

Ermittlung der Dissoziationsenergie von AlO über die Normtemperaturmethode

P. Frank und L. Krauss

DFVLR-Institut für Reaktionskinetik, Stuttgart 80

(Z. Naturforsch. **31 a**, 1193–1202 [1976] ; eingegangen am 3. Juli 1976)

Determination of the AlO Ground-state Dissociation Energy by Means of the Normalized Temperature Method

An Al vapour cloud ($\sim 1 \mu\text{g}$) is generated between Al electrodes of a 10 kV transient spark ($1 \mu\text{s}$ duration) in an environmental atmosphere of pure oxygen. During the cooling-down period of the so formed Al/O-plasma, the reaction $\text{Al} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{AlO} + \text{M}$ is observed. It can be shown that the conditions within the limited reacting gas volume may be considered as quasi-stationary and hence the laws of chemical equilibrium for computing number densities of atoms and molecules may be applied.

The emissivity ε_{rel} (radiation per unit volume) of the $\text{AlO } B^2\Sigma' \rightarrow X^2\Sigma'$ system at 4842 \AA and the gas temperature of the decaying plasma are recorded in terms of a laboratory time scale. The maximum of ε_{rel} (normalized maximum) may be correlated to the dissociation energy of AlO, yielding $5.17 \pm 0.3 \text{ eV}$.

Effects of dilution, the pressure influence as well as the vibrational relaxation of AlO during its formation are considered and included in the calculations.

I. Einleitung

Heizt man durch einen stromstarken Hochspannungsimpuls über Metallelektroden eine im Elektrodenzwischenraum vorhandene Gasatmosphäre auf, so entsteht eine Plasmawolke von begrenzter Ausdehnung, die sich nach Beendigung der Energiezufuhr bei gleichzeitiger Expansion abkühlt.

Während des Entladungsvorgangs werden von den Elektroden durchschnittlich einige Mikrogramm Metall verdampft, das nachfolgend mit dem Umgebungsgas reagieren kann. Bei Anwesenheit von Sauerstoff entstehen u. a. Metalloxide mit charakteristischer Bandenemission während der Abkühlphase. Die zeitabhängige Intensität $I(t)$ der Banden besitzt an der Stelle t^* ein Maximum, wo die Normtemperatur T^* des Bandensystems¹ erreicht wird. Im Gleichgewichtsfall läßt sich T^* thermodynamisch aus den zugehörigen Moleküldaten berechnen. Bei Kenntnis der Dissoziationsenergie D_0 des Moleküls kann aus der berechneten Intensitäts-Temperaturfunktion und der beobachteten Intensitäts-Zeitabhängigkeit der zeitliche Temperaturverlauf der Plasmawolke in der Nähe des Normmaximums konstruiert werden. Da hierzu relative Intensitäten ausreichen, ist die Kenntnis der Oszillatorenstärke des spektralen Übergangs nicht erforderlich.

Umgekehrt kann nun aus einer gemessenen Temperatur in der Umgebung des Normmaximums eines Bandensystems auf die Dissoziationsenergie D_0 des Trägermoleküls geschlossen werden, falls zur Berechnung von dessen Zustandssumme genügend genaue Angaben über die tiefliegenden elektronischen Zustände zur Verfügung stehen. Hinzu kommt, daß die für Gleichgewichtsrechnungen vorausgesetzten Bedingungen zur Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts erfüllt werden und beim Molekülbildungsvorgang keine merklichen Schwingungsrelaxationen auftreten. Wenn diese geforderten Voraussetzungen gewährleistet sind, kann diese Methode zur Bestimmung von Dissoziationsenergien zweiatomiger Moleküle Anwendung finden, was im folgenden für das AlO-Molekül gezeigt werden soll.

II. Theorie

1. Berechnung des Emissionskoeffizienten eines Bandensystems

Für den Übergang

$$m \ v' \ J' \ A' \rightarrow n \ v'' \ J'' \ A'' \quad (1)$$

im Bandenspektrum eines zweiatomigen Moleküls ist die Volumstrahlendichte ε :

$$\varepsilon_{v'J', v''J''} = \frac{1}{4\pi} N_{v'J' A_{v'J', v''J''}} h \nu. \quad (2)$$

Dabei bedeuten m und n das obere bzw. untere Elektronenniveau, v' und v'' die Schwingungsquantenzahlen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. P. Frank, DFVLR — Institut für Reaktionskinetik, Pfaffenwaldring 38–40, D-7000 Stuttgart 80.



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.

tenzahlen der entsprechenden Niveaus, J' und J'' die zugehörigen Rotationsquantenzahlen, sowie A' und A'' die den Drehimpulsquantenzahlen zugeordneten Termsymbole der beteiligten Elektronenzustände. Für die Übergangswahrscheinlichkeit A ergibt sich der bekannte Ausdruck²

$$A_{v'J', v''J''} = \frac{64 \pi^4 \nu^3}{3 h c^3 g_m (2J' + 1)} S_{J''A''}^{J'A'} p_{v''}^{v'}, \quad (3)$$

wenn für einen Rotationsübergang nach (1) die Linienstärke $S_{J''A''}^{J'A'}$ verwendet wird. Diese kann für ein Zweig ($\Delta J = \text{const}$) nach Hönl und London³ angegeben werden. g_m ist das statistische Gewicht des oberen Elektronenzustands, $p_{v''}^{v'}$ die Bandenstärke des $v' \rightarrow v''$ -Übergangs.

Die Besetzungsdichte $N_{v'J'}$ (cm^{-3}) im Ausgangszustand $m v' J' A'$ ist über die Beziehung

$$\frac{N_{v'J'}}{g'} = \frac{N(D_0, T)}{Q_i(T)} \exp \{ -E_{v'J'}/kT \} \quad (4)$$

mit der Gesamteilchendichte N des Moleküls, welche bei konstantem Druck noch eine Funktion der Temperatur und der Dissoziationsenergie ist, mit der Zustandssumme $Q_i(T)$ und der Anregungsenergie $E_{v'J'}$ der Rotationslinie $J' \rightarrow J''$ verknüpft.

Mit $g' = (2J' + 1)$ erhält man für die Intensität einer Rotationslinie als Funktion der Temperatur aus (2) mit (3) und (4) die Beziehung

$$\varepsilon = \text{const} \cdot S_{J''A''}^{J'A'} \cdot p_{v''}^{v'} \cdot \nu^4 \cdot [N(D_0, T)/Q_i(T)] \exp \{ -E_{v'J'}/kT \}. \quad (5)$$

Wird in der Anregungsenergie $E_{v'J'}$, welche die Gesamtenergie, vom Molekülgrundzustand aus gemessen, darstellt:

$$E_{v'J'} = E_e + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}},$$

wegen der geringen Energieaufspaltung innerhalb der Rotationsstruktur die J' -Abhängigkeit zunächst vernachlässigt, so kann der temperaturabhängige Teil in (5) wegen $p_{v''}^{v'} = \text{const}$ als der relative Emissionskoeffizient

$$\varepsilon_{\text{rel}} = [N(D_0, T)/Q_i(T)] \exp \{ -E_{v'}/kT \} \quad (6)$$

der gesamten Bande angesehen werden.

Das Maximum dieser Temperaturfunktion ist hinsichtlich der Dissoziationsenergie eines betrachteten Moleküls charakteristisch¹ und soll anschließend diskutiert werden. Diese Temperaturfunktion wird in Zukunft weiter benutzt.

Die in (6) auftretende innere Zustandssumme

$$Q_i(T) = \sum_e g_e Q_{r,s}^{(e)} \exp \{ -E^{(e)}/kT \} \quad (7)$$

wird praktischerweise so dargestellt, daß die Schwingungs-Rotations-Zustandssumme $Q_{r,s}^{(e)}$ für jeden Elektronenzustand (e) jeweils gemeinsam berechnet wird und als Produkt zweier Größen auftritt, in welchen bereits die Kopplung zwischen Schwingung und Rotation berücksichtigt ist⁴:

$$Q_{r,s}^{(e)} = \frac{1}{\sigma \zeta (1 - e^{-u})} \cdot \left[\frac{\zeta}{3} + \frac{8\gamma^2}{\zeta} + \frac{\delta}{e^u - 1} + \frac{2xu}{(e^u - 1)^2} + 1 \right]. \quad (8)$$

Hier sind u und ζ Variable, die die Quotienten der charakteristischen Temperaturen der Schwingung

$$\Theta_s = \frac{h c}{k} \omega_e (1 - 2x) \quad (9)$$

bzw. der Rotation

$$\Theta_r = \frac{h c}{k} B_e \left(1 - \frac{\delta}{2} \right) \quad (10)$$

und der Gesamttemperatur T darstellen:

$$u = \Theta_s/T; \quad (11)$$

$$\zeta = \Theta_r/T. \quad (12)$$

Zwecks Vereinfachung wurden die Abkürzungen

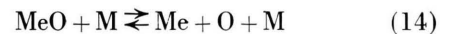
$$\delta = \alpha_e/B_e; \quad \gamma = B_e/\omega_e; \quad x = \omega_e x_e/\omega_e \quad (13 \text{ a, b, c})$$

verwendet, wobei α_e , B_e , ω_e und $\omega_e x_e$ die in der Molekülphysik gebräuchlichen Symbole bedeuten³.

Für später zu untersuchende Probleme bei Schwingungsrelaxationen wird dann u in (8) als konstante Größe behandelt.

2. Reaktionsgleichungen

Die während der Abkühlphase in der Plasmawolke entstehenden Metalloxide „MeO“ werden vorwiegend zufolge der Reaktionsgleichung



unmittelbar aus Metaldampf „Me“ und Sauerstoff „O“ über den Stoßpartner M gebildet. Bei diesen hohen Temperaturen, die größenordnungsmäßig $4 - 6 \cdot 10^3$ K betragen, liegt Sauerstoff bereits dissoziiert vor⁵, so daß sich das Gleichgewicht (4) rasch einstellen kann. Für die Dissoziationsrate K_{Diss} (sec^{-1}) gilt als Abschätzung⁶

$$K_{\text{Diss}} \approx Z \cdot \frac{1}{2} (E_0/R T)^2 \exp \{ -E_0/R T \}, \quad (15)$$

wenn Z die mittlere Stoßzahl pro sec und E_0 die Aktivierungsenergie in kcal/mol bedeuten, welche i. a.

kleiner als die Dissoziationsenergie D_0 des Systems ist.

Die absoluten Teilchenkonzentrationen ergeben sich bei Kenntnis der Partialdrücke p_{Me} und p_O aus der für (14) maßgebenden Gleichgewichtskonstanten K_P mit

$$RT \cdot \ln K_P = -\Delta G = -(\Delta H - T \Delta S). \quad (16)$$

Die thermodynamischen Funktionen Enthalpie H und Entropie S gehen aus den Differentialquotienten der Zustandssummen hervor:

$$H = RT^2 \left(\frac{d \ln Q_t}{dT} \right) + RT^2 \left(\frac{d \ln Q_i}{dT} \right) + RT \quad (17)$$

$$S = R \left[\ln \frac{Q_t}{N_L} + T \left(\frac{d \ln Q_t}{dT} \right) \right] + R \left[\ln Q_i + T \left(\frac{d \ln Q_i}{dT} \right) \right] \quad (18)$$

Q_t = Translationszustandsumme,
 N_L = Loschmidsche Zahl.

Für die Berücksichtigung von Schwingungsrelaxationen beim Bildungsvorgang der Metalloxide und deren Auswirkung auf den Emissionskoeffizienten ε_{rel} werden hier ebenfalls die u-abhängigen Glieder in den Differentialquotienten der Zustandssummen als Konstanten behandelt. Aus Gleichgewichtsrechnungen in der Umgebung der Normtemperatur von Metalloxiden geht hervor, daß weitere mögliche Oxidverbindungen wie Me_2O_3 , Me_2O , MeO_2 etc. nicht berücksichtigt zu werden brauchen, da deren Konzentrationen dort vernachlässigbar sind. Dies vereinfacht die Betrachtungen erheblich, so daß Gl. (14) uneingeschränkt gilt.

III. Ausführung der Experimente

1. Allgemeines

Der Temperaturabfall eines durch eine stromstarke Hochspannungsentladung ($U = 10$ kV; $C = 0,04 \mu F$) kleiner Induktivität ($L \approx 0,1 \mu H$) sehr rasch aufgeheizten Plasmakanals ist annähernd logarithmisch. Während zu frühen Zeiten (wenige μs) ein schnelles Abklingen des Kerns erfolgt⁷, ist nach $6-8 \mu s$ im allgemeinen eine homogene Plasmawolke vorhanden, die mit einer Zeitkonstanten abklingt, welche um ein bis zwei Größenordnungen über der des „Kerns“ liegt. Dieses Zweikanalmodell ist bereits 1963 von Krauss und Krempel⁸ benutzt worden und gilt immer dann, wenn die Energiefreisetzungszeit der Entladung klein gegen die Abkühldauer ist, d. h., wenn keine merkliche Nachheizung während der Abkühlung erfolgt.

In den ersten Mikrosekunden ist neben kontinuierlicher Strahlung im wesentlichen nur Emission von Ionen- und Atomlinien beobachtbar. Unter der Voraussetzung, daß sich im weiteren Verlauf der Abkühlung Moleküle bilden können, treten zu definierten Zeiten intensive Bandenemissionen auf, die durch zeitaufgelöste Registrierung sichtbar gemacht werden können. Abbildung 1 zeigt schematisch den Gesamtaufbau einer Anlage zur Aufnahme zeitaufgelöster Molekülspektren: Die Strahlung aus einer Funkenkammer (horizontale Aluminiumelektroden in Sauerstoffatmosphäre) durchläuft im parallelen Strahlengang Polarisator, Kerr-Zelle und Analysator, ehe sie in den Spektrographen eintritt⁹.

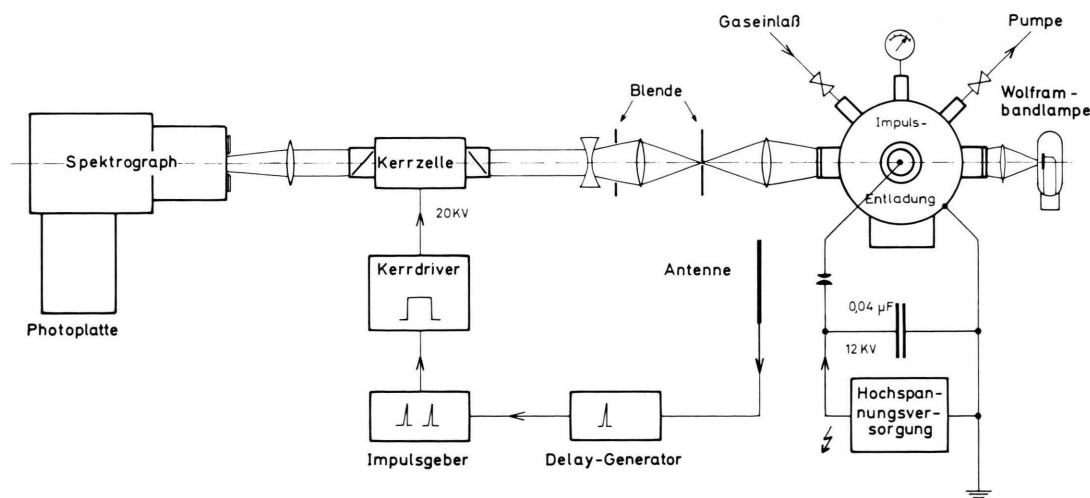


Abb. 1. Photographische Registrierung zeitaufgelöster Funkenspektren.

Ein vom Hauptfunken gesteuerter Pulsgenerator gibt nach einer vorwählbaren Verzögerungszeit einen Nadelimpuls an einen „Retarder“ ab, welcher zwei zeitlich gegeneinander verschiebbare 500 V-Pulse erzeugt, die als Flanken für die nun im Hochspannungsteil hergestellten Rechteckimpulse von 20 kV dienen. Diese Rechteckspannung wird einer Kerr-Zelle* (mit Nitrobenzolfüllung) zugeführt und bestimmt die Belichtungszeit während eines Blitzes. Die Anlage arbeitet mit einer Wiederholfrequenz von ca. 10 Hz, so daß während einer Stunde etwa 30–40 000 Einzelblitze registriert werden können. Abbildung 2 zeigt Einzelaufnahmen der zeitlichen Entwicklung eines Funkenblitzes mit Belichtungszeiten um $2\text{ }\mu\text{s}$. Die elektrische Energiezufuhr ist bereits nach $1\text{ }\mu\text{s}$ beendet.

In den ersten Phasen der Abkühlung zeigt die Plasmawolke eine mehr kugelförmige Gestalt und umhüllt auch teilweise die Elektroden (in Bildebene). Die sehr intensive Emission besteht im wesentlichen aus Kontinuumsstrahlung.

Da der Wärmeübergang Plasma \rightarrow Metall wesentlich höher ist als die Wärmeabfuhr in radialer Richtung¹⁰, schnürt sich die Plasmawolke im Elektrodenzwischenraum ein. Gleichzeitig ist eine geringe Expansion senkrecht zur Elektrodenverbindungsline festzustellen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich die während der Entladung (Frequenz 2,5 MHz) abwechselnd aus den Elektroden emittierten Aluminium-Ionen und -Atome in axialer Richtung aufeinander zubewegen und durch ihre schwache Divergenz beim Zusammentreffen in der Mittelebene senkrecht abgelenkt werden (Strömungsmodell nach Mailänder¹¹). Dabei bewegen sich die verdampften Ionen mit etwas größerer Geschwindigkeit (ca. 0,9 km/sec) als die Atome (ca. 0,6 km/sec), wie von Mailänder an ZnI und ZnII nachgewiesen werden konnte.

Die Einzelbilder der Abb. 2 lassen daher Schlüsse über die Ausbreitung der Al-Teilchen zu, die nachfolgend mit Sauerstoff reagieren. Bereits nach $20\text{ }\mu\text{s}$ setzt ein intensives blaugrünes Leuchten der Plasma-

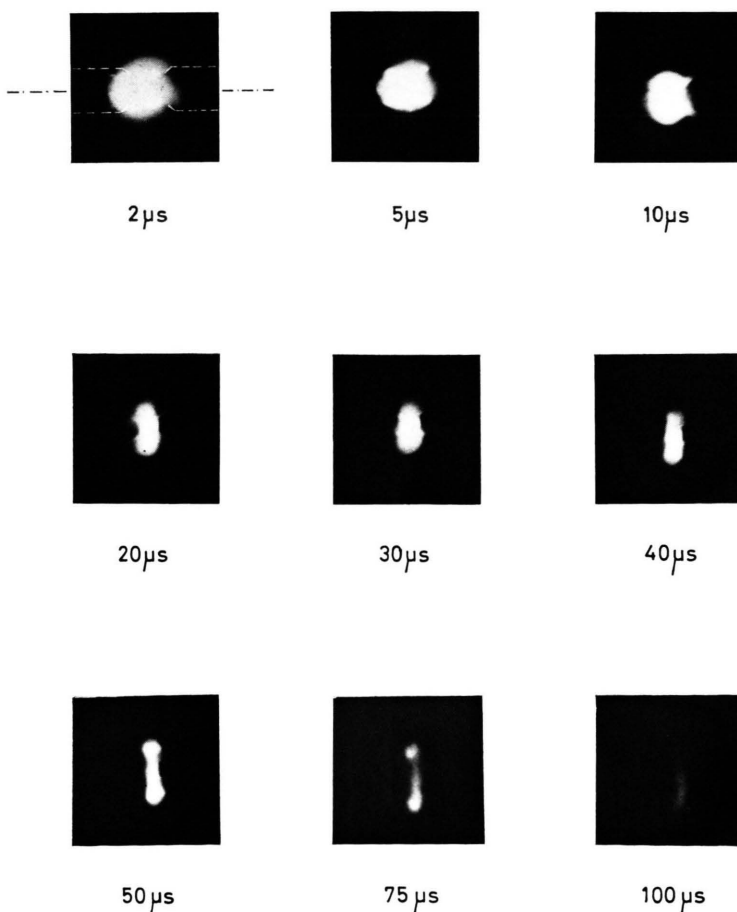


Abb. 2. Zeitliche Entwicklung einer Plasmawolke im Elektrodengebiet eines Hochspannungsfunkens (Elektroden: Aluminium mit 3% Mg+Cu; Sauerstoffdruck $p=1,7$ bar; Belichtungszeit $\Delta t=2\text{ }\mu\text{s}$).

* Fa. F. Früngel, Impulsphysik GmbH, Hamburg.

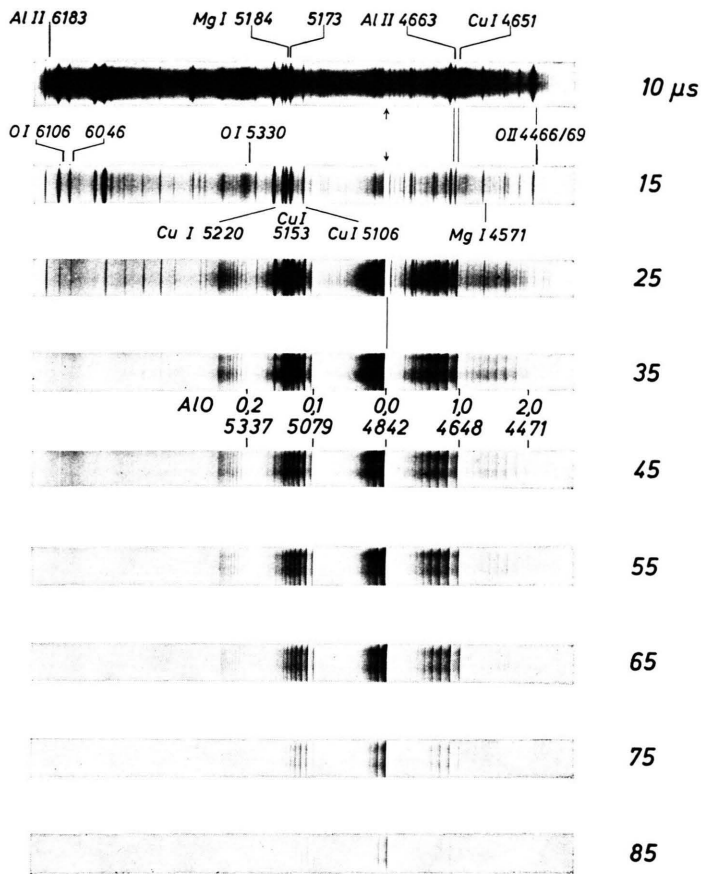


Abb. 3. Zeitliche Entwicklung der AlO-Bildung während der Abkühlung des Plasmas ($\Delta t = 10 \mu\text{s}$, effektive Belichtungszeit pro Spektrum 0,02 s, mit Ausnahme des ersten Spektrums: 0,008 s).

[Anm. der Redaktion: Alle Hinweisstriche zum Spektrum gehören um $\frac{1}{2}$ bis 1 mm nach links verschoben.]

wolke ein, das im wesentlichen nur noch die Strahlung aus dem Übergang $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ enthält. Nach etwa $40 \mu\text{s}$ wird die maximale Intensität (Normtemperatur) erreicht. Abbildung 3 zeigt hierzu mit einem Prismen-Spektrographen niedriger Dispersion (80 \AA/mm) aufgenommene Spektren.

2. Temperaturbestimmung in der Plasmawolke

Die Existenz von Atom- und Ionenlinien zu Beginn der Abkühlung in der Plasmawolke (Abb. 3) sowie das Fehlen von Molekülemissionen in den ersten Phasen zeigt, daß anfänglich hohe Temperaturen mit steilen Gradienten in den Randzonen vorliegen (Rechteckverteilung). Das erzeugte Plasmavolumen grenzt sich im wesentlichen gegenüber der umgebenden Atmosphäre ab. Dies kommt dadurch zustande, daß sich im Innern des Plasmas infolge der hohen Temperatur eine hohe Wärmeleitfähigkeit κ ausbildet. Unterhalb von 4000 K sinkt κ bei Sauerstoff etwa um eine Größenordnung ab. Durch diese Isolierung ist der radiale Wärmeübergang

nach außen in kalte O_2 -Gebiete stark behindert, was zwangsläufig zur Ausbildung eines steilen Temperaturgradienten in den Randzonen führt¹². Somit kann der Plasmawolke, deren Abkühlungsgeschwindigkeit wie folgt gemessen werden soll, näherungsweise eine homogene Temperatur zugeordnet werden. Daß dies zumindest bei späteren Zeiten nicht mehr als erfüllt angesehen werden kann, ist aus den letzten Einzelaufnahmen der Abb. 2 zu erkennen, wo gegenüber der Umgebung nur noch ein schwach leuchtender heißer „Plasmafaden“ übrig bleibt.

Nimmt man nun weiterhin an, daß für alle Wellenlängen im Bereich des AlO-Moleküls ein optisch dünnes Plasma vorliegt, d. h. $p_{\text{AlO}} \cdot l \ll 1$ (l = Schichtdicke), dann kann aus dem gemessenen zeitlichen Intensitätsverhalten $I(t)$ der Plasmawolke zusammen mit dem unter Annahme einer bestimmten Dissoziationsenergie D_0 (die zunächst nicht sehr genau bekannt zu sein braucht!) berechneten relativen Intensitätsverlauf

$$I_{\text{rel}}(T) = \varepsilon_{\text{rel}}(T) \cdot V \quad (19)$$

des beobachteten Plasmas, der zeitliche Temperaturverlauf $T=f(t)$ konstruiert werden, wenn für das Intensitätsmaximum I^* die Normierung

$$I_{\text{rel}}(T^*) = I(t^*) = 1 \quad (20)$$

gilt. Das Volumen V kann unberücksichtigt bleiben, solange die gesamte Plasmawolke in den Kollimator eines Spektrographen abgebildet wird.

In Abbildung 4 ist der gemessene zeitliche Intensitätsverlauf der AlO-0,0-Bande nach diesem Ver-

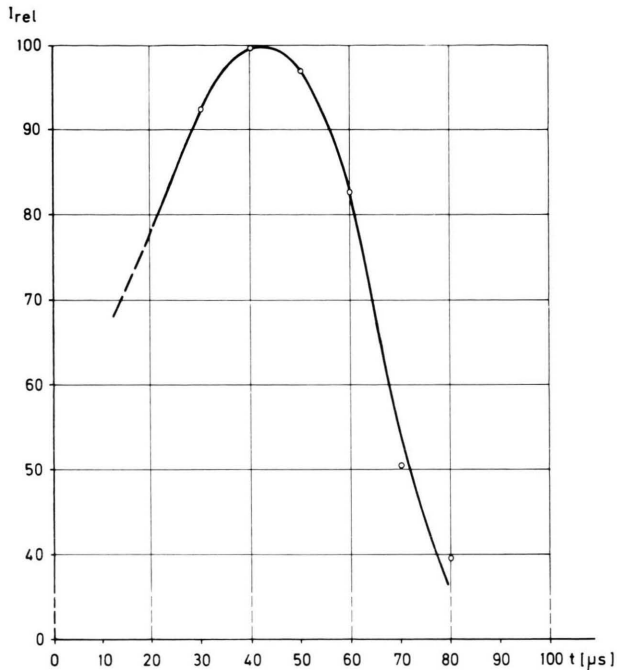


Abb. 4. Intensitäts-Zeitdiagramm der $\Delta v=0$ -Sequenz im AlO- $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ -Übergang.

fahren wiedergegeben. Mit den berechneten Daten nach Gl. (6) kann unter der Voraussetzung optischer Transparenz, Abschätzung einer oberen Grenze für $q = p_{\text{Al}}/p_0$ und Kenntnis der ungefähren Einstellzeit τ für das Dissoziationsgleichgewicht (14) der Temperaturabfall $-dT/dt$ bestimmt werden, wie er in Abb. 5 gezeigt wird. Die Gewährleistung ausreichender Verdünnung ($q \rightarrow 0$) muß gegeben sein, da sich – wie aus Gleichgewichtsrechnungen folgt – nach Unterschreiten eines Wertes q_* keine weitere Verlagerung des Normmaximums mit der Temperatur auftritt, d. h., die partielle Abhängigkeit $T^* = T^*(q)$ verschwindet¹. Für die hier benutzten Rechnungen wurde ein $q_* \leq 0,1$ eingesetzt, was aus Ermittlung des Materialverlusts der Elektroden pro

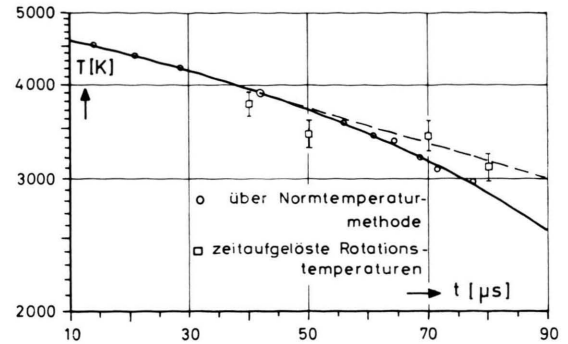


Abb. 5. Temperatur-Zeit-Diagramm des Plasma-Nachleuchtens.

Entladungsperiode durch Wägung und Abschätzungen über das mittlere Volumen V hervorgeht.

Aus Abb. 5 ist zu ersehen, daß der mit Hilfe der Normtemperaturmethode bestimmte Temperaturverlauf ab etwa $60 \mu\text{s}$ merklich von einer logarithmischen Funktion (2-Kanal-Modell) abweicht. Dies ist u. a. darauf zurückzuführen, daß im späteren Verlauf der Abkühlung das wirksame leuchtende Volumen V infolge abnehmender Temperaturgradienten in den Randzonen kleiner wird, d. h., die Intensität $I(t)$ rascher fällt, als dies nach (19) folgen würde. Dieses Verhalten täuscht eine schnellere Temperaturerniedrigung vor. Tatsächlich zeigen zeit aufgelöste Aufnahmen der Rotationsverteilung des AlO-0,0-Systems (Φ , gemittelt über $20 \mu\text{s}$) im Rahmen der Meßgenauigkeit den erwarteten Temperaturverlauf entlang der logarithmischen Funktion (gestrichelte Kurve).

Aus Abb. 5 ergibt sich in der Nähe des Normmaximums T^* eine Abkühlungsgeschwindigkeit von größenordnungsmäßig 10^7 K/sec . Wird nun durch die Anzahl der Stöße, die im Mittel nach der Zeit τ zur Dissoziation des Moleküls führen, die Lebensdauer τ des Moleküls definiert, so ist für eine verlangte Quasistationarität des Systems während der Abkühlung zu fordern, daß sich die Temperatur T innerhalb dieser Zeit τ nicht wesentlich ändert, d. h., es muß die Ungleichung

$$\tau(dT/dt) \ll T \quad (21)$$

gelten. Im Bereich um $T = 4000 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$ liegt die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v} = 1,579 \cdot 10^4 \sqrt{T/M}$ für AlO bei etwa $1,5 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$, die freie Weglänge $\Lambda = (4 \sqrt{2} \cdot N \cdot \pi r_s^2)^{-1}$ mit $N \approx 1,84 \cdot 10^{18}$ und einem mittleren Wirkungsquerschnitt $\pi r_s^2 \cong 8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ bei $\Lambda = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Hieraus ergibt

sich Z zu $1,2 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$. Setzt man in (15) $E_0 \approx D_0$ mit $D_0 = 5 \text{ eV}$ für AlO, so entsteht eine Dissoziationsrate $K_{\text{Diss}} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$, was auf eine mittlere Lebensdauer eines AlO Moleküls im Grundzustand von $\tau \approx 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$ führt. Hiermit wird die Ungleichung (21) erfüllt.

3. „Verteilungstemperaturen“ bei Pulsentladungen

Es soll nun danach gefragt werden, welche Verteilungsfunktionen der Rotationsquanten eines Moleküls im angeregten Zustand entstehen, wenn während der Emission des Plasmas – mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit $\dot{T}(t)$ – während der Zeit $\Delta t = t_2 - t_1$ „belichtet“ wird.

Für eine bekannte Dissoziationsenergie D_0 ergibt sich nach (6) ein Emissionskoeffizient $\varepsilon_{\text{rel}}(T)$, der mittels der Funktion

$$\log T = \text{const} - b t \quad (22)$$

in die zeitliche Abhängigkeit $\varepsilon_{\text{rel}}(t)$ transformiert wird. Die relative Intensität einer Rotationslinie im Spektrum zur Zeit t ist

$$I_J(t) = V(t) \cdot S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'} \quad (23)$$

$$\cdot h \nu^4 \cdot \varepsilon_{\text{rel}}(t) \cdot \exp \left(- \frac{B_v J'(J'+1) h c}{k T(t)} \right).$$

Auf einer Photoplatte wird während der infinitesimalen Expositionszeit dt eine Intensität $I_J(t)dt$ registriert. Im Zeitraum $t_2 - t_1$ „prägt“ sich dann für die betrachtete Rotationslinie J ein Erwartungswert der Intensität

$$\langle I_J(t) \rangle = V(t) \cdot S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'} \cdot h \nu^4 \cdot \int_{t_1}^{t_2} \varepsilon_{\text{rel}}(t) \cdot \exp \left(- \frac{B_v (J'+1) J' h c}{k T(t)} \right) dt \quad (24)$$

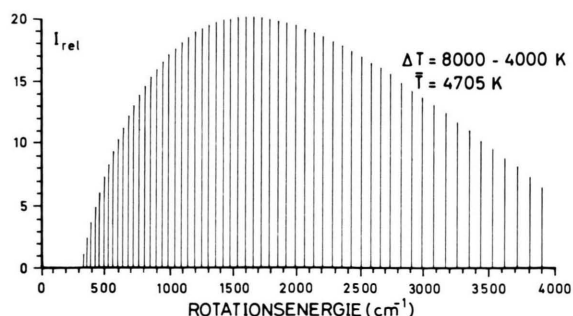


Abb. 6. Vorausberechnete Verteilungsfunktion der Rotationsquanten im R-Zweig des O,O-Übergangs von AlO für einen durchlaufenen Temperaturbereich zwischen 8000 K bis 4000 K.

ein. Analysiert man nun die Verteilungsfunktion $f(\langle I_J \rangle)$ aller so erhaltenen Einzelintensitäten, dann ergibt sich das Resultat: Die über einen Zeitraum Δt aufsummierten Einzelintensitäten $\langle I_J \rangle$ verhalten sich in ihrer Gesamtheit so, als ob sie durch eine in diesem Zeitraum nahezu konstant wirkende Temperatur erzeugt worden wären!

Ein mit einer Temperaturfunktion $\log T = 3,9 - 0,003 t$ (Zeit t in Mikrosekunden) auf diese Weise errechnetes synthetisches Spektrum zeigt die folgende Abbildung 6. Im Bereich zwischen 8000 K und 4000 K entsteht bei 100 μs Belichtungszeit eine einheitliche Temperatur von 4700 K, wie sich durch Auftragen von

$$\log (\langle I_J \rangle / S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'} \cdot \nu^4) = \text{const} - B_v J'(J'+1) h c / k T \quad (25)$$

in bekannter Weise veranschaulichen läßt.

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung berechneter Temperaturwerte für Belichtungszeiten bis 300 μs

Tab. 1. Erhaltene AlO-Rotationstemperatur in Funkenblitzen in Abhängigkeit vom registrierten Zeitintervall (Belichtungszeit) und von der AlO-Dissoziationsenergie.

AlO 0,0-System p = 1 bar ($p_{\text{AlO}} \ll p_{\text{O}} + p_{\text{O}_2}$)		$D_0 = 4,1 \text{ eV}$	$D_0 = 5,3 \text{ eV}$	$D_0 = 6,1 \text{ eV}$
		$T \approx 3340 \text{ K}$	$T \approx 3940 \text{ K}$	$T \approx 4620 \text{ K}$
Zeitintervall (μs)	Wirksamer Temperaturbereich (K)†)	Aus Verteilungsfunktion abgeleitete Temperatur (K)		
1 - 40	7000 - 5270	5860	5740	5800
1 - 60	7000 - 4560	5160	5070	5240
1 - 80	7000 - 3940	4510	4540	4855
1 - 100	7000 - 3410	4005	4190	4590
1 - 150	7000 - 2370	3460	3870	4330
1 - 200	7000 - 1650	3405	3840	4310
1 - 300	7000 - 800	3400	3835	4310

†) für vorgegebene logarithmische Abkühlungskurve

während der Abkühlung unter Berücksichtigung unterschiedlicher Dissoziationsenergien für AlO. Hiermit lassen sich nun Ergebnisse deuten, die von Coheur und Coheur¹³ bei Explosionen von Aluminiumdraht in Sauerstoff mit unterschiedlichen Partialdrücken erhalten wurden und wonach sämtliche gefundenen Temperaturwerte (ohne Zeitauflösung) bei etwa 4000 K lagen.

Nutzt man nun die Möglichkeit, die Belichtungszeit des Funkens an der Empfängerseite mittels des Aufbaus in Abb. 1 zu begrenzen, so läßt sich damit ein beliebiger Ausschnitt der Emission beobachten. Folgt man zunächst, daß sich in der Umgebung

Dissoziationsenergie D_0	Normtemperatur T^*	Normzeit ^{†)} t^*	Torbreite (μs) Δt	Resultierende Temperatur (Gl. 25)	Maximum der Verteilungsfunktion $J_{\max.}$	Aus J_{\max} abgeleitete Temperatur T
4,1 eV	3340 K	103 μs	10 30 50	3335 3340 3340	43	3280 K
5,3 eV	3940 K	80 μs	10 30 50	3930 3935 3935	47	3910 K
6,1 eV	4620 K	58 μs	10 30 50	4620 4620 4600	51	4590 K

†) Abkühlungsfunktion (logarithmisch) beliebig vorgegeben

des Normmaximums die Normtemperatur T^* während der Meßzeit $t^* - dt < t < t^* + dt$ selbst reproduzieren wird, so schließt sich die Frage an, wie weit eine registrierte Temperatur T von T^* abweicht, wenn die Belichtungszeit Δt in der Umgebung der Normzeit t^* verlängert wird. Solange hierbei keine wesentlichen „Temperaturfehler“ auftreten, läßt sich die zur Belichtung bei der sonst sehr kurzen Zeit dt notwendige Pulszahl bedeutend verringern.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über vorgewählte Belichtungszeiten (Gate) im Zusammenhang mit

beobachteten „eingepprägten“ Temperaturen, wenn die maximale Molekülemission bei $\lambda = 4842 \text{ \AA}$ mit Öffnungszeiten von 10, 30 und 50 μs symmetrisch eingeschlossen wird. Hierbei kann ein in gewissen Grenzen willkürlich gewählter Abkühlungsverlauf angenommen werden. Selbst bei relativ großen Torbreiten der Kerr-Zelle werden für das hier betrachtete Bandensystem $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ Temperaturen aufgezeichnet, die den zugehörigen Normtemperaturen sehr nahe kommen. Abbildung 7 veranschaulicht den Verlauf berechneter Normtemperaturen des O,O-Übergangs in Abhängigkeit von der Dissoziationsenergie D_0 des AlO-Moleküls für unterschiedliche Drücke und $\varrho = 0,01$. Somit läßt sich über eine genaue Messung der Normtemperatur T^* nach diesem Verfahren die Dissoziationsenergie D_0 ableiten. Eine typische Gerade nach Gl. (25), wie sie mit Belichtungszeiten von 60 μs für den P-Zweig des O,O-Übergangs (analysierte P-Linien von $P = 74 - 110$) in der Umgebung des Normmaximums erhalten wird, zeigt Abbildung 8. Die Aufnahmen wurden mit einem SPEX-1m-Spektrograph in V. Ordnung auf Kodak I-F Platten photographiert. Aus der Neigung nach (25) entnimmt man eine mittlere Temperatur von $4100 \pm 180 \text{ K}$. Über Abb. 7 ergibt sich bei $P = 1,7 \text{ bar}$ ein D_0 -Wert für AlO von $5,17 \pm 0,3 \text{ eV}$.

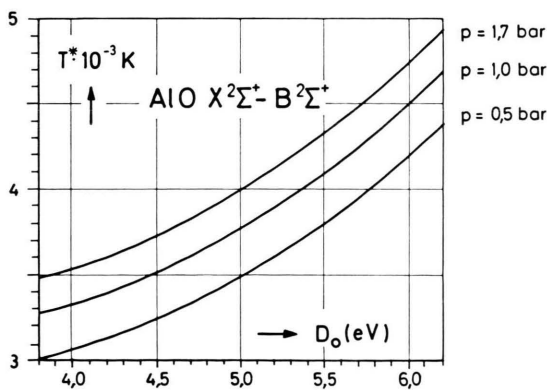


Abb. 7. Lage der Normmaxima des AlO—O,O-Übergangs in Abhängigkeit von Dissoziationsenergie D_0 und Umgebungsdruck p (Konzentrationsverhältnis $[Al]:[O] = 0,01$).

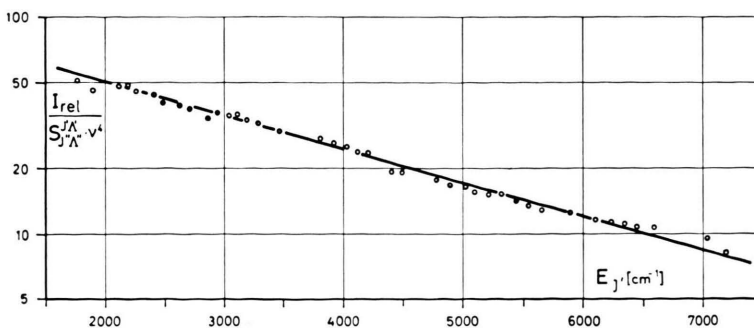


Abb. 8. Ermittlung der Rotationstemperatur \bar{T}_{rot} aus P-Linien des blaugrünen AlO—O,O-Systems in der Umgebung des Normmaximums: $\bar{T}_{\text{rot}} = 4100 \pm 180 \text{ K}$.

4. Auswirkung von Relaxationen bei der Molekülbildung

Die bisher gemachten Überlegungen und die daraus abgeleiteten Folgerungen galten nur für den Fall des vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts.

Es muß nun aber auch berücksichtigt werden, daß bei der Molekülbildung u. U. Schwingungsrelaxationen auftreten, die das erhaltene Ergebnis verfälschen können. Um diesem Effekt näherungsweise Rechnung zu tragen, seien folgende Ergänzungen gemacht:

Ersetzt man die Bandenstärke $p_{v'v''}^v$ in Gl. (3) durch das Produkt aus Franck-Condon Faktor $q_{v'v''}$ und dem Quadrat des elektronischen Übergangsmoments $R_e^2(\bar{r}_{v'v''})$, wobei

$$R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) = \frac{3 h e^2}{8 \pi^2 m c} \cdot \lambda \cdot \frac{f_{v'v''}}{q_{v'v''}} \quad (26)$$

gilt, mit $\frac{f_{v'v''}}{q_{v'v''}} = f_{el}$, (f_{el} = elektronische Oszillatorenstärke)

so wird die Übergangswahrscheinlichkeit in Gl. (3)

$$A = \frac{8 \pi^2 e^2}{m c \lambda^2} \cdot \frac{S_{J' \Lambda'}^{J'' \Lambda''}}{(2J' + 1) \cdot g_m} \cdot f_{v'v''} \quad (3a)$$

Nach Michels¹⁴ erhält man über ab initio Rechnungen mit modifiziertem Hartree-Fock-Modell und RKR-Potentialen für die verschiedenen Übergänge der $\Delta v = 0$ -Sequenz einheitliche f_{el} -Werte von etwa $1,6 \cdot 10^{-2}$. Mit ebenfalls dort berechneten Franck-Condon-Faktoren von 0,72 für das O,O-System, welche in guter Übereinstimmung mit früher ermittelten Werten von Sharma¹⁵ ($q_{00} = 0,73$) sind, resultieren hieraus Lebensdauern τ für den angeregten Zustand von

$$\tau = \frac{1}{A} \approx 234 \text{ nsec.}$$

Dieser Wert liegt etwas höher als die von Johnson, Capelle und Broida¹⁶ über laserinduzierte Fluoreszenz gemessene Lebensdauer für das $B^2\Sigma^+$ -Niveau (129 nsec). Dagdigian, Cruse und Zare¹⁷ geben für $v' = 0$ ca. 100 nsec an.

Mit der bereits abgeschätzten mittleren Stoßzahl $Z = 1,2 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$ führt ein Molekül während seiner Lebensdauer dann maximal $Z \cdot \tau \approx 300$ Stöße aus. Für die Übertragung von Schwingungs- auf Translationsenergie wird diese Zahl aber kaum ausreichen, eine dem System aufgeprägte Störung wieder abzubauen, d. h., $\tau_R > \tau$, wie Vergleiche mit anderen

Systemen zeigen. Im Bereich um 4000 K ist die Wahrscheinlichkeit eines $V \rightarrow T$ Prozesses für Sauerstoff etwa $1,2 \cdot 10^{-2}$, für Stickstoff dagegen $1,4 \cdot 10^{-4}$, wobei Sauerstoff i. a. als schnell relaxierendes System bekannt ist, d. h., es würden 67 ns ausreichen, um vollständige Relaxation herbeizuführen. Für N_2 sind dagegen 5,7 μs notwendig. Dies sind theoretische Werte¹⁸, die gemessenen liegen oft um eine Größenordnung ungünstiger.

Sauerstoff und Stickstoff können im wesentlichen als Grenzfälle für schnelle bzw. langsame Relaxation betrachtet werden, d. h., es ist zu erwarten, daß innerhalb der Lebensdauer eines angeregten AlO-Moleküls kein vollständiges Gleichgewicht seiner Schwingungsfreiheitsgrade mit den übrigen Freiheitsgraden erreicht wird. Bei der Bildung des Moleküls wird ein bestimmter Energiebetrag eingefroren¹⁹. Die Schwingung nimmt dann am weiteren Geschehen nicht mehr teil. Tatsächlich zeigen nun zeitaufgelöste Messungen der Schwingungstemperatur T_{vib} der $\Delta v = 0$ Sequenz über eine Abkühldauer von 100 μs , daß diese im wesentlichen keinerlei Veränderung erfährt. Zwar konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit innerhalb der einzelnen Niveaus Boltzmann-Besetzung nachge-

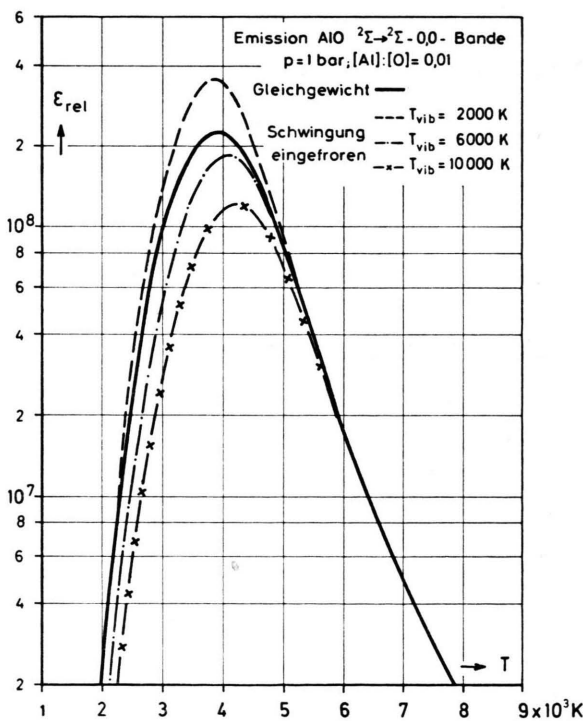


Abb. 9. Berechnete Änderung des Emissionsverlaufs der O,O-Bande bei eingefrorener Schwingung ($T_{vib} = \text{const}$) für $p = 1$ bar und $D_0 = 5,2 \text{ eV}$.

wiesen werden, jedoch liegt die daraus errechnete Temperatur bei ca. 6500 K. Um dies in seiner Auswirkung auf den Emissionskoeffizienten (6) näherungsweise zu berücksichtigen, wird in Gl. (11) die Variable $T = T_{\text{vib}} = \text{const.}$ gesetzt und die Größe u jeweils für Schwingungstemperaturen 2000 K, 6000 K und 10000 K in Gl. (8) eingeführt. Damit verändern sich auch alle Temperaturfunktionen der Gln. (16), (17) und (18) entsprechend. In Abb. 9 sind nun Emissionskoeffizienten nach (6) mit den beschriebenen Abänderungen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Als Vergleich der Gleichgewichtswert für $D_0(\text{AlO}) = 5,2 \text{ eV}$ (ausgezogene Kurve). Der allgemeine Kurvenverlauf ändert sich zwar wenig, jedoch ist eine Verschiebung des Normmaximums sichtbar, womit die Verteilungsfunktionen nach (24) geringfügig beeinflusst werden. Damit müßten die bisher erhaltenen Ergebnisse für die Dissoziationsenergie des AlO-Moleküls um etwa 0,1 eV nach unten korrigiert werden. Es soll jedoch auf den Näherungscharakter dieser Rechnungen hingewiesen werden, was Abb. 10 deutlich macht: die Normmaxima-Kurven für Gleichgewicht und eingefrorene Schwingung schneiden sich nicht exakt an der Stelle des Gleichgewichtswertes. Es kann aber festgestellt werden, daß eine bei der Bildung des

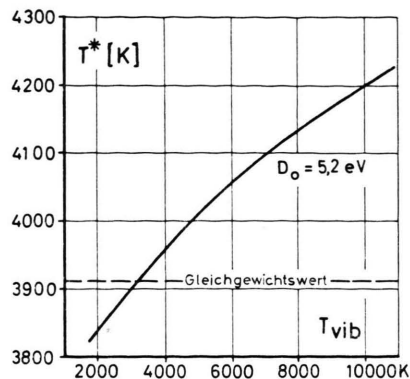


Abb. 10. Normtemperaturen des AlO—O₂-Systems ($D_0 = 5,2 \text{ eV}$; $p = 1 \text{ bar}$) unter Berücksichtigung eingefrorener Schwingungstemperaturen.

AlO-Moleküls entstehende Schwingungsrelaxation keinen wesentlichen Einfluß auf die Verteilungsfunktion der Rotationsquanten ausübt. Mithin sind die hier gemachten Voraussetzungen für die Bestimmung von Dissoziationsenergien über die Normtemperaturmethode noch anwendbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

- ¹ L. Krauss, J. Quant. Spectrosc. Radiative Transf. **16** [1976] (im Druck).
- ² R. Rompe u. M. Steenbeck, Ergebnisse der Plasmaphysik und der Gaselektronik, Band 1, Akademie-Verlag, Berlin 1967, p. 209 ff.
- ³ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1950.
- ⁴ L. Krauss u. H. Rittwagen, DLR-Mitt. 75-19 [1975].
- ⁵ L. Krauss, Z. Physik **223**, 39 [1969].
- ⁶ R. Fowler u. E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, University Press, Cambridge 1952.
- ⁷ H. Krempel, Z. Physik **167**, 302 [1962].
- ⁸ L. Krauss u. H. Krempel, Z. angew. Phys. **16**, 243 [1963].
- ⁹ L. Krauss u. P. Frank, Fourth Int. Conf. on Atomic Spectroscopy, Toronto 1973.
- ¹⁰ L. Krauss, Z. angew. Phys. **23**, 624 [1967].

- ¹¹ M. Mailänder, Diss. Physikal. Chem. Inst. TH München 1969.
- ¹² L. Krauss, Sonderband XIV. Coll. Spectroscop. Int. 573 [1967].
- ¹³ F. P. Coheur u. P. M. Coheur, Phys. Rev. **69**, 240 [1946].
- ¹⁴ H. H. Michels, J. Chem. Phys. **56**, 665 [1972].
- ¹⁵ A. Sharma, J. Quant. Spectrosc. Radiative Transf. **7**, 289 [1967].
- ¹⁶ S. E. Johnson, G. Capelle u. H. P. Broida, J. Chem. Phys. **56**, 663 [1972].
- ¹⁷ P. J. Dagdigian, H. W. Cruse u. R. N. Zare, J. Chem. Phys. **62**, 1824 [1975].
- ¹⁸ S. A. Losev u. A. I. Osipov, Usp. Fiz. Nauk **74**, 393 [1961].
- ¹⁹ C. Batalli-Cosmovici u. K. W. Michel, Chem. Phys. Lett. **11**, 245 [1971].