

# Untersuchungen über die Chemilumineszenz der Reaktionen von Lithium mit Halogenen

H. Neuert

I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Hamburg

Z. Naturforsch. **36a**, 524–540 (1981); eingegangen am 19. März 1981

*Investigations on the Chemiluminescence of the Reactions of Lithium with Halogens*

The chemiluminescent radiation from the reaction of lithium with the halogens  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  and some halogenated molecules has been registered in the visible region. A beam-gas device was used at gas pressures of about  $10^{-2}$  mb and Li-oven temperatures of 1000–1100 K. The spectral lines from the Li atomic states are prevailing. In the  $\text{Li} + \text{SF}_6$  reaction, excitations approaching the ionisation limit of Li are observed. The distribution of the population of the excited states is given for some cases. The mechanism of the reactions is discussed in the light of the corresponding reactions of Na, K, Cs with the halogens, as described in the literature. The participation of the Li-dimer in the reaction processes is evident. No Li-halide fluctuation band structures were found.

Strong  $\text{Li}_2\text{-A-X}$ -,  $\text{-B-X}$ - and  $\text{-C-X}$ -bands appear in nearly all the spectra at higher Li-beam intensities, the excitation of which is discussed. Further molecular bands were observed, emitted from electronically excited states of the halogen molecules  $\text{Br}_2$  and  $\text{I}_2$ . It is supposed that they are produced by energy transfer collisions mainly from the Li-halide molecules vibrationally excited in their electronic ground state. The appearance of molecular bands from electronically excited states of  $\text{CuCl}$  and  $\text{CuBr}$  in the spectra is described.

## Einleitung

Von den chemischen Reaktionen zwischen Atomen und einfachen Molekülen haben solche eine besondere Beachtung gefunden, die bereits bei thermischen Energien mit positiver Energiebilanz ablaufen. Der Reaktionsverlauf ist wesentlich durch die Exothermizität bestimmt. Daher war es Gegenstand vieler Untersuchungen, die Aufteilung dieser Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade der Reaktionsprodukte zu studieren. Als besonders aufschlußreich haben sich dabei Untersuchungen gezeigt, die auf Grund einer hochentwickelten Atom- bzw. Molekularstrahltechnik Einzelstoßvorgänge unter auswählbaren Bedingungen zu studieren erlaubten, die sogenannten „Untersuchungen mit gekreuzten Strahlen“, bei denen aus Messungen der Winkel- und Energieverteilung der Reaktionsprodukte Erkenntnisse über Reaktionsabläufe und die Energieaufteilung resultierten. Eine weitere Gruppe von Untersuchungen bediente sich der Spektroskopie, da mit einer noch von der Reaktion abhängenden beträchtlichen Häufigkeit die aus der Reaktion stammende Energie (meist einige eV) auch zur

elektronischen Anregung der Reaktionsprodukte führt. Letzteres ist die Ursache des häufig beobachtbaren Leuchtens aus chemischen Reaktionen (Chemilumineszenz). Das genaue Studium der emittierten Spektren kann Aussagen über die Energieaufteilung, die Reaktionsabläufe und zusätzlich über die molekularen Eigenschaften der betroffenen Spezies liefern.

Häufig untersuchte Reaktionen dieser Art sind die der Alkalimetalle mit den Halogenen. Eine umfassende und kompetente Übersicht über dieses Gebiet haben Davidovits und MacFadden [1] gegeben. Hier sind u.a. sowohl die zahlreichen Erkenntnisse aus den Stoßprozessen, als auch die aus der Chemilumineszenz zusammengefaßt worden. Ein grundlegend wichtiges Ergebnis ist, daß die reaktiven Wirkungsquerschnitte solcher Reaktionen mit  $\sigma_r \approx 100 \text{ \AA}^2$  recht groß sind. Die Chemilumineszenzspektroskopie lieferte seit den ersten Untersuchungen von Polanyi [2] und den wegweisenden Experimenten von Ottinger und Zare [3] mit gekreuzten Strahlen zahlreiche Informationen über die elektronisch angeregten Zustände der Alkaliatome und der als Reaktionsprodukte entstehenden Alkalihalogenide [4]. Während viele Resultate aus der Analyse der von diesen Zuständen ausgehenden Strahlung gewonnen werden konnten,

---

Reprint requests to Prof. Dr. H. Neuert, I. Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg, Jungiusstr. 9, D-2000 Hamburg 36.

0340-4811 / 81 / 0500-0524 \$ 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 digitized 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.

können weitere neuere Untersuchungen mit Lasern noch mehr und genauere Kenntnisse über die Schwingungs- und Rotationsanregungen im elektronischen Grundzustand der Alkalihalogenide hervorbringen.

Bei der Durchsicht der Literatur war aufgefallen, daß zwar viele Chemilumineszenzuntersuchungen an Reaktionen von Natrium und den schwereren Alkalimetallen vorliegen, solche mit Lithium aber nur vereinzelt, z. B. bei  $\text{Li} + \text{NF}_3$  [5] bekannt sind. Dies bezieht sich sowohl auf das Studium der Alkaliatomanregungen, als auch auf das der von höher angeregten Alkalihalogeniden emittierten Bandenspektren. Die letzteren sind gekennzeichnet durch intensive „Fluktuationsbänder“ [4], deren Analyse sehr zur Kenntnis der Potentialkurven der elektronisch angeregten Alkali-

halogenide beigetragen hat, die früher erzielten Resultate von Levi [6] festigte und ergänzte und zu zahlreichen theoretischen Arbeiten anregte.

In der hier vorliegenden Arbeit sollen neuere Ergebnisse an Reaktionen von  $\text{Li}$  und  $\text{Li}_2$  mit den Halogenen  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , sowie mit einigen halogenhaltigen Molekülen (z. B.  $\text{SF}_6$ ) dargestellt und die Resultate mit den Erkenntnissen aus den älteren Arbeiten über  $\text{Na}$  und  $\text{K}$  mit Halogenen in Beziehung gesetzt werden. Aus Tab. 1 kann man entnehmen, daß die Reaktionen von  $\text{Li}$  mit den Halogenen dadurch gekennzeichnet sind, daß hier die Differenz aus Ionisierungspotential von  $\text{Li}$  und Elektronenaffinität des Halogens im Vergleich zu den anderen Alkalimetallen am größten und daher der Kreuzungsradius  $R_c$  für den Elektronensprung bei der Bildung des ionisch gebundenen Grundzustandes eines Halogenids am kleinsten ist (vergl. Tabelle 2). Schließlich nehmen die Bindungsenergien der  $\text{Li}$ -Halogenide im Vergleich zu denen der anderen Alkalimetalle die größten Werte an (Tabelle 1). Diese Daten sind von Bedeutung für die Reaktionsmechanismen und die möglichen elektronischen Anregungen der Atome und Moleküle.

Tab. 1. Verwendete Daten der Alkaliatome und -Moleküle.

IP (eV)	$\text{Li}$	$\text{Na}$	$\text{Li}_2$	$\text{Na}_2$
	5,39	5,139	5,13 <sup>a</sup>	4,8889 <sup>b</sup>
EA (eV)	F	Cl	Br	I
	3,399 <sup>c</sup>	3,615 <sup>c</sup>	3,364 <sup>c</sup>	3,061 <sup>c</sup>
EA <sub>v</sub> (eV)	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$	$\text{SF}_6$
	1,02 <sup>d</sup>	1,47 <sup>d</sup>	1,72 <sup>d</sup>	
EA <sub>0</sub> (eV)	2,38 <sup>f</sup>	2,51 <sup>f</sup>	2,58 <sup>f</sup>	0,6 <sup>e</sup>
D <sub>0</sub> (M <sub>2</sub> ) (eV)	$\text{Li}_2$	$\text{Na}_2$		
	1,07 <sup>g</sup>	0,74 <sup>h</sup>		
D <sub>0</sub> (X <sub>2</sub> ) (eV)	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$	
D <sub>0</sub> (XY) (eV)	2,52 <sup>i</sup>	2,01 <sup>i</sup>	1,58 <sup>i</sup>	
			ICl	IBr
			2,15 <sup>m</sup>	1,82 <sup>m</sup>
D(MX) (eV)	F	Cl	Br	I
Li	5,95 <sup>i</sup>	4,85 <sup>i</sup>	4,35 <sup>i</sup>	3,548 <sup>k</sup>

<sup>a</sup> E. W. Rothe, B. P. Mathur u. G. P. Rech, *Chem. Phys. Letters* **53**, 74 (1978).

<sup>b</sup> S. Leutwyler, M. Hofmann, H. Hani u. E. Schumacher, *Chem. Phys. Letters* **77**, 257 (1981).

<sup>c</sup> H. Hotop u. C. Lineberger, *J. Phys. Chem.* **4**, 539 (1975).

<sup>d</sup> M. M. Hubers, A. W. Klein u. J. Los, *Chem. Phys.* **17**, 303 (1976).

<sup>e</sup> R. N. Compton u. C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.* **59**, 4140 (1973).

<sup>f</sup> W. A. Chupka, J. Berkowitz u. D. Gutman, *J. Chem. Phys.* **55**, 2724 (1971); H. Dispert u. K. Lacmann, *J. Mass Spectr.* **28**, 49 (1978).

<sup>g</sup> W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **65**, 2038 (1976).

<sup>h</sup> P. Kusch u. M. M. Hessel, *J. Chem. Phys.* **68**, 2591 (1978).

<sup>i</sup> Nat. Bur. Stand. Bond Diss. Energies in simple molecules, NBS, Nr. 31 (1970).

<sup>j</sup> T. M. Su u. St. J. Riley, *J. Chem. Phys.* **71**, 3194 (1978).

<sup>k</sup> J. A. Kant, *J. Chem. Phys.* **49**, 5144 (1968).

<sup>m</sup> A. G. Gaydon, *Diss. Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, Chapman and Hall, New York 1968.

## Experimentelle Anordnungen

### 1. Apparatur

Für die Untersuchungen standen 2 Apparaturen zur Verfügung. In einer älteren Anlage [7, 8, 9] befindet sich der Reaktionsraum in einer Pyrexglas-kuppel von 30 cm Ø, die auf eine Grundplatte aufgesetzt wird. Diese enthält die Öffnung zu einer Oldiffusionspumpe (600 l/s), die Bohrungen für die Gaszufuhr und die elektrischen Anschlüsse für den Ofen und das Thermoelement. Der Ofen, der sich bereits bei früheren Experimenten zur Erzeugung von Li-Atomstrahlen bewährt hatte [10], besteht aus einem indirekt geheizten Edelstahlzylinder. Er ist umgeben von VA-Abschirmblechen. Die Li-Strahlintensität konnte durch die Ofentemperatur (980–1120 K) variiert werden. Die Gaszufuhr wurde durch Nadelventile reguliert. Bei Verwendung von  $\text{I}_2$ , ICl und IBr wurden die Substanzen in einem Vorratsbehälter erhitzt.

Der Gasdruck im Reaktionsraum wurde mit Thermotron- und Penning-Vakuummeter registriert und ist somit relativ ungenau. Die Drücke lagen in den meisten Fällen bei etwa  $10^{-2}$  mb. Es handelt sich demnach bei dieser Apparatur um eine „Strahl-

Gas“-Anordnung. Die verwendeten Gasdrücke führten zu intensiven Leuchterscheinungen, in denen auch schwächer auftretende Linien und Banden erkannt werden konnten. Auf Grund der mittleren freien Weglänge der Teilchen war zu erwarten, daß auch sekundäre und tertiäre Reaktionen auftreten. Allerdings kann man wohl noch nicht von einem thermischen Gleichgewicht zwischen den Reaktionspartnern im Reaktionsraum sprechen.

In einer später entwickelten Apparatur [11] sind Ofenraum und Reaktionsraum getrennt angeordnet (Zweikammer-Apparatur). Dadurch wurde die Strahlgeometrie verbessert und das Eindringen des Reaktionsgases in die Ofenkammer stark reduziert. Der Reaktionskammerdruck kann so niedrig gehalten werden, daß praktisch Einzelstoßbedingungen herbeigeführt werden können. Zur Beobachtung in und senkrecht zur Strahlrichtung waren  $\text{CaF}_2$ -Fenster angebracht.

Das Lithium wurde von Fa. Merck und Fa. Alpha Products bezogen und wies eine Reinheit von 99,9% auf. Bei der notwendigen Ofentemperatur enthielten die Atomstrahlen einen Anteil an Alkalidimeren von einigen % (Abbildung 1). Wie noch

gezeigt werden wird, ist die Beteiligung der Alkalidimere am Zustandekommen der Lumineszenz von wesentlicher Bedeutung. Auch ein geringer Anteil an Trimeren (10<sup>-3</sup>%) ist bei höheren Temperaturen möglich.

## 2. Spektraler Nachweis

Die meist einige cm ausgedehnte Leuchtzone wurde durch eine Quarzlinse auf den Eingangsspalt eines 1m-McPherson Scanning Monochromators abgebildet. Die verwendeten Gitter von 600 Strichen/mm und 1200 Strichen/mm waren bei 3000 Å, bzw. 5000 Å geblazed. Die gezeigten Spektren sind fast alle mit der erstgenannten Anlage und dem ersten Gitter aufgenommen worden. Es konnten damit die Linien bis etwa 300 nm aufgenommen werden, was durch Kontrollaufnahmen mit einer Hg-Lampe im Innern der Glaskuppel geprüft wurde [8]. Eingangs- und Ausgangsspalt des Monochromators waren mit LiF-Fenstern versehen. Die Spektren wurden mit einem gekühlten EMI-9558 QB-Multiplier aufgenommen. Das Signal wurde über ein Keithley-Elektrometer auf einen  $x$ - $t$ -Schreiber übertragen. Die relative spektrale Empfindlichkeit der gesamten Anlage wurde mit einer geeichten Wolframbandlampe bestimmt. Die Übertragungsfunktion ist in Abb. 2 für das 600 Strich/mm-Gitter eingezeichnet. Sie ist bei den in Abb. 16 verwendeten Linienintensitäten entsprechend berücksichtigt. Jedoch sind die sonst gezeigten Spektren meist nicht korrigiert. Mit einem angemessenen Signal-Rausch-Verhältnis konnten Signale von 10<sup>-10</sup> A gemessen werden. Dies bedeutet für den Fall des 600/mm-Gitters bei 6000 Å in der zweiten Meßapparatur einen noch messbaren Photonenfluß von 10<sup>4</sup> Photonen/s und unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse einen Photonenfluß im Reaktionsraum von 10<sup>7</sup>–10<sup>8</sup> Photonen/s [11]. Um die Registrierung intensitätsschwächerer Bereiche in den Spektren zu verbessern, wurden wahlweise Schottfilter verwendet; z. B. wurde die Intensität der LiD-Linie durch das Filter BG 7 (Transparenz für 670,8 nm etwa 0,011) hinreichend geschwächt [8].

## Messungen und Ergebnisse

### 1. Allgemeine Übersicht über die gewonnenen Ergebnisse

Bei der Verwendung der beiden Apparaturen zeigten sich keine prinzipiellen Unterschiede in den

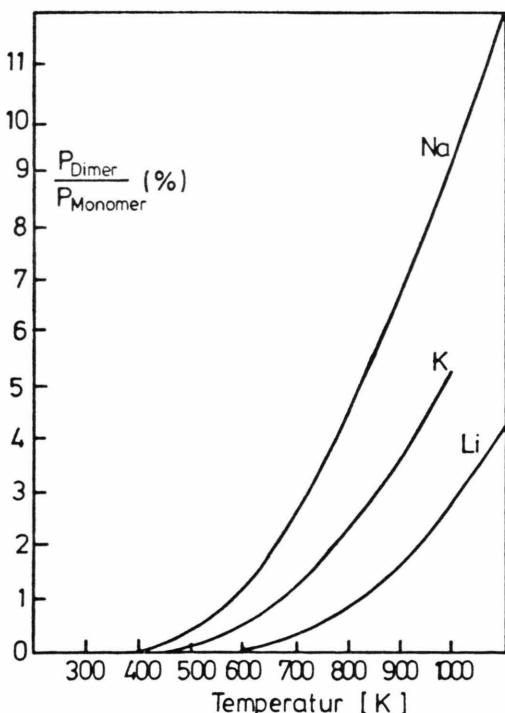


Abb. 1. Anteil der Alkalidimere am Metalldampfstrahl bei Annahme thermischen Gleichgewichts [12].

Ergebnissen. Die Einkammer-Apparatur lieferte mehr Strahlungsintensität. Messungen der Abhängigkeit von der Ofentemperatur, d.h. von der Intensität des Li-Strahls und vom Dimerenanteil erwiesen sich wegen der Wärmeträgerheit des Ofens als kaum durchführbar, dagegen konnten die Drücke des Reaktandengases zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-1}$  mb verändert werden. Die visuelle Erscheinung der Chemilumineszenz war meist recht intensiv und durch das starke Auftreten der roten LiD-Linie bei 670,8 nm bestimmt. Die in dieser enthaltene Intensität war oft 100-mal größer als die aus allen anderen Spektralbereichen. Bei komplexeren Reaktandengasen, wie z.B. SF<sub>6</sub> oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, machte sich das Auftreten eines Kontinuums im kürzerwelligen Bereich stärker bemerkbar.

Bei Drücken um  $10^{-2}$  mb reichte die Leuchtzone bei allen Li-Reaktionen bis zu etwa 5 cm vor der Ofenöffnung, bei Erhöhung des Druckes reduzierte sie sich entsprechend. Dieser Befund bestätigt, daß der reaktive Wirkungsquerschnitt der Li + Halogen-Reaktionen groß ist, in Einklang mit dem Ergebnis aus den Reaktionen mit schwereren Alkaliatomen, für die bei thermischen Geschwindigkeiten Werte von bis zu  $\approx 200 \text{ \AA}^2$  gemessen wurden [1]. Für die Li-Reaktionen liegen hierzu genauere Resultate aus Streuprozessen vor [13]. Auch die nicht-reaktiven Prozesse zeigen Wirkungsquerschnitte von fast gleicher Größe [1]. Es ist daher verständlich, daß sich die Leuchtzone wegen des hohen Wertes von  $\sigma_r$  auf einen recht engen Bereich beschränkt und andererseits wegen des vergleichbaren Streuquerschnitts ziemlich gleichmäßig nach allen Richtungen hin verteilt.

In der beschriebenen Weise unterscheiden sich die hier untersuchten Reaktionen typisch von einigen anderen chemilumineszenten Reaktionen, bei denen die Streuquerschnitte die der reaktiven Stöße deutlich überschreiten. In diesen Fällen findet man eine Leuchterscheinung mit geringerer Leuchtdichte, die sich aber auf einen weit größeren Bereich in der Reaktionskammer verteilt. Ein solcher Fall liegt z.B. bei der Reaktion Ca + N<sub>2</sub>O vor, wie Ottinger [14] anschaulich beschrieben hat. Bei einigen hiesigen Untersuchungen zeigte in entsprechender Weise die Reaktion Sr + N<sub>2</sub>O ein solches, gegenüber den Li-Halogen-Reaktionen anderes Leuchtverhalten sehr deutlich [15, 16].

Während die bisher genannten Erscheinungen bei den Reaktionen mit Li durchaus von gleicher Art wie die bei den schwereren Alkaliatomen waren, ergaben sich bei den Molekülspektren grundlegende Unterschiede. Es sei daran erinnert, daß das Stu-

dium der Moleküllbanden mit zu den ersten Beobachtungen an Alkalihalogeniden von Haber und Mitarb. [17] und von Beutler und Levi und anderen Autoren [1] führten, die dann in der Arbeit von Levi [6] ergänzt und zusammengefaßt worden sind. Bereits aus diesen Resultaten war deutlich geworden, daß stabile elektronisch angeregte Zustände bei den Li-Halogeniden nicht erkennbar waren, so daß sich die Molekülspektren nur als Kontinua mit überlagerten Strukturen darstellten, die später z.B. von Berry und Klemperer näher beschrieben worden sind [18, 19]. Die Halogenide der schwereren Alkaliatome weisen dagegen ausgeprägte Fluktuationsbanden auf, deren Intensität und Breite des Bereichs bei den K-Halogeniden noch ca. 60 Übergänge aus einem flach gebundenen elektronischen Zustand zeigen [4, 11, 20]. Bei NaCl und NaBr sind sie aber nur noch schwach ausgeprägt und weniger ausgedehnt, und bei NaI nicht mehr erkennbar [20]. Bei den Li-Halogeniden sind Fluktuationsbanden nicht mehr gefunden worden [11, 21].

Ein besonderes Merkmal der hier gewonnenen Spektren, insbesondere bei etwas höheren Drücken, ist das Auftreten weiterer, zum Teil ausgeprägter Banden, die vor allem aus der Anregung der Alkalidimere, zu einem geringeren Anteil aus einer Anregung des Reaktandengases stammen. Banden der ersten Art sind gelegentlich auch schon bei Chemilumineszenzuntersuchungen mit schwereren Alkalidimeren erwähnt worden [4, 11, 20]. Sie sind hier vermutlich z.Tl. auf die starke Intensität an Li-Atomen im 2p-Zustand zurückzuführen, von denen ein Energieübertrag auf die Li-Dimere stattfindet (vgl. S. 536). Daneben muß unter günstigen Energieverhältnissen die Resonanzabsorption der Atomlinien im Gas beachtet werden. So war bei früheren Chemilumineszenzuntersuchungen von Na mit I<sub>2</sub> die Resonanzanregung durch die NaD-Linie deutlich aufgetreten [20]. Bei Li können allerdings die beobachteten Banden auf Grund der Energie der LiD-Linie nicht auf einen solchen Prozeß zurückgeführt werden. Hier kann aber eine Rolle spielen, daß auf Grund des hohen reaktiven Wirkungsquerschnitts der Li-Reaktionen auch eine beträchtliche Intensität an hoch schwingungsangeregten Li-Halogeniden im elektronischen Grundzustand vorliegt. Dies ist auch den Molekularstrahluntersuchungen über reaktive Stoßprozesse und ihre Reaktionsprodukte zu entnehmen [22]. Da gerade bei

den Li-Halogeniden relativ große Energien im elektronischen Grundzustand aufgenommen werden können, führt ein Übertrag der Energie aus diesem auf Halogenmoleküle vermutlich zu einer solchen Anregung, wobei z.B. bei I<sub>2</sub> der Wirkungsquerschnitt für solche Prozesse besonders groß ist, aber auch Stöße mit ICl und IBR und möglicherweise auch bei Br<sub>2</sub> noch zu gut wahrnehmbaren Banden führen können.

Schließlich muß insbesondere bei den Reaktionen mit Li<sub>2</sub> mit der Bildung stabiler oder längerlebiger Komplexe gerechnet werden, die ebenfalls elektronisch angeregt sein können. Über deren Spektren ist zu wenig bekannt, um genauere Aussagen hier einbringen zu können. Es liegt aber nahe, das Auftreten von Kontinua in den Spektren, z.B. der Abb. 13 und 14 auf die Beteiligung solcher größerer Moleküle zurückzuführen.

Auf Grund der sehr zahlreichen Arbeiten über die chemilumineszenten Reaktionen von Na und K, sowie von Na<sub>2</sub> und K<sub>2</sub> mit den Halogenen [4, 23] ergaben sich eine Reihe von Reaktionsschritten, die zur Anregung der Alkaliatome und -halogenide führen können. Grundsätzlich können diese auch bei den Li-Reaktionen in gleicher Weise erwartet und diskutiert werden. Sie sollen daher zum Verständnis der folgenden Ausführungen noch einmal zusammengestellt werden (M für Alkaliatome, X für Halogenatome, MX<sup>†</sup> für schwingungsangeregte Moleküle im Grundzustand, MX\* und X<sub>2</sub>\* für solche im elektronisch angeregten Zustand).

- (1) M + X<sub>2</sub> → MX<sup>†</sup> + X
- (1a) M + XY → MX<sup>†</sup> + Y  
→ MY<sup>†</sup> + X
- (2) M + MX<sup>†</sup> → MX + M\*
- (3) M<sub>2</sub> + X → MX<sup>†</sup> + M
- (4) M<sub>2</sub> + X → MX + M\*
- (5) M<sub>2</sub> + X<sub>2</sub> → MX<sup>†</sup> + MX<sup>†</sup>
- (5a) M<sub>2</sub> + XY → MX<sup>†</sup> + MY<sup>†</sup>
- (6) M<sub>2</sub> + X<sub>2</sub> → M + MX<sup>†</sup> + X
- (7) M<sub>2</sub> + X<sub>2</sub> → M\* + MX + X
- (8) M<sub>2</sub> + XY → MX + Y + M\*
- (9) MX<sup>†</sup> + X<sub>2</sub> → MX + X<sub>2</sub>\*
- (10) MX<sup>†</sup> + XY → MY + X<sub>2</sub>\*

Die Exothermizitäten der wichtigsten Reaktionen sind in Tab. 2 enthalten.

Tab. 2. Exothermizitäten (eV).

	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub>
Li + X <sub>2</sub> → LiX + X	2,33	2,34	1,97	2,05
Li <sub>2</sub> + X → LiX + Li	3,78	3,28	2,47	
Li <sub>2</sub> + X <sub>2</sub> → LiX + LiX	6,1	5,62	4,45	
Li <sub>2</sub> + X <sub>2</sub> → Li + LiX + X	1,3	1,3	1,0	

## 2. Resultate

a) Li + Cl<sub>2</sub>. Wie aus der Abb. 2 hervorgeht, ist bei niedrigen Drücken die Chemilumineszenz von der roten LiD-Linie bestimmt. Auch die Anregung der n = 3-Zustände ist noch recht intensiv, höhere Zustände sind schwächer bevölkert. Bei höheren Drücken (Abb. 3) treten zusätzliche Banden auf. Sie stammen hier aus der Anregung des Li<sub>2</sub>-A-X-Systems und aus CuCl-Banden, über die noch berichtet wird. Setzt man dem Reaktandengas He ( $8 \times 10^{-2}$  mb) zu, so werden die Li<sub>2</sub>-Banden und die höheren Atomanregungen stark unterdrückt. Herausragend ist die A-X-Progression  $v' = 5 - v'' = 0 - 8$ , wie auch im Falle der Reaktion mit SF<sub>6</sub> (Abbildung 19).

b) Li + Br<sub>2</sub>. Abbildung 4 zeigt, daß hier die Anregung der Atomlinien bis etwa n = 4 in gleicher Weise wie bei Cl<sub>2</sub> erfolgt. Sie zeigt bei den hier relativ hohen Drücken ebenfalls die intensive Anregung der Li<sub>2</sub>-Banden, wobei auch B-X- und C-X-Banden deutlich bei einer besseren Auflösung (Spaltbreite 200 μm) in Abb. 5 zu erkennen sind.

c) Li + I<sub>2</sub>. Das Gesamtspektrum aus dieser Reaktion (Abb. 6) zeigt bei einem verhältnismäßig starken Li-Strahl neben starken Linien aus den 2p-2s- und 3-2p-Übergängen ausgeprägte Li<sub>2</sub>-Banden. Deutlich erkennbar ist ein I<sub>2</sub>-Bandenspektrum. Aus dem mit guter Auflösung aufgenommenen Teilspektrum im Bereich 540–650 nm (Abb. 21) ist ersichtlich, daß dessen Banden der Anregung des I<sub>2</sub> im B-X-System bei verhältnismäßig hohen v'-Werten zugeordnet werden können. Fügt man dem Gas wieder Edelgas (Argon  $8 \times 10^{-3}$  mb) zu, werden hier alle höheren Anregungen (oberhalb etwa 3d), sowie die Li<sub>2</sub>-B-X- und C-X-Banden in auffälliger Weise unterdrückt, wie, exemplarisch auch für andere Reaktionen, in Abb. 7 zu sehen ist.

d) Li + SF<sub>6</sub>. Die Spektren aus dieser Reaktion wurden bei ansteigenden Drücken aufgenommen (Abbildung 8). Hier sind die Intensitäten der Linien

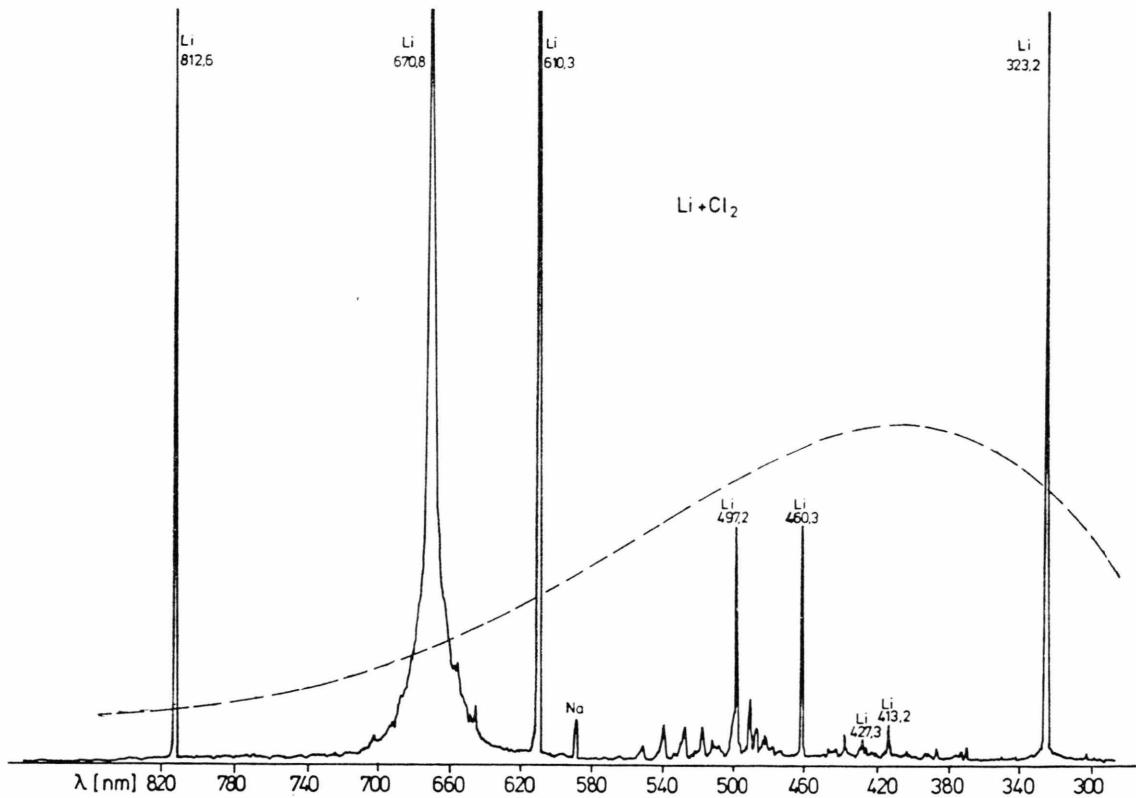


Abb. 2. Chemilumineszenzspektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{Cl}_2$  (1000 K;  $6 \times 10^{-4}$  mb) und spektrale Empfindlichkeitskurve des gesamten Nachweissystems [11].

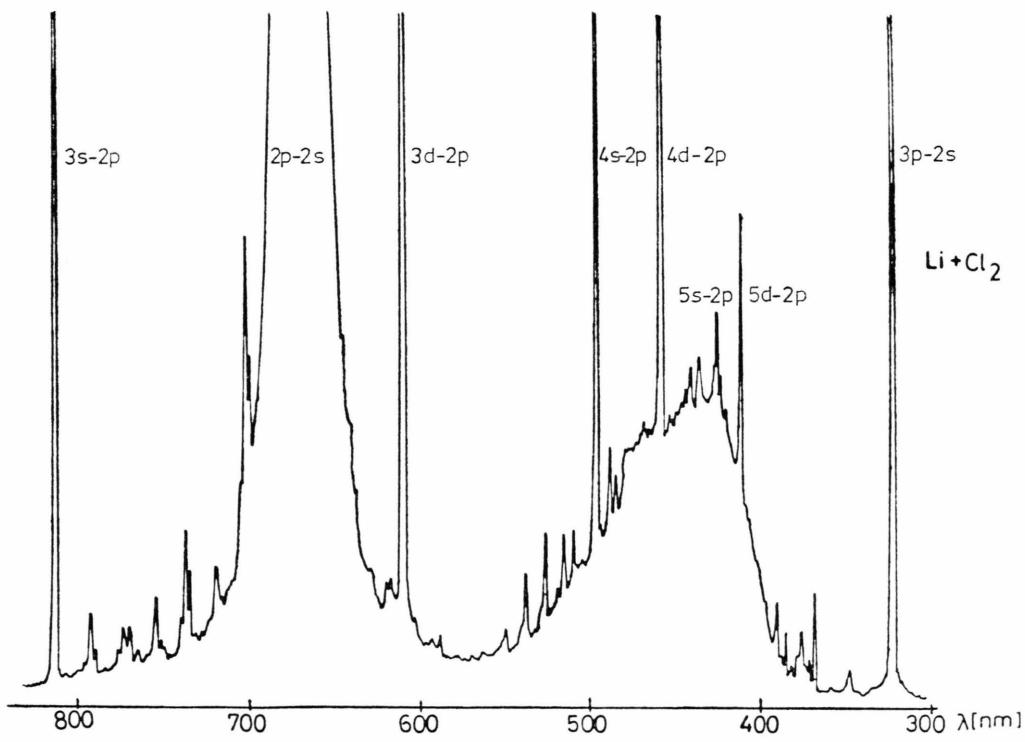


Abb. 3. Bandensysteme im Spektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{Cl}_2$  (1040 K;  $2 \times 10^{-2}$  mb) [8].

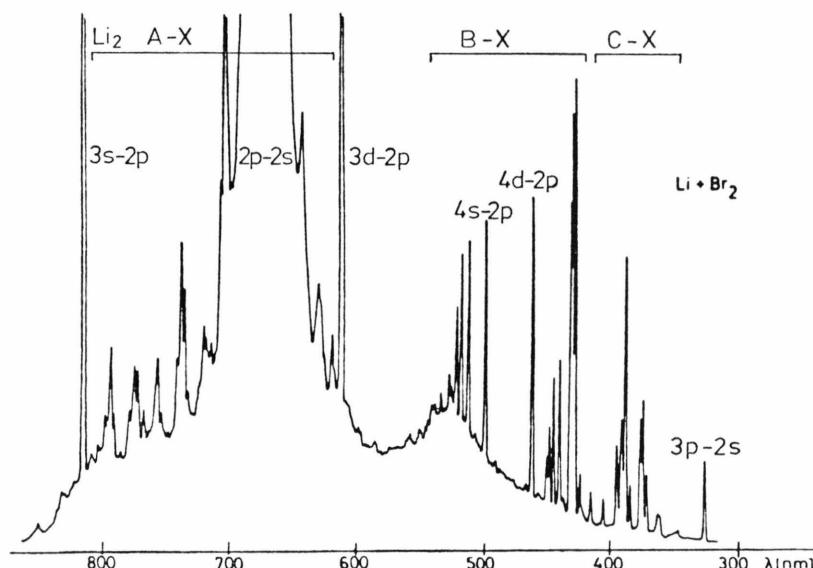


Abb. 4. Chemilumineszenzspektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{Br}_2$  und  $\text{Li}_2$ -Bandensysteme (1060 K;  $6 \times 10^{-2}$  mb) [8].

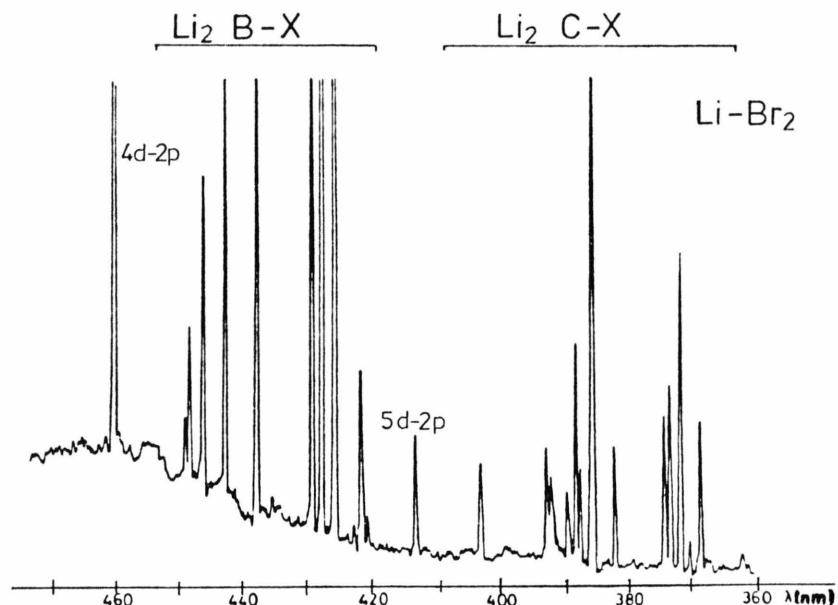


Abb. 5.  $\text{Li}_2\text{-B-X}$ - und  $\text{-C-X}$ -Banden im Spektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{Br}_2$ , mit verbesserter Auflösung (Spaltbreite 200  $\mu\text{m}$ ) [8].

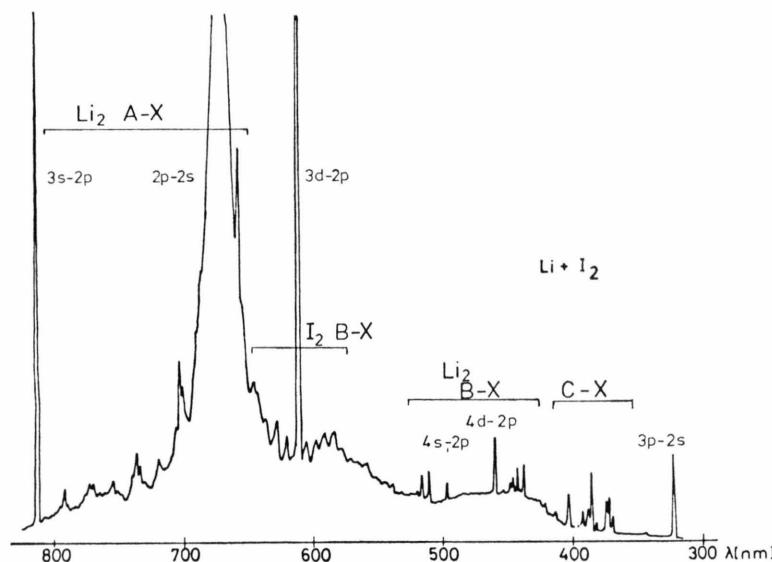


Abb. 6. Chemilumineszenzspektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{I}_2$  (1070 K;  $8 \times 10^{-2}$  mb) [8].

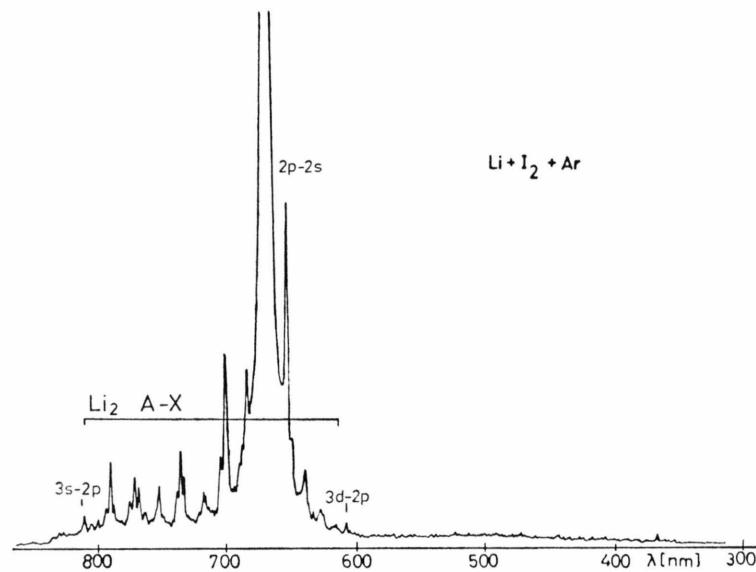


Abb. 7. Spektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{I}_2$  bei Argonzusatz (1040 K;  $2 \times 10^{-2}$  mb/Argon  $8 \times 10^{-2}$  mb) [8].

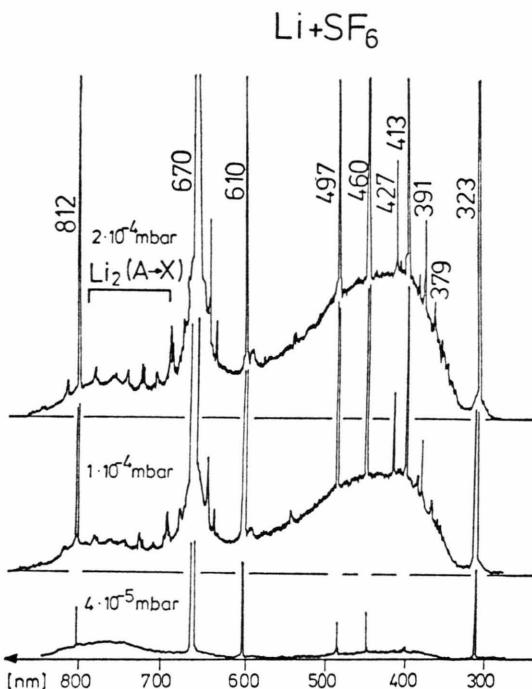


Abb. 8. Chemilumineszenzspektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{SF}_6$  bei verschiedenen Drücken (1000 K) [9, 54].

nicht so dominant wie bei den obigen Reaktionen, was visuell zu einer stärker gelblichen Färbung des Leuchtens führt. Für letzteres ist vor allem auch ein deutlich nicht aufgelöstes Quasi-Kontinuum im Bereich 350–600 nm verantwortlich. Die auf dessen kurzwelliger Flanke auftretenden Bandenstrukturen sind bereits früher näher analysiert worden [24]. Sie sind einer Emission aus dem  $A^2\Pi_t$ - $X^2\Pi_t$ -System des SF zuzuschreiben. Abbildung 9 zeigt hierzu eine typische Aufnahme mit höherer Auflösung. Dieselben Strukturen sind auch bei den Reaktionen  $\text{Na} + \text{SF}_6$  und  $\text{Na} + \text{SF}_4$  aufgetreten [24].

Wie zusätzliche Messungen zeigten [11], steigt die Intensität der Atomlinien zunächst etwa linear, bei höheren Drücken aber wesentlich rascher als der Gasdruck an. Offenbar treten dann in stärkerem Maße Mehrfachreaktionen über die Anregung von  $\text{LiF}^+$  auf. Hierfür spricht auch, daß recht hohe Anregungen bis fast zur Ionisierungsgrenze des Li erreicht werden (Abb. 10).

e)  $\text{Li} + \text{ICl}$  und  $\text{Li} + \text{IBr}$ . Die Fig. 11 und 12 zeigen die Spektren aus  $\text{Li} + \text{ICl}$  und  $\text{IBr}$ . Sie weisen beide u.a. ein nicht aufgelöstes Kontinuum im blauen

Bereich auf, sind aber sonst dem Spektrum aus  $\text{Li} + \text{I}_2$  sehr ähnlich. Interessanterweise ist auch das  $\text{I}_2$ -B-X-System zu erkennen. Ebenso treten die Banden des  $\text{Li}_2$ , sowie auch die bei Reaktionen mit  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  jeweils gefundenen Banden des  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  (s. S. 538) deutlich hervor. Bei Zusatz von Argon zum Gas wurden wie bei den Reaktionen mit  $\text{I}_2$  die höheren Linien, die  $\text{Li}_2$ -Banden und das Kontinuum unterhalb von 620 nm weitgehend unterdrückt.

f)  $\text{Li} + \text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Li} + \text{CF}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Li} + \text{CCl}_4$  und  $\text{Li} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Spektren aus diesen Reaktionen weisen, mit Ausnahme des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , insbesondere breite Kontinua im Bereich 300–600 nm auf, die hier nicht näher gedeutet werden können. Die Li-Atomlinien sind verhältnismäßig schwach (Abb. 13 und 14). Neben den später als  $\text{CuCl}$ - und  $\text{CuBr}$ -Banden erkannten Strukturen traten bei  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  auch solche auf, die auf eine Anregung der  $\text{Br}_2$  hinweisen.

Dagegen ist bei  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  das Kontinuum nur schwach ausgeprägt (Abbildung 15). Die atomaren Anregungen reichen bis zu höheren Niveaus (6d), was auf die Beteiligung der Reaktionen (5) und (2) hinweist. Die im Bereich um 430 nm auftretenden Banden sind offenbar einer Emission des CH ( $^2A-^2\pi$ ), wie sie von Butler [25] und von Baranavski [26] gefunden worden ist, zuzuschreiben. Banden des C<sub>2</sub> wurden in keinem Falle beobachtet.

## Analyse der Resultate und Diskussion

### 1. Atomlinien

In der Emission aus den untersuchten Li-Reaktionen ist die sehr intensive rote LiD-Linie (670,8 nm  $\sim 1,848$  eV) vorherrschend. Diese ist bei den reinen Halogenen besonders ausgeprägt, wobei man für die Intensitäten bei vergleichbaren Drücken ( $\approx 10^{-2}$  mb) findet

$$I_{\text{SF}_6} < I_{\text{Cl}_2} < I_{\text{Br}_2} < I_{\text{ICl}} < I_{\text{IBr}} < I_{\text{I}_2}.$$

Die Besetzungshäufigkeit des 2p-Zustandes ist dadurch bestimmt, daß dieser einerseits energetisch am leichtesten erreichbar ist, z.B. durch die Reaktionsschritte (1) mit (2), ferner (4), sowie (5) mit (2). Außerdem führen zahlreiche Übergänge aus höheren Niveaus zu 2p-Zustand. Da höhere Zustände vielfach aus den Reaktionen des  $\text{Li}_2$  entstehen, ist verständlich, daß die LiD-Linie bei

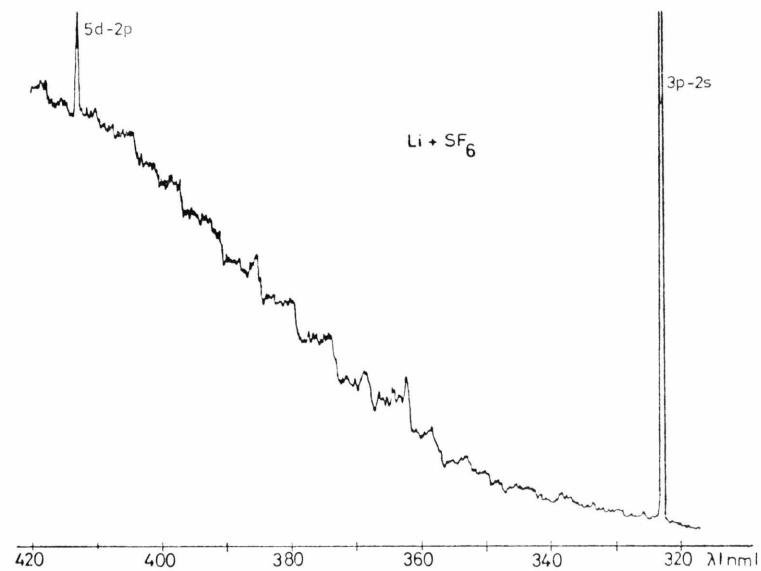


Abb. 9. Kurzwellige Banden im Spektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{SF}_6$  (1020 K;  $2 \times 10^{-2}$  mb) [8].

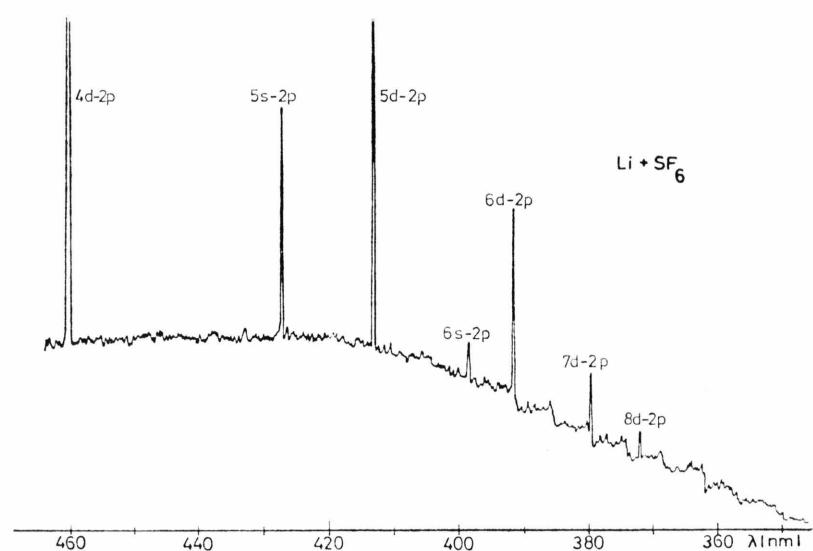


Abb. 10. Atomlinien im Spektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{SF}_6$  (1070 K;  $1,5 \times 10^{-2}$  mb) [8].

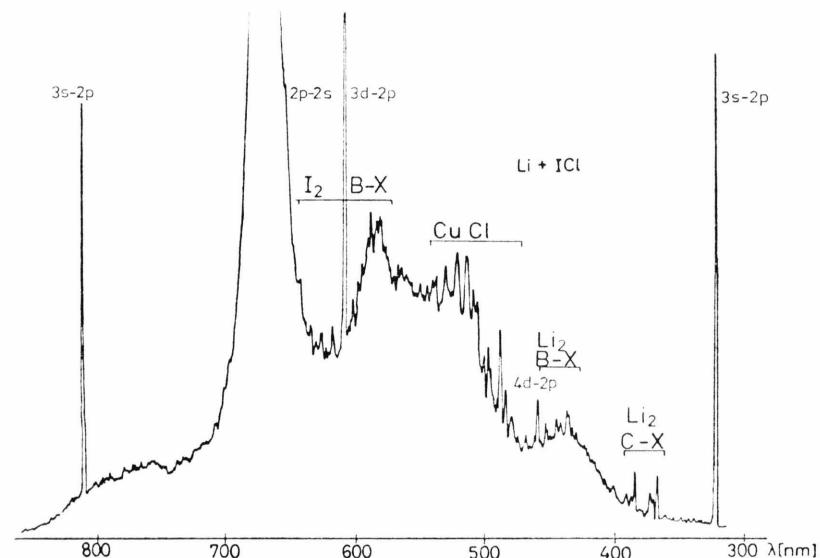


Abb. 11. Chemilumineszenzspektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{ICl}$  (1020 K;  $3 \times 10^{-2}$  mb) [8].

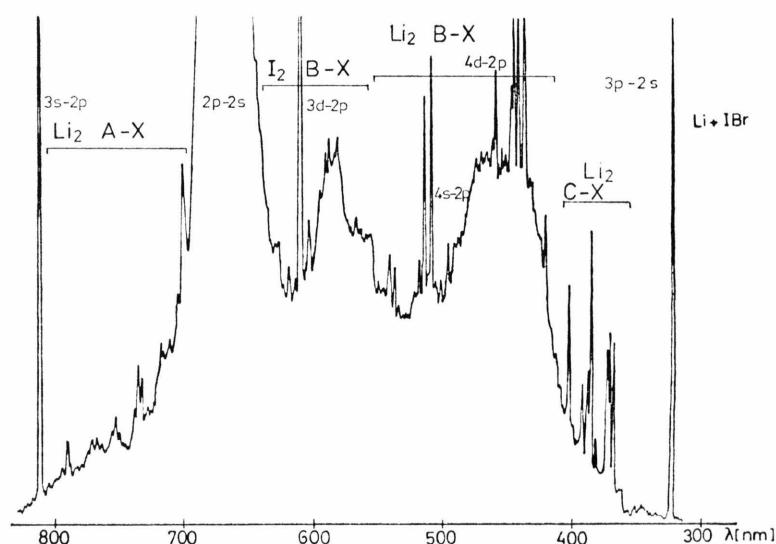


Abb. 12. Chemilumineszenzspektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{IBr}$  (1050 K;  $4 \times 10^{-2}$  mb) [8].

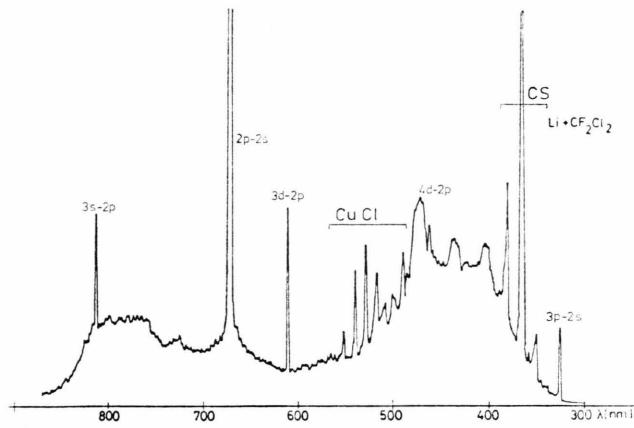


Abb. 13. Chemilumineszenzspektrum der Reaktion Li + CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1020 K; 2 × 10<sup>-2</sup> mb) [8].

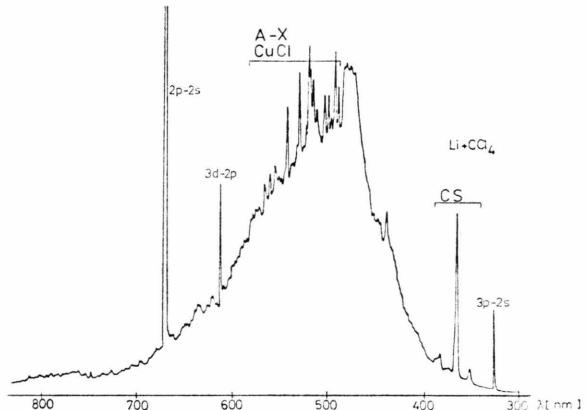


Abb. 14. Chemilumineszenzspektrum der Reaktion Li + CCl<sub>4</sub> (1000 K; 2 × 10<sup>-2</sup> mb) [8].

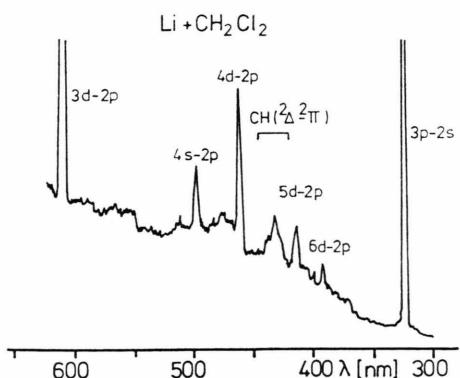


Abb. 15. Chemilumineszenzspektrum der Reaktion Li + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1050 K; 5 × 10<sup>-2</sup> mb) [8].

höheren Li-Strahlstärken auch stärker gegenüber dem sonstigen Spektrum hervortritt.

Aus den gemessenen relativen Intensitäten sind für einige Fälle (Cl<sub>2</sub> bei 3 × 10<sup>-2</sup> mb und SF<sub>6</sub> bei 1 × 10<sup>-3</sup> mb) die Besetzungshäufigkeiten der Zustände relativ zum Zustand 2p bestimmt und in Abb. 16 aufgetragen worden. Daraus wird deutlich, daß die Besetzung des 2p-Zustandes relativ zu den anderen vom Gasdruck und von der Reaktion abhängt. Gleichzeitig ist zu erkennen, daß es bei allen Reaktionen zu keiner inversen Besetzung höherer Zustände kommt. Auch kann man bei den hier vorliegenden Drücken im Reaktionsraum noch nicht von einem thermischen Gleichgewicht sprechen, wie dies bei wesentlich höheren Drücken (in Flammen) bei sonst vergleichbaren Reaktionen von Luria und Mitarb. [5] gefunden worden ist.

Die höheren Zustände (Termschema nach [27]) sind, wenn man den Erkenntnissen aus Reaktionen mit den schwereren Alkalidimeren folgt [23, 28, 29], bis zu den  $n=3$ -Zuständen ( $\approx 3,88$  eV) durch den Vorgang (1), bei dem zunächst Halogenatome entstehen, und (4) zu erreichen, wenn man — wie im Falle des Li + Cl<sub>2</sub> — noch eine thermische Energie

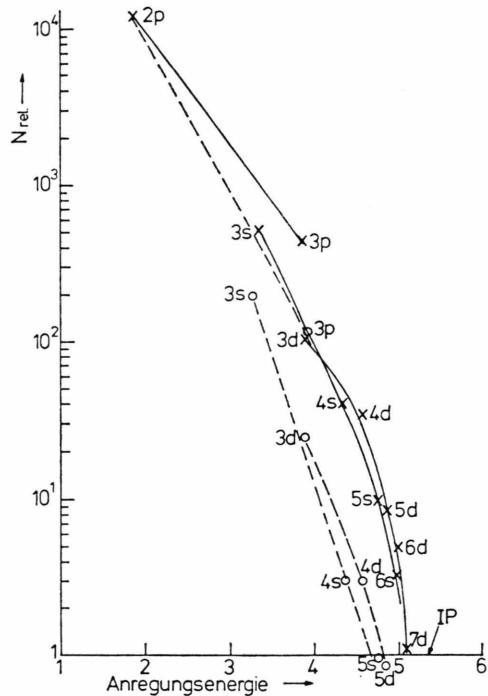


Abb. 16. Relative Besetzungshäufigkeiten angeregter Li-Zustände — Li + SF<sub>6</sub> (1 × 10<sup>-3</sup> mb), - - - Li + Cl<sub>2</sub> (3 × 10<sup>-2</sup> mb); Anregungsenergie m eV.

der Stoßpartner von  $\approx 0,1$  eV einbezieht. Ebenso auch durch den Reaktionsweg (1) mit (3), sofern zunächst genügend Energie im Alkalihalogenid in Form von Schwingungsenergie gespeichert ist, gefolgt von (2), wobei die Anregung des Alkaliatoms dann durch einen  $V\text{-}e$ -Transfer erfolgt. Ist die Energie aus der Reaktionsart (5) zunächst vorzugsweise in einem der beiden Moleküle MX gespeichert, können durch einen  $V\text{-}e$ -Transfer auch noch die wesentlich höheren Zustände besetzt werden. Aus der Reaktion (7) können bei Li aus Energiegründen keine Anregungen der Li-Atome resultieren.

Ein herausragendes Ergebnis der Analyse der hier durchgeführten Untersuchungen besteht demnach darin, daß, wie dies auch für die Na- und K-Reaktionen bereits von Oldenborg [4] und anderen Autoren herausgestellt worden ist, das Alkalidimer auch hier eine wichtige Rolle für das Zustandekommen der Lumineszenz übernimmt. Ferner ist unverkennbar, daß es gerade die Energie-Transfer-Prozesse bei Stößen von z.Tl. hochangeregten Alkalihalogenid-Molekülen mit Alkaliatomen sein müssen, die zu den Atomanregungen, insbesondere der höheren Zustände führen.

## 2. Modelle und Reaktionsmechanismen

Alkali-Halogen-Reaktionen lassen sich durch verhältnismäßig einfache Modelle beschreiben [1, 2]. Der überwiegende Teil der Stöße von Partnern mit nur thermischer Energie führt zu einer Reaktion, seltener zu nicht reaktiven Ereignissen ([1], Kap. 6 und 9). Da Stoßvorgänge, die zur Bildung positiver und negativer Ionen im Endzustand führen (Ionenpaarbildung) (vgl. [30]), auch im Falle der Li-Reaktionen höhere Energien der Stoßpartner, sofern diese sich im Grundzustand befinden, erfordern, können sie hier außer Acht gelassen werden.

Alkalihalogenide haben eine ionische Bindung ihres Grundzustandes. Sie sind also durch einen Elektronensprung vom Alkaliatom zum Halogenatom während ihrer Annäherung entstanden. Die Mechanismen der Reaktionen zwischen Alkaliatomen und Halogenen sind vielfach beschrieben worden. Der Elektronensprungprozeß bei dem einfachsten System  $M + X$ , das für den Ablauf der noch zu besprechenden Reaktionen  $M + X_2$  und  $M_2 + X$ , sowie  $M_2 + X_2$  eine wichtige Rolle spielt, konnte von Faist und Levine [31] exakt behandelt werden. Die beiden Stoßpartner nähern sich zunächst auf einer kovalenten Potentialkurve in

einem  $1\Sigma^+$ -Zustand bis zu einem kritischen Abstand  $R_c$ , in dem sich diese mit der ionischen Potentialkurve des Grundzustandes kreuzt. Entscheidend ist, ob es hier zu einem Elektronensprung, also dem weiteren Verlauf des Systems auf der ionischen Kurve kommt, oder ob die Kurven sich derart kreuzen, daß das gebildete Molekül in den elektronisch angeregten Zustand einläuft. Diese Vorgänge sind zu Deutung der spektroskopischen Beobachtungen an den von den angeregten Molekülen  $MX^*$  emittierten Banden der K- und Cs-Halogenide ausführlich untersucht worden. Unter der Annahme, daß die kovalente Potentialkurve praktisch horizontal verläuft und die ionische Kurve einem reinen  $1/r$ -Potential folgt, findet man den Kreuzungsradius aus der Beziehung

$$R_c(\text{\AA}) = \frac{14,38}{\text{IP}(M) - \text{EA}(X)},$$

wobei  $\text{IP}(M)$  das Ionisierungspotential des Alkaliatoms und  $\text{EA}(X)$  die Elektronenaffinität des Halogens in eV ist (vgl. hierzu Tab. 3 und [1], S. 103).

$\pi R_c^2$  gibt eine grobe Abschätzung über den Stoßquerschnitt des Prozesses. Abbildung 17 zeigt die Werte für  $\text{Li} + X$  bei Annahme des Elektronensprungs. Im Reaktionsraum kann dieser Prozeß auch unter Beteiligung eines weiteren Teilchens ablaufen. Zur Chemilumineszenz kann er, da er zu einem MX-Molekül im elektronischen Grundzustand führt, nicht direkt beitragen.

Oppenheimer und Berry [32] stellten eine grobe Klassifizierung des Elektronensprungverhaltens nach der Lage der Kreuzungsradien  $R_c$  auf. Bei thermischen Energien sollten Reaktionen mit  $R_c > 12$  Å ein diabatisches Verhalten des Systems zeigen, bei dem man zunächst von zwei ungestörten Po-

Tab. 3. Berechnete Kreuzungsradien für Alkali-Halogen-Reaktionen.

$\text{Li} + X$		Cl	Br	I
$R_c(\text{\AA})$	8,1	7,1	6,2	
Elektronensprungwahrscheinlichkeit	0,71	0,98	1	
$\text{Li} + X_2$		$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
$R_c(\text{\AA})$	3,29	3,578	3,9	
$\text{Li}_2 + X$		Cl	Br	I
$R_c(\text{\AA})$	9,5	8,12	4,94	
$\text{Li}_2 + X_2$		$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
$R_c(\text{\AA})$	3,5	3,93	4,2	

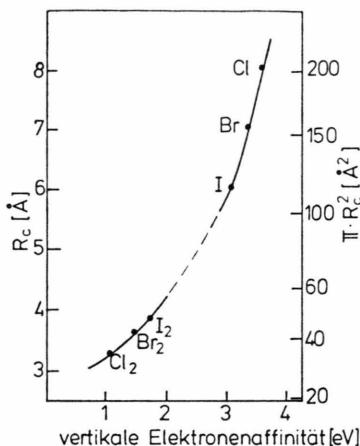


Abb. 17. Berechnete reaktive Wirkungsquerschnitte für  $\text{Li} + \text{X}$  und  $\text{Li} + \text{X}_2$  bei Annahme eines Elektronensprungs bei  $R_c$  ( $\text{EA}_v$  nach Tabelle 1).

tentialkurven der sogenannten diabatischen Zustände ausgeht, die sich in  $R_c$  schneiden. Für  $R_c < 8 \text{ \AA}$  sollten die Reaktionen einen adiabatischen Verlauf annehmen, der für Potentialkurven gleichen Symmetrie, wie sie hier vorliegen, eine Vermeidung der Kurvenkreuzung fordert („non crossing rule“).

Die genauere Theorie [33, 34, 35] lieferte Aussagen über die Wahrscheinlichkeit eines Elektronensprungs beim Kreuzungsradius. Die Rechnung zeigt, daß diese mit größerer Masse des Halogens und kleinerer Masse des Alkaliatoms zunimmt. Bei KCl und KBr kommt es somit, da hier noch eine genügend große Wahrscheinlichkeit für eine Kreuzung der Potentialkurven besteht, noch zu einer ausgeprägten Emission von Fluktuationsbanden aus elektronisch angeregten Zuständen [4]. Bei NaCl und NaBr sollten diese aber nur noch mit geringer Intensität und bei NaI und allen Li-Halogeniden wegen der vermiedenen Kurvenkreuzung praktisch nicht mehr vorhanden sein, was in Einklang mit der Beobachtung steht [11, 21]. Bei den Li-Reaktionen mit Cl, Br und I liegen die Kreuzungsradien (z. B. für die  $^2\text{P}_{3/2}$ -Zustände) bei  $R_c \leq 8 \text{ \AA}$ , wie die Tab. 3 zeigt. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Reaktionspartner in die ionische Grundpotentialkurve einlaufen, ist annähernd gleich 1, so daß keine Emission von Fluktuationsbanden erwartet werden kann.

Bei den  $\text{M} + \text{X}_2$ -Reaktionen kommt es nach den Untersuchungen von Gislason und Sachs [36] und den Messungen von Maya und Davidovits an den Reaktionen K und Cs + Br<sub>2</sub> [37] offenbar immer zu

einem Elektronensprung, hier also zunächst zur Bildung eines  $\text{Li}^+ \cdot \text{X}_2^-$ -Komplexes (vgl. hierzu die Werte  $R_c$  in Tabelle 3). Bei den Halogenmolekülen führt die Anlagerung eines Elektrons zur Besetzung eines stark antibindenden Molekularorbitals, und damit zu einer Verflachung des Potentials des negativen Molekülions und einer Vergrößerung des Gleichgewichtsabstandes. Dies ist in Abb. 18 für den Fall des I<sub>2</sub> exemplarisch dargestellt [38, 39]. Der Übergang aus einem niedrigen Schwingungsniveau ( $v=0$  oder 1) zum negativen Molekülion unter Beachtung des Franck-Condon-Prinzips läßt erkennen, daß die „vertikale Elektronenaffinität“  $\text{EA}_v$  keine feste Größe ist, sondern von Übergang abhängt. Die Potentialkurve des  $\text{X}_2^-$  kann u.U. auch oberhalb der Dissoziationsgrenze erreicht werden, so daß es zu einer Dissoziation in X und  $\text{X}^-$  kommt, was dann zum weiteren Reaktionsablauf  $\text{M} + \text{X}^- + \text{X}$  führt. Man spricht von einer Stripping-Reaktion, bei der das Halogenatom die Rolle des „Spectators“ übernimmt. Der größte Teil der Exo-

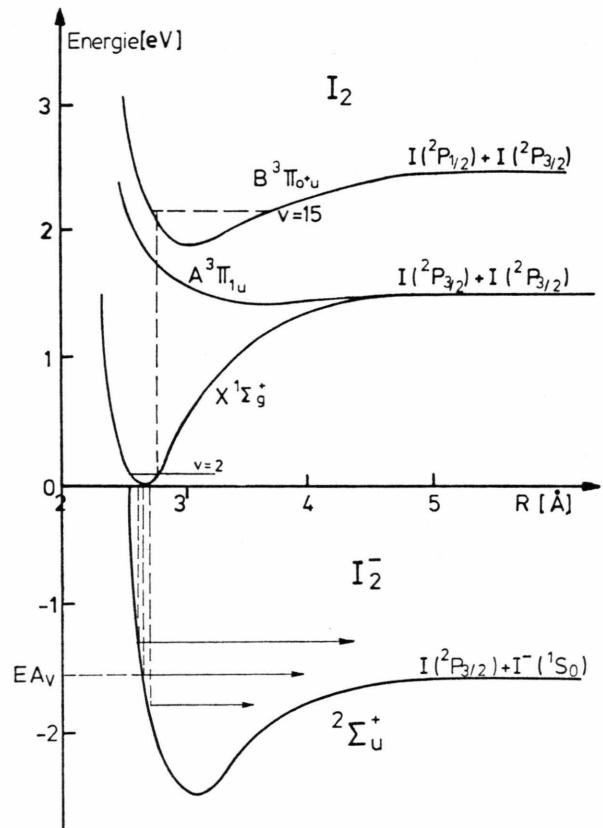


Abb. 18. Potentialkurven von I<sub>2</sub> und I<sub>2</sub><sup>-</sup> nach [38] und [39].

thermizität tritt in Form innerer Energie des MX-Moleküls auf. Berechnete Wirkungsquerschnitte für diese Reaktion sind in Abb. 17 mit eingezeichnet.

Eine entscheidende Bedeutung hinsichtlich der Atomanregung kommt der Reaktion  $M_2 + X$  zu, wie von Struve und Mitarb. [23] und von Krenos und Mitarb. [28], sowie von Magee [40] bei den Reaktionen von Na und K mit Halogenen nachgewiesen worden ist. Die hohe Exothermizität dieser Reaktionen (Tab. 3) ermöglicht auch bei Li-Reaktionen eine Anregung zu höheren Atomniveaus. Der Ablauf der  $Li_2$ -Reaktionen wird vermutlich analog zu dem der  $Na_2$ - und  $K_2 + X$ -Reaktionen erfolgen, wenn man nämlich bei  $Li_2^+$  und  $Li_2^{+*}$  ähnliche Potentialkurvenverläufe wie bei den schwereren Alkalidimeren annimmt [41]. Es kommt zunächst bei den größeren Kreuzungsradien (Tab. 3) zu einem  $Li_2^+ - X^-$ -Komplex, bei kleineren Abständen aber zu weiteren Kreuzungen mit Bildung einer  $Li_2^{+*} - X^-$ -Konfiguration. Die hohe Wahrscheinlichkeit eines Elektronensprungs bei den inneren Kreuzungspunkten begünstigt dann offenbar das Auslaufen des Komplexes auf einer  $Li^* - LiX$ -Kurve und damit die Anregung des Li-Atoms [40].

Für die Reaktion  $Li_2 + X_2$ , die als Vierzentrenreaktion anzusehen ist, sind hinsichtlich der Lumineszenz die Reaktionskanäle (5), (6) und (7) zu betrachten. Aus energetischen Gründen kann es beim Lithium aber zu einer Atomanregung gemäß (7) nicht kommen. Die Reaktionsabläufe (5) und (6) können, wie dies z. B. von Lin und Mitarb. [42] für die Reaktion  $K_2 + Br_2$  gezeigt worden ist, über mehrere Elektronensprünge zur Bildung von  $LiX$ -Molekülen führen, wobei die frei werdende Energie auf die im elektronischen Grundzustand vorliegenden Moleküle übergeht. Dabei ist allerdings die Frage nach der Aufteilung der Energie auf die beiden Moleküle offen. Sie bietet aber die Möglichkeit einer verhältnismäßig hohen Anregung und damit über Stöße mit Li-Atomen zu hohen Atomanregungen.

Über die Reaktionen von Li mit den komplexeren Molekülen kann wenig ausgesagt werden. Im Falle der Reaktion  $Li + SF_6$  wird es am Kreuzungspunkt der kovalenten mit einer ionischen Kurve, der mit  $EA(SF_6) = 0,6$  eV bei  $R_c \approx 3$  Å liegt — wobei allerdings offen bleibt, ob hierzu nicht ein davon abweichender Wert für eine vertikale Elektronenaffinität verwendet werden muß —, vermutlich

wegen der langen Lebensdauer des  $SF_6^-$ -Ions zunächst zu einem Komplex  $Li^+SF_6^-$  kommen [43]. Aus Molekularstrahlversuchen von Freund und Mitarb. [44] sowie von Mariella und Mitarb. [45] geht hervor, daß bei der schließlich erfolgenden Bildung von  $LiF + SF_5$  ein wesentlicher Teil der zu Verfügung stehenden Energie dem  $SF_5$ -Molekül zufällt. Es kann damit zu weiteren Reaktionen mit Li-Atomen kommen, die ihrerseits wieder zur Entstehung eines hochangeregten  $LiF$ -Moleküls führen, was die Möglichkeit der weiteren Anregung der Li-Atome bis nahe zur Ionisierungsgrenze erklären würde.

## Weitere Bandenstrukturen

### 1. $Li_2$ -Banden

Bei höheren Ofentemperaturen treten zusätzlich eine Reihe von Banden im Bereich 610–810 nm, sowie schwächere Gruppen bei 370 nm, 420–450 nm und 520–540 nm auf. Sie wurden bei allen Reaktionen, besonders ausgeprägt bei solchen mit  $Br_2$  und  $I_2$  beobachtet. Die Abb. 6 zeigt dies typisch für die Reaktion  $Li + I_2$ . Die Banden im langwelligeren Bereich entstammen eindeutig dem Li-A-X-System. Dieser Bereich ist mit höherer Auflösung aus der Reaktion  $Li + SF_6$  in Abb. 19 aufgenommen worden. Die Gruppe bei 430 nm war bei den  $I_2$ - und  $ICl$ -Reaktionen stärker, bei den  $SF_6$ -Reaktionen schwächer vorhanden.

Zur Diskussion können die Molekülkonstanten und Tabellen des  $Li_2$  nach Kusch [46] und Hessel [47] für die A- und B-Systeme und nach Rosen [48] für das C-System herangezogen werden. Beim A-X-System war die Intensitätsverteilung bei allen Reaktionen gleich. Die intensivsten Banden können durch die Progression  $v' = 5 \rightarrow v'' = 0 - 8$  beschrieben werden. Die 5,0-Bande liegt auf der kurzweligen Seite der LiD-Linie. Allerdings ist auch eine Progression aus höher rotationsangeregten  $v' = 4$ -Zuständen möglich [11]. Hierzu sind einige Übergänge deutlich zu erkennen, z. B.  $4 \rightarrow 2$  bei 697,6 nm. Die Anregung dieser Banden kann auf einen Energieübertrag von den mit großer Intensität auftretenden Li-Atomen im 2p-Zustand auf  $Li_2$  zurückgeführt werden. In ähnlicher Weise war bei Untersuchungen an  $Na + Cl_2$  die Anregung des  $Na_2$ -A-X-Systems beobachtet worden [20]. Da Untersuchungen von Lam und Mitarb. [49] über den Energietransfer zwischen Na und  $Na_2$  zeigten,

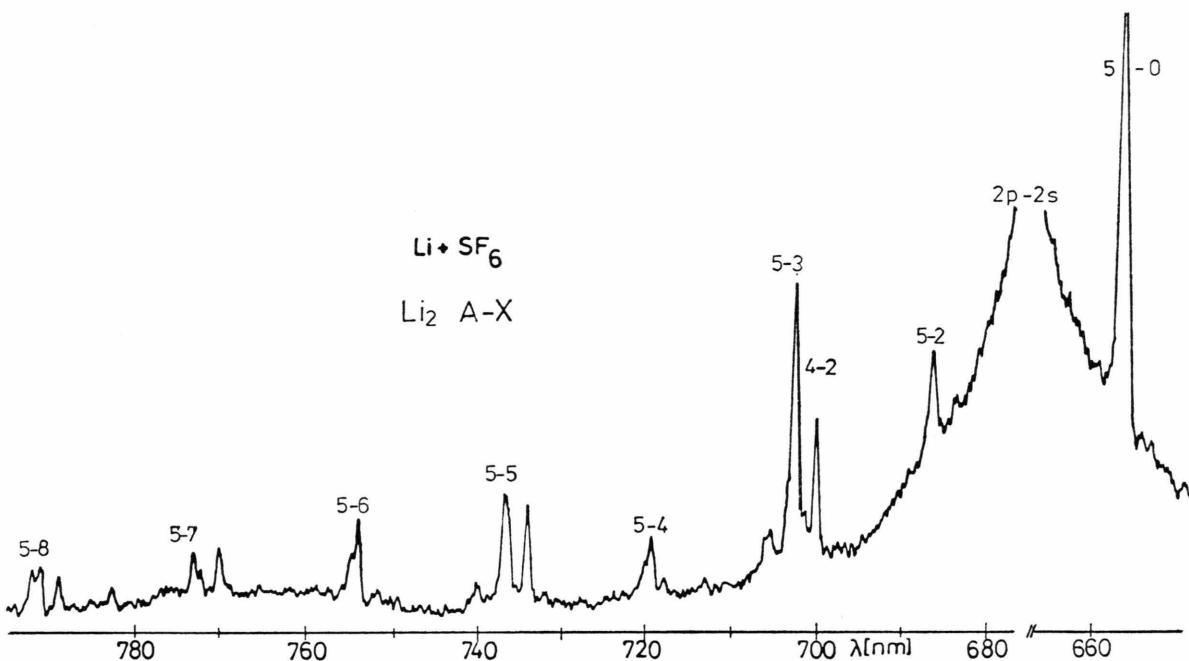


Abb. 19.  $\text{Li}_2$ -Banden im Spektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{SF}_6$ , (A-X-System) (1070 K;  $2 \times 10^{-2}$  mb) [8].

daß dieser vorzugsweise auf einer Stoßübertragung und weniger auf der Absorption der D-Linie beruht, kann dieser Prozeß auch hier angenommen werden. Bei den verwendeten Ofentemperaturen liegt  $\text{Li}_2$  hauptsächlich im  $v'' = 0$ , teilweise aber auch im

$v'' = 1$ -Zustand vor, wobei die Moleküle aber noch hoch rotationsangeregt sein können. Mit  $J = 22$ , was dem Maximum einer thermischen Verteilung für  $T = 1000$  K entspricht, würde die innere Energie im  $v'' = 0$ -Zustand  $515 \text{ cm}^{-1}$  betragen. Bei einem

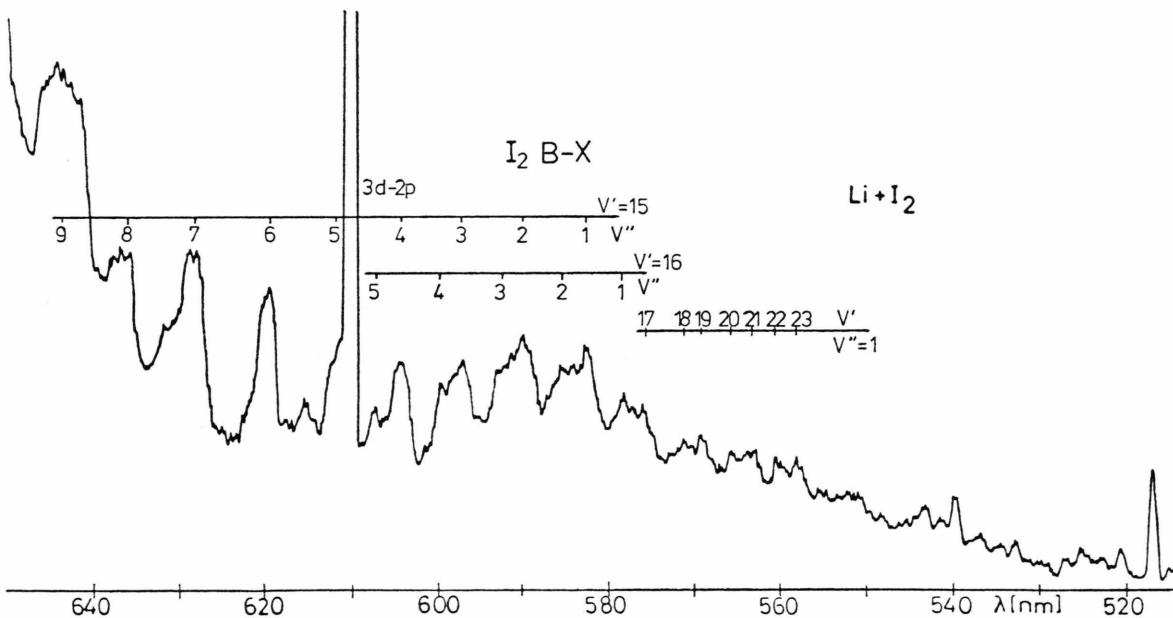


Abb. 20.  $\text{I}_2$ -B-X-Banden im Spektrum der Reaktion  $\text{Li} + \text{I}_2$  (1070 K;  $8 \times 10^{-2}$  mb) [8].

Stoßübertrag von 1,848 eV würde dann gerade das  $v' = 5$ ,  $J = 0$ -Niveau erreicht werden. Eine Absorption der LiD-Linie ist aber nicht auszuschließen.

Die Deutung der kurzwelligeren Banden ist schwieriger. Wahrscheinlich handelt es sich bei den Banden bei 370–400 nm um das C-System [50]. Es konnten dazu Übergänge von  $v' = 10–12$  auf  $v'' = 18–26$  zugeordnet werden. Die etwas längerwelligen Gruppen gehören vermutlich dem B-X-System an. So kämen für die Gruppe bei 420 nm Übergänge von  $v' = 17–19$  nach  $v'' = 0–1$ , für die Gruppe bei 437–450 nm (Abb. 5) von  $v' = 15$  nach  $v'' = 2–4$  in Frage. Zur Entstehung dieser Zustände können z.B. Rekombinationsprozesse  $\text{Li}(2s) + \text{Li}(2p) \rightarrow \text{Li}_2(\text{B})^*$  in Betracht gezogen werden, da die Dichte an  $\text{Li}(2p)$ -Atomen besonders groß ist. Mit einer dann zur Verfügung stehenden Energie von  $\approx 23900 \text{ cm}^{-1}$  können die hohen Zustände im B- und auch im A-System erreicht werden. Zur Deutung der weniger intensiven Anregung des C-Systems können Stoßprozesse von Li-Atomen im  $n=4$ -Zustand, der an den Linien 497,2 nm und 460,3 nm deutlich zu erkennen ist, in Frage kommen. Die dabei auf  $\text{Li}_2$  im Grundzustand übertragende Energie von  $35000 \text{ cm}^{-1}$  (4s), bzw.  $36600 \text{ cm}^{-1}$  (4d) könnte die Anregung von  $v' = 10–12$  im C-System gut erklären.

Als weiterer Prozeß bietet sich ferner der  $V\text{-}e$ -Transfer aus den hochschwingungsangeregten  $\text{LiX}$ -Molekülen im elektronischen Grundzustand, die bei allen Reaktionen mit guter Intensität auftreten, an. Allerdings müßten sich dann signifikante Unterschiede in der Verteilung der  $\text{Li}_2$ -Banden wegen der unterschiedlichen Exothermizitäten der verschiedenen Reaktionen bemerkbar machen. Die genannten Gruppen, z.B. des B-X-Systems sind aber bei allen Reaktionen in vergleichbarer Weise aufgetreten.

## 2. $\text{I}_2$ -Banden

Bei der Reaktion  $\text{Li} + \text{I}_2$ , aber auch mit  $\text{ICl}$  und  $\text{IBr}$  sind ausgeprägte Banden im Bereich 550–650 nm aufgetreten, die dem  $\text{I}_2$ -B-X-System (s. Abb. 18) zugeschrieben werden können. Das  $\text{I}_2$ -B-X-System war auch schon in Spektren der Reaktion von  $\text{Na} + \text{I}_2$  beobachtet worden [16]. Wie in Abb. 20 in typischer Weise erkennbar ist, treten Übergänge von  $v' = 15–23$  nach niedrigen  $v''$ -Zuständen auf, wenn man die Molekülkonstanten nach Barrow [51] zugrunde legt. Bei  $\text{Li} + \text{ICl}$ - und  $+ \text{IBr}$ -Reaktionen

wurden nur die niedrigeren Übergänge ( $v' = 18$ ) beobachtet. Für die Anregung dieser Banden kommen wieder  $V\text{-}e$ -Transfer-Reaktionen in Betracht. Die Reaktion  $\text{Li} + \text{I}_2 \rightarrow \text{LiI}^\dagger + \text{I}$  kann allerdings höchstens die Energie für die Anregung des  $\text{B}(v' = 0,1)$ -Zustandes liefern. Aus der Reaktion  $\text{Li}_2 + \text{I} \rightarrow \text{LiI}^\dagger + \text{Li}$  würde, jedoch, ausreichend Energie für die höheren Zustände des B-Systems aus den Stößen mit  $\text{LiI}^\dagger$  zur Verfügung stehen. Die Reaktion  $\text{Li}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{LiI}^\dagger + \text{LiI}^\dagger$  liefert insgesamt eine Energie von  $\approx 4,45 \text{ eV}$ . Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß eine im Mittel etwa gleichmäßige Aufteilung dieser Energie auf beide  $\text{LiI}$ -Moleküle zu einer Energie von je  $2,22 \text{ eV} = 17900 \text{ cm}^{-1}$  führen würde. Dieser Wert liegt gerade nahe dem höchsten hier beobachteten Übergang 23-0 (entsprechend  $18160 \text{ cm}^{-1}$ ), so daß eine solche Verteilung mit der Beobachtung durchaus in Einklang stünde.

## 3. $\text{Br}_2$ -Banden

Die Spektren aus den Reaktionen mit  $\text{Br}_2$  und Br-haltigen Gasen zeigten übereinstimmend mehrere Banden im Bereich 474–515 nm. Während eines der darin enthaltenen Systeme wahrscheinlich dem  $\text{CuBr}$  zuzuordnen ist, ist die Herkunft der weiteren Banden nicht eindeutig erkennbar. Abbildung 21 zeigt einen Ausschnitt aus einem  $\text{Li} + \text{Br}_2$ -Spektrum. Die darin markierten Banden zeigen Abstände um  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Übergänge aus dem  $\text{Br}_2$ -System  ${}^3\Pi_{1u} - X^1\Sigma_g^+$  und  ${}^3\Pi_{0u} - X^1\Sigma_g^+$  (s. z.B. die Potentialkurven nach [52]) können ausgeschlossen werden. Doch würde sich eine Gruppe in die von Haranath und Rao [53] beobachteten Systeme (dort mit I und II bezeichnet) einfügen lassen.

## 4. $\text{CuCl}$ -, $\text{CuBr}$ - und $\text{CuI}$ -Banden

Bei den Reaktionen mit  $\text{Cl}_2$  und Cl-haltigen Gasen wurden fast immer intensive Banden im Bereich 465–565 nm registriert [8, 11, 54], wie sie auch schon von Ham und Chang [55] bei der Reaktion  $\text{Na} + \text{Cl}_2$  beobachtet und von ihnen als  $\text{NaCl}_2$ -Banden interpretiert worden sind. Trotz geringfügiger Na-Verunreinigungen des hier verwendeten Lithiums kann diese Zuordnung aus Intensitätsgründen ausgeschlossen werden, ebenso wie eine solche zu  $\text{Cl}_2$ -Banden. Dagegen kann man offenbar die Banden mit Übergängen aus 3 dicht beieinander liegenden Zuständen des  $\text{CuCl}$  in Verbindung

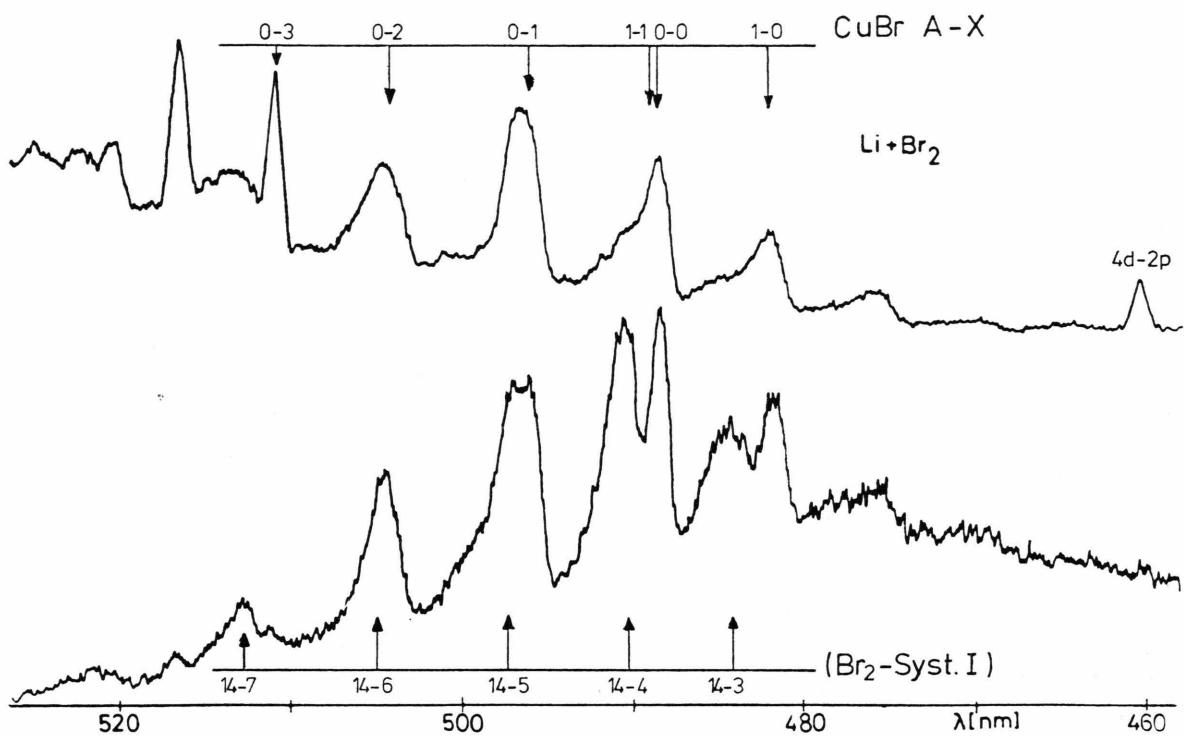


Abb. 21. CuBr-A-X- und vermutete Br<sub>2</sub>-Banden im Spektrum der Reaktion Li + Br<sub>2</sub> (obere Kurve 1020 K; 5 × 10<sup>-2</sup> mb, untere Kurve 1000 K; 2 × 10<sup>-2</sup> mb) [8].

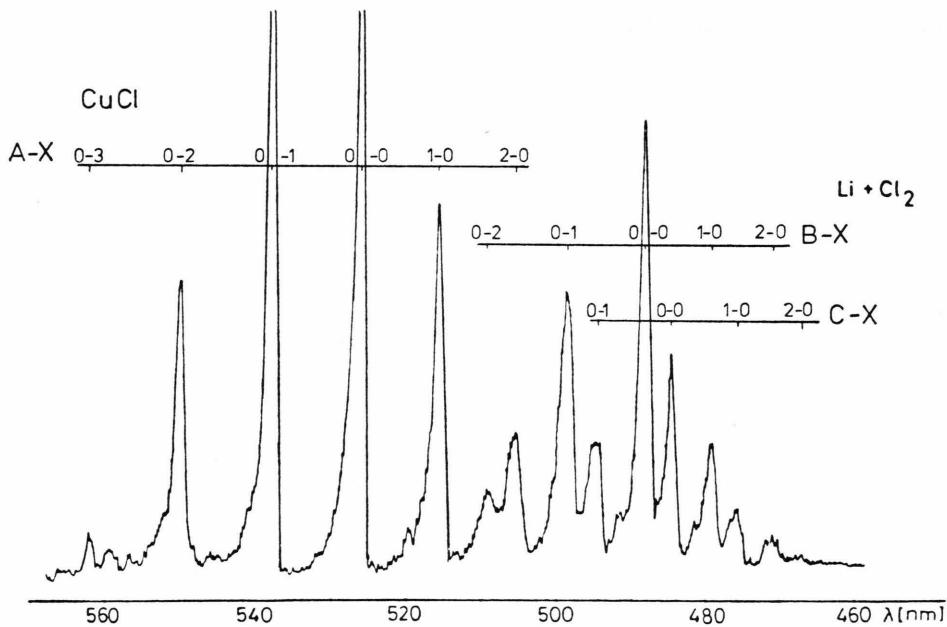


Abb. 22. CuCl-Bandensysteme im Spektrum der Reaktion Li + Cl<sub>2</sub> (990 K; 2 × 10<sup>-2</sup> mb; Gitter 1200 Str./mm, Spaltbreite 500 μm) [8].

bringen. Ein Vergleich mit den von Schwenz und Parson [56] gefundenen Banden bei Cu + Cl<sub>2</sub> weist darauf hin, daß es sich hier bei den in Abb. 22 gezeigten Banden um die dabei angegebenen Übergänge des A-X-, B-X- und C-X-Systems handelt.

Ebenso liegt bei den in Abb. 21 (oberer Kurvenzug) auszugsweise gezeigten Banden eindeutig das A-X-System des CuBr ( $v' = 2$  nach  $v'' = 0-3$ ) vor, dem aber die vermuteten Br<sub>2</sub>-Banden überlagert sind.

In einer entsprechenden Weise wurden bei den Li + ICl-Reaktionen, allerdings nicht bei I<sub>2</sub> und IBr, zwischen 502–529 nm die  $v' = 1,0 \rightarrow v'' =$

- [1] P. Davidovits u. D. L. McFadden, Alkali Halide Vapors, Academic Press, New York 1979.
- [2] M. Polanyi, Atomic Reactions, Williams & Norgate, London 1939.
- [3] C. Ottlinger u. R. N. Zare, Chem. Phys. Letters **5**, 243 (1970).
- [4] R. C. Oldenborg, J. L. Gole u. R. N. Zare, J. Chem. Phys. **60**, 4032 (1974).
- [5] M. Luria, D. J. Eckstrom, S. A. Edelstein, B. E. Berry u. S. W. Benson, J. Chem. Phys. **64**, 2247 (1976).
- [6] Hilde Levi, Dissertation, Berlin 1934.
- [7] M. Roeder, Staatsexamensarbeit HL, Hamburg 1975.
- [8] U. Kreutle, Diplomarbeit Universität Hamburg 1980.
- [9] U. Fricke, Staatsexamensarbeit HL, Hamburg 1978.
- [10] H. Ebinghaus, U. Holm, H. V. Klapdor u. H. Neuert, Z. Phys. **199**, 68 (1967).
- [11] M. Roeder, Dissertation, Hamburg 1980.
- [12] A. N. Nesmeyanov, Vapour Pressure of the Elements, Academic Press, New York 1963.
- [13] D. D. Parrish u. R. R. Herm, J. Chem. Phys. **51**, 5467 (1969).
- [14] Ch. Ottlinger, Physik in unserer Zeit **5**, 133 (1974).
- [15] H. J. Löffler, Staatsexamensarbeit HL, Hamburg 1980.
- [16] W. Berneike, Diplomarbeit Universität Hamburg 1981.
- [17] F. Haber u. W. Zisch, Z. Phys. **9**, 302 (1922).
- [18] R. St. Berry in [1], Kap. 3, 77.
- [19] R. St. Berry u. W. Klemperer, J. Chem. Phys. **26**, 724 (1957).
- [20] M. Roeder, W. Berneike u. H. Neuert, Chem. Phys. Letters **68**, 101 (1979).
- [21] M. Roeder, Z. Naturforsch. **35a**, 955 (1980).
- [22] R. R. Herm in [1], Kap. 6, 189.
- [23] W. S. Struve, J. R. Kranos, D. L. McFadden u. D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. **62**, 404 (1975).
- [24] W. Berneike, U. Kreutle u. H. Neuert, Chem. Phys. Letters **76**, 525 (1980).
- [25] J. Butler, L. Goss, M. Lin u. J. Hudgens, Chem. Phys. Letters **63**, 104 (1979).
- [26] A. Baronavski u. J. McDonald, Chem. Phys. Letters **56**, 369 (1978).
- [27] H. G. Kuhn, Atomic Spectra, Longman, Green & Co., London 1962.
- [28] J. R. Krenos u. J. C. Tully, J. Chem. Phys. **62**, 420 (1975).
- [29] M. B. Faist u. R. D. Levine, Chem. Phys. Letters **47**, 5 (1977).
- [30] J. Los u. A. W. Kleyn in [1], Kap. 8, 275.
- [31] M. B. Faist u. R. D. Levine, J. Chem. Phys. **64**, 2953 (1976).
- [32] M. Oppenheimer u. R. S. Berry, J. Chem. Phys. **54**, 5058 (1971).
- [33] T. F. O'Malley, Adv. At. Mol. Phys. **7**, 223 (1971).
- [34] R. K. Janev, Adv. At. Mol. Phys. **12**, 1 (1976).
- [35] R. Grice u. D. R. Herschbach, Mol. Phys. **27**, 159 (1974).
- [36] E. A. Gislason u. J. G. Sachs, J. Chem. Phys. **62**, 2678 (1975).
- [37] J. Maya u. P. Davidovits, J. Chem. Phys. **62**, 2678 (1975).
- [38] A. M. C. Moutinho, J. A. Aten u. J. Los, Physica **53**, 471 (1971).
- [39] J. C. Lehman, Contemp. Phys. **19**, 450 (1978).
- [40] J. L. Magee, J. Chem. Phys. **8**, 687 (1940).
- [41] A. Valence, J. Chem. Phys. **69**, 355 (1978).
- [42] S. M. Lin, J. C. Whitehead u. R. Grice, Mol. Phys. **27**, 741 (1973).
- [43] R. Behrens, R. R. Herm u. Ch. M. Sholeen, J. Chem. Phys. **65**, 4791 (1976).
- [44] S. M. Freund, G. A. Fink, D. R. Herschbach u. W. Klemperer, J. Chem. Phys. **54**, 2510 (1971).
- [45] R. P. Mariella, D. R. Herschbach u. W. Klemperer, J. Chem. Phys. **58**, 3785 (1973).
- [46] P. Kusch u. M. M. Hessel, J. Chem. Phys. **67**, 586 (1977).
- [47] M. M. Hessel u. C. R. Vidal, J. Chem. Phys. **70**, 4439 (1979).
- [48] B. Rosen, Données Spectroscopiques Relatives aux Molécules Diatomiques, Pergamon Press, London 1970.
- [49] L. K. Lam, T. Fujimoto u. A. C. Gallagher, J. Chem. Phys. **68**, 3553 (1978).
- [50] Ch. Ottlinger, MPI für Strömungsforschung, Göttingen, Bericht 120 (1978).
- [51] R. Barrow u. K. Yee, J. Chem. Soc. Faraday II **69**, 684 (1973).
- [52] R. J. LeRoy, R. G. Macdonald u. G. Burns, J. Chem. Phys. **65**, 1486 (1979).
- [53] P. Haranath u. P. Rao, Ind. J. Phys. **29**, 205 (1955).
- [54] U. Kreutle, N. Neuert u. M. Roeder, Proc. 4th Int. Symp. Plasma Chemistry, Zürich 1979, Vol. 1, 539.
- [55] D. O. Ham u. H. W. Chang, Chem. Phys. Letters **24**, 4 (1974).
- [56] R. W. Schwenz u. J. M. Parson, Chem. Phys. Letters **71**, 524 (1980).
- [57] G. P. Mishra, S. B. Rai u. K. N. Upadhyaya, Canad. J. Phys. **57**, 824 (1979).

0–4-Übergänge des CuI-A-X-Systems [48, 57] festgestellt.

Die Entstehung dieser CuX-Banden ist ungewiß. Sie traten bei Betrieb des Ofens ohne Li-Füllung nicht auf. Man kann daher vermuten \*, daß sich im Alkalistrahl (sowohl bei Li als auch bei Na) Konglomerate von Alkali-Cu befinden, die dann solche Reaktionen ermöglichen, was aber durch weitere Untersuchungen noch bestätigt werden müßte.

\* Diesen Hinweis habe ich Herrn Dr. F. Engelke, Bielefeld zu verdanken. — Frau U. Kreutle und den Herren W. Berneike, U. Fricke, H. J. Löffler und M. Roeder möchte ich hiermit Anerkennung und Dank für ihre Beteiligung an diesen Untersuchungen aussprechen.

