

Wirkungsquerschnitte der Photoabsorption und Photoionisation des N₂-Moleküls

F. J. COMES und K. W. WEBER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 24 a, 1941—1952 [1969]; eingegangen am 20. Juli 1969)

The cross sections of photoabsorption and photoionization of the nitrogen molecule have been determined with high resolution ($\Delta\lambda$: 0.08 Å). The experiments demonstrate that the continuous absorption is overlapped by strong bands which are diffuse due to radiationless transitions. The competition of autoionization and predissociation leads to a strong variation of the ionization probability. Arguments are given to explain this behaviour of the nitrogen bands.

Als wichtiger Bestandteil der Erdatmosphäre verdient der Stickstoff unser besonderes Interesse. In den höheren Schichten der Ionosphäre wird das Molekül dissoziiert und auch ionisiert. Elektronenrekombinationen mit Stickstoffionen sind darum von großer Bedeutung für den Ladungshaushalt der Ionosphäre. Hiermit eng verknüpft ist die Frage nach dem Spektrum und insbesondere auch nach dem Bildungsquerschnitt des N₂⁺-Ions.

Die Photoionisation des N₂-Moleküls ist schon mehrfach untersucht worden^{1a-f}. Mit Ausnahme der Messungen von COOK und Mitarbeitern^{1e, f} wurde dazu eine UV-Lichtquelle mit Linienemission benutzt. Dadurch konnten viele Feinheiten der Ionisierungskurve nicht beobachtet werden. Die große Bedeutung der Autoionisation beim Ionisierungsprozeß wurde trotzdem schon in früheren Experimenten festgestellt. Die Messungen von COOK und OGAWA^{1f}, WAINFAN et al.^{1a} und auch eigene Untersuchungen² wiesen darauf hin, daß die Absorption oberhalb der Ionisierungsgrenze nicht allein durch Ionenbildung beschrieben werden kann. Zur Aufklärung von Feinheiten in der Struktur der Photoionisationskurve, insbesondere im Bereich zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand des Ions, wurden die Wirkungsquerschnitte der Absorption und der Ionisation mit stark erhöhtem Auflösungsvermögen neu bestimmt.

Experimentelles

Ein Vakuum-UV-Spektrometer, das mit einem platinbedampften Gitter von 1 m Radius und 1200 Strichen

pro mm ausgerüstet ist, wurde bei nahezu senkrechtem Einfall in der dritten Ordnung benutzt. Damit ist eine reziproke Dispersion von 2,7 Å/mm vorgegeben. Die verwendeten Spalte hatten eine Weite von 18–20 µ. Das erreichte Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda$ war besser als 10⁴.

In einer leicht kondensierten Entladung in reinem Helium wurde das Hopfield-Kontinuum erzeugt, dessen Emissionsspektrum bei den vorliegenden Bedingungen sehr rein ist³. Lediglich die He-Resonanzlinie fiel mit ihrer vierten Ordnung in den Meßbereich (805 Å bis 750 Å). Die mit Gleichspannung betriebene Lichtquelle wird mit maximal 6 kV versorgt. Der Druck in der Entladung ist gewöhnlich 20 Torr und liegt damit deutlich niedriger als es bei vergleichbaren Lichtquellen anderer Autoren der Fall ist. Das verringert die notwendigen Pumpleistungen beträchtlich. Die konzentrisch aufgebaute Entladungsstrecke wird mit einem Tyratronkreis angesteuert, der für eine frequenzkonstante Be- und Entladung des Parallelkondensators sorgt, wodurch sekundär eine stabile Zündspannung der Lichtquelle erreicht wird. Beide Bedingungen — konstante Zündspannung und konstante Frequenz — lassen eine außerordentlich konstante Emission entstehen, deren Intensitätsschwankungen nicht größer als 2% pro Stunde betragen. Dadurch ist es möglich, Wirkungsquerschnitte der Absorption und Ionisation noch mit Primärintensitäten von $1 \cdot 10^6$ h ν/sec zu messen. Die eigentlichen Meßfehler des Verfahrens entstehen in der Hauptsache bei der Bestimmung der Photoelektronen- bzw. Ionenströme, die mit Schwingkondensatorverstärkern aufgenommen wurden. Die Meßgeschwindigkeit war 0,8 Å pro Minute. Die Ungenauigkeit in der Wellenlängenbestimmung kann in ungünstigen Fällen Werte bis 0,1 Å annehmen.

Absorptions- und Ionisationskammer sind als zusammengesetzte Einheit aufgebaut³. Durch die gleichzeitige Messung beider Prozesse wird der Einfluß eventueller Primärlichtschwankungen weiter herabgesetzt.

Sonderdruckanforderungen: Prof. Dr. F. J. COMES, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Wegelerstraße 12.

¹ a) N. WAINFAN, W. C. WALKER u. G. L. WEISSLER, Phys. Rev. 99, 542 [1955]. — b) G. L. WEISSLER, J. A. R. SAMSON, M. OGAWA u. G. R. COOK, J. Opt. Soc. Am. 49, 338 [1959]. — c) J. A. R. SAMSON u. R. B. CAIRNS, J. Geophys.

Res. 69, 4583 [1964]. — d) F. J. COMES u. W. LESSMANN, Z. Naturforsch. 16 a, 1038 [1961]; 19 a, 65 [1964]. — e) G. R. COOK u. P. H. METZGER, J. Chem. Phys. 41, 321 [1964]. — f) G. R. COOK u. M. OGAWA, Can. J. Phys. 43, 256 [1965].

² F. J. COMES u. G. SCHUMPE, unveröffentlicht.

³ F. J. COMES u. U. WENNING, Z. Naturforsch. 24 a, 587 [1969].



Die für die Berechnung des Ionisationsquerschnitts notwendige Bestimmung der absoluten UV-Intensitäten wurde durch Messung des Photoelektronenstroms einer Goldkathode vorgenommen. Die Photoausbeute von Gold ist durch Messung mit der Wasserstoffatomstrahlmethode besonders genau bekannt⁴. In einigen Messungen bei dreifach kleinerem Auflösungsvermögen wurde eine Wolframkathode benutzt.

Für die Aufnahme der Spektren wurde spektral-reiner Stickstoff über eine mit flüssiger Luft beschickte Falle eingelassen. Zur Absolutbestimmung des N_2 -Meßdruckes (1 bzw. $2 \cdot 10^{-2}$ Torr) sowie für die laufende Druckkontrolle stand ein MacLeod- und ein Wärmeleitmanometer zur Verfügung.

Zur Auswertung wurden die Meßsignale in eine elektronische Rechenmaschine (IBM 7090, IIM, Bonn) eingelesen, die die Endergebnisse errechnete. Eine angeschlossene Zeichenmaschine nahm die Meßkurven automatisch auf. Der Abstand der für die Rechnung verwendeten Meßpunkte entsprach etwa dem doppelten spektralen Auflösungsvermögen des Monochromators. Für die Festlegung von Maximal- und Minimalwerten der Strukturen in den jeweiligen Meßkurven wurden noch Zwischenpunkte verwendet. Die Wellenlängenzuordnung von Absorptions- und Ionisationsquerschnitt untereinander entspricht etwa der Größe des Auflösungsvermögens.

Das Spektrum des N_2 im Bereich der Ionisierungsgrenze

Bisher sind im Stickstoff hauptsächlich die Zustände unterhalb der Ionisierungsgrenze spektroskopisch untersucht worden. Eine große Zahl von bindenden und auch nicht bindenden Zuständen verschiedener Symmetrie und Multiplizität, die noch immer nicht alle identifiziert sind, liegen in diesem Wellenlängengebiet. Zusammenfassende Berichte darüber sind unter ⁵ zitiert.

Vor allem wegen der größeren experimentellen Schwierigkeiten sind Beobachtungen des im Wellenlängenbereich unterhalb 800 \AA liegenden Ionenspektrums viel weniger zahlreich. Gewisse Vereinfachungen ergeben sich, da in diesem Spektralbereich die charakteristischen Rydberg-Serien beobachtet werden. Rydberg-Serien zu folgenden drei Ionenzuständen sind heute mit Sicherheit bekannt:

Der Ionengrundzustand

$$X \ ^2\Sigma_g^+ (15,58 \text{ eV} \triangleq 795,76 \text{ \AA}) ;$$

der erste angeregte Zustand

$$A \ ^2\Pi_u (16,69 \text{ eV} \triangleq 742,24 \text{ \AA})$$

und der zweite angeregte Zustand

$$B \ ^2\Sigma_u^+ (18,74 \text{ eV} \triangleq 661,23 \text{ \AA})^9.$$

Weitere bekannte Zustände sind der $C \ ^2\Sigma_u^+$ -Zustand, der $D \ ^2\Pi_g$ -Zustand und verschiedene Zustände des Quartettsystems, von denen der Zustand $^4\Sigma_u^+$ einige Bedeutung erlangt hat, da er für die N_3^+ -Erzeugung in der Ionen-Molekülreaktion



verantwortlich sein soll⁶.

Die Absorption im Bereich der Ionisierungsgrenze besteht aus einem Kontinuum, dem eine starke Linienstruktur überlagert ist. Die kontinuierliche Absorption beginnt schon vor der Ionisierungsgrenze und beschreibt hier die Dissoziation des Moleküls. Die Dissoziationsprodukte können Stickstoffatome in verschiedenen Anregungszuständen sein. Mit der Ionisierungsgrenze beginnt durch die Ionenbildung ein weiterer Bereich kontinuierlicher Absorption. Zu den drei untersten Ionenzuständen konvergieren Rydberg-Serien, die nach den Namen ihrer Entdecker benannt sind.

Zum Ionengrundzustand $X \ ^2\Sigma_g^+$ konvergiert die WORLEY-JENKINS-Serie⁷. Es wird heute angenommen, daß zwei Serien existieren, deren obere Zustände jeweils $^1\Pi_u$ - und $^1\Sigma_u^+$ -Zustände sind^{8,9}. Beide Serien haben die gleiche Konvergenzgrenze, die dem Ionengrundzustand $X \ ^2\Sigma_g^+ (v'=0)$ entspricht. Zum Schwingungsniveau $v'=1$ desselben Zustands konvergieren ebenfalls zwei Rydberg-Serien. Der mittlere ΔG -Wert für die nach $v'=0$ und $v'=1$ laufenden Serien wurde mit $2175,2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt und ist sehr nahe dem Wert $\Delta G_{1/2} = 2174,8 \text{ cm}^{-1}$ für den Ionengrundzustand⁹. Die beiden Übergänge $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ und $^1\Pi_u \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ re-

⁴ F. J. COMES, A. ELZER u. F. SPEIER, Z. Naturforsch. **23 a**, 114 [1968].

⁵ a) A. LOFTHUS, The Molecular Spectrum of Nitrogen Spectroscopic Rept. No. 2, Dept. of Physics, University of Oslo 1960. — b) G. HERZBERG, I. Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Co., Princeton 1950, 2nd Ed. — c) A. G. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman & Hall, Ltd. London 1968, S. 184. — d) R. S. MULLIKEN, Threshold of Space (M. ZELIKOFF ed.), Pergamon Press, New York 1957, S. 169.

⁶ V. CERMAK u. Z. HERMAN, Collection Czech. Chem. Commun. **27**, 1493 [1962].

⁷ R. E. WORLEY u. F. A. JENKINS, Phys. Rev. **54**, 305 [1938]. — R. E. WORLEY, Phys. Rev. **64**, 207 [1943].

⁸ P. K. CARROLL u. K. YOSHINO, J. Chem. Phys. **47**, 3073 [1967].

⁹ M. OGAWA u. Y. TANAKA, Can. J. Phys. **40**, 1593 [1962].

sultieren aus der Elektronenkonfiguration

$$\dots(\sigma_g 2p) n p \sigma_u \text{ und } \dots(\sigma_g 2p) n p \pi_u.$$

In den Meßbereich fallen weitere Rydberg-Serien, die zum A-Zustand des N_2^+ -Ions konvergieren. Soweit die Terme im Bereich des Ionisationskontinuums liegen, treten miteinander konkurrierende Zerfallsprozesse auf. Die Schwingungsbanden sind darum diffus und zeigen keine Rotationsstruktur. Von WORLEY¹⁰ wurden 3 Rydberg-Serien beobachtet, die zu den Schwingungstermen $v'=0, 1$ und 2 des $A^2\Pi_u$ -Zustands konvergieren. Von OGAWA und TANAKA⁹ wurden diese Meßergebnisse ergänzt, so daß heute insgesamt 8 Rydberg-Serien bekannt sind. Nach Angaben der Autoren handelt es sich dabei um die Übergänge $^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ und $^3\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. Die Serien konvergieren jeweils gegen die 4 Schwingungsterme $v'=0, 1, 2$ und 3 der Ionenzustände $A^2\Pi_{u, 1/2}$ und $A^2\Pi_{u, 3/2}$. Einige Terme der fünften Rydberg-Serie zum Schwingungsniveau $v'=4$ der beiden Π_u -Zustände wurden ebenfalls beobachtet¹¹. Die Elektronenkonfiguration der Worley- bzw. Ogawa-Tanaka-Serie wird mit $\dots(\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 2p)^2 (n s \sigma_g)$ angegeben. Während die Worley-Serie der Anregung des Singulett-Systems entspricht, werden für die Ogawa-Tanaka-Serie verbotene Übergänge notwendig. In ihrer Arbeit haben die beiden Autoren Gründe angegeben, die sie dazu veranlassen, die neuen Rydberg-Terme einem Übergang in das Triplett-System zuzuordnen.

Zum Zustand $B^2\Sigma_u^+$ des N_2^+ -Ions konvergieren ebenfalls mehrere Rydberg-Serien¹², die für die vorliegenden Messungen von geringer Bedeutung sind, da sie außerhalb des Meßbereichs liegen. Sie sind jedoch für die Diskussion der Autoionisation in Molekülspektren von großem Interesse, da durch eine beträchtliche Linienverbreiterung ihr Absorptionsspektrum die durch die Konfigurationswechselwirkung hervorgerufene asymmetrische Struktur erkennen läßt¹³, die besonders von den Edelgasspektren her bekannt ist.

Im Bereich zwischen Ionengrundzustand und erstem angeregten Zustand des N_2^+ liegen noch viele andere Banden. Von OGAWA¹¹ sind einige von ihnen in vier Progressionen P(1), P(2), P(3) und P(4) zusammengefaßt worden, die ein unter-

schiedliches Verhalten bezüglich ihrer Absorption und ihrer Linienbreite zeigen. Die ΔG -Werte der vier Gruppen sind untereinander gleich und stimmen fast mit demjenigen für den $A^2\Pi_u$ -Zustand des N_2^+ überein. Durch Messung im $^{15}N_2$ ist auch die Isotopenverschiebung bekannt¹¹.

Meßergebnisse und Diskussion

Die Messung der Wirkungsquerschnitte mit hoher Auflösung sollte eine möglichst gute Abschätzung über den Anteil der kontinuierlichen Absorption im Spektrum garantieren. Gerade die Kenntnis des Anteils der kontinuierlichen Absorption an der Gesamtabsorption erlaubt weitere Rückschlüsse auf die strahlungslosen Zerfallsprozesse, die zur Erklärung der Ionisierungskurve wichtig sind. Der in der Messung erfaßte Wellenlängenbereich erstreckt sich von 805 Å bis 746 Å. In Abb. 1 sind die Wirkungsquerschnitte der Gesamtabsorption und der Ionisation eingezeichnet. Gleichzeitig sind die Terme der bekannten Rydberg-Serien und die wichtigsten Glieder der noch nicht näher identifizierten Progressionen eingetragen. Man unterscheidet gut die starke Absorption in fast allen Banden und die dagegen schwache Absorption in den Kontinua. Die einzelnen Banden sind nicht vollständig aufgelöst, jedoch erscheint es möglich, einen brauchbaren Wert für die kontinuierliche Absorption zu gewinnen. Der Anteil der zur Ionenbildung führenden kontinuierlichen Absorption kann ebenfalls bestimmt und mit dem Gesamtkontinuum verglichen werden. Während sich diese beiden Kontinua offenbar nicht wesentlich voneinander unterscheiden, ist die Ionenbildung in den Banden im allgemeinen geringer und sehr unterschiedlich.

Für den Fall, daß die Linienstruktur nicht aufgelöst werden kann, liegen in einer Absorptionsmessung die Meßwerte immer niedriger als die echten Mittelwerte¹⁴. Fehler dieser Art wirken sich für die Festlegung der kontinuierlichen und linienhaften Absorption insofern aus, als erstere sich im wesentlichen aus den Minima ergibt, während letztere durch die Maxima festgelegt wird. Sind nicht aufgelöste Strukturen in Absorption und Ionisation voneinander verschieden, dann ist auch die ange-

¹⁰ R. E. WORLEY, Phys. Rev. **89**, 863 [1953].

¹¹ M. OGAWA, Can. J. Phys. **42**, 1087 [1964].

¹² J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. **36**, 789 [1930].

¹³ U. FANO, Phys. Rev. **124**, 1866 [1961]. — F. J. COMES u. H. G. SÄLZER, Phys. Rev. **152**, 29 [1966].

¹⁴ F. J. COMES, H. G. SÄLZER u. G. SCHUMPE, Z. Naturforsch. **23a**, 137 [1968].

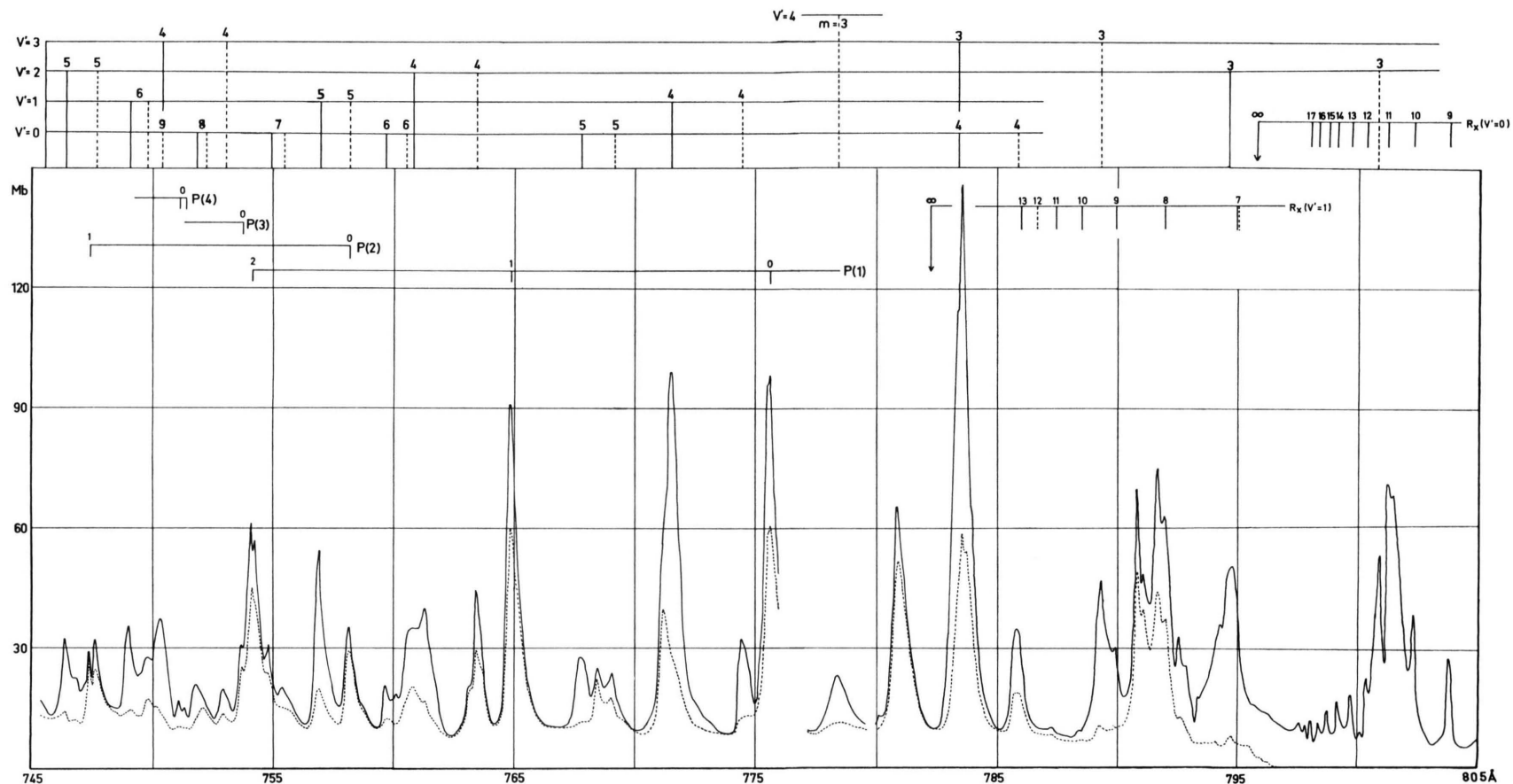


Abb. 1. Wirkungsquerschnitte der Absorption (—) und Photoionisation (---) des Stickstoffmoleküls in Einheiten von Mb (10^{-18} cm²). Halbwertsbreite des Spaltbildes: 0,08 Å. Im oberen Teil der Abbildungen befindet sich die Lage der Bandenköpfe für die verschiedenen zum Ionengrundzustand und zum ersten angeregten Ionenzustand konvergierenden Rydberg-Serien. Ferner sind im oberen Bildteil die Term lagen der von Ogawa angegebenen Progressionen (P) enthalten. Wegen der Überlappung mit einer Emissionslinie höherer Ordnung des Lichtquellenspektrums an der Position $m = 3$, $v' = 4$ sind hier mit der spektralen Breite von 0,25 Å bestimmten Meßwerte eingetragen.

gebene Ionisierungswahrscheinlichkeit mit diesem Fehler behaftet. Die Banden der Worley- und der Ogawa-Tanaka-Serie sind diffus und haben keine auflösbare Rotationsstruktur. Dagegen sind die Glieder der Worley-Jenkins-Serie scharf⁹. Der angegebene Absorptionsquerschnitt für die Glieder dieser Serie ist also sicher mit dem diskutierten Fehler behaftet. Davon nicht beeinflusst sind die Angaben zu den Gliedern der Worley- und Ogawa-Tanaka-Serie. Mit zwei verschiedenen Linienbreiten der Primärstrahlung ($\Delta\lambda$: 0,08 und 0,25 Å) wurden an vergleichbaren Stellen gleiche Werte des Absorptions- und Ionisationsquerschnitts erhalten.

a) Die Ionisierungsgrenze

Die Terme der Worley-Jenkins-Serie können nach den von OGAWA und TANAKA⁹ angegebenen Serienformeln berechnet werden. Ab $m=8$ ist der Termabstand der beiden Serien kleiner als 10 cm^{-1} . Die in der Messung auftretenden Serienglieder haben m -Werte oberhalb $m=8$. Ihre Lage stimmt gut mit den nach den Formeln berechneten Positionen überein. Die Konvergenzgrenze der Serie fällt zwar an die Stelle stärksten Anstiegs der Ionisation; es werden aber noch Ionen vor der Konvergenzstelle, die ja die Ionisationsgrenze ist, gefunden. Die apparative Linienbreite ist klein genug ($\Delta\lambda=0,08\text{ Å}$), um dieses sicher zu messen. Der Effekt rührt mit großer Wahrscheinlichkeit von der thermischen Bewegung der Gasmoleküle her.

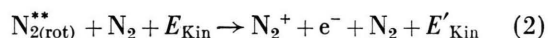
Die Untersuchungen wurden bei Zimmertemperatur im Druckbereich zwischen 1 und $2 \cdot 10^{-2}$ Torr durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist die Stoßzahl der Moleküle im Grundzustand etwa $1-2 \cdot 10^5\text{ sec}^{-1}$. Für angeregte Teilchen bildet diese Zahl sicher eine untere Grenze. Bei Zimmertemperatur sind praktisch alle Stickstoffmoleküle im Schwingungsgrundzustand. Der maximal besetzte Rotationszustand ist $J=7$. Da sich die Rotationskonstanten von N₂ und N₂⁺ in den elektronischen Grundzuständen um weniger als 5% unterscheiden^{5d}, verschiebt sich die Ionisierungsgrenze auf Grund der thermischen Anregung nicht wesentlich. Die Moleküle sind aber auf Grund ihrer thermischen Bewegung in der Lage, durch Stöße kinetische Energie in innere Energie der Stoßpartner umzuwandeln. Das kann allerdings nur dann geschehen,

wenn die Lebensdauer der angeregten N₂-Moleküle genügend groß im Vergleich zur Stoßzeit ist. Für Rydberg-Terme hoher Quantenzahl ist das der Fall. In den hochangeregten Rydberg-Zuständen kann der Molekülumpf im Vergleich zum Abstand des Elektrons näherungsweise als Punktladung angesehen und die Terme wie beim Wasserstoffatom durch eine Rydberg-Formel angegeben werden. Im Bereich hoher Anregung nimmt aber die Lebensdauer der Wasserstoffatomzustände zu und erreicht einen Wert für die mittlere Lebensdauer T_n des n -ten Quantenzustands, der nach der Formel

$$T_n \sim n^{4,5}$$

berechnet werden kann¹⁵. Die Mittelung ist dabei über die Nebenquantenzahl l durchzuführen. Wenn wir dieses auf die höheren Rydberg-Terme des Stickstoffmoleküls anwenden, so ergibt sich auch hier die Existenz langlebiger N₂-Zustände. Aus Untersuchungen von Ionisierungsprozessen in Stößen zweiter Art ist bekannt, daß N₂-Moleküle mit $\tau \geq 10^{-4}\text{ sec}$ in der Nähe der Ionisierungsgrenze existieren¹⁶. Würde im Stoß die gesamte thermische Translations-Energie in innere Energie des hochangeregten N₂-Moleküls übertragen, so entspräche das bei Raumtemperatur einer Verschiebung der Ionisierungsgrenze nach längeren Wellenlängen um etwa 2 Å. Da im vollkommen unelastischen Stoß auf einen ruhenden Stoßpartner höchstens die Hälfte dieser Energie übertragen wird, ist die zu erwartende Verbreiterung maximal 1 Å. Andererseits kann auch im Stoß die Rotationsanregung der hochangeregten N₂-Moleküle in elektronische Anregung übergeführt werden. Damit steht ein weiterer Betrag zur Verfügung, durch den die Ionisierungsgrenze ins Langwellige verschoben werden kann.

Der Ionisierungsvorgang beim Stoß läßt sich zusammenfassend schreiben:



N_{2(rot)}^{**} ist dabei ein N₂-Molekül in einem hohen Rydberg-Zustand mit Rotationsanregung, E_{Kin} bzw. E'_{Kin} ist die gesamte Bewegungsenergie der Moleküle vor bzw. nach dem Stoß. Die Betrachtung der Schwingungsanregung ist in diesen Stößen nicht so wichtig, da N₂-Moleküle hoher Hauptquantenzahl n mit gleichzeitiger Schwingungsanregung energetisch bereits oberhalb der Ionisierungsgrenze liegen. Nach

¹⁵ H. A. BETHE u. E. E. SALPETER, Handb. d. Phys. Bd. 35 (Herausg. S. FLÜGGE), Springer-Verlag, Berlin 1957, S.355.

¹⁶ H. HOTOP, Diplom-Arbeit, Freiburg 1967.

diesen Erörterungen ist also zu erwarten, daß bei stark reduziertem N_2 -Druck die Ionisierungsgrenze bis auf den Einfluß der Rotationsanregung scharf an der Konvergenzgrenze der Worley-Jenkins-Serie beginnt. Der Einfluß des elektrischen Feldes in der Ionisierungskammer auf die Ionisierungsgrenze der N_2 -Moleküle in hohen Rydberg-Termen durch Feldionisation ist sicher deutlich geringer als durch Stoßeffekte.

b) Das Absorptionskontinuum

Wenn wir die Minima der Linienstruktur im Spektrum vor der Ionisierungsgrenze miteinander verbinden, so erhält man unter bestimmten Bedingungen den Wert des Wirkungsquerschnitts für das Dissoziationskontinuum. Das gleiche Verfahren läßt sich natürlich auch oberhalb der Ionisierungsgrenze anwenden, um damit das Ionisations- und Dissoziationskontinuum zu bestimmen. Soweit aber im Spektrum Konfigurationswechselwirkung mit Autoionisation auftritt, ist so der genaue Wert für das sogenannte ungestörte Kontinuum nicht feststellbar. (Das ungestörte Kontinuum entspricht dem direkten Übergang in den Ionengrundzustand ohne Einfluß der Konfigurationswechselwirkung.) Im Fall von Konfigurationswechselwirkung wird dieses Kontinuum modifiziert¹³. Der an der Wechselwirkung nicht beteiligte Anteil des Kontinuums (aus den Minima der Linienstruktur gewonnen) und das ungestörte Kontinuum können stark voneinander abweichen, wie es Messungen der Autoionisation in Edelgas-Spektren zeigen¹⁴. Da das Absorptionsprofil der strahlungslos zerfallenden Zustände nicht bekannt ist und bei der vorliegenden Auflösung nicht bestimmt werden kann, ist der Einfluß der Konfigurationswechselwirkung auf die Messung der kontinuierlichen Absorption nach dem oben genannten Verfahren nicht erfaßbar.

Da die Absorptionsbanden keine zusätzliche Unsymmetrie erkennen lassen, soll im Folgenden der Versuch gemacht werden, die durch Verbinden der Minima gewonnene Absorption als Maß für das Dissoziations- bzw. Ionisationskontinuum hinzustellen. In Abb. 2 sind die auf diese Weise erhaltenen Kontinua aufgetragen. Das Absorptionskontinuum steigt stufenweise an. Vor der Ionisierungsgrenze hat der Wirkungsquerschnitt einen Wert von etwa 4 Mb ($1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2$). Er steigt in der Nähe der Konvergenzstelle an. Der exakte Wert aus der Kurve von Abb. 1 ist in unmittelbarer Umgebung des Ionisierungspotentials wegen der starken Bandenabsorp-

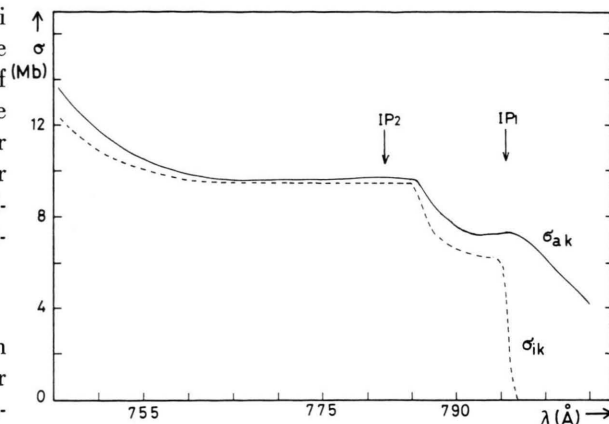


Abb. 2. Die aus den Werten von Abb. 1 errechneten Wirkungsquerschnitte der kontinuierlichen Absorption (σ_{ak}) bzw. der kontinuierlichen Ionisation (σ_{ik}).

tion nicht gut zu ermitteln. Es ist jedoch anzunehmen, daß er fast 8 Mb erreicht und leicht wieder auf 7 Mb abfällt. Im Energiebereich zwischen den Schwingungszuständen $v'=0$ und $v'=1$ des N_2^+ -Grundzustands wächst er an auf 9 bis 10 Mb. Dann verläuft er fast konstant, bis er in der Nähe des zweiten Ionisierungspotentials ($A^2\Pi_u$) weiter auf 14 bis 15 Mb ansteigt. Im Bereich der Hopfield-Serie wird der Wert von 25 Mb nicht überschritten. Erst an der Konvergenzgrenze dieser Serie ($B^2\Sigma_u^+$) steigt das Absorptionskontinuum bis auf etwa 40 Mb an und bleibt dann über einen größeren Bereich konstant².

Ein Anstieg des Wirkungsquerschnitts wird immer in der Nähe der Konvergenzstellen von Rydberg-Serien gefunden. Der Zuwachs wird offenbar durch das neu hinzukommende Kontinuum der jeweiligen Rydberg-Serien bewirkt. Die Tatsache, daß der Anstieg bereits vor der jeweiligen Seriengrenze beginnt, rührt sicher von der nicht aufgelösten Kurvenstruktur in der Umgebung der Minima her, deren gegenseitiger Abstand zu der Grenze hin gegen Null konvergiert. Dieser Effekt konnte bei allen Messungen der Autoionisation an Rydberg-Serien beobachtet werden¹⁴.

Im Falle des N_2 sind die Banden rot abschattiert. Die Rotationskonstanten der in Frage kommenden angeregten Zustände sind kleiner als für den neutralen Grundzustand. Unter der Annahme, daß die Rotationskonstanten der höheren Glieder der Worley-Jenkins- bzw. der Worley-Serie gleich denjenigen an der Konvergenzgrenze sind, wurden Linienprofile gerechnet. Dabei wurden nur $\Sigma \rightarrow \Pi$ -Übergänge

berücksichtigt und die Intensitäten der Terme des Q-Zweigs mit dem Faktor 2 gegenüber denjenigen der Terme der beiden anderen Zweige versehen. Es zeigt sich deutlich, daß die Linienprofile der erstgenannten Serie, wie im Experiment beobachtet, symmetrisch sind und eine Halbwertsbreite von 0,1 Å besitzen. Deshalb sind die Serienglieder noch bis zu hohen m -Werten auflösbar. Am Linienfuß setzt durch Anteile des R- und P-Zweigs eine starke Verbreiterung ein, so daß die Linienbreite bei 10% Peakhöhe mindestens 0,6 Å beträgt. Da in dieser Serie ebenfalls noch Anteile des $\Sigma-\Sigma$ -Übergangs enthalten sind, ist eine größere Breite am Linienfuß zu erwarten. Den Anteil des $\Sigma-\Sigma$ -Übergangs kann man bei den best aufgelösten Linien an der Asymmetrie im Linienfuß erkennen. Das rührt von der Tatsache her, daß die Beiträge dieses Übergangs kurzweiliger sind. Die zugrunde gelegten Werte der Rotationskonstanten sind 1,990 und 1,917 cm⁻¹ für den neutralen und den Ionengrundzustand^{5d}.

Mit $B_0 = 1,713 \text{ cm}^{-1}$ wurde die Linienform der Banden der Worley-Serie berechnet. Die Linien sind breiter und stark unsymmetrisch mit einer Halbwertsbreite von 0,35 Å. Die Breite bei 10% Peakhöhe ist auch hier etwa 0,6 Å. Die größere Halbwertsbreite und die Asymmetrie können im Experiment gut beobachtet werden. Durch die große Linienbreite am Fuße der Linien beginnt schon beträchtlich vor der Seriengrenze eine Überlappung der Linienflanken und die kontinuierliche Absorption steigt scheinbar an. Wenn dagegen der Anstieg des Wirkungsquerschnitts vor der Grenze nur durch das begrenzte Auflösungsvermögen hervorgebracht wird, dann können die Wirkungsquerschnitte der Teilkontinua durch Differenzbildung direkt aus der Absorptionskurve gewonnen werden.

c) Das Ionisationskontinuum

Der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation steigt an der Ionisierungsgrenze rasch an, wie es nach der Theorie erwartet wird, und erreicht ein Plateau. Da die überlagerten starken Banden keine meßbare Ionisation hervorrufen, kann dieses Plateau gut bestimmt werden. Auch hier tritt, wie bei der Absorption, in der Nähe der nächsten Serienkonvergenzstelle ein Anstieg des Wirkungsquerschnitts

auf. Die Seriengrenze $X^2\Sigma_g^+ v' = 1$ ist dadurch ausgezeichnet, daß die beiden Wirkungsquerschnitte der Absorption und der Ionisation gleich groß sind. Für zunehmende Energie ist der Verlauf des Ionisationsquerschnitts fast mit dem des Absorptionsquerschnitts identisch. Erst bei höheren Quantenenergien tritt eine systematische Abweichung beider Querschnitte voneinander auf. Merkbliche Abweichungen der Ionisierungswahrscheinlichkeit von 100% treten in den Gebieten $\lambda < 750 \text{ Å}$ und $\lambda > 785 \text{ Å}$ auf. Der wesentliche Anteil der kontinuierlichen Absorption im Meßbereich ist also auf die Ionisierung zurückzuführen. Es ist offensichtlich, daß in der Umgebung der Ionisierungsgrenze ein schwaches Dissoziationskontinuum vorhanden ist, das auch schon vor der Ionisierungsgrenze existiert und dessen Franck-Condon-Bereich vor dem ersten angeregten Schwingungsniveau des Ionengrundzustands endet. Desgleichen beginnt ein neues Kontinuum in der Nähe des ionischen A-Zustands. Daß in diesem Energiebereich Absorptions- und Ionisationskontinuum voneinander abweichen, geht auch schon aus anderen Messungen hervor¹⁷. Potentialkurven des N₂ in nicht bindenden Zuständen, die aus den Zuständen $^2D + ^2D$ bzw. $^4S + ^2P$ der getrennten Atome aufgebaut sind, werden in der Umgebung des Ionengrundzustands für möglich gehalten¹⁸.

Nach den bekannten Franck-Condon-Faktoren für den Ionengrundzustand sollte das Verhältnis der Ionenintensitäten in den beiden Schwingungszuständen $v' = 0$ und 1 von $X^2\Sigma_g^+ 10:1$ sein¹⁹. Aus Angaben von OGAWA und TANAKA geht hervor⁹, daß die Intensitäten entsprechender Terme in den beiden Rydberg-Serien, die zu den genannten Grenzen hin konvergieren, sich wesentlich anders verhalten und eher dem Verhältnis 2:1 gleichen. Wenn der Zuwachs des Ionisationskontinuums an der Grenze $v' = 1$, wie anzunehmen ist, durch den Beitrag der neuen Rydberg-Serie verursacht ist, so ergibt sich auch hieraus ein anderes Ergebnis. Aus einer solchen Extrapolation würde sich ebenfalls ein Verhältnis von 2:1 für die Erzeugung der beiden Schwingungszustände bei der Absorption der Schwellenenergie an der Seriengrenze $v' = 1$ ergeben. Verglichen mit den Werten des Elektronenverhältnisses aus der Photoionisation bei sehr hohen Überschuß-

¹⁷ H. H. BRÖMER, Abhandl. Braunschweig. Wiss. Ges., Bd. 20 [1968].

¹⁸ F. R. GILMORE, J. Quant. Spectr. Radiative Transfer 5, 369 [1965].

¹⁹ R. W. NICHOLLS, J. Quant. Spectr. Radiative Transfer 2, 433 [1962].

energien ($\Delta E_{\text{üb.}} = 5,4 \text{ eV}$), die mit guter Näherung den Wert der berechneten Franck-Condon-Faktoren ergeben²⁰, bedeutet das eine erhebliche Abweichung.

d) Das Bandenspektrum

Besonderes Interesse gewinnen die nach $A^2\Pi_u$ konvergierenden Rydberg-Serien. Ihre Glieder prägen das Linienspektrum im vorliegenden Meßbereich. Sie sind z. Tl. gut aufgelöst, so daß detaillierte Angaben über ihr Absorptions- und Ionisationsverhalten gemacht werden können. Die Messungen erstrecken sich nicht bis zur Konvergenzgrenze, denn schon einige Angström vor dieser Grenze ist die Termüberlappung so groß, daß diese Meßpunkte für quantitative Angaben zur Bandenabsorption nicht mehr verwertet werden können. Wegen des um etwa 10% größeren Gleichgewichtsabstands im A-Zustand gegenüber dem neutralen Grundzustand ist der Franck-Condon-Faktor für den Übergang nach $v' = 1$ maximal. Es wird deshalb eine größere Anzahl von Rydberg-Serien beobachtet, die zu den verschiedenen Schwingungszuständen des A-Zustands konvergieren. Es kommen Übergänge in zwei verschiedene elektronische Zustände vor, die als Worley- (Serie I) und Ogawa-Tanaka-Serien (Serie II) bezeichnet werden. Die von TANAKA gefundene schwächere Absorption von II gegenüber I, die als ein Hinweis auf den Triplett-Charakter der Serie II gewertet wurde⁹, kann in diesen Messungen für viele der untersuchten Banden bestätigt werden. Der Unterschied ist

jedoch für die meisten Meßpunkte gering (Abb. 3). Eine stärkere Abweichung tritt praktisch nur für den Zustand der Quantenzahl $m = 4$ auf. Dort ist in den Schwingungszuständen $v' = 1$ und $v' = 0$ die Absorption in Serie I zwei- bzw. dreifach so groß wie in II. Der Effekt verläuft aber nicht in der von TANAKA und OGAWA angegebenen Richtung, daß für $m = 4$ ein plötzlicher Anstieg im Absorptionsvermögen der Serie II auftritt. Dieser Zustand verhält sich im Vergleich zu den anderen Zuständen völlig normal. Mit zunehmender Quantenzahl nimmt die Absorption ab. Das gleiche gilt für die Serie I, nur daß der Abfall bei kleinen m -Werten stärker ist.

Besonderes Interesse verdient eine Diskussion der Ionisierungswahrscheinlichkeiten in beiden Serien. Es fallen folgende Punkte auf:

1. Das Ausmaß der Ionisierung ist in der Tanaka-Ogawa-Serie (Serie II) im allgemeinen größer als in der Worley-Serie (Serie I).
2. Beide Serien zeigen offensichtlich ein qualitativ ähnliches Ionisierungsverhalten.
3. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit steigt in der Serie II mit zunehmender Quantenzahl zunächst an, sinkt für $m = 6$ stark ab und steigt dann erneut.
4. Die Serie I erreicht offensichtlich für $m = 5$ ein solches Minimum in der Ionisierungswahrscheinlichkeit, das aber nicht so ausgeprägt ist.

Der geschilderte Sachverhalt ist in Abb. 4 wiedergegeben, wo der Wert für das Verhältnis von Ionisations- und Absorptionsquerschnitt (Ionisierungs-

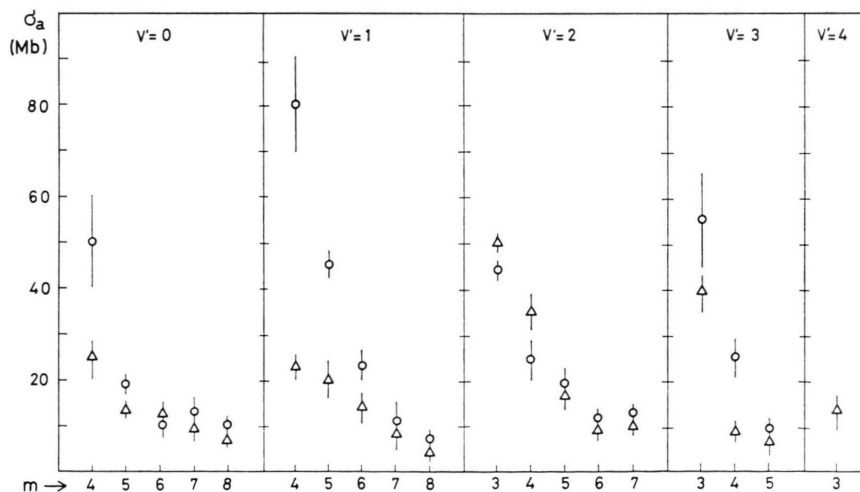


Abb. 3. Wirkungsquerschnitt der Absorption für die im Meßbereich auflösbaren Banden der Worley- (○) und der Ogawa-Tanaka (△)-Serie.

²⁰ R. SPOHR u. E. VON PUTTKAMER, Z. Naturforsch. **22 a**, 705 [1967].

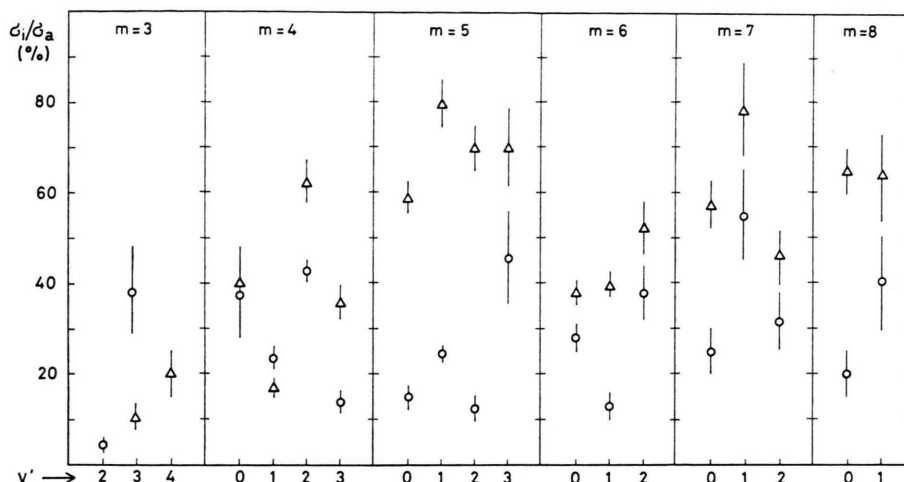


Abb. 4. Verhältnis von σ_i/σ_a der zum zweiten Ionisierungspotential ($A^2I_{u, 2/2, 1/2}$) konvergierenden Rydberg-Terme als Funktion der Schwingungsquantenzahl v' mit der effektiven Quantenzahl m als Parameter. Zur Vervollständigung des Schemas sind einige Werte der höheren Terme, die in der hochaufgelösten Messung nicht enthalten sind, durch Werte der in ^{1f} angegebenen Messung ergänzt.

wahrscheinlichkeit) in % als Funktion der Schwingungsanregung für verschiedene Werte der effektiven Quantenzahl dargestellt ist. Die angegebenen Fehler entsprechen der Streubreite der in den verschiedenen Messungen gewonnenen Einzelwerte. Die wahren Fehler können jedoch größer sein, da nur ein Teil der Banden vollständig getrennt ist und die restlichen Werte auf Abschätzungen beruhen, die durch eine Entfaltung sich überlappender Banden erreicht wurde. Es muß jedoch angenommen werden, daß die hierdurch entstehenden Fehler nicht so groß sind, da die jeweils sich entsprechenden Banden der beiden Serien ähnliches Ionisierungsverhalten zeigen, obwohl sie an ganz verschiedenen Positionen im Spektrum auftreten. Für 14 (von 23) Banden, die vollständig oder nahezu vollständig getrennt wurden, konnte die Ionisierungswahrscheinlichkeit sowohl aus den Peakhöhen als auch aus den Peakflächen bestimmt werden. Die Übereinstimmung beider Methoden war sehr gut.

Das Verhalten der einzelnen Banden wird durch die Konkurrenz zweier Prozesse bestimmt, von denen einer zur Ionenbildung führt. Da die Banden diffus sind und keine Rotationsstruktur zeigen, kann daraus eine Lebensdauer von der Größenordnung 10^{-12} sec abgeschätzt werden. Die konkurrierenden Prozesse sind die beiden strahlungslosen Zerfälle Autoionisation und Prädissoziation. Beide Zerfälle führen im Spektrum zu einer verbreiterten Linienabsorption. Ihre reziproke Linienbreite bzw. ihre

Zerfallszeit ist in beiden Fällen der dritten Potenz der effektiven Quantenzahl des Zustands proportional²¹. Obwohl man annehmen müßte, daß für die höheren Glieder der Rydberg-Serien das Verhältnis von Autoionisations- zu Dissoziationsrate unabhängig von der Quantenzahl wird, steigt im vorliegenden Fall das Verhältnis zugunsten der Autoionisation an.

Das Verhalten der einzelnen Glieder der beiden Rydberg-Serien ist nicht einheitlich, sondern das Verhältnis σ_i/σ_a ist erheblichen Schwankungen unterworfen. Es ist offensichtlich, daß das Molekül in bestimmten Anregungszuständen eine größere Zerfallswahrscheinlichkeit für die Dissoziation zeigt. Besonders ausgeprägt erscheint dies für $m=6$ der Serie II, wo offenbar ein neuer Zerfallskanal für nicht ionisierende Prozesse geöffnet wird. Ein ähnliches, wenn auch nicht so ausgeprägtes Verhalten zeigt Serie I für $m=5$.

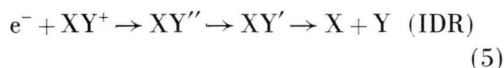
Molekülzustände mit dissoziativem Charakter für Anregungsenergien, die zwischen dem ersten und dem zweiten Ionisierungspotential des N_2 liegen, werden auch zur Erklärung anderer Experimente wie z. B. der Elektronen-Ionenrekombination herangezogen¹⁷. Der große Wert für den bei Volumenrekombination mit Molekülionen beobachteten Rekombinationskoeffizienten wird auf die dissoziative Rekombination zurückgeführt. Die Ergebnisse von

²¹ J. N. BARDSLEY, Chem. Phys. Letters **1**, 229 [1967].

Rekombinationsmessungen und Untersuchungen der Prädissoziation stehen aber in enger Beziehung miteinander.

Aus der Ähnlichkeit der Wellenfunktionen für hohe Rydberg-Zustände in der Nähe des Molekülzentrums mit denjenigen von Streuzuständen für Elektronen sehr niedriger Energien an Ionen wird geschlossen, daß der aus der Spektroskopie bekannte Vorgang der Prädissoziation und die dissoziative Rekombination durch dieselbe Wechselwirkung hervorgerufen werden²¹. Es können also Schlußfolgerungen aus beiden Experimenten aufeinander angewendet werden.

Für den dissoziativen Einfang eines Elektrons durch ein Ion unterscheidet BARDSLEY eine direkte und eine indirekte dissoziative Rekombination²², die zu verschiedenen Temperaturabhängigkeiten des Rekombinationskoeffizienten führen.



In beiden Fällen verläuft die Reaktion über einen intermediären Molekülzustand XY' , der ein Abstoßungspotential hat. Die Elektronenkonfiguration des Zustands ist so beschaffen, daß sich zwei Elektronen in angeregten Orbitalen befinden, ähnlich wie im Falle autoionisierender Zustände bei Atomen. Die Bildung des Zustands geschieht durch eine Umordnung der ursprünglichen Konfiguration, wobei elektronische Energie in Energie der Kernbewegung übergeführt wird. Dadurch wird eine Stabilisierung des Systems Ion-Elektron erreicht, und eine Dissoziation wird möglich ohne Emission des eingefangenen Elektrons. Es tritt also bei diesem Prozeß eine Konkurrenz zwischen der Reemission des Elektrons (Ionisation) und der Elektronenumordnung unter Dissoziation statt, weshalb die Lebensdauer der Selbstionisation und diejenige der Stabilisierung in der Gleichung für den Rekombinationskoeffizienten auftreten. Die Zeit für diese Umordnung wird als sehr kurz angenommen.

Neben der direkten dissoziativen Rekombination wird durch (5) die indirekte dissoziative Rekombination beschrieben, bei der das Elektron zunächst in einem Rydberg-Term der zum Ionengrundzustand

konvergierenden Rydberg-Serie eingefangen und seine kinetische Energie in Bewegung der Molekülbauusteine überführt wird. Der Einfangmechanismus ist von der Wechselwirkung zwischen der Elektronen- und der Kernbewegung abhängig und verläuft unter Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung. Die aus dem neuen Zustand XY'' mögliche Prädissoziation wird als stabilisierender Mechanismus diskutiert, so daß der in (5) angezeigte Reaktionsweg möglich wird. Ein Vorgang dieser Art hat also eine Konkurrenz zwischen Autoionisation und Prädissoziation zur Folge.

Die Wechselbeziehung zwischen Prädissoziation und Rekombination hat zur Folge, daß letzterer Prozeß durch die Bildung prädissozierender Rydberg-Zustände verstärkt wird. Die Rekombinationskoeffizienten für Stickstoff sprechen aber dafür, daß in der Nähe des nicht schwingungsangeregten Ionengrundzustands ein prädissozierender Zustand existieren muß²³. Es sind auch Rekombinationsexperimente bekannt geworden, bei denen sich ein erheblicher Anteil der N_2^+ -Ionen des Plasmas in höheren Schwingungszuständen befanden¹⁷. Dies wiederum bedeutet, daß auch noch merklich oberhalb des ersten Ionisationspotentials effektiv Elektronen durch schwingungsangeregte N_2^+ -Ionen unter Dissoziation in neutrale N-Atome rekombinieren können. Es können allerdings bei der Rekombination Zustände des N_2 gebildet werden, die für Übergänge aus dem neutralen Grundzustand optisch nicht erlaubt sind. Die in Abb. 4 angegebenen Zustände sind von den in Gl. (5) mit XY'' bezeichneten verschieden. Sie sind nicht Glieder einer zum Ionengrundzustand konvergierenden Rydberg-Serie, sondern sie gehören Serien an, deren Konvergenzgrenze der erste angeregte Ionenzustand ist. In Analogie zu den Vorgängen bei der dissoziativen Rekombination in den bisher diskutierten Fällen könnte bei Bildung dieser Zustände durch Elektroneneinfang auch hier, wie nach Gl. (5), eine Prädissoziation der Zustände zu einer Stabilisierung führen. Zur Autoionisation muß aber nicht notwendigerweise Kernbewegungsenergie in elektronische Energie übergeführt werden, sondern sie kann wie bei der direkten dissoziativen Rekombination durch eine Konfigurationswechselwirkung verursacht werden.

²² J. N. BARDSLEY, Proc. 5th Intern. Conf. Physics of Electronic and Atomic Collisions, Leningrad 1967, S. 338. — J. N. BARDSLEY, J. Phys. B (Ser. 2) 1, 365 [1968].

²³ W. H. KASNER u. M. A. BIONDI, Phys. Rev. 137 A, 317 [1965]. — W. H. KASNER, Phys. Rev. 164, 194 [1967].

In neuerer Zeit haben sich BARDSLEY²¹, BERRY²⁴ sowie NIELSEN und BERRY²⁵ mit dem Problem der Konkurrenz von Autoionisation und Prädissoziation beschäftigt. Die Rechnungen sind dabei direkt auf das Wasserstoffmolekül angewendet worden. Die von NIELSEN und BERRY berechneten Zerfallsraten für die beiden konkurrierenden Prozesse zeigen, daß z. B. die Autoionisation des H_2 sowohl mit der Hauptquantenzahl als auch mit der Schwingungsquantenzahl ansteigt. Weitere Folgerungen sind, daß Autoionisation dann besonders wahrscheinlich ist, wenn sich die Schwingungsquantenzahl des Anfangs- und Endzustands um den Wert 1 unterscheiden. Messungen zeigen jedoch, daß diese Regel nicht streng gilt. Bei den betrachteten H_2 -Termen handelt es sich aber immer um Glieder von Rydberg-Serien, die zum Ionengrundzustand konvergieren, bei denen also eine Übertragung von Schwingungs- in elektronische Energie stattfinden muß, um den Vorgang der Autoionisation zu ermöglichen. Der letztgenannte Prozeß läuft auch in den nach $^2\Sigma_g^+$, $v'=1$ konvergierenden Serien des N_2 -Moleküls ab. Das drückt sich auch in der hohen Ionisierungswahrscheinlichkeit für die Terme dieser Serie aus. Die aber in Abb. 4 behandelten Terme gehören Serien an, die zum ersten angeregten Ionenzustand konvergieren. Zur Autoionisation ist im Gegensatz zu letzterem eine Elektronenumordnung notwendig. Für Coulomb-induzierte Autoionisation enthält das Über-

gangselement einen Franck-Condon-Faktor²⁴. Von gewissen Abweichungen abgesehen deutet sich dieser Franck-Condon-Faktor auch aus den Meßergebnissen an (Abb. 5). Es sind hier zur besseren Übersicht die Meßwerte als Funktion der effektiven Quantenzahl mit der Schwingungsanregung als Parameter aufgetragen. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit ist für $v'=1$ maximal, was man auf Grund der Gleichgewichtsabstände nach dem Franck-Condon-Prinzip erwarten würde. Bei höherer Gesamtanregung wächst die Überschußenergie, wodurch offenbar die Autoionisation begünstigt wird. Es stehen jetzt eine größere Anzahl von Zerfallskanälen für das Molekül offen.

Wenn wir von diesem generellen Verhalten absehen, bleiben immer noch die starken Schwankungen des σ_i/σ_a -Verhältnisses innerhalb einer Gruppe in Abb. 4 oder 5 zu erklären. Besonders auffallend ist z. B. in der Ogawa-Tanaka-Serie das starke Absinken der Ionisierungswahrscheinlichkeit für $m=6$ sowie die charakteristischen Schwankungen dieser Meßgröße für die Banden des Zustands $m=4$. Der Verlauf einer Abstoßungskurve nach Abb. 6 würde dieses Verhalten wenigstens teilweise erklären, wenn die Elektronenkonfiguration dieses neuen Molekülzustands einen Zerfall des N_2 in der erforderlichen Zeit ermöglicht. Die Dissoziation im Zustand $m=6$ würde begünstigt. Außerdem wäre der auffallend kleine Wert von σ_i/σ_a für $v'=1$ im Zustand $m=4$

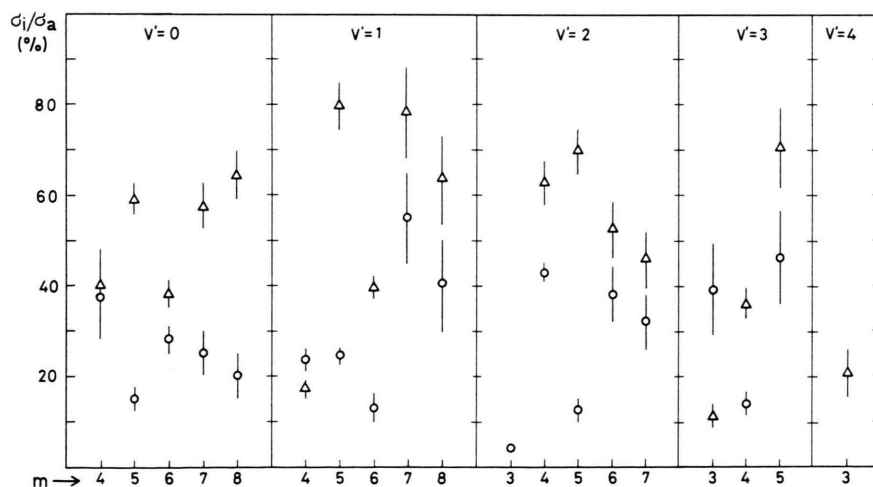


Abb. 5. Verhältnis σ_i/σ_a der in Abb. 4 enthaltenen Rydberg-Terme als Funktion der effektiven Hauptquantenzahl m mit der Schwingungsquantenzahl v' als Parameter.

²⁴ R. S. BERRY, J. Chem. Phys. **45**, 1228 [1966].

²⁵ S. E. NIELSEN u. R. S. BERRY, Chem. Phys. Letters **2**, 503 [1968].

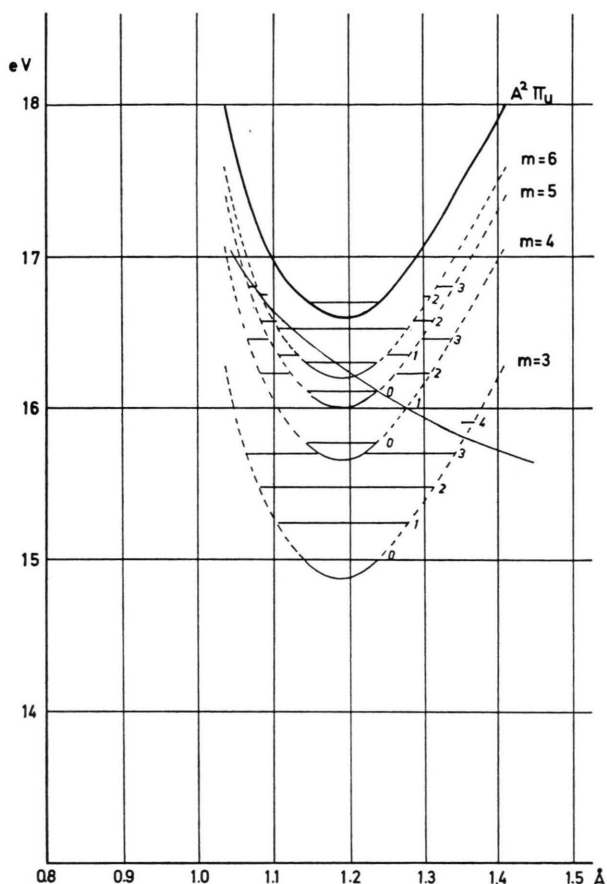


Abb. 6. Potentialkurve für die Glieder der Ogawa-Tanaka-Serie und Lage der nach den Untersuchungen angenommenen Abstoßungskurve.

und für die Banden von $m=3$ zu erklären. Da die Rydberg-Serien der Ogawa-Tanaka-Serie Tripletts-Charakter haben sollen, wäre nach den Auswahlregeln für die Prädissoziation über den vorgeschlagenen Zustand ebenfalls ein Tripletts-Term zu fordern. Aus den Zuständen der getrennten Atome $N(^2D) + N(^2D)$ oder $N(^4S) + N(^2P)$, die z. B. für eine solche Potentialkurve in Frage kommen, entstehen eine größere Zahl von Triplettszuständen des Moleküls, die herangezogen werden können.

Anders verhält es sich mit den Möglichkeiten für die Worley-Serie. Auch hier könnte man eine solche Potentialkurve mit Abstoßungscharakter konstruieren, die das Erscheinungsbild der Abb. 4 oder 5 teilweise erklären würde. Die Erklärung ist hier aus zwei Gründen schwieriger. Erstens sind die Effekte in dieser Serie nicht so ausgeprägt wie in Serie II und zweitens steht höchstens eine Potentialkurve entsprechender Multiplizität und Symmetrie zur Verfügung, über die ein Molekülzerfall unter Nichtverletzung der Auswahlregeln möglich wäre. Sehr grobe Rechnungen haben gezeigt, daß ein $1\Sigma_u^-$ -Zustand existiert, der aus $N(^2D) + N(^2D)$ entsteht, etwa im geforderten Energiebereich verläuft und wahrscheinlich abstoßend ist. Um zu klaren Aussagen über mögliche Zerfallswege zu kommen, müssen quantitative Messungen mit noch höherem Auflösungsvermögen vor allem in der Nähe der Konvergenzgrenze der Rydberg-Serien für eine noch größere Zahl von Übergängen durchgeführt werden. Gerade das ist aber im gegenwärtigen Zeitpunkt nicht zu erwarten.

Wir danken den IIM in Bonn für die Bereitstellung von Rechenzeit an der Anlage IBM 7090.