

Laserspektroskopische Untersuchungen an nicht-stabilisierten $N_2(B^3\Pi_g, v=13)$ -Molekülen

K. H. Becker, H. Engels und T. Tatarczyk

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn,
West-Germany

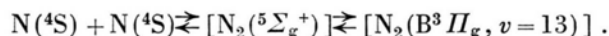
(Z. Naturforsch. **31 a**, 673–674 [1976];
eingegangen am 17. Mai 1976)

Laser Spectroscopic Studies on Non-stabilized $N_2(B^3\Pi_g, v=13)$ molecules

Unstabilized $N_2(B^3\Pi_g, v=13)$ quasi-molecules were analysed by excitation with a tunable dye-laser into the $N_2(C^3\Pi_u)$ state and observation of the following fluorescence to $N_2(B^3\Pi_g, v)$ levels. The quasi-molecules are in equilibrium with the free nitrogen atoms. The detection limit of this technique is 10^5 molecules/cm³. By the same method, a rotational analysis of molecules stabilized into ($B^3\Pi_g, v \leq 12$) levels by three-body recombination processes was achieved with a resolution better than that reached by emission spectroscopy of the Lewis-Rayleigh afterglow.

Einleitung

Bei der Rekombination von Stickstoffatomen entstehen durch Präassoziation oberhalb der Dissoziationsgrenze instabile Quasimoleküle $N_2(B^3\Pi_g, v=13)$, die über den $5\Sigma_g^+$ -Zustand mit den freien Atomen im Gleichgewicht stehen, wie im Lewis-Rayleigh-Nachleuchten bei kleinen Drucken gezeigt wurde¹.



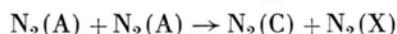
Unterhalb der Dissoziationsgrenze werden in einem Dreierstoßprozeß stabilisierte $N_2(B^3\Pi_g, v \leq 12)$ -Moleküle gebildet^{1,2}.

Um eine genauere Untersuchung der Rekombinationsmechanismen zu ermöglichen, wurde versucht, die Methode der Laserfluoreszenzanregung anzuwenden³. Die $N_2(B^3\Pi_g, v \leq 13)$ -Teilchen, welche in Konzentrationen zwischen 10^5 und 10^7 Teilchen/cm³ vorliegen, werden dabei durch Lasereinstrahlung in den $N_2(C^3\Pi_u)$ -Zustand angeregt, von dem sie spontan unter Emission der 2. positiven Banden in niedrigere, weit unterhalb der Dissoziationsgrenze liegende Schwingungsniveaus des ($B^3\Pi_g$)-Zustandes übergehen.

Experimentelle Anordnung

Zur Anregung wird ein blitzlampengepumpter Farbstofflaser benutzt, dessen Wellenlängenabstimmung mit einem Prisma sowie einem Etalon erfolgt⁴. Innerhalb des Laserresonators steht die justierbare, mit einem Blendensystem versehene Re-

aktionskammer. In einer Mikrowellenentladung wird aktiver Stickstoff erzeugt und durch die Reaktionskammer gepumpt. Die Fluoreszenz wird senkrecht zum Laserstrahl über ein Bandfilter (295 ± 8 nm) mit einem Photomultiplier beobachtet. Ein 225-MHz-Zähler summiert die Zahl der registrierten Photonen während einer vorgegebenen Anzahl von Laserblitzen auf. Der Zähler wird durch den ausgekoppelten Anteil des Laserimpulses gesteuert, so daß Lichtquanten nur während der Dauer des Laserblitzes von 400 ns registriert werden. Dadurch erreicht man ein optimales Verhältnis von Fluoreszenzsignal zu dem durch Poolingprozesse⁵



entstehenden Untergrundsignal.

Vergleichsexperimente zeigten, daß die Intensität des Fluoreszenzsignals bei der intra-cavity-Anordnung etwa fünfmal größer ist als bei einer vergleichbaren extra-cavity-Anordnung. Die Laserenergie innerhalb des Resonators beträgt etwa 100 mJ pro Blitz bei einer Blitzdauer von 400 ns.

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die Übergänge und Wellenlängen aufgeführt, bei denen ein Laserfluoreszenzsignal beobachtet werden konnte. Es wurde bei Drucken zwi-

v'	v''	Wellenlänge Å
2,	8	4813
3,	9	4722
4,	10	4647
4,	11	4974
3,	12	5903
4,	13	5758

Tabelle 1

schen zwei und vier Torr gearbeitet. Die Atomkonzentration wurde durch Titration mit NO bestimmt und lag bei 1% des Gesamtdruckes. In den Abb. 1 und 2 sind einige experimentelle Ergebnisse dargestellt. Um eine Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit der Methode zu erhalten, wurden die Konzentrationen (N_v) der Teilchen $N_2(B^3\Pi_g, v)$ mit den in¹ angegebenen Geschwindigkeitskonstanten berechnet und in die Abbildungen eingetragen. Berücksichtigt man die Verteilung der Teilchen auf die verschiedenen Rotationsniveaus sowie eine mögliche Erhöhung der Anzahl der Laserblitze pro Meßpunkt, so ergibt sich eine untere Nachweisgrenze von etwa 10^5 Teilchen/cm³.

Untersuchungen des Lewis-Rayleigh-Nachleuchtens geben Hinweise darauf, daß die Rotationsverteilung

Reprint requests to Prof. Dr. K. H. Becker, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, Wegelerstr. 12, D-5300 Bonn.

in den oberen Schwingungsniveaus des $N_2(B^3\Pi_g)$ -Zustandes mit kleiner werdender Schwingungszahl heißer wird. Eine genaue Analyse der Rotationspektren des Lewis-Rayleigh-Nachleuchtens ist jedoch sehr schwierig, da bei einem Auflösungsvermögen von $0,1\text{ \AA}$ des Spektrometers die meisten Rotationslinien nicht spektral getrennt werden können. Weiterhin können Emissionen aus dem Zustand $N_2(B^3\Pi_g, v=13)$ oberhalb eines Druckes von 10 mTorr wegen Überlagerung durch die sehr viel intensivere (12,8)-Bande des 1. positiven Systems nicht beobachtet werden¹.

Bei der Methode der Laserfluoreszenzanregung sind Überlagerungen durch andere Schwingungsübergänge ausgeschlossen. Eine Analyse der Rotationsverteilung in den Schwingungsniveaus $v=9-12$ des $N_2(B^3\Pi_g)$ -Zustandes ist durchführbar. In Abb. 1 ist der rotationsaufgelöste P_3 -Zweig der (4,11)-Bande des 2. positiven Systems dargestellt bei einer Bandbreite des eingestrahlten Laserlichtes von $0,15\text{ \AA}$. Abbildung 2 zeigt den deutlichen An-

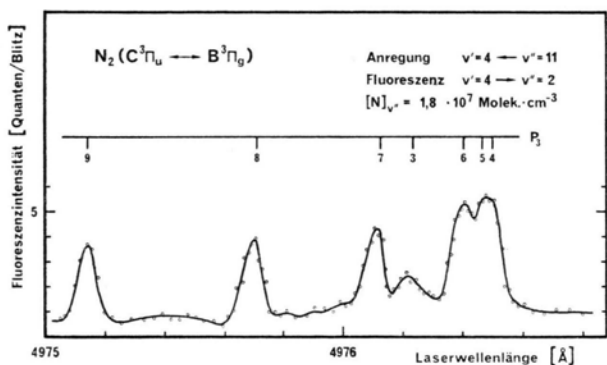


Abb. 1. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der eingestrahlten Laserwellenlänge, gemittelt über 20 Laserblitze pro Meßpunkt.

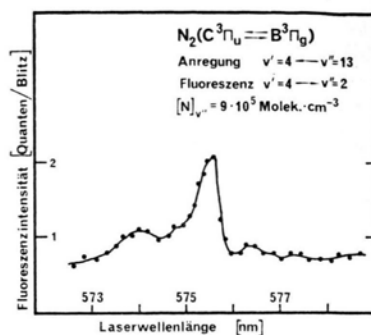


Abb. 2. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der eingestrahlten Laserwellenlänge, gemittelt über 40 Laserblitze pro Meßpunkt.

stieg der Fluoreszenzintensität an der P-Kante der (4,13)-Bande des 2. positiven Systems. Die Bandbreite des Laserlichtes betrug 7 \AA . Bei Verkleinerung der Laserbandbreite und Erhöhung der Stickstoffatomkonzentration sowie der Anzahl der Laserblitze pro Meßpunkt kann eine Auflösung der Rotationsstruktur des Quasimoleküls erreicht werden. Damit wird eine genauere Untersuchung der Elementarschritte während der Stickstoffatomrekombination möglich.

Der Nachweis der Quasimoleküle ist zugleich ein Beispiel für einen laserinduzierten Rekombinationsprozeß. Die nicht stabilisierten Quasimoleküle werden dabei durch Lasereinstrahlung über den $N_2(C^3\Pi_u)$ -Zustand in stabile Molekülzustände unterhalb der Dissoziationsgrenze übergeführt.

Die Autoren danken den Herren Dr. Haaks und Dipl.-Phys. Heinemeyer für hilfreiche Ratschläge bei der Versuchsdurchführung. Die Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

¹ K. H. Becker, E. H. Fink, W. Groth, W. Jud u. D. Kley, Faraday Disc. Chem. Soc. **53**, 35 [1972].

² M. F. Golde u. B. A. Thrush, Faraday Disc. Chem. Soc. **53**, 52 [1972].

³ F. Heinemeyer, Diplomarbeit Universität Bonn, 1975.

⁴ K. H. Becker, D. Haaks u. T. Tatarczyk, Chem. Phys. Lett. **25**, 564 [1974].

⁵ D. H. Stedman u. D. W. Setser, J. Chem. Phys. **50**, 2256 [1969].