

**DESY-Bibliothek**

26. APR. 1977

Interner Bericht

DESY F41-77/02

März 1977

Untersuchung der Vakuum Ultraviolett-Fluoreszenz  
von gasförmigen Edelgasen bei monochromatischer  
Anregung mit Synchrotronstrahlung

von

Rainer Brodmann



Untersuchung der Vakuum Ultraviolett - Fluoreszenz  
von gasförmigen Edelgasen bei monochromatischer  
Anregung mit Synchrotronstrahlung

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Rainer Brodmann  
aus Detmold

Hamburg 1976

	<u>Seite</u>
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Grundlagen</u>	6
2.1. Energieniveaus von Xe, Kr und Ar	6
2.2. Potentialkurven der Edelgasmoleküle	8
2.2.1. Klassifizierung von Molekülniveaus	10
2.2.2. Optische Dipolübergänge im Molekül	11
2.2.3. Van-der-Waals-Wechselwirkung	12
2.3. Photoabsorption	15
2.3.1. Natürliche Linienbreite und Dopplereffekt	15
2.3.2. Druckverbreiterung und Linienform	16
2.4. Fluoreszenz	18
2.4.1. Fluoreszenz von hoch angeregten Zuständen	18
2.4.2. Resonanzfluoreszenz	19
2.5. Stoßprozesse bei der Fluoreszenz	20
2.5.1. Stöße 2. Art	20
2.5.2. Molekülbildung durch Dreierstöße	24
3. <u>Fluoreszenzmessungen anderer Autoren</u>	25
3.1. Anregung in einer Gasentladung	25
3.2. Anregung mit hochenergetischen, geladenen Teilchen	27
3.3. Optische Anregungen	29

	<u>Seite</u>
4. <u>Experimentelle Durchführung</u>	31
4.1. Speicherring DORIS als Lichtquelle	31
4.2. Experimentelle Anordnung	33
4.2.1. Primärmonochromator	35
4.2.2. Fokussierspiegel	36
4.2.3. Sekundärmonochromator	36
4.2.4. Gaszelle und Gaseinlaßsystem	37
4.2.5. Photomultiplier und Nachweiselektronik	38
4.3. Durchführung der Messungen und Auswertung der Spektren	40
5. <u>Messungen und Diskussion der Meßergebnisse</u>	42
5.1. Photoabsorption von Ar, Kr und Xe	42
5.1.1. Transmission im Bereich von 1040 - 1500 Å	42
5.1.2. Transmission im Bereich der Resonanzlinie	44
5.2. Fluoreszenzspektren von Ar, Kr und Xe	50
5.2.1. Emissionsspektren	50
5.2.2. Anregungsspektren	55
5.2.3. Deutung der Emissionsbanden	59
5.3. Reaktionskinetik	65
5.3.1. Anregung von Xe <sub>2</sub> und Kr <sub>2</sub> im Resonanzbereich	65
5.3.2. Anregung des Resonanzniveaus von Xe und Kr	75
5.3.3. Anregung des Spin-Bahn-Partners von Xe und Kr	81
5.3.4. Anregung im Bereich des Xe-5d(3/2) <sub>1</sub> -Niveaus	88
5.3.5. Anregung von Rydbergzuständen in Xe	91

	<u>Seite</u>
6. <u>Xe/Ar-Mischsystem</u>	95
6.1. Emissionsspektren	97
6.2. Transmissions- und Anregungsspektren	98
6.3. Energieübertrag in Xe/Ar-Mischungen	100
6.3.1. Molekül-Atom(Dipol-Dipol)Energieübertrag	100
6.3.2. Energieübertrag auf Xe/Ar-Mischmoleküle	103
7. <u>Zusammenfassung</u>	108
8. <u>Literaturverzeichnis</u>	111

## 1. Einleitung

Wie schon seit langem bekannt ist, emittieren die Edelgase in Gasentladungen bei höheren Drücken Kontinua, die im Vakuumultraviolett-Bereich (VUV) liegen. Die Emissionsbanden haben eine Breite von ca.  $100 \text{ \AA}$  und ein asymmetrisches Profil. Die energetische Lage hängt von der Art des Edelgases (He:  $\sim 700 \text{ \AA}$ ; Ne:  $\sim 830 \text{ \AA}$ ; Ar:  $\sim 1280 \text{ \AA}$ ; Kr:  $\sim 1470 \text{ \AA}$ ; Xe:  $\sim 1700 \text{ \AA}$ ) und dem Gasdruck ab. Seit der Entdeckung der He-Emission durch Hopfield im Jahre 1930 (H30) und der Emissionen der schwereren Edelgase durch Tanaka und Mitarbeiter ab 1954 (TZ54) wurde die breitbandige Fluoreszenz in großem Umfang als kontinuierliche Lichtquelle für spektroskopische Untersuchungen im VUV-Bereich ausgenutzt.

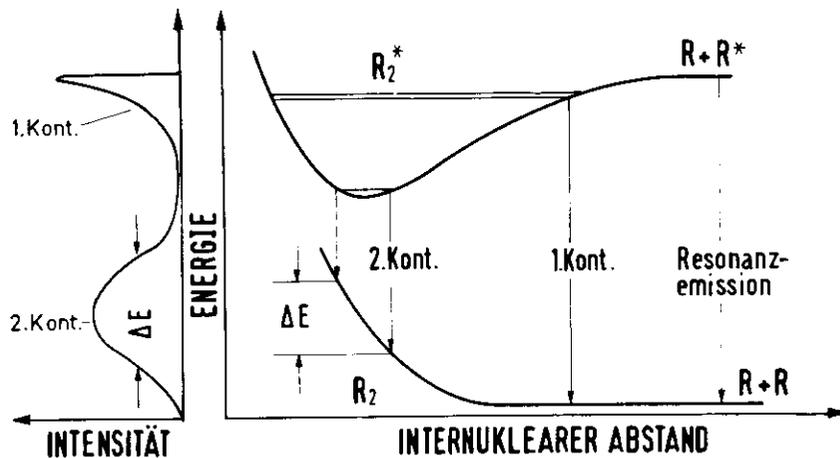


Abb. 1 Potentialkurven eines Edelgasmoleküls für den abstoßenden Grundzustand und für den ersten angeregten Zustand. Die eingezeichneten strahlenden Übergänge führen zu den links angegebenen VUV-Emissionen.

Die breiten Edelgaskontinua werden durch molekulare Übergänge von einem bindenden angeregten Zustand in den dissoziativen Grundzustand gedeutet. Dies erklärt die beträchtliche Rotverschiebung der Emission gegenüber der Resonanzlinie ( $\Delta\lambda \sim 100 - 200 \text{ \AA}$ ), sowie die Breite der strukturlosen Bande. Wie in Abb. 1 qualitativ

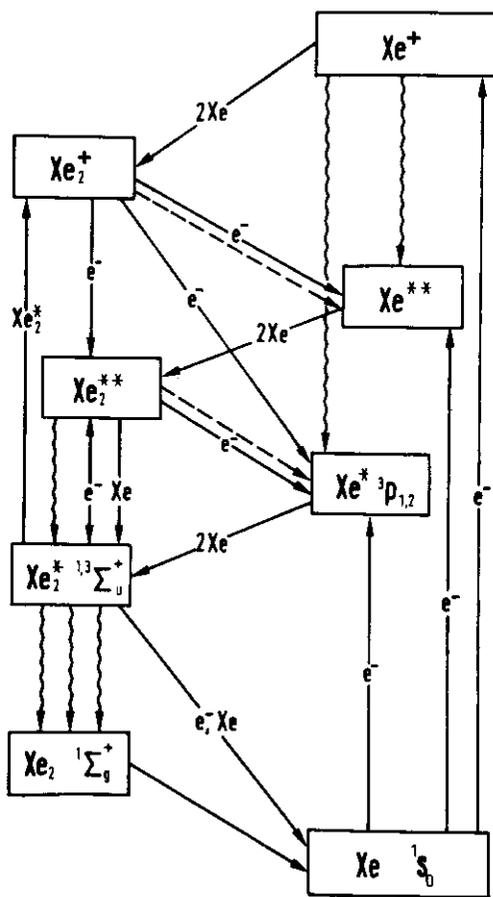
dargestellt ist, besteht die VUV-Emission aus zwei Anteilen, die kontinuierlich ineinander übergehen. Der bei relativ niedrigem Gasdruck beobachtete hochenergetische Anteil (1. Kontinuum), der kontinuierlich in die scharfe Resonanzemission übergeht, wird einem Übergang aus dem schwingungsangeregten Molekül zugeordnet. Bei höheren Gasdrücken sendet das Edelgas fast nur noch die breite Emissionsbande des 2. Kontinuums aus.

In den letzten Jahren ist das Interesse an diesem 2. Kontinuum der Edelgase stark gestiegen. Der Grund ist die Entwicklung von Hochleistungs-Lasern im VUV-Bereich.

Ein Hochleistungslaser mit kurzer Wellenlänge ist für viele physikalische und technische Probleme sehr reizvoll. Neben der Anwendung dieses Lasers bei der thermonuklearen Kernfusion sind weitere Anwendungsbereiche die Isotopentrennung, Photochemie, Ramaneffekt im VUV, Holographie an mikroskopischen Objekten und die Untersuchung des elektronischen Aufbaus von Atomen und Molekülen.

Seit 1970 ist eine Fülle von Arbeiten erschienen, die über eine erfolgreiche Laseremission komprimierter Edelgase berichten (WKW75, R74 und dort zitierte Referenzen). Zum gegenwärtigen Zeitpunkt hat man die wichtigsten technischen Probleme (Pumpleistung, Resonatorspiegel) teilweise gelöst. Sowohl an reinem Xe und Kr als auch an Ar wurde Laseremission im Megawatt-Bereich beobachtet. Ein großes Problem ist aber die im Vergleich zur eingestrahlten Pumpenergie geringe Ausbeute (ca. 2 %). Bislang wurden die Edelgase mit hochenergetischen Elektronen gepumpt, wobei eine Vielzahl von Zuständen angeregt wurde. Die genauen Vorgänge und Relaxationsmechanismen, die zur Besetzung des Laserniveaus führen, sind aber bisher nur wenig verstanden.

Abb. 2 zeigt schematisch ein Energieniveauschema von molekularem und atomarem Xe zusammen mit einer Anzahl möglicher Prozesse, die zur Bevölkung des Laserniveaus  $1,3\Sigma_u^+$  beitragen. Für ein tieferes Verständnis des Lasermechanismus in Edelgasen ist die genaue Kenntnis der Wahrscheinlichkeit notwendig, mit dem die unterschiedlichen Zwischenprozesse ablaufen.



In den vergangenen vier Jahren ist eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden mit dem Ziel, diese Zwischenprozesse zu untersuchen. Die in den meisten Experimenten benutzten Anregungsarten mit Elektronen, Alpha-Teilchen oder in einer Gasentladung (LE74, CRJ73, WWL74) haben den großen Nachteil, daß nahezu alle in Abb. 2 angegebenen Prozesse gleichzeitig auftreten. Eine Trennung der Elektronenstöße von den Stößen

Abb. 2

Termschema von molekularem (links) und atomarem Xe (rechts) mit einer Anzahl möglicher Übergänge (nach KFRE74). Durchgezogene Linien bezeichnen Stoßprozesse mit dem jeweils angegebenen Stoßpartner, Wellenlinien bedeuten Photonenemission, gestrichelte Linien Dissoziation. Der gewünschte Prozeß mit Laseremission ist der Übergang  $1,3\Sigma_u^+ \rightarrow 1\Sigma_g^+$

mit Atomen ist dabei nicht möglich. Außerdem sind die gemessenen Lebensdauern der VUV-Emissionen und die Stoßübertragskonstanten, die das  $1,3\Sigma_u^+$ -Niveau bevölkern, schwer zu interpretieren, da die Messungen durch mögliche Kaskadenübergänge aus höheren Niveaus gestört werden.

Eine ideale Methode ist dagegen die Anregung mit monochromatischem Licht. Durch die genaue Kenntnis des angeregten Zustandes und durch den Ausschluß von Elektronen- und Ionenstößen wird damit die Zahl der in Abb. 2 gezeigten Prozesse erheblich eingeschränkt. Aus Mangel an geeigneten intensiven kontinuierlichen Lichtquellen im VUV-Bereich wurden optisch angeregte Fluoreszenzmessungen an gasförmigen Edelgasen bisher nur mit Linienquellen im Spektralbereich der 1. Resonanzlinie von Xe durchgeführt (S68, FECP71, FC75, ACRJ74).

Die Synchrotronstrahlung mit ihrem intensiven Kontinuum vom Infraroten bis in den Röntgenbereich bietet nun die einzigartige Möglichkeit, bei gezielter optischer Anregung von elektronischen Zuständen Sekundärprozesse zu untersuchen. Die ersten Fluoreszenzmessungen an Edelgasen mit der Synchrotronstrahlung wurden von uns 1973 an festem Xe durchgeführt (BHHNZ74, B74).

Die vorliegende Arbeit ist das Ergebnis von Fluoreszenzexperimenten an gasförmigen Edelgasen, die mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg durchgeführt wurden. Das Ziel war, das Fluoreszenzverhalten bei gezielter optischer Anregung von atomaren und molekularen Niveaus in Abhängigkeit vom Gasdruck zu untersuchen. In dem Druckbereich von 1 - 1000 Torr konnte nur mit einer Gaszelle gearbeitet werden, die mit LiF-Fenstern (Absorptionskante  $1040 \text{ \AA}$ ) abgeschlossen war. Die Möglichkeit der optischen Anregung beschränkte sich damit auf das neutrale System der Edelgase Xe, Kr und Ar, d. h. unterhalb der Ionisationsgrenze. In diesem Spektralbereich liegen im Fall von Kr und Ar jeweils die beiden Resonanz-



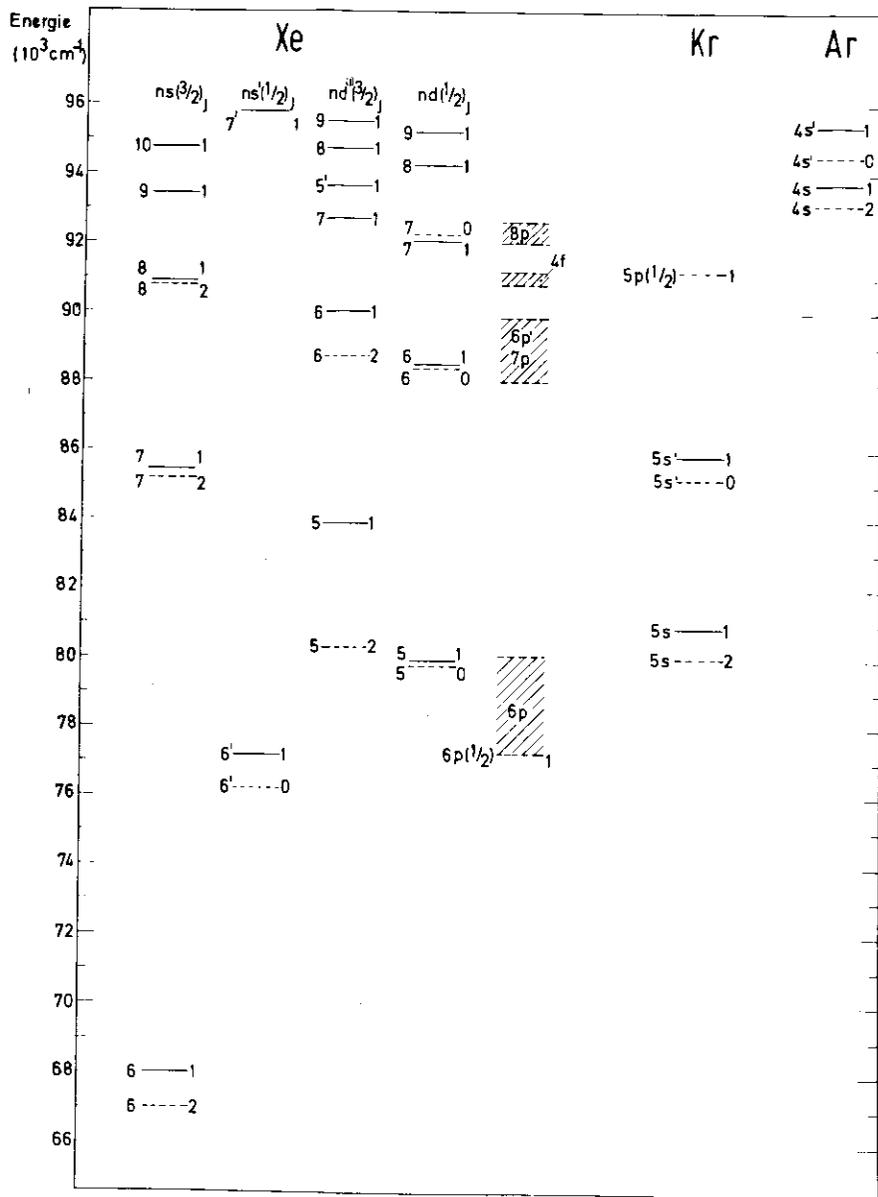
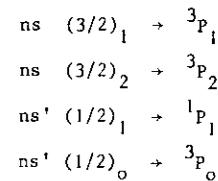


Abb. 3 Atomare Energieniveaus von Xe, Kr und Ar im Spektralbereich von 1500 Å - 1040 Å. Berücksichtigt wurden alle Niveaus, die mit dem Grundzustand über Dipolstrahlung kombinieren können. Die Lage einiger dipolverbotener Niveaus ist gestrichelt eingezeichnet. /// bedeutet Bereich mit eng benachbarten Zuständen.



Einen Überblick über die Lage der Energieniveaus von Ar, Kr und Xe gibt die Abb. 3. Die Werte wurden der Tabelle von Moore (M49) entnommen. Neben den optisch erlaubten Niveaus wurden auch Terme eingezeichnet, die zwar aus dem Grundzustand optisch nicht bevölkert werden können, aber eine große Bedeutung bei den hier auftretenden Stoßprozessen erlangen.

## 2.2. Potentialkurven der Edelgasmoleküle

Die abgeschlossenen Elektronenschalen der Edelgasatome im Grundzustand führen dazu, daß sich die Atome bei Annäherung abstoßen. Nur bei größerem internuklearen Abstand wirken schwache Van-der-Waals-Kräfte (s. 2.23), die aber bei Zimmertemperatur zu keiner Bindung führen. Ein Edelgasion besitzt dagegen, auf Grund von Valenzkräften, eine starke anziehende Wechselwirkung mit einem Atom im Grundzustand und bildet daher ein stabiles Edelgasmolekül-Ion mit einer Bindungsenergie im Bereich von 0.5 eV ( $\text{Xe}_2^+$ ) bis ca. 2 eV ( $\text{He}_2^+$ ) (M74, S71). Bringt man nun ein Elektron in einen Rydbergzustand zu diesem Ionenrumpf, so wird der Bindungscharakter des Rumpfes nicht wesentlich geändert. Aus diesem Grund unterscheiden sich der Gleichgewichtsabstand und die Tiefe von angeregten Molekülpotentialkurven nicht wesentlich von der Potentialkurve des Molekülions (M70).

Dieses Verhalten gilt für alle Edelgase und ist besonders für  $\text{He}_2$  durch spektroskopische Untersuchungen (TY63, TY68), theoretische Berechnungen (S71, S72, CP74) und Streuexperimenten bestätigt worden. Für die schwereren Edelgase sind die genaue Molekülpotentialkurven weit weniger gut bekannt. Die Abb. 4 zeigt

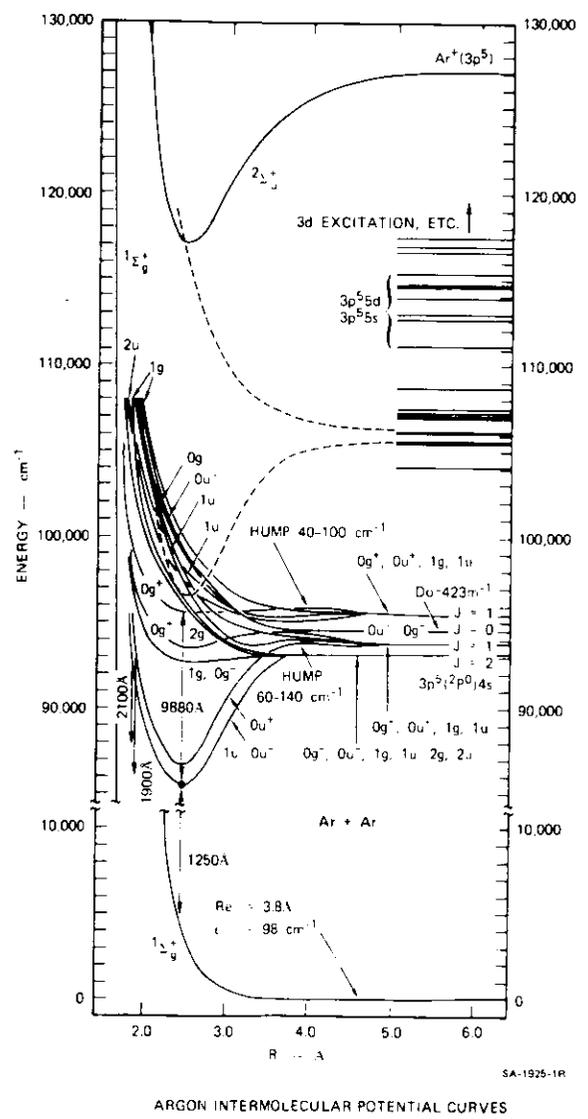


Abb. 4 Potentialkurven von Ar<sub>2</sub> nach Lorents et al. (L072). Experimentelle Daten liegen nur für den Ionenzustand 2<sub>u</sub><sup>+</sup>, dem untersten angeregten Zustand 1<sub>u</sub>, 0<sub>u</sub><sup>-</sup> sowie für den Grundzustand vor. Alle anderen Kurven beruhen auf Abschätzungen wie sie von Mulliken bei Xe<sub>2</sub> durchgeführt wurden (M70).

einen Teil der Potentialkurven von Ar<sub>2</sub>. Sie sind der Arbeit von Lorents (L072, L76) entnommen. Aus Streuexperimenten sind lediglich der Grundzustand 1<sub>g</sub><sup>+</sup> und die Potentialkurve des Molekülions 2<sub>u</sub><sup>+</sup> bekannt. Die Potentialkurven der angeregten Zustände beruhen auf Abschätzungen, wie sie von Mulliken für Xe veröffentlicht wurden (M70). Für die Deutung der Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen sind diese Daten, trotz großer Unsicherheit in der Lage und Form der angeregten Molekülniveaus, von einigem Nutzen.

2.2.1. Klassifizierung von Molekülniveaus

Die Klassifikation der Molekülniveaus hängt wesentlich von der relativen Rolle ab, die die Wechselwirkung des Bahndrehimpulses mit dem Spin auf der einen Seite und die Wechselwirkung beider mit der Molekülachse auf der anderen Seite spielt. Ist die Kopplung des Bahndrehimpulses und des Spins mit der Achse groß, bleibt ihre Projektion auf diese Achse erhalten, und man kann die Elektronenterme des Moleküls nach dieser Größe einteilen. Der Betrag der Projektion des Bahndrehimpulses (bzw. des Spins) wird mit dem Buchstaben Λ bzw. Σ bezeichnet. Die Größen Λ und Σ setzen sich zum Gesamtdrehimpuls der Elektronen bezüglich der Molekülachse zusammen.

$$W = \Lambda + \Sigma$$

Dieser sogenannte Hund'sche Kopplungsfall a (H50) tritt in Edelgasmolekülen vermutlich nur bei geringen Kernabständen auf. Bei größeren Abständen bleiben auf Grund der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung (Kap. 2.1.)  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  gekoppelt, und die Projektion Ω von  $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$  auf die internukleare Achse ist die alleinige Erhaltungsgröße (Hund'scher Kopplungsfall c).

Für homonukleare Moleküle können die Energieterme noch weiter unterschieden werden. In diesem Fall existiert eine Symmetrie bezüglich der Inversion am Molekülmittelpunkt. Wechselt die Elektronenwellenfunktion bei einer solchen Inversion ihr Vorzeichen, nennt man den entsprechenden Molekülterm gerade (g) und im Fall des Vorzeichenwechsels ungerade (u). Bei Σ-Zuständen (Λ = 0)

bzw. 0-Zuständen ( $\Omega = 0$ ) im Kopplungsfall c gibt es eine weitere Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion, die bei Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsline gegeben ist. Bei Invarianz gegenüber dieser Symmetrieoperation wird der Term mit (+) gekennzeichnet, bei Vorzeichenwechsel mit (-).

Zwei Beispiele sollen die Aufspaltung der Atomniveaus in Molekülterme bei Bildung eines Edelgasmoleküls aus einem Ar-Atom im Grundzustand und einem Ar-Atom im Resonanzniveau verdeutlichen. Im Hund'schen Kopplungsfall c erhält man:

$$\begin{aligned} 3p^6(^1S_0) + 3p^5(^2P(3/2)) 4s(3/2)_1 &\rightarrow 0_g^+, 0_u^+, 1_g, 1_u \\ 3p^6(^1S_0) + 3p^5(^2P(3/2)) 4s(3/2)_2 &\rightarrow 0_g^-, 0_u^-, 1_g, 1_u, 2_g, 2_u \end{aligned}$$

Nach Abb. 4 führen nur Molekülterme  $1_u$ ,  $0_u^-$  ( $4s(3/2)_2$ ) und  $0_u^+$  ( $4s(3/2)_1$ ) zu bindenden Potentialkurven. Wie oben bereits erwähnt, ändert sich bei kleinem internuklearem Abstand die Kopplung von Typ c nach Typ a. Der  $1_u, 0_u^-$ -Zustand geht dann in ein  $3\Sigma_u^+$ -Niveau über und  $0_u^+$  in ein  $1\Sigma_u^+$ -Niveau.

### 2.2.2. Optische Dipolübergänge im Molekül

Die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen zwei vibronisch angeregten elektronischen Zuständen im Molekül und damit die Intensität der Absorption und Emission von Licht ist proportional dem Produkt zweier Matrixelemente:

$$(2.2. -1) \quad P_{v'v''} = |R_{el}|^2 \cdot q_{v'v''}$$

Aus dem elektronischen Übergangsmoment  $R_{el}$  erhält man folgende Auswahlregeln:

Für den Hund'schen Kopplungsfall a sind Übergänge mit

$$\Delta A = 0, \pm 1 \text{ (Ausnahme } 0 \rightarrow 0)$$

$$\Delta \Omega = 0$$

erlaubt. Da im Kopplungsfall c  $\Lambda$  und  $\Sigma$  nicht definiert sind, gilt dort

nur:

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1$$

Für  $\Sigma$ -Zustände ( $\Lambda = 0$ , Kopplungsfall a) bzw. für 0-Zustände ( $\Omega = 0$ , Kopplungsfall c) gelten außerdem noch folgende Regeln:

Erlaubt:	Verboten:
$1^+ \leftrightarrow 1^+ ; 1^- \leftrightarrow 1^-$	$1^+ \leftrightarrow 1^-$
$0^+ \leftrightarrow 0^+ ; 0^- \leftrightarrow 0^-$	$0^+ \leftrightarrow 0^-$

Ist das Molekül aus zwei gleichen Kernen aufgebaut, so können nur gerade mit ungeraden Termen kombinieren:

$$g \leftrightarrow u, \quad g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow u$$

Der zweite Faktor in Gl. (2.2 - 1) ist das Quadrat des Überlappungsintegrals der vibronischen Eigenfunktionen:

$$(2.2. -2) \quad q_{v'v''} = \left| \int \psi_{v'}''(r) \cdot \psi_{v'}'(r) dr \right|^2$$

Dieses Matrixelement wird auch Frank-Condon-Faktor genannt und entspricht einer quantenmechanischen Formulierung des allgemeinen Frank-Condon-Prinzips:

Der Elektronensprung erfolgt, verglichen mit der Schwingungsbewegung der Kerne, so schnell, daß vor und nach dem Elektronensprung die Kerne zunächst dieselbe Lage und dieselbe Geschwindigkeit besitzen.

Unter der Voraussetzung, daß  $R_{el} \neq 0$  ist, wird ein Übergang dann mit großer Intensität erfolgen, wenn die beiden Funktionen  $\psi_{v'}''(r)$  und  $\psi_{v'}'(r)$  für gleiche Kernabstände  $r$  gleichzeitig große Werte annehmen.

### 2.2.3. Van-der-Waals-Wechselwirkung

Die abstoßenden oder bindenden Äste der Potentialkurven in Abb. 4 bei geringem Abstand der beiden Kerne werden durch ein starkes Überlappen der Wellenfunktionen hervorgerufen (M70). Bei größerem Abstand verschwinden diese Valenzkräfte und werden von den wesentlich schwächeren Van-der-Waals-Kräften abgelöst. Da die Van-der-Waals-Wechselwirkung bei der Stoßverbreiterung von Absorptions- und Emissionslinien eine große Rolle spielt, soll an dieser Stelle etwas näher auf sie eingegangen werden (H50).

## a) Molekül im Grundzustand

Betrachtet man zwei Atome mit einem großen Abstand  $r$ , bei dem die Überlappung ihrer Ladungsverteilung zu vernachlässigen ist, so läßt sich die potentielle Energie des Systems in eine Potenzreihe von  $1/r$  entwickeln. Im Fall von zwei neutralen Edelgasatomen im Grundzustand beginnt die Serie mit einem Term  $1/r^3$

$$(2.2. -3) \quad V = a/r^3 + b/r^4 + c/r^5 + \dots$$

Im folgenden betrachten wir nur den 1. Term, also die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Glieder höherer Ordnung, die die Dipol-Quadrupol- bzw. Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung beschreiben werden vernachlässigt. Um die Bindungsenergie des Systems zu berechnen, führt man eine Störungsrechnung durch, in der  $V$  (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) als Störung eingesetzt ist.

Wegen der kugelsymmetrischen  $^1S_0$ -Zustände des Grundzustandes verschwindet der Erwartungswert von  $V$  in der 1. Näherung. Man muß daher die Störungsrechnung bis zur 2. Näherung durchführen. Damit erhält man folgenden Ausdruck für das Bindungspotential:

$$(2.2. -4) \quad E = \sum_{n'} \frac{|\langle n | V | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}$$

$n, n'$  Atomzustand des Grundniveaus und der angeregten Niveaus

$E_n = E_{n1} + E_{n2}$  Energie des Grundzustandes beider Atome

$E_{n'} = E_{n'1} + E_{n'2}$  Energie des angeregten Zustandes beider Atome

Für Atome im  $^1S_0$ -Zustand ergibt sich aus Gl. (2.2 - 4) ein bindendes Potential

(da  $E_n = 0$  und  $E_{n'}$  immer  $> 0$  ist)

$$(2.2. -5) \quad E = - \frac{C_6}{r^6}$$

das mit  $1/r^6$  abfällt.

Die Konstante  $C_6$  bestimmt dabei die Stärke der Wechselwirkung. Sie hängt nach Gl. (2.2 - 4) von den Übergangswahrscheinlichkeiten für Dipolstrahlung zwischen den Zuständen  $n + n'$  ab, sowie von der Energiedifferenz dieser Zustände.

Daraus folgt unmittelbar, daß die Von-der-Waals-Minima und damit die Bindung größer wird für die schwereren Edelgase auf Grund ihrer geringen Energiedifferenz der Atomterme.

## b) Molekül im angeregten Zustand

Ein besonderer Fall ergibt sich, wenn zwei gleiche Atome wechselwirken, von denen sich das eine im Grundzustand und das andere in einem angeregten Zustand befindet. Dadurch sind die beiden Atome zusätzlich einer Resonanzwechselwirkung ausgesetzt, die sich mit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung überlagert (H50). Bereits die Störungsrechnung 1. Ordnung liefert den Beitrag

$$(2.2. -6) \quad E = - \frac{C_3}{r^3},$$

wobei die Konstante  $C_3$  positive oder negative Werte annehmen kann. Eine Folge dieser Wechselwirkung ist, daß schon bei großem internuklearem Abstand die Atomterme in Molekülniveaus aufspalten. Die Größe der Aufspaltung und die Richtung der Energieverschiebung (positiv oder negativ) hängt dabei u. a. von den gebildeten Molekültermen ab. Mulliken gibt für eine Abschätzung dieser Wechselwirkungsenergie folgende Näherung an:

$$(2.2. -7) \quad E = - \frac{K(R_y/\bar{\nu})f}{r^3} \quad (\text{Hartree a.u.})$$

$R_y$  Rydbergkonstante ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\bar{\nu}$  Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ ) des Atomniveaus

$f$  Oszillatorstärke des Atomniveaus

$r$  internuklearer Abstand (cm)

Die Konstante  $K$  wird durch die gebildeten Molekülterme gegeben. Für die am häufigsten vorkommenden Niveaus  $0_g^+$ ,  $0_u^+$ ,  $1_u$  und  $1_g$  nimmt sie die Werte  $+2$ ,  $-2$ ,  $+1$  und  $-1$  an (M70).

Wie man auf der Abb. 4 sieht, führt diese Verschiebung der Molekülniveaus manchmal zu schwachen Maxima (Humps) bei einer anziehenden Kurve, oder zu einem kleinen Minimum bei großem  $r$  in einer sonst abstoßenden Potentialkurve. Das Auftreten von Satelliten bei Absorptionslinien kann mit solchen Extrema erklärt werden.

### 2.3. Photoabsorption

#### 2.3.1. Natürliche Linienbreite und Dopplereffekt

Die Absorption von Licht mit der Intensität  $I_0$  und der Frequenz  $\nu$  in einer Gassäule der Länge  $l$  kann durch das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$(2.3. -1) \quad I(\nu) = I_0(\nu) e^{-k(\nu) \cdot l}$$

$k(\nu)$  Absorptionskoeffizient

beschrieben werden. Bei Übergängen zwischen atomaren Niveaus erhält man als Absorptionsprofil, im Fall des ungestörten ruhenden Atoms, eine Lorenzkurve

$$(2.3. -2) \quad K(\nu) = \frac{\gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

mit einer Halbwertsbreite  $\gamma$ . Diese wird durch die Lebensdauer des Niveaus bestimmt und liegt in der Größenordnung von  $10^{-4}$  Å.

Ein bei Gasabsorptionsexperimenten immer vorhandener Verbreiterungsmechanismus ist die Dopplerverbreiterung. Unter Berücksichtigung der Geschwindigkeit der Atome mit einer Maxwell'schen Verteilungsfunktion ergeben sich Absorptionslinien, die sich durch eine Gaußkurve beschreiben lassen. Die sich daraus ergebende sogenannte Dopplerbreite beträgt in (Å):

$$(2.3. -3) \quad \Delta\lambda_D = \lambda_0 \cdot 7.17 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{T/M} \quad (\text{nach G65})$$

T Temperatur

M Atommasse

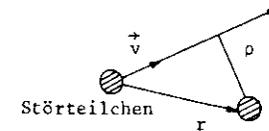
Liegen die Absorptionslinien im VUV-Bereich, ergeben sich Dopplerbreiten von ca.  $10^{-2}$  Å. Sowohl die natürliche Linienbreite als auch die Verbreiterung durch den Dopplereffekt spielen bei unseren Untersuchungen keine Rolle. Diese Verbreiterungsmechanismen werden aber in unserem Druckbereich ( $>10$  Torr) von den wesentlich stärkeren Druckeffekten überdeckt.

#### 2.3.2. Druckverbreiterung und Linienform

Einen sehr großen Einfluß auf die Linienform haben Stöße mit anderen Atomen. (Eine Linienverbreiterung durch den Einfluß von Elektronen und Ionen kommt bei unseren Messungen nicht vor.) Im folgenden geben wir einen Überblick über die wichtigsten Mechanismen bei der Druckverbreiterung.

Der Stoß des absorbierenden Atoms mit einem neutralen Atom wird als Störung angesehen, wobei das Störteilchen meist als klassisches Teilchen betrachtet wird. Das Störatom nähert sich dabei (im einfachsten Fall auf einer geradlinigen Bahn) mit der Geschwindigkeit  $v$  dem absorbierenden Atom bis auf den Abstand  $\rho$  (Stoßparameter). Die Zeitdauer  $\Delta t$  dieser Störung ist dann von der Größenordnung

$$(2.3. -4) \quad \Delta t = \frac{\rho}{v}$$



Ist  $\Delta t$  kurz gegenüber der Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Störungen (das gilt für schnelle Störer), so lassen sich die Störungen als Stöße approximieren. Nach dieser Stoßdämpfungstheorie (W33) erhält man Lorenzkurven als Absorptionsprofil mit einer Halbwertsbreite  $\gamma'$ , die durch den reziproken Wert von  $\Delta t$  gegeben ist. Ist  $\Delta t$  dagegen lang gegenüber der Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Störungen (das gilt für langsame Störer), so

ist das absorbierende Atom fortdauernd unter dem Einfluß einer Wechselwirkung zu betrachten. Näherungsweise kann dann von der Bewegung der Störer ganz abgesehen werden (quasistatische Theorie (M51)). Beide Theorien sind als die Grenzfälle einer allgemeinen Theorie der Druckverbreiterung anzusehen (SB75).

Eine wichtige und zugleich einfache Hilfe, Druckverbreiterungseffekte qualitativ im Rahmen der quasistatischen Theorie zu erklären, ist die Kenntnis der Potentialkurven der Moleküle, die sich bei einem Stoß ergeben. In Abb. 5 bedeutet die untere Kurve den Grundzustand des Quasimoleküls (Molekülzustand nur für die Dauer eines Stoßes), der bei den Edelgasen zu keiner Bindung führt. Der Potentialverlauf des angeregten Zustandes hängt von der Art der Wechselwirkung beider Atome ab, wie sie in Abschnitt 2.2.3. beschrieben wurden.

Für nicht zu tiefe Temperaturen und bei niedrigen Drücken liegt der Fall des monoatomaren Gases vor. Das Absorptionsspektrum besteht nur aus einer einzigen, dopplerverbreiterten Spektrallinie mit der Energie  $h\nu_0$ . Im Bild der Potentialkurven (Abb. 5) findet ein Übergang bei großem internuklearen Abstand statt. Wenn der Druck jedoch genügend groß ist, sind die Atome relativ häufig im Stoßzustand (Quasimolekül). Das bedeutet, daß die potentielle Energie sich von dem ungestörten Zustand (getrennte Atome) unterscheidet.

In diesem Fall werden auch andere Frequenzen absorbiert. Gemäß des Frank-Condon-Prinzips finden dabei senkrechte Übergänge zwischen den Potentialkurven statt. Nähern sich die beiden Atome bis auf ihren Durchmesser  $R_0$  (zentraler Stoß), wird die Frequenz  $\nu'$  absorbiert. Bei nicht zentralen Stößen ergeben sich kontinuierlich viele Möglichkeiten im Energiebereich zwischen  $h\nu'$  und  $h\nu_0$ . Licht zu absorbieren. Nach Abb. 5 wird das Linienprofil durch das Differenzpotential  $V_a(r) - V_0(r)$  und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Störatome in einem Abstand  $r$  bestimmt.

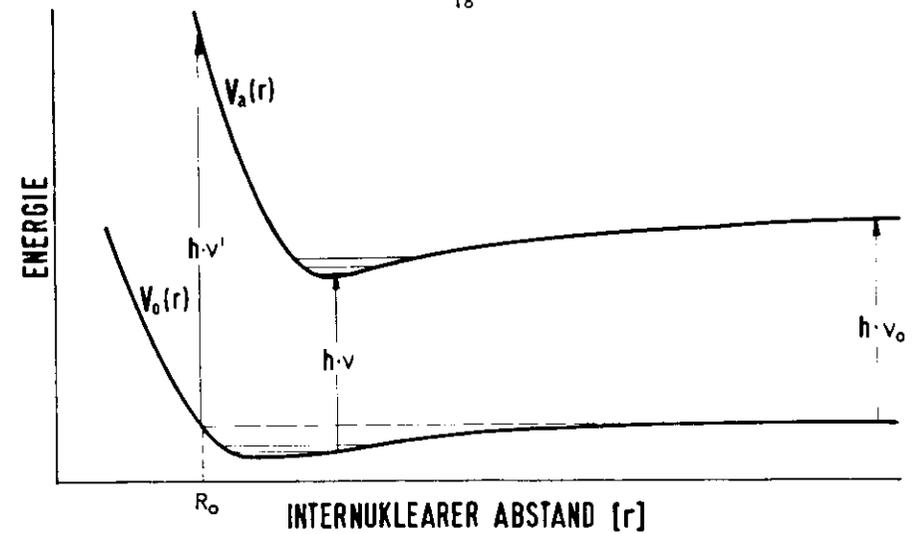


Abb. 5 Absorption von Quasimolekülen im Bild der Potentialkurven.  $V_0(r)$  gibt den Grundzustand und  $V_a(r)$  den angeregten Zustand an.  $h\nu_0$ : atomare Absorption,  $h\nu'$ : Absorption bei einem zentralen Stoß,  $h\nu$ : Absorption bei einem nicht-zentralen Stoß.

#### 2.4. Fluoreszenz

##### 2.4.1. Fluoreszenz von hoch angeregten Zuständen

In Gasen mit geringer Teilchenzahldichte (optisch dünnes Medium:  $k(\nu) \cdot l \gg 1$ ) erhält man die in den vollen Raumwinkel ausgestrahlte Fluoreszenzintensität von  $N_n$  angeregten Atomen pro  $\text{cm}^3$  im Zustand  $n$  nach dem Gesetz der spontanen Lichtemission:

$$(2.4. -1) \quad I_F = N_n \cdot h\nu_{nm} \cdot A_{n \rightarrow m} \cdot l$$

$l$	Dicke der strahlenden Schicht
$h\nu_{nm}$	emittierte Linie mit der Frequenz $\nu_{nm}$
$A_{n \rightarrow m}$	Einstein-Koeffizient für Spontanemission von $n \rightarrow m$

Führen von dem angeregten Niveau mehrere optisch erlaubte Übergänge zu tieferen Niveaus  $m_i$ , so ist statt  $A_{n \rightarrow m}$  die Summe über alle Einstein-Koeffizienten einzusetzen. Der Einstein-Koeffizient gibt direkt die reziproke Lebensdauer des Zustandes  $n$  an.

Im Experiment ist diese ungestörte atomare Fluoreszenz nur schwer zu beobachten, da auch in optisch dünnen Medien die Emission durch Stöße mit nicht angeregten Atomen oder mit der Gefäßwand gestört bzw. vollständig gelöscht wird.

#### 2.4.2. Resonanzfluoreszenz

Ist der Endzustand  $m$  der Grundzustand des Atoms und der Zustand  $n$  einer der ersten angeregten Zustände, so spricht man beim Übergang von  $n \rightarrow m$  von Resonanzfluoreszenz. In diesem Fall kann jedes ausgesandte Photon durch ein Atom im Grundzustand wieder absorbiert werden. Tatsächlich erhält man dadurch einen sogenannten Strahlungseinfang von Photonen, weil die Anregungsenergie eines Resonanzniveaus von einer Vielzahl von Atomen durch Emissions- und Absorptionsprozesse eingefangen wird (resonance trapping), bevor es schließlich nachgewiesen werden kann.

Der zeitliche Zerfall eines angeregten Zustandes folgt dann einem Gesetz der Form  $\text{Exp}(-g\gamma t)$ , in welchem die Zerfallskonstante  $\gamma$  ( $= 1/\tau$ ) durch einen sogenannten Entweichfaktor  $g$  reduziert wird.  $g$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und ist umgekehrt proportional zur Zahl der Emissions- und Absorptionsprozesse. Dieser Strahlungseinfang kann mit der Theorie von Holstein quantitativ beschrieben werden (H47, H51).

Die Theorie basiert auf dem Strahlungstransport von Photonen durch ein resonantes Medium. Dieser Transport kann nicht einfach durch eine mittlere freie Weglänge und eine Diffusionsgleichung beschrieben werden. Es gibt vielmehr eine Verteilung von Entweichwahrscheinlichkeiten, d. h. Photonen mit der Energie  $h\nu$ , die etwas von der Resonanzfrequenz  $\nu_0$  abweichen, besitzen eine größere Reichweite, während exakt resonante Photonen sehr schnell reabsorbiert werden. Die Rechnung berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit, daß die Quanten, die mit der Verteilung

$P(\nu)$  emittiert werden, eine Strecke zurücklegen, ohne absorbiert zu werden. Eine wesentliche Bedingung für die Gültigkeit dieser Holstein'schen Theorie ist die Proportionalität zwischen  $P(\nu)$  und der Absorption  $k(\nu)$ . Wie Holstein gezeigt hat, ist dieses u. a. für den Fall der stoßverbreiterten Linie richtig, und das Ergebnis für ein zylindersymmetrisches Reaktionsgefäß lautet:

$$(2.4. -2) \quad g = 0.205 \cdot \sqrt{\nu_0/R}$$

$\lambda_0$  Resonanzwellenlänge

$R$  Zylinderradius

Mit Hilfe dieser Formel lassen sich für die Resonanzfluoreszenz, unter den genannten Voraussetzungen, effektive Lebensdauern von angeregten Zuständen ausrechnen, wenn die natürliche Lebensdauer  $\tau$  bekannt ist.

$$(2.4. -3) \quad \tau_{\text{eff}} = 1/g \cdot \tau$$

#### 2.5. Stoßprozesse bei der Fluoreszenz

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, können wir in unseren Experimenten ( $p > 10$  Torr) den Einfluß der Wand auf die Fluoreszenz vernachlässigen. Wir werden uns deshalb im folgenden mit den Einflüssen beschäftigen, die Stöße mit Atomen auf die Fluoreszenz ausüben.

##### 2.5.1. Stöße 2. Art

Der Begriff Stoß 2. Art beschreibt ganz allgemein Zweierstoßprozesse mit einem Energieübertrag zwischen einem elektronisch angeregten und einem nicht angeregten Teilchen (Atom<sup>2</sup> - Atom, Atom<sup>2</sup> - Molekül, Molekül<sup>2</sup> - Molekül). Wir beschränken uns zunächst auf die gleiche Sorte von Teilchen. In Abb. 6 sind die wichtigsten Stöße 2. Art, die bei den Edelgasen auftreten, schematisch dargestellt.

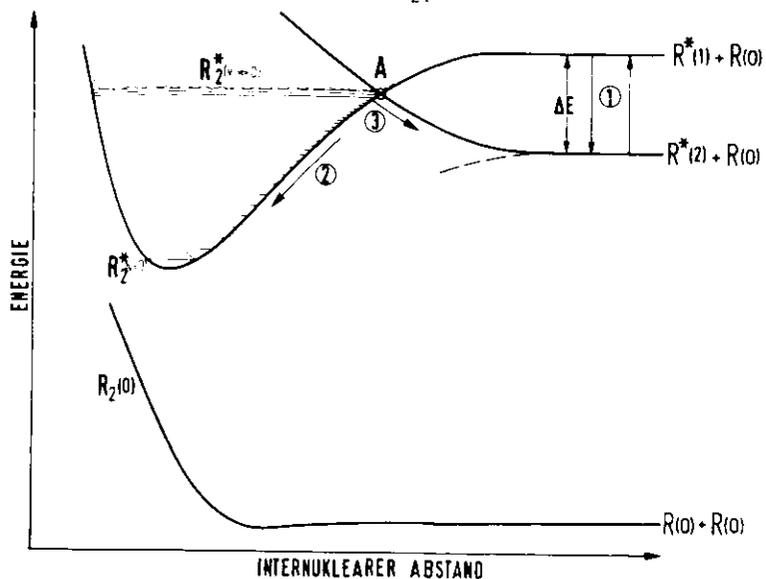
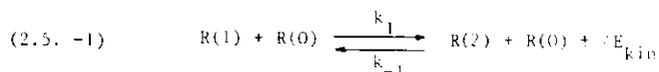


Abb. 6 Strahlungslose Übergänge zwischen atomaren und molekularen Energieniveaus. 1 : Stoßinduzierter Übergang, 2 : Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand ( $R_2(v \gg 0) \rightarrow R_2(v=0)$ ), 3 : Prädissoziation.

Prozeß (1) kann durch die Reaktion



beschrieben werden. Dabei wird ein Atom im Resonanzzustand (1) durch Stoß mit einem Atom im Grundzustand (0) auf ein energetisch tieferliegendes Niveau (2) überführt (und umgekehrt). Die Änderung der kinetischen Energie wird durch  $\Delta E_{kin}$  in der Reaktionsgleichung berücksichtigt.

Nach dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichtes sind die beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_{-1}$  miteinander auf folgende Weise verknüpft:

$$(2.5. -2) \quad k_1/k_{-1} = g_1/g_2 \cdot e^{-\Delta E/kT}$$

$g_1, g_2$  statistisches Gewicht von Niveau (1) bzw. (2)  
 $\Delta E$  Energiedifferenz der Terme

Es genügt also die Kenntnis einer Geschwindigkeitskonstanten, um die andere zu berechnen.

Der Wirkungsquerschnitt für die Reaktion (2.5 - 1) hängt von der Energiedifferenz der Terme (1) und (2) ab, sowie von der Relativgeschwindigkeit  $v$  der Stoßpartner und der linearen Ausdehnung  $a$  des Bereiches der Wechselwirkung. Mit Hilfe des sogenannten Massey-Kriteriums (H M71)

$$(2.5. -3) \quad \frac{a/v}{h/\Delta E} = K$$

ist es möglich, die Wahrscheinlichkeit für eine Stoßüberführung abzuschätzen. Die Größe  $a/v$  gibt dabei die Stoßdauer an, und  $h/\Delta E$  entspricht der Zeit, die notwendig ist, um die Energie vom Zustand (1) auf den Zustand (2) zu übertragen (und umgekehrt). Für einen vollständigen Energieübertrag muß deshalb die Konstante  $K$  den Wert 1 annehmen (d. h. Stoßdauer = Energieübertragungszeit).

Ist die Relativgeschwindigkeit  $v$  bei konstantem  $a$  und  $\Delta E$  klein, so wird  $K \gg 1$ , und man spricht von adiabatischen Stößen. Das System hat dann genügend Zeit, um sich auf die Störung einzustellen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Energieübertrag wird geringer. Falls  $K \ll 1$  wird, also bei sehr großem  $v$ , findet ein plötzlicher Stoß statt, und der Übertrag wird ebenfalls unwahrscheinlicher.

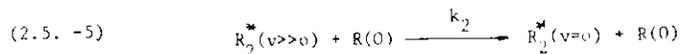
Die folgende Abschätzung soll zeigen, daß bei unseren Messungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, immer der adiabatische Fall vorliegt: In 1. Näherung kann man für  $a$  den Atomdurchmesser einsetzen  $a \approx 2 \cdot 10^{-8}$  cm und für  $v \approx 5 \cdot 10^4$  cm/s (300 K, schweres Edelgasatom). Damit nimmt Gl. (2.5 - 3) die Form

$$(2.5. -4) \quad 600 \cdot \Delta E \gg 1 \quad E \text{ (eV)}$$

an, d. h. bei nicht zu kleinem  $\Delta E$  ist die Bedingung für einen adiabatischen

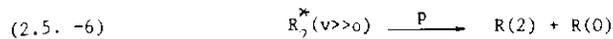
Stoß erfüllt. Nur bei sehr geringen Energiedifferenzen zwischen den beiden Zuständen wird eine Stoßüberführung beobachtet. Die theoretische Berechnung der Wirkungsquerschnitte für diese Stöße wurde zuerst von Landau (L32), Zener (Z32) und Stuekelberg (St32) durchgeführt. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Theorie findet man bei Landau - Lifschitz (LF65) und Massey (H M71).

Prozeß (2) beschreibt die Schwingungsrelaxation eines angeregten Moleküls, das z. B. durch einen Dreierstoß gebildet wurde (s. u.). Die Ursachen dieser Relaxation sind Stöße des schwingungsangeregten Moleküls mit Atomen im Grundzustand.



Das Reaktionsprodukt ist ein Molekül im Schwingungsgrundniveau des angeregten Elektronenzustandes. In Wirklichkeit läuft dieser Prozeß natürlich unter Berücksichtigung aller Schwingungsniveaus ab, so daß (2.5 - 5) nur eine sehr grobe Näherung ist. Theoretische Ansätze zur Beschreibung der Schwingungsrelaxation findet man in dem Buch von Massey (H M71).

Prozeß (3) ist ein strahlungsloser Übergang aus einem diskreten Schwingungsniveau des angeregten Moleküls im bindenden Elektronenzustand in das Dissoziationskontinuum eines anderen nichtbindenden Elektronenzustandes. Dieser Vorgang wird Prädissoziation genannt und kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Die Wahrscheinlichkeit  $p$  für die Prädissoziation hängt von der Art der Wechselwirkung am Kreuzungspunkt  $A$  der beiden Potentialkurven ab. Nach der Regel von Wigner und Neumann (H50) können sich nur solche Terme schneiden, die nicht die gleiche Symmetrie besitzen, anderenfalls stoßen sie sich ab. Die Prädissozia-

tion wird unwahrscheinlicher. Aber nicht alle Potentialkurven, die sich kreuzen, führen zu der Möglichkeit eines Übergangs. Ähnlich wie bei den optischen Dipolübergängen müssen Auswahlregeln beachtet werden.

Für Moleküle mit identischen Kernen gilt nach Kronig (H50) für einen strahlungslosen Übergang von einer Potentialkurve in die andere folgende Regel (für Hund'schen Kopplungsfall  $c$ ):

$$(2.5. -7) \quad \Delta l = 0, \pm 1$$

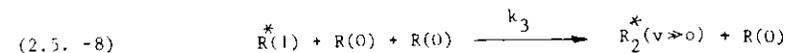
$+$	$+$	$-$	(verboten)
$g$	$+$	$u$	( " " )

Mit Ausnahme von nicht erlaubten Übergängen zwischen Kurven mit unterschiedlicher Parität ( $g \leftrightarrow u$ ) hat man im übrigen die gleichen Auswahlregeln wie bei den optischen Dipolübergängen (Abschn. 2.2.2.). Das gilt auch für das Frank-Condon-Prinzip: Ein strahlungsloser Übergang wird umso wahrscheinlicher, je stärker die Wellenfunktionen der Schwingungszustände der beiden Potentialkurven sich überlappen. Dieses ist immer dann besonders gut erfüllt, wenn das diskrete Schwingungsniveau mit dem Kreuzungspunkt zusammenfällt.

Auch die Umkehrung von Reaktion (2.5 - 6) ist möglich und führt über einen Zweierstoß eines angeregten Atoms mit einem Atom im Grundzustand zu einem gebundenen angeregten Molekül (inverse Prädissoziation).

#### 2.5.2. Molekülbildung durch Dreierstöße

Es wird allgemein angenommen, daß die Bildung von stabilen, angeregten Edelgas-molekülen durch Dreierstöße erfolgt (T55, M70):



Ein Dreierstoß kann ganz grob in folgende Teilprozesse zerlegt werden:

1) Bildung eines Atompaares (Quasimolekül)  $R^*(1)R(0)$  durch einen Zweierstoß.

2) Stabilisierung des Atompaares durch Energieabgabe an ein weiteres Atom im Grundzustand während der Lebensdauer des Quasimoleküls.

Diese Art der Zerlegung bedeutet vom Standpunkt der Kenntnisse über die quantenmechanische Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern nur eine sehr grobe Näherung an die wirklichen Verhältnisse. Sie enthält vor allem die Voraussetzung, daß das Atompaar als ein einigermaßen abgeschlossenes Gebilde betrachtet werden kann und durch die Wechselwirkung mit dem dritten Stoßpartner nicht merklich gestört wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß durch den Dreierstoß auch tatsächlich das stabile Molekül  $R_2^*(v)$  gebildet wird, hängt außerdem von der Art der Potentialkurven ab, die sich aus der Vereinigung eines angeregten Atoms mit einem Atom im Grundzustand ergeben.

Eine geschlossene Theorie über Dreierstoßprozesse liegt bis heute noch nicht vor. In der Arbeit von Steiner (S31) findet man einige quantitative Überlegungen zu diesem Thema.

### 3. Fluoreszenzmessungen anderer Autoren

#### 3.1. Anregung in einer Gasentladung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, sind die VUV-Emissionsbanden der Edelgase schon lange bekannt. Die Art der Anregung in einer Gasentladung diente hauptsächlich zur Entwicklung von Lichtquellen im VUV-Bereich. Einen Überblick über die älteren Untersuchungen der Edelgaskontinua findet man in den Referenzen WT55, T55, TJL58. In den Veröffentlichungen WB65, W67, HLT65 neueren Datums werden besonders verschiedene Emissionsmechanismen diskutiert. Abb. 7 zeigt die Edelgaskontinua von Ar, Kr und Xe wie sie von Wilkinson (W67) mit Hilfe einer Mikrowellenentladung bei einem Druck von 200 Torr gemessen wurden.

Deutlich zu erkennen sind die beiden charakteristischen Maxima des 1. (linkes Maximum) und des 2. Kontinuums (rechtes Maximum). Sie werden einem Übergang aus dem schwingungsangeregten bzw. schwingungsrelaxierten Molekülzustand in den abstoßenden Grundzustand zugeordnet (s. Abb. 1).

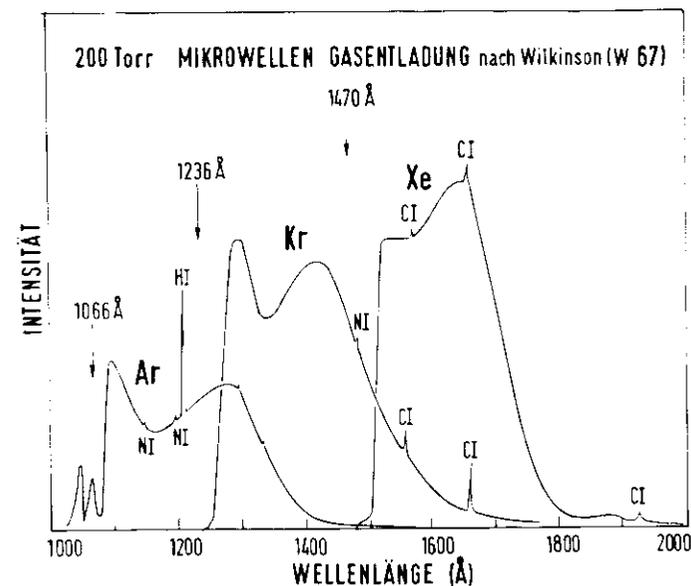


Abb. 7 VUV - Emissionskontinua von Xe, Kr und Ar nach W67. Die scharfen Emissionslinien sind auf Verunreinigungen der Gase zurückzuführen. Die senkrechten Pfeile markieren die Lage des Resonanzniveaus von Xe, Kr und Ar.

Informationen über die Bildung von angeregten Molekülzuständen, d. h. über die Kinetik der Stoßprozesse, sind bei der Anregung in einer Gasentladung aus einfachen Emissionsmessungen nur schwer zu bekommen. In den letzten 10 Jahren sind eine Reihe von Arbeiten erschienen (T67, BM70, W74, WKL74, ET69, BGM74), die mit Hilfe einer gepulsten Entladung das Nachleuchten (afterglow) der Emission oder die Absorption aus angeregten Zuständen zeitlich spektroskopiert haben.

Die Untersuchung reiner atomarer Stöße mit dieser Methode wird aber durch die Anwesenheit von thermischen Elektronen und Ionen stark gestört. Nach Phelps (P59) erhält man z. B. an Ne für die Konversion vom Resonanzzustand  $3P_1$  in das metastabile Niveau  $3P_2$  ( $\Delta E = 416 \text{ cm}^{-1}$ ) mit atomaren Stößen einen Wirkungsquerschnitt von ca.  $10^{-19} \text{ cm}^2$ , während mit thermischen Elektronen die Konversion mit Wirkungsquerschnitten von ca.  $10^{-13} \text{ cm}^2$  erfolgt. In Tabelle I sind einige Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt, die mit einer Gasentladung oder verwandten Methoden an Xe, Kr und Ar gewonnen wurden.

### 3.2. Anregung mit hochenergetischen, geladenen Teilchen

Bei der Anregung der Edelgasemissionen mit Protonen (einige MeV) beobachteten Stewart und Mitarbeiter (SHB PMW70) ein deutlich anderes Druckverhalten der Emissionsbanden, im Vergleich mit der von den gleichen Autoren durchgeführten Anregung in einer Gasentladung. Einen qualitativ ähnlichen Unterschied zeigten auch die Messungen von Thunnard und Hurst (TH72), die mit 250 keV-Elektronen anregten. In Abb. 8 werden die drei Anregungsarten, ab Beispiel von Ar, verglichen. Die Kurven wurden der Arbeit TH72 entnommen.

Ohne auf die Ursache der unterschiedlichen Form der Emissionsbanden näher einzugehen, soll betont werden, daß die Spektren, die mit hochenergetischen, geladenen Teilchen gewonnen wurden, in ihrer Form und Lage gut reproduzierbar und mit den optisch angeregten Spektren vergleichbar sind (TH72). Die Anregung der elektronischen Zustände erfolgt dabei durch den Energieverlust der geladenen Teilchen und ist mit der Oszillatorstärke für Dipolübergänge verknüpft (I71). In diesem Fall werden, ähnlich wie bei der optischen Anregung, nur dipol-erlaubte Niveaus bevölkert.

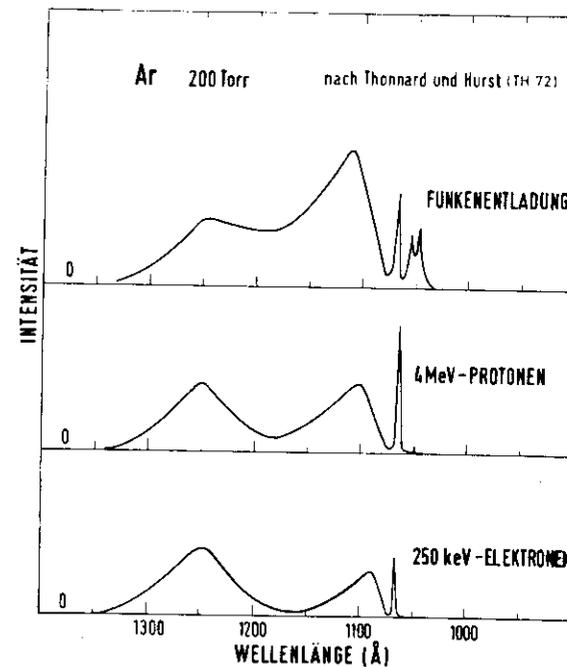


Abb. 8 Vergleich zwischen verschiedenen Anregungsarten der VUV - Fluoreszenz nach TH72.

Von Thunnard und Hurst sowie von Leichner und Mitarbeitern wurden mit der 250-keV-Elektronenkanone auch die Zeitabhängigkeiten der Fluoreszenz von Xe, Kr und Ar untersucht (TH72, LE74, LPCT76). Die gemessenen Zerfallsraten und Geschwindigkeitskonstanten findet man ebenfalls in der Tabelle I.

Gegenüber der optischen Anregung, die mit monochromatischem Licht arbeitet, bevölkert ein 250-keV-Elektronenstrahl alle optisch erreichbaren Niveaus gleichzeitig. Die oben zitierten Zeitmessungen von bestimmten Emissionskanälen können daher durch mögliche Kaskadenprozesse von oberen besetzten Zuständen beeinflusst werden. Die Zeitabhängigkeit einer Fluoreszenz von einem bestimmten Energieniveau ist dann eine Überlagerung von Zerfalls(Emission, Stöße)- und Bevölke-

rungsprozessen (Kaskadenübergänge). Auch der Einfluß von Ionen und Elektronen kann bei der Anregung mit schnellen, geladenen Teilchen nicht ganz ausgeschlossen werden. Keto (KGBWS76) hat bei seinen Untersuchungen an Xe mit 160-keV-Elektronen den Beitrag von Stößen mit Elektronen dadurch ausgeschaltet, daß die Strahlintensität stark verringert wurde und die gemessenen Zerfallsraten durch Extrapolation auf eine Null-Elektronenkonzentration ermittelt wurden.

Die Anregung von Edelgasen und Edelgasmischungen mit Alpha-Teilchen (5 MeV) ist ein experimentell einfaches Verfahren, das von Chesnovsky, Raz und Jortner (CRJ73) benutzt wurde. Die Autoren haben besonders Energietransferprozesse in Edelgasmischungen untersucht. Diese Messungen werden im Zusammenhang mit den eigenen optisch angeregten Messungen in Kap. 5.4. diskutiert.

### 3.3. Optische Anregungen

Die Anregung der VUV-Fluoreszenz mit Photonen wurde bisher nur an Xe bzw. Xe mit Fremdgaszusatz (Kr, Ar) durchgeführt. Als Lichtquelle diente vorwiegend die Resonanzemission von Xe bei  $1470 \text{ \AA}$ , die in einer Niederdruck-Gasentladung erzeugt wurde (S68, FECP71, ACRJ74). Diese Anregungsart hat den großen Vorteil, direkt das Resonanzniveau zu bevölkern. Der störende Einfluß von höher angeregten Atomniveaus oder Ionen wird damit ausgeschaltet. Während Sieck (S68) das Fluoreszenzverhalten bei verschiedenen Drücken nur qualitativ beschreibt, werden von Freeman et al. (FMCP71) und Atzmon et al. (ACRJ74) Abschätzungen über die Geschwindigkeitskonstanten gemacht, die zur Bildung des angeregten Moleküls führen (Tabelle 1).

Die Benutzung der Resonanzemission zur Anregung ist aber nur bei niedrigen Drücken sinnvoll, da bei höheren Drücken (>10 Torr) die scharfe Resonanzlinie in einer sehr dünnen Schicht innerhalb der Gaszelle absorbiert wird. Diffusion zum Fenster und anschließender Löschung der Fluoreszenz verfälschen dann die Meßergebnisse.

Tabelle 1: Zusammenstellung einiger experimentell bestimmter Geschwindigkeitskonstanten der drei Edelgase Xe, Kr und Ar. In den links angegebenen Reaktionsgleichungen bedeuten:

- (0)  $^1S_0$  - atomarer Grundzustand
- (1)  $^3P_1$  - Resonanzniveau
- (2)  $^3P_2$  - metastabiles Resonanzniveau
- $R_2^*$  gebundenes Molekül im untersten angeregten elektronischen Zustand
- $R_2^*(v)$  schwingungsangeregtes Molekül
- (1) natürliche Lebensdauer des  $^1u^+$  - Niveaus
- (2) natürliche Lebensdauer des  $^3u^+$  - Niveaus
- \* Bei der angeregten Reaktion war R(O) ein Ar-Atom
- \*\* Bei der angeregten Reaktion war R(O) ein Kr-Atom

Bei einem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten ist zu beachten, daß von den verschiedenen Autoren unterschiedliche Meßmethoden angewendet wurden.

Reaktion	Xe	Kr	Ar	Referenzen
	$k_1$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )			
$R(1) + R(0) \xrightarrow{k_1} R(2) + R(0)$	$2,8 \cdot 10^{-13}$ $1,7 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$		E76 T67 ACRJ74*
$R(2) + R(0) \xrightarrow{k_{-1}} R(1) + R(0)$	$2,3 \cdot 10^{-15}$ $3,7 \cdot 10^{-15}$ $2,3 \cdot 10^{-13}$	$7,6 \cdot 10^{-16}$		BSP75 TA70 T67 B70
	$k_3^1, k_3^2$ ( $\text{cm}^6/\text{s}$ )			
$R(1) + 2R(0) \xrightarrow{k_3^1} R_2^* + R(0)$	$1,7 \cdot 10^{-32}$ $4,5 \cdot 10^{-32}$		$2,8 \cdot 10^{-33}$	FECP71 LE76 KGW74
$R(2) + 2R(0) \xrightarrow{k_3^2} R_2^* + R(0)$	$8,6 \cdot 10^{-32}$ $2,5 \cdot 10^{-32}$ $8,5 \cdot 10^{-32}$ $3,9 \cdot 10^{-32}$ $7,6 \cdot 10^{-32}$	$4 \cdot 10^{-32}$ $4,4 \cdot 10^{-32}$	$6,6 \cdot 10^{-32}$ $7,9 \cdot 10^{-33}$ $1,7 \cdot 10^{-32}$	TA70 T67 TA70 TH72 W74 LE76 BSP75
	$k_2$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )			
$R_2^*(v) + R(0) \xrightarrow{k_2} R_2^* + R(0)$	$2,0 \cdot 10^{-11}$			FC75**
	$\tau(1)$ (ns)			
$R_2^+(^1\Sigma_u^+) \xrightarrow{1/\tau(1)} R_2(^1\Sigma_g^+)$	5,5			KGW74, LPCT76
	$\tau(2)$ ( $\mu\text{s}$ )			
$R_2^*(^3\Sigma_u^+) \xrightarrow{1/\tau(2)} R_2(^1\Sigma_g^+)$	0,09 0,1 0,14	1,7 0,3 0,36		KGW74, LPCT76 LEH73 LEH73 BM70 LE74 LEH73

Fink und Comes (FC75) benutzen bei ihren Fluoreszenzuntersuchungen an Xe (10 - 100 Torr) als anregende Lichtquelle das 4. positive CO-System (H50). Mit den scharfen Emissionslinien bei 1478 Å und 1510 Å konnten sie direkt das Xe<sub>2</sub>-Molekül anregen. Aus dem Intensitätsverhältnis der Emissionsbanden (1. und 2. Kontinuum) bestimmten sie die Geschwindigkeitskonstante für die Schwingungsrelaxation.

In Tabelle 1 sind einige der bekannten Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauern von angeregten Zuständen zusammengestellt. Die Auswahl beschränkt sich auf die von uns untersuchten Systeme Xe, Kr und Ar.

#### 4. Experimentelle Durchführung

##### 4.1. Speicherring DORIS als Lichtquelle

Die in dieser Arbeit beschriebenen Fluoreszenzmessungen wurden mit der Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS am Deutschen Elektronen-Synchrotron durchgeführt (KKW76). Die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben (HK67, G69). Da die Intensität der Strahlung direkt von der Stärke des umlaufenden Elektronenstroms abhängt, zeichnet sich der Speicherring als Lichtquelle gegenüber dem Synchrotron durch eine wesentlich größere Intensität aus (Synchrotron: 5 - 10 mA; DORIS: 100 - 300 mA). Ein weiterer Vorteil des Speicherrings ist die hohe Stabilität der Strahlung, d. h. kurzzeitige Schwankungen der Intensität wie am Synchrotron treten nicht auf. Ein langfristiges Abklingen der Lichtintensität ( $I_{1/2} \sim 5$  h) ist auf die Lebensdauer des gespeicherten Stromes zurückzuführen. Da die Experimente mit der Synchrotronstrahlung, ähnlich wie am Synchrotron, vom Meßbetrieb der Hochenergiephysik abhängen, konnten unsere Messungen nicht immer unter gleich guten Bedin-

gungen durchgeführt werden. Dieses hatte aber nur einen sehr geringen Einfluß auf die Güte der Messungen. Einen Eindruck von den unterschiedlichen Meßbedingungen gibt die Abb. 9.

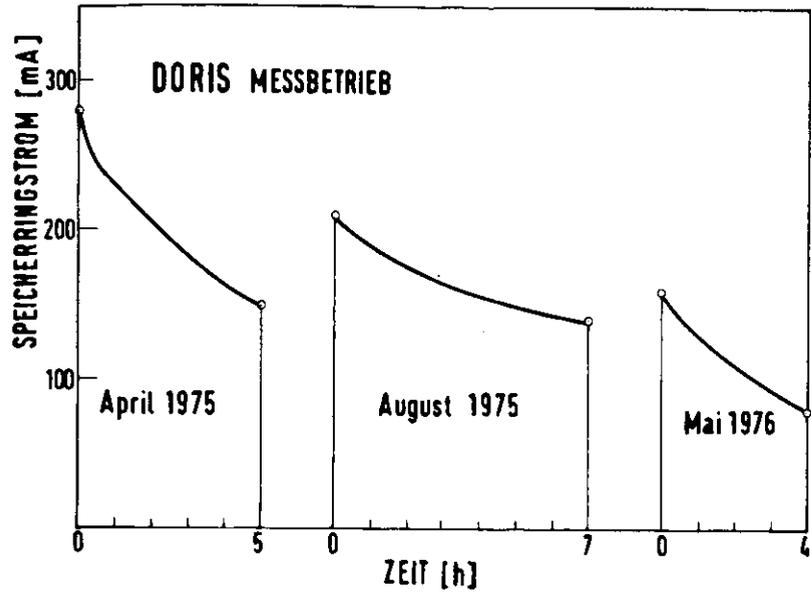


Abb. 9 Typischer Verlauf des Elektronenstroms im Speicherring

#### 4.2. Experimentelle Anordnung

Die Apparatur am Speicherring wurde speziell für Fluoreszenzmessungen ausgelegt. Seit der Fertigstellung (Anfang 1975) wurden neben der Untersuchung gasförmiger Edelgase auch Messungen an festen Edelgasen durchgeführt (M76, MBHZ76). Abb. 10 zeigt die Anordnung, wie sie für die hier beschriebenen Fluoreszenzmessungen an Gasen benutzt wurde. In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Komponenten, wie Primärmonochromator, Sekundärmonochromator, Fokussierspiegel, Gaszelle und Nachweiselektronik, beschrieben.

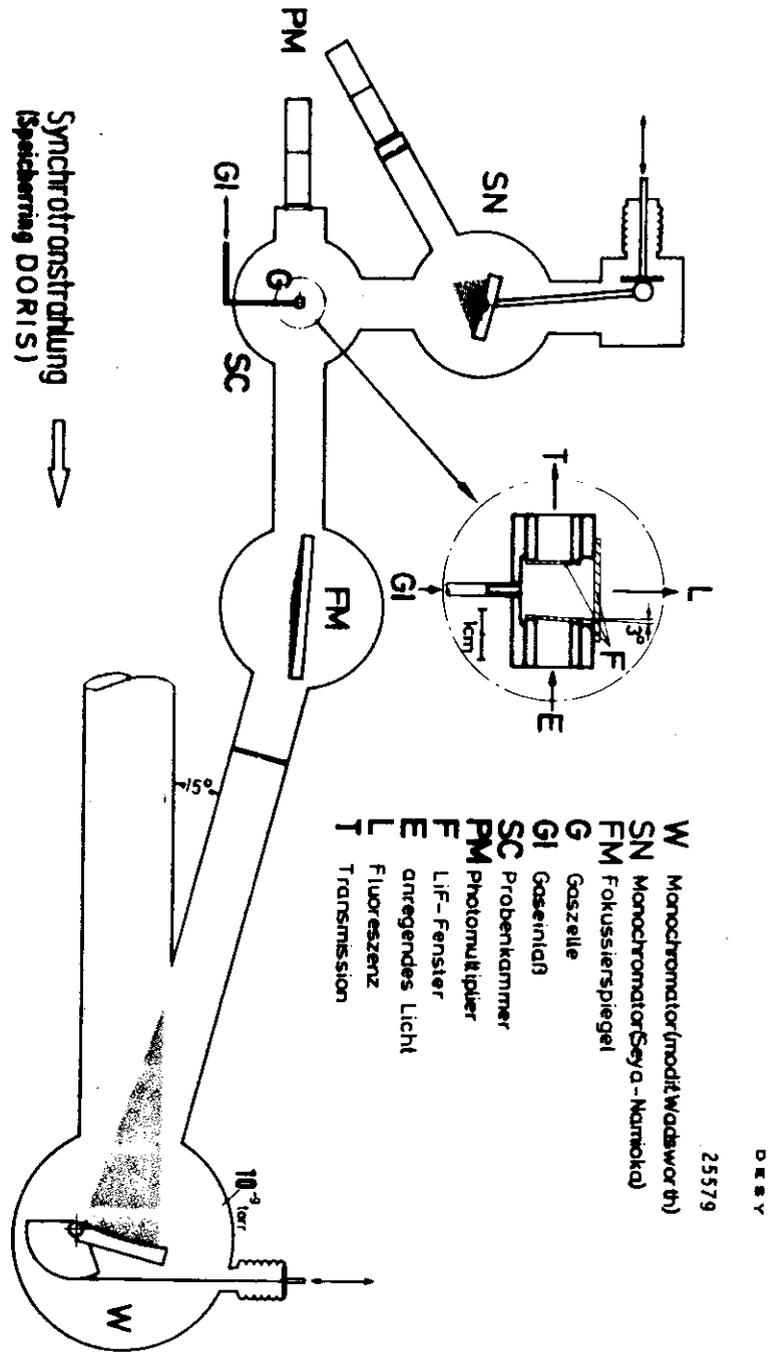
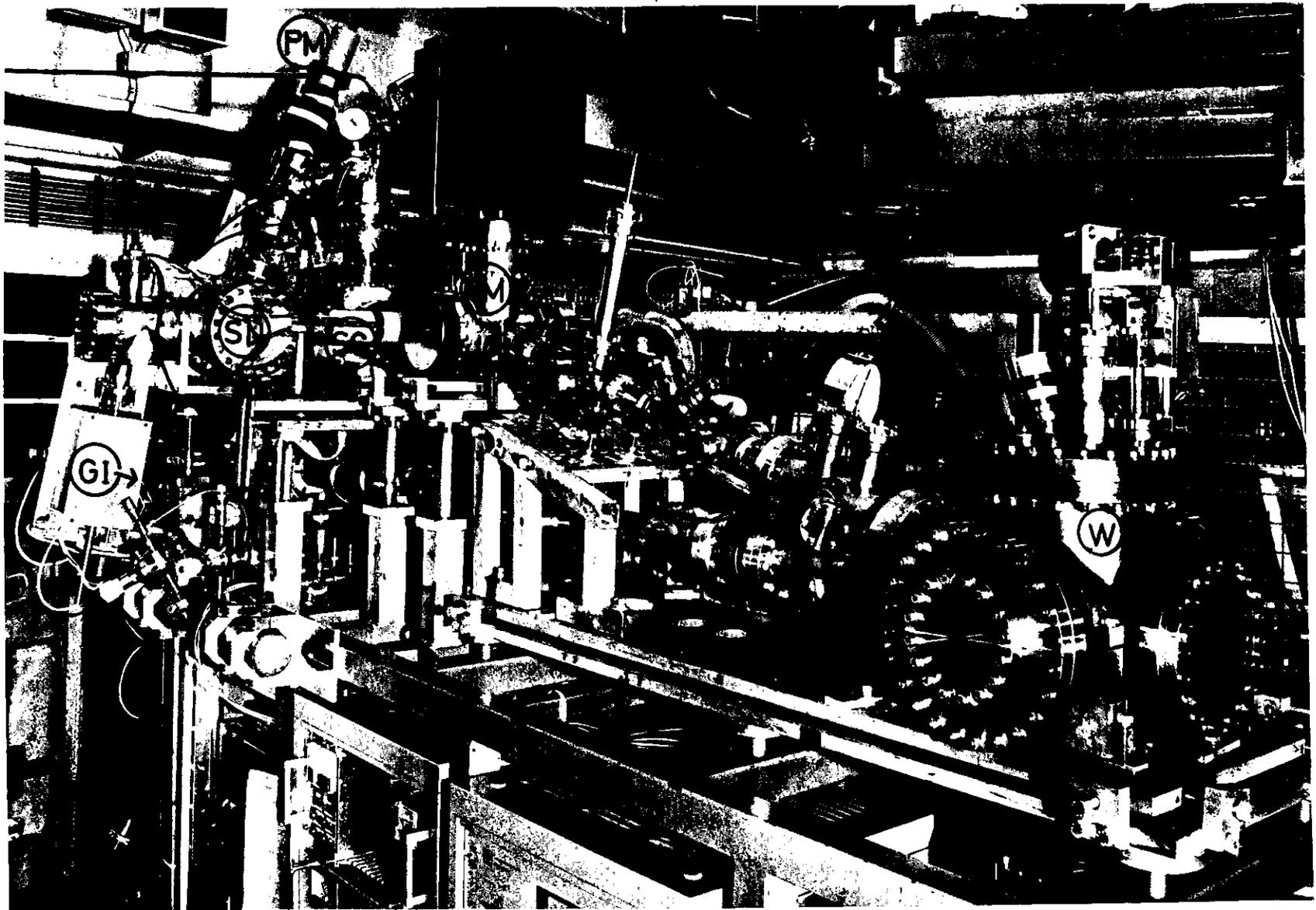


Abb. 10 Anordnung des Fluoreszenzexperimentes. Das gesamte System ist für UHV-Bedingungen ausgelegt, da es unmittelbar mit dem Vakuumsystem des Speicherrings DORIS verbunden ist.



Fluoreszenz Experiment am Speicherring DORIS. W=Primärmonochromator, +D= zum Speicherring DORIS, FM= Fokussierspiegel, SC= Probenkammer, SN= Sekundärmonochromator, GI= Gaseinlaßsystem, PM= Photomultiplier(Fluoreszenz)

#### 4.2.1. Primärmonochromator

Das nahezu parallele Synchrotronlicht wird, 30 m vom Speicherring entfernt, von einem ebenen Vorspiegel (Ablenkwinkel  $7^\circ$ ) in die Apparatur gelenkt. Hier fällt es direkt auf das Gitter des Primärmonochromators (W), der in modifizierter Wadsworth-Anordnung mit vertikaler Dispersionsebene ausgeführt ist. Die gesamte Apparatur mußte in Ultrahochvakuumausführung aufgebaut werden, da sie unmittelbar mit dem Vakuumsystem des Speicherrings ( $p \sim 10^{-9}$  Torr) verbunden ist. Die Auflösung des Monochromators hängt von der vertikalen Ausdehnung des Elektronenstrahls am Tangentialpunkt der Elektronenbahn (Eintrittsspalt) und der Zahl der Gitterstriche ab. Mit einem  $600'/\text{mm}$ -Gitter sind maximal  $1.6 \text{ \AA}$  (Halbwertsbreite der 0. Ordnung) zu erreichen. Für unsere Messungen wurde die Breite des Austrittsspaltens aus Intensitätsgründen so groß gewählt, daß wir eine mittlere Auflösung von  $3 - 4 \text{ \AA}$  erreichten.

Die spektrale Intensitätsverteilung hinter dem Austrittsspalt ergibt sich im wesentlichen aus den Eigenschaften des Gitters. Für den größten Teil unserer Messungen benutzten wir ein mit Al und  $\text{MgF}_2$  bedampftes Replika-Gitter (Radius:  $1.1 \text{ m}$ ;  $600'/\text{mm}$ ; Blazewellenlänge:  $1200 \text{ \AA}$ ) von der Firma Bausch und Lomb. Im Verlauf längerer Meßperioden (ca. 4 Wochen) sank die Reflektivität, und damit die am Ort der Probe verfügbare Intensität, im Bereich von  $1040 - \text{ca. } 1300 \text{ \AA}$  um eine Größenordnung. Diesen Effekt führen wir auf die hohe Strahlbelastung der Gitteroberfläche zurück. Möglicherweise diffundieren Kohlenwasserstoffe der Kunststoffschicht des Replika-Gitters durch die Al- $\text{MgF}_2$ -Belegung zur Oberfläche, wo sie von der Synchrotronstrahlung gekrackt werden. Die Gitter sind nach mehrwöchiger Bestrahlung mit einer braunen bis schwarzen Kohlenstoffschicht bedeckt.

Ein weiteres von uns benutztes Gitter war ein Originalgitter, das nach einem neuen Verfahren holographisch hergestellt wurde<sup>+</sup> (H76).

<sup>+</sup> Dieses Gitter wurde nach unseren Angaben freundlicherweise von der Universitätssternwarte Göttingen hergestellt.

Die Oberfläche dieses Gitters bestand aus rechteckigen Silberprofilen (Steghöhe  $300 \text{ \AA}$ ) direkt auf dem Glasträger. Da die Bedampfung der Oberfläche mit Al- $\text{MgF}_2$  äußerst schwierig ist, wählten wir als Reflexionsschicht  $300 \text{ \AA}$  Gold. Leider war die Intensitätsausbeute in unserem Spektralbereich nicht größer als die des verschmutzten Replikagitters. Die Ursache ist die geringe Reflektivität von Au in diesem Wellenlängenbereich. Die Tatsache aber, daß dieses Gitter auch nach mehrwöchiger Benutzung kaum Spuren von Verschmutzung zeigt, bestätigt die Annahme, daß der Kunststoffbelag der Replikagitter für die starke Kohlenstoffbelegung verantwortlich ist. In Zukunft sollte man also versuchen, holographische Originalgitter mit einer Al- $\text{MgF}_2$ -Belegung zu verwenden.

#### 4.2.2. Fokussierspiegel

Der Spiegel (FM) hinter dem Austrittsspalt des Primärmonochromators hat die Aufgabe, das divergente Strahlenbündel unter geringen Reflexionsverlusten in die Gaszelle zu fokussieren. Der Vorteil dieser Strahlführung besteht darin, daß der Fokus (ca.  $1 \text{ mm } \emptyset$ ) direkt als Eintrittsspalt für den Sekundärmonochromator verwendet werden kann. Da die Fokussierung unter streifendem Einfall erfolgen muß (Reflexionsverluste!), benutzten wir einen Toriodspiegel. Die Eigenschaften dieses Toroidspiegels werden von Brodmann (B74) beschrieben.

#### 4.2.3. Sekundärmonochromator

Das von dem Gas emittierte Licht kann von einem zweiten Monochromator (SN) analysiert werden. Die Anordnung ist eine Seva-Namioka-Montierung. Die Dispersionsebene des SN ist senkrecht zur Anregungsrichtung. In der Abb. 10 wurde der Monochromator, für eine einfachere graphische Darstellung, um  $90^\circ$  um die Achse des Eintrittsarmes in die Anregungsebene gedreht. Die Besonderheit des Sekundärmonochromators ist der Verzicht auf einen mechanischen Eintrittsspalt. Intensitätsverluste hängen damit nur noch von dem begrenzten Raumwinkel und der Ausbeute

des Gitters ab. Der Nachteil dieser Konstruktion ist die beschränkte Auflösung, die durch die Größe des Fokus am Ort der Probe bestimmt wird. Bei dem überwiegenden Teil der Messungen waren die Emissionsbanden aber energetisch soweit voneinander getrennt, daß eine Auflösung von  $30 \text{ \AA}$  ausreichend war, die Banden zu trennen. Der Monochromator ist mit einem holographischen Gitter der Firma Jobin-Ivon ausgerüstet ( $1200 \text{ l/mm}$ , Radius:  $R = 0.4 \text{ m}$ ; Gitterfläche:  $F = 50 \text{ mm } \varnothing$ ;  $\text{Al-MgF}_2$ -Beschichtung).

#### 4.2.4. Gaszelle und Gaseinlaßsystem

An die Konstruktion der Gaszelle wurden folgende Forderungen gestellt:

- 1) Leckrate  $10^{-9}$  Torr.
- 2) Druckaufnahme mindestens  $10^3$  Torr.
- 3) Die gesamte Fluoreszenzlichtsäule sollte innerhalb der optischen Akzeptanz liegen.
- 4) Die gleichzeitige Messung des emittierten und transmittierten Lichtes sollte möglich sein.

Der Bildausschnitt in Abb. 10 zeigt schematisch den Aufbau der Gaszelle, der die Punkte 1 - 4 erfüllt. Um die Möglichkeit offenzuhalten, auch gekühlte Gase zu untersuchen, wurde die Zelle aus Kupfer hergestellt. Drei LiF-Fenster schließen den Reaktionsraum ein. Die beiden Fenster innerhalb der Zelle - für das ein- bzw. austretende Licht - sind jeweils  $0.5 \text{ mm}$  stark, das Fenster zur Beobachtung der Fluoreszenz  $1 \text{ mm}$  dick. Die beiden kleinen Fenster sind von innen, das große Fenster von außen mit einem Araldit-Kleber eingeklebt. Die Neigung des 1. Fensters um  $3^\circ$  verhindert die Abschattung des Fluoreszenzlichtes bei geringer Eindringtiefe des anregenden Lichtes (hoher Gasdruck).

Über ein dünnes  $\text{V}_2\text{A}$ -Rohr ist die Gaszelle mit dem Gaseinlaßsystem verbunden. Dieses System ist vollständig aus Ultrahochvakuum Teilen aufgebaut und enthält

an Komponenten neben dem Anschluß für die Gasflasche ein größeres Vorratsgefäß zur Herstellung von Mischungen und zur Messung des Druckes ein Kapazitätsmanometer. Vor dem Einlassen der Gase wurde das System bis ca.  $250^\circ \text{ C}$  ausgeheizt und anschließend auf  $10^{-8}$  Torr abgepumpt. Wir benutzten Edelgase von der Firma Deutsche L'Air Liquide:

<u>Handelsbezeichnung</u>	<u>Reinheit</u>
Ar N57	99.9997 %
Kr N47	99.997 %
Xe N47	99.997 %

#### 4.2.5. Photomultiplier und Nachweiselektronik

Bei den Transmissionsmessungen wurde das VUV-Licht hinter der Gaszelle mit Natriumsalizylat in sichtbares Licht ( $4100 \text{ \AA}$  (S67)) umgewandelt und von einem Photomultiplier (PM) registriert. Der Multiplierstrom wurde mit einem Gleichstromverstärker (Keithly) verstärkt und direkt mit einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet. Das wesentlich schwächere Fluoreszenzlicht wurde entweder wieder mit Natriumsalizylat konvertiert und von einem mit Trockeneis gekühlten Multiplier (Valvo XP 2020) gemessen oder direkt mit einem "Solar Blind"-Photomultiplier (EMR 541G) nachgewiesen. Im Unterschied zur Gleichstrommessung bei der Transmission wurden bei der Registrierung der Fluoreszenz die Multipliersignale digital in einer Einphotonenzählordnung verarbeitet. Bei dieser Methode werden die Elektronenpulse am Ausgang des Multipliers verstärkt und mit einem Diskriminator in Normpulse umgewandelt. Mit Hilfe eines Zählratenmessers wird die Intensität (Pulse/s) dann wieder in ein analoges Signal verwandelt. Weitere Einzelheiten zu diesem Meßverfahren findet man in der Arbeit von Hahn (H74).

25496

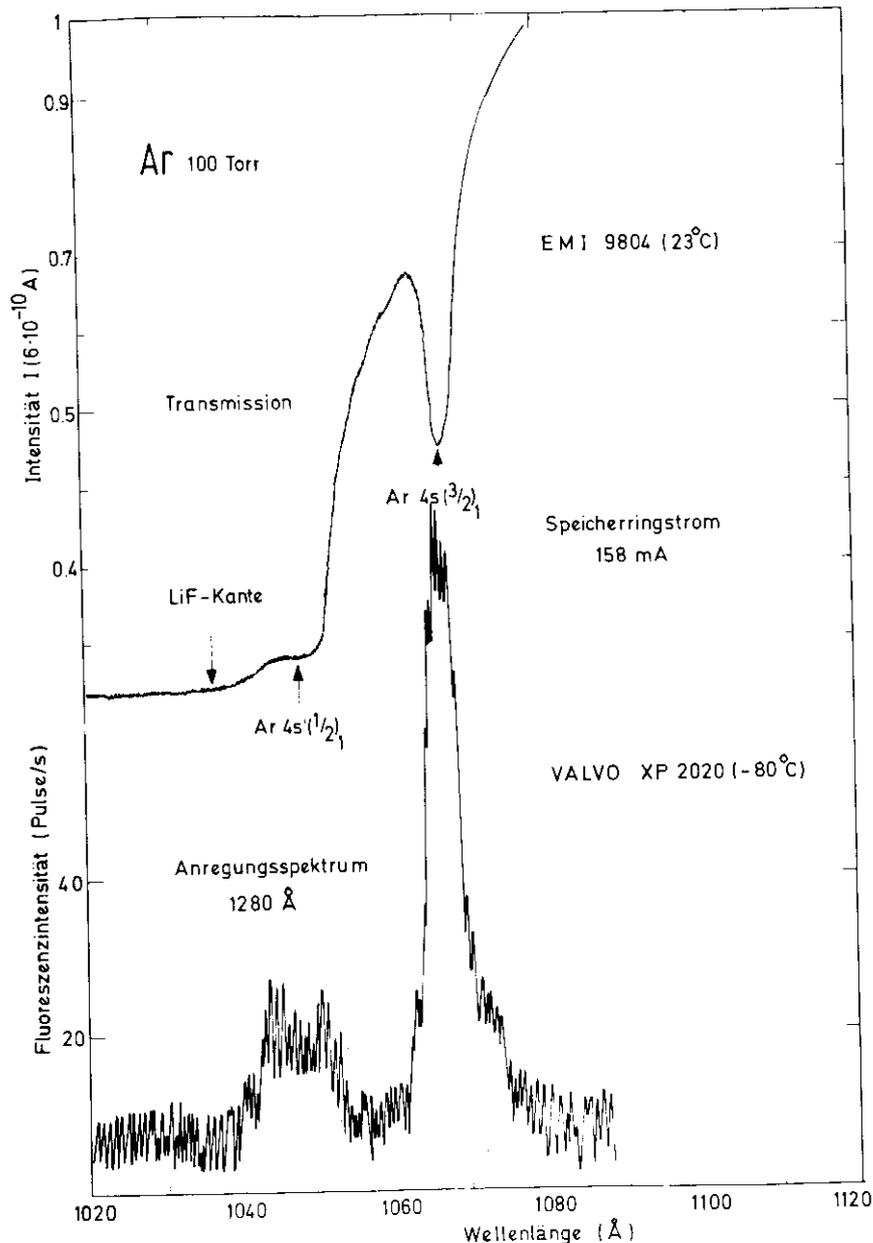


Abb. 11 Originalmeßkurve von Ar im Spektralbereich der Resonanzlinien. Oben: Transmission, unten: Ausbeute der Fluoreszenzintensität bei 1280 Å (2. Kont.). Die Kurven wurden gleichzeitig mit 2 Schreibern aufgenommen. Zeitdauer der Messung: ca. 10 Min.

#### 4.3. Durchführung der Messungen und Auswertung der Spektren

Mit der oben beschriebenen Apparatur konnten verschiedene Arten von Spektren gemessen werden: Emissionsspektren erhielten wir mit dem Sekundärmonochromator bei fest eingestellter Photonenenergie des Primärmonochromators. Anregungsspektren und Transmissionsspektren wurden gleichzeitig auf zwei X-Y-Schreibern registriert. Bei diesen Messungen stand der Sekundärmonochromator bei konstanter Wellenlänge und erfaßte die Intensität einer bestimmten Emissionsbande, während mit dem Primärmonochromator die Energie des anregenden Lichtes kontinuierlich variiert wurde. Der Transmissionsmultiplier hinter der Gaszelle registrierte dabei gleichzeitig die vom Gas durchgelassene Lichtintensität  $I$ .

Alle später gezeigten Anregungs- und Transmissionsspektren wurden auf die Intensität des einfallenden Lichtes ( $I_0$ ) normiert. Für die Transmission wurde dieses  $I_0$ -Spektrum bei leerer Gaszelle ermittelt, und das für die Anregungsspektren unmittelbar hinter dem 1. Fenster der Gaszelle. Das letztere  $I_0$ -Spektrum wurde zum Abschluß der Messungen gewonnen, nachdem das 2. Fenster absichtlich zerstört worden war.

Als Beispiel einer Originalmeßkurve zeigt die Abb. 11 das Transmissions- und Anregungsspektrum von Ar bei einem Druck von 100 Torr. Der Sekundärmonochromator registrierte dabei die Fluoreszenzintensität bei 1280 Å, während mit dem Primärmonochromator die Wellenlänge des anregenden Lichtes geändert wurde. Das normierte Spektrum wird in Kap. 5.2.2. (Abb. 20) diskutiert.

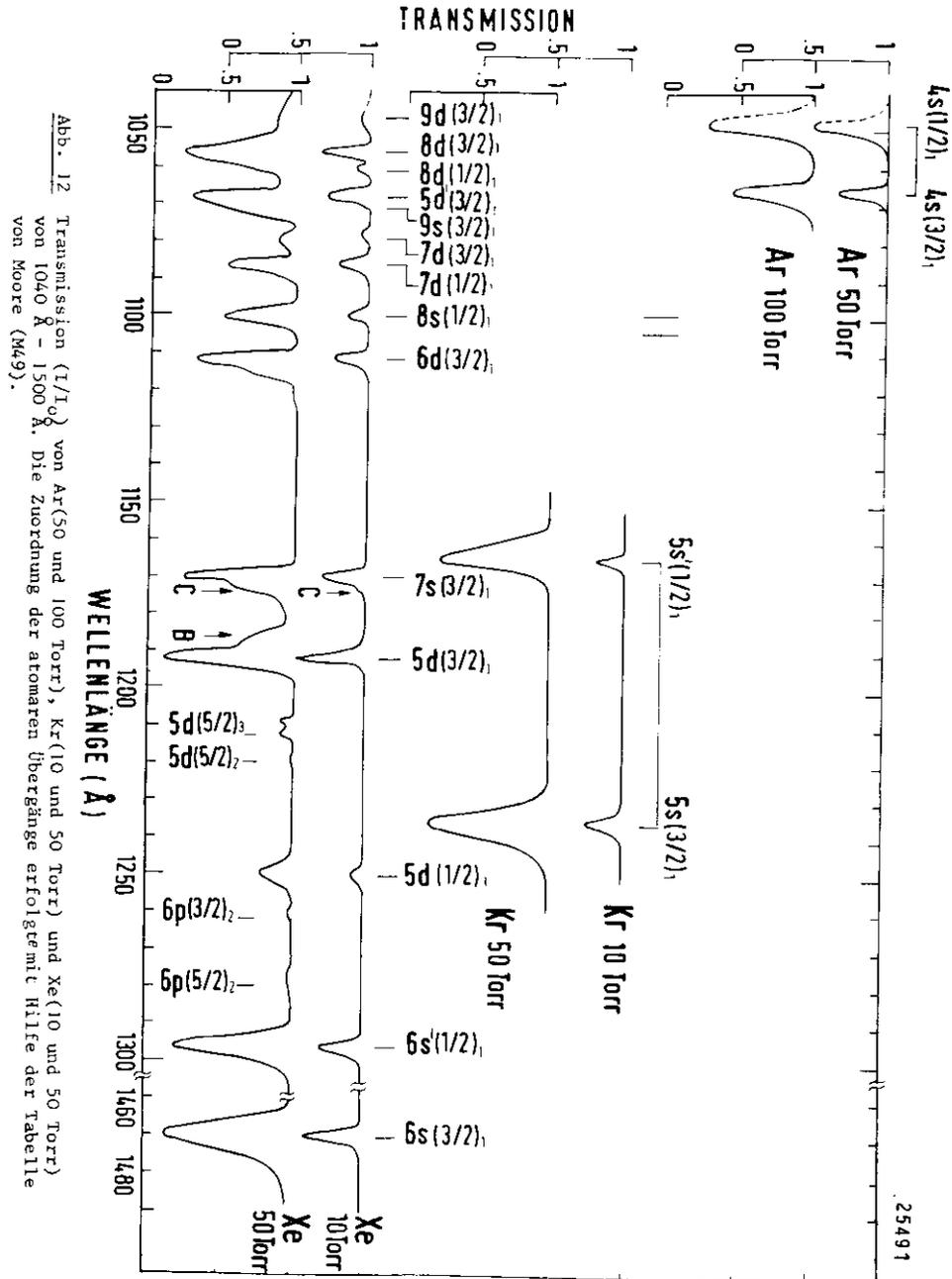


Abb. 12 Transmission ( $I/I_0$ ) von Ar(50 und 100 Torr), Kr(10 und 50 Torr) und Xe(10 und 50 Torr) von 1040 Å - 1500 Å. Die Zuordnung der atomaren Übergänge erfolgt mit Hilfe der Tabelle von Moore (M49).

## 5. Messungen und Diskussion der Meßergebnisse

### 5.1. Photoabsorption von Ar, Kr und Xe

Für die Interpretation der Fluoreszenzmessungen ist die genaue Kenntnis über den Verlauf der Absorption von großer Bedeutung. Die bisher veröffentlichten Absorptionsmessungen im Bereich von 1040 - 1500 Å (C74, TYF73, TY70, FYT74) wurden fast ausschließlich mit Photoplaten aufgenommen, so daß ein Intensitätsvergleich von verschiedenen Absorptionslinien nur schwer möglich ist. Die von uns in diesem Spektralbereich gemessenen Transmissionsspektren von Ar, Kr und Xe geben dagegen genaue Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien an. (Absolutangaben des Absorptionskoeffizienten sind allerdings auf Grund des Apparateprofils nicht möglich (s. 5. 1.1.)).

#### 5.1.1. Transmission im Bereich von 1040 - 1500 Å

Abb. 12 zeigt in einer Übersicht die Transmissionsspektren von Ar, Kr und Xe bei verschiedenen Drücken. Die auftretenden Strukturen können in zwei Bereiche eingeteilt werden:

##### a) Atomare Absorption

Die Identifizierung der atomaren Absorptionslinien im niedrigen Druckbereich wurde mit Hilfe der Tabelle von Moore (M49, s. a. Abb. 3, Kap. 2.1.) vorgenommen. Bei allen drei Edelgasen setzt die Absorption mit dem Erreichen des Resonanzniveaus ein (Xe:  $6s(3/2)_1$ ; Kr:  $5s(3/2)_1$ ; Ar:  $4s(3/2)_1$ ). Bei Kr und Ar kann jeweils noch das Niveau des Spin-Bahn-Partners erreicht werden (Kr:  $5s'(1/2)_1$ ; Ar:  $4s'(1/2)_1$ ). Die höher gelegenen Zustände dagegen liegen im Absorptionsbereich des LiF-Fensters. Nur bei Xe wird auch die Absorption von höheren Rydbergzuständen beobachtet, die den Serien  $ns(3/2)_1$ ,  $ns'(1/2)_1$ ,  $(n-1)d(1/2)_1$ ,  $(n-1)d(3/2)_1$  und  $(n-1)d'(3/2)_1$  zugeordnet werden können ( $n = 6, 7, \dots$ ).

Bei einem Druck von 10 Torr wird die von uns gemessene Linienbreite der meisten Absorptionslinien durch die Auflösung des Monochromators bestimmt. Angaben über den Absorptionskoeffizienten und die Oszillatorstärke sind daher nicht möglich. Um die unterschiedliche Stärke der einzelnen Linien zu deuten, sind in der Tabelle 2 die von Geiger durch Elektronenverlustmessungen bestimmten Oszillatorstärken von Xe aufgeführt (G74). Ein Vergleich dieser Werte mit der Intensität der von uns gemessenen Absorptionslinien zeigt eine qualitative Übereinstimmung.

**Tabelle 2:** Zuordnung der von uns beobachteten atomaren Absorptionslinien in Xe. Um die relativen Intensitätsverhältnisse zu deuten, sind rechts die mit Elektronenverlustmessungen bestimmten Oszillatorstärken angegeben.

Wellenlänge (Å)	atomarer Übergang <sup>a</sup> $5p^6 \left( S_0 \right)$	Oszillatorstärke <sup>b</sup> f
1470	$6s(3/2)_1$	0,260
1296	$6s'(1/2)_1$	0,190
1250	$5d(1/2)_1$	0,009
1192	$5d(3/2)_1$	0,395
1170	$7s(3/2)_1$	0,097
1111	$6d(3/2)_1$	0,086
1100	$8s(3/2)_1$	0,024
1086	$7d(1/2)_1$	0,022
1079	$7d(3/2)_1$	0,004
1070	$9s(3/2)_1$	0,014
1068	$5d'(3/2)_1$	0,205
1061	$8d(1/2)_1$	0,010
1056	$8d(3/2)_1$	0,120
1047	$9d(3/2)_1$	0,060

a = nach M49

b = nach G74

#### b) Molekulare Absorption

Die lang- bzw. kurzwelligen Ausläufer einiger Absorptionslinien (z. B. Xe  $6s(3/2)_1$  und Xe  $5d(3/2)_1$ ) deuten bereits bei niedrigem Druck den Einfluß von Störatomen an (Bildung von Quasimolekülen). Die molekulare Absorption wird bei den 50-Torr-Spektren besonders deutlich. Neben dem Auftauchen von Satelliten (z. B. C und B in Xe) beobachtet man auch Absorption in der Nähe von dipolverbotenen atomaren Niveaus (z. B. Xe:  $6p(3/2)_2$ ;  $5d(5/2)_3$ ;  $5d(5/2)_2$ ). Diese Effekte können nur mit der Aufspaltung dieser Niveaus durch die Anwesenheit von Störatomen erklärt werden. Auch die von Castex und Tanaka durchgeführten Absorptionsmessungen mit hoher Auflösung zeigen eindeutig, daß sowohl die Ausläufer der Linien als auch die Satelliten und Strukturen im Bereich der verbotenen Übergänge molekularen Ursprungs sind (C74, FYT74).

Im folgenden Abschnitt wird am Beispiel der Resonanzlinie die molekulare Absorption ausführlich diskutiert. Eine Interpretation der besonders markierten Satelliten C und D in der Nähe des  $7s(3/2)_1$ - bzw.  $5d(3/2)_1$ -Niveaus in Xe erfolgt im Zusammenhang mit Fluoreszenzmessungen in Kap. 5.3.4.

#### 5.1.2. Transmission im Bereich der Resonanzlinie

Xe, Kr und Ar verhalten sich bei der Druckverbreiterung der Resonanzlinie sehr ähnlich. Abb. 13 zeigt die Transmission dieser Gase jeweils bei 10 Torr, 100 Torr und 500 Torr. (Aus Intensitätsgründen konnte die Resonanzlinie von Ar, die bereits in der Absorptionskante des LiF-Fensters liegt, bei 10 Torr nicht gemessen werden). Aus einer anfangs scharfen Linie, deren Halbwertsbreite in der Größenordnung der Auflösung des Monochromators liegt, entwickelt sich bei höheren Drücken ein stark asymmetrisches Linienprofil. Während sich der Einsatz der Absorption, z. B. für Xe, auf der kurzwelligen Seite nur um ca.  $30 \text{ \AA}$  verschiebt (gemessen vom Linienzentrum bei  $1470 \text{ \AA}$ ), erstreckt sich der rote Linienflügel bis ca.  $90 \text{ \AA}$  vom Linienzentrum entfernt.

DES Y

25487

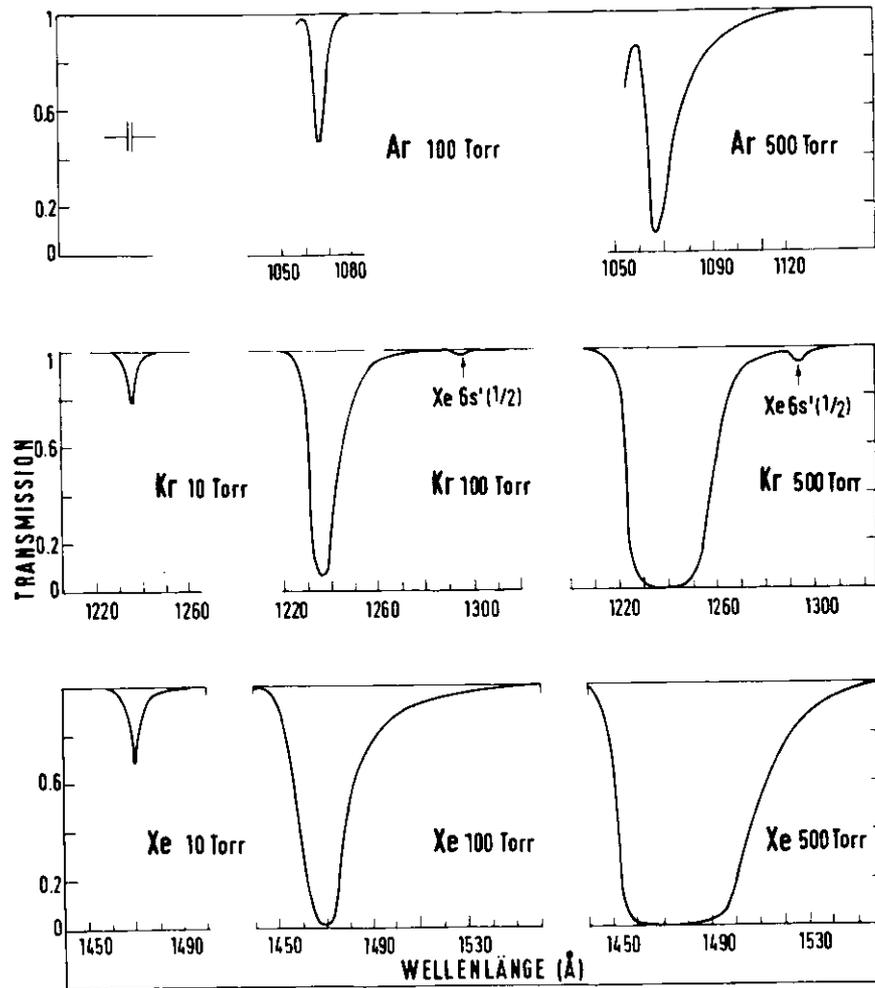


Abb. 13 Transmission im Bereich der Resonanzlinie (Xe:  $6s(3/2)_1$ , Kr:  $5s(3/2)_1$ , Ar:  $4s(3/2)_1$ ) bei unterschiedlichen Gasdrücken. Das kleine Minimum im Kr-Spektrum ist auf die natürliche Xe-Verunreinigung zurückzuführen.

Es soll nun versucht werden, die Druckverbreiterung der Edelgasresonanzlinie qualitativ zu erklären: Nach dem Hund'schen Kopplungsfall c (s. Kap. 2.2.1.), der für Ar, Kr und Xe bei großem internuklearem Abstand anzuwenden ist, ergeben sich aus dem Resonanzniveau  $ns(3/2)_1$  (Xe:  $n = 6$ ; Kr:  $n = 5$ ; Ar:  $n = 4$ ) in Verbindung mit einem Atom im Grundzustand ( $np^6 1S_0$ ) vier Molekülterme  $1_g, 1_u, 0_g^+, 0_u^+$ . Da das Molekülgrundniveau ein  $0_g^+$ -Zustand ist, können optische Dipolübergänge nur nach  $1_u$  bzw.  $0_u^+$  erfolgen (s. Kap. 2.2.2.). Nach der Druckverbreiterungstheorie (s. Kap. 2.3.1.) wird das Absorptionsprofil entscheidend vom Verlauf der Potentialkurve des Grundzustandes ( $0_g^+$ ) und des angeregten Zustandes ( $1_u$  bzw.  $0_u^+$ ) bestimmt.

Tabelle 3: Experimentell bestimmte Parameter der Potentialkurven von Xe, Kr und Ar

	Xe <sub>2</sub> (0 <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	Kr <sub>2</sub> (0 <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	Ar <sub>2</sub> (0 <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	Xe <sub>2</sub> <sup>*</sup> (1 <sub>u</sub> )	Kr <sub>2</sub> <sup>*</sup> (1 <sub>u</sub> )	Ar <sub>2</sub> <sup>*</sup> (1 <sub>u</sub> )
R <sub>0</sub> (Å)	4,37 <sup>a</sup>	4,0 <sup>a</sup>	3,7 <sup>a</sup>	3,3 <sup>e</sup>	2,7 <sup>g</sup>	2,3 <sup>f</sup>
ε (cm <sup>-1</sup> )	195,5 <sup>b</sup>	138,4 <sup>c</sup>	91,6 <sup>d</sup>	3230 <sup>e</sup>	4800 <sup>g</sup>	6290 <sup>h</sup>
h <sub>ω<sub>0</sub></sub> (cm <sup>-1</sup> )	10,4 <sup>b</sup>	11,6 <sup>c</sup>				
h <sub>ω</sub> (cm <sup>-1</sup> )				140 <sup>i</sup>	190 <sup>i</sup>	310 <sup>i</sup>

a FSL73    b FYT74    c TYF73    d TY70    e M74  
f L76    g eigene Abschätzung    h GSLIO75    i J74

R<sub>2</sub>(0<sub>g</sub><sup>+</sup>): Grundzustand,    R<sub>2</sub><sup>\*</sup>(1<sub>u</sub>): unterster angeregter Zustand,

R<sub>0</sub>: Gleichgewichtsabstand,    ε: Dissoziationsenergie,

h<sub>ω<sub>0</sub></sub>, h<sub>ω</sub>: Schwingungsquant

Mit Hilfe der bekannten Daten über die Potentialkurven, die in Tabelle 3 zusammengefaßt sind, konnte die Abb. 14 gezeichnet werden. Neben den oben erwähnten Zuständen  $1_u$  und  $0_u^+$  wurde zusätzlich auch der bindende  $1_u$ -Zustand eingezeichnet, der bei großem internuklearem Abstand in das optisch verbotene Atomniveau

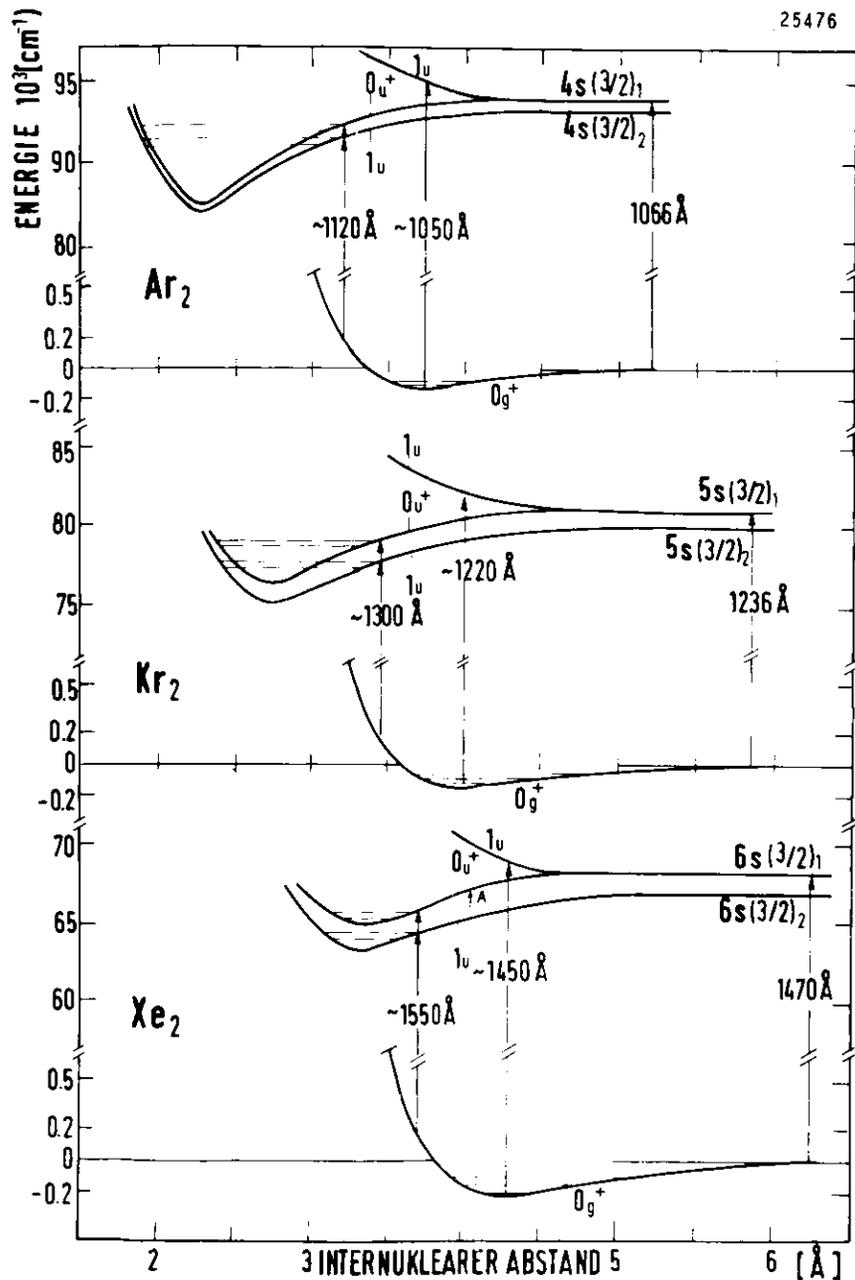


Abb. 14 Potentialkurven des Grundzustandes und der ersten angeregten Zustände von  $\text{Xe}_2$ ,  $\text{Kr}_2$ ,  $\text{Ar}_2$ . Die eingezeichneten Übergänge deuten die Linienprofile der Absorption (s. Abb. 13). Der Pfeil A markiert den Übergang bei  $1489 \text{ \AA}$  (Abb. 15)

$\text{ns}(3/2)_2$  übergeht. Mit diesen Potentialkurven läßt sich das asymmetrische Profil der Resonanzlinie von Xe, Ar und Kr vollständig erklären:

Auf der hochenergetischen Seite beobachtet man Übergänge aus dem Von-der-Walls-Minimum ( $0_g^+$ ) in den abstoßenden Ast des  $1_u$ -Zustandes. Die große Ausdehnung der Absorption auf der langwelligen Seite der Resonanzlinie kann durch Übergänge in die bindende Potentialkurve  $1_u$  bzw.  $0_u^+$  erklärt werden. Bei sehr großer Entfernung vom Linienzentrum finden vermutlich auch Übergänge statt, deren Ausgangspunkt der abstoßende Teil der Potentialkurve des Grundzustandes ist (zentrale Stöße). Die Absorption der bindenden Zustände  $0_u^+$  und  $1_u$  ist für Fluoreszenzuntersuchungen besonders interessant, da in diesem Fall direkt schwingungsangeregte Moleküle gebildet werden. Diese Möglichkeit wurde bisher von allen Autoren, die mit hochenergetischen, geladenen Teilchen anregten, vernachlässigt.

Die Annahme, daß die nicht resonante Absorption im Linienflügel auf Moleküle zurückzuführen ist, wird in der Abb. 15 am Beispiel Xe bestätigt. Sie zeigt das Verhalten der Absorption im langwelligen Ausläufer bei  $1489 \text{ \AA}$  im Druckbereich von 10 - 150 Torr. Aufgetragen wurde der Logarithmus der Transmission ( $\ln(I_0/I)$ ) in Abhängigkeit vom Quadrat des Druckes  $p$ . Der lineare Zusammenhang beweist, daß bei dem Absorptionsprozeß zwei Xe-Atome beteiligt sind. (Nach dem Massenwirkungsgesetz bestimmt die Anzahl der an einer Reaktion beteiligten Teilchen die Potenz der Konzentrationsabhängigkeit). Zum Vergleich zeigt die Abb. 16 die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption bei der Anregung des Resonanzniveaus ( $1470 \text{ \AA}$ ). Wie zu erwarten, liegt hier der reine atomare Übergang vor, und  $\ln(I_0/I)$  hängt linear vom Druck  $p$  ab. Die Untersuchung von Kr und Ar liefert das gleiche Ergebnis wie Xe, auf eine Darstellung wurde deshalb verzichtet.

## 5.2. Fluoreszenzspektren von Ar, Kr und Xe

Das Ziel dieses Abschnittes ist die Zuordnung der verschiedenen VUV-Emissionsbanden. In 5.2.1. werden die Emissionsspektren vorgestellt, die wir bei der Anregung verschiedener atomarer Niveaus und bei unterschiedlichem Druck erhielten. Mit Hilfe der Anregungsspektren (5.2.2.) der einzelnen Emissionsbanden werden dann die entsprechenden Übergänge in 5.2.3. zugeordnet.

### 5.2.1. Emissionsspektren

#### a) Resonanzanregung

Abb. 17 zeigt die Emissionsspektren von Ar, Kr und Xe, die sich bei der Anregung der Resonanzlinie (Ar: 1066 Å; Kr: 1236 Å; Xe: 1470 Å) ergeben. Aus Intensitätsgründen wurde das Ar-Spektrum bei einem Druck von 100 Torr aufgenommen und ist deshalb mit den 40 Torr-Spektren von Kr und Xe nicht unmittelbar zu vergleichen. Zu beachten ist ferner, daß die Spektren nicht auf die Durchlässigkeit des LiF-Försters und die Transmission des Monochromators korrigiert wurden. Dies wirkt sich besonders auf den hochenergetischen Teil der Ar-Emission aus. Während die Halbwertsbreite des anregenden Lichtes bei allen drei Edelgasen 3.5 Å betrug, war die Auflösung des Sekundärmonochromators 50 Å im Fall von Ar und 30 Å für Kr und Xe.

Die einzelnen Emissionsbanden enthalten jeweils das bekannte 2. und 1. Kontinuum sowie die Resonanzemission selbst. Wird der Druck erhöht, beobachtet man eine Intensitätsabnahme der Resonanzemission und des 1. Kontinuums zu Gunsten des 2. Kontinuums. Aus diesem Grund ist in Abb. 17 das 2. Kontinuum von Ar bei 100 Torr intensiver als bei Kr und Xe. Im Grenzfall bei sehr hohen Drücken beobachtet man fast nur noch die breite Emissionsbande des 2. Kontinuums, wie dies die Abb. 18 zeigt. Die Feinstruktur im Ar- und Kr-Spektrum ist auf die Xe-Verunreinigung

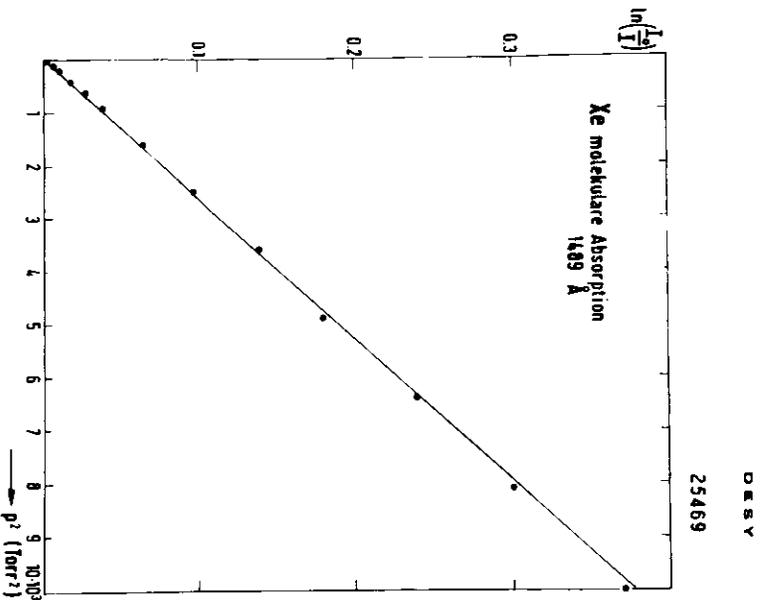


Abb. 15 Absorption ( $\ln(I_0/I)$ ) von Xe bei 1489 Å ( $\pm 1.5\text{Å}$ ) in Abhängigkeit vom Quadrat des Druckes p. Der lineare Zusammenhang beweist, daß im Linienfluß bei der Resonanzlinie (Abb. 13u.14) Moleküle angeregt werden.

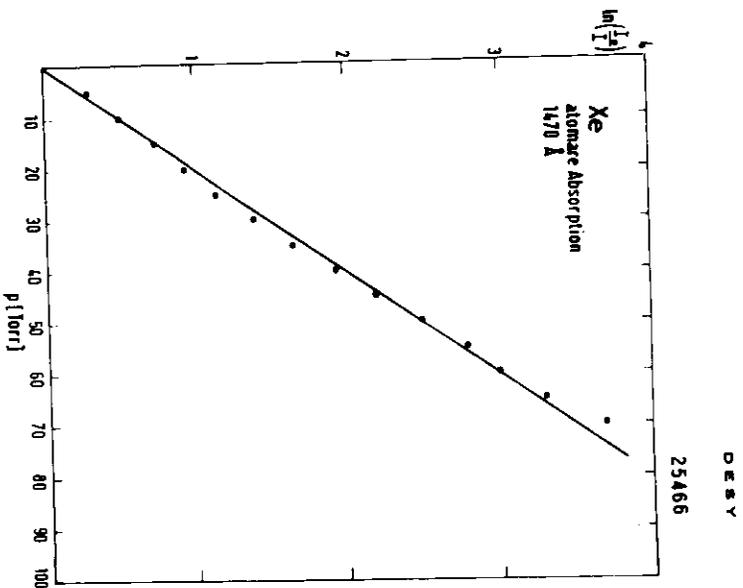


Abb. 16 Absorption von Xe bei der direkten Anregung des Resonanzniveaus (1470Å $\pm$ 1.5Å) im Druckbereich von 5 - 70 Torr. + Anregung von Atomen, da  $\ln(I_0/I) \sim p$

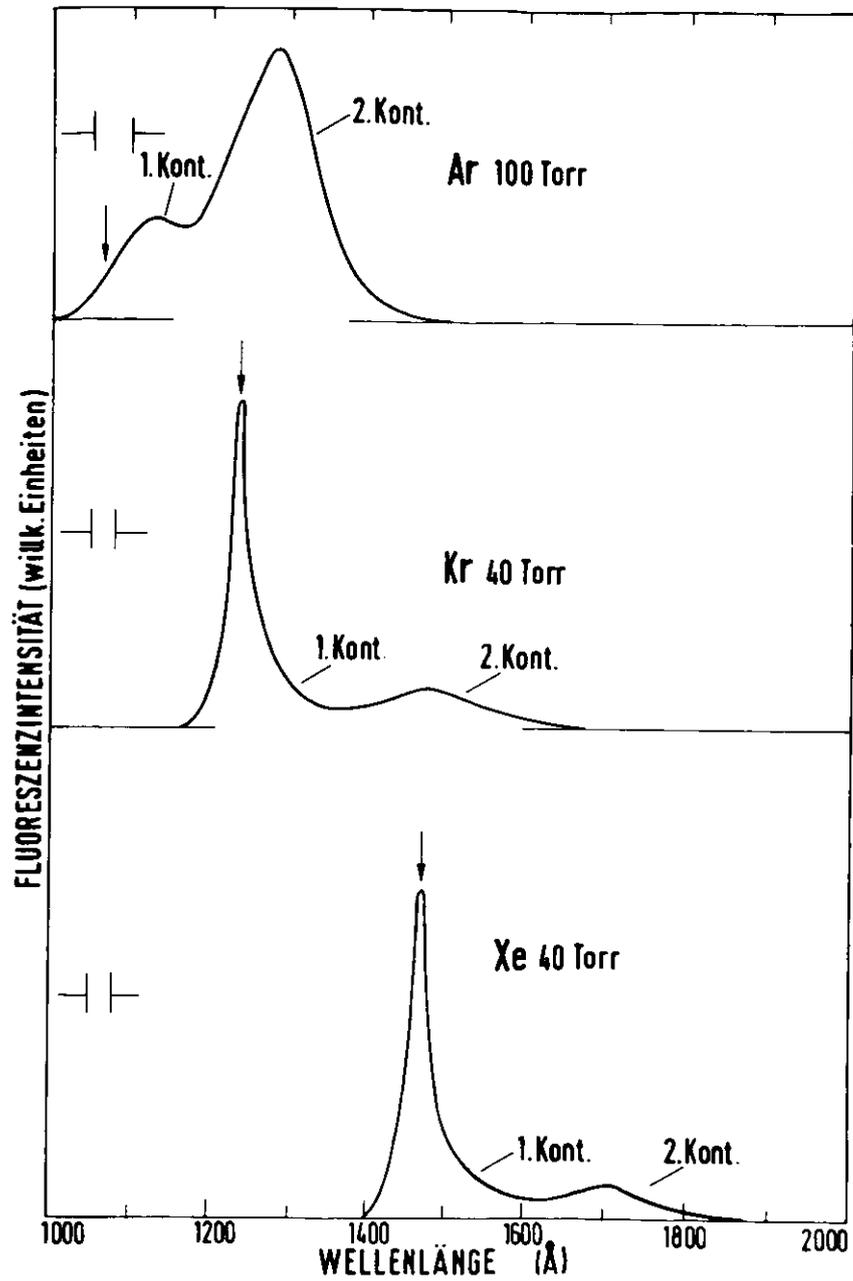


Abb. 17 Emissionsspektren von Ar, Kr und Xe bei mittlerem Druck. Angeregt wurde in allen Fällen das Resonanzniveau (senkrechter Pfeil). Die Spektren sind nicht auf die Transmission des Sekundärmonochromators korrigiert.

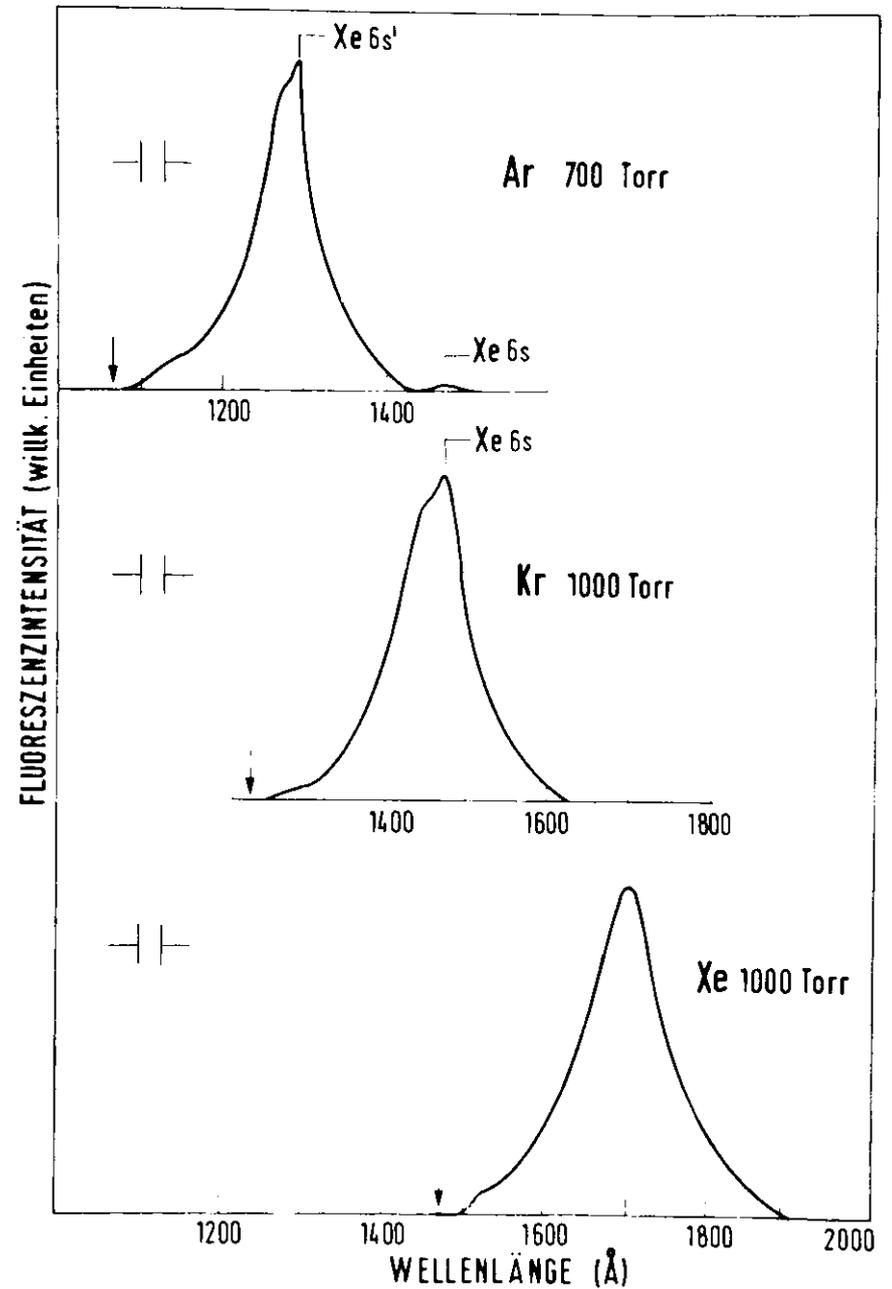


Abb. 18 Emissionsspektren wie Abb. 17, nur bei hohem Edelgasdruck aufgenommen.

dieser Gase zurückzuführen: Man erkennt im Ar-Spektrum eine scharfe Emission bei  $1296 \text{ \AA}$  (Xe  $6s'$ ) und  $1470 \text{ \AA}$  (Xe  $6s$ ), die eng mit dem atomaren Xe-Niveau  $6s(1/2)_1$  bzw.  $6s(3/2)_1$  verknüpft sind. Bei Kr beobachtet man nur die Xe- $6s$ -Emissionen. Da die Xe-Verunreinigung im Höchstfall einige ppm beträgt, muß ein sehr effektiver Energieübertrag von Ar bzw. Kr nach Xe angenommen werden. Eine genauere Untersuchung dieses Phänomens erfolgt in Kap. 5.4. am Beispiel der Xe/Ar-Mischung.

#### b) Anregung des Spin-Bahn-Partners

Während bei der Anregung des Resonanzniveaus die Emissionsbanden der drei Edelgase sehr ähnlich sind, ändert sich das Emissionsverhalten drastisch bei der Anregung des Spin-Bahn-Partners von Kr und Xe ( $5s'$ :  $1165 \text{ \AA}$ ;  $6s'$ :  $1296 \text{ \AA}$ ), wie die beiden oberen Kurven in Abb. 19 zeigen. Die intensivste Emissionsbande liegt für Kr jetzt bei ca.  $1165 \text{ \AA}$ , während Xe weiterhin seine Hauptintensität im Bereich von  $1470 \text{ \AA}$  aussendet. Die Xe-Emission bei ca.  $1296 \text{ \AA}$  ist dagegen nur sehr schwach. Das 2. Kontinuum von Xe und Kr ist auf Grund des geringen Grundes von 10 Torr wenig intensiv.

Auf die Anregung des  $4s'$ -Ar-Niveaus mußte verzichtet werden, da einerseits die Primärintensität bei  $1048 \text{ \AA}$  sehr gering ist und andererseits die Auflösung des Sekundärmonochromators nicht ausreicht, die Emission bei  $1048 \text{ \AA}$  und  $1066 \text{ \AA}$  zu unterscheiden.

Die genaue Energielage, Form und Halbwertsbreite der neuen Emissionsbanden in Xe und Kr ist wegen der geringen Auflösung ( $30 - 60 \text{ \AA}$ ) nur schwer festzustellen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt die hochenergetische Kr-Emission bei  $1165 \text{ \AA}$  ( $+ 5 \text{ \AA}$ ) und die von Xe bei  $1296 \text{ \AA}$  ( $+ 8 \text{ \AA}$ ).<sup>+</sup> Die Werte in den Klammern

<sup>+</sup>Der Kürze wegen werden im folgenden diese Emissionen mit  $1165 \text{ \AA}$ - bzw.  $1296 \text{ \AA}$ -Emission bezeichnet.

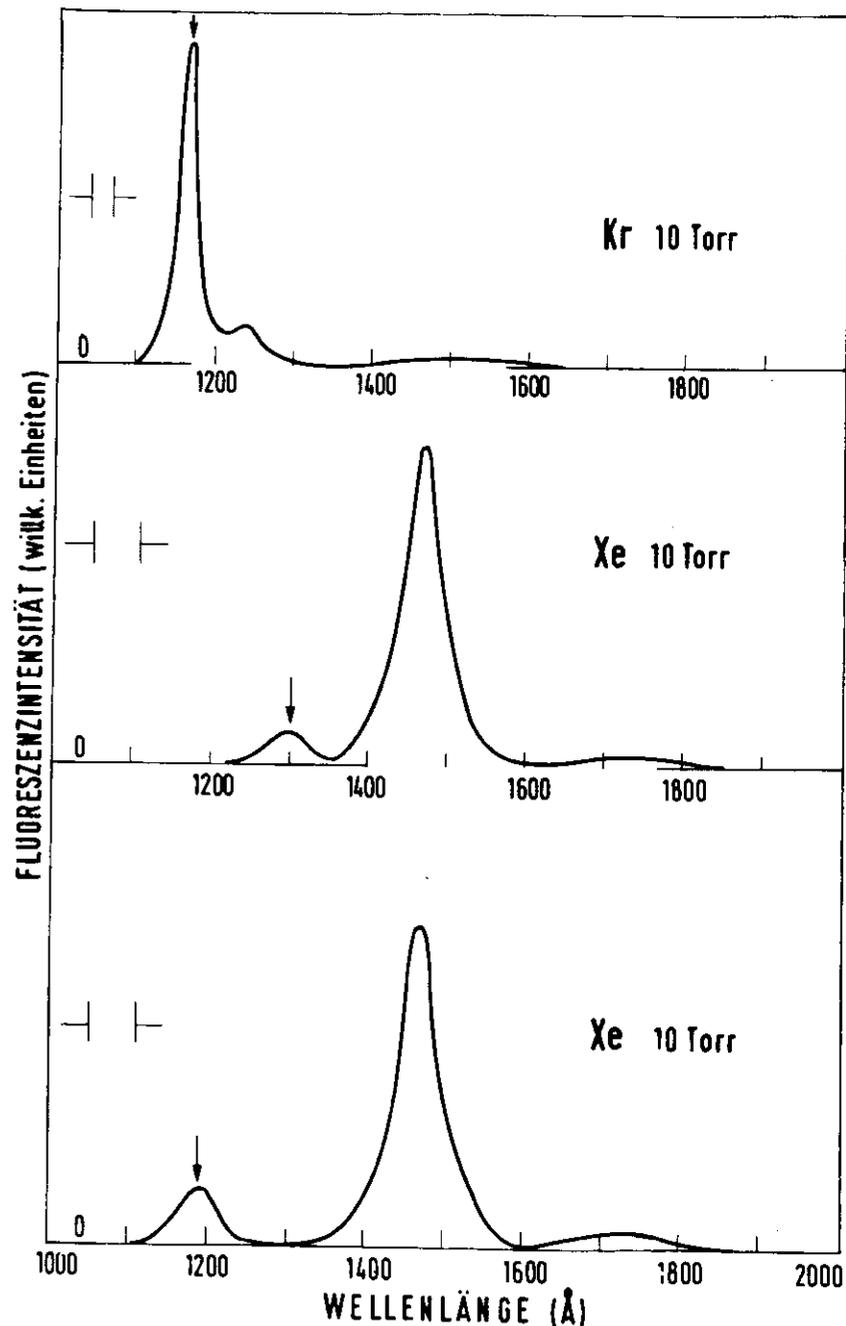


Abb. 19 Emissionsspektren von Kr und Xe bei 10 Torr. In den oberen Kurven wurde das Spin - Bahn- Partner Niveau (Kr:  $5s'(1/2)_1$ , Xe:  $6s'(1/2)_1$ ) angeregt (senkrechter Pfeil), in dem unteren Spektrum Xe:  $5d(3/2)_1$ .

bedeuten obere Grenzwerte für den Fall, daß die Emissionsbanden rot verschoben sind. Die Linienform ist symmetrisch und mit Sicherheit in ihrer Breite durch die Auflösung des Monochromators bestimmt. Eine Diskussion über das Druckverhalten dieser Emissionen sowie ein Vergleich mit den Messungen anderer Autoren folgt in Kap. 5.3.3.

### c) Xe-5d(3/2)<sub>1</sub>-Anregung

Die Anregung von höher gelegenen atomaren Niveaus ist in dem Spektralbereich unterhalb der LiF-Kante nur bei Xe möglich. Die Anregung von Rydbergzuständen ergibt dabei in allen Fällen nur die Emissionen im Bereich von 1470 Å (1. Kontinuum) und 1700 Å (2. Kontinuum). Wird dagegen das 5d(3/2)<sub>1</sub>-Niveau angeregt, erhält man zusätzlich eine Emission bei 1192 Å (s. untere Kurve in Abb. 19). Die Anregung von noch höher gelegenen Xe-Zuständen führt zu keiner weiteren nachweisbaren Fluoreszenz im Bereich der Anregungswellenlänge.

### 5.2.2. Anregungsspektren

Die kontinuierliche Lichtquelle sowie die Verwendung von zwei Monochromatoren gestatten es, die Ausbeute der einzelnen in 5.2.1. gezeigten Emissionsbanden in Abhängigkeit von der Anregungsenergie zu untersuchen. Diese Anregungsspektren wurden in der Weise gewonnen, daß der Sekundärmonochromator jeweils die Intensität eines bestimmten Emissionskanals registrierte und der Primärmonochromator, mit einer Halbwertsbreite von 3.5 Å, die verschiedenen atomaren bzw. molekularen Energieniveaus nacheinander anregte. Die auf die einfallende Intensität  $I_0$  normierten Anregungsspektren der Ar-, Kr- und Xe-Emissionsbanden zeigen Abb. 20 und 21. Zusätzlich dargestellt sind die entsprechenden Transmissionsspektren sowie die Lage der atomaren Energieniveaus. Im einzelnen zeigen die Emissionen der Gase, bei der Anregung der verschiedenen Energieniveaus, folgendes Verhalten:

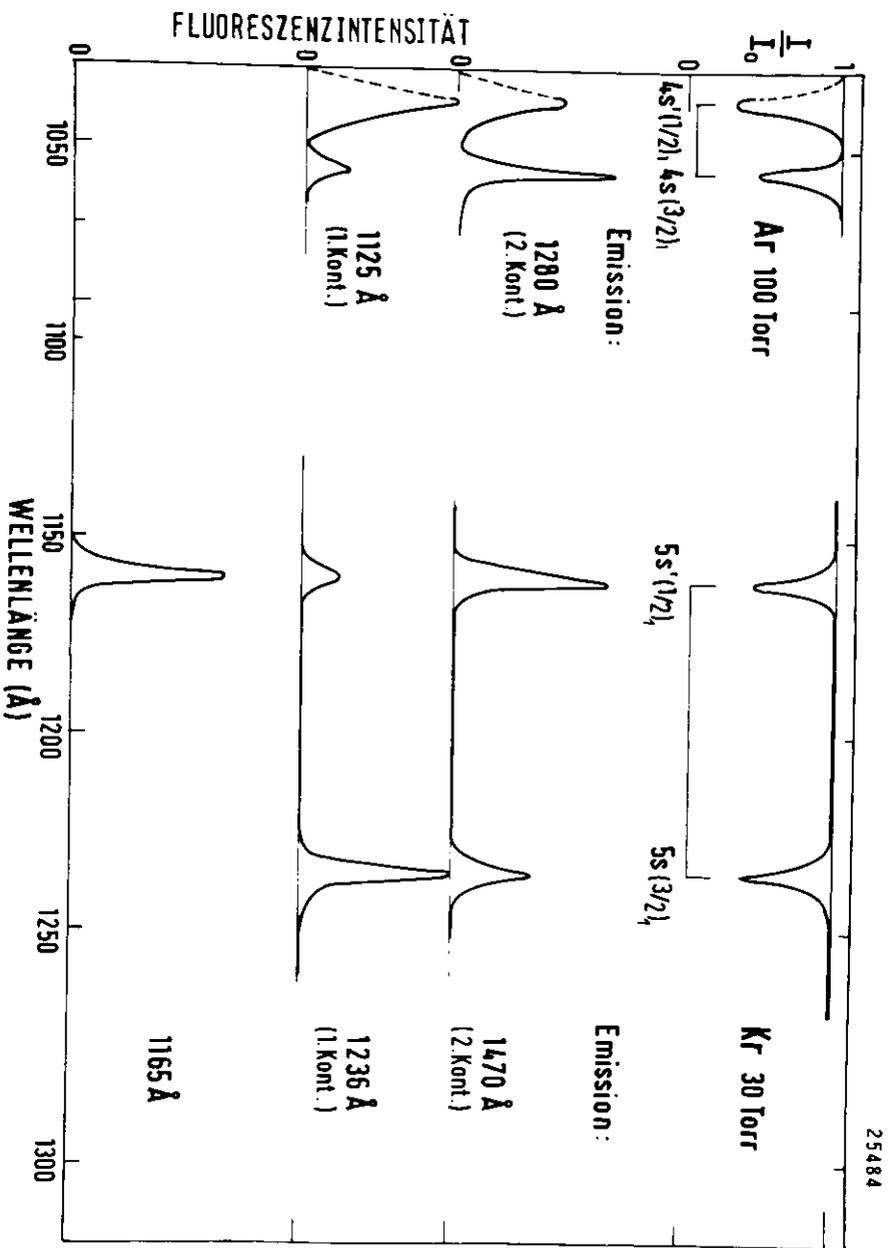


Abb. 20 Anregungsspektren der Ar- und Kr Emissionsbanden (Abb. 18 u. 19). Zum Vergleich wurden die entsprechenden Transmissionsspektren und die Lage der atomaren Energieniveaus eingezeichnet. Die Fluoreszenzspektren wurden auf die einfallende Intensität  $I_0$  normiert. Der gestrichelte Teil der Kurven ist unsicher (LiF-Absorption).

Ar (100 Torr)

Das 2. Kontinuum (1280 Å) läßt sich sowohl bei 1066 Å ( $4s(3/2)_1$ ) als auch bei 1048 Å ( $4s'(1/2)_1$ ) mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit anregen. Die Intensität der Emission bei 1125 Å (1. Kontinuum) scheint bei der Anregung des  $4s'(1/2)_1$ -Niveaus stark anzusteigen. Dieser Anstieg gegenüber der  $4s(3/2)_1$ -Anregung ist aber vermutlich auf die zusätzliche Emission des Spin-Bahn-Partners  $4s'$  zurückzuführen. Die entsprechende Emission kann in Xe (1296 Å) und Kr (1165 Å) relativ leicht von den anderen Emissionsbanden getrennt werden (s. Abb. 19). Bei Ar reicht aber das Auflösungsvermögen hierzu nicht aus.

Kr (30 Torr)

Im Gegensatz zu Ar steigt die Ausbeute für das 2. Kontinuum von Kr bei der Anregung des Spin-Bahn-Partners ( $5s'(1/2)_1$ ), im Vergleich zur Resonanzanregung ( $5s(3/2)_1$ ) um das Doppelte. Dieser Effekt kann nicht durch eine erhöhte Absorption des anregenden Lichtes erklärt werden, da die Transmission für beide Niveaus ungefähr gleich ist. Das Anregungsspektrum des 1. Kontinuums verhält sich genau umgekehrt wie das des 2. Kontinuums. Die geringe Ausbeute bei der Anregung des  $5s'$ -Niveaus kann hier durch das Auftreten der intensiven 1165 Å-Emission erklärt werden. Das Anregungsspektrum dieser hochenergetischen Emission enthält nur ein Maximum bei 1165 Å. Das Verhalten dieser Fluoreszenz bei der Anregung höherer Rydbergzustände konnte nicht nachgeprüft werden, da diese Niveaus außerhalb unseres Spektralbereiches liegen (s. Abb. 3).

Xe (10 Torr)

Gegenüber der Resonanzanregung (6s) steigt bei Xe (Abb. 21) die Ausbeute des 2. Kontinuums bei der Anregung des Spin-Bahn-Partners ( $6s'$ ), verglichen mit der entsprechenden  $6s$ -Anregung in Kr, noch stärker an. Die 1470 Å-Emission (bei 10 Torr im wesentlichen Resonanzemission und etwas 1. Kontinuum) dagegen läßt sich

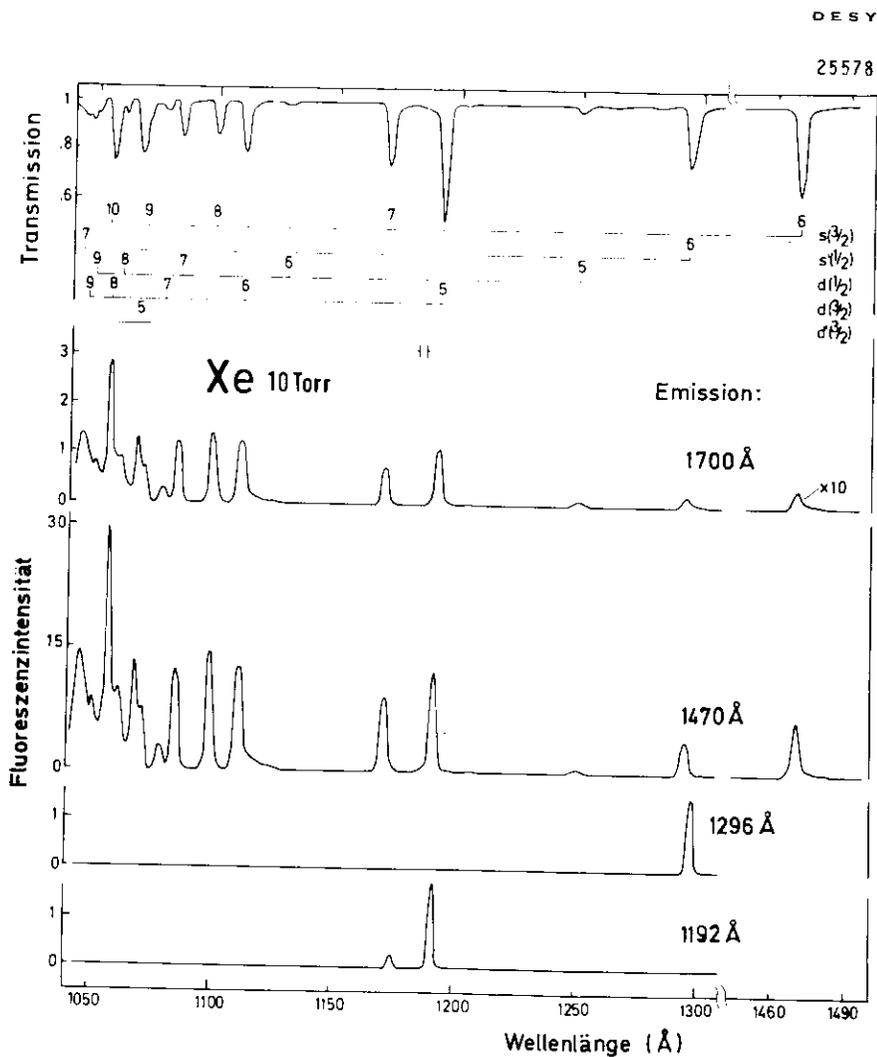


Abb. 21 Normierte Anregungsspektren der vier Emissionsbanden von Xe bei 10 Torr (Abb. 18 u. 19). Die obere Kurve gibt die Transmission mit den zugeordneten Rydbergserien wieder. Nachweisgrenze der Fluoreszenzintensität: ca. 1/10 der maximalen Intensität in der 2. Kurve von unten.

in beiden Niveaus mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit anregen. Dieses ist auf die geringe Emissionsintensität bei  $1296 \text{ \AA}$  zurückzuführen (s. Abb. 19). Die Anregung von höheren Rydbergzuständen führt sowohl bei der  $1470 \text{ \AA}$ -Emission als auch beim 2. Kontinuum zu einer Erhöhung der Ausbeute.

Das Intensitätsmaximum des Anregungsspektrums der  $1296 \text{ \AA}$ -Emission von Xe fällt nicht, wie im entsprechenden Fall bei Kr, mit dem Minimum der Transmission zusammen, sondern ist um ca.  $4 \text{ \AA}$  zum Langwelligen verschoben. Das unterschiedliche Verhalten von Xe und Kr wird ausführlich in Kap. 5.3.3. diskutiert. Bemerkenswert ist außerdem die Tatsache, daß es im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit nicht möglich ist, die  $1296 \text{ \AA}$ -Emission über energetisch höher gelegenen Niveaus anzuregen (Nachweisgrenze:  $1/10$  der maximalen Intensität bei  $1300 \text{ \AA}$ ).

In dem Anregungsspektrum der  $1192 \text{ \AA}$ -Emission dominiert das Maximum, das mit der Wellenlänge dieser Emission resonant ist. Ein wesentlich schwächeres Maximum bei  $1174 \text{ \AA}$  fällt energetisch mit dem Satelliten C (s. Abb. 12) zusammen. Die resonante Anregung des  $7s(3/2)_1$ -Niveaus führt aber zu keiner meßbaren Intensität bei  $1192 \text{ \AA}$ . Das Gleiche gilt für alle höheren Rydbergzustände.

### 5.2.3. Deutung der Emissionsbanden

#### a) Resonanzemission und 1. Kontinuum

Sowohl die Emissionsspektren als auch die Anregungsspektren zeigen, daß die Anregung des Resonanzniveaus von Xe, Kr und Ar bei niedrigem Druck zur Emission der Resonanzlinie und des 1. Kontinuums führt. Die Zuordnung der Übergänge mit Hilfe der Potentialkurven von Xe (analoges gilt für Kr und Ar) zeigt die Abb. 22. Die Resonanzemission entspricht einem Übergang  $ns(3/2)_1 \rightarrow (n-1)p^6(^1S_0)$  (Ar:  $n = 4$ ; Kr:  $n = 5$ ; Xe:  $n = 6$ ). Der schwingungsangeregte Molekülzustand, der bei Dissoziation in das atomare Resonanzniveau übergeht, ist nach Mulliken (M70) dem

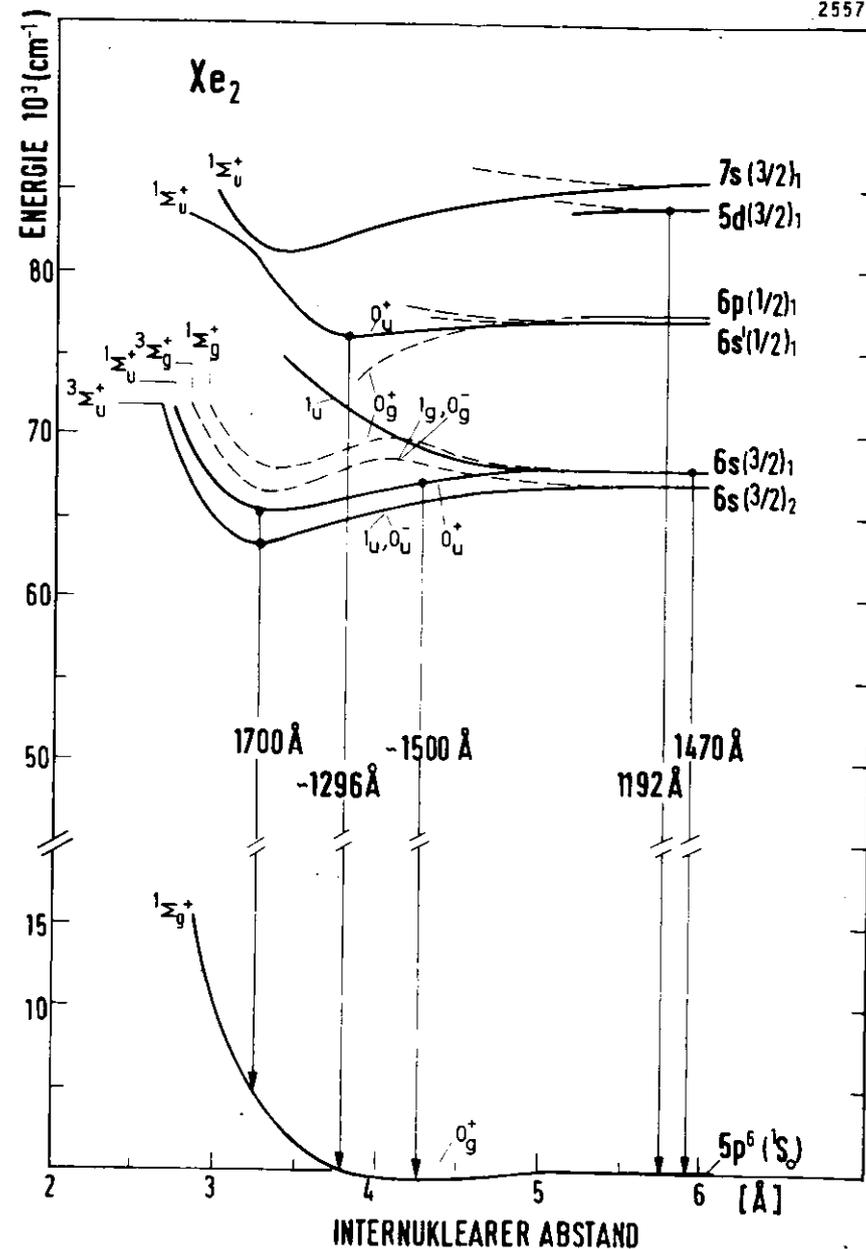


Abb. 22 Potentialkurven von  $\text{Xe}_2$ , zusammen mit den zugeordneten Emissionsübergängen. Die genaue Lage und Form der Kurven für die angeregten Zustände ist unsicher.

elektronischen Niveau  $O_u^+$  zugeordnet. Der Dipolübergang von  $O_u^+$  (schwingungsangeregtes Molekül) in den molekularen Grundzustand ( $O_g^+$ ) ist nach den optischen Auswahlregeln erlaubt (s. Kap. 2.2.2.) und führt zum 1. Kontinuum. Der langwellige Ausläufer dieses Kontinuums kann durch den tiefer gelegenen Zustand  $I_u$  erklärt werden. Dieser Molekülterm geht bei großer internuklearem Abstand in das dipolverbotene atomare Niveau  $ns(3/2)_2$  über.

Gemäß des Frank-Condon-Prinzips ist die Übergangswahrscheinlichkeit an den klassischen Umkehrpunkten einer Potentialkurve (= größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne) besonders hoch. Nach Abb. 22 würde man deshalb neben dem 1. Kontinuum, mit seinem Ausgangspunkt am rechten Umkehrpunkt, auch eine Emission aus dem linken Umkehrpunkt erwarten. Da in diesem Fall das Endniveau der stark abstoßende Teil der Grundzustand Potentialkurve ist, müßte die Emission für Ar, Kr und Xe bei größeren Wellenlängen als 2000 Å erfolgen (grobe Schätzung). Bei allen drei Edelgasen konnte von uns aber keine meßbare Intensität im Bereich von 1900 - 5000 Å nachgewiesen werden. Dieses mag darauf zurückzuführen sein, daß sich die langwellige Emission über einen sehr großen Spektralbereich verteilt und damit nur schwer nachzuweisen ist. Die Annahme von Lorents (L072), daß die von Hurst und Mitarbeitern (HBS69) gefundene Emission (Protonenanregung) von Ar bei 1900 Å und 2100 Å auf Übergänge aus dem linken Umkehrpunkt zurückzuführen ist, steht damit zu unseren Messungen im Widerspruch. Wir vermuten, daß diese Emission durch Ionenübergänge hervorgerufen wird, da es im neutralen System keine weiteren Übergänge gibt, die zu Emissionen im Bereich von 1900 - 5000 Å führen.

#### b) 2. Kontinuum

Der Übergang, der zum 2. Kontinuum von Xe, Kr und Ar führt, ist ein Gebunden-Kontinuum-Übergang aus dem Schwingungsgrundniveau des angeregten Moleküls ( $O_u^+, I_u$ ) in den abstoßenden Teil der Potentialkurve des Grundzustandes ( $O_g^+$ ). Nach Kap. 2.2.1. ändert sich für die schwereren Edelgase bei kleinem Abstand der Kerne der

Kopplungstyp, so daß für diesen Übergang auch die Schreibweise  $I_u^+, 3\Sigma_u^+ \rightarrow I_g^+$  benutzt wird. Energetisch sind die Einzelemissionen aus dem  $I_u^+$  bzw.  $3\Sigma_u^+$  nicht zu trennen, da die Breite der Emissionsbande von der Potentialkurve des Grundzustandes bestimmt wird. Nach unseren Ergebnissen (s. Abb. 18) ist die Halbwertsbreite des 2. Kontinuums für Xe, Kr und Ar nahezu gleich groß und beträgt ca. 5000  $\text{cm}^{-1}$ . Dieser Wert liegt beträchtlich über dem der von Keto und Mitarbeitern angegebenen Aufspaltung des Singulett- und Triplet-Niveaus (300 - 600  $\text{cm}^{-1}$ ) (KGBWS76).

Da alle Lebensdaueremessungen vom 2. Kontinuum zwei Zeitkomponenten ergeben (s. Tabelle 1), gehen wir davon aus, daß bei der Emission sowohl der  $I_u^+$  als auch der  $3\Sigma_u^+$ -Zustand mit unterschiedlicher Lebensdauer beteiligt ist.

Die von uns getroffene Zuordnung der oben beschriebenen Übergänge, die zum 1. bzw. 2. Kontinuum führen, stimmt mit der Interpretation aller anderen Autoren überein. Aus welchen primär angeregten Atomen aber das relaxierte ( $\rightarrow$  2. Kontinuum) bzw. schwingungsangeregte Molekül ( $\rightarrow$  1. Kontinuum) gebildet wird, war bisher bei Kr und Ar noch umstritten. Nach Leichner und Ericson (LE74) und Stewart et al. (SHBPMW70), die mit Elektronen anregen, entsteht das 1. Kontinuum aus primär angeregten Atomen im Resonanzzustand (Kr:  $5s(3/2)_1$ ; Ar:  $4s(3/2)_1$ ), während das 2. Kontinuum durch Molekülbildung und Relaxation der  $5s'(1/2)_1$ - (Kr) und  $4s'(1/2)_1$ - Atome erklärt wird. Durch die gezielte optische Anregung beider Niveaus (s. Abb. 20) konnte dieses Problem sehr einfach gelöst werden: Sowohl bei Ar als auch bei Kr erhält man bereits bei der Anregung des Resonanzniveaus beide Emissionsbanden. Die Behauptung, daß die Emission des 2. Kontinuums nur bei der Anregung des  $5s'$ - bzw.  $4s'$ -Niveaus auftritt, kann damit nicht mehr aufrechterhalten werden.

#### c) Kr-1165 Å- und Xe-1296 Å-Emission

Die Emission von Xe bei 1296 Å sowie die entsprechende von Kr bei 1165 Å wurde bisher (im Druckbereich > 10 Torr) nur von Leichner et al. mit Elektronenanregung

beobachtet (LE74, LPCT76). Sie ordneten diese Emission dem atomaren Übergang  $5s'(1/2)_1 \rightarrow 4p^6(^1S_0)$  (Kr) bzw.  $6s'(1/2)_1 \rightarrow 5p^6(^1S_0)$  (Xe) zu. Im niedrigen Druckbereich trifft dieses sicher zu. Bei höheren Drücken (die Xe-Emission wird bis ca. 80 Torr beobachtet, die Kr-Emission sogar noch bei 600 Torr) kann aber der molekulare Einfluß nicht vernachlässigt werden. Nach Mulliken führen alle Molekülterme ( $0_u^+$ ,  $0_g^+$ ,  $1_u$ ,  $1_g$ ), die man aus einem Atom im Zustand  $ns'(1/2)_1$  in Verbindung mit einem Atom im Grundzustand erhält, zu abstoßenden Potentialkurven (M70). Nur bei großem internuklearem Kernabstand führt die Van-der-Waals-Wechselwirkung dazu, daß der  $1_g$ - und  $0_u^+$ -Zustand zu einer schwachen Bindung führt (s. Gl. 2.2 - 7). Der  $1_g$ -Zustand kann bei der weiteren Betrachtung vernachlässigt werden, da der strahlende Übergang in den Grundzustand dipolverboten ist. Durch Absorptionsmessungen konnte Castex die Potentialmulde des  $0_u^+$ -Zustandes von Xe vermessen. Die Tiefe der Mulde beträgt ca.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (C74).

Wir vermuten daher, daß sowohl in Xe als auch in Kr bei höheren Drücken die  $1296 \text{ \AA}$ -Emission bzw.  $1165 \text{ \AA}$ -Emission einem molekularen Übergang  $0_u^+ \rightarrow 0_g^+$  zuzuordnen ist (s. Abb. 22). Ein weiteres Argument für diese Annahme ist das Verhalten des Anregungsspektrums der  $1296 \text{ \AA}$ -Emission von Xe (s. Abb. 21 und Abb. 35): Das Maximum der Ausbeute liegt deutlich  $4 \text{ \AA}$  langwelliger als die Lage des atomaren Niveaus. Bei dieser Wellenlänge wird also bereits in der Absorption der  $0_u^+$ -Zustand bevölkert. Das davon unterschiedliche Verhalten von Kr wird im Zusammenhang mit Stoßprozessen in Kap. 5.3.3. diskutiert.

#### d) Xe-1192 Å-Emission

Diese Emission wurde zum ersten Mal von uns beobachtet. Sie kann nur bei kleinen Drücken (<40 Torr) nachgewiesen werden und wird daher dem Atomaren Übergang  $5d(3/2)_1 \rightarrow 5p^6(^1S_0)$  zugeordnet. Das Anregungsspektrum dieser Bande wird in Kap. 5.3.4. diskutiert.

Tabelle 4: Zusammenstellung der in dieser Arbeit beobachteten Emissionsbanden von Xe, Kr und Ar.  
(1 eV =  $8065,7 \text{ cm}^{-1}$ )

	Emission	Wellenlänge (Å)	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	Halbwertsbreite ( $\text{cm}^{-1}$ )	Übergang	$I_{\text{max}}$ bei (Torr)
Xe	2. Kont.	1700±5	58824	~4130	$1,3_{\Sigma_u^+} \rightarrow 1_{\Sigma_g^+}$	>500
	1. Kont.	1550-1470*	64516-68027	-	$0_u^+, 1_u \rightarrow 0_g^+$	~50
	6s	1470	68027	begrenzt durch Auflösung	$6s(3/2)_1 \rightarrow 5p^6(^1S_0)$	<10
	6s'	1296-1304	77160-76923	"	$0_u^+(6s'(1/2)_1) \rightarrow 0_g^+(5p^6(^1S_0))$	~30**
	5d	1192	83893	"	$5d(3/2)_1 \rightarrow 5p^6(^1S_0)$	~15
Kr	2. Kont.	1470±5	68027	~4666	wie Xe	>500
	1. Kont.	1300-1236*	76923-80906	-	"	~50
	5s	1236	80906	begrenzt durch Auflösung	$5s(3/2)_1 \rightarrow 4p^6(^1S_0)$	<10
	5s'	1165 - ?	85837	"	$0_u^+(5s'(1/2)_1) \rightarrow 0_g^+(4p^6(^1S_0))$	~30***
Ar	2. Kont.	1280±5	78125	~4919	wie Xe und Kr	>500
	1. Kont.	1125-1066*	88888-93809	-	"	<100

\* energetische Lage hängt von der Wellenlänge der Anregung und vom Gasdruck ab

\*\* beobachtbar bis 80 Torr

\*\*\* beobachtbar bis 600 Torr

e) Streulicht?

Aus folgenden Gründen können wir den Einfluß von Streulicht, der sich besonders bei der schwachen Emission bei  $1296 \text{ \AA}$  und  $1192 \text{ \AA}$  (s. Abb. 19) bemerkbar machen würde, vernachlässigen:

- 1) Bei abgepumpter Gaszelle ist der Streuuntergrund um einen Faktor 5 geringer als das Fluoreszenzsignal bei  $1296 \text{ \AA}$  bzw.  $1192 \text{ \AA}$ .
- 2) Bei gefüllter Gaszelle tritt grundsätzlich kohärente Rayleigh-Streuung an den Gasatomen auf. Auf Grund der stark polarisierten Synchrotronstrahlung (>90 %) wird in unserer experimentellen Anordnung diese Streustrahlung senkrecht zur Beobachtungsrichtung (L in Abb. 10) abgestrahlt, so daß sich für uns dieses Streulicht nicht bemerkbar macht.

Tabelle 4 faßt die von uns gemessenen und identifizierten VUV-Emissionsbanden von Xe, Kr und Ar zusammen.

### 5.3. Reaktionskinetik

Die relativen Intensitäten der verschiedenen Emissionen sind stark druckabhängig. Im Druckbereich bis ca. 40 Torr überwiegt die Emission von angeregten Atomen. Bei höheren Drücken emittieren in zunehmendem Maße angeregte Moleküle, die entweder durch direkte Absorption oder durch Stoßprozesse im Fall von primär angeregten Atomen gebildet werden. Mißt man bei konstanter Anregungsenergie Emissionsspektren in Abhängigkeit vom Gasdruck, so ist es möglich, aus dem Intensitätsverhältnis der verschiedenen Banden Aussagen über die Reaktionsprozesse zu machen.

#### 5.3.1. Anregung von $\text{Xe}_2$ und $\text{Kr}_2$ im Resonanzbereich

Im folgenden werden Emissionsspektren von Kr und Xe im Druckbereich von 40 - 150 Torr untersucht, die im langwelligeren Ausläufer der Resonanzlinie angeregt wurden. Für die Wahl der Anregungswellenlänge (Kr:  $1250 \text{ \AA}$ , Xe:  $1490 \text{ \AA}$ ) gab es folgende Gründe:

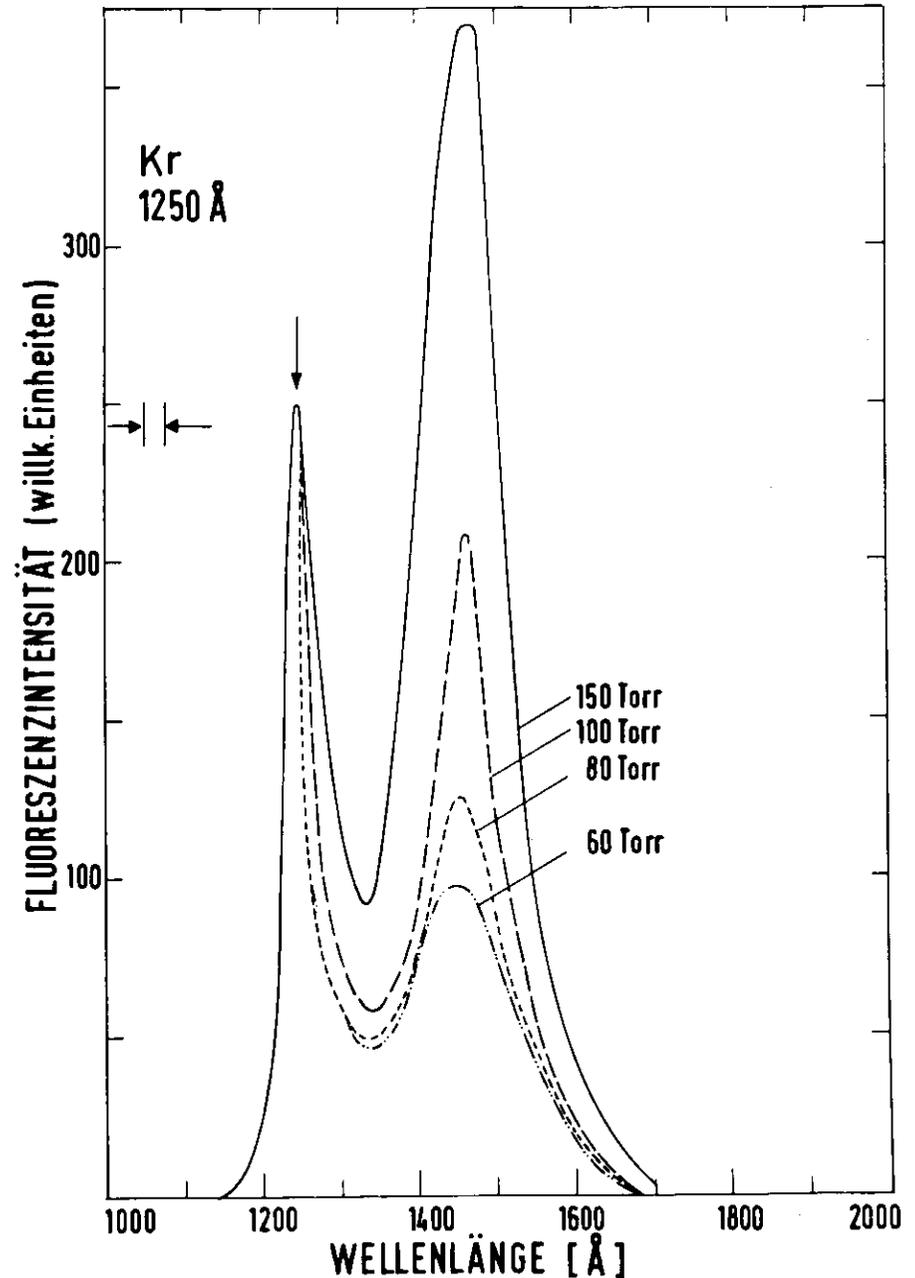


Abb. 23 Verschiebung der Fluoreszenzintensität vom 1. zum 2. Kont. von Kr (60 - 150 Torr). Die Anregung (Pfeil) erfolgte direkt in das schwingungsangeregte Molekül. Die Spektren wurden auf die Intensität des 1. Kont. (linkes Max.) normiert.

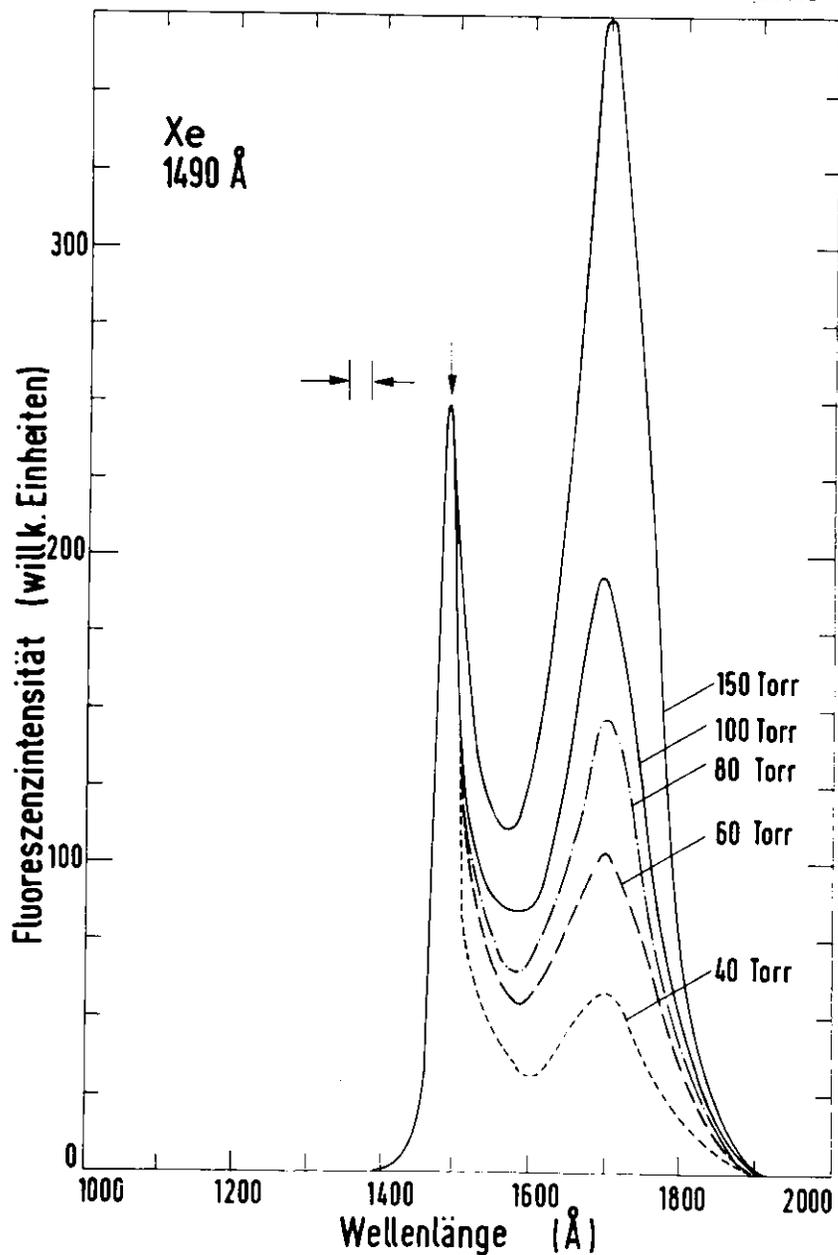
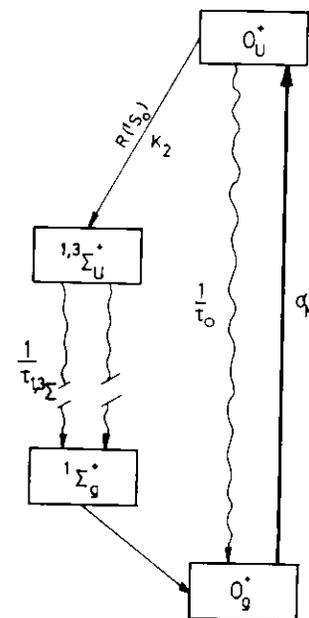


Abb. 24 Emissionsspektren von Xe bei molekularer Anregung im Ausläufer der Resonanzlinie. Analog zu Abb. 23.

- 1) Es sollte sichergestellt sein, daß bei der Absorption Moleküle im hochangeregten Schwingungszustand gebildet werden.
- 2) Die Energiedifferenz zum Resonanzniveau mußte groß genug sein ( $>kT$ ), um zu verhindern, daß durch Stöße Dissoziation in Atome eintritt.
- 3) Die absorbierte Intensität mußte außerdem ausreichend sein, um auch bei niedrigem Druck genügend Fluoreszenzintensität zur Verfügung zu haben.

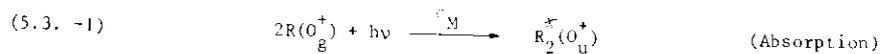
Die Spektren in Abb. 23 und Abb. 24 zeigen jeweils das 1. und 2. Kontinuum. Das Maximum des 1. Kontinuums liegt jetzt exakt an der gleichen Stelle wie die entsprechende Wellenlänge des anregenden Lichtes (Kr: 1250 Å, Xe: 1490 Å). Die Intensität des 2. Kontinuums (Kr: 1470 Å, Xe: 1490 Å) wächst kontinuierlich mit steigendem Druck. Die Kurven wurden auf die Höhe des 1. Kontinuums normiert (dieses entspricht einer Normierung auf die absorbierte Intensität), um die relative Zunahme des 2. Kontinuums mit dem Druck besser zu verdeutlichen.



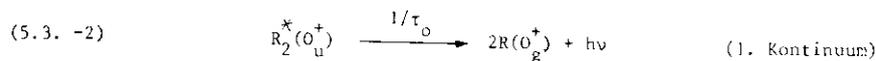
Die Intensitätsverschiebung zu Gunsten des 2. - Kontinuums mit steigendem Druck kann durch eine Schwingungsrelaxation der vibronisch angeregten Moleküle in den Schwingungsgrundzustand erklärt werden. Mit Hilfe eines einfachen kinetischen Modells (Abb. 25) soll nun versucht werden, die gemessene Druckabhängigkeit quantitativ zu erfassen.

Abb. 25 Kinetisches Modell der Schwingungsrelaxation bei direkter Anregung des molekularen  $O_u^+$  - Zustandes.

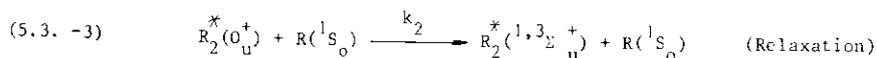
Nach dem Ergebnis der Absorptionsmessungen im Bereich der Resonanzlinie (s. Abb. Kap. 5.1.2.) kann man davon ausgehen, daß Moleküle angeregt werden:



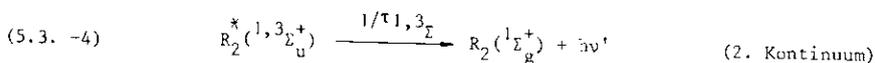
Die Absorption ist durch einen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_M$  charakterisiert. Der Endzustand ist sowohl für Kr als auch für Xe nach Abb. 14 das  $O_u^+$ -Niveau. Die schwingungsangeregten Moleküle haben nun die Möglichkeit, strahlend mit der Lebensdauer  $\tau_o$  zu zerfallen



oder durch Zweierstöße mit Atomen im Grundzustand in den Schwingungsgrundzustand  $1,3_{\Sigma_u^+}$  überzugehen:



In welchem Verhältnis die beiden möglichen Endzustände  $1_{\Sigma_u^+}$ ,  $3_{\Sigma_u^+}$  besetzt werden, ist nicht bekannt. Das relaxierte Molekül geht dann unter Emission des 2. Kontinuums in den Molekülgrundzustand über:



Die registrierte Fluoreszenzintensität des 1. bzw. 2. Kontinuums ist durch die pro Zeiteinheit und Volumen zerfallenden, angeregten Moleküle  $R_2^*(O_u^+)$  bzw.  $R_2^*(1,3_{\Sigma_u^+})$  gegeben. Im stationären Gleichgewicht erhält man für die beiden strahlenden Zustände mit Hilfe der Reaktionsgleichungen 5.3 - 1 - 5.3 - 4 und nach den Regeln der chemischen Reaktionskinetik (HM73) zwei algebraische Bestimmungsgleichungen:

$$(5.3. -5) \quad \frac{d[R_2^*(O_u^+)]}{dt} = A - K_2[R_2^*(O_u^+)]R(^1S_o) - \frac{[R_2^*(O_u^+)]}{\tau_o} = 0$$

$$(5.3. -6) \quad -\frac{d[R_2^*(1,3_{\Sigma_u^+})]}{dt} = K_2[R_2^*(O_u^+)]R(^1S_o) - \frac{[R_2^*(1,3_{\Sigma_u^+})]}{\tau_{1,3_{\Sigma}}} = 0$$

Die eckigen Klammern bedeuten dabei Teilchen/cm<sup>3</sup>; A gibt die pro Sekunde und cm<sup>3</sup> primär durch Absorption erzeugten angeregten Moleküle an. Positive Terme auf der rechten Seite der Gleichung bedeuten die Bildung des auf der linken Seite betrachteten Zustandes, negative den Zerfall.

Aus Gl. 5.3 - 5 ergibt sich die Fluoreszenzintensität  $I_f(1) (= \frac{[R_2^*(O_u^+)]}{\tau_o})$  des 1. Kontinuums zu:

$$(5.3. -7) \quad I_f(1) = \frac{A}{(1 + \tau_o K_2[R(^1S_o)])}$$

und die des 2. Kontinuums  $I_f(2) (= \frac{[R_2^*(1,3_{\Sigma_u^+})]}{\tau_{1,3_{\Sigma}}})$  aus Gl. 5.3 - 7 und 5.3 - 6 zu:

$$(5.3. -8) \quad I_f(2) = \frac{A \tau_o K_2 [R(^1S_o)]}{(1 + \tau_o K_2 [R(^1S_o)])}$$

Die Division von Gl. 5.3 - 8 durch Gl. 5.3 - 7 führt zu einem einfachen Ausdruck für das Intensitätsverhältnis des 2. Kontinuums zum 1. Kontinuum:

$$(5.3. -9) \quad \frac{I_f(2)}{I_f(1)} = \tau_o K_2 [R(^1S_o)]$$

Das Intensitätsverhältnis sollte also linear mit der Teilchenzahlkonzentration ( $\sim$  Druck p) steigen. Abb. 26 und 27 zeigen das experimentelle Ergebnis für Kr und Xe. Die Intensitäten  $I_f(2)$  und  $I_f(1)$  wurden nach dem Entfalten der Emissionskurven durch Planimetrieren ermittelt (Abb. 23 und 24). Der lineare Anstieg von  $I_f(2)/I_f(1)$  mit dem Druck bestätigt das einfache kinetische Modell. Nach Gl. 5.3 - 9 erhält man aus der Steigung der Geraden die Konstanten  $\tau_o k_2$ :

$$\text{Xe: } \tau_o k_2 = 5.2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$$

$$\text{Kr: } \tau_o k_2 = 6.0 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$$

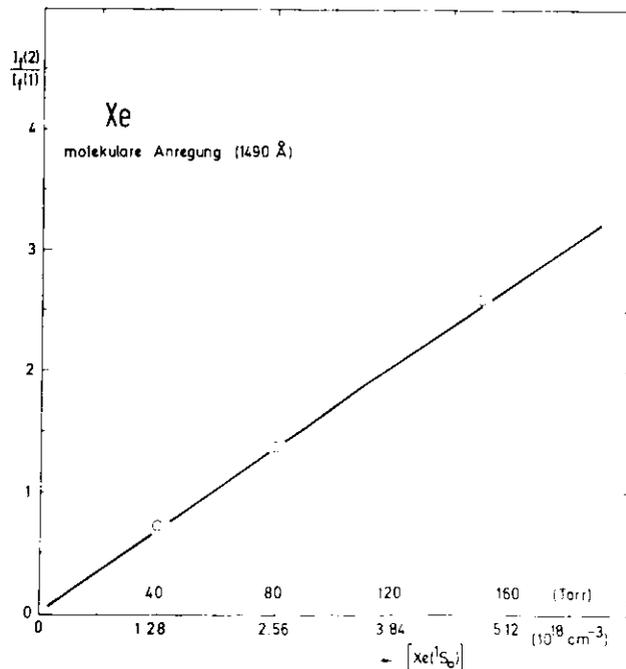
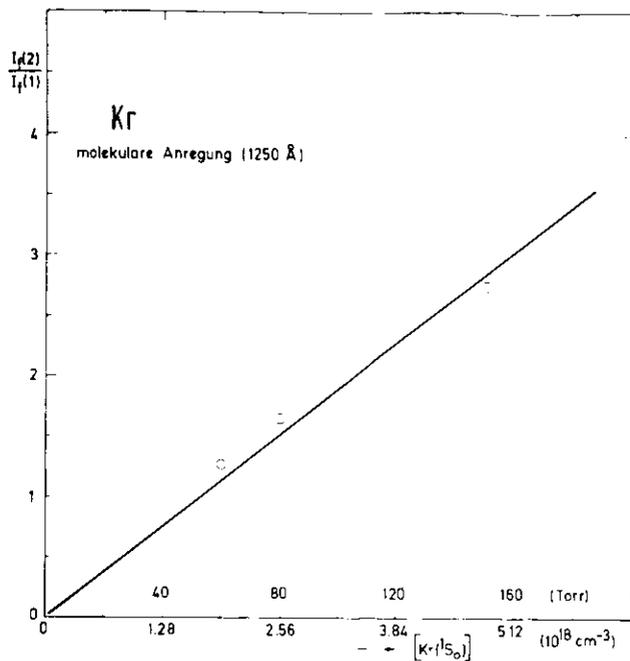


Abb. 26 u.27 Verhältnis der Emissionsintensitäten (Fläche unter den Kurven in Abb. 23 u.24) des 2.- ( $I_f(2)$ ) u. 1. Kont. ( $I_f(1)$ ) in Abhängigkeit von der Teilchendichte. o: Meßpunkte.

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  ist nur möglich, wenn die Lebensdauer  $\tau_0$  des schwingungsangeregten Moleküls bekannt ist. Die in Tabelle 1 aufgeführten Lebensdauern von Xe, Kr und Ar wurden aber bei hohem Druck gewonnen, so daß die Werte dem relaxierten Zustand  $1\Sigma_u^+$  und  $3\Sigma_u^+$  zuzuordnen sind. Der von uns angeregte elektronische Zustand  $0_u^+$  geht bei kleinem internuklearem Abstand in den  $1\Sigma_u^+$ -Zustand über, so daß man sicher annehmen kann, daß die Lebensdauern beider Zustände in der gleichen Größenordnung liegen. In Xe und Ar wurde für den  $1\Sigma_u^+$ -Zustand eine Lebensdauer von 3.5 ns bzw. 4.2 ns gefunden (s. Tabelle 1), in Kr konnte sie bisher noch nicht gemessen werden. Für eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten nehmen wir für Xe eine Lebensdauer des  $0_u^+$ -Zustandes von 6 ns und für Kr 5 ns an. Damit erhält man folgende Konstanten:

$$\text{Xe: } K_2 = 8,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\text{Kr: } K_2 = 12 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$$

Mit diesen Konstanten kann man nun die Zeitdauer der Schwingungsrelaxation abschätzen: Bei einem Gasdruck von z. B. 100 Torr ( $= 3.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) beträgt die Zeitkonstante für Kr und Xe ca. 3 ns. Ein interessantes Ergebnis liefert der Vergleich mit dem Festkörper.

In festen Edelgasen erhält man durch optische Anregung oder nach Beschuß mit geladenen Teilchen eine dem 2. Kontinuum entsprechende VUV-Emission (ABTZHH76 und dort zitierte Referenzen). Primär angeregte Exzitonen relaxieren dabei in sehr kurzer Zeit in einen molekülähnlichen Zustand, der dann, wie im Gas, durch Emission in den Grundzustand übergeht. Die Relaxation wurde von Martin (M71) durch Wechselwirkung mit Gitterphononen erklärt, und die berechnete Relaxationszeit liegt in der Größenordnung von  $10^{-12}$  s. Wenden wir unser experimentelles Ergebnis am Gas auf eine Teilchendichte von ca.  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  an, die dem Festkörper entspricht, erhalten wir für die Zeitdauer der Relaxation ebenfalls ca.  $10^{-12}$  s.

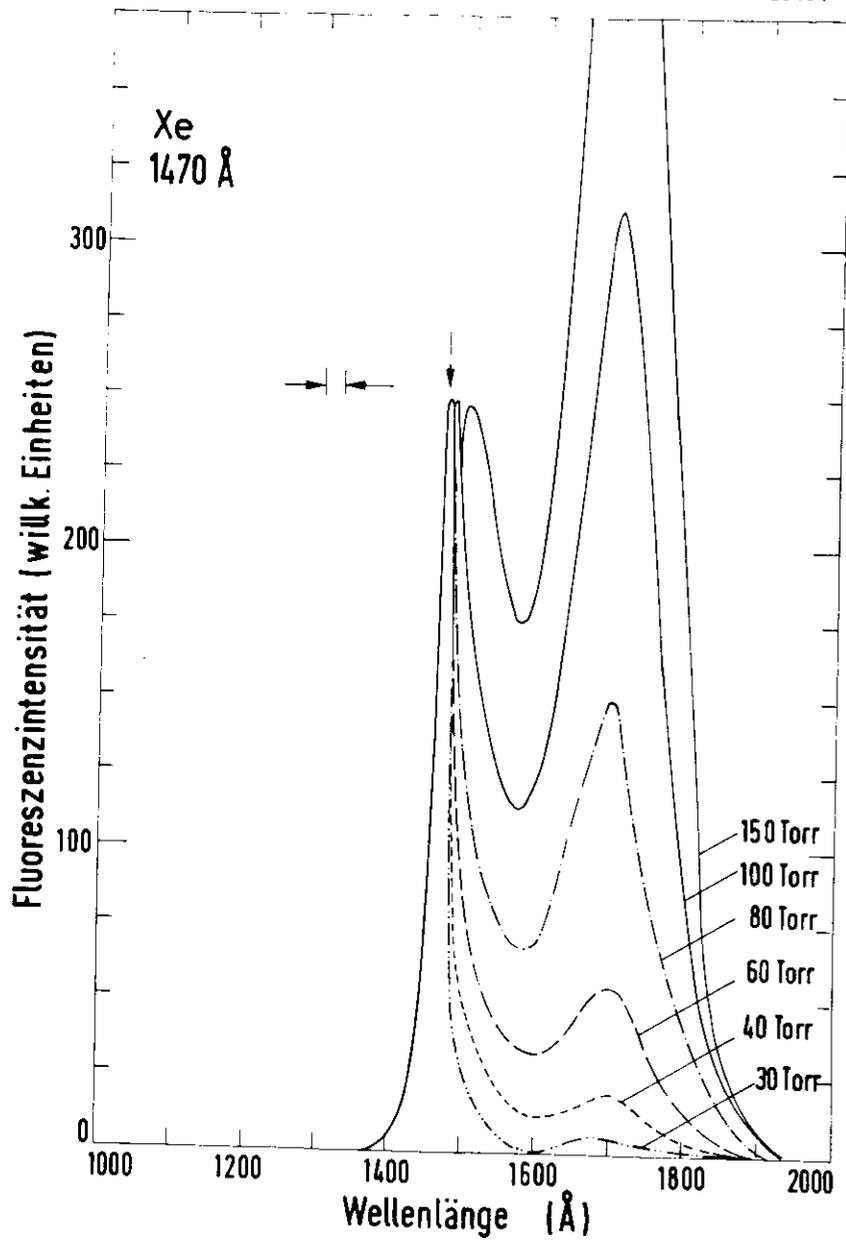


Abb. 28 Emissionsspektren von Xe (30 - 150 Torr). Angeregt wurde das Resonanzniveau (Pfeil)  $6s(3/2)_1$ . Die Normierung entspricht wieder der in Abb. 23 und 24.

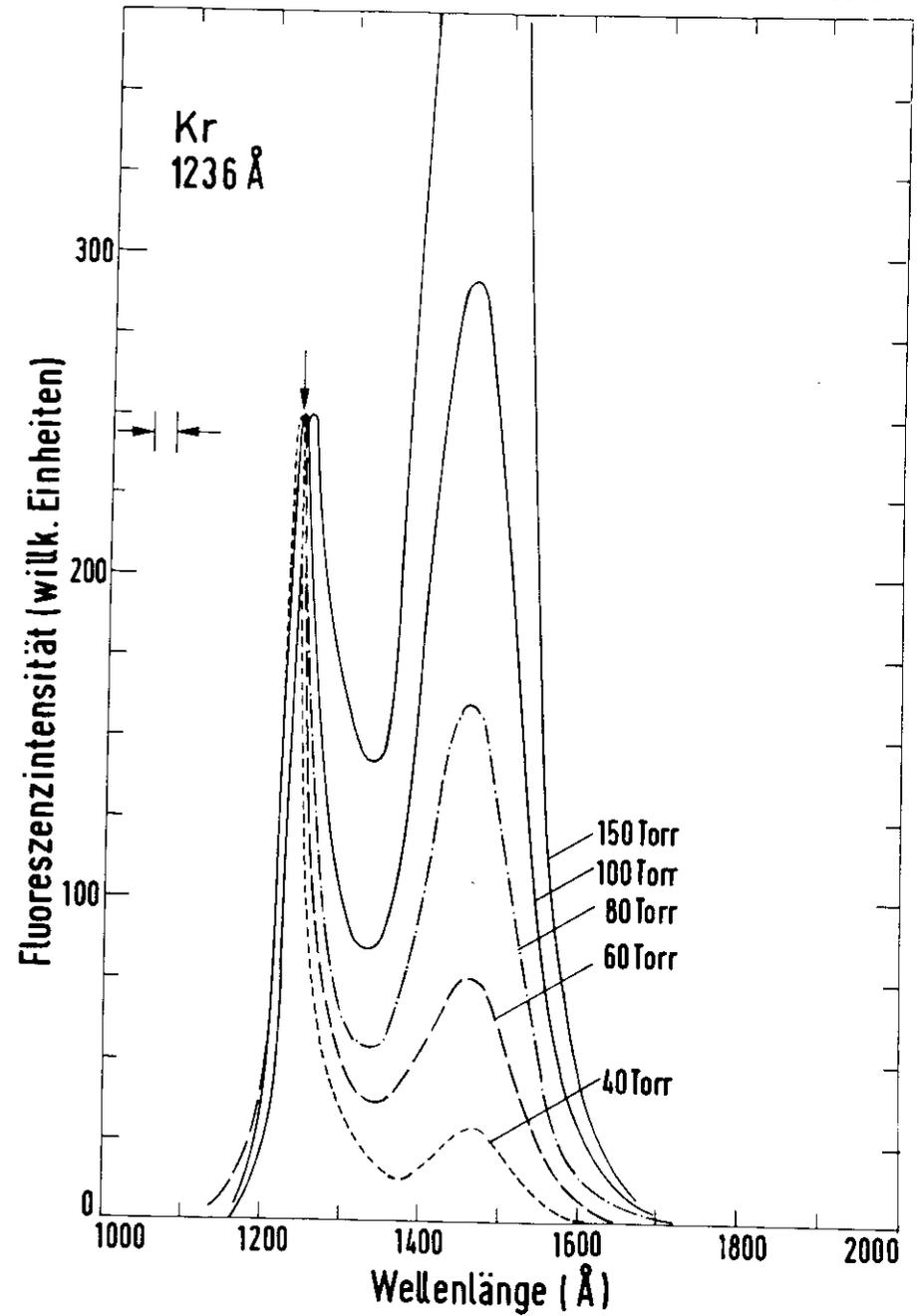
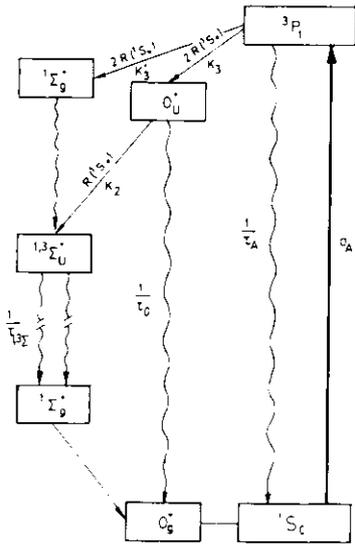


Abb. 29 Emissionsspektren von Kr bei der Anregung des Resonanzniveaus (Pfeil)  $5s(3/2)_1$ . Analog zu Abb. 28.

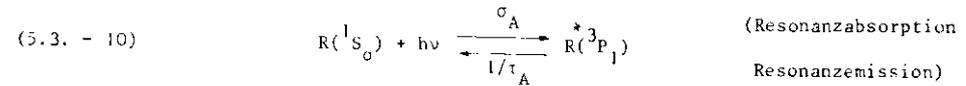
### 5.3.2. Anregung des Resonanzniveaus von Xe und Kr

Die Druckabhängigkeit der Emissionsspektren bei der Anregung des Resonanzniveaus von Xe ( $6s(3/2)_1$ ) und Kr ( $5s(3/2)_1$ ) zeigt die Abb. 28 und 29. Bei niedrigen Drücken (30 - 40 Torr) besteht die hochenergetische Emission zum größten Teil aus der Resonanzemission selbst. Eine Erhöhung des Druckes bewirkt eine asymmetrische Verbreiterung und Verschiebung des Maximums zu größeren Wellenlängen. Die Intensitätszunahme des 2. Kontinuums erfolgt für beide Gase bei hohen Drücken schneller als die entsprechende Zunahme bei der Molekülanregung (s. Abb. 23 und 24). Die Verschiebung des Maximums zu längeren Wellenlängen (Xe:  $\Delta\lambda = 30 \text{ \AA}$  bei 150 Torr; Kr:  $\Delta\lambda = 20 \text{ \AA}$  bei 150 Torr) zeigt nochmals eindeutig, daß bei höheren Drücken die hochenergetische Emission ausschließlich dem 1. Kontinuum und damit einer Emission aus dem schwingungsangeregten Molekül zuzuordnen ist.

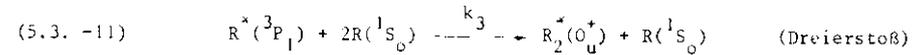


In folgenden soll versucht werden, die Druckabhängigkeit der Emissionsbanden durch ein ähnliches kinetisches Modell zu beschreiben, wie es bei der Molekülanregung erfolgreich angewendet wurde. Die Reaktionskinetik bei der Resonanzanregung ist aber ungleich komplizierter, da die hochenergetische Emission sowohl die Resonanzemission als auch das 1. Kontinuum enthält. In Abb. 30 ist unser Modell schematisch dargestellt.

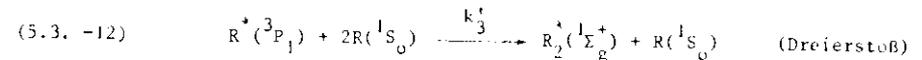
Die Absorption in den Resonanzzustand  $^3P_1$  (wir verwenden im folgenden der Einfachheit wegen die L-S-Schreibweise) kann durch die Gleichung



beschrieben werden. Die Umkehrung der Reaktionsgleichung beschreibt die Resonanzemission. Auf Grund des Strahlungseintags resonanter Photonen (s. Kap. 2.4.2.) muß die natürliche Lebensdauer  $\tau_{3P_1}$  durch eine effektive Lebensdauer  $\tau_A$  ersetzt werden. Alternativ zu dem strahlenden Zerfall können die angeregten Atome über einen Dreierstoß mit zwei Atomen im Grundzustand in das schwingungsangeregte Molekülniveau  $O_u^+$  gelangen:



Nach Mulliken (M70) gibt es noch einen weiteren molekularen Zustand aus dem Resonanzniveau  $^3P_1$ , der zu einer schwach bindenden Potentialkurve führt (s. Abb. 22). Über den Verlauf der Potentialkurve sowie den energetischen Abstand zum  $^3\Sigma_g^+$ -Niveau ist nur sehr wenig bekannt (M70, M74). Die Bevölkerung dieses  $^1\Sigma_g^+$ -Zustandes kann ebenfalls durch einen Dreierstoß erfolgen:



Der  $^1\Sigma_g^+$ -Zustand zerfällt dann spontan durch Emission von Infrarotlicht (I R) in den  $^1\Sigma_u^+$ - bzw.  $^3\Sigma_u^+$ -Zustand. Dabei wird angenommen, daß die Lebensdauer des  $^1\Sigma_g^+$ -Zustandes für die strahlende Entvölkerung klein ist und die Energie ohne Verluste in den  $^1,3\Sigma_u^+$ -Zustand gelangt. Der Zerfall des schwingungsangeregten Moleküls  $R_2(O_u^+)$  (Gl. 5.3 - 1) erfolgt in der gleichen Weise wie bei der direkten Anregung dieses Zustandes (Gl. 5.3 - 2 - 5.3 - 4).

Abb. 30 Kinetisches Modell der Molekülbildung durch Dreierstöße ( $k_3, k'_3$ ) bei der Anregung des Resonanzniveaus  $ns(3/2)_1 (= ^3P_1)$ . Der Zerfall des  $O_u^+$ -Zustandes erfolgt in der gleichen Weise wie nach Abb. 25.

Da wir im vorliegenden Fall drei Emissionen aus unterschiedlichen Zuständen berücksichtigen müssen, erhalten wir im stationären Gleichgewicht drei unabhängige Gleichungen:

$$(5.3. -13) \quad \frac{d[R^{::}(^3P_1)]}{dt} = A - K_3[R^{::}(^3P_1)][R(^1S_0)]^2 - \frac{R^{::}(^3P_1)}{\tau_A} - K'_3[R^{::}(^3P_1)][R(^1S_0)]^2 = 0$$

$$(5.3. -14) \quad \frac{d[R^{::}_2(O_u^+)]}{dt} = K_3[R^{::}(^3P_1)][R(^1S_0)]^2 - K_2[R^{::}_2(O_u^+)] [R(^1S_0)] - \frac{R^{::}_2(O_u^+)}{\tau_o} = 0$$

$$(5.3. -15) \quad \frac{d[R^{::}_2(^1,3\Sigma_u^+)]}{dt} = K'_3[R^{::}(^3P_1)][R(^1S_0)]^2 + K_2[R^{::}_2(O_u^+)] [R(^1S_0)] - \frac{R^{::}_2(^1,3\Sigma_u^+)}{\tau_{1,3\Sigma}} = 0$$

Da wir die Resonanzemission  $I_f(R)$  energetisch nicht von dem 1. Kontinuum  $I_f(1)$  trennen können, werden diese beiden Emissionsintensitäten bei der Lösung der Gleichungen 5.3 - 13 - 5.3 - 15 zusammengefaßt. Wir bilden wieder das Verhältnis der Intensitäten und erhalten als Ergebnis:

$$(5.3. -16) \quad \frac{I_f(2)}{I_f(R) + I_f(1)} = \frac{\tau_A K'_3 [R(^1S_0)]^2 + (\tau_A K'_3 + \tau_A K_3) \tau_o K_2 [R(^1S_0)]^3}{1 + \tau_o K_2 [R(^1S_0)] + \tau_A K_3 [R(^1S_0)]^2}$$

Die Teilchenzahldichte  $[R(^1S_0)]$  entspricht wieder dem Gasdruck p. Das experimentelle Ergebnis für Xe und Kr zeigen die Abb.31 und 32. Die eingezeichneten Punkte geben Meßwerte wieder, die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis einer Anpassung mit der Gl. 5.3 - 16. Die Rechnung liefert folgende Konstanten:

Xe:	$\tau_A k_3 = 1.2 \cdot 10^{-37} \text{ cm}^6$
	$\tau_A k'_3 = 2.15 \cdot 10^{-37} \text{ cm}^6$
Kr:	$\tau_A k_3 = 1.1 \cdot 10^{-37} \text{ cm}^6$
	$\tau_A k'_3 = 2.2 \cdot 10^{-37} \text{ cm}^6$

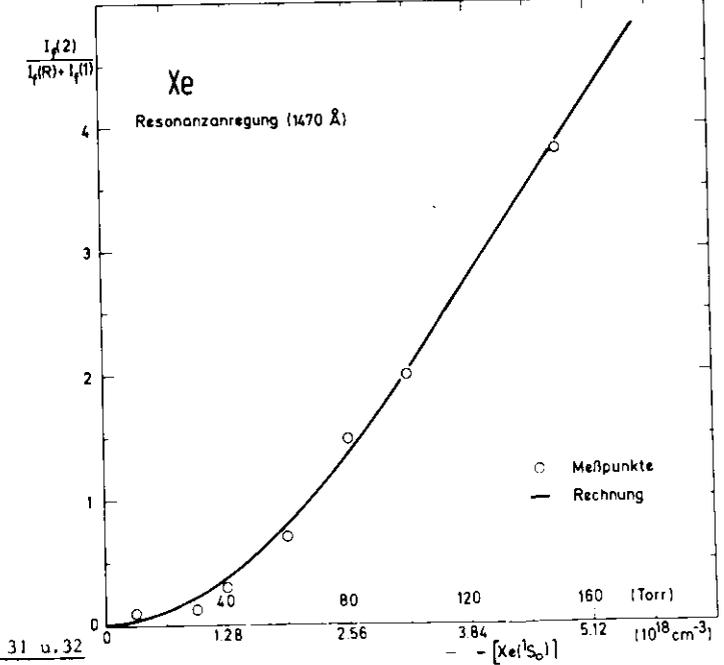
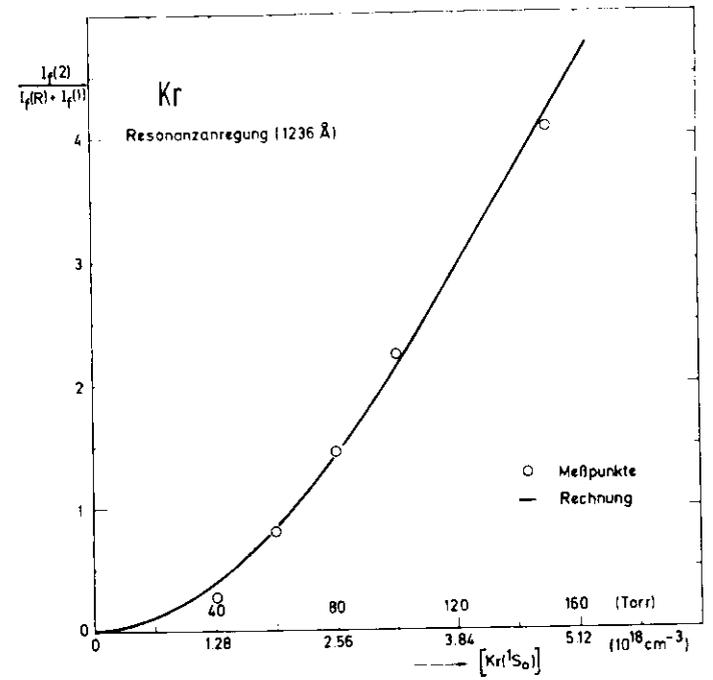


Abb. 31 u. 32

Druckabhängigkeit der Fluoreszenzintensität der Resonanzemission ( $I_f(R)$ ), des 1. Kont. ( $I_f(1)$ ) und des 2. Kont. ( $I_f(2)$ ) bei der Anregung des Resonanzniveaus von Kr u. Xe. Aufgetragen ist das Verhältnis  $I_f(2)/(I_f(R)+I_f(1))$  über der Teilchenzahlkonzentration. Die durchgezogene Kurve ist das Ergebnis einer Anpassungsrechnung(s. Text).

Die Abweichung der an die Meßpunkte angepaßten Konstanten für den Dreierstoß

$\tau_A k_3$  bzw.  $\tau_A k_3'$  beträgt höchstens  $\pm 10\%$ .

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  und  $k_3'$  ist die Kenntnis der effektiven Lebensdauer  $\tau_A$  notwendig. Die natürliche Lebensdauer des  $^3P_1$ -Niveaus von Xe und Kr wurde kürzlich von Matthias et al. experimentelle bestimmt (EM76): (Kr:  $\tau_{3P_1} = 5.1$  ns, Xe:  $\tau_{3P_1} = 3.6$  ns). Die durch "radiation trapping" verlängerte Lebensdauer  $\tau_A$  errechneten wir mit diesen Werten und der Geometrie unserer Gaszelle nach den Gl. 2.4 - 2 und 2.4 - 3 (Kr:  $\tau_A = 5$   $\mu$ s; Xe:  $\tau_A = 3.5$   $\mu$ s). Daraus ergeben sich die in Tabelle 5 aufgeführten Dreierstoßkonstanten. Sie stimmen mit Dreierstoßkonstanten anderer Autoren größenordnungsmäßig überein (s. Tabelle 1).

#### Diskussion des Modells

Wie hier nicht weiter gezeigt wird, sind von uns verschiedene weitere Modelle herangezogen worden, die von anderen Autoren benutzt wurden (s. Tabelle 1), um die Meßwerte anzupassen:

- 1) Stoßinduzierte, strahlungslose Übergänge vom Resonanzniveau  $^3P_1$  in den optisch verbotenen Zustand  $^3P_2$  und anschließende Molekülbildung ( $R_2(O_u^+)$  durch Dreierstöße.
  - 2) Wie 1), aber zusätzlich Dreierstöße von Resonanzatomen in den  $O_u^+$ -Zustand.
  - 3) Molekülbildung über Dreierstöße, aber Vernachlässigung von Übergängen in den  $^3P_2$ -Zustand.
- Die Bevölkung des  $^1,3\Sigma_u^+$ -Niveaus erfolgte dabei immer mit der Schwingungsrelaxation (5.3 - 3).

Keines dieser Modelle führt zu einer vernünftigen Anpassung unserer Meßwerte. Dieses steht im Gegensatz zu der Annahme vieler Autoren die eine Bevölkung des  $^1,3\Sigma_u^+$ -Niveaus über die metastabilen  $^3P_2$ -Atome annehmen (T67, ACRJ74, BM70, TA70).

**Tabelle 5:** Geschwindigkeitskonstanten für die Schwingungsrelaxation (oben) und Molekülbildung (unten), die in dieser Arbeit experimentell ermittelt wurden.  
Rechts: angenommene Lebensdauer (s. Text) des molekularen bzw. atomaren Niveaus, die zur Bestimmung von  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_3'$  notwendig waren.

Reaktion	Xe	Kr	
$R_2(O_u^+) + R(^1S_o) \xrightarrow{k_2} R_2(^1,3\Sigma_u^+) + R(^1S_o)$	$k_2$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ) $8,6 \cdot 10^{-11}$	$12 \cdot 10^{-11}$	Xe: $\tau_o = 6\text{ns}$ Kr: $\tau_o = 5\text{ns}$
$R(^3P_1) + 2 R(^1S_o) \xrightarrow{k_3} R_2(O_u^+) + R(^1S_o)$	$k_3, k_3'$ ( $\text{cm}^6/\text{s}$ ) $3,4 \cdot 10^{-32}$	$2,2 \cdot 10^{-32}$	Xe: $\tau_A = 3,5 \mu\text{s}$
$R(^3P_1) + 2 R(^1S_o) \xrightarrow{k_3'} R_2(^1\Sigma_g^+) + R(^1S_o)$	$6,1 \cdot 10^{-32}$	$4,4 \cdot 10^{-32}$	Kr: $\tau_A = 5 \mu\text{s}$

Das erstaunliche Ergebnis unseres Modells ist die Tatsache, daß ein großer Teil der Anregungsenergie nicht über den  $O_u^+$ -Zustand in das Ausgangsniveau für das 2. Kontinuum gelangt, sondern intramolekular über den  ${}^1\Sigma_g^+$ -Zustand ( $k_3 > k_2$ ). Ein eindeutiger Beweis für die Richtigkeit dieses Modells wäre der Nachweis der infraroten Emission ( ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1,3\Sigma_u^+$ ), die etwa bei 2.5  $\mu$  zu erwarten ist.

### 5.3.3. Anregung des Spin-Bahn-Partners von Xe und Kr

Durch die Anregung des Spin-Bahn-Partners (Xe:  $6s'(1/2)_1$ ; Kr:  $5s'(1/2)_1$ ) erhält man eine zusätzliche Emission im Bereich der Anregungsenergie. Der Ursprung dieser Bande wurde bereits in Kap. 5.2.3. diskutiert und sowohl dem atomaren Übergang  $ns'(1/2)_1 \rightarrow np^6({}^1S_0)$  ( $\sim 1165 \text{ \AA}$ ) als auch einem molekularen Übergang  $O_u^+ \rightarrow O_g^+$  ( $\sim 1296 \text{ \AA}$ ) zugeordnet. In diesem Abschnitt wollen wir versuchen, die Druckabhängigkeit dieser Emissionsbanden zu erklären.

Abb. 33 und 34 zeigen im Bereich von 10 bis 100 Torr Emissionsspektren von Kr und Xe bei der Anregung des  $5s'$ - bzw.  $6s'$ -Niveaus. Die Spektren sind jeweils auf die kurzwellige Emission normiert worden, so daß sich die Intensitätsabnahme dieser Bande mit steigendem Druck durch ein entsprechend starkes Ansteigen der langwelligen Emissionen bemerkbar macht. Vergleicht man die Spektren von Xe und Kr fällt besonders der stark unterschiedliche Anteil der kurzwelligen Emission auf. Bei 10 Torr dominiert im Fall von Kr die  $1165 \text{ \AA}$ -Emission, während bei Xe die entsprechende  $1296 \text{ \AA}$ -Emission wesentlich geringer ist und die Emission bei  $1470 \text{ \AA}$  überwiegt. Eine Erhöhung des Druckes bewirkt bei beiden Gasen die Löschung der kurzwelligen Emission zu Gunsten der langwelligen Emissionen. Wie in Abb. 33 und 34 nicht weiter gezeigt wird, tritt bei Xe eine vollständige Löschung oberhalb von 100 Torr ein, während die Kr-Emission ( $1165 \text{ \AA}$ ) noch bis ca. 600 Torr zu beobachten ist.

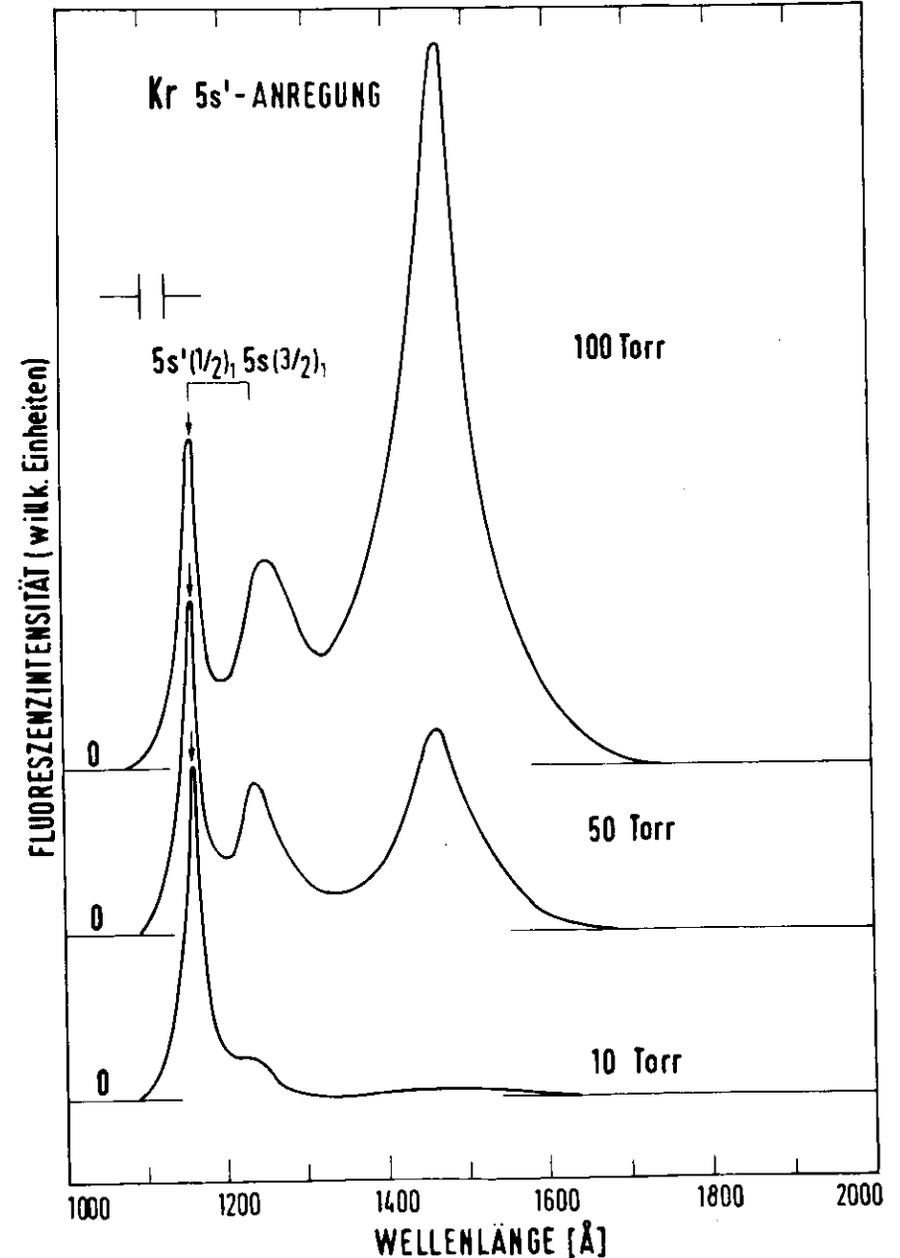


Abb. 33 Emissionsspektren von Kr bei der Anregung des Spin-Bahn Partners (Pfeil). Die Kurven sind auf die hochenergetische Emissionsintensität normiert.

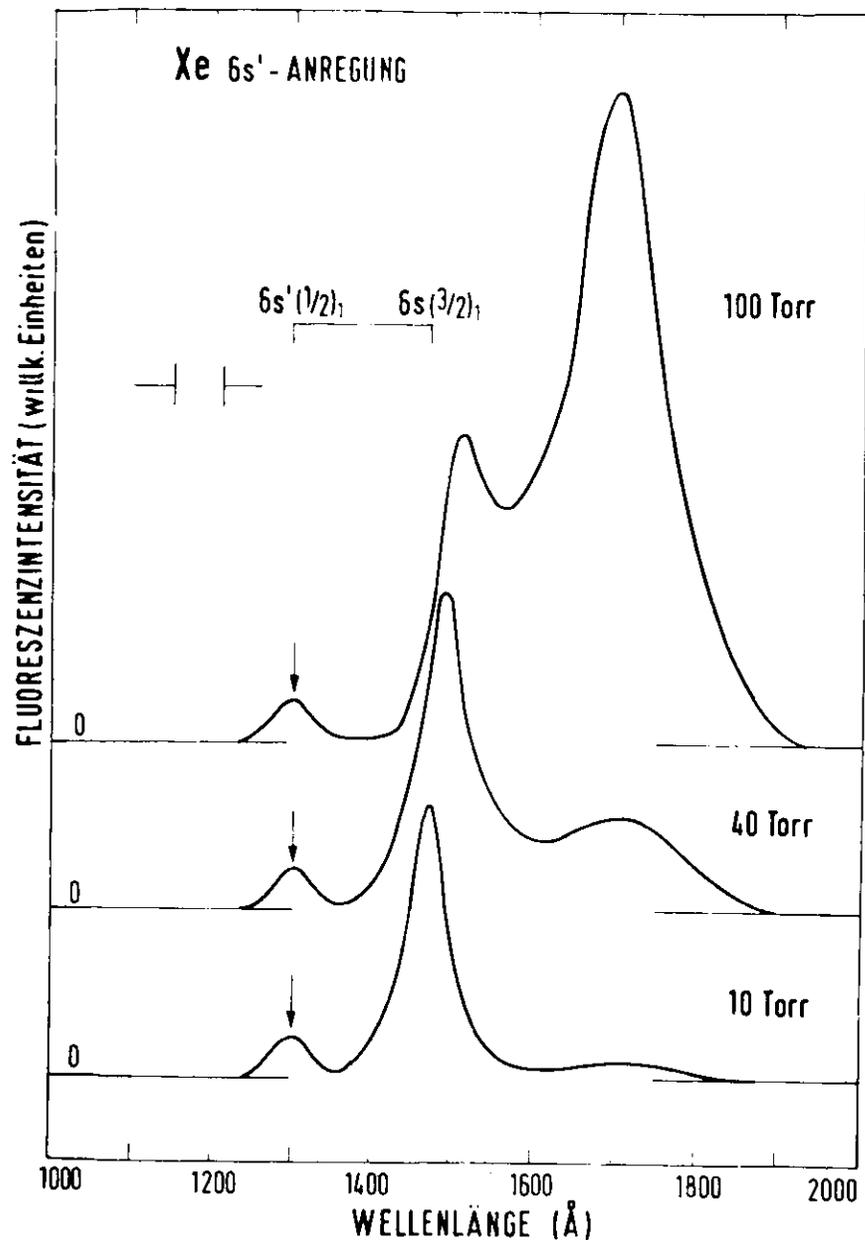


Abb. 34 Spin - Bahn Partner Anregung von Xe (Pfeil). Analog zu Abb. 33.

Dieses Druckverhalten von Xe und Kr wurde bisher nur von Lechner und Mitarbeitern (Elektronen-Anregung) beobachtet (LE74, OPCT76). Die geringe Intensität der 1296 Å-Emission bei Xe wird von ihnen durch einen effektiven Stoßübertrag erklärt, der die strahlenden  $6s'(1/2)_1$ -Atome in metastabile  $6s'(1/2)_0$ -Atome überführt. Die weniger starke Abnahme der Kr-Emission (1165 Å) mit steigendem Druck führen sie auf Bildung von Molekülen durch Zweierstöße zurück, die dann über Kaskadenprozesse den relaxierten Zustand  $1,3,3_u^+$  bevölkern und so zur Emission des 2. Kontinuums führen. Aus folgenden Gründen halten wir diese Interpretation für unwahrscheinlich:

- 1) Die Energiedifferenz zum metastabilen Atomniveau in Xe ist relativ groß ( $988 \text{ cm}^{-1}$  nach M49), so daß die Stoßübertragungswahrscheinlichkeit nach dem Massey-Kriterium nicht sehr effektiv sein kann (nach Gl. 2.5. -4  $K \approx 80$ ).
- 2) Unter der Voraussetzung, daß ein Stoßübertrag auf das metastabile Niveau doch möglich ist, sollte die Wahrscheinlichkeit dafür bei Kr eher zunehmen, da hier die Energiedifferenz nur noch  $655 \text{ cm}^{-1}$  ( $K \approx 50$ ) beträgt. Dieses widerspricht aber dem Druckverhalten der 1165 Å-Emission in Kr.

Wir vermuten, daß das unterschiedliche Verhalten der kurzwelligen Emission von Xe und Kr durch die energetische Lage des metastabilen  $np(1/2)_1$  (Xe:  $n = 6$ ; Kr:  $n = 5$ ) zu erklären ist (s. Abb. 3). Nach der Tabelle von Moore (M49) liegt für Xe dieses Niveau nur  $84 \text{ cm}^{-1}$  ( $< kT$ , d. h.  $K \sim 6$ ) oberhalb des  $6s'(1/2)_1$ -Niveaus, während der Abstand bei Kr auf  $5320 \text{ cm}^{-1}$  ( $> kT$ , d. h.  $K \sim 400$ ) anwächst. Im Gegensatz zu Kr haben angeregte Xe-Atome im  $6s'(1/2)_1$ -Zustand auf Grund der geringen Energiedifferenz die Möglichkeit, über Stöße in das  $6p(1/2)_1$ -Niveau überzugehen. Von diesem Niveau gibt es nun dipolerlaubte strahlende Übergänge in das  $6s(3/2)_1$ - bzw.  $6s(3/2)_2$ -Niveau. Die Folge des Konversionsprozesses  $6s' \rightarrow 6s$  führt bei Xe dazu, daß schon ein geringer Druck ausreicht, die  $6s'$ -

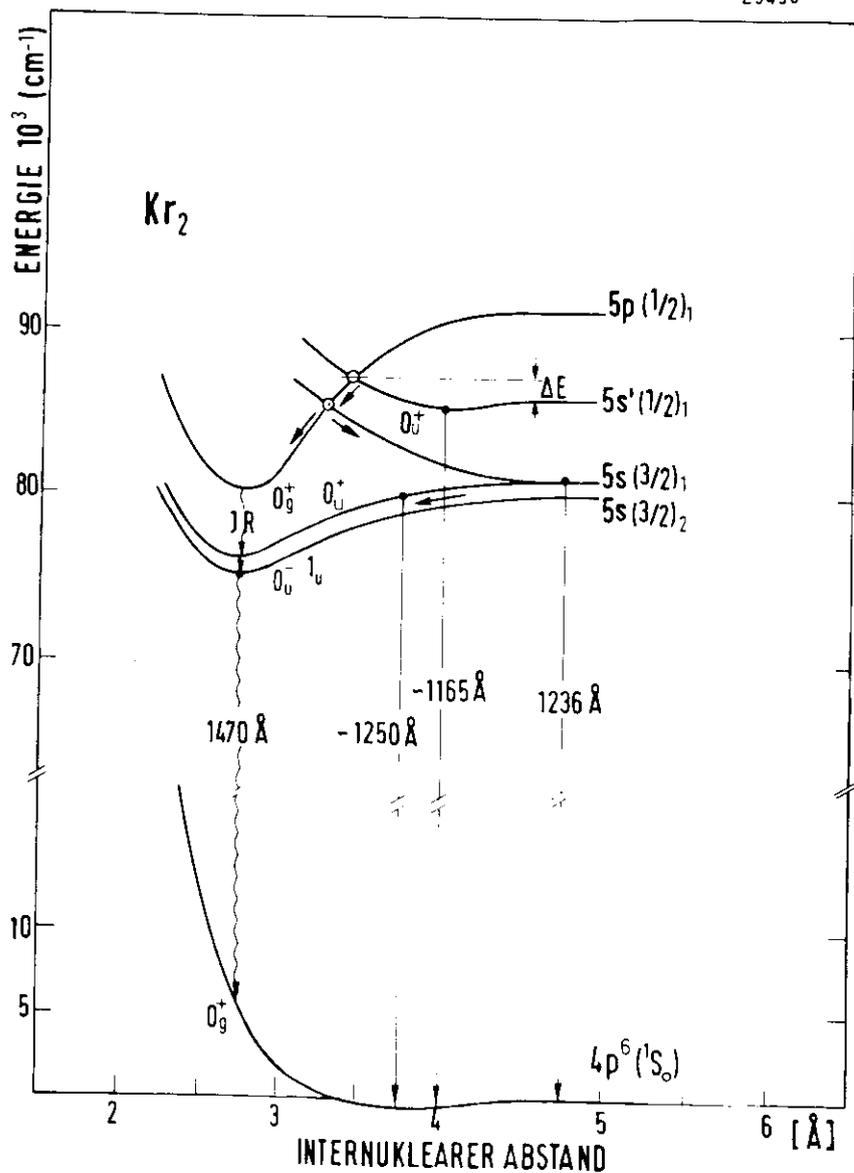


Abb. 35 Potentialkurven von  $Kr_2$  (eigene Abschätzung). Die eingezeichneten Übergänge entsprechen den beobachteten Emissionsbanden. Die Pfeile an den oberen Potentialkurven deuten mögliche strahlungslose Übergänge an.  $\Delta E$  bezeichnet eine Energieschwelle, die bei der Bildung von angeregten Molekülen aus  $5s'$ -Atomen überwunden werden muß. IR: mögliche Infrarotemission.

Emission (1296 Å) zu Gunsten der Resonanzemission (1470 Å) zu löschen. In Kr ist diese Konversion nicht möglich, und man beobachtet deshalb die intensive 1165-Å-Emission.

Wird der Druck erhöht, wächst für beide Gase die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung direkt aus den  $6s'$ - bzw.  $5s'$ -Zuständen. Die Relaxation dieser angeregten Moleküle in die unteren Molekülzustände führt dann zu einer erhöhten Emission des 1. und 2. Kontinuums. Die denkbaren Relaxationskanäle sind in Abb. 35 schematisch durch Pfeile angedeutet. Es ist zu beachten, daß für Kr die Molekülbildung erst bei höheren Drücken einsetzt, da eine relativ große Energieschwelle  $\Delta E$  überwunden werden muß (s. Abb. 35).

Einen direkten Beweis für den vorgeschlagenen Stoßprozeß über das  $6p$ -Niveau liefert die Abb. 36. Sie zeigt einen Ausschnitt aus dem Anregungsspektrum der drei Emissionsbanden von Xe und Kr im Anregungsbereich des Spin-BahnPartner. Zusätzlich aufgenommen wurden die entsprechenden Transmissionsspektren. Die Anregungsmaxima sind willkürlich auf die gleiche Höhe normiert worden.

Ist die Annahme der Stoßüberführung  $6s' + 6p$  im Fall von Xe richtig, sollte die Intensität der  $6s'$ -Emission (1296 Å) zunehmen, wenn die Anregungsenergie verkleinert wird. Denn nach dem Massey-Kriterium (Gl. 2.5 - 4, Kap. 2.5.1.) nimmt die Stoßwahrscheinlichkeit ab, wenn die Energiedifferenz vergrößert wird. In der Tat liegt das Maximum der Anregung der 1296 Å-Emission bei 1300 Å, d. h. der energetische Abstand zum  $6p$ -Niveau beträgt jetzt  $346 \text{ cm}^{-1}$ . Verglichen mit dem Abstand zum  $6s'$ -Niveau ( $84 \text{ cm}^{-1}$ ) ist diese Energiedifferenz groß gegen  $kT$  ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ), und damit sind nur noch relativ wenige Atome in der Lage, durch Stoß diese Energie aufzunehmen und in das  $6p$ -Niveau zu gelangen.



DES Y

25495

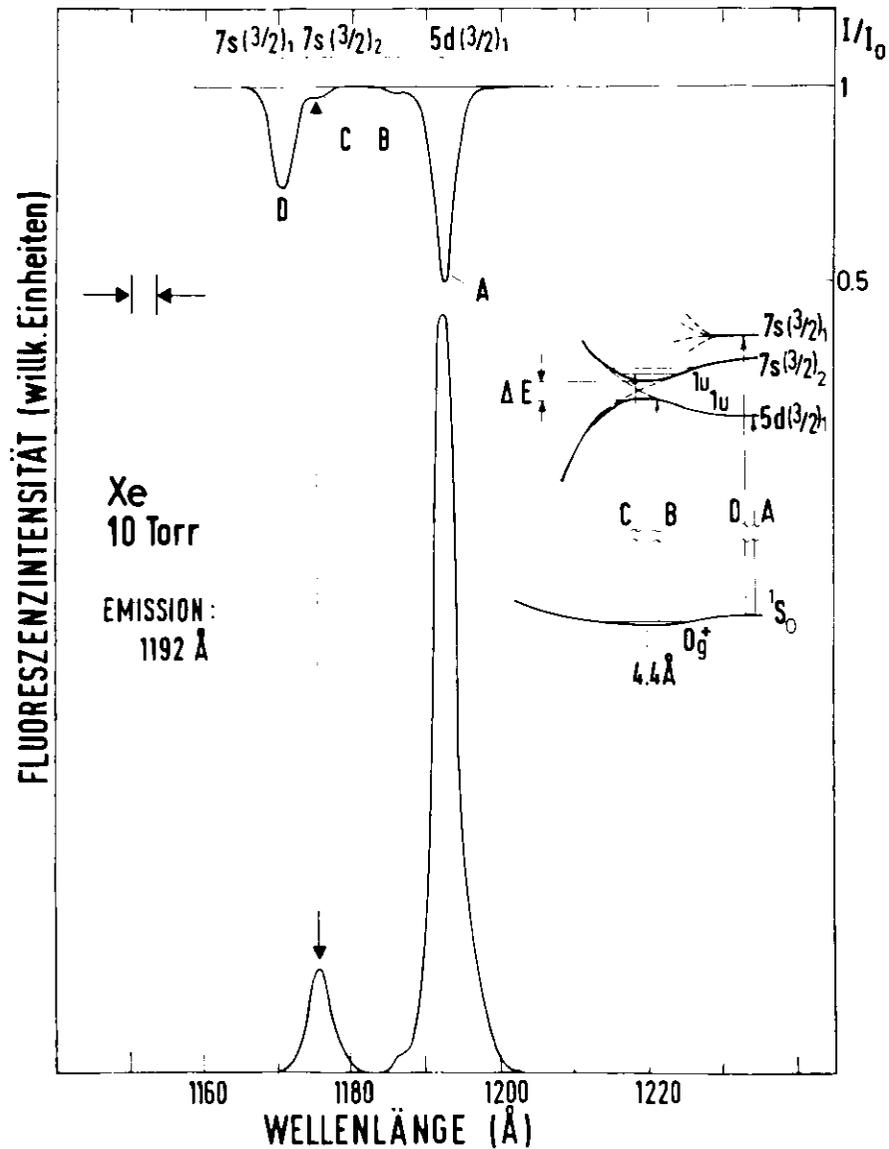


Abb. 37 Transmission und Anregung der 1192 Å-Emission von Xe im Bereich des 7s(3/2)<sub>1</sub>- und 5d(3/2)<sub>1</sub>-Niveaus. Die Skizze im rechten Teil der Abb. zeigt schematisch den Verlauf der Potentialkurven und der daraus folgenden Interpretation der beobachteten Strukturen (s. Text).

Abb. 37 zeigt noch einmal vergrößert das Anregungsspektrum der 1192 Å-Emission von Xe sowie die Transmission im Bereich von 1160 - 1200 Å. Das Transmissionspektrum enthält neben den atomaren Linien A und D, die den Übergängen  $5p^6(^1S_0) + 5d(3/2)_1$  bzw.  $5p^6(^1S_0) - 7s(3/2)_1$  zugeordnet werden können, auch Satellitenstrukturen im Linienflügel (C und B). Diese Satelliten zeigen eindeutig, daß schon bei 10 Torr molekulare Wechselwirkung vorhanden ist.

Die von Castex in diesem Energiebereich durchgeführten Absorptionsmessungen zeigen im Bereich des Satelliten C Schwingungsstrukturen, während das Spektrum bei B diffus ist (C74). Sie schlägt für die Interpretation der unterschiedlichen Strukturen bei C und B u. a. ein Nicht-Kreuzen (avoided crossing) von zwei Potentialkurven gleicher Symmetrie vor. Wie auf der Skizze in Abb. 37 zu erkennen ist, kommt es dann am Kreuzungspunkt zwischen der abstoßenden Potentialkurve  $1_u(5d(3/2)_1 + 5p^6(^1S_0))$  und der bindenden Kurve  $1_u(7s(3/2)_2 + 5p^6(^1S_0))$  zu einer Abstoßung. Molekulare Übergänge aus dem Van-der-Waals-Minimum ( $0_g^+$ ) in das schwache Maximum der Potentialkurve  $1_u(5d(3/2)_1 + 5p^6(^1S_0))$  führen dann zu der von Castex beobachteten diffusen Absorptionsstruktur B, während die Übergänge in das Minimum des  $1_u(7s(3/2)_2 + 5p^6(^1S_0))$ -Zustandes Anlaß zu Schwingungsstrukturen gegen (C).

Mit der Annahme eines Ausweichens der Potentialkurven läßt sich auch das kurzwellige Maximum im Anregungsspektrum bei 1174 Å erklären. Die energetische Lage dieses Maximums fällt mit der Lage des Satelliten C zusammen, so daß an dieser Stelle der schwach bindende molekulare Zustand  $1_u$  angeregt wird. Dieser kann nun entweder direkt in den Grundzustand  $0_g^+$  strahlend zerfallen oder über Stoß in das atomare 5d(3/2)<sub>1</sub>-Niveau prädissoziieren ( $\Delta E = 500 - 300 \text{ cm}^{-1}$ ). Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten ist schwierig, da die Auflösung des Sekundärmonochromators nicht ausreicht, die Emission bei 1192 Å von einer möglichen Emission bei 1174 Å zu trennen.

### 5.3.5. Anregung von Rydbergzuständen in Xe

Die Intensität der Resonanzemission bei  $1470 \text{ \AA}$  (Auch 1. Kontinuum) und des 2. Kontinuum bei  $1700 \text{ \AA}$  von Xe nimmt nach Abb. 21 (Kap. 5.2.2.) bei der Anregung höherer Rydbergzustände zu. Besonders drastisch ist dieser Effekt für das 2. Kontinuum. Die Abb. 38 zeigt nochmals dieses Verhalten am Beispiel von vier Emissionsspektren, die alle bei einem Xe-Druck von 30 Torr gemessen wurden. Um die Intensitätszunahme der  $1700\text{-\AA}$ -Emission besser zu verdeutlichen, sind die Spektren auf die Intensität der  $1470\text{-\AA}$ -Emission normiert. Im folgenden soll speziell die Frage untersucht werden, welche Relaxationsprozesse bei der Anregung höherer Zustände zur Bevölkerung des  $1,3\Sigma_u^+$ -Niveaus führen (Ausgangsniveau für das 2. Kontinuum).

Nach Lorents (L76) bilden sich aus primär angeregten Rydberg-Atomen Moleküle. Diese prädissoziieren dann über abstoßende Potentialkurven von tiefer gelegenen Niveaus in Atome. Eine erneute Molekülbildung mit anschließender Prädissoziation führt zu einer weiteren Energieabgabe, so daß am Ende dieser Relaxationskette das unterste angeregte Molekülniveau  $1,3\Sigma_u^+$  erreicht wird. Da der Relaxationsmechanismus immer über das atomare Resonanzniveau  $6s(3/2)_1$  führt, sollte nach dieser Vorstellung die Fluoreszenzintensität der  $1700 \text{ \AA}$ -Bande auch bei der Anregung höherer Zustände der Intensität entsprechen, die man bei der direkten Anregung des  $6s(3/2)_1$ -Niveaus erhält.

Die Emissionsspektren in Abb. 38 zeigen aber, daß die Fluoreszenzausbeute mit wachsender Anregungsenergie steigt. Dieses Verhalten kann nicht mit dem Modell von Lorents erklärt werden. Wir schlagen deshalb einen Mechanismus vor, der sich in folgende Einzelschritte aufteilen läßt:

- 1) Die molekulare Wechselwirkung und damit die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung ist für hoch angeregte Atome größer als für Atome im Resonanzzustand. Für Anregungsenergien  $> 90\,000 \text{ cm}^{-1}$  können neben der direkten Bildung von  $\text{Xe}_2^{**}$  auch Molekülionen durch den Hornbeck-

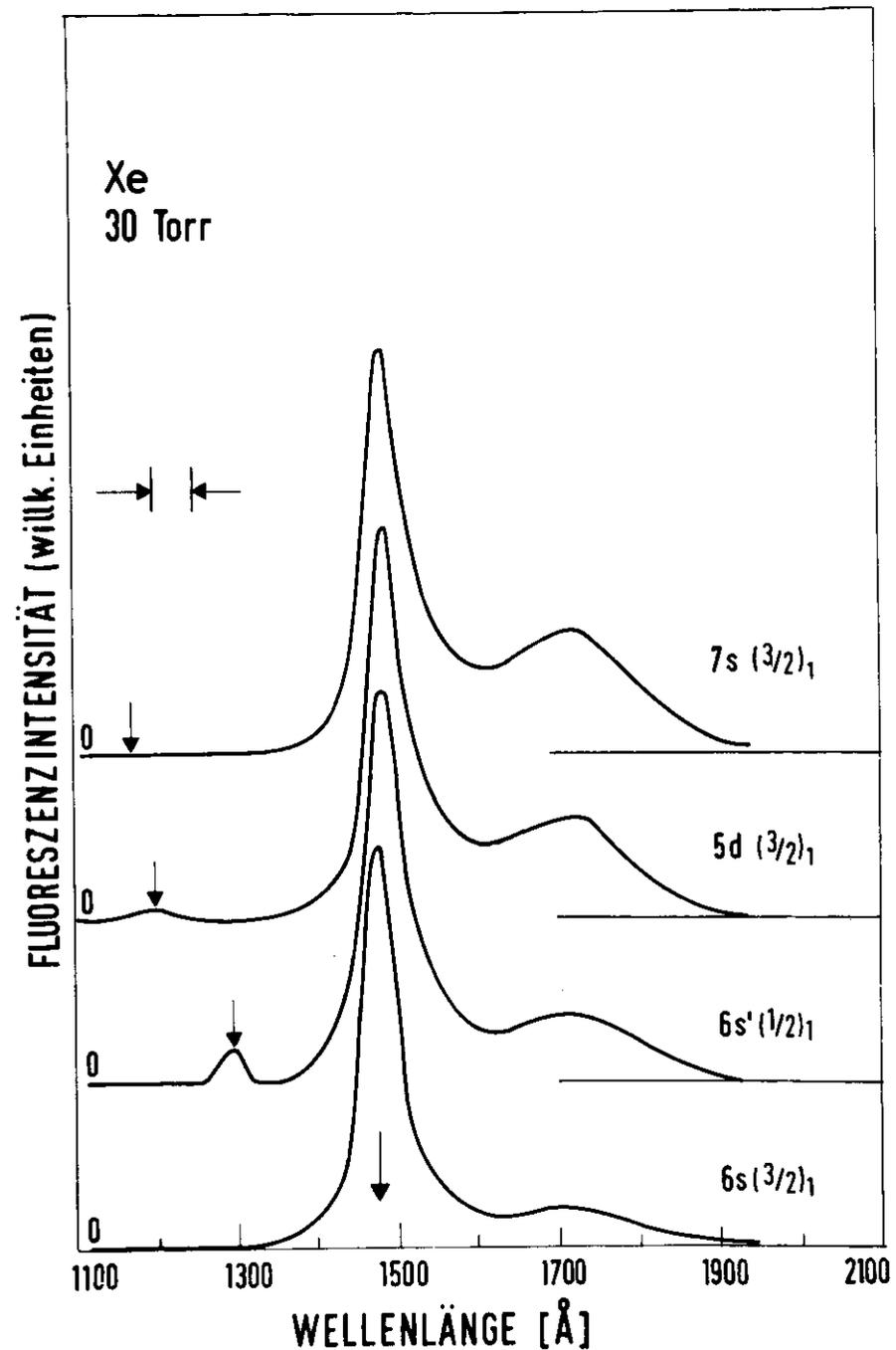


Abb. 38 Emissionsspektren von Xe bei der Anregung von Rydbergzuständen. Die Pfeile markieren die jeweilige Anregungswellenlänge der rechts angegebenen Energieniveaus. Die Normierung erfolgte auf gleiche Fluoreszenzint. bei  $1470 \text{ \AA}$ .

Molnar-Prozeß (HM51) ( $\text{Xe}^{++} + \text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + e^-$ ) erzeugt werden (HK66). Nach Mulliken gehen die  $\text{Xe}_2^+$ -Ionen durch Elektroneneinfang in den  $\text{Xe}_2^{++}$ -Zustand über.

- 2) Die Schwingungsrelaxation der hochangeregten Moleküle sorgt für eine schnelle Besetzung des Schwingungsgrundniveaus.
- 3) Die Bevölkung des untersten angeregten Molekülniveaus  $1,3_{\Sigma_u}^+$  erfolgt intramolekular über strahlende Kaskadenübergänge.

Durch die Abb. 39 wird dieses Modell noch einmal veranschaulicht. Sie zeigt schematisch einen Teil der Energieniveaus von molekularem Xe. Die Molekülbildung bzw. Relaxation ist jeweils durch Pfeile angedeutet und die strahlenden Übergänge innerhalb des Moleküls durch senkrechte Schlangenlinien. Zum Vergleich wurde im gleichen Maßstab ein Anregungsspektrum der 1700 Å-Emission eingezeichnet. Auch bei dem hohen Xe-Druck von 1000 Torr beobachtet man ein Ansteigen der Ausbeute mit wachsender Anregungsenergie. Die kontinuierliche Fluoreszenzintensität oberhalb des  $6s'$ -Niveaus kann durch molekulare Anregung erklärt werden.

Der Nachweis der Infrarot-Emissionen, die bei den Kaskadenübergängen auftreten, wäre eine Bestätigung unserer Annahme. Bisher wurde nur von Arai und Firestone in Ar eine Emission bei 9880 Å nachgewiesen (AF69). Eine Zuordnung dieses Überganges ist in Abb. 4 eingezeichnet.

Ein weiteres Argument für intramolekulare Übergänge ist das Verhalten der Xe-1192 Å- und -1296 Å-Emissionen: Keine der beiden Fluoreszenzbanden kann durch Absorption in höher gelegene Niveaus angeregt werden, d. h. eine Prädissociation in das  $5d(3/2)_1$ - bzw.  $6s'(1/2)_1$ -Niveau kann damit ausgeschlossen werden.

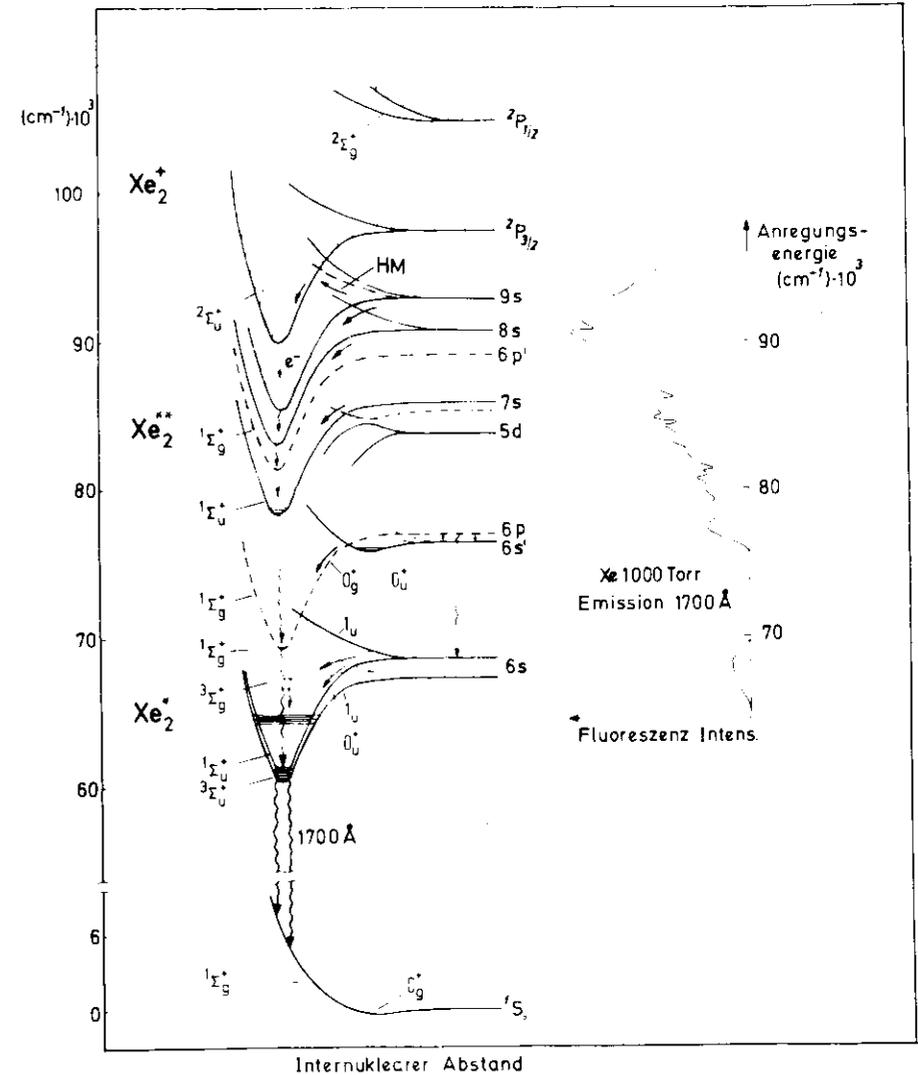


Abb. 39 Grobes Energieniveauschema von  $\text{Xe}_2$ . Die Abb. dient zur Erläuterung der von uns vorgeschlagenen Relaxationsprozesse, die bei der Anregung von verschiedenen Rydbergzuständen zur Besetzung des untersten angeregten Molekülniveaus  $1_{\Sigma_u}^+$ ,  $3_{\Sigma_u}^+$  führen. Die senkrechten Schlangenlinien bedeuten intramolekulare strahlende Kaskadenübergänge. Pfeile geben die Molekülbildung und Relaxation in das Schwingungsgrundniveau an. HM bezeichnet den Hornbek-Molnar Prozeß  $\text{Xe}^+ + \text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + e^-$  und  $v e^-$  den Elektroneneinfang  $\text{Xe}_2^+ + e^- \rightarrow \text{Xe}_2^{++}$ . Zusätzlich ist im gleichen Maßstab das normierte Anregungsspektr. des 2. Kont. (p = 1000 Torr) rechts eingezeichnet.

## 6. Xe/Ar-Mischsystem

Das Fluoreszenzverhalten von Edelgasmischungen ist u. a. aus folgenden Gründen interessant:

- 1) Die Untersuchung eines möglichen Übertrags der Energie (Donator → Akzeptor).
- 2) Stoßinduzierte Übergänge innerhalb des Donatorsystems, die durch die Akzeptoratome hervorgerufen werden.
- 3) Molekülbildung im Donatorsystem bei Anwesenheit von Akzeptoratomen bzw. Bildung von Donator-Akzeptor-Mischmolekülen.

Ursprünglich hoffte man, bei der Verwendung der Edelgaskontinua als Lichtquelle (Gasentladung) durch Mischen der verschiedenen Edelgase eine Erweiterung des nutzbaren Energiebereiches zu erreichen. In einer Xe/Kr-Mischung erwartete man z. B. von beiden Gasen die Emission des 2. Kontinuums, die sich zusammen von 1250 Å - 1800 Å erstreckt (s. Abb. 7). Die Untersuchungen von Gedanken und Raz (CR71) führten aber zu dem überraschenden Ergebnis, daß statt der molekularen Emissionen scharfe atomare Emissionen von Kr (bzw. Xe in einer Xe/Ar-Mischung) gemessen wurden. Um die molekulare Donatoremission zugunsten der atomaren Akzeptoremission zu löschen, genügen schon Beimischungen im ppm-Bereich. Die nachfolgenden Untersuchungen der gleichen Autoren beschäftigten sich dann ausschließlich mit diesem Phänomen (GJRS72, CRJ73). Die Art der Anregung war entweder eine Gasentladung oder erfolgte mit hochenergetischen Alpha-Teilchen. Das Ziel unserer Untersuchungen (wir beschränken uns auf das System Xe/Ar) war der Vergleich der eigenen, optisch angeregten Emissionsspektren mit denen, die mit Alpha-Teilchen angeregt wurden. Weiter sollten die Anregungsspektren der Emissionen im Xe/Ar-System sowie der Vergleich mit den Ergebnissen am reinen Xe und Ar Aussagen über die Art des Energietransfers liefern.

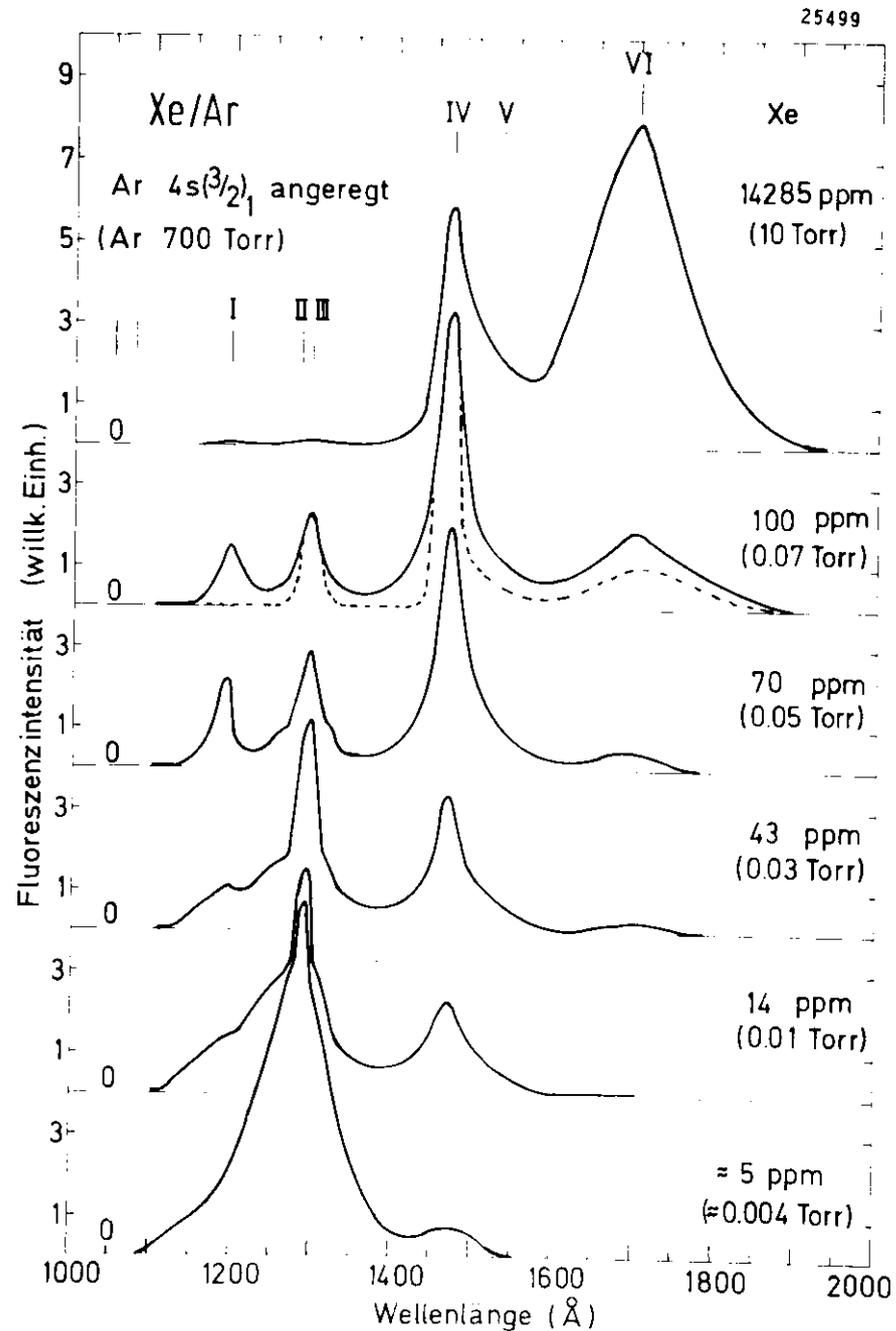


Abb. 40 Emissionsspektren einer Xe/Ar - Mischung bei konstantem Ar- Druck und unterschiedlicher Xe- Konzentration. Die Wellenlänge des anregenden Lichtes war konstant 1066 Å. ---- Emissionsspektrum nach CRJ73.

### 6.1. Emissionsspektren

Abb. 40 zeigt die gemessenen Xe/Ar-Emissionsspektren. Der Ar-Druck war konstant 700 Torr, während sich die Xe-Beimischung von 14 ppm bis 14285 ppm änderte. Die Xe-Konzentration in der unteren Kurve wurde auf 5 ppm geschätzt und entspricht in etwa der natürlichen Verunreinigung von Xe in Ar. Das Gasgemisch wurde mit  $1066 \text{ \AA}$  angeregt, wobei die Absorption in das Resonanzniveau  $(4s(3/2))_1$  von Ar erfolgte.

Die untere Kurve wird durch die breite molekulare Ar-Emission (2. Kontinuum) (II) bei  $1280 \text{ \AA}$  bestimmt. Auf Grund der natürlichen Verunreinigung von Xe beobachtet man außerdem Strukturen (III und IV) bei  $1296 \text{ \AA}$  und  $1470 \text{ \AA}$ , die energetisch mit den atomaren Xe-Niveaus  $6s'(1/2)_1$  und  $6s(3/2)_1$  zusammenfallen. Erhöht man die Xe-Gastkonzentration, wird die breite  $1280 \text{ \AA}$ -Ar-Emission zu Gunsten der Xe-Emission gelöscht. Außerdem beobachten wir bei  $1192 \text{ \AA}$  eine weitere Emission (I), die der Lage des  $Xe-5d(3/2)_1$ -Niveaus entspricht. Die Emissionen V und VI können dem 1. u. 2. Kont. von molekularem Xe zugeordnet werden. Die allgemeine Tendenz der Intensität der einzelnen Emissionen ist die, daß bei geringer Konz. die Fluoreszenz bei  $1192 \text{ \AA}$  u.  $1296 \text{ \AA}$  dominiert, während bei höheren Xe-Beimischungen zuerst die  $1470 \text{ \AA}$ -Emission (IV) überwiegt und schließlich bei der sehr hohen Konz. von 14285 ppm die molekulare Bande (VI) des 2. Kontinuums von Xe.

Zum Vergleich ist ein Emissionsspektrum von Chesnovsky und Mitarbeitern gestrichelt eingezeichnet (CRJ73). Die Partialdrücke von Xe und Ar entsprechen unserem 100-ppm-Spektrum (CRJ73: Ar 1000 Torr, Xe 0.11 Torr). Vergleicht man die beiden Emissionsspektren miteinander, so findet man eine relativ gute Übereinstimmung in der Intensitätsverteilung von Bande III, IV (V) und IV. (Die breiten Ausläufer in den Emissionslinien unseres Spektrums sind auf das Apparateprofil unseres Sekundärmonochromators zurückzuführen.) Ein drastischer Unterschied ist dagegen das Fehlen der  $1192 \text{ \AA}$ -Emission in dem Spektrum von Chesnovsky, die in unserem Spektrum in der Intensität mit der  $1296 \text{ \AA}$ -Emission zu vergleichen ist.

### 6.2. Transmissions- und Anregungsspektren

Die Transmission sowie die Anregungsspektren der vier Emissionsbanden von Xe/Ar im Bereich von  $1040 \text{ \AA} - 1480 \text{ \AA}$  zeigt die Abb. 41. Die Spektren wurden bei einer Mischung von 100 ppm Xe in Ar (700 Torr) aufgenommen, eine Konzentration, bei der alle Gastemissionsbanden mit vergleichbarer Intensität koexistent sind (s. Abb. 40). In dem Anregungsbereich liegen die beiden Ar-Resonanzlinien  $4s(3/2)_1$  und  $4s'(1/2)_1$  sowie die bekannten atomaren Xe-Niveaus. Der Verlauf der Spektren im kurzwelligen Bereich oberhalb von  $1050 \text{ \AA}$  (gestrichelt gezeichnet) ist auf Grund der steilen Absorptionskante von LiF unsicher. Das Transmissionsspektrum zeigt, wie zu erwarten, die stark druckverbreiterte Resonanzlinie von Ar bei  $1048 \text{ \AA}$  und  $1066 \text{ \AA}$ . Die übrigen Strukturen sind auf die Anwesenheit von Xe zurückzuführen. Ihre Minima liegen an der gleichen energetischen Stelle wie die atomaren Xe-Niveaus. Der Vergleich mit der Abb. 12 zeigt aber, daß die Linienform nicht mit der von reinem Xe übereinstimmt, vielmehr besitzen die Xe-Absorptionslinien in Ar ausgeprägte Satelliten.

In den Anregungsspektren der vier Emissionsbanden spiegeln sich im wesentlichen die Strukturen des Transmissionsspektrums wieder. Im Bereich der Ar-Resonanzlinien haben wir für alle Emissionen die größte Intensitätsausbeute. Die Minima bei  $1048 \text{ \AA}$  und  $1066 \text{ \AA}$ , die mit der Lage der Ar-Resonanzniveaus übereinstimmen, sind durch einen Eindringtiefeffekt erklärbar: Das anregende Licht dieser Wellenlänge wird auf Grund des hohen Gasdruckes von 700 Torr bereits in einer sehr dünnen Gasschicht absorbiert. Durch Diffusion der angeregten Ar-Atome zur Wand (LiF-Fenster) können diese dann strahlungslos in den Grundzustand übergehen. Dadurch sinkt die Ausbeute der Fluoreszenz. Dieser Effekt ist besonders an festen Edelgasen untersucht worden (ABHSZ76, ABTZHH76).

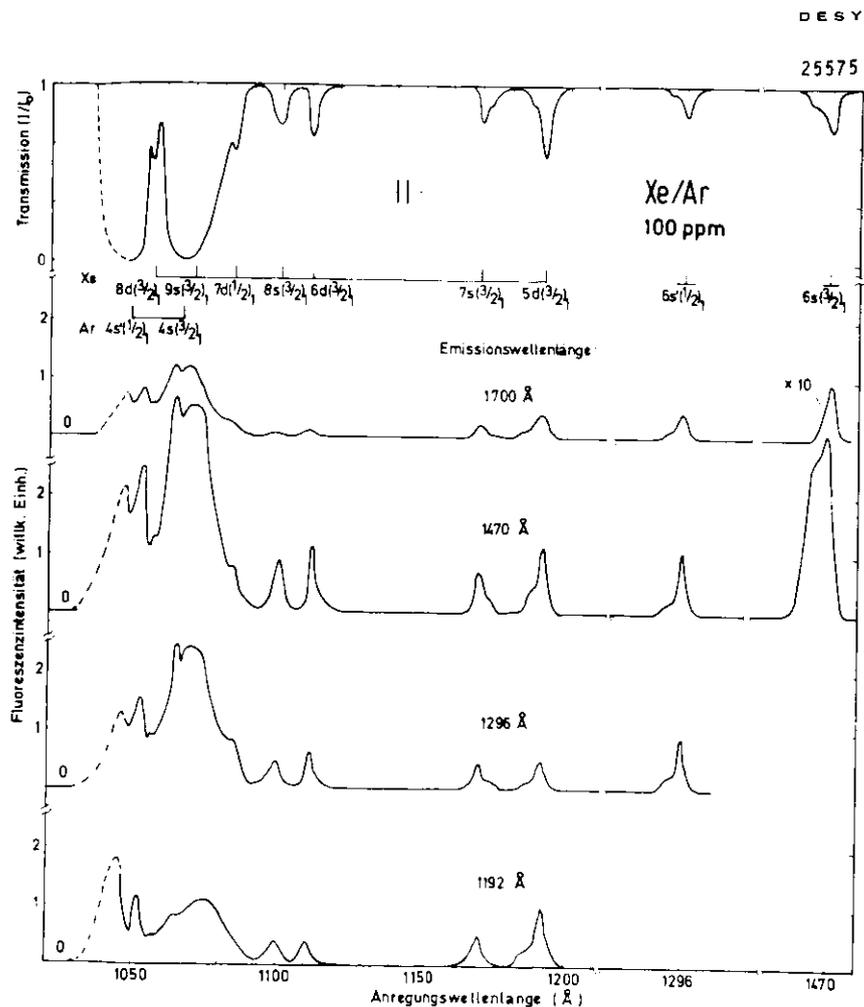


Abb. 41 Anregungsspektren der verschiedenen Emissionsbanden, die bei der 100ppm - Mischung (Abb. 4) beobachtet wurden. Oben: Transmission und Lagen der atomaren Ar- bzw. Xe- Niveaus. Die Spektren wurden auf die einfallende Intensität  $I_0$  normiert. Der gestrichelte Teil ist unsicher (LiF Absorption).

Die Anregung der Emissionsbanden im Bereich der atomaren Xe-Niveaus unterscheidet sich deutlich von der im reinen Xe (s. Abb. 21). Besonders auffällig ist die Linienform, d. h. das Auftreten von Satelliten auf der hochenergetischen Seite und die Tatsache, daß sowohl die 1192 Å-Emission als auch die 1296 Å-Emission bei höheren Energien angeregt werden können. Auch die Ausbeute für das 1. und 2. Kontinuum bei 1470 Å und 1700 Å unterscheidet sich im Bereich der Xe-Resonanzanregung ( $6s(3/2)_1$ ) von reinem Xe: Für die 1470 Å-Emission ist die Fluoreszenzintensität hier besonders groß und über den gesamten Absorptionsbereich, d. h. auch im Satelliten, nahezu konstant. Die Emission des 2. Kontinuums läßt sich dagegen im hochenergetischen Satelliten nicht anregen.

### 6.3. Energieübertrag in Xe/Ar-Mischungen

Gegenüber den experimentellen Ergebnissen von Chesnovsky und Mitarbeitern (CRJ73) ergeben sich aus unseren eigenen Messungen zwei wichtige neue Ergebnisse, die für die Diskussion des Energieübertrages von Ar auf Xe von großer Bedeutung sind:

- 1) Das Auftreten einer Fluoreszenzbande bei 1192 Å, die bei mittlerer Xe-Konzentration ( $\sim 100$  ppm) mit der Intensität der 1296 Å-Emission zu vergleichen ist.
- 2) Die im Vergleich zur Xe-Konzentration große Absorption im Bereich der atomaren Xe-Niveaus.

Im folgenden werden verschiedene Modelle diskutiert, die den Energieübertrag vom Donator (Ar) auf den Akzeptor (Xe) beschreiben.

#### 6.3.1. Molekül-Atom(Dipol-Dipol)Energieübertrag

Chesnovsky und Mitarbeiter erklären ihre mit Alpha-Teilchen angeregten Emissionsspektren mit einem Dipol-Dipol-Energieübertragungsmechanismus. Abb. 42 zeigt schema-

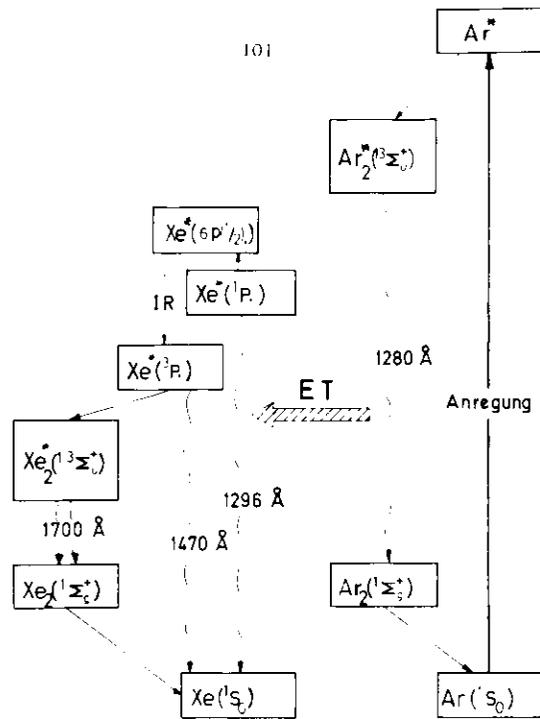


Abb. 42 Schema der an der Fluoreszenz von Xe/Ar - Mischungen beteiligten Energieniveaus. Die Energieübertragung ET beruht nach CRJ73 auf einer Dipol-Dipol Wechselwirkung. ( $\text{Ar}_2^* \xrightarrow{1280 \text{ \AA}} \text{Ar}_2 \xrightarrow{1296 \text{ \AA}} \text{Xe}(^1\text{S}_0) \xrightarrow{1470 \text{ \AA}} \text{Xe}(^1\text{P}_1)$ ) Andere Möglichkeiten eines Energieübertrages werden im Text diskutiert.

tisch die einzelnen Stufen ihres Modells. Danach bilden sich auf Grund der hohen Donatorkonzentration aus primär angeregten  $\text{Ar}^{*2}$ -Atomen (und Ionen) angeregte  $\text{Ar}_2^{*2}$ -Moleküle ( $^1,3\Sigma_u^+$ ). Konkurrierend zu dem strahlenden Übergang in den Grundzustand ( $^1\Sigma_g^+$ ) wird Energie vom Donator-Molekül auf ein Akzeptor-Atom ( $\text{Xe}(^1\text{P}_1)$ ) übertragen. Dieser Übertrag (ET) erfolgt strahlungslos über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Eine notwendige Bedingung ist dabei der energetische Überlapp der Emissionsbande bei  $1280 \text{ \AA}$  mit einem dipol-erlaubten atomaren Xe-Niveau. Der einzige Zustand, der diese Forderung erfüllt, ist der  $\text{Xe}(^1\text{P}_1)$ -Zustand. Die Emission

aus diesem Niveau in den  $\text{Xe}(^1\text{S}_0)$ -Grundzustand liegt bei  $1296 \text{ \AA}$ . Alle weiteren beobachteten Emissionsbanden ( $1470 \text{ \AA}$  und  $1700 \text{ \AA}$ ) können durch eine Relaxation innerhalb des atomaren Xe-Systems erklärt werden:

Die Konversion  $^1\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_1$  entspricht dabei dem Modell in reinem Xe (s. Kap. 5.2.3.) und führt auf Grund des benachbarten  $6p(1/2)_1$ -Niveaus schon bei geringen Xe-Konzentrationen zu einer Emission bei  $1470 \text{ \AA}$ . Die molekulare  $\text{Xe}_2^{*2}$ -Emission ( $1700 \text{ \AA}$ ) wird erst bei höheren Konzentrationen beobachtet. Die dazu notwendige Bildung von angeregten Molekülen erfolgt mit Hilfe von  $\text{Ar}(^1\text{S}_0)$ -Atomen als dritte Stoßpartner.

Der in der Arbeit GJRS72 theoretisch berechnete Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{MA}$  für den Dipol-Dipol-Energieübertrag vom relaxierten  $\text{Ar}_2$ -Molekül auf das  $\text{Xe}(^1\text{P}_1)$ -Niveau führt zu folgendem Ergebnis:

$$(6.3. -1) \quad \sigma_{MA} \sim \left( \frac{\lambda}{\lambda_A} \right)^2 \frac{w_{\text{Rad}} \cdot F(E_A)}{v}$$

Die Größe  $M_A$  ist das Matrixelement für den Dipolübergang des atomaren Energieakzeptor-Niveaus  $^1\text{P}_1$ .  $w_{\text{Rad}}$  bedeutet die strahlende Zerfallswahrscheinlichkeit des zweiatomigen Donatormoleküls ( $\text{Ar}_2^{*2}(^1,3\Sigma_u^+)$ ) und  $F(E_A)$  ist die normierte Funktion der Linienform der molekularen Emissionsbande bei der Energie  $E_A$ , die mit der elektronischen Anregungsenergie des Akzeptoratoms übereinstimmt.  $\lambda$  gibt die Wellenlänge der Donatoremission an, und  $\langle v \rangle$  ist die mittlere Relativgeschwindigkeit des Donator-Akzeptor-Paares.

Mit dem nach 6.3 - 1 theoretisch abgeschätzten Wirkungsquerschnitt konnten die oben genannten Autoren ihre experimentellen Ergebnisse von Xe/Ar-Mischungen erklären.

Die von uns gefundene Emission bei  $1192 \text{ \AA}$ , die energetisch mit dem atomaren  $5d(3/2)_1$ -Niveau in Xe zusammenfällt, kann aber nicht mit diesem Dipol-Dipol-Energieübertragsmechanismus erklärt werden. Nach Gl. 6.3 - 1 erhält man für den Übertrag  $\text{Ar}_2 \xrightarrow{\text{ET}} \text{Xe} (5d(3/2)_1)$  nur einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt. Dies steht im Gegensatz zu unserem experimentellen Ergebnis, nach dem wir bei einer Xe-Konzentration von 100 ppm nahezu gleich intensive Fluoreszenzintensität bei  $1192 \text{ \AA}$  und  $1296 \text{ \AA}$  erhalten. Im folgenden werden verschiedene Energieübertragsmechanismen diskutiert, die sowohl die  $1192 \text{ \AA}$ -Emission als auch die Wechselwirkung von Xe- mit Ar-Atomen berücksichtigen.

### 6.3.2. Energieübertrag auf Xe/Ar-Mischmoleküle

#### a) Energieübertrag vor der Relaxation

Die Intensitätsabnahme des 2. Kontinuums von Ar ( $1280 \text{ \AA}$ ) mit steigender Xe-Konzentration kann dadurch erklärt werden, daß ein Teil der primär angeregten Ar-Atome nicht in das angeregte Molekül ( $\text{Ar}_2(1,3, \text{L}_u^+)$ ) relaxieren, sondern durch Stöße ihre Energie auf Xe-Atome übertragen. Für einen effektiven Energieübertrag kommen nur solche Akzeptorniveaus in Betracht, die innerhalb von ca.  $200 - 300 \text{ cm}^{-1}$  mit dem Donatorniveau  $4s(3/2)_1$  ( $E = 93750 \text{ cm}^{-1}$ ) übereinstimmen. Das Xe- $9s(3/2)_1$ -Niveau erfüllt diese Bedingung ( $E = 93423 \text{ cm}^{-1}$ ), so daß ein Atom-Atom-Energieübertrag auf dieses Niveau wahrscheinlich ist. Nach Abb. 21 führt eine Bevölkung dieses Niveaus aber nur zu einer Emission bei  $1470 \text{ \AA}$  und  $1700 \text{ \AA}$ . Sowohl die  $1192 \text{ \AA}$ -Emission als auch die Emission des Spin-Bahn-Partners ( $1296 \text{ \AA}$ ) können durch Absorption in höhere Rydbergzustände nicht angeregt werden. Wir nehmen deshalb an, daß die atomaren Xe-Niveaus in der Xe/Ar-Mischung durch die Wechselwirkung mit Ar-Atomen gestört werden. Die Existenz von Xe/Ar-Mischmolekülen (Quasimoleküle) wird durch folgende experimentelle Ergebnisse bestätigt:

- Die Linienform der Absorptionsstrukturen, im Bereich der atomaren Xe - Niveaus, unterscheidet sich deutlich von der in reinem Xe. Die Satelliten im Linienflügel (z. B. auf der hochenergetischen Seite der  $6s$ - bzw.  $6s'$  - Linie (Abb. 41)) können nur durch die Wechselwirkung mit Ar - Atomen erklärt werden.
- Sowohl die  $1296 \text{ \AA}$  - Emission als auch die bei  $1192 \text{ \AA}$  kann durch Absorption in höhere Rydbergzustände angeregt werden. In reinem Xe war dies unmöglich (s. Abb. 21).
- Die Stärke der Absorption im Bereich der atomaren Xe - Niveaus hängt vom Produkt der Partialdrücke von Xe und Ar ab. Am Beispiel der Absorption bei  $1192 \text{ \AA}$  zeigt die Abb. 43 diesen linearen Zusammenhang ( $\ln I_0/I \sim p_{\text{Xe}} \cdot p_{\text{Ar}}$ )

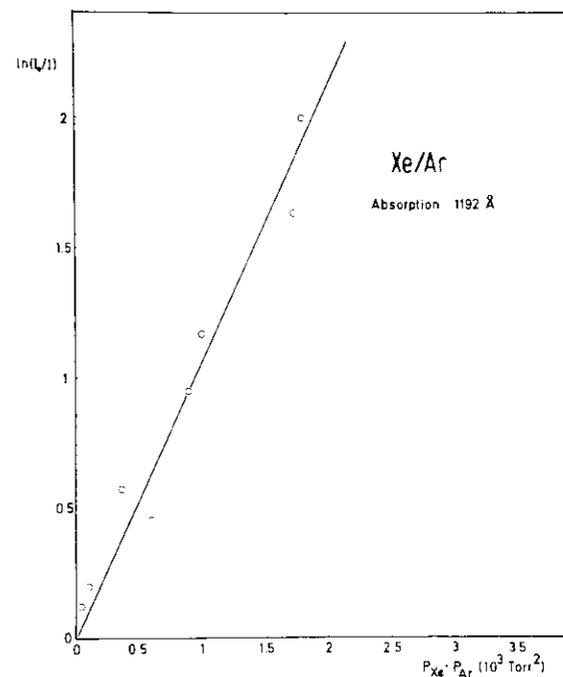
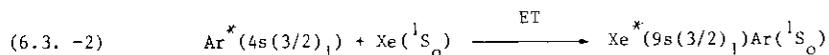


Abb. 43

Absorption von XeAr bei  $1192 \text{ \AA}$  Aufgetragen ist  $\ln(I_0/I)$  über dem Produkt der Partialdrücke von Xe und Ar ( $p_{\text{Xe}}: 0.3-6 \text{ Torr}$ ,  $p_{\text{Ar}}: 300-1000 \text{ Torr}$ ). Der lineare Zusammenhang beweist, ähnlich wie in Abb. 15 für molekulare  $\text{Xe}_2$  - Absorption, die Anregung von XeAr - Mischmolekülen.

Man kann also davon ausgehen, daß in dem Mischsystem Xe/Ar die atomaren Xe-Zustände durch die Anwesenheit der Ar-Atome gestört werden. Genauere Aussagen über die Form der gebildeten Potentialkurven sind aus unseren Messungen nicht möglich. Die Übereinstimmung der Absorptionslinien in der energetischen Lage mit den atomaren Xe-Energieniveaus sowie ihre geringe Halbwertsbreite lassen aber den Schluß zu, daß ausgeprägte Minima in den Potentialkurven nicht auftreten. Xe<sup>+</sup>Ar-Moleküle sind damit nicht stabil.

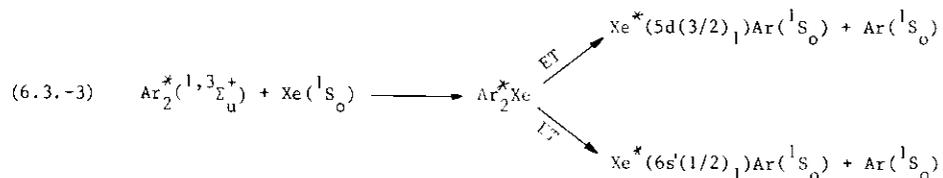
Der oben angenommene Energieübertrag auf das Xe-9s(3/2)<sub>1</sub>-Niveau läßt sich durch die folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Die anschließende Relaxation des Xe<sup>+</sup>Ar-Moleküls in die strahlenden Endzustände erfolgt, verglichen mit der strahlenden Lebensdauer, sehr schnell. Der Relaxationsmechanismus ist dabei vermutlich die Prädissoziation über Termkreuzungen der abstoßenden Potentialkurven.

#### b) Energieübertrag nach der Relaxation

Ist die Relaxation der primär angeregten Ar-Atome in das Ar<sub>2</sub>(<sup>1,3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)-Molekül schneller als der in 6.3.2.1. beschriebene Energieübertrag, werden auf jeden Fall vor dem Übertrag zuerst Moleküle gebildet. Der Energieübertrag erfolgt dann, in Konkurrenz zur strahlenden Emission (1280 Å), über Stöße mit Xe-Atomen:



Wir nehmen an, daß sich dabei kurzzeitig der Zwischenzustand Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>Xe bildet, der über Prädissoziation in die strahlenden Endzustände Xe<sup>+</sup>(5d)Ar und Xe<sup>+</sup>(6s')Ar zerfällt. (Die Wahrscheinlichkeit für Prädissoziation ist in einem dreiatomigen Molekül sehr groß (LF65)). Die weitere Relaxation in die unteren Zustände erfolgt nach den gleichen Mechanismen, wie sie unter a) beschrieben wurden.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Dipol - Dipol Wechselwirkung zwischen einem angeregten Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> - Molekül und einem Xe - Atom nicht ausreicht, den Energieübertragsmechanismus zu erklären. Die optisch angeregten Fluoreszenzmessungen deuten vielmehr darauf hin, daß man die Wechselwirkung von angeregten Xe<sup>+</sup> - Atomen mit Ar - Atomen im Grundzustand berücksichtigen muß.

Eine Zusammenstellung der von uns beobachteten Emissionsbanden von Xe/Ar findet man in Tabelle 6.

## 7. Zusammenfassung

Im Spektralbereich von 1040 - 1500 Å wurden im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal optisch angeregte Fluoreszenzmessungen an gasförmigen Edelgasen durchgeführt. Das Ziel dieser Messungen war die Untersuchung von Relaxationsmechanismen, die für das Verständnis des mit Elektronen gepumpten VUV-Edelgaslasers wichtig sind. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgte mit der Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS am Deutschen Elektronen-Synchrotron.

Für die spektrale Zerlegung der Vakuumultraviolett-Fluoreszenz von Xe, Kr und Ar im Bereich vom 1100 - 2000 Å wurde ein spezieller Monochromator verwendet, der das Fluoreszenzlicht von der Intensität her unter optimaler optischer Anpassung registrierte. Die primäre Anregung des Gases erfolgte ebenfalls monochromatisch mit einer Halbwertsbreite von ca. 3,5 Å. Die Gase wurden in einer mit LiF-Fenstern abgeschlossenen Gaszelle untersucht, die eine gleichzeitige Messung der Photoabsorption zuließ.

Die Anregung der Resonanzniveaus (Xe: 1470 Å, Kr: 1236 Å, Ar: 1066 Å) ergab bei allen drei Gasen vergleichbare Emissionsspektren. Sie enthielten bei niedrigen Drücken (<30 Torr) jeweils die Resonanzemission selbst und weniger intensiv die molekulare Fluoreszenz (1. und 2. Kontinuum). Eine Erhöhung des Druckes führt zu einer Intensitätsabnahme der atomaren Emission zu Gunsten der molekularen Emission. Mit Hilfe von einfachen kinetischen Modellen konnte diese Intensitätsverschiebung quantitativ erklärt werden. Für folgende Messungen wurde eine Modellrechnung durchgeführt.

- 1) Molekulare Anregung im langwelligen Ausläufer der Resonanzlinie von Xe und Kr im Druckbereich von 40 - 150 Torr.
- 2) Anregung des Resonanzniveaus im Bereich von 30 - 150 Torr.

Tabellle 6: Zusammenstellung der gemessenen Emissionsbanden in Xe/Ar (s. Abb. 40)

Struktur	Wellenlänge (Å)	Halbwertsbreite (Å)	Übergang
I	1192	> 25	Xe*(5d(3/2) <sub>1</sub> ) Ar(1s <sub>0</sub> ) → Xe(1s <sub>0</sub> ) Ar(1s <sub>0</sub> )
II	1280	~120	Ar <sub>2</sub> *(1,3L <sub>U</sub> <sup>+</sup> ) → Ar <sub>2</sub> (1L <sub>g</sub> <sup>+</sup> )
III	1296	> 25	Xe*(6s <sup>+</sup> (1/2) <sub>1</sub> ) Ar(1s <sub>0</sub> ) → Xe(1s <sub>0</sub> ) Ar(1s <sub>0</sub> )
IV	1470	~ 40	Xe*(6s(3/2) <sub>1</sub> ) Ar(1s <sub>0</sub> ) → Xe(1s <sub>0</sub> ) Ar(1s <sub>0</sub> )
V	~ 1520	-	Xe <sub>2</sub> *(O <sub>U</sub> <sup>+</sup> , 1 <sub>U</sub> <sup>+</sup> ) → Xe <sub>2</sub> (O <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) (Xe* Ar → Xe Ar) ?
VI	1700	~135	Xe*(1L <sub>U</sub> <sup>+</sup> , 3L <sub>U</sub> <sup>+</sup> ) → Xe <sub>2</sub> (1L <sub>g</sub> <sup>+</sup> )

Aus dem Verhältnis der molekularen zur atomaren Emissionsbande konnte die Geschwindigkeitskonstante für die Relaxation ermittelt werden. Experiment 2 lieferte Dreierstoßkonstanten, die die Bildung von stabilen angeregten Molekülen aus Atomen beschreibt.

Die Anregung des  $6s'(1/2)_1$ -Niveaus in Xe und des  $5s'(1/2)_1$ -Niveaus in Kr (Spin-Bahn-Partner des Resonanzniveaus) führte zu einem unterschiedlichen Verhalten der Fluoreszenz. In Kr (10 - 50 Torr) dominierte bei dieser Anregungsenergie die Emission des Spin-Bahn-Partners. Bei Xe dagegen ist die Ausbeute im Bereich des  $6s'$ -Niveaus nur sehr schwach. Es konnte gezeigt werden, daß die energetische Lage des  $np(1/2)_1$ -Niveaus (Kr:  $n = 5$ ; Xe:  $n = 6$ ) dafür verantwortlich ist. Stoßübergänge in das p-Niveau sind in Xe möglich und führen deshalb zu einer Entvölkerung des  $6s'$ -Niveaus, in Kr ist dieser Übergang unwahrscheinlich.

Im Bereich von  $1192 \text{ \AA}$  wurde bei der Anregung des  $Xe-5d(3/2)_1$ -Niveaus eine weitere schwache Emission beobachtet. Sie wurde dem atomaren Übergang  $5d(3/2)_1 \rightarrow 5p^6(^1S_0)$  zugeordnet. Das Anregungsspektrum dieser Emission sowie die Transmissionsmessungen bestätigten die Annahme von Castex, daß der Verlauf der molekularen Potentialkurven im Bereich des  $5d$ -Niveaus durch die Abstoßung zweier Molekülterme gleicher Symmetrie bestimmt wird.

Bei der Anregung von höheren Rydbergzuständen in Xe konzentrierten sich die Untersuchungen auf das 2. Kontinuum ( $1700 \text{ \AA}$ ). Um die erhöhte Intensitätsausbeute mit wachsender Anregungsenergie zu erklären, wurde ein intramolekularer Relaxationsmechanismus vorgeschlagen. Nach diesem Modell wird die Bildung von hochangeregten Molekülen aus primär angeregten Atomen umso wahrscheinlicher, je höher der angeregte Rydbergzustand ist. Die Bevölkung des untersten angeregten Molekülniveaus ( $^1,3, \Sigma_u^+$ ) erfolgt dann über strahlende Kaskadenzerfälle

(Infrarotemission) innerhalb des molekularen Xe-Systems. Es konnte gezeigt werden, daß der von Lorents vorgeschlagene Zerfall hochangeregter Moleküle durch Prädissoziation in atomare Zustände vermutlich keine große Rolle spielt, da keine nachweisbare Fluoreszenz des  $5d(3/2)_1$ - bzw.  $6s'(1/2)_1$ -Zustandes bei der Anregung von höheren Rydbergzuständen gemessen wurde.

Das Ziel der optischen Anregung des Xe/Ar-Mischsystems war die Untersuchung des Energieübertrags von primär angeregten Ar-Atomen auf Xe. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren (Alpha-Teilchen-Anregung) wurde ein starkes Löschen der molekularen  $Ar_2^+$ -Emission ( $1280 \text{ \AA}$ ) zu Gunsten von relativ scharfen Emissionen im Bereich von atomaren Xe-Übergängen beobachtet. Die dabei im Rahmen dieser Arbeit erstmals gefundene Emissionsbande bei  $1192 \text{ \AA}$  konnte nicht mit der bisher üblichen Theorie des Energieübertrages (Molekül-Atom-Dipol-Dipol-Energieübertrag) erklärt werden. Die durchgeführten Absorptions- und Emissionsmessungen im Bereich der atomaren Xe-Niveaus deuten darauf hin, daß der Energieübertrag auf Xe-Ar-Mischmolekülen erfolgt.

Aus dieser Arbeit ergeben sich eine Fülle von weiterführenden Experimenten, die die Möglichkeit bieten, noch detailliertere Aussagen über das Fluoreszenzverhalten der Edelgase zu machen. Von den vielen denkbaren Experimenten sollen folgende erwähnt werden: die Untersuchung der Infrarotübergänge innerhalb des angeregten molekularen Systems sowie die Messung der Zeitabhängigkeit der einzelnen Fluoreszenzbanden bei unterschiedlichem Gasdruck.

8. Literaturverzeichnis

- ABHSZ76 Ch. Ackermann, R. Brodmann, U. Hahn, A. Suzuki und G. Zimmerer, Phys. stat. sol. 74 (1976) 579.
- ABTZHH76 Ch. Ackermann, R. Brodmann, G. Tolkiehn, G. Zimmerer, R. Haensel und U. Hahn, J. of Luminescence 12113 (1976) 315.
- ACRJ74 R. Atzmon, O. Chesnovsky, B. Raz und J. Jortner, Chem. Phys. Lett. 29 (1974) 310.
- AF69 S. Arai und R.F. Firestone, J. Chem. Phys. 50 (1969) 4575.
- B74 R. Brodmann, Diplomarbeit Universität Hamburg 1974.
- BBGM75 A. Birot, H. Brunet, J. Baly und P. Millet, J. Chem. Phys. 63 (1975) 1469.
- BDG75 T.L. Barr, D. Dee und F.R. Gilmore, JQSRT 15 (1975) 625.
- BM70 R. Boucique und P. Mortier, J. Phys. D3 (1970) 1905.
- BSP75 A. Barbet, N. Sadeghi und J.C. Pebay-Peyroula, J. Phys. B8 (1975) 1776.
- C74 M.C. Castex, Chem. Phys. 5 (1974) 448.
- CD72 M.C. Castex und N. Damany, Chem. Phys. Lett. 13 (1972) 158.
- CD74 M.C. Castex und N. Damany, Chem. Phys. Lett. 24 (1974) 437.
- CP74 J.S. Cohen und R.T. Pack, J. Chem. Phys. 6 (1974) 2372.
- CRJ73 O. Chesnovsky, B. Raz und J. Jortner, J. Chem. Phys. 59 (1973) 3301.
- EM76 E. Matthias, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, private Mitteilung 1976.

- ET69 E. Ellis und N.D. Twiddy, J. Phys. B2 (1969) 1366.
- F74 G.R. Fournier, Opt. Comm. 13 (1974) 385.
- FC75 E.H. Fink, F.J. Comes, Chem. Phys. Lett. 59 (1975) 267.
- FECP71 C.G. Freeman, M.J. McEwan, R.F.C. Claridge und L.F. Philips, Chem. Phys. Lett. 10 (1971) 530.
- FSL73 J.M. Farrar, T.P. Schafer und Y.T. Lee, "Transport Phenomena" A I P conference proceedings no. 11, ed. by J. Kestin (A I P, New York 1973).
- FYT74 D.E. Freeman, K. Yoshino und Y. Tanaka, J. Chem. Phys. 61 (1974) 4880.
- G75 M. Garbuny, "Optical Physics", Academic Press, New York 1965.
- G69 R.P. Godwin, Springer Tracts in Modern Phys. 51 (1969) 1.
- G74 J. Geiger in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", Herausgeber: E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz, Vieweg-Pergamon, Braunschweig 1974.
- GJRS72 A. Gedanken, J. Jortner, B. Raz und A. Szöke, J. Chem. Phys. 57 (1972) 3456.
- Gr71 A. Gedanken, B. Raz, Vacuum 21 (1971) 389.
- GSLI076 K.T. Gillen, R.P. Saxon, D.C. Lorents, G.F. Ice und R.E. Olson, J. Chem. Phys. 64 (1976) 1925.
- H30 J.J. Hopfield, Phys. Rev. 35 (1930) 1130.
- H47 T. Holstein, Phys. Rev. 72 (1947) 1212.
- H50 G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I Spectra of Diatomic Molecules", van Nostrand Reinhold Company, New York 1950.
- H51 T. Holstein, Phys. Rev. 83 (1951) 1159.

- H51 T. Holstein, Phys. Rev. 83 (1951) 1159.
- H74 U. Hahn, Diplomarbeit Universität Hamburg 1974.
- H76 R.P. Haelbich, Diplomarbeit Universität Hamburg 1976.
- HBS69 G.S. Hurst, T.E. Bortner und T.D. Strickler, Phys. Rev. 178 (1969) 4.
- HK66 R.E. Huffman und D.H. Katayama, J. Chem. Phys. 45 (1966) 138.
- HK67 R. Haensel und C. Kunz, Z. Angew. Phys. 23 (1967) 276.
- HLT65 R.E. Huffman, J.C. Larrabee und Y. Tanaka, Appl. Opt. 4 (1965) 1581.
- HM51 J.A. Hornbeck und J.P. Molnar, Phys. Rev. 84 (1951) 621.
- HM71 H.S.W. Massey, "Electronic and ionic impact phenomena", Vol. 3, Oxford 1971.
- HM73 W.J. Hummel und D.O. Moore, "Physikalische Chemie", de Gruyter, Berlin 1973.
- I71 M. Inokuti, Rev. of Mod. Phys. 43 (1971) 297.
- J74 J. Jortner, in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", Herausgeber: E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz, Vieweg Pergamon, Braunschweig 1974.
- JCLO74 P.R. Jones, G.M. Conklin, D.C. Lorents und R.E. Olson, Phys. Rev. A10 (1974) 102.
- KFRE74 H.A. Koehler, L.J. Ferderber, D.L. Redhead und P.J. Ebert, Phys. Rev. A9 (1974) 768.

- KGW74 J.W. Keto, R.E. Gleason Jr. und G.K. Walters, Phys. Rev. Letters 33 (1974) 1365.
- KGBWS76 J.W. Keto, R.E. Gleason Jr., T.D. Bonifield, G.K. Walters und F.K. Soley, Chem. Phys. Letters 42 (1976) 125.
- KKW76 E.E. Koch, C. Kunz und E. Weiner, Optik 45 (1976) 395.
- L32 L.D. Landau, Phys. Z. Sowjet. Un. 2 (1932) 46.
- L76 D.C. Lorents, Physica 82C (1976) 19.
- Le74 P.K. Leichner und R.J. Ericson, Phys. Rev. A9 (1974) 251.
- LEH73 D.C. Lorents, D.J. Eckstrom und D.L. Huestis, Final Report MP 73.2 Contract N00014 - 72 - C - 0457, SRI Project 2018, Stanford Research Inst. Menlo Park, Ca.
- LF65 L.D. Landau und E.M. Lifschits, "Quantum Mechanics", Pergamon New York 1965.
- L072 D.C. Lorents und R.E. Olson, Semiannual Technical Report No. 1, 1972, Stanford Research Inst. Menlo Park, Ca.
- LPCT76 P.K. Leichner, K.F. Palmer, J.D. Cook und M. Thieneman, Phys. Rev. A13 (1976) 1787.
- M49 C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", Natl. Bur. Std. (U.S.) Circ. No. 467 1949.
- M51 H. Margenau, Phys. Rev. 82 (1951) 156.
- M70 R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 52 (1970) 5170.
- M71 M. Martin, J. Chem. Phys. 54 (1971) 3289.

- M74 R.S. Mulliken, Rad. Res. 59 (1974) 357.
- M76 H. Möller, Diplomarbeit Universität Hamburg 1976.
- MBHZ76 H. Möller, R. Brodmann, U. Hahn und G. Zimmerer, solid state communic 20 (1976) im Druck.
- P59 A.V. Phelps, Phys. Rev. 114 (1959) 1011.
- R42 G. Racah, Phys. Rev. 61 (1942) 537.
- R74 C.K. Rhodes, IEEE J. Quantum Electron. QE - 9 (1973) 748 und dort zitierte Referenzen.
- S32 E.C.G. Stueckelberg, Helv. phys. Acta 5 (1932) 370.
- S67 J.A.R. Sanson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons, New York (1967).
- S68 L.W. Sieck, J. Phys. Chem. 72 (1968) 3129.
- S71 K.M. Sando, Mol. Phys. 21 (1971) 439.
- S72 K.M. Sando, Mol. Phys. 23 (1972) 413.
- SB75 J. Szudy und W.E. Baylis, J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer 15 (1975) 641.
- SHBPMW70 T.E. Stewart, G.S. Hurst, T.E. Bortner, J.E. Parks, F.W. Martin und H.L. Weidner, J.O.S.A. 60 (1970) 1290.
- S 31 W. Steiner, Z. phys. Chem. Abt. B, Bd. 15 (1931) 18.
- T55 Y. Tanaka, J.O.S.A. 45 (1955) 710.
- T67 R. Turner, Phys. Rev. A158 (1967) 121.
- TA70 R.R. Timpson und J.M. Anderson, Can. Jour. Phys. 48 (1970) 1817.

- TH72 N. Thounard und G.S. Hurst, Phys. Rev. A5 (1972) 1110.
- TJL58 Y. Tanaka, A.S. Jursa und F.J. LeBlanc, J.O.S.A. 48 (1958) 304.
- TY63 Y. Tanaka, K. Yoshino, J. Chem. Phys. 39 (1963) 3081.
- TY68 Y. Tanaka, K. Yoshino, J. Chem. Phys. 50 (1968) 3087.
- TY70 Y. Tanaka, K. Yoshino, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2012.
- TYF73 Y. Tanaka, K. Yoshino und D.E. Freeman, J. Chem. Phys. 59 (1973) 5160.
- TZ54 Y. Tanaka, M. Zelikooff, Phys. Rev. 93 (1954) 933.
- W33 V. Weisskopf, Physik. Zeits. 34 (1933) 1.
- W67 P.G. Wilkinson, Can. J. of Phys. 45 (1967) 1715.
- W74 W. Wiene, J. Phys. B7 (1974) 850.
- WB65 P.G. Wilkinson und E.T. Byram, Appl. Opt. 4 (1965) 581.
- WKW75 S.C. Wallace und G.A. Kenney-Wallace, Int. J. Radiat. Chem. 7 (1975) 345.
- WT55 P.G. Wilkinson und Y. Tanaka, J.O.S.A. 45 (1955) 344.
- WNL74 W. Wiene und J. Wiene-Lennarts, Phys. Lett. 47A (1974) 37.
- Z32 C. Zener, Proc. R. Soc. A137 (1932) 696.

Die vorliegende Arbeit entstand am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg innerhalb der Forschungsgruppe F 41 in den Jahren 1974 - 1976.

Herrn Prof. Dr. R. Haensel danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Den Herren Dr. G. Zimmerer, Dipl. Phys. U. Hahn und H. Möller danke ich für zahlreiche Anregungen und Unterstützung bei der experimentellen Durchführung. Weitere wertvolle Diskussionsbeiträge stammen von Dr. V.A. Danilychev (Lebedev Physik Inst. Moskau), Dr. E.H. Fink und Dr. D. Haaks (Universität Bonn), Dr. N. Schwentner (Universität Kiel) und Prof. Dr. E. Matthias (Freie Universität Berlin).

Mein Dank gilt darüber hinaus den Angehörigen des Deutschen Elektronen-Synchrotrons und des II. Inst. für Experimental Physik, die sich am technischen Aufbau des Experimentes beteiligten. Der Werkstatt vom Inst. für Experimental Physik der Universität Kiel unter Leitung von Herrn Tode, danke ich für die Anfertigung des Sekundärmonochromators.

Bei der Fertigstellung der Arbeit halfen Herr J. Schmidt, Frau D. Dembkowski und Fräulein K. Köhler durch Photoarbeiten. Frau R. Siemer übernahm die mühevollen Schreibarbeit. Dafür möchte ich ihnen herzlich danken.