

# Die spezifische Verbreiterung der FeI-Resonanzlinie 3859,91 Å durch Stöße mit Argonatomen bei hohen Temperaturen

J. Steinwandel, V. E. Joos, M. Hauser, and Th. Dietz  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

Z. Naturforsch. **35a**, 828–831 (1980); eingegangen am 10. April 1980

*Specific Line-Broadening of the Iron-Resonance-Line 3859,91 Å by Collisions with Argon Atoms at high Temperatures*

The specific line-broadening cross section of the FeI-resonance transition at 3859,91 Å by collision with argon atoms was measured in the temperature range of  $2000\text{ K} \leq T \leq 3500\text{ K}$  in a shock tube.

Driving gas was Helium, shock wave carrier gas and collision partner was Argon. The free iron atoms were produced by the unimolecular decomposition of ironpentacarbonyl in the front of the incident shock wave.

The initially produced iron condensate evaporates completely in the reflected shock wave to form free atoms. They are present behind the reflected shock wave in the form of a thermodynamically well defined undersaturated vapour. Thermodynamic quantities of the vapour do not change during the observation time.

The line-broadening cross section  $\sigma_L(T)$  was measured by the method of integral atomic line absorption spectroscopy on the FeI-resonance line at 3859,91 Å to  $(10.05 \pm 1.40) \times 10^{-15}\text{ cm}^2$ . Temperature variations in  $\sigma_L$  are smaller than experimental errors.

## Einleitung

Die Kenntnis von Wirkungsquerschnitten der Linienverbreiterung infolge Fremddruck erlaubt Aussagen über die interatomare Wechselwirkung beim Stoß eines absorbierenden oder emittierenden Atoms mit dem betreffenden Stoßpartner, insbesondere über die Konstante der attraktiven Dispersionswechselwirkung [1]. Zum anderen sind Linienverbreiterungsquerschnitte in der Astrophysik bzw. Kosmochemie von großer praktischer Bedeutung, wo viele Aussagen auf Messungen der Linienbreite und -form beruhen; dies gilt insbesondere für das hier untersuchte Eisen aufgrund seiner hohen kosmischen Häufigkeit.

## Experimentelles

Für die Untersuchungen wurde ein mit Helium/Argon betriebenes Membranstoßwellenrohr verwendet. Bei einem Innendurchmesser von 12,7 cm beträgt die Länge des Hochdruckteils 3,6 m, die des Niederdruckteils 5,4 m. Die in den Ausdruck für den Stoßdämpfungsquerschnitt  $\sigma_L$  eingehenden thermodynamischen Zustandsgrößen des Trägergases und Stoßpartners Argon können aus den Anfangsbedin-

gungen des Trägergases bestimmt werden, wenn die Geschwindigkeit (Machzahl) der Stoßwelle bekannt ist [2]. Zur Messung dieser Geschwindigkeit sind in die Stoßrohrwand in Abständen von je 40 cm insgesamt 5 Temperaturfühler (auf Quarzzylinder aufgedampfte Platinstreifen) eingesetzt. Diese sind jeweils als Bestandteil eines Differenziervverstärkers geschaltet und verändern ihren elektrischen Gleichstromwiderstand beim Vorbeilaufen der Stoßwelle innerhalb der Zeitauflösung ( $\sim 1\text{ }\mu\text{sec}$ ) sprunghaft. Da bei den Messungen molekulare Verunreinigungen empfindlich stören, wurde die gesamte Stoßrohranlage vor jeder Messung auf ein Vakuum von ca.  $10^{-3}\text{ Torr}$  abgepumpt und dann etwa 15 min mit dem hochreinen Trägergas Argon gespült. Durch dieses Verfahren werden die Verunreinigungen besser beseitigt als durch die sonst übliche Anwendung von Hochvakuum.

Das  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gelangt über einen Argon-Nebstrom ins Stoßrohr, indem das gesättigte Gemisch  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Argon}$  über eine Drosselkapillare dem Argon-Spülstrom beigemischt wird. Die Konzentrationsbestimmung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  im Stoßrohr, unmittelbar vor der einlaufenden Stoßwelle, erfolgt durch eine Absorptionsmessung bei 3000 Å gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz in der Form:

$$\ln I_0/I = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) n l, \quad (1)$$

wobei  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  den spektralen Absorptionsquerschnitt

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Steinwandel und Prof. Dr. M. Hauser, Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen).

0340-4811 / 80 / 0800-0828 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in  $\text{cm}^2$  und  $n$  die Teilchendichte an  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  pro  $\text{cm}^3$  darstellen;  $l$  ist der Stoßrohrdurchmesser von 12,7 cm.

Der spektrale Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  wurde mittels eines Zeiss-Spektralphotometers DMR 10 durch Messung bei bekannten  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Konzentrationen bestimmt und ist in Abb. 1 wiedergegeben. Da beim Zerfall je  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Molekül ein Eisenatom freigesetzt wird, ist damit die Eisenatomkonzentration bekannt.

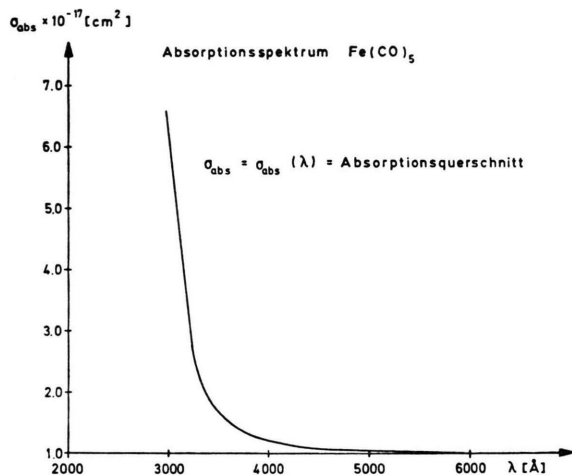


Abb. 1. Absorptionsspektrum des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

In Abb. 2 ist das Prinzip der optischen Anordnung und ein Blockschaltbild der Elektronik dargestellt. Als kontinuierliche Lichtquelle dient eine Xenon-Hochdrucklampe (XBO 450). Die Aufspaltung des Strahls erlaubt eine simultane Absorptionsmessung bei zwei verschiedenen Wellenlängen: 3000 Å (Extinktion des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) und 3859,91 Å (Resonanzlinie des FeI).

### Auswertung und Ergebnisse

Unter der Voraussetzung homogener Verteilung der freien Eisenatome im Meßbereich des Stoßwellenrohrs läßt sich der Absorptionskoeffizient  $k(\Delta\lambda)$  des Eisendampf-Argon-Gemisches in unmittelbarer Umgebung der Resonanzlinie bestimmen, wobei  $\Delta\lambda$  die Abweichungen von der Linienmitte nach links bzw. rechts bedeuten.

Für die im Bereich der Spektrallinie durchgelassene Intensität  $I(\Delta\lambda)$  gilt das Beersche Gesetz:

$$I(\Delta\lambda) = I_0 e^{-l \cdot k(\Delta\lambda)}, \quad (2)$$

wobei  $I(\Delta\lambda)$  die spektrale Intensität hinter einer absorbierenden Schicht der Länge  $l$  (Stoßrohrdurchmesser) dargestellt. Aus Gl. (2) ergibt sich nach Überlagerung mit der Monochromatordurchlaßfunktion  $h(\Delta\lambda)$  die integrale Absorption. Das Spektrallinienprofil ist unter den vorgegebenen experimentellen Bedingungen im wesentlichen durch Fremd-

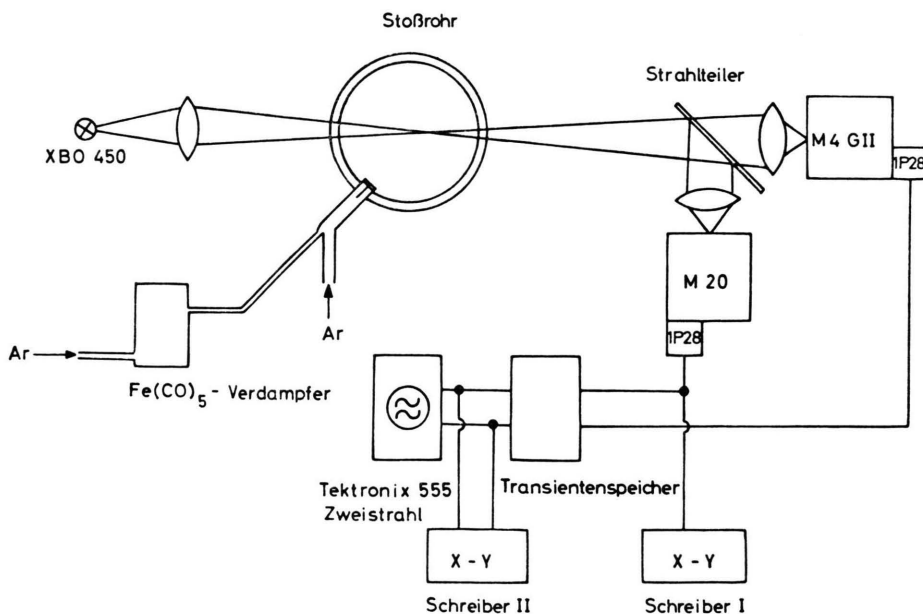
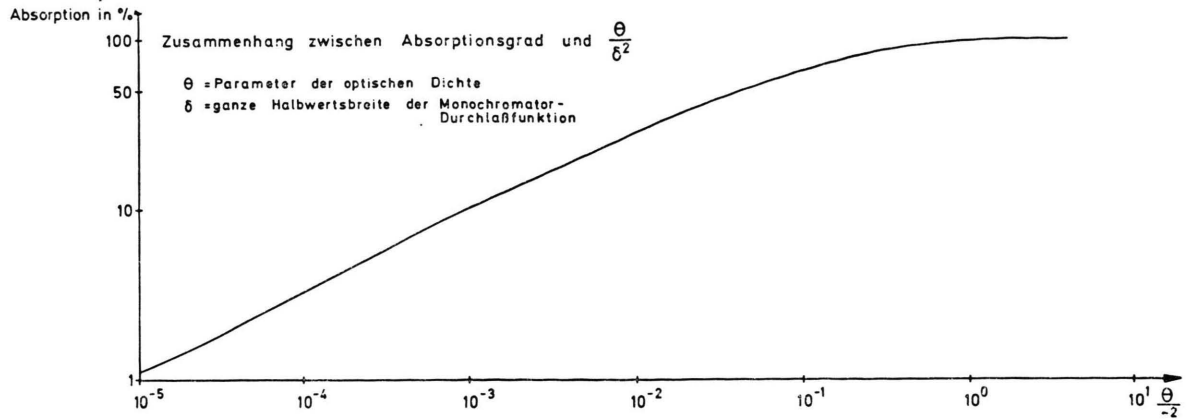


Abb. 2. Optische Anordnung und Blockschaltbild.

Abb. 3. Abhängigkeit des Absorptionsgrades  $A$  vom Parameter der optischen Dichte  $\theta$ .

druckverbreiterung (in den Linienflügeln, Lorentz-Profil) sowie durch thermische Doppler-Verbreiterung im Bereich der Linienmitte (Gauß-Profil) bestimmt. Infolge des optisch dichten Linienkerns ist die integrale Absorption praktisch durch die Stoßdämpfungstheorie bestimmt [3]. Die Resonanz-Eigendruckverbreiterung ist bei einer maximalen Konzentration von  $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  an freien Eisenatomen und einer minimalen Argonkonzentration von  $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zu vernachlässigen. Ebenso vernachlässigbar ist eine Verbreiterung infolge des quadratischen Stark-Effektes von thermisch erzeugtem FeII und freien Elektronen.

Unter diesen Voraussetzungen gilt für den Absorptionskoeffizienten  $k(\Delta\lambda)$  [4]:

$$k(\Delta\lambda) = \frac{e^2}{m_0 c^2} \frac{\bar{v}_{\text{rel}}}{2 \pi c} \lambda^4 f \sigma_L n_{\text{Ar}} n_{\text{Fe}} \frac{1}{(\Delta\lambda)^2}, \quad (3)$$

wobei  $e$  die Ladung des Elektrons mit der Ruhemasse  $m_0$  und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeuten.  $\lambda$  ist die Wellenlänge der Linienmitte des betreffenden elektrischen Dipolüberganges mit der Oszillatorenstärke  $f$ .  $n_{\text{Ar}}$  und  $n_{\text{Fe}}$  sind die Konzentrationen an Argon- bzw. Eisenatomen;  $\sigma_L(T)$  stellt den Stoßdämpfungsquerschnitt bei der jeweiligen mittleren Relativgeschwindigkeit  $\bar{v}_{\text{rel}}$  der beiden Stoßpartner dar.

Mit der Definition des Parameters  $\theta$  der optischen Dichte

$$\theta = k(\Delta\lambda) l (\Delta\lambda)^2 \quad (4)$$

läßt sich also das Beersche Gesetz nach Gl. (2) in folgender Form schreiben:

$$I(\Delta\lambda) = I_0 e^{-\theta/(\Delta\lambda)^2}. \quad (5)$$

Die Absorption im Bereich der Spektrallinie muß noch mit der Monochromatordurchlaßfunktion  $h(\Delta\lambda)$  gewichtet werden, so daß sich für die integrale Absorption  $A$  ergibt:

$$A = 1 - \frac{\int I d(\Delta\lambda)}{\int I_0 d(\Delta\lambda)} = 1 - \frac{\int e^{-\theta/(\Delta\lambda)^2} h(\Delta\lambda) d(\Delta\lambda)}{\int h(\Delta\lambda) d(\Delta\lambda)}. \quad (6)$$

Die Integrale in Gl. (6), die sich jeweils von  $\lambda - \delta$  bis  $\lambda + \delta$  erstrecken, wurden numerisch berechnet für die (experimentell bestimmte, annähernd dreieckförmige) Durchlaßfunktion  $h(\Delta\lambda)$  des Monochromators Zeiss M4GII; Halbwertsbreite  $\delta = 1,93 \text{ Å}$ .

Für eine vorgegebene Halbwertsbreite  $\delta$  der Durchlaßfunktion besteht somit ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Parameter  $\theta$  der optischen Dichte und dem jeweils gemessenen Absorptionsgrad  $A$ , der in Abb. 3 dargestellt ist.

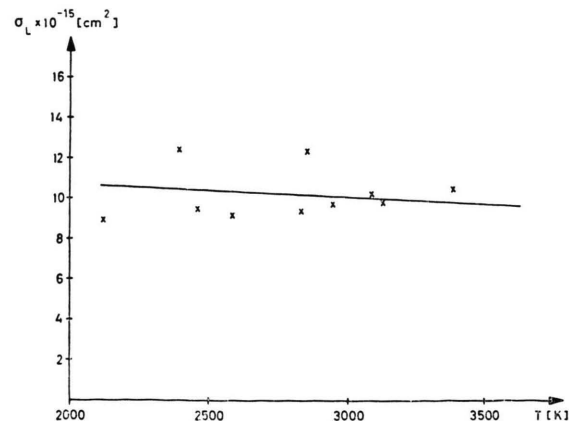
Abb. 4. Experimentell ermittelter Stoßverbreiterungsquerschnitt  $\sigma_L$ . Die durchgezogene Kurve zeigt die von der Theorie [3] geforderte Abhängigkeit  $\sigma_L = f(T)$ .

Tabelle 1.

$T$ [K]	$n_{\text{Ar}}[\text{cm}^{-3}]$	$n_{\text{Fe}}[\text{cm}^{-3}]$	$A$ [%]	$\bar{v}_{\text{rel}}[\text{cm sec}^{-1}]$	$\sigma[\text{cm}^2]$
2120	1,31 E + 19	5,0 E + 14	39,0	1,39 E + 05	8,996 E - 15
2385	1,10 E + 19	3,9 E + 14	38,0	1,47 E + 05	1,232 E - 14
2460	1,02 E + 19	3,9 E + 14	34,2	1,49 E + 05	9,491 E - 15
2585	1,03 E + 19	3,0 E + 14	30,0	1,53 E + 05	9,039 E - 15
2845	7,36 E + 18	2,7 E + 14	26,0	1,61 E + 05	9,461 E - 15
2860	7,75 E + 18	2,8 E + 14	30,0	1,61 E + 05	1,223 E - 14
2940	7,20 E + 18	3,3 E + 14	28,6	1,63 E + 05	9,655 E - 15
3085	6,30 E + 18	2,6 E + 14	25,0	1,67 E + 05	1,015 E - 14
3125	5,96 E + 18	2,3 E + 14	23,0	1,68 E + 05	9,896 E - 15
3380	5,50 E + 18	1,5 E + 14	19,0	1,75 E + 05	1,036 E - 14

Für die Berechnung der spezifischen Linienverbreiterungsquerschnitte  $\sigma_L(T)$  nach Gl. (3) wird  $k(\Delta\lambda)^2$  gemäß Gl. (4) durch den Parameter  $\theta$  der optischen Dichte (bei Stoßrohrdurchmesser 1) ausgedrückt, der aus  $A$  erhalten wird.

Die erhaltenen Werte  $\sigma_L(T)$ , samt den Werten der einzelnen Parameter, sind in Tab. 1 enthalten; für

die Oszillatorenstärke wird der Literaturwert  $f = 0,0248$  [5] verwendet. Die Abhängigkeit  $\sigma_L(T)$  ist in Abb. 4 dargestellt; die Meßpunkte ergeben keine signifikante Temperaturabhängigkeit im Rahmen der Meßgenauigkeit. Die eingezeichnete Gerade entspricht der theoretisch geforderten Temperaturabhängigkeit  $T^{-1/5}$  bei Dispersionswechselwirkung.

- [1] G. Traving, Über die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1960.
- [2] E. F. Greene u. J. P. Toennies, Chemische Reaktionen in Stoßwellen, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1959.
- [3] A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Springer-Verlag, Berlin 1968.

- [4] F. Naumann u. K. W. Michel, Z. Physik **255**, 348 (1972).
- [5] C. H. Corliss u. W. R. Bozmann, Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements, NBS Monograph 53, July 1962.