

bestimmt, für den sich der Bogen gerade an der Stabilitätsgrenze befindet. Dabei sollte sich zeigen, ob es abhängig von der Bogenleistung bzw. vom Strom auch eine obere Stabilitätsgrenze gibt.

Herrn Prof. Dr. H. MAECKER danke ich für die Anregung zu der Arbeit und seine wertvollen Ratschläge. Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. H. G.

STÄBLEIN für zahlreiche fruchtbare Diskussionen. Die numerischen Berechnungen wurde mit der elektronischen Rechanlage des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt. Ich danke der zuständigen Kommission für die Überlassung der notwendigen Rechenzeit. Nicht zuletzt bin ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Sachbeihilfe zu dem durchgeführten Forschungsvorhaben zu großem Dank verpflichtet.

Einfluß der Rotation auf die Lebensdauer prädissozierender Moleküle

F. J. COMES und G. SCHUMPE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **26 a**, 538—546 [1971]; eingegangen am 23. Dezember 1970)

The D $^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ system of H_2 and D_2 shows strong predissociation. High resolution measurements on the line widths of isolated absorption lines have been carried out, showing the influence of rotation on the predissociation probability of the corresponding rotational states. Their lifetime decreases with increasing rotation of the molecule and with decreasing mass due to the coupling of electronic and rotational motion. Both results are in excellent agreement with theoretical predictions given by Kronig.

The shape of the absorption lines broadened by predissociation was found to be typically asymmetric. They are of the Beutler type, well known from the autoionisation of the rare gases.

Einleitung

Die Photodissoziation von Molekülen durch strahlungslosen Zerfall angeregter Molekülzustände wird Prädissoziation genannt. Näherungsweise kann sie als das Ergebnis der Wechselwirkung diskreter Molekülzustände mit kontinuierlichen Zuständen beschrieben werden. Das dazugehörige Kontinuum ist das Dissoziationskontinuum des Moleküls. Die Konfigurationswechselwirkung führt zu Termverschiebungen und Linienverbreiterungen. Die Linienform prädissozierender Molekülzustände sollte eine charakteristische Unsymmetrie aufweisen. Der molekulare Wasserstoff bietet gute Voraussetzungen für eine Beobachtung des geschilderten Phänomens, da sein Absorptionsspektrum an geeigneten Stellen vollständig aufgelöst werden kann. Es ist somit möglich, den Einfluß der Rotation auf die Prädissoziation von Molekülen zu untersuchen.

Die Verbesserung der Meßtechnik im Bereich des Vakuum-Ultraviolett hat in jüngster Zeit zu besonders eindrucksvollen Ergebnissen über das Dissozia-

tions- und Ionisationsverhalten des Wasserstoffmoleküls geführt¹. Bei der Beobachtung der Prädissoziation wurde ein neues physikalisches Phänomen entdeckt, die Prädissoziation im elektrischen Feld². Höhere Rydberg-Zustände ($n \geq 9$) des Wasserstoffmoleküls der Konfiguration $(1s\sigma, n\rho\sigma)^1\Sigma_u^+$ zerfallen in schwachen elektrischen Feldern durch Prädissoziation, indem sie mit dissoziativen Zuständen koppeln, die im feldfreien Zustand für sie nicht erreichbar sind.

Bei der Photodissoziation des Wasserstoffmoleküls entstehen angeregte H-Atome. Bis zu einer Wellenlänge von $\lambda \sim 748 \text{ \AA}$ kann aus energetischen Gründen das elektronisch angeregte H-Atom nur im Zustand mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ erzeugt werden³. Unter geeigneten Bedingungen sendet dieses Atom seine innere Energie als Ly_α -Strahlung ab, so daß für jedes dissoziierende Molekül ein Ly_α -Quant meßbar wird. Die Beobachtung dieser Atomfluoreszenz in Abhängigkeit von der primären Anregung ermöglichte die Bestimmung des Dissoziationsquerschnitts des Moleküls⁴. Da das angeregte Atom ent-

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

- ¹ a) G. HERZBERG, Phys. Rev. Letters **23**, 1081 [1969]. — b) W. A. CHUPKA u. J. BERKOWITZ, J. Chem. Phys. **51**, 4244 [1969]. — c) F. J. COMES u. U. WENNING, Z. Natur-

forsch. **25 a**, 237 [1970]. — d) S. TAKEZAWA, J. Chem. Phys. **52**, 2575 [1970].

² F. J. COMES u. U. WENNING, Chem. Phys. Letters **5**, 195 [1970]; Z. Naturforsch. **25 a**, 406 [1970].

³ T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **41**, 2141 [1964].

⁴ F. J. COMES u. H. O. WELLERN, Z. Naturforsch. **23 a**, 881 [1968].



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.

weder im kurzlebigen 2P- oder im metastabilen 2S-Zustand auftreten kann, läßt sich aus der Messung der Strahlungsintensität im elektrischen Feld der genaue Zerfallsmechanismus bei der Dissoziation bestimmen⁵.

In der vorliegenden Arbeit soll die Photodissoziation des Wasserstoffmoleküls durch Prädissoziation im D-Zustand ($1s\sigma, 3p\pi$) untersucht werden. Die Prädissoziationswahrscheinlichkeit muß sehr groß sein; denn die dissoziierenden Banden fallen schon bei mittleren Wasserstoffdrücken durch ihre erhöhte Absorption im Spektrum auf. Die Beobachtung der Absorption an isolierten Molekülzuständen macht es möglich, die Linienform und damit die Lebensdauer der instabilen Zustände zu bestimmen.

Es werden im folgenden Messungen der Prädissoziation an drei Schwingungsbanden des H_2 und an vier Schwingungsbanden des D_2 besprochen.

Experimentelles

Zur Beobachtung des Absorptionsverhaltens von H_2 und D_2 wurden diese Gase im Wellenlängenbereich von 810 bis 843 Å mit dem Hintergrund des Helium-Kontinuums untersucht. Wie in früheren Arbeiten⁵ wurde die Helium-Lichtquelle elektronisch stabilisiert, um eine sehr konstante Lichtemission zu gewährleisten. Die damit erreichte Stabilität ist so groß, daß die Schwankungen in der Emission nicht mehr als 2% während einer Stunde betragen. Wir benutzten als Monochromator das Modell 225 der Fa. McPherson, dessen Spaltweiten an Ein- und Austritt auf 12–13 μ eingestellt waren. In der dritten Ordnung des Spektrums erreichten wir bei Benutzung einer Gitterkonstanten von $8,35 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ eine Halbwertsbreite des Lichtbündels von 0,05 Å. Die damit verbundenen kleinen Lichtintensitäten wurden mit Hilfe eines Channeltron-Multipliers registriert und einem geeigneten Verstärker zugeleitet. Die Messung der Wirkungsquerschnitte wurde im Bereich schwacher Absorption $[(J_0 - J)/J_0 \leq 0,1]$ aufgenommen.

Die Verwendung von para-Wasserstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs führt dazu, daß das H_2 -Molekül fast vollständig im rotationslosen Zustand $J=0$ vorliegt. Zur Beobachtung des Einflusses der Rotation auf den strahlungslosen Zerfall macht man aber Gebrauch davon, daß bei Zimmertemperatur auch Zustände mit $J > 0$ besetzt sind. Im Absorptionsspektrum tritt dann eine Folge von mit J ansteigenden Rotationszuständen auf. Für die Untersuchung ihrer Linienbreiten wird eine hohe spektrale Auflösung erwünscht. In Abb. 1 wird ein Beispiel für das erreichte Auflösungsvermögen gegeben. Es handelt sich um die beiden

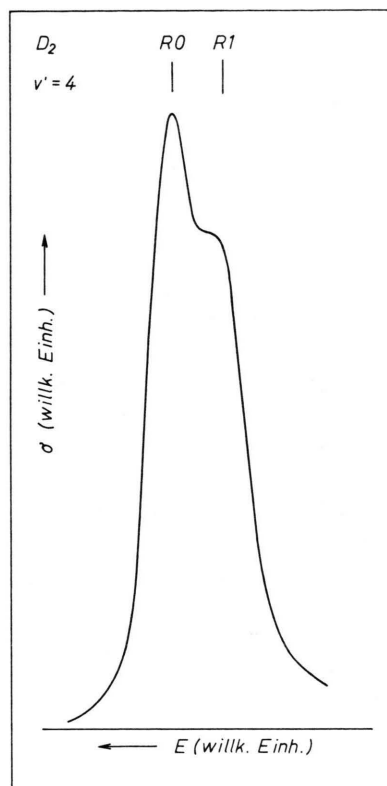


Abb. 1. Profil der Linien R0 und R1 in der (D-X)-Bande $v'=4$ des D_2 -Moleküls.

Linien R0 und R1 der D-X(4,0)-Bande im Spektrum des D_2 , die nach MONFILS⁶ einen Termabstand von $7,07 \text{ cm}^{-1} \cong 0,05 \text{ Å}$ haben. Die beiden Rotationslinien sind fast von gleicher Intensität. Ihre Trennung ist angedeutet. Aus dieser und aus Messungen an Emissionslinien wie den Ne-Resonanzlinien können wir eine Linienbreite feststellen, die etwas geringer als 0,05 Å ist. Diese Linienbreite ist ausreichend, um die geplanten Untersuchungen zur Prädissoziation durchzuführen.

Die elektronischen Anregungszustände des Wasserstoffmoleküls

Zum Verständnis des Zerfallsschemas des prädissoziierenden Wasserstoffmoleküls ist eine kurze Diskussion seines Absorptionsspektrums notwendig. Die Elektronenkonfiguration im Grundzustand ist $(1s\sigma)^2$. Wird eines dieser Elektronen angeregt, so können zwei verschiedene Konfigurationen gebildet werden $(1s\sigma, np\sigma)$ und $(1s\sigma, np\pi)$ mit den Termbezeichnungen $^1\Sigma_u^+$ und $^1\Pi_u$. Diese beiden Konfigurationen

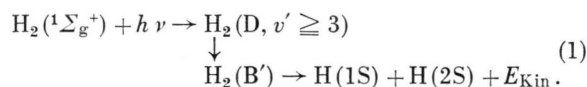
⁵ F. J. COMES u. U. WENNING, Z. Naturforsch. **24a**, 587 [1969].

⁶ A. MONFILS, J. Mol. Spectry. **15**, 265 [1964].

beschreiben die Terme der zwei optisch anregbaren Rydberg-Serien des Moleküls, denen noch zwei weitere optisch aus dem Grundzustand nicht erreichbare Serien mit der Termbezeichnung $^1\Sigma_g^+$ und $^1\Pi_g$ gegenüberstehen. Diejenigen Terme, deren Wellenfunktionen ungerade in bezug auf eine Spiegelung der Elektronenkoordinaten am Ursprung sind, bestimmen die normale Prädissoziation des Moleküls, die anderen Rydberg-Terme dagegen ermöglichen den Zerfall der Zustände der $^1\Sigma_u^+$ -Serie im elektrischen Feld im Falle der feldinduzierten Prädissoziation².

Mit B und B' werden die beiden niedrigsten Zustände der $^1\Sigma_u^+$ -Serie bezeichnet. Zusammen mit dem tiefsten Zustand der $^1\Pi_u$ -Serie, C-Zustand, haben sie eine gemeinsame Dissoziationsgrenze, die nach neuesten Messungen von HERZBERG⁷ bei $118\,377,4\text{ cm}^{-1}$ liegt. Bei der Dissoziation des Moleküls im C-Zustand bilden sich die beiden Atome H(1S) und H(2P). Die gleichen Teilchen entstehen bei der Dissoziation des Moleküls im B-Zustand. Der B'-Zustand mit der Elektronenkonfiguration (1s, 3p) dagegen führt zur Bildung von 2S-Atomen^{5, 8}.

Eine besondere Bedeutung für die Diskussion der Prädissoziation in dieser Arbeit hat der D-Zustand, der zweite Anregungszustand in der $^1\Pi_u$ -Rydberg-Serie. Bei der Dissoziation entsteht ein H-Atom im Zustand $n=3$. Von NAMIOKA⁹ wurde der Verlauf der Potentialkurven der vier niedrigsten Anregungszustände nach der RKR-Methode berechnet. Es zeigt sich, daß sich die Potentialkurven des D- und B'-Zustandes unterhalb der Dissoziationsgrenze schneiden. Das führt dazu, daß das Molekül bei ausreichender Anregungsenergie im D-Zustand durch Wechselwirkung mit dem B'-Zustand prädissoziiert. Die Prädissoziation verläuft nach dem Zerfallschema



Der Mechanismus (1) läßt für jedes angeregte Molekül im D-Zustand ein metastabiles H-Atom entstehen. Von COMES und WENNING⁵ wurde der Zerfallsmechanismus (1) durch einen direkten Nachweis der H(2S)-Atome geprüft und bestätigt. Die Zerfallswahrscheinlichkeit ist so groß, daß alle im D-Zustand mit $v' \geq 3$ angeregten Moleküle prädisso-

ziieren, sofern sie zur A-Komponente Π^+ gehören. Während die Messung der Atomfluoreszenz nur einen Vergleich zwischen totalem Absorptionsquerschnitt und Dissoziationsquerschnitt zuläßt, also das Ausmaß der Prädissoziation angibt, liefert die Messung der Linienbreite an isolierten Zuständen die Zerfallswahrscheinlichkeit direkt.

Meßergebnisse

Zur Untersuchung der Linienbreite und der Linienform von prädissoziierenden Wasserstoffzuständen wurde der zwischen der Dissoziationsgrenze und der Ionisierungsgrenze liegende Bereich des Absorptionsspektrums vermessen. Hier hinein fallen drei Schwingungsbanden des D-Zustandes von H_2 bzw. vier von D_2 . Bei Zimmertemperatur ist bei Berücksichtigung des statistischen Gewichts die Besetzung der Rotationszustände im Grundzustand des H_2 13,1%, 66,1%, 11,6% und 8,8% jeweils für die Zustände $J=0, 1, 2$ und 3. Für D_2 sind die entsprechenden Zahlenwerte: 18,4%, 20,6%, 38,5% und 11,4%. Im Absorptionsspektrum werden also die Zustände mit $J=1, 2$ und 3 von ausreichender Intensität sein. Da der Anregungsprozeß einem $(\Sigma - \Pi)$ -Übergang entspricht und der strahlungslose Zerfall durch die Wechselwirkung eines Π - mit einem Σ -Zustand hervorgerufen wird, sind die drei Zweige R, Q und P im Spektrum vorhanden, von denen nur die Linien der R- und P-Zweige verbreitert sind¹⁰.

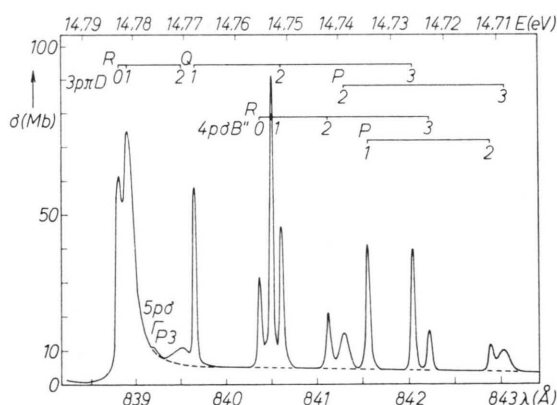


Abb. 2. Absorptionsquerschnitt des H_2 -Moleküls im Bereich der beiden Banden D-X(3,0) und B''(1,0).

⁷ G. HERZBERG, J. Mol. Spectry. **33**, 147 [1970].

⁸ K. S. MULLIKEN, J. Chem. Soc. Amer. **88**, 1849 [1966].

⁹ T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **43**, 1636 [1965].

¹⁰ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, 2nd ed., D. van Nostrand Comp., Princeton 1959.

Ein Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum des H_2 ist in Abb. 2 zu sehen. Sie zeigt den Verlauf des Absorptionsquerschnitts im Bereich der $D-X(3,0)$ - und der $B''-X(1,0)$ -Bande. B'' bezeichnet den dritten Zustand in der Rydberg-Serie der $1\Sigma_u^+$ -Zustände und hat die Elektronenkonfiguration $(1s\sigma, 4p\sigma)$.

Das Spektrum enthält sowohl die linienhafte Absorption der beiden prädissoziierenden Banden als auch den Anteil der kontinuierlichen Absorption der drei Zustände B , B' und C . Die Peakhöhen der Absorptionslinien in Abb. 2 entsprechen bei starker Linienverbreiterung dem wirklichen Wert des Wirkungsquerschnitts wie z. B. im Falle der sehr breiten Linie $R2$ der $(D-X)$ -Bande [abgek.: $D(R2)$]. Bei den übrigen ebenfalls verbreiterten Linien des R - als auch des P -Zweiges dieser Bande wird bei schwacher Absorption der Mittelwert

$$\overline{\sigma(E)} = \frac{E + \Delta E}{\Delta E} \int_E \sigma(E) dE \quad (2)$$

gemessen, aus dem durch Berücksichtigung der Spaltfunktion die natürliche Linienform und damit der echte Wert des Absorptionsquerschnitts gewonnen wird. Das wird im Zusammenhang mit der Besprechung der Linienform im nachfolgenden Kapitel näher diskutiert.

Der Meßfehler im Wirkungsquerschnitt der nicht aufgelösten Absorptionslinien der $B''-X(1,0)$ -Bande ist nicht voll zu erfassen. Die genaue Breite und Form der Linien geht aus dem Experiment nicht

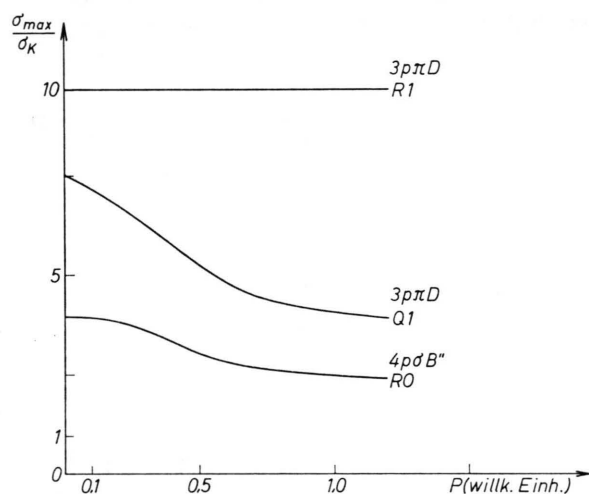


Abb. 3. Druckabhängigkeit der Absorption verschiedener Linien aus dem Spektrum der Abb. 2. $\sigma_{\text{Max}}/\sigma_K$: Absorptionsquerschnitt im Maximum der jeweiligen Linie bezogen auf den Querschnitt der kontinuierlichen Absorption bei 14,76 eV.

hervor. Der gemessene Wirkungsquerschnitt ändert sich aber mit dem Wasserstoffdruck. In Abb. 3 ist diese Druckabhängigkeit für verschiedene Rotationslinien, bezogen auf die Intensität der kontinuierlichen Absorption, aufgetragen. Merkbare Abweichungen von der Horizontalen werden für solche Linien gemessen, deren Breite beträchtlich geringer als die experimentelle Breite ist. Die nicht verbreiterte Linie $D(Q1)$ hat eine insgesamt fallende Kurve, die $B''(R0)$ -Linie dagegen nähert sich für kleine Drucke einer Horizontalen. Der Wirkungsquerschnitt der meßbar verbreiterten $D(R1)$ -Linie ist wie erwartet nicht druckabhängig.

Nach Abb. 2 wächst die Linienverbreiterung im R - und P -Zweig der $(D-X)$ -Bande mit zunehmender Rotationsanregung an. Wegen der Λ -Aufspaltung sind die Endzustände entsprechender Linien dieser beiden Zweige einander gleich (II^+ -Komponente), diejenigen des Q -Zweiges dagegen verschieden davon (II^- -Komponente). Die Linienbreiten der Paare $(R0, P2)$ und $(R1, P3)$ müssen daher jeweils von gleicher Größe sein. Durch die unterschiedliche Besetzung der Rotationsniveaus im Grundzustand sind jedoch die Linienintensitäten innerhalb eines Paares sehr verschieden. Die Linien des P -Zweiges können deshalb bei der Ausmessung der Linienbreiten zu Kontrollmessungen benutzt werden. Von dieser Möglichkeit wurde immer Gebrauch gemacht.

Als gutes Beispiel für die Linienverbreiterung gilt die Linie $D(R2)$, zu der die überlagerte scharfe Linie $D(Q1)$ in starkem Kontrast steht. Während die Breite der Linie $D(R0)$ nur wenig größer als die experimentelle Breite ist, sind die höheren Rotationsniveaus mehr als doppelt so breit. Man kann deutlich eine Unsymmetrie der Absorptionslinien erkennen. Diese Befunde gelten in gleicher Weise für die entsprechenden Rotationsniveaus der höheren Schwingungsbanden. Die gemessenen Halbwertsbreiten sind in Tab. 1 für das Molekül H_2 angegeben.

Tab. 1. Halbwertsbreiten und Lebensdauern verschiedener Rotationszustände der $(D-X)$ -Banden $v'=3, 4$ und 5 des H_2 -Moleküls. * Werte wurden sowohl an R - als auch an P -Linien bestimmt. + Teilweise überlappt von anderen Linien.

v'	3			4			5		
J	1	2	3	1	2	3	1	2	
$J(J+1)$	2	6	12	2	6	12	2	6	
$T \cdot 10^{-4}(\text{eV})$	*4,57	*14,2	28,2	*4,69	*14,7	+30,5	*4,85	*15,1	
$\tau \cdot 10^{13}(\text{sec})$	14,4	4,6	2,3	14,0	4,5	2,2	13,6	4,4	

Die im Absorptionsspektrum ebenfalls intensive ($B'' - X$)-Bande kann aus den schon angegebenen Gründen nur zu einer Schätzung der Linienbreite herangezogen werden. Messungen an Rotationslinien in den Banden $v' = 1, 2$ und 3 von B'' lassen zusammen mit den Messungen der Druckabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts eine Maximalabschätzung für die Halbwertsbreite zu. Ihr Wert ist

$$\Delta E < 4 \cdot 10^{-4} \text{ eV } (\sim 3 \text{ cm}^{-1}).$$

Daraus ergibt sich eine Lebensdauer für die prädissoziierenden Zustände von B'' von mindestens $2 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$. Die drei Rotationslinien R_0 , R_1 und R_2 haben aber eine unterschiedliche Druckabhängigkeit. Während sich R_0 und R_2 kaum unterscheiden, nähert sich das Verhalten von R_1 stark demjenigen von $D(Q_1)$. Das deutet auf eine kleinere Linienbreite und damit größere Stabilität des Rotationszustandes $J = 1$ im Vergleich zu $J = 0$ und 2 hin. Aus Beobachtungen der Atomfluoreszenz konnten COMES und WENNING¹⁰ aber zeigen, daß das Molekül auch in den diskutierten Banden des B'' -Zustands vollständig durch Prädissoziation zerfällt und zur Bildung von $H(1S)$ und $H(2S)$ führt. Eine eingehende Diskussion über den Einfluß der Rotation auf die Prädissoziation wäre hier besonders interessant, da der B'' -Zustand ein Σ -Zustand ist.

Für die Prädissoziation des D_2 -Moleküls sind ähnliche Ergebnisse zu erwarten. Hier sind jedoch die Abstände zweier aufeinander folgender Schwingungsbanden um den Faktor $1/\sqrt{2}$ geringer als beim H_2 -Molekül, und entsprechende Abstände der Rotationsniveaus sind nur halb so groß. Eine Auflösung

der Rotationsstruktur ist damit grundsätzlich schwieriger geworden. Das Auflösungsvermögen der Apparatur reicht aber aus, um die wichtigsten Details zu erkennen. Wie beim H_2 tritt auch hier eine zunehmende Linienverbreiterung der ($D - X$)-Bande mit wachsendem Gesamtdrehmoment J auf. Die Verbreiterung ist jedoch in allen Fällen geringer als für die entsprechenden Terme des leichten Moleküls. Die Linien sind ebenfalls unsymmetrisch. Eine exakte Vermessung der Linienbreite für Rotationsniveaus mit $J \geq 3$ war bei D_2 in den meisten Fällen nicht möglich, da sie fast immer mit Linien des Q -Zweiges innerhalb der experimentellen Linienbreite zusammenfallen, und ihre Position in einigen Fällen sehr genau mit derjenigen der R -Linien übereinstimmt⁶. Aus der Breite dieser „Gesamtlinsen“ läßt sich aber gut eine untere Grenze für die Breite der R -Linien angeben, da die Q -Linien scharf sind. Die für das D_2 -Molekül ermittelten Werte sind in Tabelle 2 angegeben.

In allen Messungen der Linienbreite der prädissoziierenden Wasserstoffzustände fällt es auf, daß die verbreiterten Linien in charakteristischer Weise unsymmetrisch sind. Es tritt eine meßbare Verminderung der Absorption an der Seite der steileren Flanke der Absorptionslinie auf. Dieses Erscheinungsbild läßt den Schluß zu, daß es sich hier um die bekannte Erscheinung eines Beutler-Profiles handelt. BEUTLER¹¹ hat diese Linienform als Folge der Autoionisation in Atomspektren beobachtet. Sie wurde theoretisch von FANO¹² sowie von COMES und SÄLZER¹³ beschrieben. Wir haben deshalb versucht, die Form der Absorptionslinien genauer zu

Tab. 2. Halbwertsbreiten und Lebensdauern verschiedener Rotationszustände der ($D - X$)-Banden $v' = 4, 5, 6$ und 7 des D_2 -Moleküls. * Werte wurden sowohl an R - als auch an P -Linien bestimmt. + Teilweise überlappt von anderen Linien.

v'	4				5				
J	1	2	3	4	1	2	3	4	
$J(J+1)$	2	6	12	20	2	6	12	20	
$T \cdot 10^{-4} \text{ (eV)}$	* $< 2,9$	* 4,4	9,1 ₅	+17,2	* $< 2,9$	*4,5	+9,4	+17,6	
$\tau \cdot 10^{13} \text{ (sec)}$	$> 22,7$	15,0	7,2	3,8	$> 22,7$	14,6	7,0	3,7	
v'	6				7				
J	1	2	3	4	1	2	3	4	5
$J(J+1)$	2	6	12	20	2	6	12	20	30
$T \cdot 10^{-4} \text{ (eV)}$	* $< 2,9$	*4,6	+9,6	15,9	* $< 2,9$	*4,7	+9,8	+18,3 ₅	+34,3
$\tau \cdot 10^{13} \text{ (sec)}$	$> 22,7$	14,3	6,9	4,1	$< 22,7$	14,0	6,7	3,6	1,9

¹¹ H. BEUTLER, Z. Phys. **93**, 177 [1935].

¹² U. FANO, Phys. Rev. **124**, 1866 [1961].

¹³ F. J. COMES u. H. G. SÄLZER, Phys. Rev. **152**, 29 [1966].

bestimmen, um einen Vergleich mit den theoretischen Aussagen möglich zu machen.

Abb. 4 zeigt als Beispiel das Absorptionsprofil der beiden Linien R0 und R1 der D-X(5,0)-Bande des H_2 . Gleiche Untersuchungen wurde für alle im Meßbereich liegenden (D-X)-Banden ausgeführt, jedoch ist im Beispiel der Abb. 4 der Linienabstand am größten. Entsprechende Beobachtungen bei D_2 bestätigen grundsätzlich die Beobachtung für H_2 , eine quantitative Aussage über das Linienprofil ist hier jedoch wegen der geringeren Linienbreiten schwieriger.

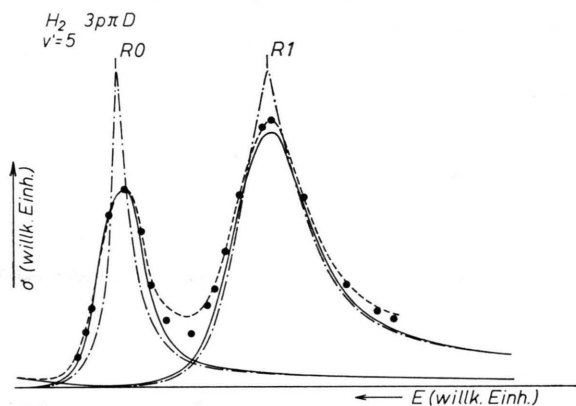


Abb. 4. Profilanalyse der Linien R0 und R1 aus der D-X(5,0)-Bande des H_2 -Moleküls.

Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchung der Photodissoziation des H_2 und D_2 in den Schwingungsbanden des D-Zustands hat zu drei wichtigen Resultaten geführt.

1. Die Prädissoziationswahrscheinlichkeit steigt mit wachsendem Gesamtdrehmoment an;
2. die Prädissoziationswahrscheinlichkeit ist für D_2 geringer als für H_2 , und
3. die Form der Absorptionslinien prädissoziierender Zustände kann durch ein Beutler-Profil beschrieben werden.

Diese Sachverhalte sollen nun erklärt werden.

In seiner Arbeit zur Deutung der Bandenspektren diskutiert KRONIG¹⁴ das Verhalten zweiatomiger Moleküle bei der Prädissoziation. Es wird eine Erklärung des von HENRI¹⁵ beobachteten Phänomens gegeben und die Auswahlregeln aufgestellt, nach denen ein strahlungsloser Zerfall erfolgen

kann. Die Zerfallsgeschwindigkeit wird mit Hilfe einer Störungstheorie erster Ordnung berechnet. Neben einem Anteil aus der Elektronenbewegung enthält die Prädissoziationswahrscheinlichkeit einen Franck-Condon-Faktor und einen Term, der die Kopplung von Rotation und Elektronenbewegung beschreibt. Für die Banden eines festen Elektronenzustands ist der erste der beiden Terme eine Konstante. Nach KRONIG wird für den Fall heterogener Prädissoziation die Zahl Z der pro Sekunde zerfallenden Moleküle gegeben durch

$$Z \sim \frac{h}{8\pi^2 M R_0^2} (J \pm A + 1) (J \mp A) \left(\frac{h}{R_0} \sqrt{\frac{2}{ME}} \right). \quad (2)$$

Angewendet auf die Prädissoziation des Wasserstoffmoleküls im D-Zustand geht Gl. (2) über in

$$Z \sim \frac{h}{8\pi^2 M R_0^2} (J + 1) J \left(\frac{h}{R_0} \sqrt{\frac{2}{ME}} \right) \quad (3)$$

mit M der reduzierten Masse des Moleküls, R_0 dem Gleichgewichtsabstand, A dem Drehmoment der Elektronenhülle und E der translatorischen Energie der Kerne in Bezug auf ihren Schwerpunkt nach dem Zerfall. Gleichung (2) beschreibt sowohl die Kopplung von Rotation und Elektronenbewegung als auch einen Teil des Franck-Condon-Faktors. Sie berücksichtigt nicht den Einfluß der Molekülrotation auf die Schwingung des Moleküls, d. h. nicht die Kopplung von Schwingung und Rotation.

Zur Berechnung des Franck-Condon-Faktors wird derjenige Anteil der Wellenfunktionen der miteinander wechselwirkenden Zustände benötigt, der die Schwingung des Moleküls beschreibt. Für die dissoziativen Zustände wurde in Gl. (2) die asymptotische Form der Wellenfunktion benutzt, die durch ihren Normierungsfaktor einen Beitrag \sqrt{ME} für Z liefert. Bei kleiner Schwingungsanregung enthält die Wellenfunktion für die Schwingung im gebundenen Zustand nur eine geringe Massenabhängigkeit. Außerdem wird die Berücksichtigung des effektiven Potentials für das rotierende Wasserstoffmolekül sicher nur einen kleinen Masseneffekt in Gl. (3) ergeben, da die Energie E im allgemeinen sehr viel größer als die Rotationsenergie ist. Gleichung (3) gibt also näherungsweise den Einfluß der Masse auf die Prädissoziation der isotopen Wasserstoffmoleküle richtig wieder.

¹⁴ R. DE L. KRONIG, Z. Phys. **50**, 347 [1928].

¹⁵ V. HENRI u. M. TEVES, Nature **114**, 894 [1924].

Als Weiteres ist der Einfluß der Energie E auf den Franck-Condon-Faktor abzuschätzen. Auf Grund von RKR-Rechnungen stellte NAMIOKA⁹ eine Kreuzung der Potentialkurven von D- und B'-Zustand in ihrem abstoßenden Ast wenig unterhalb der Dissoziationsgrenze von B' fest. Seine Berechnungen basieren auf spektroskopischen Daten für Energien unterhalb der Dissoziationsgrenze. Die Prädissoziation ist also als Fall b⁻ zu klassifizieren¹⁶. Die so berechneten Potentialkurven schneiden sich unter einem sehr kleinen Winkel. Der für die Diskussion interessierende Bereich der Potentialkurven befindet sich aber bis zu 0,6 eV oberhalb der Dissoziationsgrenze. Zur Berechnung der Energieabhängigkeit des Franck-Condon-Faktors müssen die Potentialkurven bis in das Gebiet oberhalb dieser Zerfallsgrenze hinein extrapoliert werden. Unter den gegebenen Voraussetzungen ist die Größe des Franck-Condon-Faktors empfindlich abhängig von der genauen Lage dieser Kurven zueinander, da sie sicher über einen größeren Energiebereich nahe benachbart sein werden. Hinreichende Gründe für diese Annahme geben Messungen der Prädissoziation des Wasserstoffmoleküls, die noch für Schwingungszahlen $v' > 10$ eine hohe Dissoziationswahrscheinlichkeit für den D-Zustand aufzeigten. In diesen Banden ist auch noch oberhalb der Ionisierungsgrenze die Prädissoziation wahrscheinlicher als die Autoionisation¹⁷.

Für den Fall, daß aber die beiden infrage kommenden Potentialkurven nahe benachbart bleiben, ist eine starke Überlappung der Wellenfunktionen gewährleistet. Diese Überlappung steigt möglicherweise mit zunehmender Anregungsenergie des Moleküls noch weiter an, da im abstoßenden Teil der Potentialkurven für höhere v' die klassischen Umkehrpunkte zunehmend besser mit der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne übereinstimmen. In den Tab. 1 u. 2 sind die mit Hilfe der Beziehung

$$\Delta E \tau_p = h/2\pi \quad (4)$$

berechneten Lebensdauern τ_p der prädissoziierenden Molekülzustände von H₂ und D₂ eingetragen. Es stellt sich heraus, daß für verschiedene Rotationszustände innerhalb einer Bande die Proportionalität der experimentell bestimmten Lebensdauern mit $[J(J+1)]^{-1}$ gut gewährleistet ist. Die Formel von Kronig beschreibt also die J -Abhängigkeit richtig. Die τ_p -Werte für die isotopen Moleküle H₂ und D₂

unterscheiden sich durch einen Faktor 3. Die Zustände des D₂ sind dreimal stabiler als die entsprechenden H₂-Zustände. In Gl. (3) wird die Massenabhängigkeit durch das Verhältnis

$$\frac{Z(D_2)}{Z(H_2)} \sim \left(\frac{M(D_2)}{M(H_2)} \right)^{3/2} = 2^{3/2} = 2,83 \quad (5)$$

beschrieben. Der gemessene Isotopieeffekt stimmt ebenfalls gut mit den Aussagen der Gl. (3) überein. Die gleiche Formel sagt aber einen Abfall der Prädissoziationswahrscheinlichkeit für wachsende Anregungsenergie des Moleküls voraus. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist für H₂ nur ein Abfall der Zerfallsgeschwindigkeit um 7% festzustellen, wenn wir von der Bande (3, 0) zur Bande (5, 0) weitergehen. Es muß deshalb gefordert werden, daß der restliche, nicht in Gl. (3) enthaltene Anteil des Franck-Condon-Faktors gerade einen energieabhängigen Zuwachs bewirkt, der ungefähr mit \sqrt{E} ansteigt. Das letztere ist aber nach der vorausgegangenen Diskussion über die Energieabhängigkeit des Franck-Condon-Faktors möglich.

Für das schwingende bzw. rotierende Molekül kann nach der klassischen Mechanik eine Schwingungs- bzw. Rotationsfrequenz ausgerechnet werden. Die dazugehörigen Zahlen für die Schwingung τ_{vib} bzw. für die Rotation τ_{rot} werden gegeben durch

$$\tau_{\text{vib}} = \frac{1}{c \omega_e} \quad (6)$$

$$\text{und } \tau_{\text{rot}} = \frac{4\pi^2 I}{h \sqrt{J(J+1)}} = \frac{1}{2cB \sqrt{J(J+1)}},$$

wobei I das Trägheitsmoment des Moleküls, c die Lichtgeschwindigkeit, ω_e die Schwingungs- und B die Rotationskonstante bedeuten⁷. Mit den bekannten Zahlwerten für ω_e und B erhalten wir für H₂ im D-Zustand

$$\tau_{\text{vib}} = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$$

$$\text{und } \tau_{\text{rot}} = 2,7 \cdot 10^{-13} \sqrt{J(J+1)} \text{ sec}.$$

Hierbei bezieht sich die Größe J nur auf die Molekülrotation. Ein Vergleich dieser Zahlwerte mit den gemessenen Lebensdauern zeigt, daß die Schwingungen des Moleküls wohldefiniert sind. Die Zerfallszeiten der prädissoziierenden Zustände τ_p sind aber von gleicher Größenordnung wie τ_{rot} . Das Verhältnis dieser beiden Größen ist eine mit J ansteigende Funktion

$$\tau_p / \tau_{\text{rot}} \cong J/J^2 = J. \quad (7)$$

¹⁶ R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **33**, 247 [1960].

¹⁷ F. J. COMES, Phys. Letters **24 A**, 465 [1967].

Die Linienverbreiterung der Rotationszustände wächst schnell mit steigender Rotation an, so daß diese Zustände schließlich nur noch als Beitrag zur kontinuierlichen Absorption gemessen werden. TAKEZAWA^{1d} konnte ebenfalls in seinen Spektren ein Anwachsen der Linienbreite für das H₂-Molekül beobachten. Er führt das Fehlen höherer Rotationslinien auf ihre zunehmende Verbreiterung zurück.

Im Zusammenhang mit der Diskussion der Lebensdauer der prädissoziierenden Banden des D-Zustands wurde die Asymmetrie der Absorptionslinien erwähnt. Durch die Asymmetrie besteht auch beim H₂ eine z. Tl. erhebliche Überlappung der Linien R0 und R1, die bei dem vorhandenen Auflösungsvermögen ohne diese Verbreiterung immer getrennt werden müßten. Da der Linienabstand in der (5, 0)-Bande am größten ist, wurden diese beiden Linien zur Diskussion der Linienform gewählt. Sie sind in Abb. 4 vergrößert dargestellt. Die Auftrennung der beiden Linien R0 und R1 in der Bande (5, 0) ist vollkommen ausreichend, um eine genügende Information über die Linienform zu erzielen. Die diesen Linien zuzuordnenden strahlungslosen Prozesse sind unabhängig voneinander. Die beiden Linien gehören Übergängen zu Zuständen mit verschiedenen Werten von J an. Wegen der Auswahlregel $\Delta J = 0$ für die Prädissoziation im feldfreien Fall sind die kontinuierlichen Zustände, mit denen sie in Wechselwirkung treten, verschieden. Es tritt also nicht eine Beeinflussung benachbarter Terme untereinander auf, wie das z. B. bei den Gliedern autoionisierender Rydbergserien der Edelgase in der Nähe ihrer Ionisierungsgrenze vorkommt¹⁸. Wegen des großen Abstands der Schwingungsbanden voneinander können wir hier von einer Wechselwirkung isolierter diskreter Zustände mit jeweils einem Kontinuum sprechen. Das Absorptionsprofil der Abb. 4 setzt sich also additiv aus den Einzelanteilen der Linien R0 und R1 und den an der Wechselwirkung nicht beteiligten Kontinua zusammen und läßt sich aus diesem Grunde einfach entfalten.

Zu diesem Zweck haben wir zunächst für die „isolierte“ Linie R1 eine Anpassung der von FANO¹², bzw. von COMES und SÄLZER¹³ beschriebenen Linienform an die Meßkurve vorgenommen. Dann wurde die durch Differenz gewonnene Linie R0 angepaßt. Kurve 1 (---) in Abb. 4 zeigt das nach Abzug des nicht an der Wechselwirkung beteiligten

Teils des Kontinuums gewonnene Absorptionsprofil für eine spektrale Breite von 0,05 Å. Kurve 2 (---) beschreibt die Einzellinien nach optimaler Anpassung für unendlich schmalen Spalt und Kurve 3 (—) die daraus gewonnenen Absorptionslinien nach Berücksichtigung der endlichen Spaltweite. Schließlich geben die Punkte (·) das sich aus der Addition der Kurven 3 ergebende Gesamtprofil. Bis auf kleine Abweichungen beschreibt die theoretische Kurve den gemessenen Kurvenverlauf. Der daraus bestimmte Kurvenformparameter ist negativ und hat den Wert $Q = -5$. Innerhalb der Meßgenauigkeit werden alle auswertbaren Absorptionslinien der D-Banden des H₂ und auch des D₂ durch den gleichen Kurvenformparameter beschrieben. Mit Hilfe seiner Größe erhält man die Halbwertsbreite Γ der Linien, die durch die Störung verursachte Linienverschiebung ΔE und die Oszillatorenstärke. Die Halbwertsbreite ist proportional dem Quadrat der für die Störung maßgebenden Wechselwirkung.

Die Verminderung des Absorptionsquerschnitts an der steilen Flanke der verbreiterten Linien, „Absorptionsfenster“ oder auch „apparent emission“ genannt, ist wegen der Überlappung der Linien R0 und R1 nur schwer meßbar, sie wird aber in Abb. 2 nachgewiesen. Auf der langwelligen Seite von R1 in Abb. 4 liegen die experimentellen Werte etwas oberhalb der theoretischen Kurve. FANO¹² hat die Kurvenform unter der Annahme $V(E) = \text{const}$ berechnet. Berücksichtigt man aber, daß die Wechselwirkungsgröße $V(E)$ nur über einen endlichen Energiebereich in der Umgebung der Resonanz von Null verschieden sein wird,

$$\begin{aligned} V(E) &= \text{const}, & E_1 \leq E_\mu \leq E_2, \\ V(E) &= 0, & E < E_1, \quad E > E_2, \end{aligned} \quad (8)$$

E_μ : Position des ungestörten Zustands,

dann ergeben sich Abweichungen von dem von Fano angegebenen Kurvenverlauf für die Resonanz. In der Nähe von E_μ sind beide Kurven sehr ähnlich. Merkbare Abweichungen treten jenseits der beiden Extremwerte auf. Sie sind um so größer, je geringer die Ausdehnung des Intervalls $\langle E_1, E_2 \rangle$ im Vergleich zu der Halbwertsbreite Γ der Resonanz ist. Angewendet auf das in Abb. 4 gegebene Beispiel sollten bei Gültigkeit der Beziehungen (8) die Werte des Absorptionsquerschnitts auf der langwelligen Seite von R1 bis zur Grenze E_2 zunehmend zu größeren Querschnitten hin abweichen. Die Messungen zeigen für alle untersuchten (D - X)-Banden diese

¹⁸ F. J. COMES, H. G. SÄLZER u. G. SCHUMPE, Z. Naturforsch. **23a**, 137 [1968].

Abweichung vom Fano-Profil, was eine Bestätigung des von COMES und SÄLZER¹³ angegebenen Profils sein könnte*.

Aufgrund der in Abb. 4 demonstrierten guten Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentellem Kurvenverlauf können wir schließen, daß die auf der Basis der Konfigurationswechselwirkung erhaltene Form der Absorptionskurve wie im Falle der Autoionisation bei Atomen auch den strahlungslosen Zerfall durch Prädissociation im Molekülspektrum zu beschreiben vermag. Ein gewisser Hinweis darauf, daß diese Theorie auch auf die Autoionisation bei Molekülen angewendet werden kann, finden wir in den Ionenspektren von N_2 ¹⁹ und H_2 ^{1b}. Auf der Basis des theoretischen Kurvenverlaufs kann nun eine Abschätzung über die Beteiligung der drei Dissoziationskontinua am Gesamtkontinuum vorgenommen werden. Die Linienhöhe und die Größe des Kurvenformparameters Q bestimmen eindeutig den Anteil des ungestörten Kontinuums des Zustands B' . Durch den Interferenzeffekt, der zu der Unsymmetrie der Absorptionslinie führt, wird auf der einen Seite der Linie die Absorption vermindert (Fensterwirkung) und auf der anderen Seite um den gleichen Betrag vermehrt. Wegen der Überlagerung der beiden Linien R_0 und R_1 sinkt die Absorption im Absorptionsfenster nicht auf Null bzw. auf den Anteil des an der Wechselwirkung nicht beteiligten Kontinuums ab (ungestörtes Kontinuum). Die beiden Nullstellen fallen nicht zusammen, so daß noch ein Teil des der R_0 -Linie vorgelagerten Kontinuums zur verbreiterten Linienabsorption gehört. Der Anteil der Dissoziationskontinua der Zustände B und C , die an der Wechselwirkung nicht teilnehmen, ist deshalb wegen der niedrigen Restabsorption gering. Das Dissoziationskontinuum des B' -Zustands ist bei weitem am intensivsten. Die konti-

nuierliche Absorption, die z. B. im Bereich der $(B''-X)$ -Bande gemessen wird, ist hauptsächlich auf die unsymmetrische Verbreiterung der $(D-X)$ -Banden zurückzuführen.

Die Beobachtung der Prädissociation des Wasserstoffmoleküls an seinen isotopen Formen H_2 und D_2 hat gezeigt, daß der Einfluß der Molekülrotation auf die Zerfallsgeschwindigkeit von der Kronigschen Formel [Gl. (2)] richtig beschrieben wird. Die Messungen bestätigen die angegebene Abhängigkeit vom Gesamtdrehmoment wie auch die Massenabhängigkeit. Die experimentelle Prüfung gilt für $(II-\Sigma)$ -Übergänge, für die eine korrekte Messung der Zerfallszeiten durchgeführt werden konnte. Aus der Breite und Form der Absorptionslinien wurde für die wichtigsten Rotationszustände der $(D-X)$ -Banden eine Lebensdauer von der Größenordnung 10^{-13} sec bestimmt. Damit werden auch die Ergebnisse früherer Untersuchungen voll bestätigt, die eine vollständige Dissoziation des Moleküls in den Banden des D -Zustands (II^+ -Komponente) und eine Entstehung von $H(2S)$ -Atomen voraussagten^{1c, 5}.

$(\Sigma-\Sigma)$ -Übergänge sollten in erster Näherung keine Abhängigkeit der Prädissociationswahrscheinlichkeit von der Molekülrotation zeigen¹⁴. Die Linien $B''(R_0)$ und $B''(R_2)$ weisen die gleiche Druckabhängigkeit auf. Das könnte, von der bereits diskutierten Ausnahmestellung der Linie $B''(R_1)$ abgesehen, auf eine ähnlich große Linienbreite für diese beiden Linien hinweisen.

Wir danken an dieser Stelle ganz besonders Herrn Professor G. HERZBERG für seine Diskussionsbemerkungen und für die Zusendung seiner Meßergebnisse vor ihrer Veröffentlichung. Ebenfalls danken wir Herrn Dr. E. FRENKEL für kritische Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit durch finanzielle Zuwendungen unterstützt.

* Unabhängig von den vorliegenden Messungen hat G. HERZBERG ebenfalls die Unsymmetrie der Spektrallinien an den D - und B'' -Banden des H_2 untersucht. Seine Ergebnisse werden in der „Condon-Festschrift“ veröffentlicht.

¹⁹ J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. **36**, 789 [1930].