

Chemilumineszente Anregung von Li-Atomen bei Reaktionen von Li mit Cl₂, SF₆ und CF₂Cl₂

M. Roeder, U. Fricke und H. Neuert

I. Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg

Z. Naturforsch. **33a**, 1103–1104 (1978);
eingegangen am 1. Juli 1978

Excitation of Li-atoms by Chemiluminescence Reactions of Li with Cl₂, SF₆, and CF₂Cl₂

The chemiluminescence radiation resulting from reactions of Li atoms with Cl₂, SF₆, and CF₂Cl₂ has been studied using an atomic Li beam entering the reaction chamber at gas pressures of 10⁻⁵ to 10⁻³ mbar. The spectra were registered with a 1 m scanning grid spectrometer (McPherson) using a 9558 QB multiplier. The spectral lines from excited Li atoms are prominent in all the cases. The dominant reactions seem to be of the same type as they have been found in the earlier studies on alkali metal and halogen gas chemiluminescence reactions. In order to explain the formation of the higher excited atomic levels, however, a reaction $M_2 + X_2 \rightarrow MX^\dagger + MX$ must be considered.

Während das Chemilumineszenz-Leuchten aus den Reaktionen der Alkalimetalle M mit molekularen Halogenen X₂ oder halogenhaltigen größeren Molekülen für Na, K und Cs in zahlreichen Untersuchungen sehr gründlich studiert worden ist, liegen Publikationen über Reaktionen von Li mit Halogenen kaum vor. Das Ergebnis der genannten Untersuchungen besteht einerseits in der Aufklärung der maßgeblich beteiligten Reaktionen, die zu einer Anregung der Alkalimetalle führen [1, 2], andererseits in der Beobachtung und Auswertung von Bandenspektren aus den elektronisch angeregten Zuständen von Alkali-Halogen-Molekülen [3]. Die vielfältigen Betrachtungen zeigten, daß für die Anregung der Alkaliatome vorzugsweise die folgenden Reaktionen verantwortlich sind:

- (1) $M + X_2 \rightarrow MX^\dagger + X$,
- (2) $MX^\dagger + X \rightarrow MX + X^*$,
- (3) $M_2 + X \rightarrow MX + X^*$,
- (4) $M_2 + X \rightarrow MX^\dagger + M$,
- (5) $M_2 + X_2 \rightarrow MX^\dagger + MX$,

wobei X* ein angeregtes Alkaliatom und MX[†] ein elektronisch oder auch nur schwingungs-angeregtes Molekül bezeichnen soll.

Geht man von der experimentell häufig benutzten Anordnung aus, daß ein Metallatomstrahl aus einem

aufgeheizten Ofen in einem Behälter, in dem sich das Gas im Druckbereich von 10⁻⁵ bis 10⁻³ Torr befindet (Strahl-Gas-Anordnung), die genannten Reaktionen herbeiführt, so erkennt man, daß z.B. im Falle eines nennenswerten Anteils an M₂-Molekülen im Metaldampfstrahl bereits der erste Stoß, in anderen Fällen 2 oder mehr Reaktionsschritte die Anregung des Metallatoms herbeiführen können.

Unter Berücksichtigung früherer Erfahrungen in der Erzeugung von Li-Atomstrahlen wurden hier Untersuchungen über die Anregung von Li in Reaktionen mit Cl₂, sowie SF₆ und Frigen mit einer solchen Metaldampfstrahl-Gas-Anordnung durchgeführt. Die visuelle Beobachtung zeigte ein intensiv rotes Leuchten in der näheren Umgebung des Ofenausgangs, das charakteristisch für diese Reaktionen mit Li ist, sowie eine mehr ins Bläuliche verlagerte Emission in größerer Entfernung und insbesondere auch bei den relativ höheren Gasdrücken. Das Leuchten wurde mit einem 1 m-Gitter-Spektrographen (McPherson) mit einem 600 Strich/mm-Gitter und einem SEV EMI 9558 QB registriert. Die von den experimentellen Komponenten (Spaltgrößen, Gittertyp) abhängige spektrale Auflösung war gesondert untersucht worden [4]. Der erfaßte Wellenbereich wurde durch das Ansprechvermögen des SEV im Roten und die verwendete Glasoptik im UV (bei etwa 3000 Å) beschränkt, doch sind weitere Versuche mit LiF-Fenstern in Vorbereitung. Die Auswertung der registrierten Spektren ergab ein dominierendes Auftreten der vom angeregten atomaren Li emittierten Spektrallinien, die in der Tab. 1 mit qualitativen Aussagen über die relativen Intensitäten der Linien zusammengestellt sind. Sie zeigt, daß die Anregung von Li in die Zustände 3s, 3p, 3d relativ häufig erfolgt. Dies weist darauf hin, daß die Reaktion $Li_2 + Cl \rightarrow LiCl + Li^*$ (3), wie auch bei Na und K mit Cl₂, mit relativ hohem Wirkungsquerschnitt abläuft. Die Energiebilanz ergibt mit D(Li₂) ≈ 1,1 eV und D(LiCl) ≈ 4,9 eV, sowie einer thermischen Energie der Reaktionspartner von etwa 0,1 eV gerade noch die (3d)-Energie von 3,87 eV. Auch die Reaktionsfolge (4) und (2) liefert die gleiche Energie. Die besonders starke Linie 2p–2s erklärt sich aus der Reaktion (1), bei der mit D(Cl₂) = 2,5 eV eine Energie von 2,4 eV als Schwingungsenergie im LiCl-Molekül verbleibt, gefolgt von der Reaktion (2). Außerdem wird der 2p-Zustand aus den Übergängen 3s–2p und 3d–2p bevölkert.

Tab. 1. Relative Intensitäten der von angeregten Li-Atomen ausgestrahlten Spektrallinien.

Beobachtete Übergänge (Bezeichnung nach (6))	Å	relative Intensitäten			
		Cl ₂		SF ₆	
		$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$ mbar
2p – 2s	6708	100	100	100	100
3p – 2s	3233	60	40	30	25
3s – 2p	8126	4,5	30	30	25
4s – 2p	4972	1,7	25	25	20
5s – 2p	4273	—	0,9	0,9	3,3
6s – 2p	3986	—	—	—	—
3d – 2p	6104	50	40	40	25
4d – 2p	4603	1,0	25	25	20
5d – 2p	4132	0,5	2,3	10	2,8
6d – 2p	3915	0,1	0,55	0,7	2,5
7d – 2p	3794	—	0,15	0,2	0,9
8d – 2p	3719				
9d – 2p	3670			0,1	

Offensichtlich treten aber, sehr schwach bei den niedrigeren, etwas stärker bei höheren Gasdrücken auch Anregungen bis annähernd zur Ionisierungsgrenze von 5,37 eV auf. Es sind gelegentlich noch 9d–2p-Übergänge hier registriert worden. Die hierzu erforderliche Energie wird aber von den oben genannten Reaktionen (1) bis (4) nicht zur Verfügung gestellt. Man muß annehmen, daß hier die Reaktion (5) im Vergleich zu den Reaktionen der schweren Alkaliatome [3, 5] eine wichtigere Rolle spielt. Sie würde eine Energie von 6,2 eV liefern. Für den hypothetischen Fall, daß diese Energie im Ganzen in dem einen LiCl-Molekül als Anregungsenergie gespeichert wird, könnten damit über die Reaktion (2) alle Zustände des Li bevölkert werden. Dieser hohe Wert würde auch noch den Fall zu-

lassen, daß ein Teil der Energie als Schwingungsenergie bei dem anderen LiCl-Molekül aus (5) im elektronischen Grundzustand verbleibt. Die sehr geringen Intensitäten der beobachteten Linien oberhalb des 4d-Zustandes weisen darauf hin, daß die geforderte Energieaufteilung zwar verhältnismäßig selten, aber doch wohl möglich ist. Für den Fall des SF₆ und des Frigen sind ebenfalls die hohen Anregungszustände des Li aufgetreten. Die Energiebilanzen sind hier weniger überschaubar, doch wirkt sich wohl die höhere Bindungsenergie des LiF günstig aus.

Weitere Untersuchungen zu diesem Thema, insbesondere an einigen gleichzeitig beobachteten Bandenspektren sind im Gange.

[1] M. C. Moulton and D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **44**, 3010 (1966).

[2] W. S. Struve, T. Kitagawa, and D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **54**, 2759 (1971).

[3] R. C. Oldenburg, J. L. Gole, and R. N. Zare, J. Chem. Phys. **60**, 4032 (1974).

[4] G. Lorenz, Staatsexamensarbeit Hamburg 1978.

[5] D. O. Ham, J. Chem. Phys. **60**, 1802 (1974).

[6] H. G. Kuhn, Atomic Spectra, Longmans, London 1964.