

Interner Bericht
DESY F41-75/01
Januar 1975

Bau einer Reaktionskammer und
Untersuchung von Ionisations- und Anregungsprozessen
mit der Synchrotronstrahlung

von
DESY-Bibliothek
- 9. APR. 1975

Hans-Werner Jochims

Bau einer Reaktionskammer und
Untersuchung von Ionisations- und Anregungsprozessen
mit der Synchrotronstrahlung

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines Diplomphysikers,
vorgelegt dem Fachbereich Physik der
Universität Hamburg

von

Hans-Werner Jochims

Hamburg 1974

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Optische Anregungsprozesse in Molekülgasen	3
2.1. Dissoziative Anregung	4
2.2. Bildung angeregter Ionenzustände	6
2.3. Fluoreszenzlichtexperimente an Gasen	7
3. Experimentelle Problemstellung	9
3.1. Umbau der Reaktionskammer	10
3.2. Aufstellung eines sekundären Monochromators als Nachweisanordnung für den Spektralbereich 2000-6000 Å	13
3.3. Bau einer Filteranordnung für das VUV (1040-ca.1350 Å)	15
3.4. Anbringen einer Strahlreferenz für Fluoreszenzmessungen	17
4. Allgemeines zur Durchführung der Messungen	19
5. Meßergebnisse	21
5.1. Dissoziative Anregungsprozesse in NO	21
5.1.1. Diskussion des Spektrums im Bereich 700-785 Å	23
5.1.2. Diskussion des Spektrums im Bereich 608-700 Å	31
5.1.3. Druckabhängigkeit der NO-Fluoreszenz	36
5.2. Bildung angeregter Ionenzustände des N ₂ O	37
5.2.1. Emissionsspektrum des Übergangs N ₂ O ⁺ ($\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi$)	38
5.2.2. Anregungsspektrum des Zustandes N ₂ O ⁺ ($\tilde{A}^2\Sigma^+(0,0,0)$)	39
5.2.3. Druckabhängigkeit der N ₂ O ⁺ -Fluoreszenz	43
6. Zusammenfassung	45
7. Literaturverzeichnis	46

1. Einleitung

Zu den verbreitetsten und am längsten entwickelten Verfahren bei der Untersuchung höher angeregter Molekülzustände in Gasen zählt die Photoabsorptionsspektroskopie im Gebiet des fernen Vakuumultraviolett (VUV).

Aus dem Absorptionsspektrum lassen sich Aussagen über die unmittelbar angeregten Zustände machen. In vielen Fällen können diese quantenmechanisch klassifiziert werden.

Neben den diskreten Energieniveaus der gebundenen Molekülzustände sind im zu betrachtenden Spektralbereich zusätzlich die kontinuierlichen Energiebereiche, wie sie bei der Dissoziation und bei der Ionisation des Moleküls in der Anregung auftreten, zu berücksichtigen.

Wechselwirkungen zwischen den kontinuierlichen und den diskreten Niveaus führen zu strahlungslosen Übergängen, die eine Reemission des absorbierten Photons verhindern. Zwar lassen sich aus der Gestalt der Linienprofile in den gemessenen Absorptionsspektren oftmals Anzeichen für das Auftreten solcher Wechselwirkungen erkennen, jedoch sind zur genaueren Untersuchung der Prozesse, die zur Abgabe der Anregungsenergie führen, weitergehende experimentelle Methoden erforderlich. Dazu zählen Experimente, bei denen die Bildung bestimmter Molekülfragment- und Molekülionen-zustände in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Photonen gemessen wird.

Unter den verschiedenen Nachweismethoden hat die Spektroskopie des Fluoreszenzlichtes, das die angeregten Reaktionsprodukte emittieren, zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dies zeigt sich etwa im raschen Anwachsen der Zahl von Untersuchungen, die sich mit dem spektroskopischen Nachweis von Molekülreaktionen in Planetenatmosphären befassen. Besonders vorteilhaft für Laboratoriumsexperimente ist die Möglichkeit, mit Hilfe dieser Methode neben ionisierten auch angeregte neutrale Reaktionsprodukte nachweisen zu können.

Wegen der hohen Nachweisverluste sind für die Anregung Lichtquellen erforderlich, die im zu untersuchenden Spektralbereich ein ausreichend intensives Kontinuum aufweisen.

Diese Bedingungen werden in hervorragendem Maße von der Synchrotronstrahlung leistungsfähiger Elektronen-Ringbeschleuniger erfüllt.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Synchrotronstrahlung des 7,5 GeV-Elektronensynchrotrons DESY⁽¹⁾ benutzt, um die Bildung von angeregten atomaren Molekülfragmenten im Stickstoffoxid NO und von angeregten Ionenzuständen im Distickstoffoxid N₂O in Abhängigkeit von der Photonenenergie zwischen 16 und 21 eV zu untersuchen. Mit der Wahl dieser Experimente ließen sich unmittelbar Fragestellungen aufnehmen, die im Zusammenhang mit neueren Arbeiten über Elektronenstoß⁽²⁾ und Photoanregungsuntersuchungen⁽³⁾ an diesen Gasen aufgeworfen wurden.

Die Ergebnisse zeigten einen teilweise stark ausgeprägten Einfluß von hochangeregten Rydbergzuständen auf die Dissoziations - bzw. Ionisationskontinua der betreffenden Moleküle.

2. Optische Anregungsprozesse in Molekülgasen

Bei der Absorption eines Photons wird seine gesamte Energie auf das Molekül in Form von Anregungsenergie übertragen. Dabei sind prinzipiell drei verschiedene Anregungsprozesse zu unterscheiden:

- a) Anregung eines diskreten Valenz- oder Rydbergzustandes im Molekül.
- b) Ionisation des Moleküls. Die Differenz zwischen der Photonenenergie und der Energie des Molekülionenzustandes wird vom Elektron übernommen.
- c) Dissoziation des Moleküls in Fragmente. Die Differenz zwischen der Photonenenergie und der Summe aus Dissoziationsenergie des Moleküls im Grundzustand und Anregungsenergie der Fragmentszustände verteilt sich der Kinematik entsprechend auf die Fragmente.

Oberhalb bestimmter Photonenenergien sind auch die Prozesse der dissoziativen und der mehrfachen Ionisation möglich. Diese Prozesse konnten im vorliegenden Experiment nicht untersucht werden.

Zwischen energiegelichen diskreten und kontinuierlichen Zuständen kann es zu einer Wechselwirkung kommen. Die Lebensdauer von diskreten Zuständen gegenüber strahlungslosen Übergängen ist - sofern bestimmte quantenmechanische Auswahlregeln nicht verletzt werden - extrem gering.

Dieses Verhalten kündigt sich oftmals durch diffuse Strukturen in Absorptionsspektren an.

Die strahlungslosen Übergänge unterscheiden sich:

- d) Autoionisation eines Molekülzustandes in einen energetisch tiefer liegenden Molekülionenzustand.
- e) Prädissoziation eines Molekülzustandes in Fragmente.

Die Bildung von Zuständen des Ions bzw. der Fragmente kann durch die beiden letztgenannten Prozesse stark beeinflusst werden.

Mit Rücksicht auf die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente werden die Prozesse der dissoziativen Anregung und der Bildung angeregter Ionenzustände näher diskutiert.

2.2. Bildung angeregter Ionenzustände

Als Beispiel diene wieder ein fiktives Molekül AB.

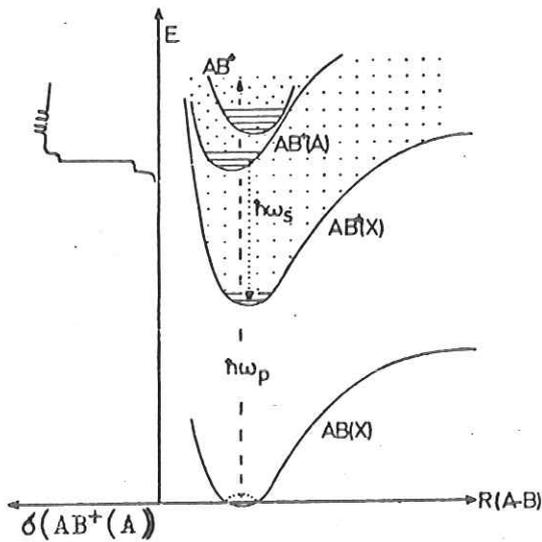
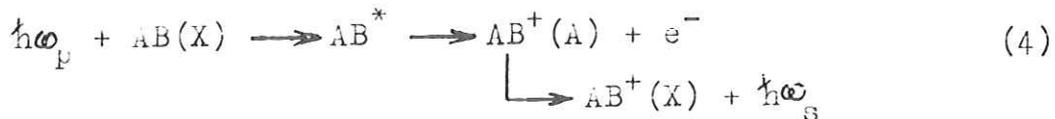


Abb.2: Anregung des Ionenzustandes $AB^+(A)$

liegendem Zustand $AB^+(X)$ wird ein Photon mit der Energie $h\omega_s$ emittiert:



Im vereinfachten Potentialkurvenschema (Abb.2) wird der Wirkungsquerschnitt $\sigma(AB^+(A))$ für die Bildung des Ionenzustandes $AB^+(A)$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie gezeigt. Anregungen der jeweiligen Schwingungsniveaus führen zu den charakteristischen Stufen im Wirkungsquerschnitt. Übergänge zwischen Schwingungsniveaus der verschiedenen Ionenzustände bilden ein Emissionsbandenspektrum. Durch spektrale Nachweismethoden mit ausreichender Auflösung ist es möglich, die Anregung einzelner Schwingungsniveaus von $AB^+(A)$ in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Photonen zu beobachten. Solche Messungen werden in dieser Arbeit Anregungsspektren genannt.

Durch Photoionisation wird aus dem Molekülgrundzustand $AB(X)$ der Zustand $AB^+(A)$ angeregt. Daneben ist auch die Anregung des gebundenen Molekülzustandes AB^* , der in den Zustand $AB^+(A)$ autoionisieren kann, möglich (Abb.2). Die Differenz zwischen der Photonenenergie $h\omega_p$ und der Energie des Zustandes $AB^+(A)$ wird als kinetische Energie dem Elektron übertragen. Beim Übergang vom Ionenzustand $AB^+(A)$ in den energetisch tieferlie-

2.3. Fluoreszenzlichtexperimente an Gasen

Wegen der hohen Verluste beim Nachweis muß die Intensität der Fluoreszenzstrahlung möglichst hoch sein. Dieses wird sich i.a. nur über einen ausreichenden Gasdruck innerhalb der Reaktionskammer (Abb.3) erzielen lassen.

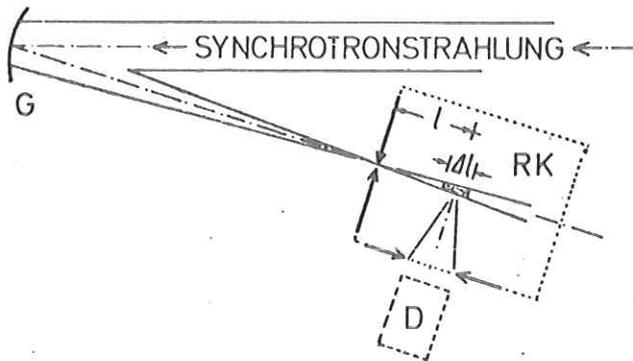


Abb. 3:
Fluoreszenzlicht-
experiment
(RK:Reaktionskammer,
G:Gitter, D:Detektor)

Unter der Voraussetzung, daß außerhalb der Reaktionskammer der Gasdruck zu vernachlässigen ist und die Fluoreszenzstrahlung in der Kammer keine nennenswerte Absorption erfährt, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Detektorzählrate und Wirkungsquerschnitt für die Fluoreszenzstrahlung bei nicht zu hohen Drucken p und genügend kleiner Länge Δl der beobachteten leuchtenden Gassäule:

$$\frac{dN}{dt} \approx I_0(\lambda_p, t) \exp[-\sigma_{\text{Abs}}(\lambda_p) n l p] \sigma_{\text{Fl}}(\lambda_p) n \Delta l p \frac{1}{1 + k p} V(\lambda_s) \quad (5)$$

$\frac{dN}{dt}$: Fluoreszenz-Photomultiplierzählrate

$I_0(\lambda_p, t)$: Intensität der Primärstrahlung am Monochromatorspalt

$\sigma_{\text{Abs}}(\lambda_p)$: Absorptions-Wirkungsquerschnitt für die Primärstrahlung

n : Teilchendichte bei 1 Torr Gasdruck und 20°C Temperatur

l : Vorabsorptions-Weglänge der Primärstrahlung

p : Gasdruck in Torr

$\sigma_{\text{Fl}}(\lambda_p)$: Fluoreszenz-Wirkungsquerschnitt

Δl : effektive Länge der leuchtenden Gassäule

k : reziproker Löschdruck

$V(\lambda_s)$: Verlustfunktion für den Nachweis der Sekundärstrahlung

Für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Gase kann auf Grund experimentell ermittelter Größen für $\sigma_{\text{Abs}}^{(10,11)}$ und für $k^{(46)}$ gefolgert werden, daß der Gasdruck p einige 10^{-2} Torr nicht überschreiten sollte, damit starke Verfälschungen der Proportionalität zwischen dem Fluoreszenz-Wirkungsquerschnitt und der registrierten Zählrate vermieden werden.

Wegen der starken Abhängigkeit der Intensität I_0 von der Wellenlänge der Primärstrahlung^(5,9) und von den zeitweiligen Schwankungen des Elektronenstromes im Beschleuniger⁽¹⁾ ist die Verwendung einer Strahlreferenz unumgänglich.

Der Untersuchungsbereich für die Fluoreszenzstrahlung gliedert sich in zwei Teile:

a) Sichtbarer Spektralbereich und Nahes Ultraviolett

Wie vergleichbare Untersuchungen gezeigt haben⁽³⁾, lassen sich bei Wellenlängen zwischen 2000 und 5000 Å (ca. 2-6 eV) lichtstarke Monochromatoren benutzen, mit deren Hilfe das emittierte Fluoreszenzspektrum mit ausreichender Auflösung (ca. 20-30 Å) beobachtet werden kann.

b) Vakuumultraviolett (VUV)

Vakuummonochromatoren weisen weitaus größere Verlustfaktoren infolge begrenzten nutzbaren Raumwinkels, geringer Reflektivität der Gitter im VUV und oftmals ungünstiger Abbildungseigenschaften auf⁽⁶⁾.

Diese Nachteile werden dagegen von relativ einfach aufzubauenden Filteranordnungen für den integralen Nachweis im Spektralbereich 1040-ca. 1350 Å^(3,7) vermieden. Durch Verwendung unterschiedlicher Fenstermaterialien⁽⁶⁾ ist eine Verschiebung der kurzwelligen Grenze des Durchlaßbereiches möglich, wodurch in manchen Fällen die Identifizierung der nachgewiesenen Strahlung bereits gelingt.

3. Experimentelle Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit sollten mit einer dafür zu erstellenden Apparatur, deren Konzeption sich eng an zuvor durchgeführte Experimente⁽³⁾ anlehnt, die experimentellen Voraussetzungen für Fluoreszenzuntersuchungen an Gasen geschaffen werden.

Dieses Vorhaben wurde durch die Zusammenarbeit mit Angehörigen des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. erleichtert:

Für Photoionisationsmessungen an kleineren organischen Molekülen⁽⁸⁾ war bereits eine experimentelle Meßanordnung vorhanden⁽⁹⁾. Diese bestand aus einem 1,1 m - Wadsworth-Vakuummonochromator zur spektralen Zerlegung der Synchrotronstrahlung im Bereich 400-1300 Å und aus einem Quadrupol-Massenfilter (Balzers QMG 101) zum Nachweis von ionisierten Molekülen und Molekülfragmenten.

Die für eine Erweiterung der bestehenden Anlage erforderlichen Änderungen und Zusätze zur Durchführung von Fluoreszenzlichtexperimenten ließen sich in vier Teilprojekte aufgliedern:

- a) Umbau der solange allein für Photoionisationsmessungen benutzten Reaktionskammer, um zusätzlich Fluoreszenzmessungen durchführen zu können.
- b) Aufbau einer Nachweisanordnung für den sichtbaren Spektralbereich und das Nahe UV, bestehend aus einem lichtstarken Gittermonochromator und einem Photomultiplier, der zur Herabsetzung des Dunkelstromes gekühlt wird.
- c) Bau einer Filteranordnung für den Nachweis der Fluoreszenzstrahlung im Bereich des VUV unter Verwendung eines offenen Multipliers (Channeltron) mit vorsetzbaren Fenstern.
- d) Anbringen einer zusätzlichen Strahlreferenz, die den besonderen Erfordernissen bei Fluoreszenzlichtexperimenten genügt.

3.1. Umbau der Reaktionskammer

Als Reaktionskammer bei Photoionisationsmessungen hatte bisher ein 260 mm langes Rohr mit 108 mm Außendurchmesser gedient, an dem verschiedene Balzers UHV - Flanschöffnungen vorhanden waren. Diese Kammer war über ein Rohr-Kreuzstück und einen Faltenbalg mit dem Austritt des Primärmonochromators verbunden. Auf der zur Reaktionskammer gewandten Seite der Trennungsebene zwischen Kreuzstück und Kammer befand sich der Spalt (Abb.4).

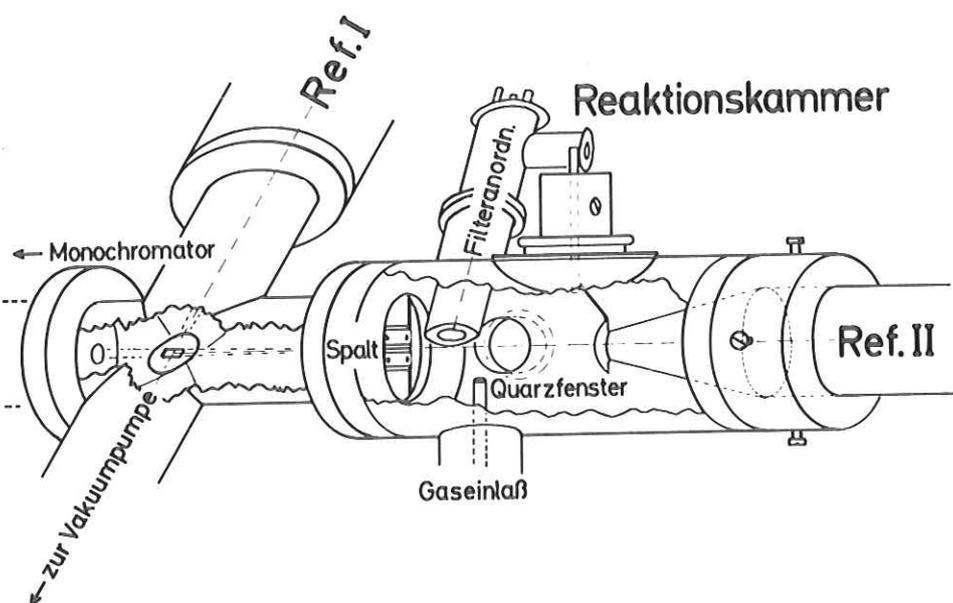


Abb.4: Innenansicht der Reaktionskammer und der Referenzanordnungen (Massenfilter nicht eingezeichnet)

Den hinteren Abschluß der Kammer bildete ein Glasfenster, dessen Innenseite von einer Natriumsalicylatschicht bedeckt war. Ein unmittelbar hinter dem Fenster angebrachter Photomultiplier registrierte das von dieser Schicht emittierte Fluoreszenzlicht, welches bei Anregung durch VUV - Strahlung entsteht (Abb.4).

Diese Anordnung hatte bislang als Referenz-Signalquelle für die in die Kammer einfallende VUV-Strahlung gedient (Referenzanordnung II).

Wie bereits vergleichbare Experimente gezeigt haben, sind für Fluoreszenzlichtuntersuchungen an Molekülgasen erheblich höhere Gasdrucke als für Photoionisationsmessungen erforderlich^(3,7,10-12). Dies beruht im wesentlichen auf dem begrenzten nutzbaren Raumwinkel beim optischen Nachweis. Der höhere Druck führt jedoch zu einer stärkeren Absorption der Primärstrahlung innerhalb der Reaktionskammer (vergl. Gl.(5)).

Weiterhin erfordern optische Messungen, daß die hochempfindlichen Nachweisgeräte gegen störende Lichtquellen abgeschirmt sein müssen. So würde das breite Fluoreszenzlichtspektrum der NaSalicylat-Schicht⁽⁶⁾ Fluoreszenzuntersuchungen im sichtbaren Spektralbereich und im Nahen UV störend beeinflussen.

Um derartige Einflüsse auszuschließen, wurde die NaSalicylat-Schicht am Rohrende von einem kegelförmigen Abschirmblech umgeben, dessen Öffnung durch ein löffelförmiges Blech von außen verschlossen werden konnte. Als Ersatz wurde eine neue Referenzanordnung (Ref. I in Abb.4) vorgesehen, die unten ausführlicher beschrieben wird.

Bei der Festlegung der Stellen, an denen das Quarzfenster für das Fluoreszenzlicht im sichtbaren Spektralbereich und im Nahen UV sowie die Eintauchöffnung für die Filteranordnung anzubringen war, bot sich durch die räumliche Enge inner- und außerhalb der Reaktionskammer wenig Spielraum (siehe Abb.4 und 5). Die Achsen beider Öffnungen besitzen einen Abstand von 35 mm zur Spaltebene und bilden zur Dispersionssebene einen Winkel von 90° bzw. 20° .

Zur Einhaltung einer möglichst hohen Druckdifferenz zwischen Reaktionskammer und Monochromator diente ein Blockspalt von 3 mm Länge. Seine Halterung wurde ausreichend abgedichtet. Der Raum im Austrittsarm des Monochromators, der unmittelbar an den Spalt grenzt, wurde mit vergrößertem Querschnitt abgepumpt. Durch dieses differentielle Pumpsystem blieb der Druck im Monochromator unter 10^{-5} Torr, wenn in der Reaktionskammer der Druck 2×10^{-2} Torr erreichte (gemessen mit einem Membrandruckmeßgerät Data-metrics Barocel (1 Torr)).

Während es Meßbetriebes wurde das in der Reaktionskammer befindliche Gas allein über den Spalt abgepumpt. Infolgedessen konnten bereits geringfügige Undichtigkeiten an der Kammer und im Gaseinlaßsystem zu spürbaren Verunreinigungen des Meßgases führen.

Durch Vergleich der Meßwertanzeigen an dem Membran-Druckmeßgerät bei geöffneten und gesperrtem Gaseinlaßsystem ließ sich feststellen, daß der Anteil der Fremdgase weniger als 1% ausmachte, wenn ein Druck des Meßgases von 2×10^{-2} Torr eingehalten wurde. Dieser Anteil sollte im wesentlichen von den Gasen N_2 , O_2 und H_2O aus der umgebenden Atmosphäre gebildet werden.

Unter Zuhilfenahme vergleichbarer Fluoreszenzmessungen (7) ergibt eine grobe Abschätzung einen relativen Einfluß von ca. 3% auf die Messung der dissoziativen Anregungsprozesse in NO.

Wegen der höheren spektralen Auflösung der Nachweisapparatur liegt der Einfluß von Fremdgasen bei den Ionisationsmessungen in N_2O unter 1 % und rührt im wesentlichen von der Anregung der N_2^+ -Fluoreszenzstrahlung⁽⁴⁰⁾ her.

3.2. Aufstellung eines sekundären Monochromators als Nachweisordnung für den Spektralbereich 2000-6000 Å

Wegen der geringen zu erwartenden Intensitäten war die Verwendung eines lichtstarken Monochromators mit einem hochempfindlichen Photomultiplier erforderlich. Hierfür wurde ein 0,5-m-Instrument in Ebert-Montierung (Fabrikat: Bausch & Lomb) gewählt. Bei einer geritzten Fläche von 100 x 100 mm des Plangitters besaß das Gerät eine relative Öffnung von 1:4,5. Das Gitter hatte 1200 Linien/mm und war in 1. Ordnung für 3000 Å geblazet. Die Lineardispersion für dieses Gitter wurde vom Hersteller mit 16 Å/mm angegeben. Vorteilhaft war die lineare Teilung der Wellenlängenskala, sie erlaubte eine Übertragung der eingestellten Wellenlänge über ein Präzisionspotentiometer (Beckman Helipot Model E) auf ein Digitalvoltmeter (Abb.5).

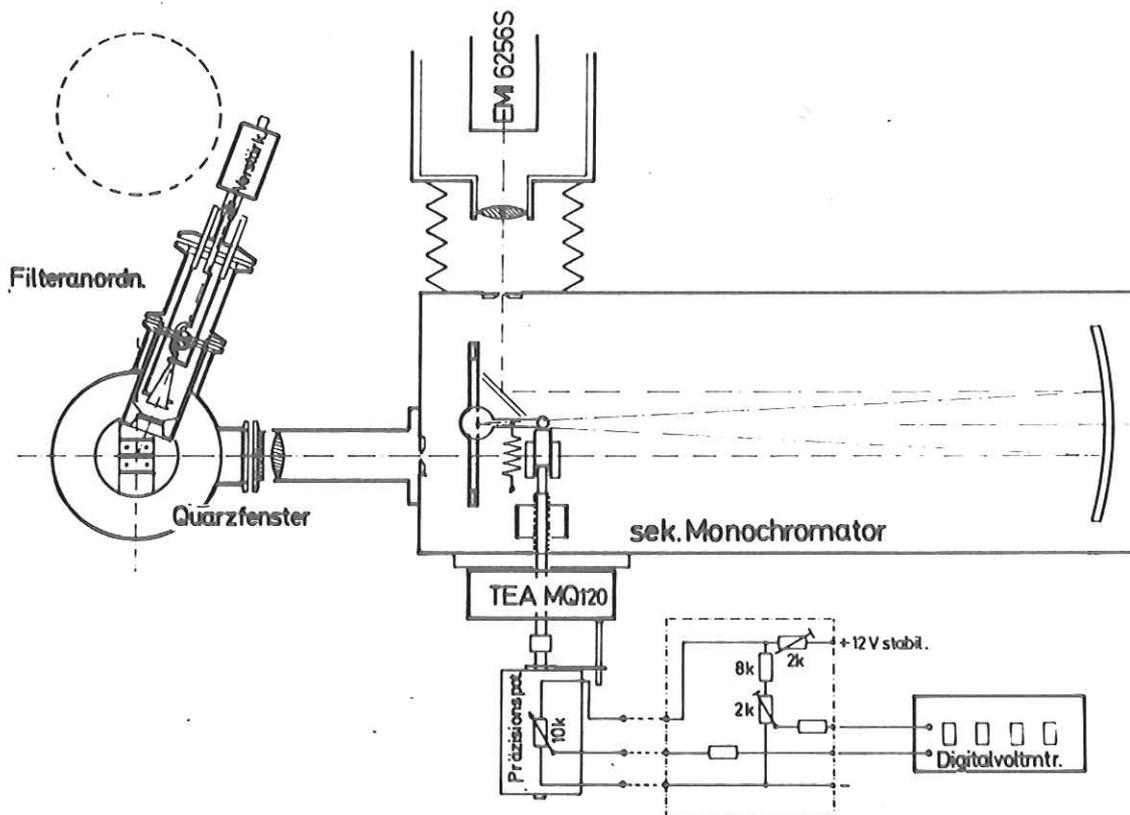


Abb.5: Räumliche Anordnung von Sekundärmonochromator mit Multiplier sowie Schnitt durch Reaktionskammer und Filteranordnung

Zwei Synchronmotoren, die über ein umschaltbares Getriebe (TEA MQ 120) mit dem Skalenantrieb des Monochromators verbunden waren, sorgten dafür, daß die Wellenlängenskala in sieben verschiedenen konstanten Geschwindigkeiten durchfahren werden konnte (Abb.6).

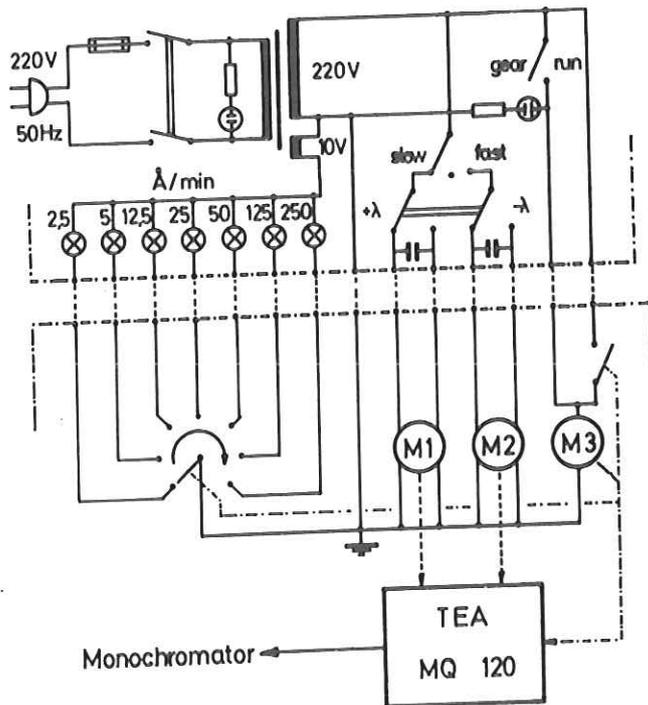


Abb.6:
Steuerung des Antriebs
für den Sekundär-
monochromator

Wegen der besonderen Anordnung der Spalte am Sekundärmonochromator und der schrägen Lage der Reaktionskammer mußte der Monochromator um 100° geneigt auf einem justierbaren Rahmen montiert werden. Die leuchtende Gassäule wurde mit einer Quarzlinse auf den Eintrittsspalt des Sekundärmonochromators im Verhältnis von etwa 1:1 abgebildet. Als Detektor diente ein Multiplier (EMI 6256S), der durch Peltier-elemente auf etwa -20°C gekühlt wurde⁽³⁾. Bei einer angelegten Betriebsspannung von $-1,5\text{ kV}$ konnte eine Dunkelimpuls-Zählrate von $0,3\text{ Imp/sec}$ registriert werden.

3.3. Bau einer Filteranordnung für das VUV (1040-ca.1350 Å)

Eine Filteranordnung, bestehend aus einem Fenster und einem VUV-Strahlungsempfänger, kann einen erheblich höheren Raumwinkelanteil als ein VUV-Monochromator ausnutzen. Zum weiteren entfallen die Abbildungs- und Reflexionsverluste eines Monochromators. Nicht zuletzt sorgt das Fenster der Filteranordnung gleichzeitig für eine vakuumseitige Trennung, was besonders bei den relativ hohen Gasdrücken von einigen 10^{-2} Torr von Bedeutung ist. Unter Verwendung unterschiedlicher Fenstermaterialien⁽⁶⁾ lassen sich auch bestimmte Emissionslinien voneinander trennen.

Bei der hier zu besprechenden Ausführung befand sich ein offener Photomultiplier (Bendix Channeltron CEM 4503) in einem Rohr von 32 mm Außendurchmesser, dessen vordere Öffnung (17 mm ϕ) durch 1 mm starke Scheiben aus LiF , MgF_2 oder CaF_2 verschlossen wurde. (siehe Abb.5). Ein Schraubring sorgte für ein leichtes Auswechseln der Scheiben. Das für den Betrieb des Multipliers erforderliche Vakuum ($p \leq 10^{-4}$ Torr) wurde über eine separate Abpumpleitung aufrechterhalten.

Die Ausgangsimpulse des Multipliers verstärkte ein Emitter-Folger (Abb.7). Sie gelangten von dort über ein konzentrisches Kabel an die Zählelektronik⁽⁹⁾.

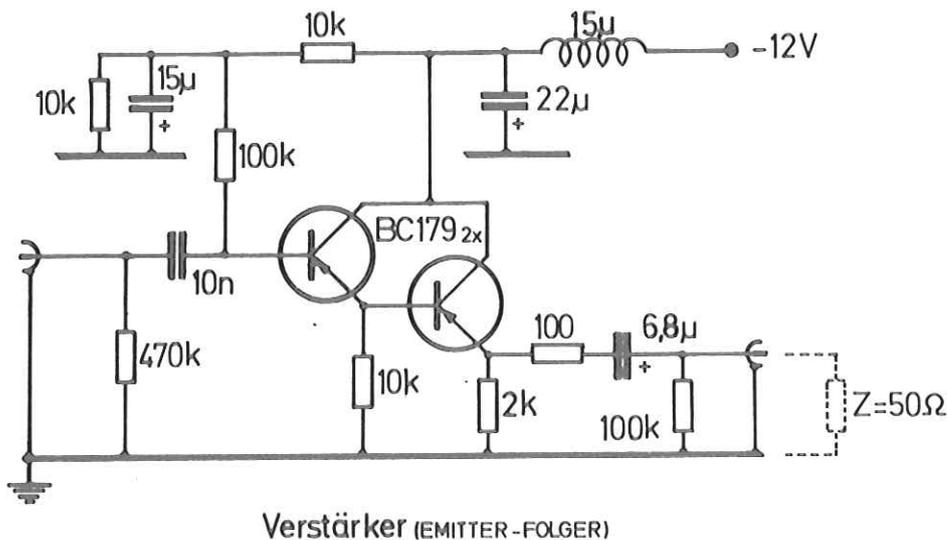


Abb. 7

Die Betriebsspannungen (3,0-3,5 kV) für den Multiplier lieferte ein stabilisiertes Netzgerät (Fluke) mit zwischengeschaltetem Spannungsteiler⁽¹³⁾.

Die spektrale Empfindlichkeit der Filteranordnung wurde in dieser Arbeit nicht gemessen. Um dennoch den qualitativen Verlauf bei Verwendung verschiedener Fenstermaterialien abschätzen zu können, wurden die auf 1 mm Stärke bezogenen Transmissionsgrade für LiF, MgF₂ und CaF₂⁽⁶⁾ mit der vom Hersteller angegebenen Quantenausbeute des Multipliers multipliziert und zeichnerisch dargestellt (Abb.8).

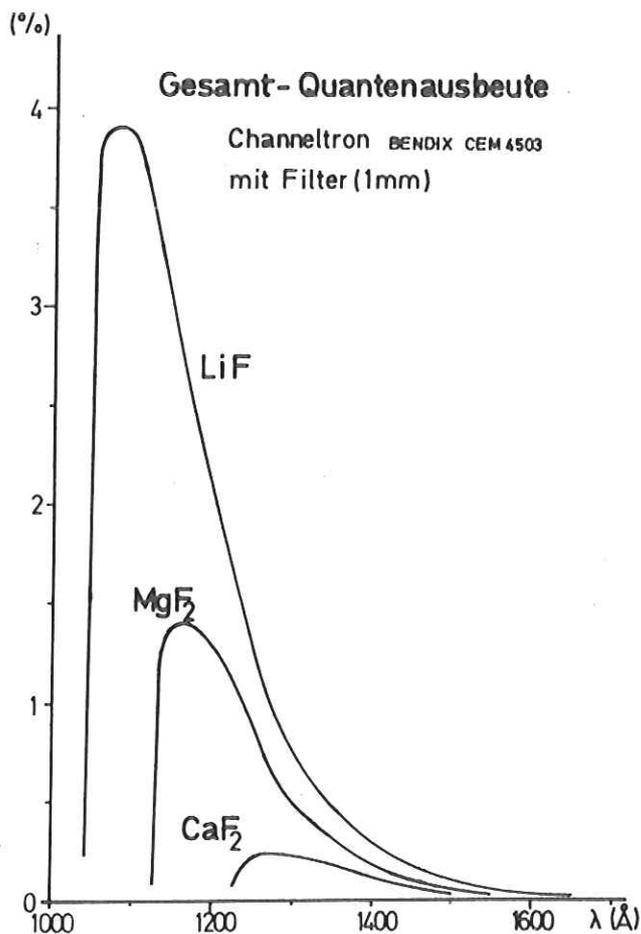


Abb.8:
Spektrale Nachweis-
empfindlichkeit der
Filteranordnung

3.4. Anbringen einer Strahlreferenz für Fluoreszenz- messungen

Bei Gasdrucken von einigen 10^{-2} Torr macht sich die Absorption der Primärstrahlung auf dem 26 cm langen Weg s zwischen Spalt und der bislang benutzten Referenz II stark bemerkbar:

Unter Berücksichtigung der bei Fluoreszenzmessungen auftretenden Werten für den Absorptionskoeffizienten

$$k_{\text{Abs}} = \epsilon_{\text{Abs}} \frac{N_{\text{L}}}{V_{\text{Mol}}} \approx 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad \begin{array}{l} N_{\text{L}}: \text{Loschmidt-Konst.} \\ V_{\text{Mol}}: \text{Mol-Volumen} \end{array}$$

und für den Gasdruck $p = 2 \times 10^{-2}$ Torr in der Reaktionskammer verringert sich die Intensität I an der Referenz II um den Faktor $\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{p k_{\text{Abs}}}{760 \text{ Torr}} s\right) \approx 0,5$ (6)

Wird dagegen die Referenzstrahlung vor dem Spalt, d.h. in einem Bereich erheblich niedrigeren Druckes, abgenommen, so ist im wesentlichen nur der geringe Abstand zwischen Spaltebene und den Achsen zu berücksichtigen. Mit $l=3,5$ cm bewirkt er gemäß Gl.(6) eine relative Intensitätsverminderung von ca. 8 %.

Da die relativen Schwankungen des Absorptionskoeffizienten innerhalb eines begrenzten Wellenlängenbereichs nur einen Bruchteil ausmachen, wird sich der Einfluß der Absorption auf den relativen Verlauf der Meßkurven entsprechend verringern.

Bei einer Referenzanordnung vor dem Spalt lassen sich fluoreszenzsensibilisierte Detektoren für den Nachweis der Primärstrahlung verwenden, ohne daß Streulicht die Messungen stören kann. Der zwischenliegende Blockspalt mit seiner engen Öffnung läßt nur einen vernachlässigbaren Anteil in die Reaktionskammer gelangen.

Die hier verwendete Referenzanordnung (siehe Abb.4) besteht aus einer kreisförmigen Scheibe mit rechteckigem Ausschnitt, dessen obere und untere Kanten mit jeweils einem ca. 1 mm breiten Streifen einer NaSalicylat-Schicht bedeckt sind und

einen Abstand von 4 mm voneinander haben. Diese Blende befindet sich ca. 110 mm vor dem Austrittsspalt des Primärmonochromators und der Ausschnitt ist so bemessen, daß noch keine Lichtabschattung am Spalt auftritt. Ein Teil des von den beiden Streifen emittierten Fluoreszenzlichts wurde von einem Photomultiplier (EMI 9502S) registriert. Seine Ausgangsimpulse bildeten das Referenzsignal. Auf Grund der geometrischen Anordnung sollte sich ein spektrales Auflösungsvermögen der Referenzanordnung von ca. 30 Å ergeben. In einer Vergleichsmessung zwischen den Referenzanordnungen zeigte sich im Bereich 600-900 Å eine maximale relative Abweichung von $\pm 5\%$ (Abb.9). Unterhalb von 600 Å wuchs diese Abweichung - vermutlich durch Reflexionen der Nullten Gitterordnung im Monochromatoraustrittsarm verursacht - stark an.

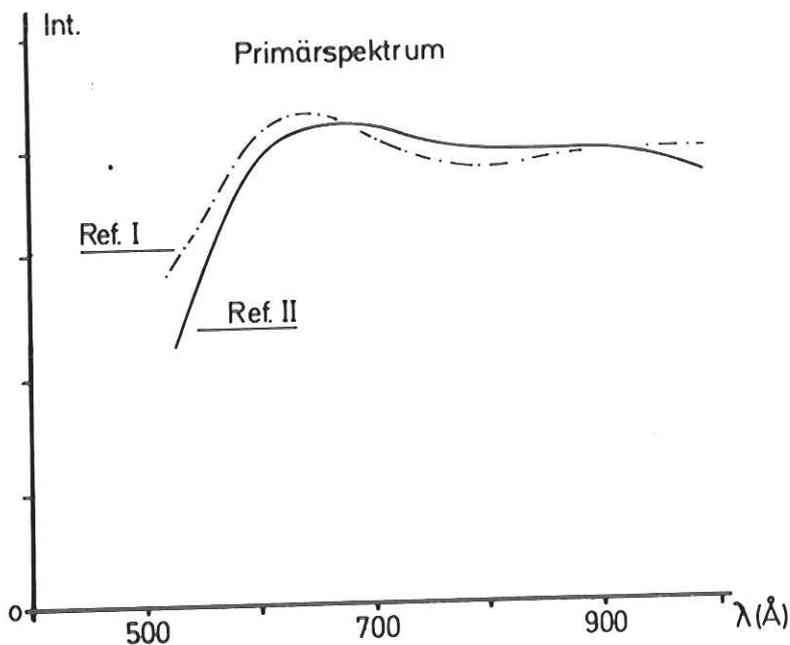


Abb.9:
Vergleich der
Primärspektren,
aufgenommen mit
den Referenzan-
ordnungen I u. II
(Anpassung der
Meßkurven: 900 Å)

Diese neue, fortan Referenz I genannte Anordnung wurde bei allen Fluoreszenzuntersuchungen benutzt. Die in beiden Referenzanordnungen verwandten Photomultiplier lieferten Impulsraten vergleichbarer Größenordnung (10^4 Imp/sec). Der Anschluß an die Impulzählelektronik⁽⁹⁾ blieb unverändert.

4. Allgemeines zur Durchführung der Messungen

Das Gaseinlaßsystem wurde in unveränderter Form ⁽⁹⁾ beibehalten: Das Meßgas aus handelsüblichen Stahlflaschen gelangt über einen Membrandruckregler und ein Feindosierventil ohne zusätzliche Reinigung in die Reaktionskammer. Für die verwendeten Meßgase NO (Herst.: Air Products) und N₂O (Lief.: Gerling & Holz) wurden Reinheitsgrade von 99,9 bzw. 99,4% angegeben.

Bei der Aufnahme der Spektren wurde in folgender Weise verfahren: Die Ausgangsimpulse des Referenz- und des jeweilig benutzen Signalphotomultipliers wurden auf je einen elektronischen Zähler geleitet. Beim Erreichen einer fest vorgegebenen Anzahl von Referenzimpulsen stoppte automatisch der gesamte Zählvorgang und beide Summen wurden über einen Fernschreiber ausgedruckt ⁽⁹⁾.

Nach einem Vorschub des Primärmonochromators um eine vorwählbare Schrittzahl (1 Schritt entspricht einer Wellenlängenänderung von ca. 0,27 Å) startete der Zählvorgang von neuem. Die Wellenlängeneinstellung des Primärmonochromators wurde von einem Digitalvoltmeter unmittelbar in Angström-Einheiten angezeigt und zusammen mit den gezählten Signalimpulsen vom Fernschreiber ausgedruckt. Die nach diesem Verfahren normierten Spektren ließen sich direkt in eine zeichnerische Darstellung übertragen, wie sie in den folgenden Abbildungen der hier so bezeichneten Anregungsspektren wiedergegeben werden.

Während der gewöhnlich langen Meßzeiten (10-30 h) war ein kontinuierlicher Druckabfall in der Reaktionskammer von maximal 10% zu beobachten, dessen Einfluß auf die Spektren nicht korrigiert wurde.

In allen Messungen wies der Spalt des Primärmonochromators eine fest eingestellte Breite von 0,20 mm auf. Je nach momentaner Aufweitung des Elektronenstrahls im Beschleuniger resultiert aus dieser Spaltbreite eine optimal erreichbare Auflösung von 1,6-1,8 Å, wobei eine Lineardispersion des Gitters von 7,5 Å/mm ⁽⁹⁾ berücksichtigt wurde.

Bei unzureichender Justierung des Monochromators ist eine Beeinträchtigung des Auflösungsvermögens zu erwarten: Weist die Entfernung zwischen Gitteroberfläche und Ebene des Monochromatoraustrittsspalt eine Abweichung von 5 mm von der optimalen Einstellung auf, kann bei unveränderter Spaltbreite die Auflösung nur noch 2,5-3 Å betragen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Auflösungsvermögen des Primärmonochromators nicht ermittelt. Nach Vergleich der gemessenen Kurven mit vergleichsweise höher aufgelösten Absorptionsspektren⁽¹⁰⁾ dürfte sich dieses mit 2-2,5 Å angeben lassen.

Die Eichung der Wellenlängenskala erfolgte unter Zugrundelegung von N_2^+ -Photoionisationsmessungen⁽⁹⁾ im Bereich 760-780 Å. Innerhalb des in dieser Arbeit untersuchten Spektralbereichs von 600-800 Å (16-21 eV) ist eine maximale Abweichung von $\pm 1,5$ Å zu erwarten⁽⁹⁾.

Untersuchungen von dissoziativen Anregungsprozessen in NO unter Verwendung niederenergetischer Elektronen^(2,14,15), bei denen die emittierte Fluoreszenzstrahlung im Bereich des VUV spektroskopisch nachgewiesen wurde, haben gezeigt, daß die Einsatzenergien für die Beobachtung bestimmter Reaktionen im Vergleich zu den entsprechenden Minimalenergien lediglich eine Differenz von max. 1 eV aufwiesen. Dieses Verhalten ist nur zu erklären, wenn der dissoziative Anregungsprozeß über einen gebundenen Molekülzustand, der prädissoziiert, oder über einen Molekülzustand verläuft, dessen Potentialkurve ein Minimum bei größeren Kernabständen $R(N-O)$ aufweist. Die Emissionsspektren^(2,14,15), die bei Anregung mit relativ hoher Elektronenenergie (ca. 100 eV) und ausreichender spektraler Auflösung (2-7 Å) gemessen wurden, erlauben innerhalb gewisser Grenzen eine Abschätzung der relativen Fluoreszenzintensitäten hinsichtlich optischer Anregung⁽²⁸⁾.

Mit einer ähnlichen Filteranordnung wie im vorliegenden Experiment, jedoch unter Benutzung einer Mehrlinien-Entladungslichtquelle, wurden in NO bereits dissoziative Anregungsprozesse untersucht⁽⁷⁾. Durch den relativ großen energetischen Abstand der anregenden Linien lassen sich jene Messungen nur an vereinzelten Punkten mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit vergleichen.

Die experimentell gewonnenen Ergebnisse werden unter Benutzung der quantenmechanischen Auswahlregeln⁽⁴⁾ für optische Anregung und für Prädissoziation sowie unter Verwendung der Wigner-Witmerschen Korrelationsregeln⁽⁴⁾ interpretiert.

In der vorliegenden Arbeit erstreckte sich der Wellenlängenbereich der Primärstrahlung von 608 bis 785 Å (ca. 16-21 eV). Das Anregungsspektrum wurde in zwei Teilen aufgenommen: in den Bereichen

- a) 700-785 Å (15,6-17,7 eV)
- und b) 608-720 Å (17,2-20,4 eV).

5.1.1. Diskussion des Spektrums im Bereich 700-785 Å

Das Anregungsspektrum wurde verschiedene Male unter Verwendung der Filteranordnung für den Bereich 1040-ca.1350 Å (LiF-Fenster) aufgenommen. Im abgebildeten Spektrum (Abb. 10) wird der ungeglättete Verlauf einer dieser Meßkurven dargestellt. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte mit minimaler Schrittweite (0,27 Å) und bei einem Druck von $2,5 \times 10^{-2}$ Torr in der Reaktionskammer. Im untersuchten Wellenlängenbereich der Primärstrahlung nimmt der Absorptionskoeffizient k_{Abs} Werte zwischen 400 und 1200 cm^{-1} an, schwankt also um $\pm 400 \text{ cm}^{-1}$, was nach Gl. (6) zu einem Meßfehler von $\pm 6\%$ durch Vorabsorption führen kann ($l = 3,5 \text{ cm}$). Zusätzlich muß im Spektrum ein kontinuierlicher Untergrund von 30 Imp/Meßpunkt berücksichtigt werden.

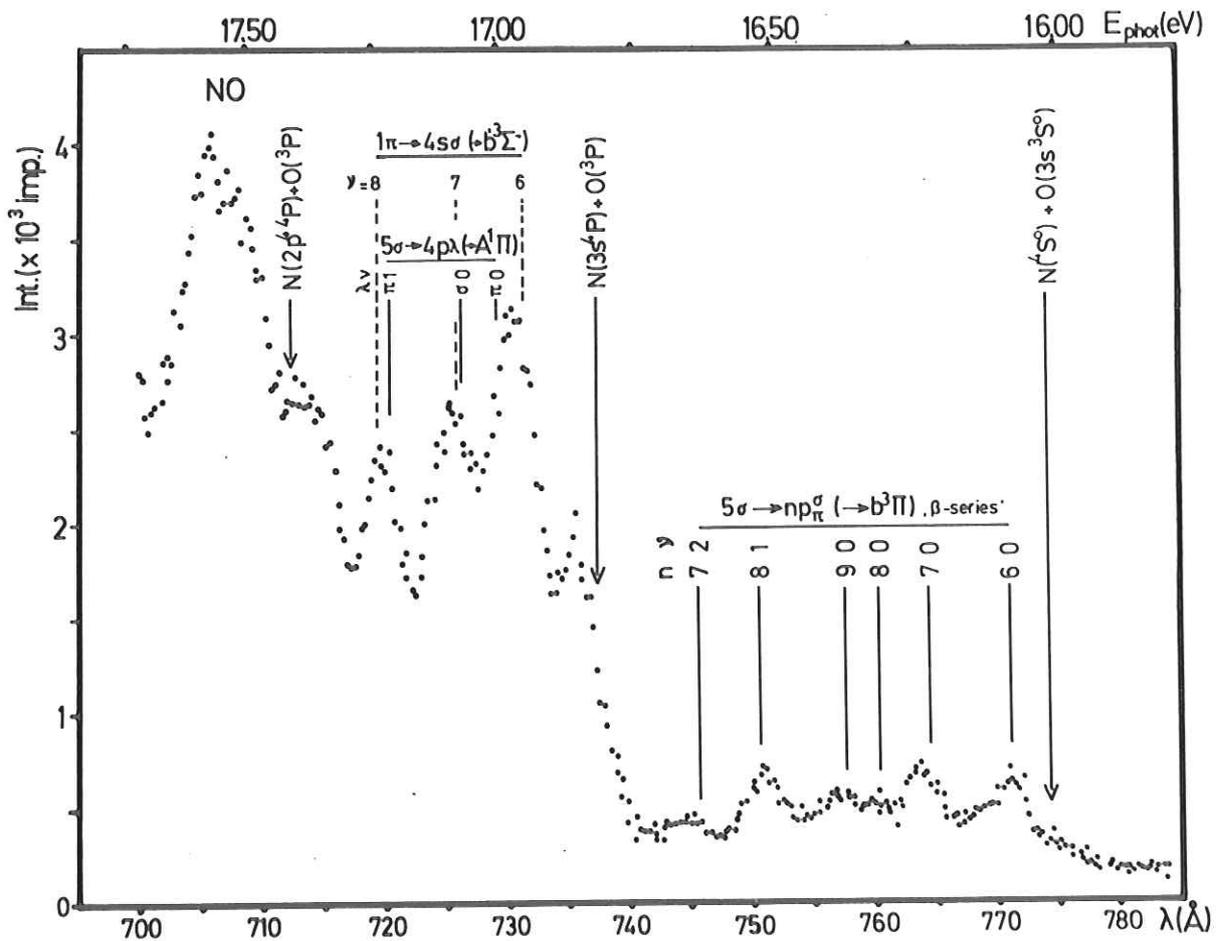


Abb. 10: Anregungsspektrum in NO (Nachweisbereich: 1040-ca.1350 Å)

Aus der Literatur^(18,19) werden die oberen Energieniveaus von Atomzuständen des Stickstoffs N und des Sauerstoffs O entnommen, deren Emissionsstrahlung in den Empfindlichkeitsbereich der Filteranordnung fallen. Unter Berücksichtigung der Dissoziationsenergie E_{Diss} für NO von 6,51 eV⁽¹⁷⁾ lassen sich für folgende Dissoziationsfragmente die Minimalenergien E_{Min} nach Gl. (8) bestimmen und mit den bei Elektronenstoßuntersuchungen ermittelten Einsatzenergien E_{Eins} ^(2,15) vergleichen (Tafel 1).

Tafel 1

E_{Min} (eV)	E_{Eins} (eV)	Fragmente	emitt. Wellenl. (Å)
15,65		$\text{N}(4\text{S}^0) + \text{O}(3\text{s } 5\text{S}^0 \rightarrow 3\text{P})$	1356
16,03	15,0 ⁽¹⁵⁾	$\text{N}(4\text{S}^0) + \text{O}(3\text{s } 3\text{S}^0 \rightarrow 3\text{P})$	1304
16,84	17,2 ⁽²⁾ , 16,0 ⁽¹⁵⁾	$\text{N}(3\text{s } 4\text{P} \rightarrow 4\text{S}^0) + \text{O}(3\text{P})$	1200
17,43	17,5 ⁽²⁾	$\text{N}(2\text{p}^4 4\text{P} \rightarrow 4\text{S}^0) + \text{O}(3\text{P})$	1134
17,50		$\text{N}(4\text{S}) + \text{O}(3\text{s } 3\text{P} \rightarrow 3\text{s } 3\text{S}^0 \rightarrow 3\text{P})$	1304

Der Übergang $\text{O}(3\text{s } 5\text{S}^0 \rightarrow 3\text{P})$ verletzt das Interkombinationsverbot und erscheint im Emissionsspektrum nur mit sehr schwacher Intensität⁽¹⁵⁾. Für die Anregung des Kaskadenprozesses $\text{O}(3\text{s } 3\text{P} \rightarrow 3\text{s } 3\text{S}^0 \rightarrow 3\text{P})$ finden sich im Spektrum keine Hinweise, wie aus einer Vergleichsmessung mit Hilfe eines CaF_2 -Fensters (Abb.11) deutlich wird.

Im folgenden werden daher die Prozesse betrachtet, die Minimalenergien bei 16,03, 16,84 und 17,43 eV haben. Im Spektrum (Abb.10) sind diese Energien durch Pfeile gekennzeichnet. Bei Anregungsenergien unterhalb von 16,84 eV ist die registrierte Fluoreszenzintensität allein auf die Emission der 1304 Å -Multipllettstrahlung des Übergangs $\text{O}(3\text{s } 3\text{S}^0 \rightarrow 3\text{P})$ zurückzuführen. Die Anregung des Übergangs $\text{N}(3\text{s } 4\text{P} \rightarrow 4\text{S}^0)$ ist erst bei höheren Energien möglich. Die dabei emittierte 1200 Å -Strahlung wird wegen ihrer kürzeren Wellenlänge von der Filteranordnung mit relativ höherer Empfindlichkeit registriert (siehe Abb.8).

Um eine qualitative Einschätzung der relativen Intensitäten zu ermöglichen, wurde die Aufnahme des Spektrums unter Verwendung eines CaF_2 -Fensters in der Filteranordnung wiederholt. Der Nachweisbereich reduzierte sich dadurch auf 1220-ca.1350 Å. Die Multipletts bei 1200 und 1134 Å werden folglich nicht nachgewiesen. Da auch für das 1304 Å -Multiplett die Nachweisempfindlichkeit sehr gering ist (siehe Abb.8), hatte die Messung einen hohen statistischen Fehler. Die Meßkurve wurde daher stark geglättet. Die Anpassung an die Meßkurve, die zur LiF -Filteranordnung gehört, erfolgte im Maximum (Abb.11).

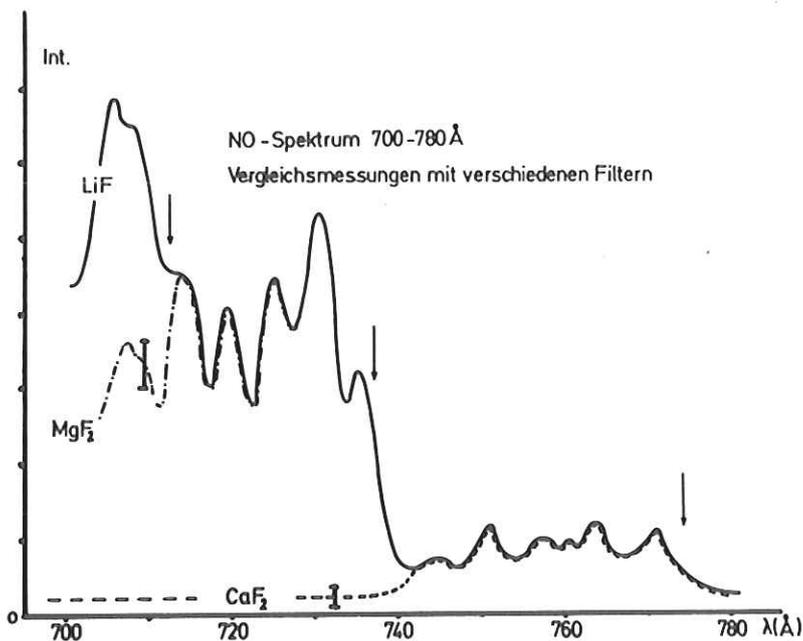


Abb.11:
Vergleichsmessungen

Aus dem Verlauf der Meßkurve (CaF_2 -Fenster) wird ersichtlich, daß der Anteil der 1304 Å -Multiplettstrahlung an der mit der LiF -Filteranordnung registrierten Fluoreszenzintensität bei Anregungsenergien über 16,84 eV (736 Å) klein ist oder zumindest keinen erkennbaren Einfluß auf die gemessenen Strukturen hat.

Bei Anregungsenergien oberhalb 17,43 eV (711 Å) muß aus energetischen Gründen die Emission der 1134 Å -Multiplettstrahlung aus dem Übergang $\text{N}(2p^4 \ ^4P \rightarrow \ ^4S^0)$ in Betracht gezogen werden. Zwar ist bei Verwendung des MgF_2 -Fensters eine Trennung der Multipletts bei 1134 und 1200 Å nicht möglich, doch werden sie mit stark unterschiedlicher Empfindlichkeit registriert (siehe Abb.8).

Eine weitere, zusätzlich geglättete Meßkurve (Abb.11) wurde unter Verwendung des MgF_2 -Fensters aufgenommen und im Bereich 711-736 Å an die zur LiF-Filteranordnung gehörende Meßkurve im Maximum angepaßt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Nachweisempfindlichkeit (siehe Abb.8) ergibt sich, daß die mit der LiF-Filteranordnung registrierte Strahlung im Bereich 700-711 Å überwiegend vom 1134 Å - Multiplett des Übergangs $N(2p^4 \rightarrow 4p \rightarrow 4s^0)$ herrührt. Das Anregungsspektrum (siehe Abb.10) enthält im Bereich 720-770 Å ausgeprägte Strukturen, deren energetische Lage mit bekannten Rydbergserien^(10,20-22) verglichen wurde. Die Rydbergzustände tragen Kennzeichnungen (Tafel 2), die von ihren Entdeckern^(21,22) stammen oder die ihrer quantenmechanischen Klassifizierung⁽²⁰⁾ entsprechen.

Tafel 2: Vergleich der Messung mit Literaturdaten

Fluoreszenz		Absorption u. Ionisation ⁽¹⁰⁾		Klassifikation der Rydbergser. (21,22) (20)		
Wellenlänge(Å)	$E_{phot}(eV)$	Wellenl.(Å)	$k_A - k_A'(cm^{-1})$			
N($4s^0$) + O($3s \rightarrow 3s^0$)	770,8	772,2	276	R_B 5.0	$5\sigma \rightarrow 6p_{\frac{1}{2}}^{\sigma} (\rightarrow b \ ^3\Pi) v=0$	
		771,0	550			
		770,0	316			
	764,9	16,21	765,6	306	R_B 6.0	$5\sigma \rightarrow 7p_{\frac{1}{2}}^{\sigma} (\rightarrow b \ ^3\Pi) v=0$
			764,5	620		
			663,3	269		
	760,0	16,31	761,3	194	R_B 7.0	$5\sigma \rightarrow 8p_{\frac{1}{2}}^{\sigma} (\rightarrow b \ ^3\Pi) v=0$
			760,3	436		
	757,2	16,37	754,4	170	R_B 8.0	$5\sigma \rightarrow 9p_{\frac{1}{2}}^{\sigma} (\rightarrow b \ ^3\Pi) v=0$
			758,7	252		
757,8			373			
751,1	16,51	757,0	247	R_B 7.1 $P_A^2(4)$	$5\sigma \rightarrow 8p_{\frac{1}{2}}^{\sigma} (\rightarrow b \ ^3\Pi) v=1$ $1\pi \rightarrow 4s\sigma (\rightarrow b \ ^3\Sigma^-) v=3$	
		752,2	318			
		749,6	244			
745,0	16,64	747,2	218	$P(V), P_A^2(4)$	$5\sigma \rightarrow 7p_{\frac{1}{2}}^{\sigma} (\rightarrow b \ ^3\Pi) v=2$ $1\pi \rightarrow 4s\sigma (\rightarrow b \ ^3\Sigma^-) v=4$	
		745,2	426			
		742,0	312			
N($5s \rightarrow 4P$) + O($3P$)	730,5	731,6	388	$P(V)$	$1\pi \rightarrow 4s\sigma (\rightarrow b \ ^3\Sigma^-) v=6$	
		730,5	253			
		729,4	358			
	725,7	17,08	726,7	372	R_B 3.0 $P_A^2(4)$ $P(V)$ $P(VI)$	$5\sigma \rightarrow 4p\Pi (\rightarrow A \ ^1\Pi) v=0$ $5\sigma \rightarrow 4p\sigma (\rightarrow A \ ^1\Pi) v=0$ $1\pi \rightarrow 4s\sigma (\rightarrow b \ ^3\Sigma^-) v=7$
			725,7	380		
			724,2	295		
			720,4	251		
719,5	17,23	719,2	261	R_B 3.1 $P(VI)$	$5\sigma \rightarrow 4p\Pi (\rightarrow A \ ^1\Pi) v=1$ $1\pi \rightarrow 4s\sigma (\rightarrow b \ ^3\Sigma^-) v=8$	
		718,5	260			

Im Bereich 745-770 Å, in dem die Bildung der Fragmentszustände $N(4s^0)$ und $O(3s^3s^0)$ beobachtet wurde, findet sich eine gute Übereinstimmung mit Gliedern aus Tanakas „B-series“⁽²²⁾. Einen weiteren Hinweis, daß diese Rydbergzustände prädissoziieren, liefert die Betrachtung der Koeffizienten für Absorption und Ionisation⁽¹⁰⁾: Der Dissoziationskoeffizient k_{Diss} ergibt sich in erster Näherung aus der Differenz von Absorptions- und Ionisationskoeffizient $k_{Abs} - k_{Ion}$ (siehe Tafel 2).

Die Rydbergterme $R_{\beta}7.1$ und $R_{\beta}6.2$ werden von Termen der Serie $P_T(4)$ überlagert, die im Absorptionsspektrum⁽¹⁰⁾ eine höhere Intensität besitzen. Den Gliedern der Serie $P_T(4)$ entspricht eine Konfiguration $2\Sigma^-$ ⁽²⁰⁾. Der prädissoziative Zerfall eines Molekülzustandes $NO\ 2\Sigma^-$ in die atomaren Fragmente $N(4s^0) + O(3s^3s^0)$ verstößt gegen die Auswahlregeln für +/- Symmetrie⁽⁴⁾.

Die Anregungsenergie für den Term $R_{\beta}6.2$ ließ sich aus der Energie des Terms $R_{\beta}6.0$ und der Schwingungsenergie des zugehörigen Ionenzustandes $NO^+(b\ 3\Pi)$ gewinnen^(22,23) und ist in guter Übereinstimmung mit dem vorliegenden Ergebnis.

Absorptionsspektren mit vergleichsweise höherer Auflösung (0,5 Å)⁽¹⁰⁾ zeigten, daß die gemessenen Strukturen oberhalb einer Anregungsenergie von 16,84 eV in der vorliegenden Messung nicht eindeutig identifiziert werden können. (siehe Abb.10 und Tafel 2). Dies wird besonders deutlich bei der Betrachtung des breiten Intensitätsmaximums zwischen 17,5 und 18,1 eV (700-710 Å), wie ein Vergleich mit bekannten Rydbergzuständen zeigt (Tafel 3).

Tafel 3

Absorption u. Ionisation ⁽¹⁰⁾		Klassifikation d. Rydbergser.	
Wellenl.(Å)	$k_a - k_i$ (cm ⁻¹)	(21)	(20)
703,4	223	P(VII)	$1\pi \rightarrow 5s\sigma(v=6) (\rightarrow b' \ 3\Sigma^-)$
704,5	210	P(VII)	$1\pi \rightarrow 4s\sigma(v=7) (\rightarrow W \ 1\Delta)$
705,8	215	P(VI)	$5o \rightarrow 5p\pi(v=0) (\rightarrow A \ 1\Pi)$
707,5	169		
708,3	206		
709,3	236	P(VII)	$1\pi \rightarrow 5s\sigma(v=5) (\rightarrow b' \ 3\Sigma^-)$

An einem vereinfachten Potentialkurvenschema (Abb.12) sollen die Resultate weiter diskutiert werden. Die Gleichgewichtskernabstände und der Verlauf der Potentialkurven zu den Rydbergzuständen stimmen bis auf die Energiewerte mit denen ihrer entsprechenden Ionenzustände^(20,24) überein. Wegen der nur schwachen Bindungseigenschaften von hochangeregten Rydbergelektronen⁽²⁵⁾ ist dies Verfahren zulässig.

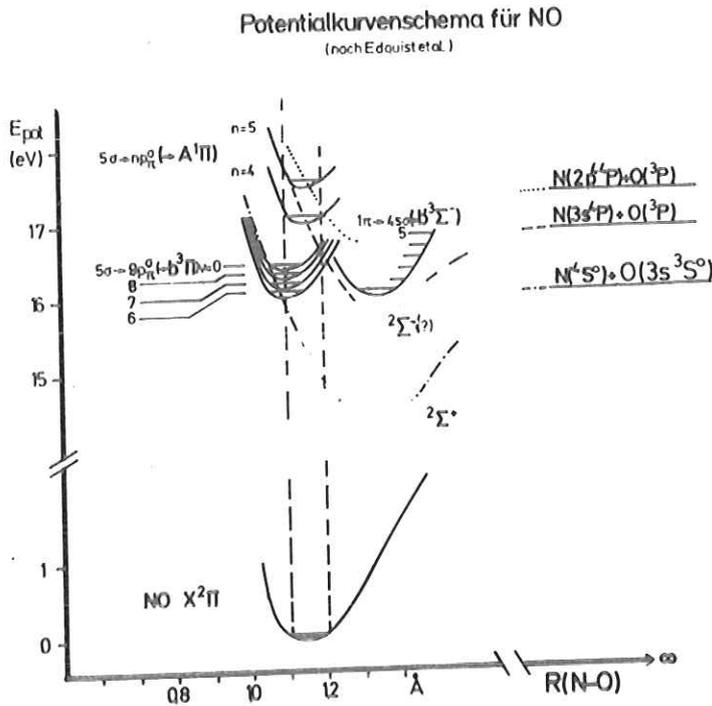
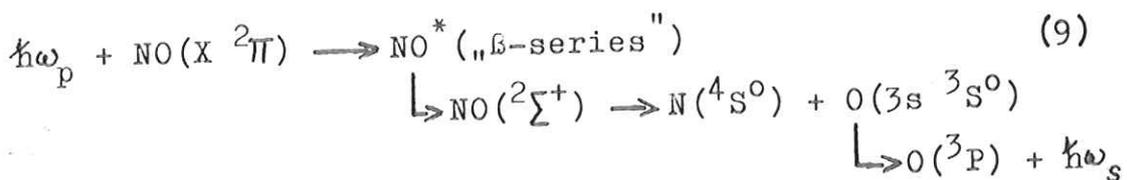


Abb. 12:
Vereinfachtes
Potentialkurven-
schema für dissoz.
Anregungsprozesse

Wie bereits gezeigt, werden bei Anregungsenergien zwischen 16,03 und 16,84 eV allein die Dissoziationsfragmente $N(^4S^0)$ und $O(3s^3S^0)$ durch Fluoreszenzstrahlung nachgewiesen. Diese Zustände korrelieren nach Wigner-Witmer⁽⁴⁾ nur zu Σ^+ -Konfigurationen des Molekülzustandes. Wenn die Gültigkeit des Interkombinationsverbots vorausgesetzt wird, ist dieser Zustand ein Dublett. Nach einer anderen Arbeit⁽²¹⁾ treten $N(^4S^0)$ und $O(3s^3S^0)$ als Dissoziationsprodukte eines $2\Sigma^+$ -Rydbergzustandes auf, dessen Serie gegen den Ionenzustand $NO^+(a^3\Sigma^+)$ konvergiert. Im Potentialkurvenschema (Abb.12) wird der Verlauf nur schwach angedeutet. Für den Ablauf der gesamten Reaktion ergibt sich:

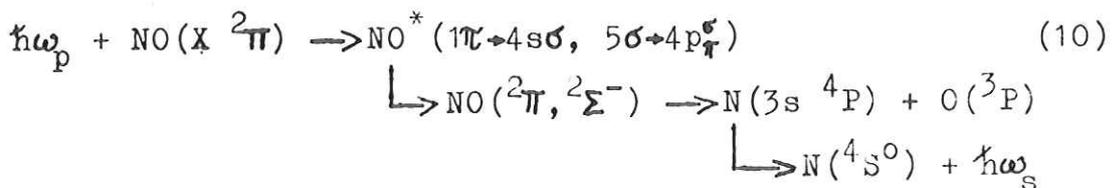


Im Bereich der Anregungsenergien 16,84-17,43 eV war die Bildung von $N(3s^4P)$ und $O(^3P)$ nachweisbar. Hierfür sind nach den Regeln von Wigner-Witmer Molekülkonfigurationen Σ^+ , Σ^- , Π und Δ zugelassen. Wenn das Interkombinationsverbot streng gilt, sind wiederum nur Dublettzustände erlaubt.

Auf Grund der im Spektrum (Abb.10) erkennbaren Strukturen finden sich Anzeichen, daß die als $5\sigma \rightarrow 4p\pi^g (\rightarrow A^1\Pi)$ und $1\pi \rightarrow 4s\sigma (\rightarrow b'^3\Sigma^-)$ klassifizierten Rydbergzustände ⁽²⁰⁾ in die Fragmente $N(3s^4P)$ und $O(^3P)$ prädissoziieren. Zwei Molekülkonfigurationen für diese Rydbergzustände lauten $^2\Pi$ ⁽²¹⁾ bzw. $^2\Sigma^-$. Zumindest für letztere ist eine Prädissoziation in einen $^2\Sigma^+$ oder $^2\Delta$ Zustand wegen der Verletzung der Auswahlregeln ⁽⁴⁾ nicht zu erwarten.

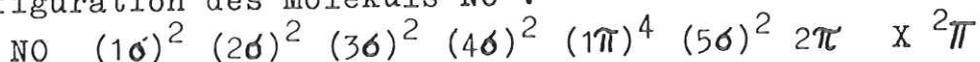
In einer Arbeit ⁽²¹⁾ wird ein Rydbergzustand $^2\Pi$, der in die Fragmente $N(3s^4P)$ und $O(^3P)$ dissoziiert und dessen Serie gegen den Ionenzustand $NO^+(A^1\Pi)$ konvergiert, angegeben. Die zu diesem Ionenzustand gehörende Potentialkurve ^(20,24) besitzt einen relativ geringen Gleichgewichtskernabstand, für den Ionenzustand $NO^+(b'^3\Sigma^-)$ ist dieser wesentlich größer. Am Beispiel eines Rydbergzustandes $^2\Sigma^-$, dem ein Ionenzustand $NO^+(b'^3\Sigma^-)$ entspricht, soll der prädissoziative Zerfall der Rydbergzustände $5\sigma \rightarrow np (\rightarrow A^1\Pi)$ im Potentialkurvenschema (Abb.12) skizziert werden.

Ein möglicher Reaktionsablauf läßt sich darstellen:



Oberhalb einer Anregungsenergie von 17,43 eV ist im Spektrum (Abb.10) überwiegend die Dissoziation in die Fragmente $N(2p^4^4P)$ und $O(^3P)$ festzustellen, wie die Vergleichsmessungen mit verschiedenen Fenstern zeigten. Nach den Regeln von Wigner-Witmer und bei Voraussetzung der Gültigkeit für das Interkombinationsverbot sind Molekülzustände $^2\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$, $^2\Pi$ und $^2\Delta$ zulässig. Wie bereits erwähnt wurde, ist wegen des begrenzten Auflösungsvermögens eine eindeutige Identifizierung der primär angeregten Molekülzustände nicht möglich.

Einen anderen Weg zur Interpretation bietet die Einbeziehung von Molekülorbital-Berechnungen⁽²⁶⁾ für die Grundzustandskonfiguration des Moleküls NO :



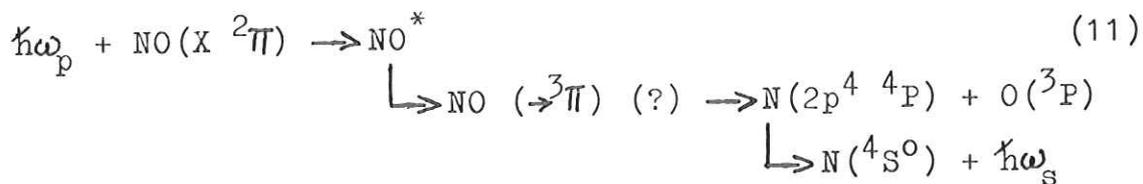
Nach diesen Berechnungen tragen die 2s - Elektronen des Stickstoffs allein zur Bevölkung der 3σ, 4σ und 5σ Molekülorbitale des NO bei. Eine Anregung eines 2s - Elektrons, wie sie im Zustand N(2p⁴ 4P) vorliegt, ist im Molekül mit der Anregung eines dieser σ - Elektronen erklärbar⁽²⁾.

Ionenzustände des NO, die durch Entfernen eines σ - Elektrons gebildet werden, besitzen die Konfiguration ¹π oder ³π⁽²⁷⁾. Möglicherweise gehören die Molekülzustände, die in die Fragmente N(2p⁴ 4P) und O(³P) dissoziieren, zu Rydbergserien, die gegen einen Ionenzustand ¹π oder ³π konvergieren.

Aus dem unvermittelten Einsatz der Fluoreszenzstrahlung bei der Minimalenergie für die Bildung von N(2p⁴ 4P) und O(³P) läßt sich folgern, daß die Potentialkurve des entsprechenden Molekülzustandes ein Minimum bei größeren Kernabständen aufweisen muß.

Potentialkurven von experimentell bekannten Ionenzuständen NO⁺(¹π, ³π) haben vergleichsweise geringe Gleichgewichtskernabstände^(20,24), es sind jedoch Potentialkurven zu NO⁺(³π)-Ionenzuständen mit größeren Gleichgewichtskernabständen berechnet worden⁽²⁷⁾.

Für den Ablauf der Reaktion ergibt sich somit:



5.1.2. Diskussion des Spektrums im Bereich 603-700 Å

Das Anregungsspektrum wurde in einer einzigen Messung unter Verwendung der Filteranordnung für den Bereich 1040-ca.1350 Å (LiF-Fenster) aufgenommen. Im abgebildeten Spektrum (Abb.13) wird die ungeglättete Meßkurve wiedergegeben. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte mit doppelter Schrittweite (0,54 Å) und bei einem Druck von $1,2 \times 10^{-2}$ Torr in der Reaktionskammer. Im untersuchten Wellenlängenbereich der Primärstrahlung besitzt der Absorptionskoeffizient k_{Abs} Werte zwischen 450 und 750 cm^{-1} (16). Bei einer mittleren Weglänge von $l = 3,5 \text{ cm}$ führt dies zu einem Einfluß auf den Verlauf der Meßkurve durch Vorabsorption von $\pm 1,5 \%$ (siehe Gl.(6)). Zusätzlich enthält das Spektrum einen Untergrund von ca.20-30 Imp/Meßpunkt.

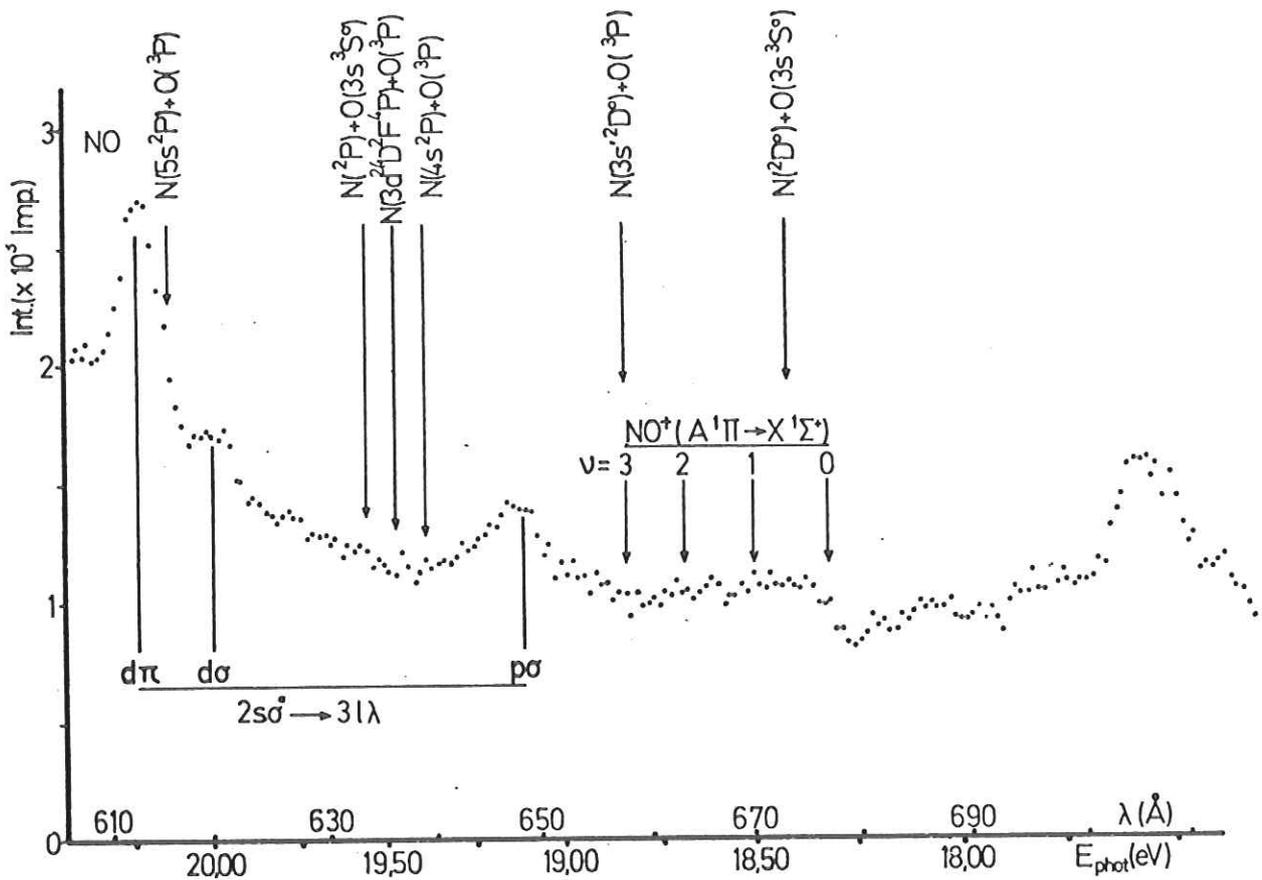


Abb.13: Anregungsspektrum in NO (Nachweisbereich: 1040-ca.1350 Å)

Innerhalb des hier zu betrachtenden Spektralbereiches ist eine Vielzahl von Dissoziationsprozessen energetisch möglich, die zur Fluoreszenzstrahlung im Bereich 1040-ca.1350 Å führen können und in Elektronenstoßexperimenten bereits nachgewiesen wurden^(2,14,15). Andererseits enthält das Spektrum (Abb.13) nur wenige ausgeprägte Strukturen, die auf den Einsatz bestimmter Dissoziationsprozesse hinweisen könnten. Zur Übersicht soll eine Auswahl von Prozessen aufgeführt werden (Tafel 4), die zur Emission besonders intensiver^(2,15) oder von der Filteranordnung mit hoher Empfindlichkeit zu registrierender Fluoreszenzstrahlung führen sollten.

Tafel 4

E_{Min} (eV)	E_{Eins} (eV)	Fragmente	emitt. Wellenl. (Å)
18,41		$N(2D^0) + O(3s \ 3S^0 \rightarrow 3P)$	1304
18,81		$N(3s \ 4P \rightarrow 4S^0) + O(1D)$	1290
18,86	16,6 ⁽¹⁵⁾	$N(3s \ 2D^0 \rightarrow 2D^0) + O(3P)$	1243
19,23	20,0 ⁽²⁾	$N(4S^0) + O(3s \ 1D^0 \rightarrow 1D)$	1152
19,40		$N(4s \ 2P \rightarrow 2D^0) + O(3P)$	1177
		$N(2p^4 \ 4P \rightarrow 4S^0) + O(1D)$	1134
19,5		$N(3d \ 2D, F \rightarrow 2D^0) + O(3P)$	1164/1168
19,59		$N(2P) + O(3s \ 3S^0 \rightarrow 3P)$	1304
20,14		$N(5s \ 2P \rightarrow 2D^0) + O(3P)$	1100

Die Bildung der Fragmente $N(3s \ 4P) + O(1D)$, $N(4S^0) + O(3s \ 1D^0)$ und $N(2p^4 \ 4P) + O(1D)$ ist nur durch Verletzung des Interkombinationsverbotes möglich, im vorliegenden Spektrum lassen sich auch keine Hinweise für ihr Auftreten finden.

Die Minimalenergien für die angegebenen Fragmente werden im Spektrum (Abb.13) durch Pfeile gekennzeichnet. Neben den dissoziativen Anregungsprozessen ist bei Anregungsenergien ab 18,32 eV (676,8 Å) die Bildung des Ionenzustandes $NO^+(A \ 1\Pi(v'))$ zu berücksichtigen.

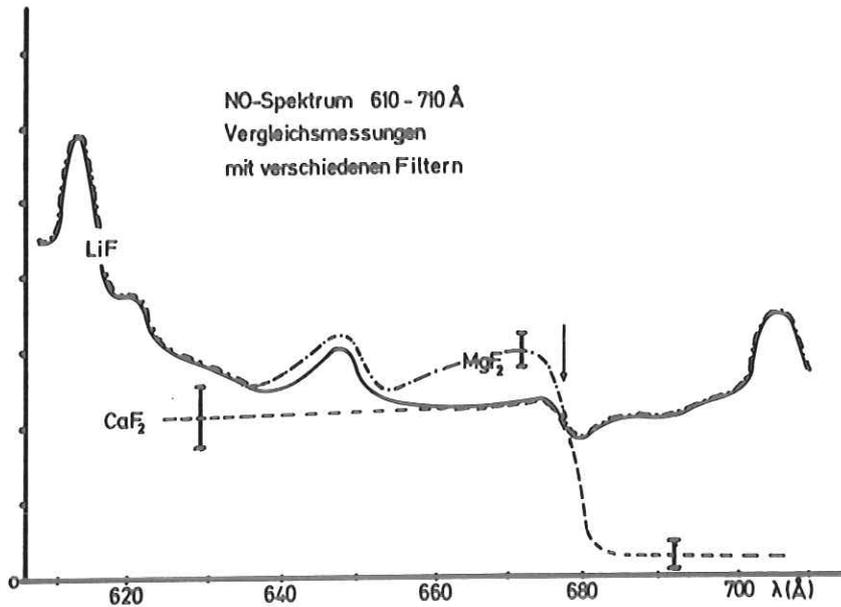


Abb. 14:
Vergleichs-
messungen

Die Meßkurve mit dem MgF_2 -Fenster wurde bei 20,3 eV (612 Å) an diejenige mit dem LiF-Fenster angepaßt und unterscheidet sich von jener lediglich im Bereich 18,32-19,5 eV (635-676 Å). Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, rührte die nachgewiesene Fluoreszenzstrahlung oberhalb 17,43 eV (711 Å) hauptsächlich von der 1134 Å -Multiplettstrahlung des Übergangs $\text{N}(2p^4 \rightarrow 4p \rightarrow 4s^0)$ her. Bei dieser Wellenlänge besitzt die Filteranordnung je nach Verwendung des LiF- oder des MgF_2 -Fensters eine unterschiedliche Empfindlichkeit (siehe Abb.8). Obwohl beide Meßkurven bei 20,3 eV einander angepaßt wurden, zeigen sie auch im Energiebereich 17,43-18,32 eV (676-711 Å) einen annähernd übereinstimmenden Verlauf (Abb.14). Es ist daher zu vermuten, daß ebenfalls im Bereich 19,5-20,4 eV (608-635 Å) der Größtteil der mit der Filteranordnung (LiF-Fenster) nachgewiesenen Fluoreszenzintensität von der 1134 Å Strahlung stammt.

Da sich bei Verwendung eines MgF_2 - und eines CaF_2 -Fensters das relative Maximum der entsprechenden Empfindlichkeitskurven (siehe Abb.8) zunehmend zu größeren Wellenlängen verschiebt, treten in den entsprechenden Spektren (Abb.14) die Einflüsse der Baer-Miescher-Banden mehr in den Vordergrund (siehe Tafel 5).

Im Anregungsspektrum (siehe Abb.13) lassen sich Strukturen bei 612, 620 und 649 Å deutlich erkennen.

5.1.3. Druckabhängigkeit der NO-Fluoreszenz

Bei den relativ hohen Gasdrucken in der Reaktionskammer können Einflüsse durch druckabhängige Störprozesse auf die Messungen nicht ausgeschlossen werden. Neben der Vorabsorption, deren Einfluß auf den Verlauf der Meßkurven in den beiden vorherigen Abschnitten bereits grob abgeschätzt worden ist, müssen stoßinduzierte Lösch- und Prädissociationsprozesse berücksichtigt werden. Unter Vernachlässigung der Vorabsorption und der Störprozesse wird ein linearer Anstieg der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Teilchendichte n bzw. vom Gasdruck p erwartet, andernfalls kommt es zu Abweichungen von diesem Verlauf (siehe Gl.(4)).

Für die Anregungswellenlängen $\lambda_p = 612$ und 731 \AA (20,3 bzw. 17,0 eV) wurde die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Gasdruck gemessen. Der Nachweis erfolgte über die Filteranordnung mit eingesetztem MgF_2 -Fenster. Es wurde der Quotient aus Multiplierzählrate und Gasdruck aufgetragen (Abb.15), d.h. eine lineare Druckabhängigkeit äußert sich in $\frac{\text{Int}}{p} = \text{const.}$

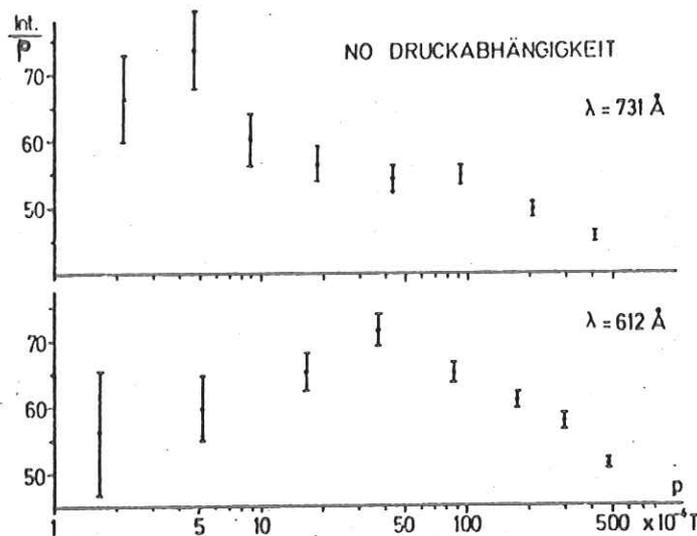


Abb. 15:
Druckabhängigkeit
der NO-Fluoreszenz
(Aufgetragen ist der
Quotient Int/p in
willk. Einh. als Funk-
tion vom Druck p)

Der eingezeichnete Meßfehler berücksichtigt nur die Zählstatistik, der Fehler in der Druckmessung ist nicht bekannt, er dürfte jedoch mit steigendem Druck abnehmen.

Bis zu 100×10^{-4} Torr ist kaum ein Abweichen von der Linearität im Rahmen der Meßgenauigkeit festzustellen.

5.2.1. Emissionsspektrum des Übergangs $N_2O^+ (\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi)$

Zur Übersicht über die Intensitätsverteilung der Schwingungsbanden wurde das Emissionsspektrum des Übergangs $N_2O^+ (\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi)$ in Abhängigkeit von der Fluoreszenzwellenlänge aufgenommen (Abb.16). Die Anregung erfolgte mit undispergierter Synchrotronstrahlung über die Nullte Gitterordnung des Primärmonochromators. Der Druck in der Reaktionskammer betrug ca. $2,5 \times 10^{-2}$ Torr und die Auflösung des Sekundärmonochromators wurde auf 20 Å geschätzt. Die Meßkurve wurde unmittelbar von einem Koordinatenschreiber während der Messung aufgezeichnet. Die Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit von der eingestellten Wellenlänge des Sekundärmonochromators blieb in der Messung unberücksichtigt.

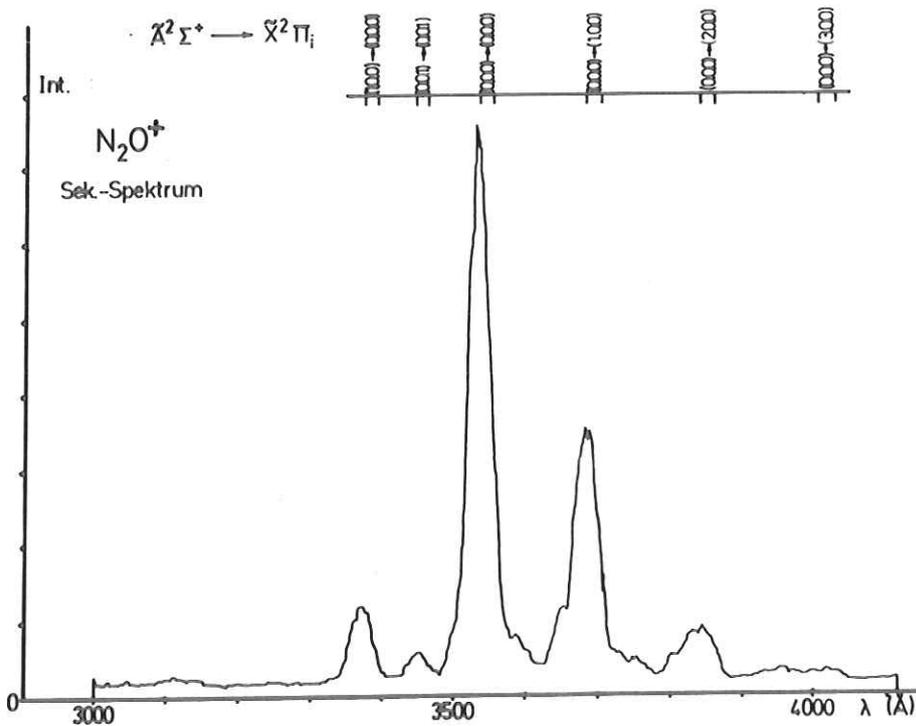


Abb. 16:
Emissionsspektrum
 $N_2O^+ (\tilde{A} \rightarrow \tilde{X})$

Im Emissionsspektrum weist die Schwingungsbande $(0.0.0) \rightarrow (0.0.0)$ die weitaus stärkste Intensität auf. Dies wird in Messungen mit geeichten Nachweisgeräten bestätigt⁽¹²⁾.

Der prädissoziative Zerfall des Zustandes $N_2O^+ (\tilde{A}^2\Sigma^+(0.0.0))$ läßt sich auf Grund von Elektron-Ion-Koinzidenzmessungen⁽⁴¹⁾ ausschließen. Somit sollte die registrierte Fluoreszenzintensität des Übergangs $N_2O^+ (\tilde{A}^2\Sigma^+(0.0.0) \rightarrow \tilde{X}^2\Pi(0.0.0))$ ausschließlich vom Anregungsprozeß des energetisch höherliegenden Zustandes beeinflusst werden.

5.2.2. Anregungsspektrum des Zustandes $N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+(0.0.0))$

Zur Aufnahme des Anregungsspektrum wurde der Sekundärmonochromator fest auf die Wellenlänge λ_s von ca. 3550 Å, entsprechend der Schwingungsbande $(0.0.0) \rightarrow (0.0.0)$, eingestellt (siehe Abb.16). Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung registrierte der Photomultiplier in Abhängigkeit von der Photonenenergie im Bereich 16,3-20,4 eV (608-760 Å).

Unverändert blieb die Bandbreite des Sekundärmonochromators von ca. 20 Å, sie ist vergleichbar mit der Dublettaufspaltung von 17 Å⁽³⁸⁾.

Das gesamte Spektrum wurde in verschiedenen Abschnitten, jedesmal mit minimaler Schrittweite (0,27 Å), aufgenommen:

608-727 Å	mit durchschnittlich 2000 Imp/Schritt
615-761 Å	2000
636-693 Å	4500

Nach Aufsummierung und Normierung wurden jeweils zwei Meßpunkte zu einem Punkt in der zeichnerischen Darstellung zusammengefaßt. Auf diese Weise ließ sich der statistische Fehler im Bereich 636-693 Å auf weniger als 1 % reduzieren.

Zusätzlich muß der Anteil der Dunkelzählrate des Photomultipliers mit etwa 2 % am Meßsignal berücksichtigt werden.

Bedeutender ist der Einfluß durch die Vorabsorption der anregenden Strahlung innerhalb der Reaktionskammer. Im untersuchten Wellenlängenbereich variiert der Absorptionskoeffizient k_{Abs} zwischen 865 und 1500 cm^{-1} (11). Bei einem Gasdruck von $2,5 \times 10^{-2}$ Torr und einer mittleren Weglänge $l = 3,5$ cm führen diese Schwankungen zu einem Einfluß von maximal ± 3 % auf den relativen Verlauf der Meßkurve (siehe Gl.(6)).

Als zusätzliche Kontrolle wurden an einzelnen Stellen der Wellenlängenskala und im Bereich 663-706 Å Meßpunkte bei vermindertem Gasdruck ($p = 4,5 \times 10^{-3}$ Torr) in ihrer Lage zueinander überprüft, ohne daß sich Abweichungen außerhalb der Meßgenauigkeit feststellen ließen.

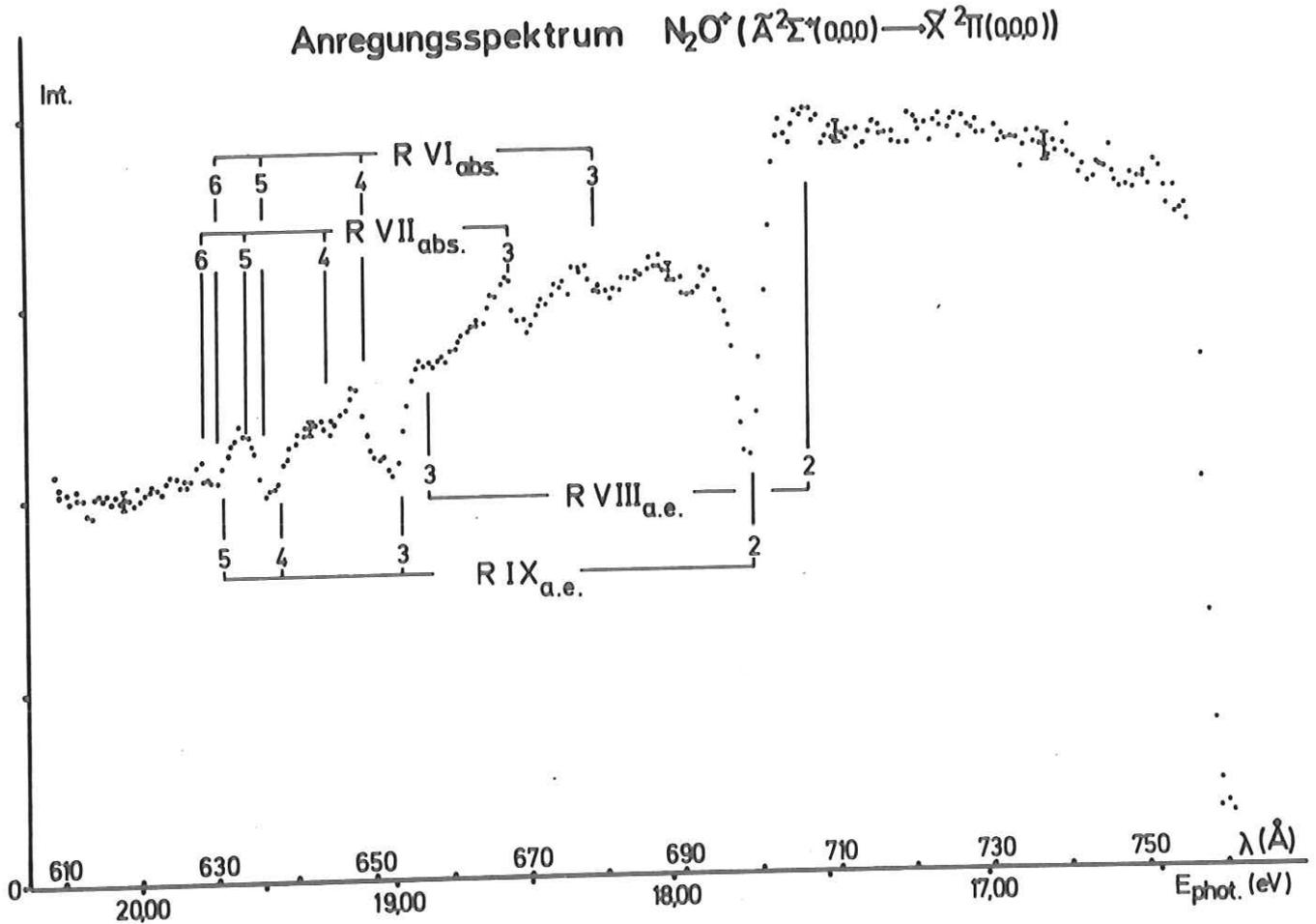


Abb.17: Anregungsspektrum $N_2O^+(\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}) / \lambda_B = 3550 \text{ \AA}$

Die Abbildung des Anregungsspektrums (Abb.17) enthält zum Vergleich mit dem Verlauf der Meßkurve zusätzliche Markierungen, die den Wellenlängen verschiedener, gegen den Zustand $N_2O^+(\tilde{C}^2\Sigma^+)$ konvergierender Rydbergserien^(11,42) entsprechen. Bei der Kennzeichnung der Rydbergzustände wurde die ursprüngliche Klassifizierung befolgt⁽⁴²⁾, neuere Arbeiten geben jeweils um die Zahl eins erhöhte Hauptquantenzahlen an^(11,43).

Im Spektrum erscheint die Autoionisation der Rydbergzustände in das Ionisationskontinuum des $N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+(0.0.0))$ besonders ausgeprägt bei niedrigen Quantenzahlen.

Jeweils zwei Serien tragen Zusätze in ihren Beschriftungen, die sie als „absorption series“ (R VI und R VII) oder als „apparent emission series“ (R VIII und R IX) kennzeichnen. Diese Benennungen⁽⁴²⁾ gehen auf die unterschiedlichen Linienprofile zurück, mit denen die Serien im Absorptionsspektrum auftraten.

Nach der Theorie von Fano⁽⁴⁴⁾ wird das Verhältnis zwischen der Anregung eines diskreten und eines gleichenergetischen kontinuierlichen Zustandes - jeweils vom Grundzustand aus - durch einen Formfaktor (line profile index) q ausgedrückt. Den asymmetrischen Charakter der Linienprofile, wie er etwa bei den „apparent emission series“ in der Anregung beobachtet wurde, beschreibt ein Faktor $A(E)$:

$$A(E) \sim \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad \text{mit} \quad \epsilon = \frac{E - E_c}{1/2 \Gamma} \quad (15)$$

Γ : Resonanzbreite

Im vorliegenden Spektrum (siehe Abb.17) wird der Einfluß der Wechselwirkung zwischen den diskreten Rydbergzuständen und dem Ionisationskontinuum des $N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+(O.O.C))$ durch den Verlauf der Fluoreszenzintensität angezeigt. Während bei den „absorption series“ R VI und R VII ein relativ symmetrisches Linienprofil ($q \rightarrow \infty$) zu erkennen ist, zeigt sich bei der „apparent emission series“ R IX ein Verlauf, der etwa durch einen Formfaktor $q \approx 1/3$ zu beschreiben wäre⁽⁴⁴⁾. Ähnliche Linienprofile sind auch in neueren Absorptionmessungen gefunden worden, wobei Synchrotronstrahlung zur Anregung benutzt wurde⁽⁴⁵⁾.

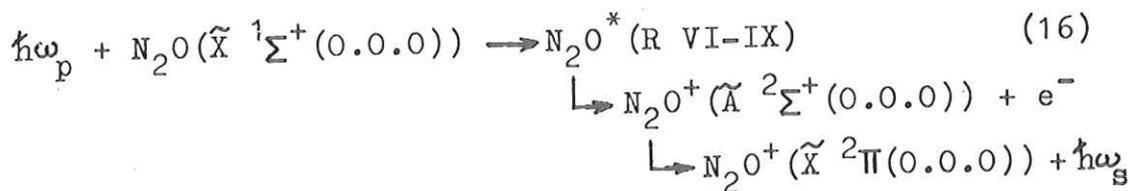
Auffallend ist der vergleichsweise schwache Einfluß der „apparent emission series“ R VIII in der hier vorliegenden Messung. Die Autoionisation aller Serien in das Molekülion konnte durch massenspektrometrische Untersuchungen⁽³⁵⁾ nachgewiesen werden. Ebenso zeigten Fluoreszenzmessungen den Einfluß der Serien R VIII und R IX auf die Anregung des Übergangs $N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi)$ ⁽¹¹⁾. Jedoch wurde in jener Messung das gesamte Emissionsspektrum integral nachgewiesen und zudem mit einer höheren Auflösung (1 Å) der Primärstrahlung angeregt.

Die Autoionisation von Rydbergzuständen, die den „absorption series“ R VI und R VII angehören, in das Ionisationskontinuum des Zustandes $N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+(O.C.O))$ ließ sich in der vorliegenden Arbeit erstmals nachweisen. In einem vergleichbaren Experiment⁽¹¹⁾ ergaben sich dafür noch keine Anhaltspunkte.

Bei einer Anregungsenergie von 18,06 eV (686,5 Å) ist im Spektrum (siehe Abb.17) deutlich ein Maximum zu erkennen. Vergleichbare Anzeichen hierfür ließen sich in einer neueren Absorptionsmessung⁽⁴⁵⁾ und in einer massenspektrometrischen Photoionisationsmessung⁽³⁵⁾ finden, ohne jedoch klassifiziert oder anders gekennzeichnet zu sein.

Ein weiteres Maximum erscheint bei 17,9 eV (693 Å). Entsprechende Anhaltspunkte in anderen Untersuchungen konnten nicht gefunden werden. Der Kurvenverlauf besitzt an dieser Stelle eine Naht zweier Teilmessungen und weist daher einen größeren Fehler auf.

Für den Gesamtverlauf der Reaktion bei der Bildung des Molekülionenzustandes $N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+(0.0.0))$ ergibt sich somit:



5.2.3. Druckabhängigkeit der N_2O^+ -Fluoreszenz

Bei den für Fluoreszenzmessungen erforderlichen Gasdrucken von einigen 10^{-2} Torr müssen neben dem Einfluß durch Vorabsorption der anregenden Primärstrahlung in zunehmendem Maße stoßinduzierte Deaktivierungsprozesse berücksichtigt werden. Die Lebensdauern angeregter Molekülionenzustände können durch Stoßlöschung, etwa durch stoßinduzierte Dissoziation, verringert werden⁽³⁹⁾, was sich in einer Abnahme der Strahlungsintensität äußern würde.

Zur Beobachtung der Strahlungsintensität mit Hilfe des Sekundärmonochromators konnte nur ein kleiner Abschnitt der fluoreszierenden Gassäule ausgenutzt werden. Bei alleiniger Berücksichtigung der Vorabsorption der Primärstrahlung ergibt sich aus Gl.(5) folgende Druckabhängigkeit der Fluoreszenzzählrate

$$\frac{dN}{dt} \sim \exp(-\sigma_{Abs}(\lambda_p) n l p) \sigma_{Fl}(\lambda_p) n \Delta l p \quad (17)$$

Den Einfluß der störenden Löschprozesse auf die Zählrate beschreibt ein zusätzlicher Faktor $(1 + kp)^{-1}$ (Stern-Vollmer-Relation⁽⁴⁶⁾).

Nach Einsetzen dimensionsloser Größen für den Druck (p') und für die Fluoreszenzzählrate (\dot{N}') ergibt sich durch Logarithmieren von Gl.(17)

$$\log\left(\frac{\dot{N}'}{p'}\right) = \text{const.} - \text{const.}' p \quad (18)$$

Gl.(18) hat die analytische Form einer Geraden. Ist der reziproke Löschdruck k so groß, daß der Faktor $(1 + kp)^{-1}$ in Gl.(17) nicht mehr vernachlässigt werden darf, so äußert sich dies in Gl. (18) in einem Abweichen von der Geradenform.

Für die Wellenlängen 620, 699 und 745 Å (20,0, 17,7 und 16,6 eV) wurde die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des Übergangs $N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+(0.0.0) \rightarrow \tilde{X}^2\Pi(0.0.0))$ vom Druck in der Reaktionskammer aufgenommen und in Anlehnung an Gl.(18) aufgetragen (siehe Abb.18).

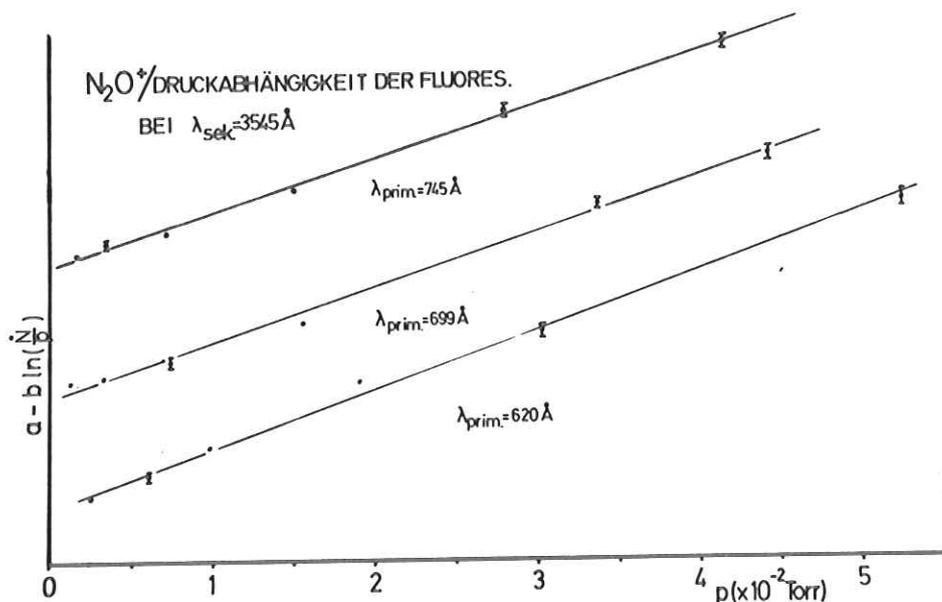


Abb.18: Druckabhängigkeit der Fluoreszenz N₂O⁺($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$)
(Aufgetr.: log(Int/p) als Funktion vom Druck p)

Die eingezeichneten Meßfehler berücksichtigen lediglich den statistischen Fehler der Zählrate. Der Fehler in der Druckmessung ist nicht bekannt.

Im Rahmen der erreichbaren Meßgenauigkeit (5-10 %) ist kein wesentliches Abweichen vom Verlauf der zum Vergleich mit eingezeichneten Geraden zu erkennen (Abb.18).

Untersuchungen von Löschprozessen⁽⁴⁶⁾ am Zustand N₂O⁺ ($\tilde{A} \ ^2\Sigma^+(0.0.0)$) ergaben einen reziproken Löschdruck von $k = 2,7 \text{ Torr}^{-1}$. Bei einem Gasdruck von $2,5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ bewirkt der Faktor $(1 + kp)^{-1}$ eine relative Änderung von 6,8 % im Verlauf der Druckabhängigkeit.

Photoionisationsmessungen an N₂O, bei denen die Ionenfragmente massenspektrometrisch nachgewiesen wurden, ermittelten einen Anteil von 2-3 % für die stoßinduzierte Dissoziation des Zustands N₂O⁺($\tilde{A} \ ^2\Sigma^+$)⁽⁴⁷⁾.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden der Aufbau einer Meßanordnung und die Durchführung von Experimenten beschrieben, die sich mit Photodissoziations- und Photoionisationsprozessen mit Hilfe der Synchrotronstrahlung und unter Beobachtung der emittierten Fluoreszenzstrahlung befaßten.

Mit Hilfe einer Filteranordnung als Nachweisinstrument für Fluoreszenzstrahlung im Bereich 1040-ca.1350 Å ließen sich dissoziative Anregungsprozesse von Atommultipletts in NO erstmals unter Benutzung einer kontinuierlichen Strahlungsquelle im VUV untersuchen⁽⁴⁸⁾.

Die prädissoziativen Zerfälle von hochangeregten Rydbergzuständen in angeregte Fragmentzustände konnten nachgewiesen werden:

- a) Glieder aus der B-Serie des NO prädissoziieren über einen $^2\Sigma^+$ Zustand in die Fragmente N($^4S^0$) und O($3s^3s^0$),
- b) Die Bildung der Fragmente N($3s^4P$) und O(3P) wird durch die Prädissoziation der Rydbergzustände ($1\pi \rightarrow 4s\sigma$) und ($5\sigma \rightarrow 4p\pi$) beeinflusst.
- c) Die Prädissoziation der Rydbergzustände ($2s\sigma^* \rightarrow 3d\pi$, $3d\sigma$ u. $3p\sigma$) in N($3s^4P$) und O(3P) ist wahrscheinlich.

Die Anregung des Ionenzustandes $N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+(0.0.0))$ wurde durch spektroskopischen Nachweis der emittierten Fluoreszenzstrahlung untersucht⁽⁴⁹⁾.

Die Autoionisation der Rydbergserien R VI und R VII in das Kontinuum des Zustandes $N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+(0.0.0))$ ließ sich erstmals nachweisen. Die Autoionisation der Rydbergserie R IX führte zu stark asymmetrischen Linienprofilen in der Anregung von $N_2O^+(\tilde{A}^2\Sigma^+(0.0.0))$. Der Einfluß der Serie R VIII war dagegen nur schwer zu erkennen.

7. Literaturverzeichnis

1. R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew.Phys. 23, 276 (1967)
2. H. Lutz, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1973
3. W. Sroka, R. Zietz, Z.Naturforsch. 28a, 794 (1973) und R. Zietz, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1974
4. G. Herzberg, I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1966
5. U. Backhaus, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1973
6. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York, 1967
7. K.D. Beyer und K.H. Welge, Z.Naturforsch. 19a, 19 (1964)
8. D. Reinke, R. Kräbig, H. Baumgärtel, Z.Naturforsch. 28a, 1021 (1973)
9. D. Reinke, Dissertation, Universität Freiburg i.Br., 1973
10. P.H. Metzger, G.R. Cook, and M. Ogawa, Can.J.Phys. 45, 203 (1967)
11. G.R. Cook, P.H. Metzger, and M. Ogawa, J.Chem.Phys. 44, 2935 (1966)
12. L.C. Lee and D.L. Judge, J.Phys.B 7, 626 (1974)
13. H.G.W. Müller, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1972
14. E.J. Stone and E.C. Zipf, J.Chem.Phys. 56, 2870 (1972)
15. J.E. Mentall and H.D. Morgan, J.Chem.Phys. 56, 2271 (1972)
16. K. Watanabe, F.M. Matsunaga, and H. Sakai, Appl.Opt. 6, 391 (1967)
17. R.W. Field, J.Mol.Spectr. 47, 194 (1973)
18. C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Natl.Bur.Stand. Circular 467, Bd. I, Washington, 1949
19. A.R. Striganov and N.S. Sventitskii, Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms, IFI/Plenum, New York, 1968
20. O. Edquist, E. Lindholm, L.E. Selin, H. Sjögren, and L. Åsbrink, Ark.Fys. 40, 439 (1970)
21. K.P. Huber, Helv.Phys.Acta 34, 929 (1961)
22. Y. Tanaka, Sci.Papers Inst.Phys.Chem.Res. 39, 456 (1942)
23. O. Edquist, L. Åsbrink, and E. Lindholm, Z. Naturforsch. 26a, 1407 (1971)
24. K.P. Huber, Can.J.Phys. 46, 1691 (1968)
25. A.B.F. Duncan, Rydberg Series in Atoms and Molecules, Academic Press, New York, 1971
26. H. Brion, C. Moser, and M. Yamazaki, J.Chem.Phys. 30, 673 (1959)

27. E.W. Thulstrup and Y. Öhrn, J.Chem.Phys. 57, 3716 (1972)
28. J.F.M. Aarts and F.J. de Heer, Physica 52, 45 (1971)
29. B. Narayana and W.C. Price, J.Phys.B 5, 1784 (1972)
30. M. Sasanuma, Y. Morioka, E. Ishigura, and M. Nakamura, J.Chem.Phys. 60, 327 (1974)
31. A. Gardner, M. Lynch, D.T. Stewart, and W.S. Watson, J.Phys.B 6, L 262 (1973)
32. R.M. Reese and H.M. Rosenstock, J.Chem.Phys. 44, 2007 (1966)
33. H. Hertz, H.-W. Jochims, H. Schenk und W. Sroka, soll veröffentlicht werden
34. G.M. Lawrence, Phys.Rev.A 2, 397 (1970)
35. V.H. Dibeler, J.A. Walker, and S.K. Liston, J.Res.Natl.Bur.Stand. 71A, 371 (1967)
36. J.L. Bahr, A.J. Blake, J.H. Carver, J.L. Gardner, and V. Kumar, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 12, 59 (1972)
37. J.C. Lorquet and C. Cadet, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys. 7, 245 (1971)
38. J.H. Callomon, Proc.Chem.Soc. 1959, 313 (1959)
39. E.H. Fink und K.H. Welge, Z.Naturforsch. 23a, 358 (1968)
40. B.S. Schneider and A.L. Smith, in Electron Spectroscopy, Ed.: D.A. Shirley, North Holland, Amsterdam, 1972
41. J.H.D. Eland, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. 12, 389 (1973)
42. Y. Tanaka, A.S. Jursa, and F.J. LeBlanc, J.Chem.Phys. 32, 1205 (1960)
43. E. Lindholm, Ark.Fys. 40, 129 (1969)
44. G.V. Marr, Photoionization Processes in Gases, Academic Press, New York, 1967
45. L.C. Lee, R.W. Carlson, D.L. Judge, and M. Ogawa, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 13, 1023 (1973)
46. R.J. Alderson, B. Brocklehurst, and F.A. Downing, J.Chem.Phys. 58, 4041 (1973)
47. L.W. Sieck and R. Gordon, J.Chem.Phys. 58, 2653 (1973)
48. H. Hertz, H.-W. Jochims, and W. Sroka, Phys.Lett. 46A, 365 (1974)
49. H. Hertz, H.-W. Jochims, und W. Sroka, soll in J.Phys.B veröffentlicht werden, erscheint als DESY-Bericht

Diese Arbeit wurde im Jahr 1973 am Deutschen Elektronen-synchrotron DESY in Hamburg innerhalb der Forschungs-gruppe F 41 auf Anregung von Dr. W. Sroka durchgeführt.

Der Aufbau der Experimente ist durch die Zusammenarbeit von Angehörigen des Instituts für Angewandte Physik der Universität Hamburg und des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. ermöglicht worden, was mich zu Dank verpflichtet. Insbesondere ist bei der Planung und Durchführung der Experimente die Unterstützung durch Herrn Dr. H. Hertz zu würdigen.

Hiermit erkläre ich, daß ich die Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Hamburg, im Juni 1974

