedenheit bezüglich Masse und Zahl der inneren Freiheitsgrade aufweisen, andererseits mit N-Atomen aber nicht reagieren. Die Reinheit aller Gase betrug wenigstens 99,998%. Nach Auffüllen des Reaktionsraumes mit „aktivem“ Stickstoff aus einer Kondensatorentladung und Zugabe des inerten Stoßpartners M im Überschuß gilt für die zeitliche Abnahme der Atomkonzentration (N):

$$d(N)/dt = -(k_1(M) + k_2) \cdot (N)^2 - k_w \cdot (N). \quad (3)$$

Hierbei ist bei konstantem (M) die Intensität I der 1. positiven Banden, die während des Abklingvorganges bei 5800 Å mit einer spektralen Auflösung von 30 Å mittels eines Monochromators registriert wurden, ein Maß für die N-Atomkonzentration; I ist proportional zu (N)^{2,13}. Der Zusammenhang zwischen der in relativen Einheiten gemessenen Lichtintensität I und (N) wurde durch Zugabe einer bekannten Stickstoffoxidmenge während des Abklingvorganges absolut festgelegt, da infolge der schnellen Reaktion



eine zu (NO) äquivalente Menge von N-Atomen abgefangen wird, wobei ein Intensitätssprung der Lichtemission auftritt. Dieses Verfahren setzt voraus, daß der Intensitätssprung schnell gegenüber dem Abkling-

- ¹ P. HARTECK, R. R. REEVES u. G. G. MANNELLA, J. Chem. Phys. **29**, 608 [1968].
- ² T. WENTINK JR., J. O. SULLIVAN u. K. L. WRAY, J. Chem. Phys. **29**, 231 [1958].
- ³ J. H. HERRON, J. L. FRANKLIN, P. BRADT u. V. H. DIBELER, J. Chem. Phys. **30**, 879 [1959].
- ⁴ C. MAVROYANNIS u. C. A. WINKLER, Can. J. Chem. **39**, 1601 [1961].
- ⁵ C. B. KRETSCHMER u. H. L. PETERSON, J. Chem. Phys. **39**, 1772 [1963].
- ⁶ L. I. AVRAMENKO u. V. M. KRASNEN'KOV, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1095 [1963].
- ⁷ C. A. BARTH, Ann. Geophys. **20**, 182 [1964].
- ⁸ K. M. EVENSON u. D. S. BURCH, J. Chem. Phys. **45**, 2450 [1966].
- ⁹ S. BYRON, J. Chem. Phys. **44**, 1378 [1966].
- ¹⁰ I. M. CAMPBELL u. B. A. THRUSH, Proc. Roy. Soc. London A **296**, 201 [1967].

- ¹¹ M. A. A. CLYNE u. D. H. STEDMAN, J. Phys. Chem. **71**, 3071 [1967].
- ¹² A. G. GAYDON, Dissociation Energies, Chapman & Hall, Ltd., London 1947.
- ¹³ J. BERKOWITZ, W. A. CHUPKA u. G. B. KISTIAKOWSKY, J. Chem. Phys. **25**, 457 [1956].
- ¹⁴ K. D. BAYES u. G. B. KISTIAKOWSKY, J. Chem. Phys. **32**, 992 [1960].
- ¹⁵ N. JONATHAN u. R. PETTY, J. Chem. Phys. **50**, 3804 [1969].
- ¹⁶ R. A. YOUNG u. R. L. SHARPLESS, J. Chem. Phys. **39**, 1071 [1963].
- ¹⁷ K. H. BECKER, A. ELZER, W. GROTH u. D. KLEY, Bunsen-Tagung 1969, Frankfurt/Main.
- ¹⁸ W. BRENNEN u. E. C. SHANE, Chem. Phys. Letters **2**, 143 [1968].
- ¹⁹ K. H. BECKER, W. GROTH u. D. KLEY, Z. Naturforsch. **24 a**, 1281 [1969].



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

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

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

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

vorgang erfolgt; bis zu Totaldrucken von etwa 1 Torr war diese Bedingung erfüllt.

Der Anteil $k_w \cdot (N)$ in Gl. (3) ist durch Wandrekombination der N-Atome gegeben²⁰. Je nach Wandbedingung lag k_w zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-4} s^{-1} ; das entspricht in einem kugelförmigen Reaktionsgefäß von 7,50 m Durchmesser einem Wandrekombinationskoeffizienten von etwa $\gamma = 5 \cdot 10^{-7}$ an einer Edelstahl-oberfläche (4541). Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen waren (N) und (M) so groß, daß $k_w \cdot (N)$ gegenüber $(k_1(M) + k_2) \cdot (N)^2$ zu vernachlässigen war. Abbildung 1 zeigt $K = k_1(M) + k_2$ in Abhängigkeit vom Druck (M) für He, Ar, N₂ und CO₂. Die Meßpunkte liegen für die verschiedenen Stoßpartner M mit guter Näherung auf Geraden, die durch den Koordinatenursprung verlaufen. Daraus folgt, daß der Zweierstoßanteil k_2 in der Gasphase oder an der Gefäßwand im Druckbereich von 10^{-2} bis 1 Torr gegenüber der Dreierstoßrekombination k_1 , die durch die Steigung der Geraden in Abb. 1 gegeben ist, verschwindend klein ist. Dagegen wurden bei Untersuchungen in Strömungsrohren aus Quarz oder Pyrexglas, allerdings meist in Gegenwart geringer Sauerstoffbeimengungen, k_2 -Werte zwischen $1,6 \cdot 10^7$ und $1,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ gefunden^{8, 10, 11, 18}.

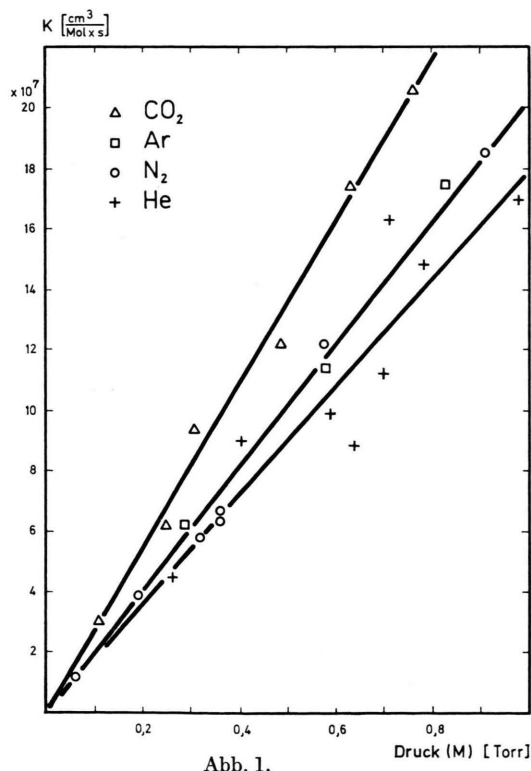


Abb. 1.

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der k_1 - und k_2 -Werte dieser Arbeit im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Autoren. Die Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf Raumtemperatur. Für CO₂, den effektivsten Dreierstoßpartner, lagen bisher keine eindeutigen Ergebnisse vor. Ein von CAMPBELL et al.²¹ zitierter Wert $k_1 = 5,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^6/(\text{mol} \cdot \text{s})$ stünde mit dem Ergebnis dieser Arbeit in sehr guter Übereinstimmung. Die gleichen Autoren korrigierten jedoch ihre Messungen später²² und gaben gleiche k_1 -Werte für Ar und CO₂ an. Eine Reaktion des CO₂ mit aktivem Stickstoff²¹⁻²³ wurde unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit in Übereinstimmung mit kürzlichen Untersuchungsergebnissen von HERRON et al. und WRIGHT et al.²⁴ nicht bestätigt, da im Spektrum des Nachleuchtens keine NO-Banden als empfindlicher Nachweis für bei CO₂-Zersetzung entstehende Sauerstoffatome und keine Erhöhung des Ionensignals im „aktiven“ Stickstoff durch NO⁺-Bildung²⁰ auftraten. Die Ergebnisse dieser Arbeit für N₂, die mit einer von allen anderen Untersuchungen sehr verschiedenen Meßmethode gewonnen wurden, stehen in befriedigender Übereinstimmung mit einem in Stoßwellen gemessenen k_1 ⁹ und mit einer Reihe von Werten, die in Strömungsrohren bei Raumtemperatur bestimmt wurden^{3, 6, 7, 10, 11}. Im Gegensatz zu CAMPBELL et al.¹⁰ wurden für He ein kleineres k_1 als für N₂ und im Gegensatz zu HERRON et al.³ sowie BYRON⁹, aber in Übereinstimmung mit HARTECK et al.¹ und CAMPBELL et al.¹⁰ für N₂ und für Ar gleiche k_1 gefunden. Qualitativ stimmt die niedrigere Dreierstoßausbeute für Helium mit dem Ergebnis von HERRON et al.³ überein. Die Verschiedenheit der

M	k_1 $\text{cm}^6/(\text{Mol}^2 \cdot \text{s})$	k_2 $\text{cm}^3/(\text{Mol} \cdot \text{s})$	Literatur
N ₂ , Ar	$12,4 \cdot 10^{15}$	—	HARTECK et al. ¹
N ₂	$12 \cdot 10^{15}$	—	WENTINK et al. ²
N ₂	$5,7 \cdot 10^{15}$	—	HERRON et al. ³
Ar	$2,8 \cdot 10^{15}$	—	HERRON et al. ³
He	$0,8 \cdot 10^{15}$	—	HERRON et al. ³
N ₂	$10,4 \cdot 10^{15}$	—	MAVROYANNIS et al. ⁴
N ₂	$1,5 \cdot 10^{15}$	—	KRETSCHMER et al. ⁵
N ₂	$5,0 \cdot 10^{15}$	—	AVRAMENKO et al. ⁶
N ₂	$5,0 \cdot 10^{15}$	—	BARTH ⁷
N ₂	$8,1 \cdot 10^{15}$	$2,1-17 \cdot 10^8$	EVENSON et al. ⁸
N ₂	$3,0 \cdot 10^{15}$	—	BYRON ⁹
Ar	$1,2 \cdot 10^{15}$	—	BYRON ⁹
N ₂ , Ar	$2,8 \cdot 10^{15}$	$8,7 \cdot 10^8$	CAMPBELL et al. ¹⁰
He	$3,8 \cdot 10^{15}$	—	CAMPBELL et al. ¹⁰
CO ₂	$2,8 \cdot 10^{15}$	—	CAMPBELL et al. ²²
N ₂	$2,7-3,5 \cdot 10^{15}$	$10 \cdot 10^8$	CLYNE et al. ¹¹
N ₂ , Ar	$3,8 \cdot 10^{15}$	$\leq 10^6$	diese Arbeit
He	$3,3 \cdot 10^{15}$	—	diese Arbeit
CO ₂	$5,0 \cdot 10^{15}$	—	diese Arbeit

Tab. 1.

²⁰ K. H. BECKER, A. ELZER, W. GROTH u. D. KLEY, Forschungsbericht SHA/2, Universität Bonn 1968.

²¹ I. M. CAMPBELL u. B. A. THRUSH, Trans. Faraday Soc. **62**, 3366 [1966].

²² I. M. CAMPBELL u. B. A. THRUSH, Trans. Faraday Soc. **64**, 1275 [1968].

²³ L. I. AVRAMENKO u. V. M. KRASNEN'KOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 516 [1967]/Chem. Abstr. **67**, 47615c [1967].

²⁴ J. T. HERRON u. R. E. HUIE, J. Phys. Chem. **72**, 2235 [1968]. — A. N. WRIGHT, R. L. NELSON u. C. A. WINKLER, Can. J. Chem. **40**, 1082 [1962].

k_1 -Werte für die verschiedenen M ist relativ gering und verhält sich damit anders als die Löschwirkung bezüglich $N_2(B^3\Pi_g)$, für die sich nach vorläufigen Messungen folgende Löschkonstanten in Torr $^{-1}$ ergaben: He 0,5; Ar 2,6; N_2 7,7; CO_2 100.

Die Meßpunkte in Abb. 1 ergeben keinerlei Hinweise auf ein Abknicken der jeweiligen Geraden mit steigenden Drucken bis zu etwa 1 Torr. Ein solches Abknicken wäre zu erwarten, wenn die für $N_2(B^3\Pi_g)$ beobachtete Löschung durch M infolge eines Anteils

einer stoßinduzierten Redissoziation die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Gesamtrekombination vermindern würde.

Eine ausführliche Diskussion der Löschvorgänge im Zusammenhang mit der $N_2(B^3\Pi_g)$ -Bildung wird demnächst an anderer Stelle gegeben.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

EPR an Mn-dotiertem KBr

G. GEHRER, K.-P. SCHLIEP und E. LÜSCHER

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **24a**, 1842 [1969]; eingegangen am 16. September 1969)

The paramagnetic resonance spectra of Mn-doped single crystals of KBr were studied at 35 GHz. Crystals, heated at 600 °C and dropped into liquid nitrogen, show the spectra of Mn^{++} with a positive ion vacancy bound in the nearest and next-nearest cation site. The spin Hamiltonian constants, measured at LNT, are: $g=2.001\pm 0.001$, $|A|=(79\pm 2)$ G, $|D|=(646\pm 13)\cdot 10^{-4}$ cm $^{-1}$, $|E|=(124\pm 3)\cdot 10^{-4}$ cm $^{-1}$ and $g=2.001\pm 0.001$, $|A|=(79\pm 2)$ G, $|D|=(918\pm 20)\cdot 10^{-4}$ cm $^{-1}$, $|E|=0$. Two new isotropic sixline spectra are found in such quenched crystals after X-radiating at RT with $g=2.003\pm 0.001$, $|A|=(20\pm 1)$ G and $g=2.002\pm 0.001$, $|A|=(195\pm 10)$ G.

Die paramagnetischen Resonanzspektren von Mn-dotiertem LiCl, NaCl und KCl wurden bereits früher von WATKINS¹ ausführlich untersucht. Über Spektren dieser Kristalle nach Röntgenbestrahlung berichten BETTICA et al.². Bisher wurde bei Untersuchungen an Mn-dotiertem KBr nur ein isotropes Spektrum aus 6 Hyperfeinlinien ($A=95$ G), das substitutionell auf Kationenplätzen eingebauten Mn^{++} -Ionen zugeschrieben wird, und eine breite Absorptionsbande von zusammengeklumptem Mangan gefunden^{3,4}.

Erhitzen von dotierten, aus der Schmelze gezogenen Kristallen auf 600 °C und rasches Abschrecken auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs führt zum Auftreten der Spektren von Mn^{++} -Ionen assoziiert mit einer Kationenlücke in nächster bzw. übernächster Nachbarschaft. Die beiden Spektren können durch den Spin-Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}=g\beta HS+D S_1^2+E(S_2^2-S_3^2)+A I S$$

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Prof. Dr. E. LÜSCHER, Physik-Department der Technischen Hochschule, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

¹ G. D. WATKINS, Phys. Rev. **113**, 79 [1959].

² P. BETTICA, S. SANTUCCI u. A. STEFANINI, Nuovo Cim. **48**, 316 [1967].

³ W. Low, Proc. Phys. Soc. London **B 69**, 837 [1956].

beschrieben werden¹. Aus den experimentell im Q-Band aufgenommenen winkelabhängigen Spektren entnehmen wir folgende Werte für die Konstanten im Spin-Hamilton-Operator:

$$g=2.001\pm 0.001, \quad |A|=(79\pm 2) \text{ G}, \\ |D|=(646\pm 13)\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \quad |E|=(124\pm 3)\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ bzw.}$$

$$g=2.001\pm 0.001, \quad |A|=(79\pm 2) \text{ G}, \\ |D|=(918\pm 20)\cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \quad |E|=0.$$

Das Intensitätsverhältnis der beiden Spektren hängt von der Geschwindigkeit des Abschreckvorgangs ab.

Nach Röntgen-Bestrahlung von abgeschreckten Kristallen bei Zimmertemperatur treten zwei weitere isotrope 6-Linien-Spektren auf, deren Intensität auf Kosten der beiden vorher beschriebenen Spektren während der Bestrahlung zunimmt. Die Hyperfeinaufspaltung des ersten Spektrums ist relativ klein ($|A|=(20\pm 1)$ G, $g=2.003\pm 0.001$), die des zweiten relativ groß ($|A|=(195\pm 10)$ G, $g=2.002\pm 0.001$) und in beiden Fällen stark temperaturabhängig⁵. Alle angegebenen Meßwerte beziehen sich auf eine Proben temperatur von 77 °K. Im Falle des zweiten, isotropen Spektrums tritt eine ausgeprägte Superhyperfeinstruktur auf, wenn das statische Magnetfeld in [111]-Richtung zeigt. Die beiden isotropen Spektren dürften von den gleichen Zentren herrühren, deren Spektren in KCl bzw. NaCl bereits von BETTICA et al.² und IKEYA et al.⁶ gefunden wurden.

Eine zusammenfassende Veröffentlichung all unserer Messungen ist in Vorbereitung. Wir hoffen die Änderung der Konstanten im Spin-Hamilton-Operator beim Übergang von den 6 nächsten Chlornachbarn des Mn^{++} -Ions in KCl: Mn zum Fall der 6 Bromnachbarn in KBr: Mn theoretisch erfassen zu können.

⁴ P. A. FORRESTER u. E. E. SCHNEIDER, Proc. Phys. Soc. London **B 69**, 833 [1956].

⁵ A. BIANCHINI, S. SANTUCCI u. A. STEFANINI, Veröffentlichung auf dem Internationalen Symposium über Farbzentren in Alkalihalogeniden, Rom 1968.

⁶ M. IKEYA u. N. ITOH, Veröffentlichung auf dem Internationalen Symposium über Farbzentren in Alkalihalogeniden, Rom 1968.