

Das Abklingen der Balmer-Linien des Wasserstoffs nach der dissoziativen Anregung von Benzol und Benzol-D₆

Hans J. Hartfuss *

I. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1431–1434 [1974]; eingegangen am 26. August 1974)

Herrn Prof. Dr. A. Schmillen zum 60. Geburtstag gewidmet

The Decay of Hydrogen's Balmer Lines after Dissociative Excitation of Benzene and Benzene-D₆

The decay-curves of the excited fragments H, D, CH, and CD, produced by the impact of 250 eV-electrons on benzene and benzene-d₆, are measured in a crossed-beam-experiment.

The lifetimes of the A² Δ-state of CH and CD are determined to be 443 ± 5 ns.

Furthermore it is found that the Balmer-lines of hydrogen as well as those of deuterium have a common decay-component, which is 77 ± 3 ns and 145 ± 5 ns in the case of H and D respectively. Because of the strong isotope effect, this behaviour is ascribed to a dissociating state of the benzene-molecule.

A) Einleitung

In einem „Crossed-Beam“-Experiment aus Benzolmolekularstrahl und Elektronenstrahl einer Energie von 250 eV¹ wurde neben der eigentlichen Molekülfluoreszenz, die dem Übergang ¹B_{2u} → ¹A_{1g} des Benzolmoleküls zugeschrieben wird, auch die Emission der durch Dissoziation des Benzolmoleküls entstandenen Bruchstücke beobachtet.

Im Spektralbereich zwischen 2500 und 6500 Å, der in diesem Experiment zugänglich war, konnte die vollständige Balmer-Serie des Wasserstoffatoms

sowie die Fluoreszenz beim A² Δ → X² II-Übergang des CH-Moleküls mit Bandenkopf bei 4314 Å gefunden werden. Abbildung 1 zeigt den interessantesten Spektralbereich von etwa 3700 bis 4400 Å bei einer Auflösung von etwa 8 Å.

Die nicht abgebildete Wasserstofflinie H_β erscheint etwa mit der doppelten Intensität wie H_δ. H_α erscheint dagegen nur sehr schwach, da die Empfindlichkeit des verwendeten Photomultipliers EMI 6256 S im Roten stark reduziert ist.

Aus in ¹ genannten Gründen wurde neben Benzol auch Benzol-D₆, Fluor- und Chlorbenzol untersucht.

Wir finden für die beiden substituierten Benzole das gleiche Spektrum der Bruchstücke wie für Benzol, jedoch waren bei Hexadeuterobenzol die Intensitätsverhältnisse stark zugunsten der A-X-Bande des CD-Radikals verschoben:

Die Intensität der Balmer-Linien nimmt um etwa 30% ab, während die Intensität der CD-Emission gegenüber der CH-Emission um 100% zunimmt. Dieser Effekt wurde von Vroom und de Heer² auch beim Elektronenbeschuss von Methan und Methan-D₄ beobachtet.

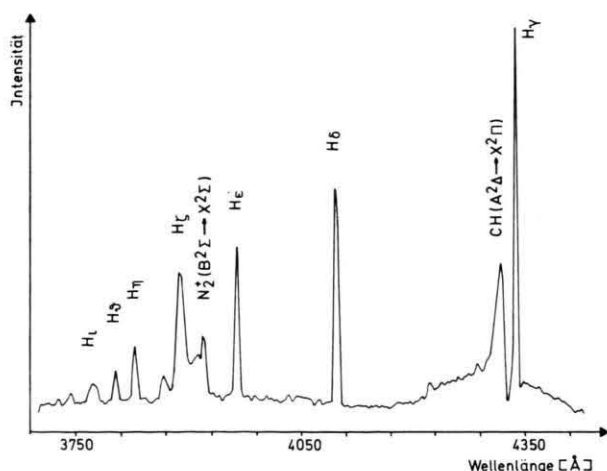


Abb. 1. Die Emission der Dissoziationsprodukte von Benzol beim Beschuss mit 250 eV-Elektronen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Hans J. Hartfuss, I. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen.

* Teil von D 26 (Gießen).

B) Ergebnisse und Diskussion

1. CH-/CD-Bande

Mit Hilfe der Ein-Photonen-Methode wurde das Abklingen der Emissionen der Bruchstücke untersucht.

Wir fanden für den schwingungslosen A² Δ-Zustand von CH ein einfach exponentielles Abklingen,



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.

entsprechend einer Lebensdauer dieses Zustandes von 445 ± 4 ns.

Diese ist innerhalb der Fehlergrenzen mit der Lebensdauer des A^2A -Zustandes von CD identisch, die zu 443 ± 5 ns bestimmt wurde. Diese Werte sind mit den von Smith³ gemessenen Abklingzeiten von 476 ± 50 ns bzw. 470 ± 50 ns für CH und CD in Übereinstimmung. Mit Hilfe der Definition

$$f = \frac{m_e c}{8 \pi^2 e^2} d^2 \frac{1}{\tau}$$

errechnet sich daraus die Oszillatorenstärke zu $f = 6,27 \cdot 10^{-3}$ für CH bzw. $6,28 \cdot 10^{-3}$ für CD.

2. Die Balmer-Linien H_α bis H_δ

Es wurde weiter das Abklingen der ersten vier Balmer-Linien H_α bis H_δ bei der dissoziativen Anregung von Benzol und Benzol- D_6 untersucht. Der zeitliche Intensitätsverlauf der Linien nach Abschalten der Anregung ließ sich im Falle der Wasserstofflinien nicht durch eine einzige Exponentialfunktion beschreiben, da sich jede Linie aus drei verschiedenen Übergängen $n'(s, p, d) \rightarrow n''(s, p)$ mit $n'' = 2$ und $n' = 3, 4, 5, 6$ zusammensetzt, wobei die Lebensdauern der drei Komponenten einer jeden Linie sehr verschieden sind, wie die Tab. 1 mit den Angaben von Bethe und Salpeter⁴ zeigt.

H	s	p	d
α	160	54	15,6
β	230	12,4	36,5
γ	360	24	70
δ	570	41	126

Tab. 1. Die Abklingzeiten der drei Komponenten der ersten vier Balmer-Linien. Angaben in ns.

Die relativen Intensitäten der drei Komponenten an der Gesamtintensität können aus den bekannten Übergangswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Übergänge bestimmt werden: Die Intensität I_{ik} eines strahlenden Übergangs aus dem Zustand $|i\rangle$ in den Zustand $|k\rangle$ ist proportional der Übergangswahrscheinlichkeit A_{ik} und der Besetzungszahl n_i des emittierenden Zustandes. Regt man bis zum Gleichgewicht zwischen Anregung und Abstrahlung an, so ergibt sich für n_i

$$n_i = \text{const } \sigma(i) \left(\sum_{k < i} A_{ik} \right)^{-1}$$

und damit für die Intensität I_{ik}

$$I_{ik} = \sigma(i) A_{ik} \left(\sum_{k < i} A_{ik} \right)^{-1}$$

$\sigma(i)$ bedeutet die Anregungswahrscheinlichkeit.

Regt man nicht bis zum Gleichgewicht an, so muß die Besetzungszahl n_i nach der Anregungszeit t über das Faltungsintegral

$$n_i(t) = \int_0^t R(t) \sigma(i) \exp \left\{ - (t - \theta) \sum_{k < i} A_{ik} \right\} d\theta$$

bestimmt werden. $R(t)$ ist die Anregungsintensität.

Für die Besetzungszahl $n_i(t)$ ergibt sich somit nach der Anregungszeit t :

$$n_i(t) = \frac{\sigma(i) R}{\sum_{k < i} A_{ik}} \{1 - e^{-t/\tau}\}; \quad \tau^{-1} = \sum_{k < i} A_{ik}.$$

Und unter der Annahme, daß die Anregungswahrscheinlichkeit für sämtliche Zustände gleich ist, ergibt sich mit einer Anregungszeit von 200 ns die Tab. 2, in der die relativen Intensitätsanteile an der Gesamtintensität der Linie angegeben sind.

H	s	p	d
α	39	6,4	54,6
β	28,1	9,8	62,1
γ	20,4	12,7	66,9
δ	17,1	16,5	64,4

Tab. 2. Die relativen Intensitätsanteile der einzelnen Balmer-Komponenten unter der Voraussetzung gleicher Anregungswahrscheinlichkeit und nach 200 ns langer Anregung. Angaben in % an der Gesamtintensität der Linie.

Unter diesen vereinfachenden Annahmen erwartet man also Abklingkurven, die sich durch die Summe dreier Exponentialfunktionen darstellen lassen, deren Zeitkonstanten aus Tab. 1 und deren Intensitätsanteile aus Tab. 2 entnommen werden können. Der Versuch, die gemessenen Kurven mit einem Rechenprogramm auf diese Weise zu approximieren, mißlang jedoch.

Auch bei variablen Intensitätsanteilen ließen sich die Abklingkurven nicht durch die Summe dreier e-Funktionen der vorgegebenen (Wasserstoff-) Abklingzeiten wiedergeben.

Die Kurven wurden daraufhin in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen. Abbildung 2 zeigt sie für den Fall des Beschusses von Benzol.

Man erkennt, daß sämtliche Balmer-Linien eine dominierende Abklingkomponente aufweisen, die bei allen H-Balmer-Linien gleich ist, nämlich $\tau_H \approx 77 \pm 3$ ns. Bei den D-Balmer-Linien tritt eine andere, jedoch für sämtliche D-Balmer-Linien charakteristische vorherrschende Abklingkomponente auf, $\tau_D \approx 146 \pm 5$ ns.

Das Abklingen weicht lediglich an seinem Beginn von diesem typischen Verhalten dadurch ab, daß es mit einem schnelleren Abklingen beginnt. Diese Ab-

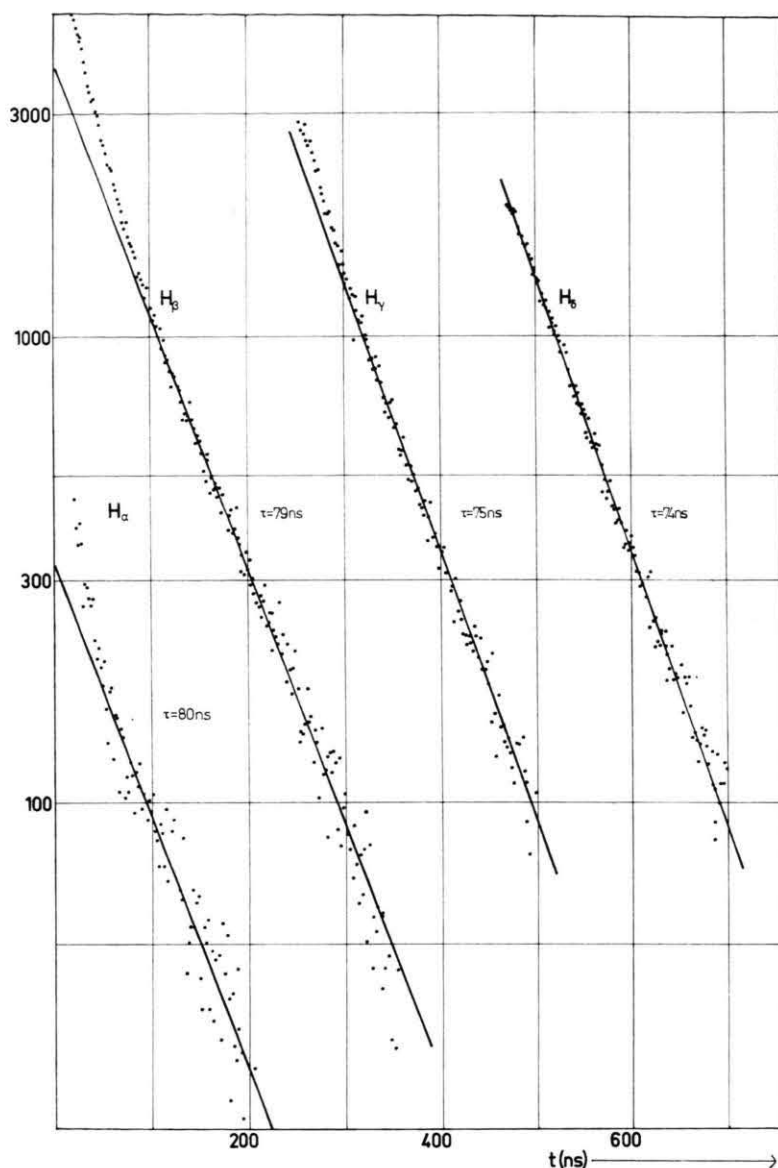


Abb. 2.
Die Abklingkurven
der ersten vier Balmer-Linien
bei der dissoziativen Anregung
von Benzol.

weichung nimmt von H_α nach H_δ hin ab, für die sie fast ganz verschwindet.

Die Abklingkurve wird somit durch die Summe von zwei Exponentialfunktionen beschrieben, wobei die schnelle Komponente das Abklingen des jeweiligen d-Zustandes wiedergibt, der offenbar neben den ns- und np-Zuständen bevorzugt ist.

Das Auftreten der Summe zweier Exponentialfunktionen als Abklingkurve wird dann erwartet, wenn ein höherer Zustand existiert, von dem aus die emittierenden Zustände besetzt werden und dessen Lebensdauer größer ist als die des emittieren-

den Zustands. Für dieses Nachliefern kommen prinzipiell die höheren Wasserstoffzustände in Frage (Kaskaden). Dabei sollte jedoch kein Isotopieeffekt beobachtet werden, da die Lebensdauern der angeregten Wasserstoffzustände nicht von der Kernmasse abhängen.

Das Auftreten des Deuterierungseffektes muß demnach auf das Primär-Molekül zurückgeführt werden. Dies bedeutet, daß die angeregten Wasserstoffatome aus einem relativ langlebigen, hochangeregten Molekülzustand durch Dissoziation entstehen. Ein Hinweis darauf findet sich in den Messungen

von Beenakker⁵: Das Fehlen jeglicher Struktur im Verlauf des Emissionsquerschnitts der Balmer-Linien oberhalb der Anregungsschwelle von $19,3 \pm 1$ eV legt den Schluß nahe, daß die Erzeugung der angeregten Wasserstoffatome über einige wenige, wenn nicht über nur einen optisch verbotenen Benzolmolekülzustand erfolgt.

Offenbar tritt dessen Abklingzeit als die sämtlichen Balmer-Abklingkurven gemeinsame Komponente auf.

Als die die Dissoziation speisenden Zustände kommen wegen der langen Lebensdauer die sehr hoch angeregten Schwingungszustände des ersten angeregten Singulettzustandes in Betracht, da die höher liegenden Elektronenzustände sämtlich in 10^{-14} s infolge von „Internal Conversion“ in iso-energetische Schwingungszustände des nächst tiefer liegenden Elektronenzustandes übergeführt werden bis der emittierende erste angeregte Singulettzustand $^1B_{2u}$ erreicht ist.

Diese Vorstellung wird dadurch nahegelegt, daß die allen H-Balmer-Linien gemeinsame Abklingkomponente sehr genau der gemessenen Lebensdauer der Benzolmolekülfluoreszenz entspricht.

Bei den D-Balmer-Linien ist die dominierende Zeitkonstante aber um 15 bis 20% höher als die Lebensdauer des $^1B_{2u}$ -Zustandes von Benzol-D₆.

Sollte die Lebensdauer des dissoziierenden Molekülzustandes trotz der extrem hohen Schwingungsanregung im wesentlichen durch die Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt sein, wie sie auch bei niedriger Schwingungsanregung typisch sind, so darf die Dissoziation lediglich einen sehr geringen Anteil an der Gesamtübergangswahrscheinlichkeit ausmachen, da andernfalls die Abklingzeit deutlich verkürzt sein sollte.

Da jedoch die Intensität der Balmer-Linien bei der dissoziativen Anregung mit 200 eV größer ist als die der Molekülfluoreszenz, muß die optische Übergangswahrscheinlichkeit stark verringert sein.

Eine Übereinstimmung mit der Fluoreszenzabklingzeit wäre demnach rein zufällig.

Gegen diese Vorstellungen sprechen auch die Messungen von Callomon et al.⁶, die eine sprunghafte Zunahme der Verschmierung der Rotationsstruktur im Benzolabsorptionsspektrum ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$) für die Zustände fanden, die mehr als 3400 cm^{-1} über dem schwingungslosen $^1B_{2u}$ -Zustand liegen. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die Raten für nichtstrahlende Übergänge von dieser Stelle an beträchtlich zunehmen. Tatsächlich fällt die Fluoreszenzquantenausbeute hier fast auf Null, was bedeutet, daß die Anregungsenergie durch „Inter-system-Crossing“ oder einen photochemischen Prozeß (Benzol \rightarrow Benzvalen) fast vollständig abgeführt wird.

Es erscheint deswegen sehr fraglich, ob für den energetisch etwa dreimal so hoch liegenden dissoziierenden Molekülzustand wieder die Verhältnisse gelten wie unterhalb dieser Grenze.

Da nach⁵ die Erzeugung der angeregten Wasserstoffatome über optisch verbotene Übergänge erfolgt, handelt es sich bei dem dissoziierenden Molekülzustand möglicherweise um einen Triplettzustand sehr hoher Schwingungsanregung, der durch „Inter-system-Crossing“ stark genug besetzt wird, um die große Intensität der Balmer-Linien zu ermöglichen und dessen Lebensdauer durch die Dissoziationswahrscheinlichkeit bestimmt wird.

Diese beträgt für diesen Zustand im Falle des Benzols dann $1,3 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$ und für Benzol-D₆ $6,9 \cdot 10^6\text{ s}^{-1}$. Eine genauere Zuordnung ist mit den vorliegenden Messungen noch nicht möglich.

Weiterer Aufschluß wird jedoch von den entsprechenden Messungen an Fluor- und Chlorbenzol erwartet, die momentan durchgeführt werden.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. Schmillen für viele klarstellende Diskussionen sowie dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. A. Scharmann, für die freundliche Bereitstellung von Sachmitteln.

¹ H. J. Hartfuss, Z. Naturforsch., im Druck.

² D. A. Vroom u. F. J. de Heer, J. Chem. Phys. **50**, 573 [1969].

³ W. H. Smith, J. Chem. Phys. **54**, 1384 [1971].

⁴ H. A. Bethe u. E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Berlin 1957.

⁵ C. I. M. Beenakker, Dissertation, Leiden 1974.

⁶ J. H. Callomon, J. E. Parkin u. R. Lopez-Delgado, Chem. Phys. Lett. **13**, 125 [1972].