

Prädissoziation im elektrischen Feld — ein neues Phänomen in der Molekülspektroskopie

F. J. COMES und U. WENNING

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 25 a, 406—411 [1970]; eingegangen am 13. Januar 1970)

Molecules in certain excited states can be forced to predissociate in an external electric field. This effect will be shown to occur with H_2 and D_2 . The molecular dissociation is made possible by an altered coupling mechanism as compared to the mechanism considered for the Kronig's selection rules. The interaction is a linear function of the field strength. It is further demonstrated that also molecular fields (van der Waal's fields) may cause the effect which is shown by the collision induced predissociation of the excited molecular states under consideration.

Seit langer Zeit ist bekannt, daß Moleküle aus gebundenen Zuständen dissoziieren können (Prädissoziation). Als gebunden sind diese Molekülzustände allerdings nur in einer Näherung anzusprechen, die nicht alle Wechselwirkungen enthält. Nehmen wir jedoch die für den Molekölzerfall wichtige Konfigurationswechselwirkung in die Beschreibung mit auf, so wäre es richtiger, von quasibundenen Zuständen zu sprechen. Diese quasibundenen Zustände äußern sich dadurch, daß ihre Lebensdauer größer ist als die Zeit für eine Molekülschwingung, die man als die maximale Lebensdauer des Moleküls gegen Dissoziation ansprechen kann. Auf der anderen Seite ist ihre Lebensdauer aber kürzer als diejenige der normalen Abstrahlung in tieferliegende gebundene Zustände. Dieses drückt sich im Spektrum durch eine linienhafte, aber verbreiterte Absorption der quasibundenen Zustände aus, deren Halbwertsbreite ein gewisses Maß für ihre verkürzte Lebensdauer gegenüber der Strahlungsemission ist. Ihre genaue Beschreibung bedarf jedoch des Bildes diskreter und kontinuierlicher Zustände, da die Wellenfunktion beide Anteile enthält. Nicht alle Zustände, die energetisch höher als die Dissoziationsgrenze des Moleküls liegen, vermögen durch einen strahlungslosen Zerfall zu prädissoziieren. Dazu muß der Übergang gewisse Auswahlregeln erfüllen, die als die Kronigschen Regeln bekannt sind. Deshalb ist es möglich, daß z. B. aus ein und derselben Schwingungsbande eines elektronisch angeregten Zustandes einzelne Rotationszustände zerfallen können, andere nicht.

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

¹ L. A. TURNER, Z. Phys. **65**, 464 [1930].

² J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. **40**, 544 [1932].

Letztere erscheinen darum in Emission. Ähnliches gilt auch für die Autoionisation, die ebenfalls ein strahlungloser Zerfall ist.

Neben dieser normalen Prädissoziation gibt es noch andere Formen der Prädissoziation, die man induzierte Prädissoziation nennen kann. Der strahlungslose Zerfall eines Moleküls in Molekülbruchstücke kann durch ein starkes Magnetfeld induziert werden. 1930 fand TURNER¹, daß angeregte Jodmoleküle, deren Zerfall nach den Auswahlregeln nicht erlaubt ist, in einem starken Magnetfeld dissoziieren können. VAN VLECK² hat für das Problem eine theoretische Erklärung gegeben. Eine Dissoziation in zwei nicht angeregte Jodatome ist dann möglich, wenn die Auswahlregel $\Delta J = 0$ im Magnetfeld ihre Gültigkeit verliert. Ein anderes Phänomen wird die stoßinduzierte Prädissoziation genannt. TURNER³ konnte bei seinen Experimenten beobachten, daß die angeregten Jodmoleküle auch ohne Magnetfeld zerfielen, wenn er den Joddruk selbst oder den Partialdruck von Zusatzgasen groß genug wählte, so daß innerhalb der Strahlungslifezeit genügend viele Stöße möglich waren. Die Deutung des Effektes hat bis heute keine vollbefriedigende Erklärung gefunden. Es ist der Versuch unternommen worden, die Stoßprädissoziation auf die magnetische Wechselwirkung der stoßenden Teilchen zurückzuführen⁴. Auch van der Waals-Kräfte wurden in allerneuester Zeit als Ursache diskutiert⁵.

Zu den genannten Prozessen der feldinduzierten Prädissoziation muß seit neuester Zeit noch ein wei-

³ L. A. TURNER u. E. W. SAMSON, Phys. Rev. **37**, 1684 [1931].

⁴ R. L. BROWN u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **41**, 3072 [1964].

⁵ J. E. SELWYN u. J. I. STEINFELD, Chem. Phys. Lett. **4**, 217 [1969].



terer Effekt hinzugerechnet werden, der durch elektrische Felder induziert wird. Wir konnten zeigen, daß z. B. angeregte H₂-Moleküle durch Felder von wenigen Volt/cm dissoziiert werden können⁶. In der Zwischenzeit ist der Effekt auch für D₂ nachgewiesen worden, wie im folgenden gezeigt wird.

Experimentelles

Der Nachweis der Dissoziation von Wasserstoffmolekülen wurde, wie schon in unseren früheren Arbeiten⁷, durch Messung der Atomfluoreszenz durchgeführt. Bei der Dissoziation des Moleküls entsteht u. a. ein angeregtes Atom, dessen Fluoreszenzstrahlung die Ly_α-Emission ist. Dem UV-empfindlichen Detektor ist daher ein Ly_α-Filter vorgeschaltet. Die übrigen Teile der Apparatur sind der Vakuum-UV-Monochromator, die Lichtquelle und der Beobachtungsraum. Die Einzelteile der Anordnung wurden schon erläutert, so daß hier auf die Beschreibung verzichtet werden kann. Wichtiges Hilfsmittel für die Untersuchungen ist ein homogenes elektrisches Feld, das über den gesamten Beobachtungsraum ausgedehnt ist. Der Abstand der Feldplatten konnte auf 0,5 cm reduziert werden, so daß die anzulegende Spannung nie höher als 100 Volt ist. Die Kondensatorplatten selbst sind durch hochtransparente Gitter ausgeführt (90% Transparenz). Damit wird die Erzeugung von Photoelektronen durch die Atomstrahlung vermieden. Das Meßsignal wird in der üblichen Weise einem Zähler mit Schreiber oder Ratemeter zugeführt.

Grundlagen des Meßverfahrens und Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt sollen das Verfahren zur Bestimmung der Feldprädissoziation sowie die Ergebnisse an Wasserstoffmolekülen angegeben werden. Für die Beobachtung der Prädissoziation allgemein sind verschiedene experimentelle Wege möglich.

Eine große Zahl spektroskopischer Messungen basiert auf dem Absorptionsverfahren. Grundsätzlich lassen sich Absorptionsmessungen zur Beobachtung von Prädissoziationserscheinungen ausnutzen. Aus einer solchen Messung werden gewöhnlich die ersten Hinweise gezogen. Der strahlunglose Molekülzerfall drückt sich bei ungenügender Auflösung in einer veränderten Druckabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten aus. Wenn das Auflösungsvermögen

ausreicht, ist die Messung der Linienverbreiterung ein besonders aufschlußreiches Verfahren. In den meisten Fällen sind jedoch andere Verfahren, wie die Beobachtung der Molekülfluoreszenz und deren Abbruch im Spektrum, besser geeignet⁸. Die Bestimmung der Dissoziationsprodukte selbst ist natürlich eine besonders empfindliche Methode und dann sehr geeignet, wenn eines der Molekülbruchstücke fluoreszenzfähig ist, also in einem angeregten Zustand ist.

Die Prädissoziation des Wasserstoffmoleküls führt zu angeregten H-Atomen, die durch ihre Atomfluoreszenz (Ly_α) Auskunft über ihre Entstehung geben. Da im Zusammenhang mit den zu diskutierenden Meßergebnissen ein feldinduzierter Effekt vorliegt, werden die Beobachtungen unter Anwendung eines geeigneten elektrischen Feldes vorgenommen. Der Feldeffekt äußert sich dann so, daß angeregte Wasserstoffmoleküle, die im feldfreien Fall nicht oder nahezu nicht zerfallen, bei Anwendung eines Feldes dissoziieren. Die Dissoziation in diesen Zuständen ist vollständig, da im Feld Absorptions- und Dissoziationsquerschnitt nahezu übereinstimmen, was ohne Feld davon meßbar verschieden ist. Der Nachweis der Dissoziation geschieht durch Messung der auftretenden Ly_α-Emission. Für den Nachweis des feldinduzierten Molekülzerfalls muß aber beachtet werden, daß auch Molekülzustände existieren, die ohne Anwendung eines Feldes durch die normale Prädissoziation zerfallen. Hierbei entstehen in vielen Fällen metastabile H(2S)-Atome. Außer den Molekülen zeigen auch diese Teilchen einen Feldeffekt. Andere Prozesse als die Feldprädissoziation und die Stark-Effekt-Mischung von H(2S) und H(2P), die zu einer feldabhängigen Emission von Ly_α-Strahlen führen können, treten nicht auf. Für die Messung der feldinduzierten Prädissoziation muß deshalb eine Methode angewandt werden, die eine getrennte Beobachtung der beiden Feldeffekte möglich macht. Eine geeignete Methode resultiert aus der unterschiedlichen Druckabhängigkeit beider Feldeffekte.

Metastabile Wasserstoffatome sind langlebig ($\tau = 1/7$ sec) und werden bei dem vorliegenden Meßdruck ($p_{H_2} = 1 \cdot 10^{-2}$ Torr) in Stößen vollständig

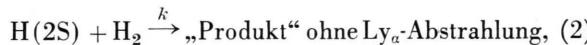
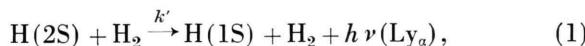
⁶ F. J. COMES u. U. WENNING, Chem. Phys. Lett., im Druck.

⁷ F. J. COMES u. H. O. WELLERN, Z. Naturforsch. **23a**, 881 [1968]. — F. J. COMES, B. SCHMITZ, H. O. WELLERN u. U. WENNING, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **72**, 986 [1968]. — F. J. COMES u. U. WENNING, Z. Naturforsch. **24a**, 587 [1969].

⁸ A. G. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman and Hall, Ltd., London 1968. — G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules I, D. van Nostrand Comp. Inc., Princeton, N.J. 1950.

deaktiviert. Molekülzustände, die der Prädissoziation im elektrischen Feld unterliegen, sind jedoch nicht langlebig (ihre Lebensdauer ist nicht bekannt, sie dürfte aber bei etwa 10^{-6} sec liegen). Sie werden bei dem eingestellten H_2 -Druck durch gaskinetische Stöße nur wenig beeinflußt. Zum besseren Verständnis der Stoßprozesse von metastabilen Wasserstoffatomen wurden in vorausgegangenen Messungen⁷ die Wirkungsquerschnitte für die Deaktivierung von $H(2S)$ - und $D(2S)$ -Atomen und ihre Energieabhängigkeit in Stößen mit H_2 bzw. D_2 bestimmt. Zwei verschiedene Prozesse konnten dabei beobachtet werden: 1. die stoßinduzierte Emission von Ly_α und 2. der „reaktive“ Stoß, der zur Löschung der Atomfluoreszenz führt.

Das vereinfachte Reaktionsschema lautet



Für nicht zu große Felder gilt⁹

$$1/\tau = A F^2, \quad (4)$$

wobei F die elektrische Feldstärke ist.

Die meßbare Ly_α -Intensität ist nach diesem Schema

$$I(Ly_\alpha) \sim \frac{k'[H_2] + A F^2}{(k' + k)[H_2] + A F^2}. \quad (5)$$

Aus (5) lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten und daraus die Wirkungsquerschnitte von (1) und (2) berechnen. Der Querschnitt von (1) ist energieabhängig. Danach werden für kinetische Energien der angeregten Wasserstoffatome, wie sie durch Photodissoziation im Wellenlängenbereich zwischen 810 und 820 Å entstehen, zwischen 1/5 und 1/6 der primär erzeugten metastabilen Atome durch reaktive Stöße (2) gelöscht. Wird der Beobachtungsraum in ein elektrisches Feld gebracht, so erhalten die metastabilen Atome eine feldabhängige Lebensdauer (3), die mit anwachsendem Feld die Konkurrenz zwischen Stoßdeaktivierung und spontaner Emission zugunsten des letzteren Vorgangs beeinflußt. Ist das Feld groß genug, so strahlen alle Metastabilen ihre Energie in Form von Ly_α ab. Der größtmögliche Zuwachs im Beobachtungsgebiet ist für Atome etwa 25% bei $p_{H_2} = 1 \cdot 10^{-2}$ Torr. Werden aber im elektrischen Feld Zuwächse gemessen, die deutlich größer

sind als 25%, so ist nach den vorausgegangenen Betrachtungen nur noch ein feldinduzierter Molekülzerfall dafür verantwortlich. Bei Messungen am H_2 wurden aber Zuwächse bis zu 350% beobachtet⁶.

Wie wir schon in einer vorausgegangenen Arbeit dargelegt haben⁶, wird der Feldzerfall durch eine Konfigurationsmischung im elektrischen Feld hervorgerufen, wodurch für die Dissoziation neue Zerfallswege geöffnet werden. Die Matrixelemente sind nur dann ungleich Null, wenn die Zustände im feldfreien Fall ungleiche Parität besitzen. Da immer eine Entartung für die mischenden Zustände besteht, ergibt die Anwendung der Störungstheorie erster Ordnung eine Wechselwirkung, die linear von der Feldstärke abhängig ist. Die Prüfung der Linearität der Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Feldstärke ist daher ein wichtiges Merkmal für die Erklärung der Feldprädissoziation.

Abbildung 1 zeigt die gemessene $Ly_\alpha(D)$ -Fluoreszenz angeregter D-Atome aus der Dissoziation von D_2 mit und ohne elektrischem Feld. Besonders wich-

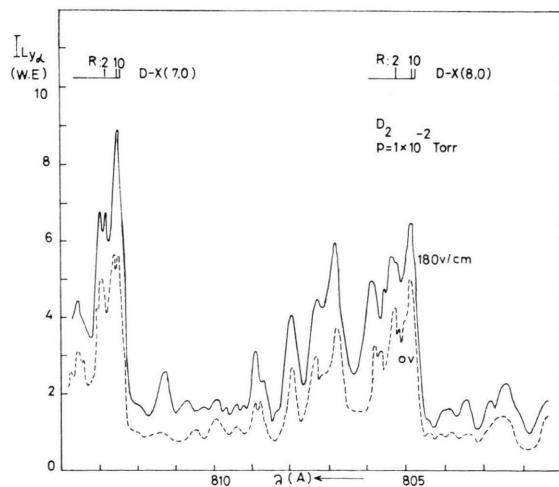


Abb. 1. Intensität der $Ly_\alpha(D)$ -Fluoreszenz als Funktion der Wellenlänge der anregenden Primärstrahlung mit und ohne elektrischem Feld. D_2 -Druck: $1 \cdot 10^{-2}$ Torr. Bandbreite der Primärstrahlung: 0,25 Å.

tig ist das Spektrum kurz vor der Bande $D-X(7,0)$. Wie im Falle des H_2 ist auch hier ein Zuwachs vorhanden, der weit über das Maß des von metastabilen D-Atomen zu erwartenden Feldeffekts hinausgeht. Der Effekt zeigt sich besonders deutlich an der Position $\lambda = 808,9$ Å. Der Zuwachs an Ly_α -Strahlung im Feld ist hier 80%.

Für diesen Anregungszustand wurde auch die Feldabhängigkeit des Effekts gemessen (Abb. 2).

⁹ H. A. BETHE u. E. F. SALPETER, Handb. d. Physik Bd. 35, S. 373, Herausg. S. FLÜGGE, Springer, Berlin 1957.

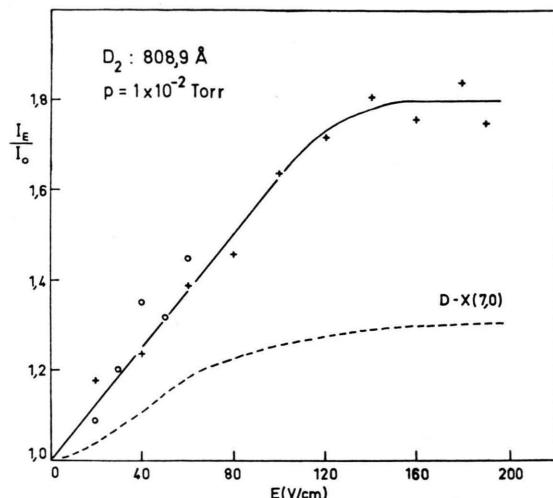


Abb. 2. Feldstärkeabhängigkeit der $\text{Ly}_\alpha(\text{D})$ -Fluoreszenz, gemessen für die Position $\lambda_{\text{primär}}=808,9 \text{ \AA}$ bei einem D_2 -Druck von $1 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$.

Er ist deutlich verschieden vom Verhalten metastabiler D-Atome im Feld (untere Kurve).

Interessante Hinweise zur Natur der felddissoziierenden Molekülzustände können vor allem aus dem H_2 -Spektrum entnommen werden. Das Spektrum ist wegen seiner größeren Termabstände im Vergleich zum D_2 besser auflösbar. Es sind deshalb in Abb. 3 Messungen am H_2 aufgetragen, die sich hier auf den Bereich des Ionisationskontinuums beziehen, wo ein besonders starker Feldeffekt beobachtet wurde.

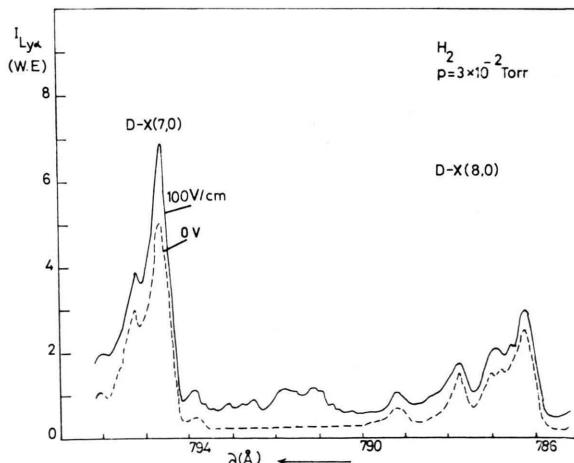


Abb. 3. Intensität der $\text{Ly}_\alpha(\text{H})$ -Fluoreszenz als Funktion der Wellenlänge der anregenden Primärstrahlung im Bereich des Ionisationskontinuums von H_2 . Technische Daten wie bei der Messung von Abb. 1.

Ein merklicher Teil der Absorption wenig oberhalb der Ionisationsgrenze ist noch dissoziativen Prozessen zuzuschreiben. Dieser Anteil ist besonders zwischen 790 und 793,5 Å strukturlos. Sobald ein Feld angelegt wird, steigt aber die Ly_α -Abstrahlung stark an und erreicht für 150 V/cm einen Zuwachs von 350%. Eine ähnliche Absorption, die zur Dissoziation des Moleküls führt, wird auch zwischen 804 und 799 Å gemessen. Auch hier ist der Dissoziationsquerschnitt ohne erkennbare Struktur. Er bleibt aber auch bei Anlegen eines Feldes strukturlos. Die Messung zeigt u. a., daß Ladungsträger, die bei der Photoionisation in diesem Bereich gebildet werden, ohne Einfluß auf die Messungen im elektrischen Feld sind. Obwohl der Ionisierungsquerschnitt eine starke Struktur hat, bleiben die Fluoreszenzmessungen davon unberührt.

Aufschlußreich sind auch die Messungen der D_3^+ -Bildung durch Chemieionisation angeregter D_2 -Moleküle. Das sich in der Ionisierungskurve widerspielende Spektrum des D_2 ist trotz der hohen Anregungsenergien einfach, so daß man ebenfalls wie beim H_2 die Beteiligung hoher Rydberg-Zustände vermuten muß. Eine Besprechung dieser Resultate soll aber verschoben werden, bis ein hochauflöste Spektrum des D_2 in diesem Energiebereich vorliegt.

Diskussion

Die Meßergebnisse von Abb. 1 zeigen deutlich, daß der schon für H_2 gefundene Feldprädissoziations-Effekt auch beim D_2 -Molekül auftritt. Der Anstieg der gemessenen Ly_α -Strahlung im elektrischen Feld ist beträchtlich größer (bis zu 180%) als der in diesem Wellenlängengebiet für fluoreszenzfähige Photodissoziationsprodukte wie $\text{D}(2\text{S})$ (25%) vorkommen kann. Da H_2 und D_2 gleiche Elektronenstruktur besitzen, erwarten wir auch, daß im Prinzip gleiche Vorgänge möglich sind. Wegen ihrer größeren Masse wird aber der Dissoziationsvorgang, der mit der Molekülfluoreszenz in Konkurrenz steht, langsamer ablaufen. Es wäre also nicht verwunderlich, wenn ein kleinerer Effekt beim D_2 gegenüber H_2 gemessen wird. Wir können aber keine eindeutige Erklärung in dieser Richtung abgeben, da das Spektrum des D_2 im Vergleich zum H_2 viel schlechter aufgelöst wird. Es werden innerhalb der Bandbreite des eingestrahlten Primärlichts wesentlich mehr Anregungszustände des Moleküls gebildet.

¹⁰ F. J. COMES u. B. SCHMITZ, unveröffentlicht.

Nach den Meßergebnissen für den leichten Wasserstoff⁶ kommen zunächst die schwingungslosen Zustände der Rydberg-Serie mit $^1\Sigma_u^+$ -Konfiguration für den Feldzerfall in Frage. Die Lage dieser Zustände ist durch neueste Absorptionsmessungen gut bekannt. Für die Messungen an Deuterium sind Feststellungen dieser Art wegen der starken Termüberlappung grundsätzlich viel schwieriger. Es liegt zwar eine Messung des D₂-Absorptionsquerschnitts ($\Delta\lambda = 0,08 \text{ \AA}$) in diesem Wellenlängenbereich vor¹⁰, jedoch reicht die Auflösung nicht aus, um das D₂-Spektrum zu analysieren. Messungen bei wesentlich höherem Auflösungsvermögen¹¹ sind noch nicht ausgewertet, so daß sie zum jetzigen Zeitpunkt zur Analyse der hier wichtigen Terme nicht herangezogen werden können.

Während sich die elektronischen Zustände der beiden Isotopenmoleküle H₂ und D₂ nur wenig von einander unterscheiden, ist der Unterschied für das Schwingungs- und Rotationsspektrum viel größer. In die Schwingungsenergie geht die Masse mit ihrer Wurzel und in die Rotationsenergie geht sie linear ein. Das führt zu kleineren Bandenabständen und vor allem zu einer reicherer thermischen Besetzung der Rotationszustände. Bei Zimmertemperatur befinden sich 66,1% der H₂-Moleküle im Rotationszustand $J'' = 1$, während die Zustände mit $J'' = 0$ und $J'' = 2$ nur zu 13,1% bzw. 11,6% besetzt sind. Für D₂ verschiebt sich die Bilanz auf 18,4%, 20,6% und 38,5% für die Zustände $J'' = 0, 1$ und 2 ($T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$).

Das Spektrum des Deuteriums ist also viel dichter mit Absorptionslinien belegt. Das äußert sich auch in der Messung der Feldprädissoziation. Da der Feldzerfall vom Anregungszustand der Moleküle abhängig ist, können meist nur die über mehrere Zustände gemittelten Zuwächse beobachtet werden.

Die gemessene Zunahme der Prädissoziation im elektrischen Feld – hier gezeigt für $\lambda_{\text{primär}} = 808,9 \text{ \AA}$ – ist nach Abb. 2 zunächst eine lineare Funktion der angelegten Feldstärke. Dadurch unterscheidet sich der Effekt deutlich vom Verhalten der metastabilen D(2S)-Atome im Feld. Bei beiden Teilchen nimmt die Lebensdauer gegenüber Prädissoziation bzw. Ly_a-Emission quadratisch mit der Feldstärke ab. Die Deaktivierung der Zustände beider Teilchen wird durch einander sehr ähnliche Gleichungen beschrieben [siehe (4)]. Da jedoch die angeregten

Moleküle kurzlebiger sind, werden sie ohne Feld in der größeren Zahl der Fälle durch Molekülfloreszenz in tiefer liegende Zustände oder in den Grundzustand übergehen. Die schwache Konkurrenz durch Deaktivierung in gaskinetischen Stößen läßt einen Zuwachs im Feld entstehen, der praktisch linear mit der Feldstärke ansteigt. Daß es sich hier um eine Pseudolinearität handelt, kann bei erhöhtem Druck nachgewiesen werden. Bei den langlebigen metastabilen Atomen dagegen wirkt sich die Konkurrenz durch Stöße voll aus, wodurch die scheinbar andere Feldabhängigkeit resultiert. Durch diesen druckabhängigen Effekt kann die Wirkung metastabiler Atome und diejenige der angeregten Moleküle im elektrischen Feld leicht unterschieden werden. Bei einer Feldstärke von 150 V/cm wird der Sättigungswert für den Feldzuwachs der Moleküle erreicht.

Interessant ist das in Abb. 3 aufgezeichnete Meßergebnis. Ohne Feld ist die abgestrahlte Ly_a-Emission im Bereich zwischen 793,5 und 790 Å strukturlos. Das läßt die Vermutung aufkommen, daß die angeregten H-Atome durch einen direkten Übergang des molekularen Systems in das Dissoziationskontinuum zustande kommen. Der ohne Feld bei $3 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$ gemessene Dissoziationsquerschnitt ist etwa 4% verglichen mit dem für die Bande D-X(7,0) gemessenen Querschnitt. Da die Atomfluoreszenz im Feld (180 V/cm) bis auf den Ionisationsquerschnitt nahezu mit der totalen Absorption übereinstimmt, kann man aus dieser Kurve einen Vergleich mit hochaufgelösten Absorptionsmessungen vornehmen. Nach TAKEZAWA¹² kommen in diesem Bereich als Zustände in Frage:

1. Rydberg-Terme der Serien $^1\Pi_u$ und $^1\Sigma_u^+$ ($v' = 1$) mit $n \geqq 13$. Die Konvergenzgrenze der beiden Serien liegt bei 790 Å. Die höheren Glieder unterhalb 791 Å sind in Absorption nicht beobachtet worden.

2. Treten zwischen 791 Å und 792 Å die Zustände $n = 7$ von $^1\Sigma_u^+$ ($v' = 2$) sowie $n = 5$ $^1\Pi_u$ ($v' = 3$) auf. Da hier ein starkes Anwachsen der Ly_a-Intensität im Feld beobachtet wird, muß angenommen werden, daß besonders der $^1\Sigma_u^+$ -Zustand am Feldzerfall teilnimmt. Damit wäre ein Zusammenhang gefunden worden, der qualitativ mit den Aussagen einer früheren Arbeit übereinstimmt. Hierin waren $^1\Sigma_u^+$ -Zustände mit $n \geqq 9$ der zum schwingungslosen Grundzustand des H₂⁺ konvergi-

¹¹ Y. TANAKA, priv. Mitteilung.

¹² S. TAKEZAWA, priv. Mitteilung.

renden Rydberg-Serie für den Feldeffekt verantwortlich gemacht worden⁶.

Vergleichen wir die Messungen zwischen 794 Å und der Ionisierungsgrenze (804 Å) mit diesem Befund. Im Bereich von 799 bis 804 Å ist auch hier ein strukturloser Dissoziationsquerschnitt gemessen worden, der etwa 3–4% des für D-X(6,0) gemessenen Querschnitts entspricht. In diesem Bereich treten Rydberg-Zustände mit $n \leq 9$ auf¹². Da aber der Zuwachs im Feld klein und ohne Struktur ist, ziehen wir daraus den Schluß, daß diese Zustände nicht oder nur wenig unter dem Feldeinfluß prädissoziiieren. Das Ergebnis steht in sehr guter Übereinstimmung mit Messungen des Feldzerfalls der schwingungslosen $^1\Sigma_u^+$ -Zustände vor der Ionisierungsgrenze. Mit $n = 10$ beginnend setzt nach größeren Hauptquantenzahlen der Feldeffekt ein.

Aus eigenen¹⁰ wie auch aus Messungen anderer Autoren¹³ geht hervor, daß die Kopplung im H₂ mit steigender Hauptquantenzahl n vom Hundschen Fall b zum Fall d übergeht. Die gemessenen Ab-

stände der Terme $K=0$ und $K=1$ der Σ -Zustände steigen zunächst an und fallen dann stark ab¹². Für $n=9$ sind die Lagen beider Terme fast identisch und vertauschen dann ihre Reihenfolge. Mit diesen Zuständen beginnt ebenfalls der feldinduzierte Zerfall des Moleküls. Zum anderen zerstört das elektrische Feld die Symmetrie des Systems. Es können jetzt auch Zustände der g -Symmetrie mit den Σ_u -Zuständen koppeln², wodurch neue Wege für die Prädissoziation geöffnet werden. Die Matrixelemente enthalten die Feldstärke linear. Voraussetzung für diesen neuen Weg der Prädissoziation ist jedoch, daß die Potentialkurve des Endzustands eine geeignete Lage zum jeweils angeregten Σ -Zustand besitzt. Die Vorstellung, daß makroskopische elektrische Felder Moleküle zur Prädissoziation veranlassen können, wird auch durch die Messungen der stoßinduzierten Prädissoziation unterstützt¹⁴. Es ist uns neuerdings gelungen, die dem Feldzerfall unterliegenden H₂-Zustände durch Stöße mit geeigneten Atomen und Molekülen zur Prädissoziation zu bringen.

¹³ W. A. CHUPKA u. J. BERKOWITZ, J. Chem. Phys. **48**, 5726 [1968] und priv. Mitteilung.

¹⁴ F. J. COMES u. U. WENNING, Chem. Phys. Lett., im Druck.