

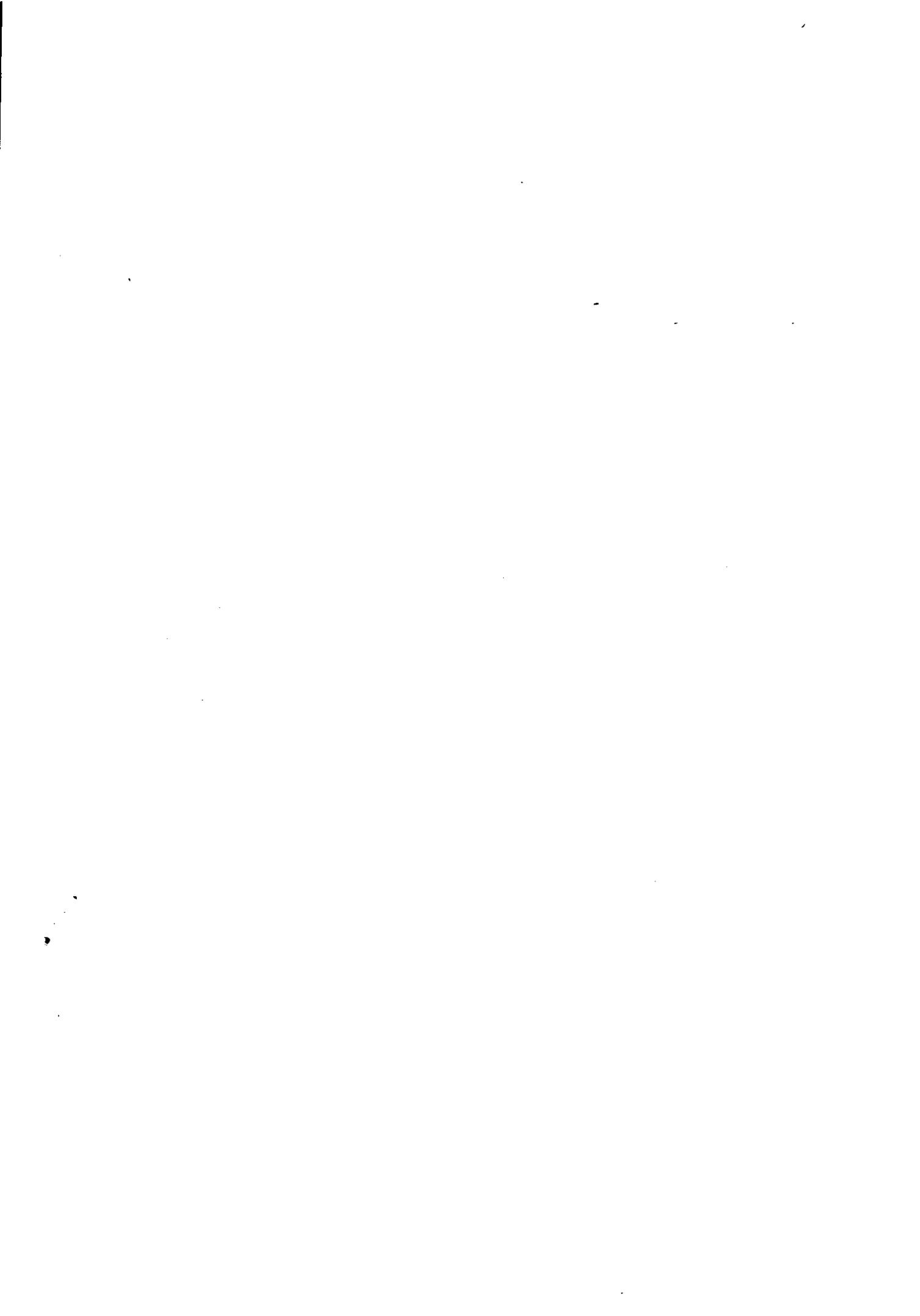
Interner Bericht
DESY F41-78/05
September 1978

DESY-Bibliothek
7. DEZ. 1978

VUV-FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE VON NO UND H₂ BEI
SELEKTIVER ANREGUNG MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG

von

Rüdiger Zietz



Inhaltsverzeichnis

Seite

VUV-Fluoreszenzspektroskopie von NO und H₂ bei
selektiver Anregung mit Synchrotronstrahlung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

eingereicht dem Fachbereich Physik der

Universität Kaiserslautern

von

Rüdiger Ziets

aus Korbach/Hessen

Betreuer: Prof. Dr. W. Sroka / Prof. Dr. H. Schmoranser

Juni 1978

1. Einleitung	1
2. Experimentelle Anordnung	3
2.1 Meßprinzip	3
2.2 Speicherring DORIS als Lichtquelle	4
2.3 Primärmonochromator	5
2.4 Fluoreszenzapparatur	6
2.4.1 Druckstufe	6
2.4.2 Gaseinlaßsystem und Gasselle	7
2.4.3 Referenzanordnung	8
2.4.4 Sekundärmonochromator	11
2.4.5 VUV-Detektor und Nachweiselektronik	13
2.5 Durchführung der Messungen	16
2.6 Vakuumsystem	17
2.7 Bestimmung von Fluoreszenzquerschnitten aus Anregungsspektren	18
3. Experimentelle Ergebnisse	23
3.1 Anregungsspektren für integral nachgewiesene VUV-Fluoreszenz	23
3.2 Fluoreszenzspektren bei kontinuierlicher Anregung	28
3.3 Fluoreszenzspektren bei selektiver Anregung	31
3.4 Anregungsspektren selektierter Fluoreszenz- strahlung	35
3.4.1 Anregung von Fluoreszenz in NO	36
3.4.2 Anregung von Ly α -Strahlung in H ₂	39
3.4.3 Anregung selektierter Molekülfluoreszenz von H ₂	42
3.5 Bestimmung der relativen spektralen Empfindlich- keit des gesamten VUV-Nachweissystems	44
4. Molekülphysikalische Grundlagen	47
4.1 Photoanregung von Gasmolekülen	47
4.2 Quantenmechanische Beschreibung eines strahlenden Elektronenübergangs	47
4.3 Auswahlregeln für optische Übergänge	49

	<u>Seite</u>
4.4 Molekulare Anregungs- und Zerfallsprozesse bei selektiver Photoanregung	50
4.5 Fluoreszenzdeaktivierungsprozesse	52
4.5.1 Minimalenergie für Fluoreszenzanregung	55
4.6 Autoionisation und Prädissociation von hochangeregten Molekülzuständen	56
4.6.1 Auswahlregeln für strahlungslose Übergänge	58
4.7 Molekülorbitale des NO und NO ⁺	58
4.8 Potentialkurven des H ₂ und NO	60
5. Diskussion der Meßergebnisse	63
5.1 Bildung angeregter Molekülionenzustände in NO	63
5.2 Dissoziative Anregung von Atomfluoreszenz in NO	67
5.2.1 Dissoziative Anregung der NI 124,3 nm-Fluoreszenz	68
5.2.2 Dissoziative Anregung der NI 149,3 nm-Fluoreszenz	71
5.2.3 Dissoziative Anregung der NI 120,0 nm-Fluoreszenz	72
5.2.4 Dissoziative Anregung der OI 130,4 nm-Fluoreszenz	74
5.3 Selektiv angeregte Kontinuumsstrahlung des B → X-Übergangs in H ₂	76
5.4 Diskussion der H ₂ -Molekülfluoreszenz	85
5.4.1 Direkte Anregung und Emission diskreter Banden	85
5.4.2 Direkte Anregung und Emission eines Kontinuums	87
5.4.3 Anregung der Lyman-Banden über Kaskaden	87
5.4.4 Anregung von H ₂ -Molekülfluoreszenz mit $\lambda_B = 161$ nm	88
5.4.5 Anregung von H ₂ -Molekülfluoreszenz mit $\lambda_B = 139,5$ nm	90
6. Zusammenfassung	93
7. Literaturverzeichnis	95

1. Einleitung

Durch die Absorptionsspektroskopie im Vakuum-Ultravioletten (VUV) ist die energetische Lage von hochangeregten Zuständen bei kleinen gasförmigen Molekülen wie H₂, NO, usw. bekannt (vgl. COOK und METZGER (1964b), METZGER et al. (1967), LEE et al. (1973)), jedoch kann mit der Absorptionsspektroskopie im allgemeinen nur wenig über die angeregten Prozesse wie Fluoreszenzemission, Dissociation und Ionisation ausgesagt werden. Zur Untersuchung dieser Abklingprozesse eignen sich Methoden, die auf den Nachweis einzelner Zerfallsprozesse ausgerichtet sind, wie z.B. die Photoelektronenspektroskopie, die Photoionisationsmessungen gegebenenfalls mit gleichzeitiger Massenselektion und insbesondere die Fluoreszenzspektroskopie.

Die Fluoreszenzspektroskopie gestattet nicht nur die Beobachtung strahlender Molekülübergänge, sondern auch den detaillierten Nachweis von Dissociations- und Ionisationsprozessen, sofern diese mit der Emission von Fluoreszenzstrahlung verbunden sind.

Bisher konnte Fluoreszenzstrahlung im VUV nur dann dispergiert nachgewiesen und damit auch die Elektronenzustände der angeregten Produkte bestimmt werden, wenn entweder unselektiv oder mit einer intensiven Linienlichtquelle angeregt wurde (vgl. BEYER und WELGE (1964)). Bei selektiver Anregung im VUV, z.B. mit dispergierter Strahlung einer Kontinuumslampe oder eines Synchrotrons, konnte die Fluoreszenzstrahlung wegen ihrer geringen Intensität nur undispergiert oder mit einer breitbandigen Filter-Detektor-Anordnung beobachtet werden (vgl. METZGER et al. (1967), SROKA und ZIETZ (1973), HERTZ et al. (1974)).

Eindeutige Aussagen über die Zerfallsprozesse der angeregten Molekülzustände erfordern in den meisten Fällen die Selektivität sowohl bei der Anregung, als auch bei der Analyse der emittierten Fluoreszenzstrahlung.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die Zerfallsprozesse hochangeregter Molekülzustände von NO und H₂ bei selektiver VUV-Anregung mit der VUV-Fluoreszenzspektroskopie zu untersuchen. Hierzu war eine Apparatur zu entwickeln, die gegenüber der früheren Anordnungen hauptsächlich in zwei Punkten einen beträchtlichen experimentellen Fortschritt darstellt:

Einerseits sollte die dispergierte Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS als intensive Lichtquelle ausgenutzt werden. Andererseits wurde ein dem speziellen Problem angepaßter Monochromator mit rauscharfem Einzelphotonennachweis konzipiert und realisiert.

Ausschlaggebend für die Auswahl der Molekül-gase NO und H₂ für die ersten Messungen mit der neuen Apparatur waren neue theoretische Vorhersagen über hochangeregte Zustände des NO (vgl. LEFEBRE-BRION (1971)) und über die Photodissoziation des H₂ (vgl. DALGARNO, HERZBERG und STEPHENS (1970)), die bisher nicht experimentell überprüft wurden.

Die Apparatur wird im Kapitel 2 beschrieben. Im Kapitel 3 sind die erzielten Meßergebnisse dargestellt. Einige zur Interpretation der Meßergebnisse notwendige Grundlagen und Begriffe werden im Kapitel 4 bereitgestellt, und im Kapitel 5 werden die Meßergebnisse diskutiert. Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse folgt im Kapitel 6.

2. Experimentelle Anordnung

2.1 Meßprinzip

Synchrotronstrahlung im Energiebereich von 10 bis 35 eV wird mit einem Monochromator - im folgenden zur Unterscheidung Primärmonochromator genannt - dispergiert und auf das molekulare Untersuchungsgas in der Gasselle fokussiert. Die in der Gasselle angeregte VUV-Fluoreszenz wird mit einem lichtstarken Sekundärmonochromator spektral serlegt und mit Einzelphotonennachweis registriert. Zur Untersuchung der Fluoreszenz wurden mit dem in Abb. 1 schematisch dargestellten experimentellen Aufbau Fluoreszenzspektren bei selektiver und kontinuierlicher Anregung und Anregungsspektren für definierte Fluoreszenzangangskanäle aufgenommen.

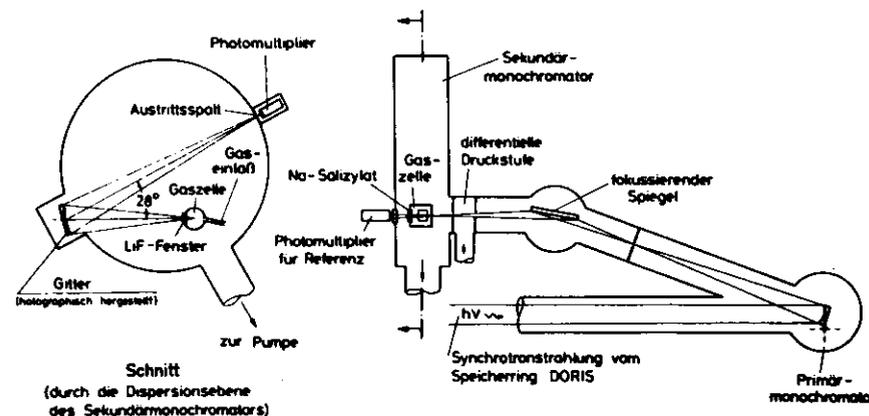


Abb. 1 Schema der experimentellen Anordnung für VUV-Fluoreszenzspektroskopie

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden die anregende Lichtquelle, der zur selektiven Anregung benutzte Primärmonochromator und die eigentliche Fluoreszenzapparatur mit ihren Komponenten beschrieben.

2.2 Speicherring DORIS als Lichtquelle

Die vorliegenden Fluoreszenzuntersuchungen wurden mit der Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS des Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg durchgeführt.

Die Synchrotronstrahlung entsteht bei der radialen Beschleunigung relativistischer Elektronen (und Positronen) im Speicherring. Die charakteristischen Eigenschaften des Speicherrings als Lichtquelle, wie die Spektralverteilung des Kontinuums, die Bündelung der Strahlung in der Bahnebene, die Polarisation, die Zeitstruktur und weitere Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sind an anderer Stelle ausführlich dargestellt worden (s. z.B. MARR et al. (1972) und darin zitierte Arbeiten). Eine Beschreibung des Synchrotronstrahlungslabors am Speicherring findet man bei KOCH, KUNZ und WEINER (1976).

Im hier benutzten Spektralbereich für die anregende Strahlung von 40 nm - 120 nm ist die Strahlungsintensität, angegeben in Photonen/s · nm, bei Elektronenenergien über 1,5 GeV unabhängig von der Elektronenenergie und direkt proportional zum Speicherringstrom. Die hohe Anregungsintensität von ca. 10^{10} Photonen/(s · Bandbreite)* hinter dem Austrittsspalt des Primärmonochromators mit einer Bandbreite von ca. 0,2 nm ermöglicht den photoelektrischen Nachweis der VUV-Fluoreszenz auch bei selektiver Anregung und auch im Falle der Molekülfluoreszenz, bei der sich die Intensität eines elektronischen Übergangs auf ein Bandensystem verteilt, das sich über einen größeren Wellenlängenbereich erstreckt. Typische Elektronenströme während der Meßperiode im Mai 1977 waren 150 mA bei der Neufüllung des Speicherrings und 80 mA am Ende der Lebensdauer einer Füllung nach 3 bis 4 h.

*) Schätzwert nach privater Mitteilung von Brodmann, Hahn, Zimmerer

2.3 Primärmonochromator

Eine Beschreibung des zur selektiven Anregung verwendeten Primärmonochromators ist bei BRODMANN (1976) zu finden.

Die dem Benutzer der Synchrotronstrahlung zur Verfügung stehende experimentelle Anordnung besteht im wesentlichen aus dem durch ein Strahlrohr mit dem Speicherring verbundenen Primärmonochromator mit Schrittmotorantrieb und Steuerelektronik sowie einem fokussierenden Spiegel hinter dem Austrittsspalt.

Die Synchrotronstrahlung gelangt über einen ebenen Glasvorspiegel mit einem Glanzwinkel von $7,5^\circ$ zum 1 m normal incidence Monochromator, der in modifizierter Wadsworth-Montierung (s. SKIBOWSKI und STEINMANN (1967)) mit vertikaler Dispersions-ebene ausgeführt ist. Bei unseren Messungen wurde ein konkaves Originalgitter der Fa. Bausch & Lomb mit folgenden Daten benutzt:

Oberflächenmaterial	Gold
Gitterradius	2217,6 mm
geritzte Fläche	30 x 50 mm ²
Strichzahl	1200 Linien/mm
Blasewellenlänge (erste Ordnung)	60 nm.

Bei einer Weite des festen Austrittspaltes von 150 µm betrug die aus der Halbwertsbreite der nullten Ordnung sowie aus Anregungsspektren (s. Abschn. 3.1) ermittelte Bandbreite 0,2 nm. Die Wellenlängenskala wurde durch die nullte Ordnung (entsprechend 0 nm) und bekannte Autoionisationslinien im Photospektrum von O_2^+ (s. z.B. COOK und METZGER (1964a)) bzw. bekannte Absorptionsstrukturen der Meßgase bei erhöhtem Druck im Transmissionspektrum festgelegt und fortlaufend überprüft. Die Reproduzierbarkeit der Wellenlänge betrug etwa 0,1 nm. Ein toroidaler Spiegel fokussiert das divergierende Bündel der monochromatisierten Strahlung, so daß der Querschnitt im Abstand von 60 cm von der Spiegelmitte auf 2 mm Breite · 1 mm Höhe eingeeengt wird.

2.4 Fluoreszenzapparatur

Zur Untersuchung der selektiv angeregten Fluoreszenz von kleinen Molekülen wurde eine neue Apparatur konstruiert und aufgebaut. Das Kernstück der Apparatur bildet ein Sekundärmonochromator zur Dispersion der VUV-Fluoreszenz, der in einem Resipient von 560 mm Innendurchmesser und 280 mm Länge integriert ist. Der in Ultrahochvakuumtechnik ausgeführte Resipient bietet Platz für verschiedene experimentelle Anordnungen. Bisher realisiert wurden eine speziell für Fluoreszenzuntersuchungen an Gasen entwickelte Gasselle nebst Sekundärmonochromator und Detektor. Ebenfalls vorhanden, aber bisher nur für Kontrollmessungen benutzt, ist ein Quadrupolmassenfilter für Photoionisationsmessungen (vgl. REINKE (1973)) und ein breitbandiges Fluoreszenznachweisssystem bestehend aus einem LiF-Filter und einem Channeltron.

Um den Wechsel mit anderen Apparaturen, die ebenfalls an dem 1 m-Primärmonochromator betrieben werden, zu erleichtern, sind der Resipient, die Druckstufe, das Gaseinlaßsystem sowie eine Turbomolekularpumpe auf einer gemeinsamen Grundplatte montiert. Die Grundplatte ihrerseits ist justierbar auf einer in der Höhe einstellbaren Platte gelagert. Dadurch läßt sich die Apparatur so ausrichten, daß die Blenden der Druckstufe das konvergierende Strahlenbündel umschließen und der Fokus genau in der Ebene der Eintrittsblende der Gasselle liegt. Der Anschluß der Apparatur an den Primärmonochromator erfolgt über einen Federbalg. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten der Fluoreszenzapparatur beschrieben.

2.4.1 Druckstufe

Für die hohen Photoenergien, die zur Fluoreszenzanregung bei kleinen Molekülen erforderlich sind, wurde eine eintrittsseitig offene Gasselle vorgesehen, da keine geeigneten optischen Fenstermaterialien bekannt sind. Um den Anschluß einer offenen Gasselle mit einem typischen Meßgasdruck von 10^{-2} mbar an das Ultrahoch-

vakuumsystem des Primärmonochromators mit 10^{-9} mbar zu ermöglichen, mußte eine leistungsfähige differentiell gepumpte Druckstufe zwischen Spiegelkammer und Resipient eingefügt werden. Die Druckstufe (s. Abb. 1) besteht aus der Eintrittsblende der Gasselle und zwei weiteren Blenden, die mit jeweils vier unabhängig voneinander einstellbaren Blendenbacken ausgerüstet sind, um die Blendenöffnungen an den Querschnitt des konvergierenden Strahlenbündels bzw. des Fokus anzupassen. Das aus der Gasselle in den Resipienten auströmende Gas wird kontinuierlich mit einer Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 450 ℓ/s abgepumpt. Eine weitere Turbomolekularpumpe mit 200 ℓ/s Saugleistung evakuiert den Raum zwischen den Blenden der Druckstufe.

2.4.2 Gaseinlaßsystem und Gasselle

Das Meßgas wurde ohne weitere Reinigung aus 1 ℓ - oder 10 ℓ - Stahlflaschen mit einem Druckminderer entnommen und in einem Gasvorratsgefäß auf konstantem Druck von etwa 600 mbar gehalten. Dieser Druck wurde mit einem Pirani-Wärmeleitungsmanometer (Autovac, Fa. LKB) gemessen. Aus dem Gasvorratsgefäß gelangt das Meßgas durch ein Feindosierventil zur Gasselle. Eine hinter dem Feindosierventil angeordnete "Millitorr"-Ionisationsmeßröhre (Modell 971-5009, Fa. Varian) gestattet die Messung des Druckes in der evakuierten Gasselle ($\lesssim 10^{-6}$ mbar) und des Meßgasdruckes während des Experiments. Die Druckschwankungen waren während der mehrstündigen Messung kleiner als $\pm 5\%$, so daß auf eine Korrektur verzichtet wurde.

Die speziell für die Untersuchung der Fluoreszenz gasförmiger Moleküle konstruierte Gasselle hat einen Innendurchmesser von 25 mm. Die offene Eintrittsblende besitzt zur Anpassung an den Fokus des Toroidspiegels vier unabhängig voneinander einstellbare Blendenbacken, die weitgehend gasdicht ausgeführt sind. Ein 1 mm dickes LiF-Fenster läßt die Fluoreszenzstrahlung senkrecht zur Richtung der Primärstrahlung und parallel zur Speicher-ringebene und damit parallel zur Polarisationssebene auf das

Gitter des Sekundärmonochromators fallen. Wie im Abschn. 2.4.4 ausgeführt ist, wurde aus Intensitätsgründen auf einen Eintrittsspalt verzichtet und statt dessen ein etwa 7 mm langer Abschnitt der leuchtenden Gasskule benutzt. Um den Einfluß der Vorabsorption (vgl. Abschn. 2.7) vernachlässigbar klein zu halten, wurde das seitliche LiF-Fenster sehr nahe (4,5 mm) hinter der Eintrittsblende angeordnet.

Zusätzlich ist die Gaszelle für Übersichtsmessungen mit einem breitbandigen Fluoreszenznachweissystem ausgestattet, bestehend aus einem 1 mm dicken LiF-Filter und einem Channeltron, welches ca. 1/100 des vollen Raumwinkels senkrecht zur Polarisations-ebene erfaßt. Der Nachweisbereich erstreckt sich etwa von 105 nm bis 135 nm.

Außerdem war bei den vorliegenden Messungen ein für Photoionisationsmessungen mit Massenanalyse umgebauter Quadrupolmassenanalysator (Typ QMG 101, Fa. Balsers), ähnlich dem von REINKE (1973) beschriebenen Analysator angeschlossen, der zur Wellenlängenkalibrierung des Primärmonochromators und zur Kontrolle der Gasreinheit eingesetzt wurde.

Am Ende der Gaszelle befindet sich der Strahlungskonverter für die im nächsten Abschnitt beschriebene Referenzanordnung.

2.4.3 Referenzanordnung

Der transmittierte Photonenfluß wird 86 mm hinter der Eintrittsblende der Gaszelle mit einer auf einem Quarzfenster aufgetragenen Natriumsalizylatschicht konvertiert. Das vom Natriumsalizylat emittierte Fluoreszenzlicht, dessen Ausbeute im verwendeten Photonenenergiebereich als konstant angesehen werden kann (s. SAMSON (1967)) wird außerhalb des Rezipienten mit einem Fotomultiplier (Typ 9502 S, Fa. EMI) registriert. Dieses Referenzsignal kann zur Intensitätsnormierung der gemessenen Spektren benutzt werden. Das Normierungsverfahren wird im Abschn. 2.4.5 beschrieben.

Die Verwendung des transmittierten Lichtes als Referenz bietet gegenüber einer Anordnung, die einen vor der Gaszelle abgetrennten Teil des primären Strahlenbündels benutzt, den Vorteil, daß das Referenzsignal bei kleinen Änderungen der Strahlänge, wie sie beim Durchfahren der primären Wellenlänge auftreten, proportional zur Rate der in der Gaszelle anregenden Photonen bleibt, solange sich die relative Absorption in der Gaszelle nur wenig ändert (s. Abschn. 2.7).

Die spektrale Intensitätsverteilung der anregenden Strahlung, das Primärspektrum, gemessen mit dem Referenzmultiplier ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die typische Referenz-

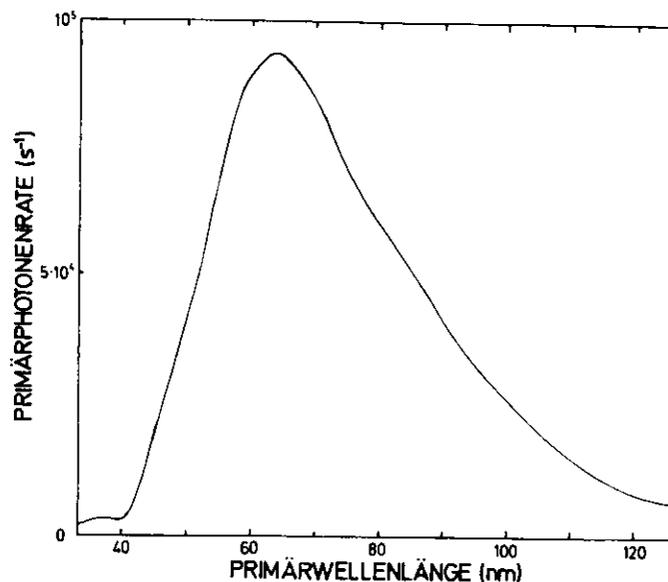


Abb. 2 Spektrale Intensitätsverteilung der anregenden Strahlung hinter dem Austrittsspalt des Primärmonochromators, aufgenommen mit einer frischen Natriumsalizylatschicht.

zählrate bei 150 mA Speicherringstrom erreicht im Maximum des Spektrums 10^5 s^{-1} , während die Untergrundzählrate etwa 20 s^{-1} beträgt. Der spektrale Verlauf des Primärspektrums wird im wesentlichen bestimmt durch die Spektralverteilung der auf das Gitter fallenden Synchrotronstrahlung und den wellenlängenabhängigen Gitterwirkungsgrad, der hauptsächlich durch die Bedampfung und den Blase des Gitters gegeben ist.

Es wurde festgestellt, daß sich der Verlauf des Referenzspektrums im Laufe der Meßzeit veränderte. Während die Meßkurve in Abb. 2 mit einer frischen Natriumsalicylat-schicht aufgenommen wurde, zeigt ein nach etwa 80 h Meßzeit mit NO aufgenommenes Primärspektrum in Abb. 3 eine deutliche Änderung des relativen Verlaufs im kurzwelligen Bereich.

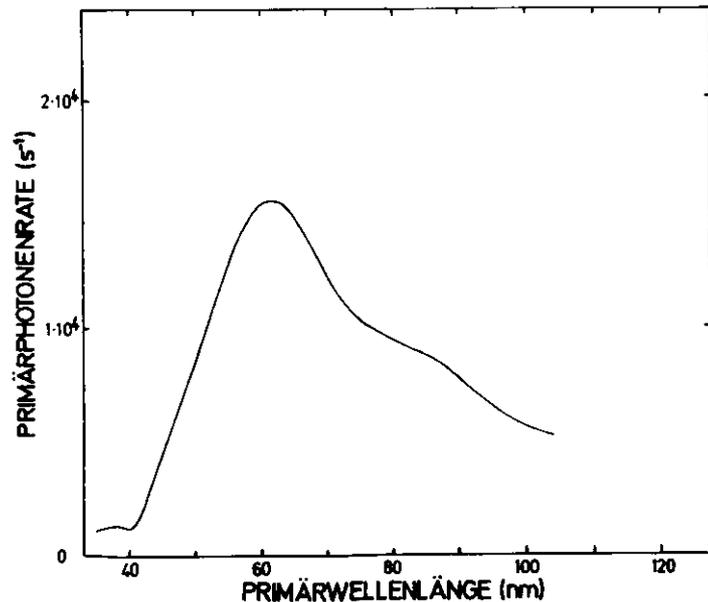


Abb. 3 Primärspektrum, aufgenommen mit Natriumsalicylat nach ca. 80 h Meßzeit mit NO

Wahrscheinlich ist die verminderte Quantenausbeute des Natriumsalicylates auf eine Reaktion mit dem Meßgas oder mit seinen Dissoziationsfragmenten unter der Einwirkung der Primärstrahlung zurückzuführen. Deshalb wurde die Natriumsalicylatschicht regelmäßig erneuert.

2.4.4 Sekundärmonochromator

Mit früheren Anordnungen zur Messung der VUV-Fluoreszenzstrahlung (z.B. COOK und METZGER (1964b), BEYER und WELGE (1964), SROKA und ZIETZ (1973)) konnte die Fluoreszenzstrahlung nur breitbandig und mit nur näherungsweise bekannter spektraler Nachweisempfindlichkeit gemessen werden. Die Wellenlängen der beobachteten Strahlungskomponenten und damit die Anregungsprozesse konnten meistens nicht oder nur indirekt bestimmt werden.

Der neue Sekundärmonochromator zur spektralen Zerlegung der Fluoreszenzstrahlung stellt insofern die schon immer gewünschte Weiterentwicklung der früheren Anordnung (SROKA und ZIETZ (1973)) dar, die durch die hohe Intensität der anregenden Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS möglich wurde. Der Sekundärmonochromator sollte folgenden Anforderungen gerecht werden:

Die Bandbreite sollte 1 bis 2 nm betragen, um z.B. Molekülbanden voneinander trennen zu können. Der nutzbare Wellenlängenbereich sollte auf 110 nm - 200 nm erweitert werden. Die Raumwinkelverluste sollten möglichst klein gehalten werden. Wegen der sehr geringen Fluoreszenzintensität sollte das Gitter einen hohen Wirkungsgrad und einen geringen Streulichtanteil aufweisen.

Als die für diesen Zweck am besten geeignete Monochromator-montierung wurde eine asymmetrische Montierung von POUÉY (1975) gewählt, die folgendermaßen charakterisiert werden kann:

Der feste Winkel $2\theta = 26^\circ$ zwischen den ein- und ausfallenden Strahlen bewirkt eine von der Wellenlänge unabhängige Bildweite. Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt durch eine einfache Drehung des Gitters um eine Achse, die tangential zur Gitteroberfläche und parallel zu den Gitterfurchen und den Spalten verläuft. Verwendet wird ein holographisch hergestelltes Gitter, das optisch korrigiert ist.

Nach Angaben von POUVEY (1975) ergibt die Montierung mit einem $108 \cdot 108 \text{ mm}^2$ großen Gitter mit 500 mm Krümmungsradius gegenüber einem 400 mm Seya-Namioka-Monochromator bei gleicher Bandbreite einen rund 17-fachen Intensitätsgewinn.

Die von Pouey vorgeschlagene Montierung wurde an die Erfordernisse der Fluoreszenzapparatur angepaßt. So mußte auf einen Eintrittsspalt verzichtet werden, der den nutzbaren Raumwinkel stark eingeschränkt oder einen mit großen Reflexionsverlusten behafteten Spiegel erfordert hätte. Statt dessen dient ein etwa 9 mm langer, 1 mm hoher Abschnitt des scharf begrenzten fluoreszierenden Gasvolumens in der Gaszelle als Spalterersatz. Der Sekundärmonochromator wurde mit vertikaler Dispersions Ebene in den Rezipienten integriert (vgl. Abb. 1). Er erfaßt in horizontaler Richtung, also parallel zur Polarisations Ebene, einen Anteil von 0,0055 des vollen Raumwinkels.

Das im Sekundärmonochromator verwendete Gitter der Firma Jobin-Yvon ist holographisch hergestellt und hat folgende Daten:

Beschichtung	Al + MgF ₂
Gitterradius	500 mm
Gitterfläche	$108 \cdot 108 \text{ mm}^2$
Strichzahl	1200 Linien/mm
optisch korrigierter Spektralbereich (erste Ordnung)	110 - 200 nm

Der Wellenlängenantrieb erfolgt durch einen federbelasteten Sinustrieb, der über eine Lineardurchführung von einem Schrittmotor angetrieben wird. Ein Schritt entspricht einer Wellenlängenänderung von 0,1 nm. Die Wellenlängenkalibrierung wurde mit

Atommultipletts von N- und O-Atomen und Ly α -Strahlung durchgeführt. Bei der verwendeten Spaltweite von 1 mm des Austrittsspalts wurde eine Auflösung von etwa 1,5 nm erreicht. Durch Vergleich mit theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten gelang es, die spektrale Nachweisempfindlichkeit im Bereich von 118 - 165 nm zu ermitteln (s. Abschn. 3.5).

2.4.5 VUV-Detektor und Nachweiselektronik

Der Nachweis von dispergierter Fluoreszenzstrahlung bei selektiver Anregung und einem Meßgasdruck im 10^{-2} mbar-Bereich erfordert neben einer intensiven Lichtquelle und einem lichtstarken Sekundärmonochromator einen rauscharmen Detektor mit hoher Quantenausbeute. Bei den niedrigen Raten nachgewiesener Fluoreszenzphotonen von typisch 10 s^{-1} kommt nur der Einzelphotonennachweis und die digitale Speicherung und Verarbeitung der Daten in Frage. Bei den vorliegenden Messungen wurde die dispergierte Fluoreszenzstrahlung mit einem VUV-empfindlichen Fotomultiplier (Typ EMR 541 G-08) nachgewiesen, der unmittelbar hinter dem Austrittsspalt des Sekundärmonochromators angeordnet war. Der mit einem LiF-Fenster und einer CsJ-Kathode ausgerüstete Fotomultiplier besaß bei einer Hochspannung von -3,3 kV eine Nullrate von einigen Impulsen je Minute. Durch die CsJ-Kathode wurde andererseits der nutzbare Nachweisbereich auf Wellenlängen kleiner als ca. 186 nm eingeschränkt (s. Abschn. 3.5).

Die Abb. 4 zeigt das Blockschaltbild der Nachweis- und Speicherelektronik. Die Einzelimpulse der beiden Fotomultiplier für die Fluoreszenz und die Referenz werden mit jeweils einem Vor- und einem Hauptverstärker verstärkt und gelangen in die Diskriminatoren. Ein manuell betätigtes Gate, das zwischen Diskriminatoren und Zählern eingefügt wurde, erlaubt es, die Messung zu einer beliebigen Zeit zu unterbrechen (z.B. wenn eine neue Füllung des Speicherrings notwendig ist) und später fortzusetzen. Da sich der Vorwahlzähler des Referenzkanals bisher nur in

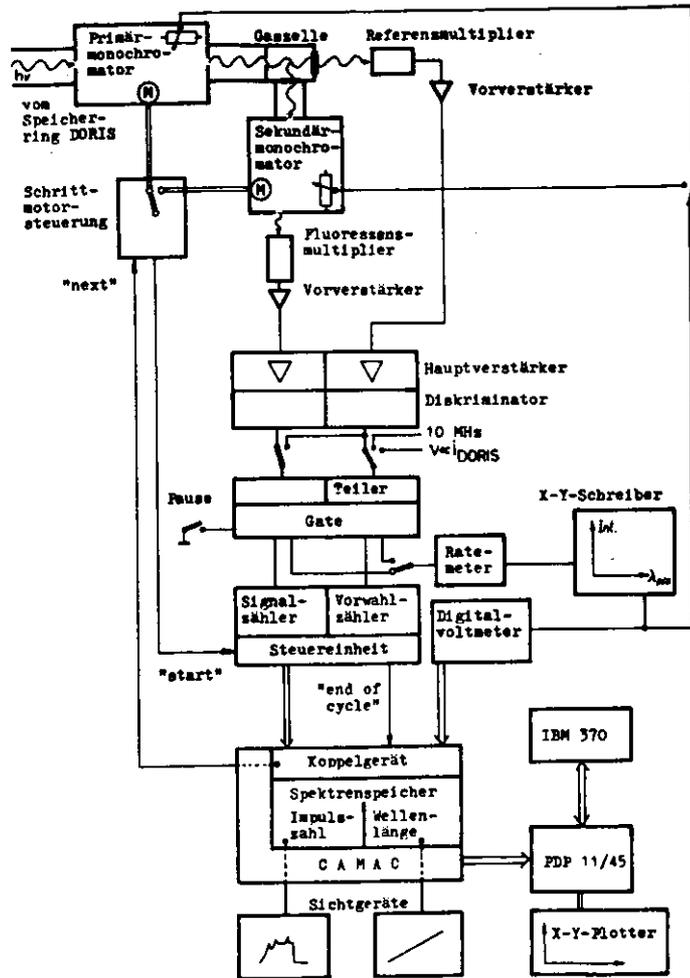


Abb. 4 Blockschaltbild der Nachweis- und Speicher-elektronik

Zehnerpotenzschritten einstellen ließ, wurde ein unerschaltbarer Dualteiler für das Referenzsignal eingefügt, so daß jetzt eine bessere Anpassung der Meßzeit je Punkt an das Meßproblem möglich ist.

Folgende Signalquellen können auf dem Eingang des Teilers des Referenzkanals geschaltet werden:

1. der Referenzmultiplizier,
2. ein Impulssignal, dessen Frequenz proportional zum Speicherringstrom ist ($1\text{kHz} \propto 1\text{mA}$), und
3. ein 10 MHz-Signal (für konstante Meßzeiten).

Außerdem wurde eine Anschlußmöglichkeit geschaffen, um die Diskriminatorsignale mit Ratemetern in allerdings nicht normierte Analogsignale umzuwandeln und als Funktion der Wellenlänge mit einem X-Y-Schreiber aufzunehmen. Diese Möglichkeit wird zur ständigen Kontrolle während der Messung und z.B. beim Einstellen der nullten Ordnung der Monochromatoren genutzt.

Die Normierung der Spektren auf gleiche Anzahl von Referenzimpulsen geschieht während der Datennahme dadurch, daß bei den automatisch ablaufenden Zählzyklen die Meßdauer bei einer bestimmten Wellenlänge von der Intensität der anregenden Strahlung abhängt. Wenn der Vorwahlzähler die eingestellte Impulszahl erreicht hat, werden die Zählereingänge gesperrt und ein "end of cycle"-Signal ausgegeben. Über das Koppelgerät im CAMAC-Überrahmen werden Signalsähler und das Digitalvoltmeter für die Wellenlängenanzeige ausgelesen und in beiden Spektrenspeichern abgespeichert. Falls die vorhandenen 256 Kanäle noch nicht belegt sind, gibt das Koppelgerät einen Startimpuls ("next") an die Schrittmotorsteuerung, die daraufhin den Wellenlängentrieb des Monochromators um die vorgewählte Schrittzahl verstellt und mit dem "start"-Signal bewirkt, daß die Zähler auf Null gesetzt und ein neuer Zählzyklus beim nächsten Meßpunkt gestartet wird. Der Inhalt der Spektrenspeicher wird zur Kontrolle auf Sichtgeräten gezeigt.

Nach Beendigung der Datennahme werden die Spektrenspeicher vom Kleinrechner PDP 11/45 ausgelesen und die Meßergebnisse dort auf Magnetplatte und -band gespeichert. Die weitere Bearbeitung der Daten mit dem Kleinrechner erfolgte anhand von Programmen von NIELSEN (1974). Zur graphischen Darstellung der Spektren im gewünschten Format ist ein X-Y-Plotter an den Kleinrechner angeschlossen. Umfangreichere Berechnungen können über eine on-line-Verbindung mit dem Großrechner IBM 370 durchgeführt werden.

2.5 Durchführung der Messungen

Die Umschaltmöglichkeiten der Meß- und Steuerelektronik (s. Abb. 4) gestatten die Aufnahme von Anregungs-, Fluoreszenz- und Primärspektren.

Bei der Messung von Anregungsspektren wird das Fluoreszenzsignal dem Signalkähler, das Signal des Referenzmultipliers dem Vorwahlzähler und das Wellenlängensignal des Primärmonochromators dem Digitalvoltmeter zugeführt. Bei festeingestellter Wellenlänge des Sekundärmonochromators wird die Wellenlänge der anregenden Strahlung in Schritten von typischerweise 0,03 nm vergrößert. Das gemessene Anregungsspektrum ist damit auf gleiche Anzahl von Primärphotonen am Ende der Gaszelle normiert.

Zur Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums wird dagegen bei fester Einstellung des Primärmonochromators der Wellenlängenbereich des Sekundärmonochromators schrittweise (typische Schrittweite 0,3 nm) durchfahren. Zur Normierung wird wiederum das Referenzmultipliersignal oder, bei kontinuierlicher Anregung mit der nullten Ordnung, das dem Speicherringstrom proportionale Frequenzsignal benutzt.

Durch die Umschaltung des Referenzmultipliersignals auf den Signalkähler und Normierung auf den Speicherringstrom bei leerer Gaszelle ist es möglich, die Intensitätsverteilung der anregenden Strahlung, das Primärspektrum, aufzunehmen.

Bei 150 mA Speicherringstrom betragen die typischen Meßzeiten für ein Fluoreszenzspektrum 1 h und für ein Anregungsspektrum bis zu 8 h. Ein Primärspektrum ist wegen der höheren Zählraten in ca. 15 min aufzunehmen.

2.6 Vakuumsystem

Der Anschluß der Fluoreszenzapparatur an das Ultrahochvakuum-system des Primärmonochromators erfordert ein möglichst kohlenwasserstoffarmes Vakuum, da sich sonst bei Bestrahlung mit intensivem VUV-Licht relativ schnell auf den Oberflächen der Gitter und der Spiegel Beläge aus geackten Kohlenwasserstoffen bilden, die die Reflektivität beträchtlich herabsetzen (vgl. KOCH et al. (1976)). Aus diesem Grunde wurden nur Ionengetter- und Turbomolekularpumpen für die Evakuierung zugelassen. Die Wahl fiel auf die Turbomolekularpumpen, weil der Rezipient außer für Fluoreszenzexperimente auch z.B. bei Photoionisationsmessungen für den Nachweis langsamer Ionen geeignet sein sollte und in diesem Fall Störungen von einer Ionengetterpumpe zu erwarten wären. Wie schon im Abschnitt 2.4.1 erwähnt, wird der Rezipient, in dem sich die offene Gaszelle befindet, mit einer Turbomolekularpumpe (Turbovac 450, Fa. Leybold-Heraeus) mit einer Saugleistung von 450 ℓ/s und die Druckstufe mit 200 ℓ/s (TPU 200, Fa. Balsers/Pfeiffer) evakuiert. Als Vorvakuumpumpen werden zwei 2-stufige Drehschieberpumpen (Typ 2030 und 2012, Fa. Alcatel) mit 9,3 ℓ/s bzw. 3,3 ℓ/s Saugleistung verwendet.

Bei geschlossenem Gasinlaßventil ist ohne Ausheizen ein Enddruck von $8 \cdot 10^{-7}$ mbar im Rezipienten und $4 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Druckstufe mit Ionisationsmeßröhren (Typ 971/5008, Fa. Varian) zu messen. Bei einem NO-Meßgasdruck von $7 \cdot 10^{-2}$ mbar gemessen mit einer "Millitorr"-Röhre (Typ 971/5009, Fa. Varian) hinter dem Feindosierventil erreichte der Betriebsdruck in der Druckstufe etwa $4 \cdot 10^{-6}$ mbar, während der Druck im Primärmonochromator nicht beeinflusst wurde.

Um die Rückströmung von Pumpenöldämpfen beim Stillstand der Pumpen zu verhindern, wird das Vakuumsystem der Fluoreszenzapparatur überwacht und gegebenenfalls automatisch belüftet. Die beiden Turbomolekularpumpen sind durch die mittlere Blende der Druckstufe miteinander verbunden. Deshalb müssen beide Pumpen gemeinsam betrieben und gemeinsam abgeschaltet werden. Das gleiche gilt für die Ionengetterpumpe der Toroidspiegelkammer (Saugleistung 60 l/s, Fa. Varian), weil die Spiegelkammer mit der Druckstufe in Verbindung steht.

Überwacht werden die folgenden Größen bzw. Zustände:

1. das Vakuum im Rezipienten oder in der Druckstufe mit einer Ionisationsmeßröhre,
2. der gemeinsame Kühlwasserkreislauf der Turbomolekularpumpen,
3. der Strom der Vorvakuum-pumpen mittels Motorschutzschalter, die mit Meldekontakten ausgerüstet sind, und
4. der Betriebszustand der Turbomolekularpumpen.

Falls bei 1. bis 4. eine Störung des normalen Betriebszustandes auftritt oder die Stromversorgung ausfällt, werden die Pumpen gemeinsam abgeschaltet und die gesamte Fluoreszenzapparatur mit einem batteriebetriebenen Ventil zeitverzögert belüftet. Die Zeitverzögerung dient der Überbrückung kurzzeitiger Störung. Beim Anlauf der Pumpen und für Testzwecke lassen sich die Überwachungsfunktionen einzeln von Hand überbrücken.

2.7 Bestimmung von Fluoreszenzquerschnitten aus Anregungsspektren

Um den Zusammenhang zwischen den gemessenen Anregungsspektren und den betreffenden Fluoreszenzquerschnitten darzustellen, sollen zur Vereinfachung die folgende Annahme gemacht werden: Der Druckgradient in der offenen Gaszelle und der Meßgasdruck außerhalb der Gaszelle ist zu vernachlässigen. Von der Anregung der Fluoreszenz durch Sekundärprozesse und der Schwächung der Fluoreszenz durch Löschprozesse und Absorption in der Gaszelle kann abgesehen werden. Es wird trotz möglicher Polarisation

der Fluoreszenzstrahlung ihre isotrope Verteilung angenommen. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für die Fluoreszenzstrahlung ist innerhalb des Sichtbereiches des Sekundärmonochromators konstant.

Wenn diese Voraussetzungen gegeben sind, kann die Photonenrate $d\dot{N}_f(\lambda_p)$ der von einem Wegelement $d\ell$ längs der Achse der Gaszelle im geometrischen Sichtbereich des Sekundärmonochromators emittierten Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit von der Primärwellenlänge λ_p beschrieben (vgl. GENTIEU und MENTALL (1973)) werden durch

$$d\dot{N}_f(\lambda_p) = n \sigma_f(\lambda_p) I_1(\lambda_p) e^{-n\sigma_a(\lambda_p)\ell} d\ell \quad (1)$$

$$\text{mit } I_1(\lambda_p) = I_0(\lambda_p) e^{-n\sigma_a(\lambda_p)S_1}, \quad (1a)$$

wobei

n	die Teilchendichte in der Gaszelle,
$\sigma_f(\lambda_p)$	der Wirkungsquerschnitt für Anregung der Fluoreszenz im spektralen Nachweisbereich,
$I_1(\lambda_p)$	der durch Vorabsorption geschwächte Photonenfluß beim Eintritt in den Sichtbereich des Sekundärmonochromators,
$\sigma_a(\lambda_p)$	der totale Absorptionswirkungsquerschnitt für die anregende Strahlung,
ℓ	die Weglänge im Sichtbereich des Sekundärmonochromators,
$I_0(\lambda_p)$	der Photonenfluß durch die Eintrittsblende der Gaszelle und
S_1	die Vorabsorptionsweglänge ist.

Zur Erläuterung der benutzten Bezeichnungen ist in der Abb. 5 die Geometrie der Gaszelle skizziert.

Die Integration über den Sichtbereich $0 \leq \ell \leq \ell_1$ liefert

$$\dot{N}_f(\lambda_p) = I_1(\lambda_p) \sigma_f(\lambda_p) \frac{1 - e^{-n\sigma_a(\lambda_p)\ell_1}}{\sigma_a(\lambda_p)} \quad (2)$$

Bei einem typischen NO Druck von 0,035 mbar und bei Zimmertemperatur sind im absoluten Absorptionsmaximum des verwendeten

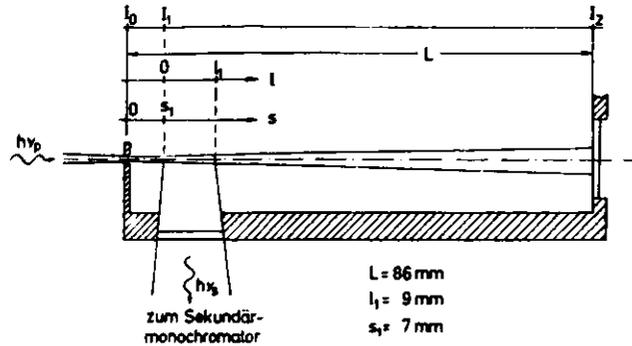


Abb. 5 Skizze der Geometrie der Gasselle zur Erläuterung der in Abschnitt 2.7 verwendeten Größen

Primärwellenlängenbereiches bei $\lambda_p = 81,1 \text{ nm}$ die Bedingungen

$$n\sigma_a \cdot l_1 \ll 1 \text{ und } n\sigma_a \cdot s_1 \ll 1 \text{ erfüllt,}$$

so daß $I_1(\lambda_p) \sim I_0(\lambda_p)$ und

$$e^{-n\sigma_a(\lambda_p) \cdot l_1} \sim 1 - n\sigma_a(\lambda_p) \cdot l_1.$$

Mit diesen Näherungen erhält man für Gl. (2)

$$\dot{N}_f(\lambda_p) = I_0(\lambda_p) \sigma_f(\lambda_p) n l_1. \quad (3)$$

Die durch diese Näherung bewirkte Abweichung beträgt höchstens 7%. Abgesehen vom Absorptionsmaximum überschreitet der durch die Näherung verursachte Fehler nicht 4%.

Die Impulsrate des Referenzmultipliers \dot{N}_r , der den Photonenfluß am Ende der Gasselle mißt, ergibt sich zu

$$\dot{N}_r(\lambda_p) = I_0(\lambda_p) e^{-n\sigma_a(\lambda_p) \cdot L} \cdot Q_k(\lambda_p) V_r \eta_r \quad (4)$$

Dabei bedeuten

- L die gesamte Absorptionslänge in der Gasselle,
- $Q_k(\lambda_p)$ die Quantenausbeute des Natriumsalizylat-Konverters,
- V_r die geometrischen und optischen Verluste und
- η_r den Wirkungsgrad des Fotomultipliers für die Fluoreszenzstrahlung des Natriumsalizylats.

Zwischen der gemessenen Signalrate des Fluoreszenzmultipliers \dot{N}_s und der VUV-Fluoreszenzphotonenrate \dot{N}_f besteht folgender Zusammenhang, wenn von der Untergrundzählrate abgesehen werden kann:

$$\dot{N}_s(\lambda_p, \lambda_s) = \dot{N}_f(\lambda_p) V_f \eta_f(\lambda_s) = I_1(\lambda_p) n \sigma_f(\lambda_p) l_1 V_f \eta_f(\lambda_s) \quad (5)$$

Hierbei bedeuten

- V_f den gesamten Raumwinkelverlust beim Nachweis der Fluoreszenzstrahlung,
- $\eta_f(\lambda_s)$ ist die relative Empfindlichkeit des gesamten VUV-Nachweissystems in Abhängigkeit von der Sekundärwellenlänge λ_s (s. Abschn. 3.5).

Die Normierung des Fluoreszenzsignals \dot{N}_s mit Hilfe des Referenzsignals \dot{N}_r in der beschriebenen Weise (s. Abschn. 2.4.5) entspricht der Division des Fluoreszenzsignals durch das Referenzsignal und ergibt das normierte Fluoreszenzsignal

$$N_{s, \text{norm}}(\lambda_p, \lambda_s) = \frac{\dot{N}_s}{\dot{N}_r} = V \sigma_f(\lambda_p) \eta_f(\lambda_s) n l_1 e^{-n\sigma_a(\lambda_p)[s_1 - L]} \quad (6)$$

wobei $V = \frac{V_f}{V_r \cdot Q_k \eta_r}$ nicht von λ_p abhängt,

da die Quantenausbeute Q_k im verwendeten Energiebereich als konstant angesehen werden kann (SAMSON (1967)).

Der Faktor $e^{-n\sigma_a(\lambda_p)[s_1 - L]}$ beschreibt die Verfälschung, die durch die Absorption in der Gasselle hervorgerufen wird. Bei einem ausreichend kleinen Meßgasdruck p ist das normierte Fluoreszenzsignal $N_{s, \text{norm}}$ also direkt proportional zu p und σ_f . Daher wird durch Messen eines normierten Anregungsspektrums bei konstantem Druck der relative Anregungsquerschnitt für die vom

Sekundärmonochromator selektierte Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit von der Primärwellenlänge bestimmt, wobei dieser allerdings noch mit der Spaltfunktion des Primärmonochromators gefaltet ist. Wenn innerhalb der Bandbreite des Sekundärmonochromators nur Strahlung von einem einzelnen elektronisch (und gegebenenfalls vibronisch) angeregten Zustand auftritt und die Besetzung dieses Zustandes nicht durch Kaskaden und Stöße beeinflusst wird, dann entspricht σ_f dem relativen Anregungsquerschnitt des Prozesses, der zu diesem angeregten Zustand führt.

3. Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die erzielten Meßergebnisse dargestellt und die Kalibrierung des VUV-Nachweissystems beschrieben. Anhand der geseigten Spektren wird erläutert, welche Beiträge zur Aufklärung der Anregungs- und Zerfallsprozesse mit den verschiedenen Meßmethoden gewonnen werden können. Die eingehende Diskussion der experimentellen Ergebnisse folgt im Kapitel 5, während im nächsten Kapitel die zur Interpretation notwendigen molekülphysikalischen Grundlagen zusammengestellt sind.

3.1 Anregungsspektren für integral nachgewiesene VUV-Fluoreszenz

Die Abb. 6 und 7 zeigen jeweils für H_2 und für NO die gesamte nachgewiesene Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ_p der anregenden Strahlung. Dabei wurde der Sekundärmonochromator in nullter Ordnung betrieben und der Primärwellenlängenbereich schrittweise durchfahren.

Bei diesen Anregungsspektren handelt es sich um Übersichtsmessungen, die zeigen sollen, in welchem Bereich der Primärwellenlänge bzw. Anregungsenergie mit der Apparatur nachweisbare Fluoreszenz auftritt und insbesondere bei welcher maximaler Wellenlänge die Fluoreszenz einsetzt. Diese Art der Messung, bei der die verschiedenen Komponenten der Fluoreszenzstrahlung nicht getrennt nachgewiesen werden, entspricht der früheren Meßmethode mit breitbandigem Nachweis (s. z.B. BEYER und WELGE (1964), METZGER et al. (1967), SROKA und ZIETZ (1973), HERTZ et al. (1974)).

Im Falle des Fluoreszenzanregungsspektrums von H_2 (Abb. 6) zeigt schon der Vergleich mit den eingetragenen Schwingungsniveaus v' des elektronisch angeregten $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes des H_2 (nach SHARP (1971)), daß diese die primär angeregten Molekül-

Abb. 6 Anregungsspektrum für integral nachgewiesene VUV-Fluoreszenz in H_2
Eingetragen sind die Schwingungsniveaus der B- und C-Zustände (nach SHARP (1971)).

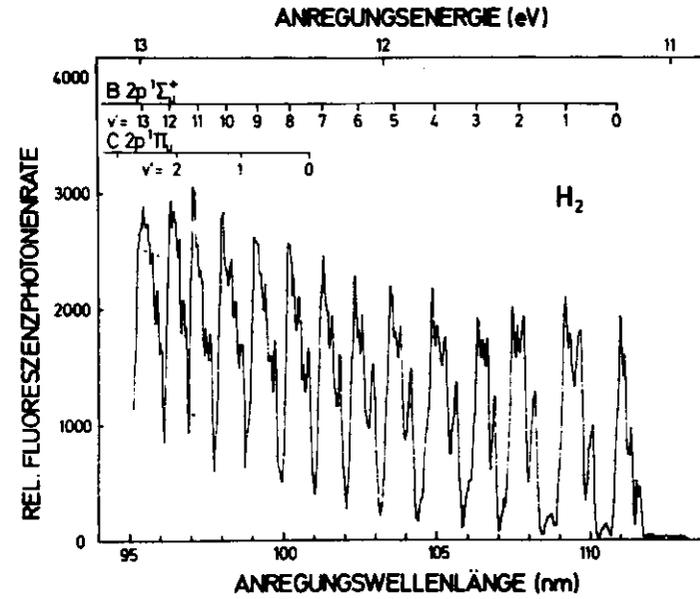
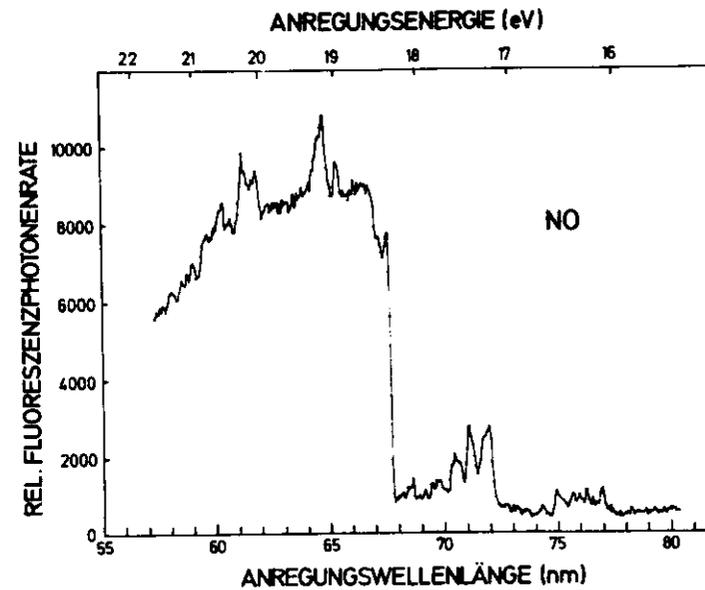


Abb. 7 Anregungsspektrum für integral nachgewiesene VUV-Fluoreszenz in NO



zustände sind, die die beobachtete Fluoreszenz produzieren. Bis $v' \leq 7$ ist diese Zuordnung eindeutig, da bei diesen Energien keine weiteren elektronisch angeregten Singulett-Zustände des H_2 bekannt sind. Erst oberhalb des Niveaus $v' = 7$ des B-Zustandes kann auch der $C \ ^1\Pi_u$ -Zustand optisch aus dem Elektronengrundzustand $X \ ^1\Sigma_g^+$ angeregt werden. Da außerdem die Anregungsenergie bei diesem Spektrum immer kleiner als die Dissoziations- und Ionisationsenergie ist, bleibt nur die Molekülfluoreszenz als mögliche Fluoreszenzart. (Die verschiedenen Fluoreszenzarten werden in Abschn. 4.4 behandelt).

Abb. 8 zeigt einen Ausschnitt aus Abb. 6, der die Bandbreite der anregenden Strahlung erkennen läßt. Während die Schwingungsbänder noch deutlich getrennt werden, sind die Rotationslinien

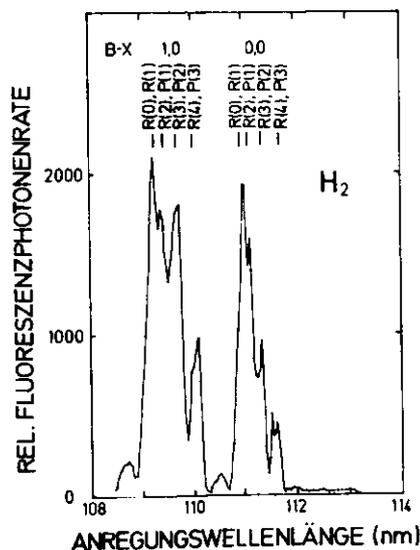


Abb. 8 Ausschnitt des in Abb. 6 geseigten Fluoreszenzspektrums von H_2 . Die Lage der in Tab. 1 aufgeführten Absorptionslinien der 1,0- und 0,0-Bande des Lyman-Systems ist eingeseichnet.

bei den B, v' -Zuständen nur teilweise aufgelöst. Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, treten die Rotationslinien der 0,0- und 1,0-Bande des B-X Übergangs in H_2 paarweise mit einem so geringen Wellenlängenabstand $\Delta\lambda_1$ auf, daß sie im Spektrum als eine Linie erscheinen. Die Wellenlängenabstände zwischen den Linienpaaren $\Delta\lambda_2$ können jedoch aufgelöst werden.

Tab. 1 Wellenlängenabstände der Rotationslinien der B-X Banden des H_2 (nach WILKINSON (1968))

Bande	Rotationslinien	mittlere Wellenlänge $\bar{\lambda}$ (nm)	Abstand der paarweisen Linien $\Delta\lambda_1$ (nm)	Abstand zwischen den Linienpaaren $\Delta\lambda_2$ (nm)
0,0	R(0),R(1)	110,84	0,05	0,17
	R(2),P(1)	111,01	0,00	0,24
	R(3),P(2)	111,25	0,01	0,35
	R(4),P(3)	111,60	0,01	
1,0	R(0),R(1)	109,25	0,05	0,17
	R(2),P(1)	109,42	0,00	0,24
	R(3),P(2)	109,66	0,03	0,34
	R(4),P(3)	110,00	0,04	

Das H_2 -Molekül mit seinen extrem großen Rotationskonstanten ist in dieser Arbeit der einzige Fall, bei dem Rotationsstruktur sichtbar wird. Im Gegensatz zum H_2 -Spektrum (Abb. 6) ist aus dem Anregungsspektrum der integral nachgewiesenen NO-Fluoreszenz (Abb. 7) die Bestimmung der verschiedenen Arten der Fluoreszenz erst nach einer spektralen Zerlegung möglich. Der steile Anstieg bei 67,7 nm wurde schon von

METZGER et al. (1967) dem Einsatz der Molekülionenfluoreszenz des Übergangs $NO^+ A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ zugeordnet. Im Gegensatz zu den Messungen von METZGER et al. (1967) wird in dem Spektrum der Abb. 7 auch bei längeren Wellenlängen noch Fluoreszenz nachgewiesen, die in Kapitel 5 als dissoziativ angeregte Atomfluoreszenz gedeutet wird.

3.2 Fluoreszenzspektren bei kontinuierlicher Anregung

Im Gegensatz zu den in Abschn. 3.1 erwähnten Messungen mit breitbandigen Filteranordnungen können Fluoreszenzspektren bei kontinuierlicher Anregung mit dem Primärmonochromator in nullter Ordnung in den meisten Fällen darüber Aufschluß geben, ob die im Anregungsspektrum integral nachgewiesene Fluoreszenzstrahlung (vgl. Abschn. 3.1) aus mehreren Komponenten besteht und bei welchen Wellenlängen diese auftreten. Wenn das Fluoreszenzspektrum aus wenigen, kaum überlappenden Komponenten besteht, kann aufgrund der Lage im Spektrum eine versuchsweise Zuordnung der einzelnen Strahlungskomponenten zu den verschiedenen Fluoreszenzanregungsprozessen durch Vergleich mit Literaturwerten vorgenommen werden. Diese Zuordnung muß aber stets durch die Aufnahme eines Anregungsspektrums für die Produktion dieser selektierten Fluoreszenzstrahlung überprüft werden. Dabei ist insbesondere das erste Auftreten der Strahlung bei oder wenig oberhalb der theoretischen Minimalenergie (s. Abschn. 4.5.1) für die Anregung dieser Fluoreszenz ein starkes Indiz für die richtige Zuordnung.

Im kontinuierlich angeregten Fluoreszenzspektrum von H_2 (Abb. 9) dominiert in der Nähe von 122 nm ein Peak, der in Übereinstimmung mit dem Anregungsspektrum als Ly α -Emission (vgl. Abschn. 3.4.2) von dissoziativ angeregten H-Atomen angesehen wird. Bei der übrigen Strahlung handelt es sich sehr wahrscheinlich ausschließlich um Molekülfluoreszenz (s. Abschn. 4.4), da alle weiteren Linien von angeregten H-Atomen außerhalb des

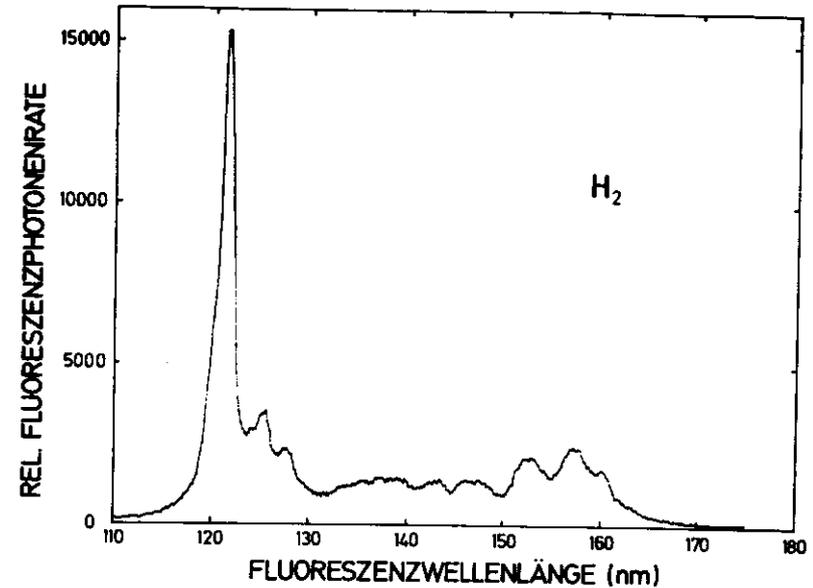


Abb. 9 Mit dem Primärmonochromator in nullter Ordnung kontinuierlich angeregtes Fluoreszenzspektrum von H_2

Nachweisbereiches liegen und Strahlung von angeregtem H_2^+ nicht bekannt ist. Weil das Spektrum der H_2 -Molekülfluoreszenz keine deutlichen Strukturen aufweist, ist eine Zuordnung der beobachteten Fluoreszenzstrahlung zu bestimmten Anregungsprozessen aus diesem Spektrum nicht möglich. Erst bei selektiver Anregung können die sich überlappenden Strahlungskomponenten getrennt und zugeordnet werden.

In der Abb. 10 wird das Fluoreszenzspektrum von NO bei kontinuierlicher Anregung gezeigt.

Im Gegensatz zum H_2 -Spektrum überlappen sich im NO-Spektrum die einzelnen Strahlungskomponenten kaum. Deshalb ist hier die oben erwähnte Zuordnung über die Wellenlänge der Fluoreszenz-

strahlung teilweise möglich. Die identifizierten v', v'' -Banden

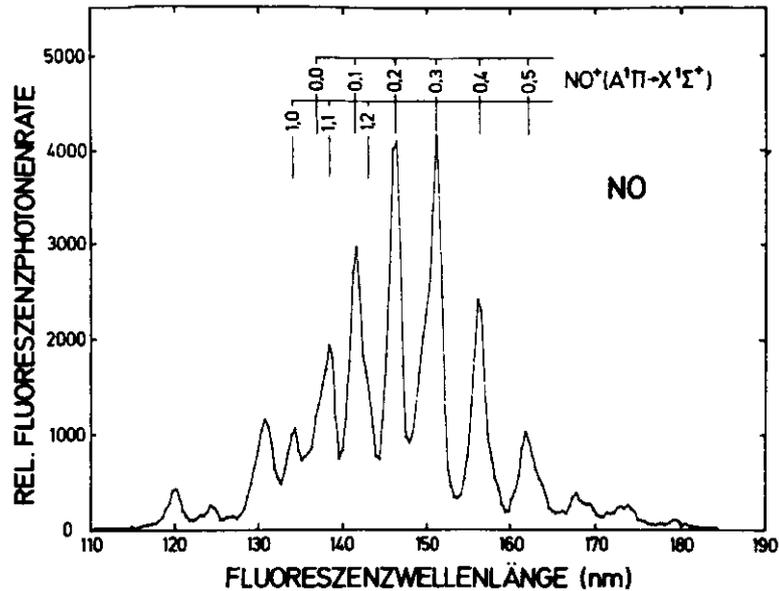


Abb. 10 Kontinuierlich angeregtes Fluoreszenzspektrum von NO. Zur Identifizierung sind einige v', v'' -Banden des $\text{NO}^+ A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ Übergangs nach BAER und MIESCHER (1953) eingetragen.

des $\text{NO}^+ A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ -Übergangs (BAER-MIESCHER-Banden) mit $v' = 0$ und 1 sind in die Abb. 10 eingetragen (nach BAER und MIESCHER (1953)). Eine Zuordnung der übrigen Strahlungskomponenten ist zu erwarten, wenn das Fluoreszenzspektrum durch die selektive Anregung bei Photonenenergien, die nicht zur Anregung der Molekülfluoreszenz ausreichen, vereinfacht wird (s. Abschn. 3.3.).

3.3 Fluoreszenzspektrum bei selektiver Anregung

Fluoreszenzspektroskopie bei selektiver Anregung entspricht der Anregung mit einer Linienlichtquelle, wie sie unter anderen von BEYER und WELGE (1964), sowie JUDGE und LEE (1972) für Fluoreszenzuntersuchungen benutzt wurden. Der Vorteil einer Linienlichtquelle gegenüber der Synchrotronstrahlung ist in der meist höheren Intensität und der geringen Bandbreite zu sehen; die Anregung mit der dispergierten Synchrotronstrahlung bietet demgegenüber den entscheidenden Vorteil, daß die Photonenenergie bei ausreichender Intensität stetig verändert werden kann, wie es für Anregungsspektren notwendig ist. Bei Einstrahlung einer festen Photonenenergie werden im allgemeinen Kontinuumszustände direkt angeregt, wobei der Überschuß ΔE der Photonenenergie $h\nu_p$ über die Einsatzenergie des betreffenden Kontinuums E_{grenz}

$$\Delta E = h\nu_p - E_{\text{grenz}}$$

als kinetische Energie des Photoelektrons oder der Dissoziationsfragmente fortgetragen wird. Nur bei zufälliger Übereinstimmung der Photonenenergie $h\nu_p$ mit der diskreten Anregungsenergie E' eines gebundenen, hochangeregten elektronischen Molekülzustandes können neben der direkten Anregung von Fluoreszenz auch indirekte Anregungsprozesse wie Autoionisation und Prädissoziation auftreten.

Im selektiv angeregten Fluoreszenzspektrum tritt deshalb nur Fluoreszenzstrahlung von solchen Anregungsprozessen auf, deren theoretische Minimalenergie (s. Abschn. 4.5.1) kleiner oder gleich der Energie der eingestrahlteten VUV-Photonen ist. Auf diese Weise können Anregungs- und Zerfallsprozesse voneinander getrennt werden, die zwar die gleiche oder eine in der Wellenlänge nur wenig verschiedene Fluoreszenzstrahlung bewirken, aber bei unterschiedlichen Photonenenergien angeregt werden.

Ein Beispiel dafür ist das in Abb. 11 gezeigte selektiv angeregte Fluoreszenzspektrum von NO. Die Photonenenergie wurde mit 17,4 eV ($\lambda_p = 71,3$ nm) so gewählt, daß die NO^+ A \rightarrow X-Banden nicht angeregt werden können. Bei den jetzt vollständig getrennten Peaks handelt es sich - wie durch Anregungsspektren bestätigt wurde - um Multiplettstrahlung von angeregten neutralen

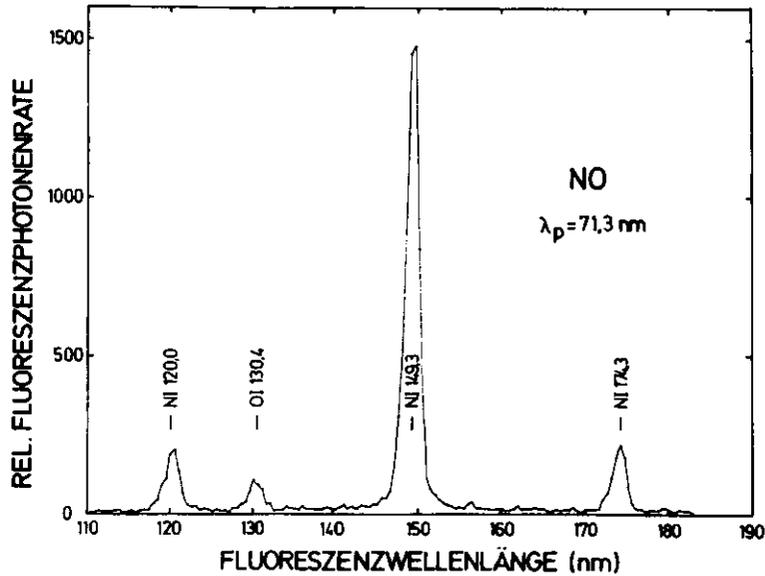


Abb. 11 Fluoreszenzspektrum von NO bei Anregung mit $h\nu_p = 17,4$ eV

Die identifizierten Atommultipletts sind mit ihrer Wellenlänge in nm gekennzeichnet.

Stickstoff- und Sauerstoffatomen. Strahlung von dissoziativ angeregten Ionen oder neutralen Molekülen wurde nicht beobachtet

und ist auch aufgrund der bekannten Potentialkurven nach GILMORE (1965) nicht zu erwarten.

Die einzelnen Linien der Atommultipletts, die nach den Tafeln von STRIGANOV und SVENITSKII (1968) identifiziert wurden, konnten mit der sekundären Bandbreite von $\Delta\lambda_s = 1,5$ nm nicht getrennt werden. Deshalb werden in dieser Arbeit die Multipletts durch Angabe einer mittleren Wellenlänge charakterisiert. Aus dem NO-Fluoreszenzspektrum (Abb. 11) kann der Einfluß der zweiten Ordnung des Primärspektrums, sowie des kurzwelligen Streulichtes (hier mit $h\nu_p \geq 18,32$ eV, der Einsatzenergie der NO^+ A \rightarrow X-Banden, entsprechend $\lambda_p \leq 67,7$ nm) abgeschätzt werden: Der Übergang A, $v'=0 \rightarrow X, v''=1$ bei $\lambda_s = 141$ nm, der im Spektrum von anderen Strahlungskomponenten nicht überlappt wird, tritt bei der Primärwellenlänge $\lambda_p = 71,3$ nm (Abb. 11) mit 2 % der Intensität auf, die bei Anregung mit einer oberhalb der Einsatzenergie liegenden Photonenenergie von $h\nu_p = 20,2$ eV beobachtet wird.

In Abb. 12 sind die H_2 -Fluoreszenzspektren zusammengestellt, die bei selektiver Anregung der Schwingungsniveaus $v' = 0$ bis 13 des B ${}^1\Sigma_u^+$ -Zustandes aufgenommen wurden. Diese erstmals gemessenen Spektren sind ein eindruckvolles Beispiel dafür, wie durch die selektive Anregung das bei kontinuierlicher Anregung (Abb. 9) nur wenig strukturierte Spektrum in einzelne Banden aufgeschlüsselt wird. Die Intensitätsverteilung in den einzelnen gemessenen v'' -Progressionen der B ${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow X$ ${}^1\Sigma_g^+$ Lyman-Banden diente dazu, durch Vergleich mit theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten die spektrale Nachweisempfindlichkeit der gesamten Anordnung, einschließlich des LiF-Fensters, des Gitters und des Photomultipliers zu ermitteln (s. Abschn. 3.5).

Die Bandbreiten sowohl bei der Anregung als auch beim Nachweis der Fluoreszenz lassen eine Überlagerung von einigen Linien einer v', v'' -Bande zu. Bei der Anregung wurde die Primärwellenlänge jeweils auf die maximale integrale Fluoreszenz-

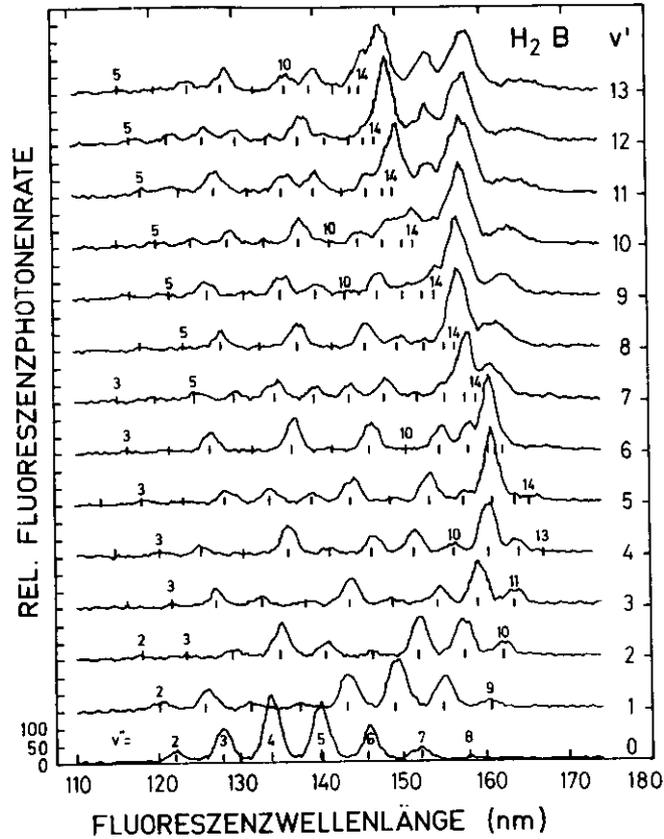


Abb. 12 Zusammenstellung der gemessenen Fluoreszenzspektren von H_2 bei selektiver Anregung der Schwingungsniveaus mit $v'=0$ bis 13 des $B\ 2p\sigma\ ^1\Sigma_u^+$ -Zustandes. Die Spektren besitzen einen einheitlichen linearen Ordinatenmaßstab.

intensität eingestellt (vgl. Abb. 6). Bei einer Bandbreite der anregenden Strahlung von 0,2 nm wurden die Niveaus $J' = 0$ bis 3 der B, v' -Zustände durch die Absorptionslinien $R(0)$ und $R(1)$, sowie teilweise durch $P(1)$ und $R(2)$, von den bei 300K besetzten J'' -Niveaus des $X, v'' = 0$ Grundzustandes aus angeregt. Diesen

Besetzungsdichten der angeregten Niveaus und die Intensitäten der Emissionslinien wurden wie bei SCHMORANZER (1975) berechnet. Die mit diesen Intensitäten gewichteten mittleren Wellenlängen $\bar{\lambda}_{v',v''}$ der v', v'' -Banden sind zur Identifizierung in Abb. 12 eingetragen.

Die Fluoreszenzspektren der selektiv angeregten Schwingungsniveaus des B-Zustandes mit $v' \geq 7$ zeigen, daß auch auf der langwelligen Seite der v'' -Progressionen Fluoreszenzstrahlung beobachtet wird, die nicht durch einen direkten Elektronenübergang von dem gebundenen B-Zustand zum gebundenen Grundzustand erklärt werden kann (vgl. Abschn. 5.4.2). Diese Strahlung, die bei Elektronenübergängen von den Schwingungsniveaus v' des $B\ ^1\Sigma_u^+$ -Zustandes in das Dissoziationskontinuum des $X\ ^1\Sigma_g^+$ -Grundzustandes entsteht, wurde hier erstmals bei selektiver Anregung beobachtet. Sie wird im Abschn. 5.4 im Vergleich mit der Theorie von DALGARNO, HERZBERG und STEPHENS (1970) ausführlich diskutiert.

3.4 Anregungsspektren selektierter Fluoreszenzstrahlung

Bei dieser Meßmethode wird die Intensität der mit dem Sekundärmonochromator selektierten Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung gemessen. Die wesentlichen Voraussetzungen für solche Messungen sind eine intensive Kontinuumslichtquelle, die Verwendung von zwei lichtstarken Monochromatoren und ein rauscharmer Detektor für VUV-Strahlung. Durch die Selektivität sowohl bei der Anregung als auch beim Nachweis können die Anregungs- und Zerfallsprozesse häufig eindeutig bestimmt werden. Besonders aussagekräftig ist ein Anregungsspektrum, wenn innerhalb der sekundären Bandbreite nur eine Strahlungskomponente auftritt und die gleichzeitige Besetzung des strahlenden Niveaus durch eine Kaskade ausgeschlossen werden kann. Dann stellt das Anregungsspektrum für die

beobachtete Fluoreszenz zugleich auch das Anregungsspektrum für die Bildung des angeregten Zustandes des Reaktionsproduktes dar, dessen strahlender Zerfall beobachtet wird. Das Reaktionsprodukt kann dabei das Molekül selbst, ein dissoziiertes Atom oder Ion oder ein Molekülion sein. Anhand des Einsatzes der Fluoreszenz in den Anregungsspektren können die in Abschn. 3.2 anhand der Fluoreszenzwellenlänge getroffenen Zuordnungen überprüft werden. Die gemessenen Anregungsspektren stützen diese früheren Zuordnungen in allen Fällen, da die Fluoreszenz stets bei der theoretischen Minimalenergie (s. Abschn. 4.5.1) des zugeordneten Anregungsprozesses einsetzt.

3.4.1 Anregung von Fluoreszenz in NO

In NO konnten erstmals Anregungsspektren selektierter Fluoreszenzkanäle aufgenommen werden. In der Abb. 13 sind die Anregungsspektren der in NO dissoziativ angeregten NI 149,3 nm-, NI 120,0 nm- und OI 130,4 nm-Multipletts im Primärwellenlängenbereich von 65 bis 78 nm zusammengestellt. Die Anregungsspektren der Schwingungsniveaus $v'=0$ und 1 des $\text{NO}^+ \text{A } ^1\Pi$ -Zustandes sind in Abb. 14 zu sehen. Diese wurden anhand der Schwingungsbanden $v'=0 \rightarrow v''=2$ bei $\lambda_s = 146,1$ nm und $v'=1 \rightarrow v''=0$ bei $\lambda_s = 134,0$ nm des $\text{NO}^+ \text{A } ^1\Pi \rightarrow \text{X } ^1\Sigma^+$ -Systems gemessen, da diese sich kaum mit anderen Banden überlappen. Die Abb. 14 zeigt außerdem das Anregungsspektrum des NI 124,3 nm-Multipletts, das im gleichen Primärwellenlängenbereich aufgenommen wurde. Die einzelnen Anregungsspektren wurden jeweils auf gleiche Primärphotonenzahl je Meßpunkt normiert.

Die scharfen Strukturen in diesen Anregungsspektren entsprechen hochangeregten gebundenen Zuständen des neutralen NO-Moleküls, deren strahlungsloser Zerfall durch Prädissociation bzw. Autoionisation mittels der Fluoreszenz der entstehenden Produkte nachgewiesen wird. Die darunterliegenden glatten

Kontinua sind dagegen der direkten Photodissoziation bzw. -ionisation zuzuordnen, die ebenfalls zu einer Besetzung der oberen Niveaus der beobachteten Fluoreszenzübergänge führt.

Die Anregungsspektroskopie mit selektierten Fluoreszenzkanälen erlaubt nicht nur den indirekten Nachweis eines einzelnen strahlungslosen Prozesses, sondern - wie Abb. 14 zu entnehmen ist - auch eine Abschätzung der relativen Wahrscheinlichkeiten für die konkurrierenden Prozesse der Prädissociation und Autoionisation, durch die einige hochangeregte Molekülzustände des NO gleichzeitig zerfallen.

3.4.2 Anregung von Ly α -Strahlung in H₂

Die Abb. 15 zeigt das Anregungsspektrum der mit dem Sekundärmonochromator selektierten Ly α -Strahlung bei Anregung von H₂ im Primärwellenlängenbereich von 66 nm bis 86 nm. Die Bildung angeregter H(2 ℓ)-Atome bei der dissoziativen Anregung gemäß



ist möglich, wenn die Anregungsenergie $h\nu_p$ mindestens gleich der Dissoziationsenergie für diesen Prozeß von 14,68 eV (entsprechend $\lambda_p = 84,48$ nm) ist (s. Abschn. 4.8). Das H(2 ℓ)-Atom befindet sich entweder im 2p- oder 2s-Zustand. Während der 2p-Zustand unter Emission von Ly α -Strahlung in den Grundzustand 1s übergeht, ist der 2s-Zustand metastabil. Der dipolverbotene Übergang H(2s) \rightarrow H(2p) kann aber durch statische elektrische Felder oder durch Stöße mit H₂-Molekülen induziert werden (s. COMES und WELLER (1968)). Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Ly α -Fluoreszenz bei der Photodissoziation von H₂ durch MENTALL und GENTIEU (1970) zeigte, daß die Stoß-

Abb. 13 Anregungsspektren der Atomfluoreszenz von NI 149,3 nm, NI 120,0 nm und OI 130,4 nm in NO

Der Zusammenhang mit den eingetragenen Zuständen des NO, die aus Absorptionsmessungen bekannt sind, wird in Abschnitt 5.2 diskutiert. Die Ordinate gibt die je Meßpunkt gemessenen Impulse an. Der Übersichtlichkeit halber sind für die einzelnen Kurven unterschiedliche Ordinatenmaßstäbe gewählt worden.

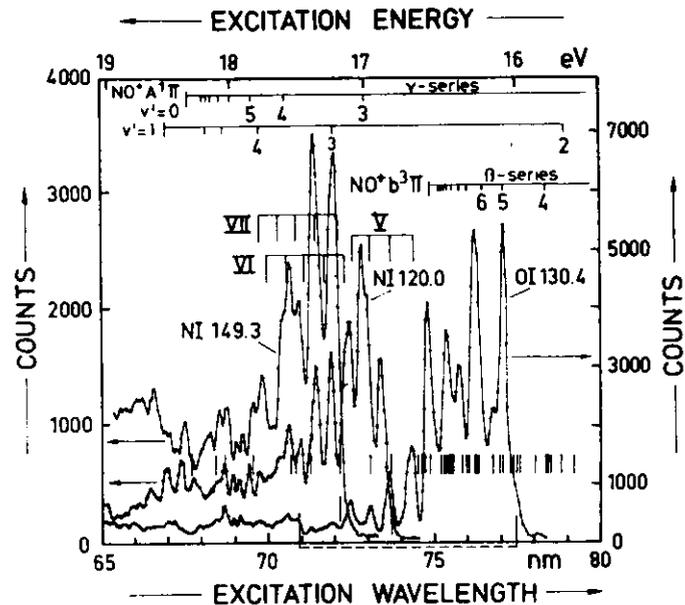
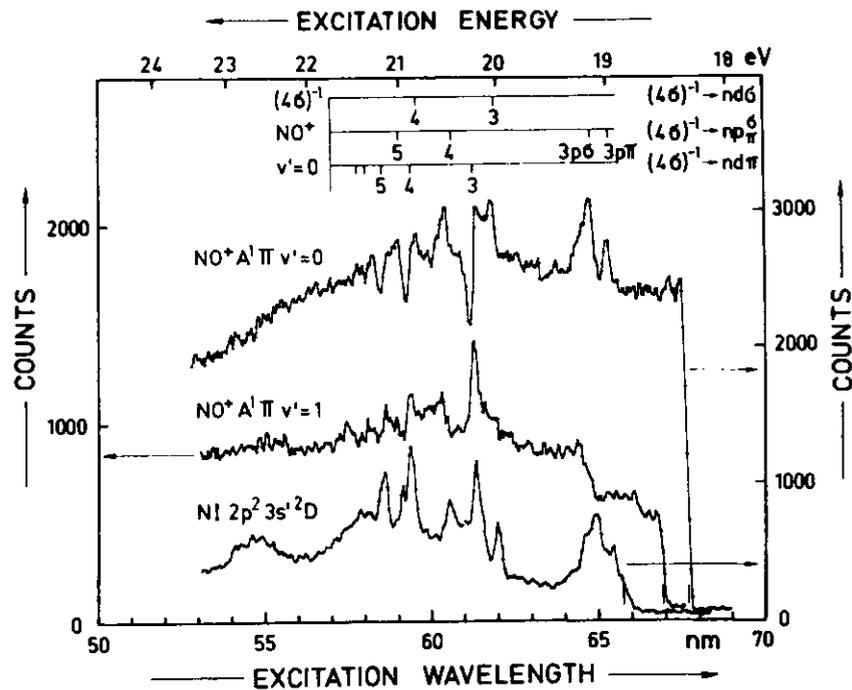


Abb. 14 Anregungsspektren der Molekülfluoreszenz von den Schwingungsniveaus v'=0 und 1 des NO A¹Π-Zustandes sowie des NI 124,3 nm-Atommultipletts

Bezüglich des Ordinatenmaßstabes vgl. Abb. 13.



löschung der H(2s)-Atome auch im Druckbereich von 10^{-2} mbar wesentlich zur Ly α -Fluoreszenz beiträgt. Der ebenfalls mögliche Zerfall der H(2s)-Atome durch 2-Photonenemission spielt hier wegen der langen Lebensdauer von $\tau = 8,23$ s (SEAPIRO und BREIT (1959)) keine Rolle.

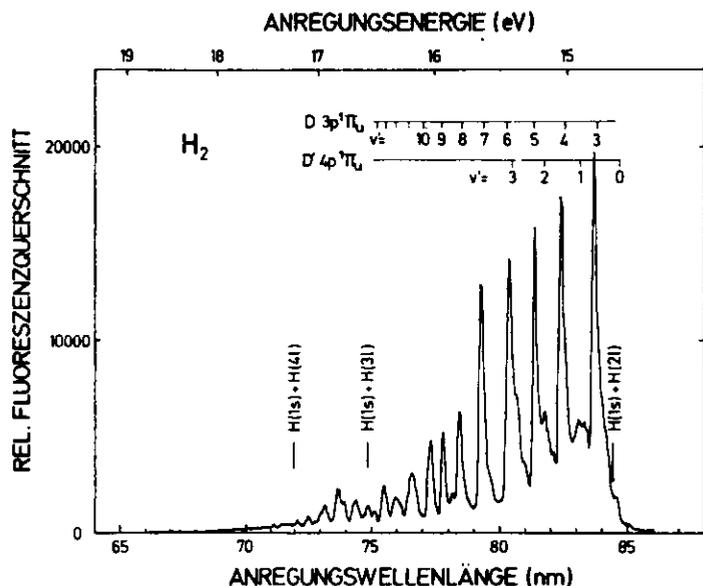
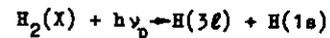
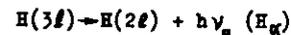


Abb. 15 Anregungsspektrum für Ly α -Strahlung in H $_2$. Zum Vergleich sind einige Schwingungsniveaus v' der D- und D'-Zustände eingetragen. Außerdem sind einige Dissoziationsgrenzen für H(1s) + H(nl) angegeben.

Ab 15,56 eV (entsprechend 74,85 nm) ist die Photodissoziation nach



möglich, die über die strahlende Kaskade



zusätzlich zum oben erwähnten Dissoziationsprozeß zur Bildung von H(2 ℓ)-Atomen und damit zur Ly α -Fluoreszenz beitragen kann. Das Ly α -Anregungsspektrum (Abb. 15) läßt allerdings keinen deutlichen Einfluß dieser Kaskade in Form einer Stufe erkennen.

Das Ly α -Anregungsspektrum (Abb. 15) zeigt bei der eingetragenen Dissoziationsgrenze für H(1s) + H(2 ℓ) einen scharfen Einsatz. Bei der schon unterhalb dieser Grenze beobachteten schwachen Fluoreszenz handelt es sich wahrscheinlich um Molekülfluoreszenz, die innerhalb der Bandbreite des Sekundärmonochromators nicht von der Ly α -Strahlung bei 121,6 nm zu trennen ist. Die auffälligen Strukturen des Anregungsspektrums lassen den überwiegenden Einfluß der Prädissoziation bei der Dissoziation erkennen. Die Strukturen können mit den Schwingungsniveaus mit $v' \geq 3$ des angeregten D $3p \pi^1 \Pi_u$ -Zustandes in Beziehung gesetzt werden. Nach den Auswahlregeln für Prädissoziation (s. dazu Abschn. 4.6.1) ist nur die Prädissoziation der Π^+ -Unterniveaus (das sind die oberen Niveaus der R- und P-Linien) zu erwarten, in Übereinstimmung mit der beobachteten Verbreiterung dieser Linien in Absorption (s. z.B. TAKEZAWA (1970) und NAMIOKA (1964)) und ihrem völligen Fehlen in Emission (RONCINI et al. (1974) und SCHIEWE (1977)).

Demgegenüber ist der Anteil der auf die direkte Anregung der Dissoziationskontinua der B-, C- und E'-Zustände zurückzuführenden Ly α -Fluoreszenz zumindest im Bereich der deutlichen Strukturen gering. Oberhalb der Ionisierungsenergie von 15,43 eV ($\lambda_p = 80,35$ nm) für das H $_2^+ X^2 \Sigma_g^+$, $v'=0, J'=0$ -Niveau können die hochangeregten Molekülzustände nicht nur durch Fluoreszenz und Prädissoziation, sondern auch durch Autoionisation (DEHMER und CHUPKA (1976)) zerfallen.

Auf eine detaillierte Diskussion des Ly α -Anregungsspektrums im Rahmen dieser Arbeit wird verzichtet, da inzwischen ein mit besserer primärseitiger Auflösung (0,02 nm statt 0,2 nm) aufgenommenes Ly α -Anregungsspektrum von BORRELL et al. (1977) ausführlich diskutiert wurde.

3.4.3 Anregung selektierter Molekülfluoreszenz in H₂

In den Abb. 16 und 17 sind die Anregungsspektren für H₂-Molekülfluoreszenz bei den Sekundärmonochromatoreinstellungen

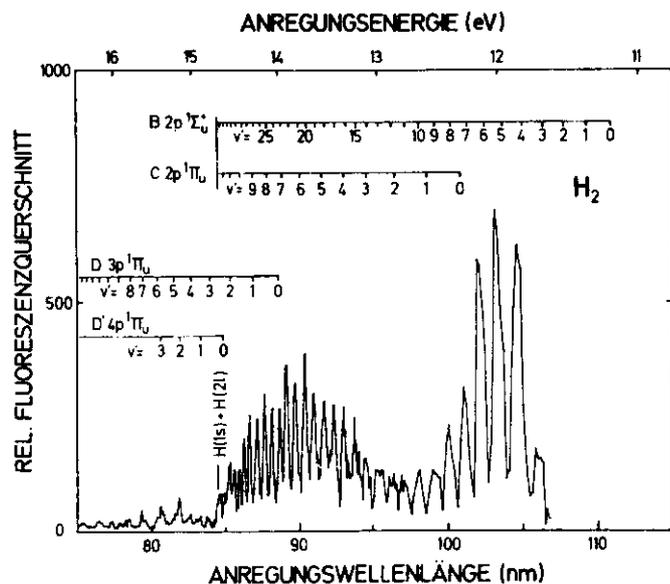


Abb. 16 Anregungsspektrum für H₂-Fluoreszenz mit $\lambda_g = 161$ nm. Eingetragen sind einige Schwingungsniveaus der B-, C-, D- und D'-Zustände nach SHARP (1971). Der Zusammenhang mit den Schwingungsniveaus wird im Abschnitt 5.4 diskutiert.

$\lambda_g = 161,0$ nm und $\lambda_g = 139,5$ nm, gemessen mit einer Bandbreite von $\Delta\lambda_g = 1,5$ nm, wiedergegeben. Diese Sekundärwellenlänge wurde anhand der mit kontinuierlicher Anregung aufgenommenen Fluoreszenzspektren (s. Abschn. 3.2) und der selektiv angeregten v"-Progressionen (s. Abschn. 3.3) ausgewählt, um die spätere Diskussion möglicher Strahlungskaskaden (Abschn. 5.3) zu unterstützen.

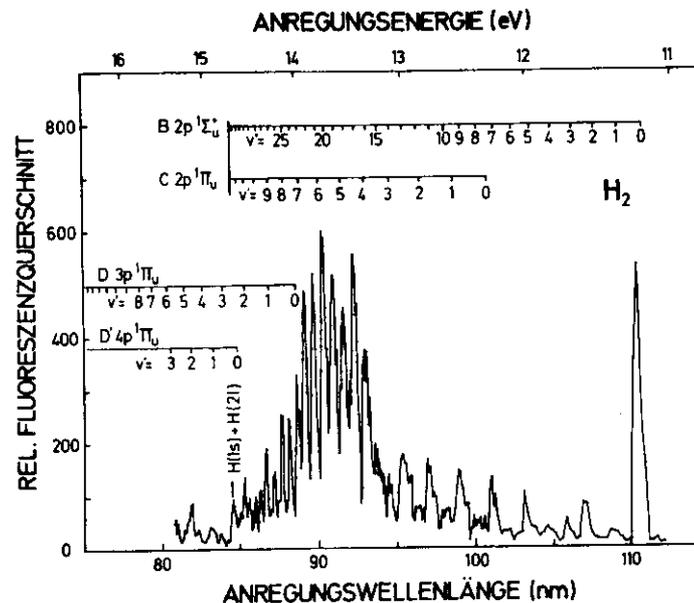


Abb. 17 Anregungsspektrum für H₂-Fluoreszenz mit $\lambda_g = 139,5$ nm. Eingetragen sind einige Schwingungsniveaus der B-, C-, D- und D'-Zustände nach SHARP (1971).

3.5 Bestimmung der relativen spektralen Empfindlichkeit des gesamten VUV-Nachweissystems

Um die wahren Photonenraten aus den experimentellen Fluoreszenzspektren zu ermitteln, ist die Kenntnis der spektralen Empfindlichkeitskurve des gesamten VUV-Nachweissystems erforderlich. Diese wahren Photonenraten sind den Übergangswahrscheinlichkeiten proportional und für Vergleiche mit theoretischen Rechnungen geeignet. Daher wurde die relative spektrale Empfindlichkeitskurve des gesamten Nachweissystems einschließlich des LiF-Fensters, des Konkavgitters und des Fotomultipliers durch Vergleich der gemessenen ν'' -Progressionen der H_2 Lymanbanden (Abschn. 3.3) mit theoretischen Verzweigungsverhältnissen ermittelt.

Die Photonenrate $I_{\nu',\nu''}$ einer ν',ν'' -Bande in Emission, angegeben in Photonen/s, ist bestimmt durch

$$I_{\nu',\nu''} \propto N_{\nu'} A_{\nu',\nu''} \quad (7)$$

wobei $N_{\nu'}$ die Besetzungsdichte des oberen Schwingungszustandes ν' und $A_{\nu',\nu''}$ die Übergangswahrscheinlichkeit des Schwingungsüberganges von ν' nach ν'' ist. Für zwei Banden einer ν'' -Progression (gleiches oberes Schwingungsniveau ν') gilt also

$$\frac{I_{\nu',\nu''_1}}{I_{\nu',\nu''_2}} = \frac{A_{\nu',\nu''_1}}{A_{\nu',\nu''_2}} \quad (8)$$

Aus den durch Integration über die Rotationsstruktur einzelner gut getrennter Banden einer ν'' -Progression ermittelten Photonenraten $I_{\nu',\nu''}^{\text{exp}}$ und den bekannten theoretischen Emissionsübergangswahrscheinlichkeiten $A_{\nu',\nu''}$ kann die relative spektrale Empfindlichkeit η_f an den Punkten $\bar{\lambda}_{\nu',\nu''}$ nach

$$\eta_f(\bar{\lambda}_{\nu',\nu''}) \propto \frac{I_{\nu',\nu''}^{\text{exp}}}{A_{\nu',\nu''}} \quad (9)$$

bestimmt werden. Als theoretische Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{\nu',\nu''}$ wurden die von ALLISON und DALGARNO (1970) rotationslos, jedoch unter Berücksichtigung der Abhängigkeit des Elektronenübergangsmoments vom Kernabstand berechneten Werte verwendet. Die Autoren legten die von WOLNIEWICZ (1969) berechnete Abhängigkeit des Elektronenübergangsmoments vom Kernabstand zugrunde, die für die Lyman-Banden bereits experimentell bestätigt wurde (SCHMORANZER (1975)). Die Vernachlässigung der Rotationsabhängigkeit von $A_{\nu',\nu''}$ bei den ausgewählten Banden mit großen $A_{\nu',\nu''}$ -Werten ergibt einen gegenüber der Zählstatistik vernachlässigbaren Fehler.

Die nach dieser Gl. (9) erhaltenen Punkte der Empfindlichkeitskurven der einzelnen ν'' -Progressionen wurden an die der ν'' -Progression mit $\nu'=5$ angepaßt, da diese Progression gut getrennte Banden über einen weiten Wellenlängenbereich besitzt. Die Abb. 18 zeigt die Meßpunkte, die aus den ν'' -Progressionen bei selektiver Anregung der Schwingungsniveaus mit $\nu'=0, \dots, 13$ des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes ermittelt wurden sowie eine sie repräsentierende mittlere Kurve. Obwohl nur max. 250 Impulse je Meßpunkt registriert wurden, stimmen die aus ν'' -Progressionen mit unterschiedlichen ν' ermittelten Werte der Empfindlichkeit gut überein und rechtfertigen die Kalibrierungsmethode.

Außerdem ist in die Abb. 18 eine nach Herstellerangaben für das Gitter und den Fotomultiplier berechnete Ausbeutekurve gestrichelt eingetragen. Da sich die Lyman-Banden nur bis etwa 165 nm erstrecken, wird oberhalb von 165 nm diese Ausbeutekurve zur Extrapolation der Empfindlichkeitskurve benutzt. Der Abfall der Empfindlichkeit mit wachsender Wellenlänge wird durch die Quantenausbeute der CsJ-Potokathode bestimmt. Unterhalb von 118 nm sind, wahrscheinlich bedingt durch die MgF_2 -Beschichtung (vgl. HUNTER et al. (1971)) des Gitters, die gemessenen Photonenraten für eine Auswertung zu gering.

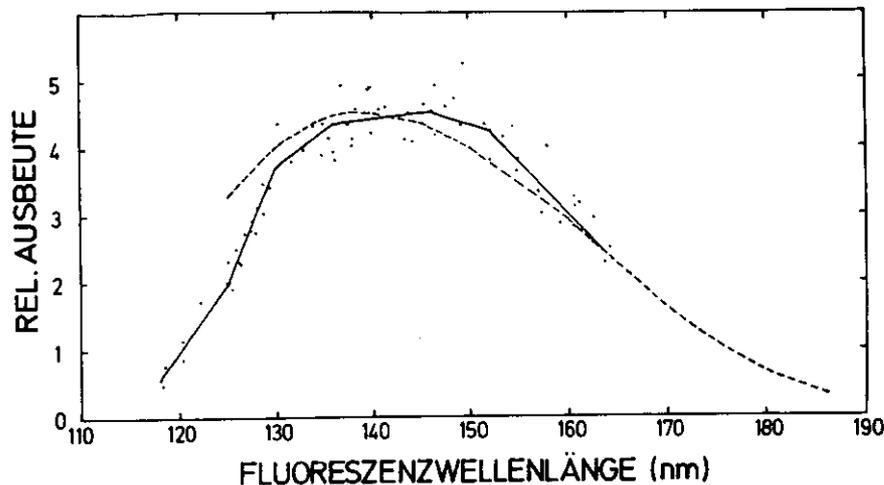


Abb. 18 Relative Empfindlichkeitskurve für das gesamte VUV-Nachweissystem

Die Punkte sind nach dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt worden. Die gestrichelte Kurve zeigt eine nach Herstellerangaben berechnete Ausbeutekurve für Gitter und Fotomultiplier an.

Aus den mit Hilfe dieser Empfindlichkeitskurve korrigierten Fluoreszenzspektren können die relativen Photonenraten der verschiedenen Strahlungskomponenten direkt bestimmt werden. Auch der in Abschnitt 5.3 durchgeführte quantitative Intensitätsvergleich der kontinuierlichen und diskreten Strahlung von angeregtem H_2 setzt auf diese Weise korrigierte Fluoreszenzspektren voraus.

4. Molekülphysikalische Grundlagen

Die Anregung von Molekülen in der Gasphase mit Photonen (hier soll nur die lineare Photoabsorption betrachtet werden) ist ausführlich beschrieben worden (s. z.B. HERZBERG (1950), MARR (1967) und CHRISTOPHOV (1971)). In diesem Kapitel sollen kurz die molekülphysikalischen Grundlagen skizziert werden, die zur Interpretation der gemessenen Spektren von Bedeutung sind. Die Darstellung beschränkt sich auf zweiatomige Moleküle.

4.1 Photoanregung von Gasmolekülen

Die Photoanregung von Molekülen unterscheidet sich von der Anregung mit geladenen Teilchen (wie z.B. mit Elektronen und positiven Ionen) dadurch, daß bei der Photoanregung die gesamte Energie des Photons auf das Molekül übertragen wird und daß fast nur die durch die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge (s. Abschn. 4.3) zugelassenen Zustände angeregt werden.

4.2 Quantenmechanische Beschreibung eines strahlenden Übergangs

Die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang zwischen einem oberen und einem unteren vibronischen Molekülzustand, jeweils beschrieben durch die Moleküleigenfunktionen ψ' und ψ'' , ist proportional dem Quadrat des Betrages des Übergangsmatrixelementes

$$R = \int \psi'^* M \psi'' d\tau, \quad (10)$$

wobei M der Operator des elektrischen Dipolmomentvektors ist, der gemäß

$$M = M_e + M_k \quad (11)$$

in einen Elektronen- und einen Kernanteil aufgeteilt werden kann, und $d\tau$ das Element des Konfigurationsraumes ist. Wenn die Born-Oppenheimer Näherung gültig ist und die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation vernachlässigt werden darf, kann die Gesamtmoleküleigenfunktion Ψ als Produkt

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_v \quad (12)$$

der Elektroneneigenfunktion Ψ_e und der Schwingungseigenfunktion Ψ_v dargestellt werden. Die Rotationsanregung kann für die Betrachtung der Elektronenschwingungsbanden vernachlässigt werden (vgl. HERZBERG (1950), S. 203).

Das Einsetzen von (11) und (12) in Gl. (10) ergibt mit $\Psi_v^* = \Psi_v$:

$$R = \int \Psi_e'^* \Psi_v' M_e \Psi_e'' \Psi_v'' d\tau + \int \Psi_e'^* \Psi_v' M_k \Psi_e'' \Psi_v'' d\tau. \quad (13)$$

Da M_k nicht von den Koordinaten der Elektronen abhängt, lautet das zweite Integral in Gl. (13):

$$\int \Psi_v' M_k \Psi_v'' d\tau_k \int \Psi_e'^* \Psi_e'' d\tau_e.$$

Für Elektronenschwingungsübergänge gilt wegen der Orthogonalität der Elektroneneigenfunktion verschiedener Elektronenzustände

$$\int \Psi_e'^* \Psi_e'' d\tau_e = 0$$

Die Gl. (13) vereinfacht sich dadurch zu

$$\begin{aligned} R_{v'v''} &= \int \Psi_v' \left(\int \Psi_e'^* M_e \Psi_e'' d\tau_e \right) \Psi_v'' dr \\ &= \int \Psi_v'(r) R_e(r) \Psi_v''(r) dr. \end{aligned} \quad (14)$$

R_e ist das Elektronenübergangsmoment, das über die Elektroneneigenfunktionen noch vom Kernabstand r abhängt. Wenn R_e für einen gegebenen Elektronenübergang nur schwach von r abhängt, kann es durch einen Mittelwert \bar{R}_e ersetzt werden. Für die Übergangswahrscheinlichkeit $A_{v',v''}$ gilt dann

$$A_{v',v''} \propto |\bar{R}_e|^2 \left[\int \Psi_v' \Psi_v'' dr \right]^2 = |\bar{R}_e|^2 \cdot q. \quad (15)$$

Dabei ist q der sogenannte Franck-Condon-Faktor, der in diesem Fall die relativen Intensitäten der Banden des Elektronenschwingungsübergangs angibt. Im allgemeinen Fall, falls die r -Abhängigkeit von R_e nicht zu vernachlässigen ist, muß zur Angabe der Übergangswahrscheinlichkeit $A_{v',v''}$ das Übergangsmoment $R_{v',v''}$ nach Gl. (14) berechnet werden.

Die Photoionisation eines Moleküls läßt sich durch eine ähnliche Formel wie Gl. (10) beschreiben, nur daß die Elektroneneigenfunktion des ionisierten Zustandes dann das Produkt der Elektroneneigenfunktion des Molekülions und einer (geeignet normierten) Eigenfunktion des emittierten Photoelektrons ist (MASSEY (1959)).

4.3 Auswahlregeln für optische Übergänge

Die Auswahlregeln resultieren aus der Bedingung, daß die Matrixelemente für den betrachteten elektrischen Dipolübergang ungleich Null sind.

Für dipolerlaubte Elektronenschwingungsübergänge gelten folgende Auswahlregeln (s. HERZBERG (1950)):

Für den Gesamtdrehimpuls J inklusive der Rotation gilt

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (16)$$

mit den Einschränkungen $J=0 \rightarrow J=0$

und $\Delta J=0$ ist nicht erlaubt, wenn für die Projektionen des Gesamtbahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse $\Lambda' = \Lambda'' = 0$ gilt.

Falls das Molekül aus Kernen mit gleicher Ladung besteht, können die Elektronenzustände nach ihrem Verhalten der elektronischen Eigenfunktion bei der Inversion am Ladungsschwerpunkt in gerade und ungerade Zustände eingeteilt werden, für die die folgenden Auswahlregeln gelten:

$$g \leftrightarrow u, \quad g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow u. \quad (17)$$

Für LS-Kopplung (Hundsche Kopplungsfälle a und b), wenn Λ definiert ist, gilt

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \text{ und } \Delta S = 0, \quad (18)$$

solange die Spin-Bahn-Wechselwirkung schwach ist.

Für Σ -Zustände ($\Lambda = \Lambda' = 0$) gilt außerdem noch:

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-. \quad (19)$$

Die Anwendung dieser Regeln auf die Anregung von H_2 im Grundzustand X ist Σ_g^+ ergibt z.B., daß nur Σ_u^+ - und Π_u^- -Zustände des neutralen Moleküls optisch angeregt werden können.

4.4 Molekulare Anregungs- und Zerfallsprozesse bei selektiver Photoanregung

Eine Beziehung zwischen der Theorie der Photoanregung und den durch Spektroskopie zugänglichen Daten wird durch den Absorptionsquerschnitt $\sigma_a(\lambda)$ vermittelt, der durch das Lambert-Beer'sche Gesetz definiert ist:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma_a(\lambda) n \ell) \quad (20)$$

wobei $I_0(\lambda)$ die einfallende Photonenrate,
 $I(\lambda)$ die transmittierte Photonenrate,
 n die Anzahl der absorbierenden Moleküle je Volumeneinheit und
 ℓ die Absorptionsweglänge ist.

Experimentell erhält man den Absorptionsquerschnitt $\sigma_a(\lambda)$ durch Bestimmung des Quotienten I/I_0 in Transmissionspektren. Der über den Wellenlängenbereich des Linienprofils integrierte Absorptionsquerschnitt ist direkt proportional zum Quadrat des Übergangsmatrixelementes.

Solange die Energie der anregenden Photonen kleiner als die Dissoziations- bzw. Ionisationsenergie des Moleküls ist, können nur diskrete gebundene Molekülzustände angeregt werden, die bei ausreichend niedrigen Gasdrücken hauptsächlich durch

Emission von Fluoreszenz deaktiviert werden. Wenn die Photonenenergie größer als die niedrigste Dissoziations- bzw. Ionisationsenergie des Moleküls ist, wird die Anregung weiterer Zustände möglich, die sich infolge der kontinuierlichen Aufnahme von kinetischer Energie durch die Dissoziationsfragmente bzw. das Photoelektron als breite Struktur im Absorptionsspektrum bemerkbar machen.

Der Gesamtabsorptionsquerschnitt σ_a läßt sich gemäß der folgenden Ungleichung in die Teilabsorptionsprozesse aufgliedern:

$$\sigma_a \leq \sigma_f + \sigma_d + \sigma_i \quad (21)$$

wobei σ_a der Gesamtabsorptionsquerschnitt für alle Prozesse, bei denen dem Molekül durch Photonenabsorption Energie zugeführt wird,
 σ_f der Anregungsquerschnitt für die Emission von Fluoreszenz,
 σ_d der Anregungsquerschnitt für die Photodissoziation in Atome und/oder Ionen und
 σ_i der Anregungsquerschnitt für Photoionisation ist, einschließlich der Bildung vibronisch angeregter Ionen und der Bildung von Fragmenten.

In der Ungleichung gilt das Gleichheitszeichen, wenn die Absorptionsprozesse, die zur Fluoreszenzemission, zur Dissoziation und Ionisation des Moleküls führen, getrennt voneinander verlaufen. Die genannten Prozesse können jedoch auch gleichzeitig auftreten mit der Folge, daß der Gesamtabsorptionsquerschnitt dann kleiner als die Summe der Teilquerschnitte ist. So können z.B. zum Fluoreszenzanregungsquerschnitt σ_f die folgenden Prozesse beitragen:

1. die Fluoreszenzemission von angeregten neutralen Molekülen,
2. die Photodissoziation, bei denen mindestens ein angeregtes, nicht metastabiles Fragment (Atom oder Ion) entsteht und
3. die Photoionisation, die zu angeregten, strahlungsfähigen Molekülionen führen.

Diese drei Arten der Fluoreszenz werden in dieser Arbeit als Molekülfluoreszenz, dissoziativ angeregte Fluoreszenz bzw. Atom- oder Ionenfluoreszenz und Molekülionenfluoreszenz bezeichnet.

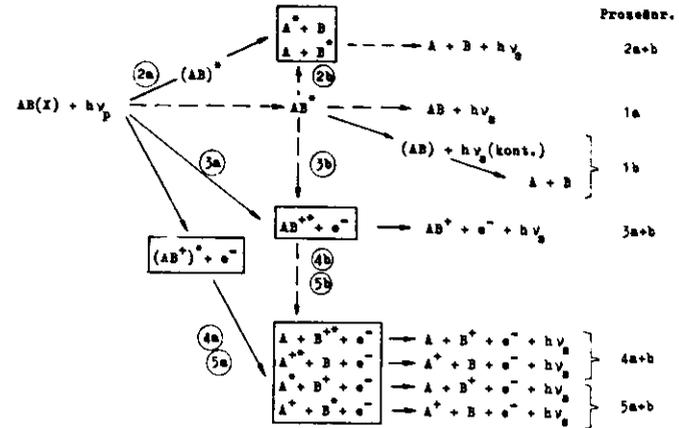
4.5 Fluoreszenzdeaktivierungsprozesse

Die in dieser Arbeit angewandte Methode der Fluoreszenzspektroskopie bei selektiver Anregung mit Photonen bietet die Möglichkeit, Informationen über die unterschiedlichen Zerfallsprozesse optisch angeregter Molekülzustände zu erhalten, die aus Absorptions-, Photoelektronenspektroskopie sowie Photoionisationsmessungen allein nicht zu gewinnen sind. Aus einer verbreiterten Absorptionslinie z.B. kann nicht geschlossen werden, ob die Lebensdauer des angeregten Molekülzustandes durch Prädissoziation oder Autoionisation verkürzt wurde. Demgegenüber gestattet ein im Fluoreszenzanregungsspektrum für dissoziative Anregung oder Bildung angeregter Molekülionen bei der Energie des Molekülzustandes auftretender Peak meistens die eindeutige Bestimmung des deaktivierenden Prozesses und unter bestimmten Voraussetzungen auch die Bestimmung des Verzweungsverhältnisses bei konkurrierenden Prozessen.

Da die Fluoreszenzemission oft nur ein Teilprozeß einer Folge von Zerfallsprozessen ist, gelingt es häufig mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie, auch strahlungslose Prozesse wie Prädissoziation und Autoionisation (s. Abschn. 4.6) zu untersuchen und über den Verlauf der Potentialkurven der beteiligten angeregten Zustände Aussagen zu machen.

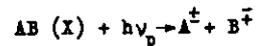
In der folgenden Übersicht sind für ein fiktives zweiatomiges Molekül AB die Deaktivierungsprozesse aufgeführt, bei denen die absorbierte Photonenenergie zumindest teilweise als Fluoreszenz emittiert wird und die daher mit der Methode der Fluoreszenz-

Übersicht der wichtigsten Deaktivierungsprozesse, die mit Emission von Fluoreszenz verbunden sind.



- AB(X) Molekül im vibronischen Grundzustand
- AB* Molekül in einem vibronisch angeregten Zustand (z.B. Rydberg-Zustand)
- AB Molekül in einem tiefer liegenden elektronisch angeregten Zustand oder im elektronischen Grundzustand
- (AB) Molekül im Dissoziationskontinuum des Grundzustandes
- (AB)* bzw. (AB⁺)* } instabiles hochangeregtes Molekül bzw. Molekülion, das bei der ersten Schwingung zerfällt
- A, B bzw. A⁺, B⁺ } Atome bzw. Ionen im Grundzustand oder in metastabilen Zuständen
- A*, B* bzw. A⁺, B⁺* } Atome bzw. Ionen in angeregten, strahlungsfähigen Zuständen
- AB⁺ Molekülion im elektronischen Grundzustand
- AB⁺* Molekülion im vibronisch angeregten Zustand
- hv_p Energie der { anregenden } VUV-Photonen
- hv_f Energie der { emittierten } VUV-Photonen

spektroskopie untersucht werden können (vgl. MOORE und HUMMEL (1973)). In der Übersicht werden die Prozesse, bei denen die Fragmente oder Ionen im elektronischen Grundzustand oder einem metastabilen Zustand auftreten, nicht mit aufgeführt. Der in der Übersicht nicht berücksichtigte Ionenpaarbildungsprozeß gemäß



kann prinzipiell auch zu angeregten Ionen führen. Da jedoch schon die Produktionsquerschnitte für ein Ionenpaar im Grundzustand relativ klein sind, z.B. ist für NO der Anregungsquerschnitt für die Bildung von $N^+ + O^-$ mindestens 20 mal kleiner als für die Bildung von $N^+ + O^*$, ist kaum meßbare Fluoreszenz von diesen Prozessen zu erwarten.

Die Übersicht ist sinngemäß zu erweitern, wenn bei der dissoziativen Anregung beide Fragmente angeregt sind und zur Fluoreszenz beitragen. Ein Prozeß dieser Art wurde von BÖSE (1978) durch eine Photon-Photon Koinzidenzmessung zweier Ly α -Photonen nach Anregung mit Elektronen nachgewiesen. Der Anregungsquerschnitt wurde zu $6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ abgeschätzt und liegt damit unterhalb der Nachweisgrenze unserer Apparatur.

Bei der Auswahl der dargestellten Prozesse wurde ferner angenommen, daß die zur spontanen Emission von Fluoreszenzstrahlung in Konkurrenz stehende Fluoreszenzlöschung durch inelastische Stöße mit anderen Gasmolekülen bei hinreichend niedrigem gewähltem Gasdruck zu vernachlässigen ist.

Die in der Übersicht mit Nummern versehenen Prozesse können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Anregung von Molekülfluoreszenz
 - a) gebunden - gebunden-Übergänge
 - b) gebunden - frei-Übergänge (Kontinuum)
2. Dissoziative Anregung von Atomfluoreszenz
 - a) direkte Anregung
 - b) indirekte Anregung durch Prädissociation

*) Private Mitteilung von Oertel

3. Anregung von Molekülionenfluoreszenz
 - a) direkte Photoionisation
 - b) indirekte Photoionisation durch Autoionisation
4. Dissoziative Anregung von Ionenfluoreszenz
 - a) direkte Anregung
 - b) indirekte Anregung durch Prädissociation
5. Dissoziative Anregung von Atomfluoreszenz mit gleichzeitiger Ionisation
 - a) direkte Anregung
 - b) indirekte Anregung durch Prädissociation

4.5.1 Minimalenergie für Fluoreszenzanregung

Die theoretische Minimalenergie ist die Energie, bei der der betrachtete Fluoreszenzkanal energetisch vom Grundzustand aus zu erreichen ist. Bei der Molekülfluoreszenz, die immer von einem resonant angeregten Molekülzustand ausgeht, gilt für die Minimalenergie

$$E_{\min}^{\text{Mol.}} = E'(n\ell\lambda, v', J'), \quad (22)$$

wobei $E'(n\ell\lambda, v', J')$ die Energie des elektronisch angeregten Zustandes $n\ell\lambda$ mit der Schwingungsquantenzahl v' und der Rotationsquantenzahl J' oberhalb des Molekülgrundzustandes $X, v''=0, J''=0$ bedeutet. Die thermische Rotationsanregung der Moleküle bei Zimmertemperatur kann gegenüber der Energieunschärfe des Primärmonochromators vernachlässigt werden.

Die Minimalenergie für die dissoziative Anregung von Atom- bzw. Ionenfluoreszenz ergibt sich gemäß

$$E_{\min}^{\text{Atom}} = D_0(A-B) + E_{\text{Atom}}^* \quad (23)$$

bzw.

$$E_{\min}^{\text{Ion}} = D_0(A-B) + I + E_{\text{Ion}}^* \quad (24)$$

als Summe aus der Grundzustandsdissoziationsenergie $D_0(A-B)$ und der Anregungsenergie E^* des oberen Niveaus des strah-

lenden Atoms bzw. im Falle der Ionenfluoreszenz als Summe der Grundzustandsdissoziationsenergie $D_0(A-B)$, der Ionisierungsenergie I des strahlenden Ions und der Anregungsenergie E_{Ion}^* des oberen Niveaus des strahlenden Ions bezogen auf den Ionengrundzustand.

Entsprechend gilt für die Minimalenergie bei Anregung von Molekülionenfluoreszenz

$$E_{\text{min}}^{\text{Mol.Ion}} = I(AB) + E'(v'), \quad (25)$$

wobei $I(AB)$ die Ionisierungsenergie des Moleküls AB und $E'(v')$ die Anregungsenergie des elektronisch angeregten Molekülions im Schwingungsniveau v' bezogen auf den Elektronen- und Schwingungsgrundzustand des Molekülions ist. Der Vergleich der beobachteten Einsatzenergie der Fluoreszenz mit ihrer theoretischen Minimalenergie ist ein wichtiger Schritt bei der Identifizierung der Fluoreszenzstrahlung (vgl. Kap. 3) und läßt Rückschlüsse über den Verlauf der beteiligten Potentialkurven zu, wenn die Einsatzenergie größer als die Minimalenergie ist (vgl. SUKUMAR und BOTTCHER (1977)).

4.6 Autoionisation und Prädissociation hochangeregter Molekülzustände

Der strahlungslose Übergang von einem diskreten Schwingungsniveau eines elektronisch angeregten Molekülzustandes (meist eines Rydberg-Zustandes) in einen energiegelichen Zustand eines Ionisationskontinuum als Folge einer Wechselwirkung zwischen diesen Zuständen wird Autoionisation genannt. Dabei wird ein Photoelektron emittiert und es entsteht ein Molekülion, das vibronisch angeregt sein kann.

Mit der Autoionisation in Konkurrenz steht ein weiterer

strahlungsloser Zerfallsprozeß, nämlich die Prädissociation, ein strahlungsloser Übergang von einem gebundenen Niveau eines elektronisch angeregten Molekülzustandes in einen Zustand des Dissoziationskontinuums eines anderen Elektronenzustandes. Die hierbei entstehenden Dissoziationsprodukte können auch angeregt sein.

Die strahlungslosen Zerfallsprozesse, die zu elektronisch angeregten Molekülionen bzw. angeregten strahlungsfähigen Fragmenten führen, sind besonders gut zu beobachten, da sie ausgeprägte Strukturen im Fluoreszenzanregungsspektrum hervorrufen. Außerdem können im Fluoreszenzanregungsspektrum, wie auch im Absorptionsspektrum verbreiterte asymmetrische Profile auftreten, wenn dieselben Kontinuumszustände sowohl durch direkte Anregung vom Grundzustand aus als auch durch strahlungslose Übergänge besetzt werden. Diese Erscheinung die auf die Wechselwirkung der diskreten Zustände mit den verschiedenen Kontinua zurückgeführt werden kann, ist quantitativ von FANO (1961), FANO und COOPER (1965) und (1968) beschrieben worden.

Die Autoren geben folgende Formel für die Profile an:

$$\sigma(\epsilon) = \sigma_1 \left[\frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \right] + \sigma_2 \quad (26)$$

Dabei ist $\epsilon = 2(E - E_r)/\Gamma$ eine Energievariable in Einheiten der Halbwertsbreite der Linie Γ , E die Anregungsenergie und E_r die idealisierte Resonanzenergie des diskreten Niveaus. σ_1 bzw. σ_2 sind die Teilquerschnitte für die Absorption in Kontinuumszustände, die mit dem diskreten autoionisierten Zustand wechselwirken bzw. nicht wechselwirken. q ist der Profilparameter, dessen Vorzeichen und Betrag das Profil festlegen.

4.6.1 Auswahlregeln für strahlungslose Übergänge

Für strahlungslose Übergänge gelten die Auswahlregeln für Störungen, die von Kronig hergeleitet wurden (s. HERZBERG (1950)). Danach müssen die beiden beteiligten Elektronenzustände die gleiche g,u-Symmetrie (vgl. Abschn. 4.3) besitzen. Falls die Projektion Λ des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse definiert ist, muß zusätzlich gelten

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \text{ sowie } \Delta S = 0,$$

d.h. die Λ -Werte der Zustände müssen gleich sein oder sich um ± 1 unterscheiden, und sie müssen die gleichen Multiplizität haben.

Für die strahlungslose Wechselwirkung zweier Rotationsniveaus gilt zusätzlich zu den Auswahlregeln für Elektronenzustände, daß sie den gleichen Gesamtdrehimpuls J aufweisen müssen sowie gleiches Symmetrieverhalten der Gesamteigenfunktion bei Spiegelung am Koordinatenursprung (Parität der Rotationsniveaus) und im Falle identischer Kerne, gleiches Symmetrieverhalten der Gesamteigenfunktion bezüglich Austausch der Kerne.

Damit die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge deutlich von Null verschieden ist, müssen nicht nur die Auswahlregeln erfüllt sein und die Termenergien übereinstimmen, sondern auch das Franck-Condon-Prinzip muß beachtet werden, d.h. es müssen sich die Potentialkurven der beteiligten Zustände schneiden bzw. sehr nahe kommen, damit die Schwingungsüberlappungsintegrale nicht verschwinden.

4.7 Molekülorbitale von NO und NO⁺

In der Molekülorbitalapproximation (s. HERZBERG (1975)) wird die Elektronenkonfiguration des Moleküls (bzw. des Molekülkations) durch die Aufzählung der besetzten Molekülorbitale in ihrer

energetischen Reihenfolge angegeben. Die Molekülorbitale werden durch die Symbole $\sigma, \pi, \delta, \dots$ bezeichnet, entsprechend der Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse. σ -Orbitale können mit maximal 2 Elektronen, π -Orbitale mit maximal 4 Elektronen besetzt sein.

Der Grundzustand des NO-Moleküls wird repräsentiert durch die Elektronenkonfiguration (vgl. BRION (1959))
 $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi)^4 2\pi \times 2\pi$
 bzw.

$$(\sigma 1s)^2 (\sigma 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 \pi^* 2p \times 2\pi .$$

Die zweite Schreibweise, die auf Mulliken zurückgeht, läßt die Herkunft der Molekülorbitale aus den Atomorbitalen des vereinigten Atoms erkennen. Die nichtbindenden Orbitale sind durch * gekennzeichnet.

Die Ionisierung eines Elektrons aus dem 2π -Orbital (dazu sind 9,25 eV erforderlich) führt zum Molekülkation NO⁺ im Grundzustand mit der Elektronenkonfiguration

$$\dots (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi)^4 \times 1\Sigma^+ .$$

Dieser Molekülkationengrundzustand wird auch kurz

$$(2\pi)^{-1} \times 1\Sigma^+ \text{ geschrieben.}$$

Entsprechend werden die elektronisch angeregten Molekülkationenzustände durch die Ionisation von Elektronen aus den inneren Molekülorbitalen gebildet

$$\dots (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (1\pi)^3 2\pi \text{ bzw. } (1\pi)^{-1} \left\{ \begin{array}{l} 1\Sigma^+ \\ 1\Delta \\ 1\Sigma^- \\ 3\Sigma^- \\ 3\Delta \\ 3\Sigma^+ \end{array} \right.$$

$$\dots (4\sigma)^2 (5\sigma) (1\pi)^4 2\pi \text{ bzw. } (5\sigma)^{-1} \left\{ \begin{array}{l} 1\pi \\ 3\pi \end{array} \right.$$

$$\dots (4\sigma) (5\sigma)^2 (1\pi)^4 2\pi \text{ bzw. } (4\sigma)^{-1} \left\{ \begin{array}{l} 1\pi \\ 3\pi \end{array} \right.$$

Rydberg-Zustände eines Moleküls (vgl. DUNCAN (1971)) entstehen durch Anregung eines Elektrons in ein Molekülorbital, in dem sich das Elektron bei relativ großen Abstand im nahezu sphärischen Feld des Molekülionenrumpfes bewegt. Diese sogenannten Rydberg-Orbitale werden durch die Quantenzahlen des Rydberg-Elektrons charakterisiert, wobei n eine Laufsahl (meist identisch mit der Hauptquantenzahl des vereinigten Atoms), ℓ die entsprechende Nebenquantenzahl und λ die Projektion des Bahndrehimpulses des Rydberg-Elektrons auf die Molekülachse ist. Die molekularen Rydberg-Zustände können wie bei den wasserstoffähnlichen Atomen in Serien mit steigenden n zusammengefaßt werden; die Energie des Schwingungsniveaus v' einer $n\ell\lambda$ -Serie ist näherungsweise gegeben durch

$$E_{n\ell\lambda, v'} = I(v') - \frac{Ry}{(n - \delta(\ell, \lambda))^2} \quad (27)$$

- $I(v')$ ist die Energie des Schwingungsniveaus v' des Molekülionenzustandes, gegen den die Rydberg-Serie konvergiert,
 Ry ist die Rydberg-Konstante und
 $\delta(\ell, \lambda)$ der Quantendefekt, der vom Bahndrehimpuls ℓ und dessen Projektion λ auf die Molekülachse abhängt.

4.8 Potentialkurven des H_2 und NO

In der Abb. 19 sind die Potentialkurven des H_2 -Moleküls eingezeichnet (nach SHARP (1971)), die im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit untersuchten Prozessen interessant sind. Gemäß den optischen Auswahlregeln (s. Abschn. 4.3) können vom Grundzustand aus durch Einzelphotonenabsorption nur $np\sigma$ $^1\Sigma_u^+$ - und $np\pi$ $^1\Pi_u$ -Zustände angeregt werden, die als Serien von Rydberg-Zuständen aufgefaßt werden können.

Es ist üblich, die Zustände der $np\sigma$ $^1\Sigma_u^+$ -Serien mit $n = 2, 3, 4, \dots$ als B, B', B'', \dots und die der $np\pi$ $^1\Pi_u$ -Serien mit $n = 2, 3, 4, 5, \dots$ als C, D, D', D'', \dots zu bezeichnen.

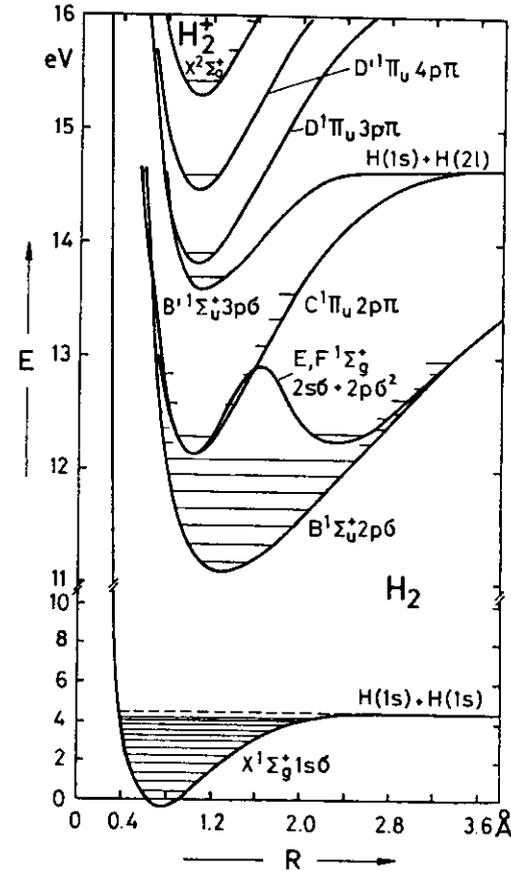


Abb. 19 Vereinfachtes Potentialkurvenschema von H_2 (nach SHARP (1971))

Der Maßstab der Energieskala wechselt bei 11 eV.

Die Abb. 20 zeigt eine Reproduktion der Potentialkurven des NO und NO^+ nach GILMORE (1965). Unter der Voraussetzung der Spin-

haltung können durch Photonenabsorption vom Grundzustand $X^2\Pi$ des NO aus nur die NO-Zustände $2\Sigma^-$, $2\Sigma^+$ und 2Π angeregt werden.

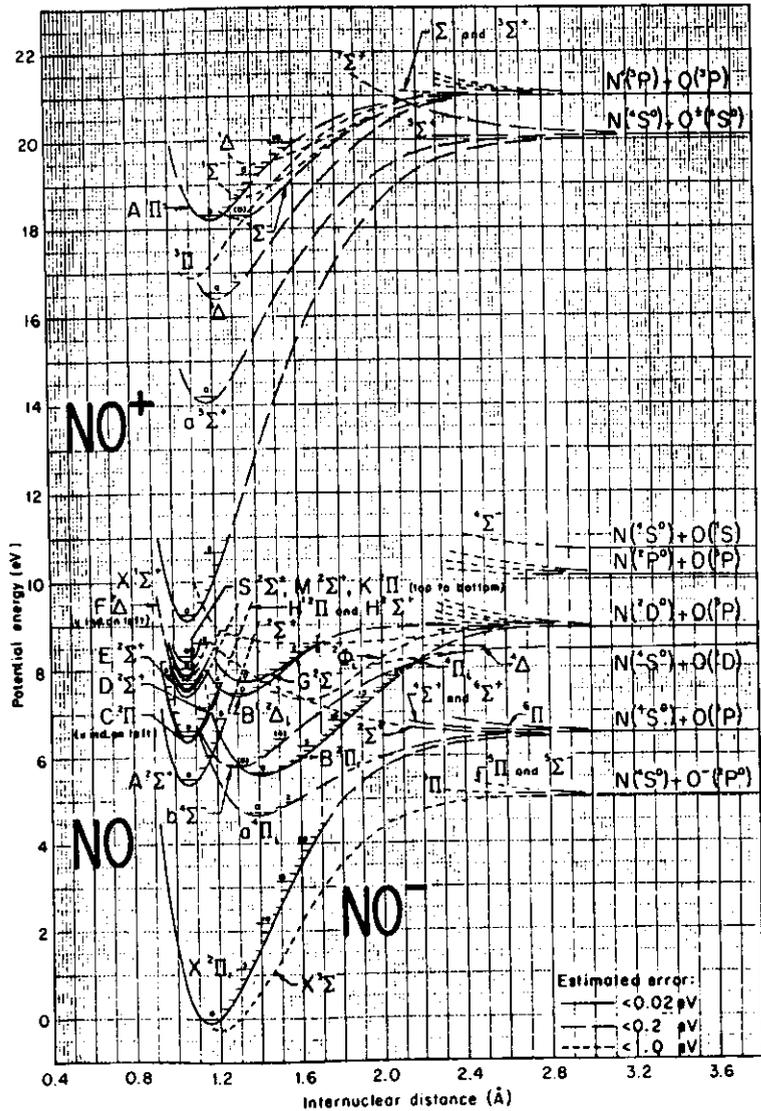


Abb. 20 Potentialkurven des NO und des NO⁺ nach GILMORE (1965)

5. Diskussion der Meßergebnisse

5.1 Bildung angeregter Molekülionenzustände in NO

Die Abb. 21 bzw. 22 zeigen die Anregungsspektren der Schwingungsniveaus $v'=0$ bzw. 1 des NO⁺ A¹Π-Molekülionenzustandes aufgenommen bei selektiver Anregung im Bereich von 53 nm bis 69 nm. Der scharfe Einsatz der Strahlung jeweils unmittelbar bei der Minimalenergie von 18,32 eV ($v'=0$) und 18,52 eV ($v'=1$) (vgl. Abb. 20) bestätigt die Identifizierung als Molekülionen-

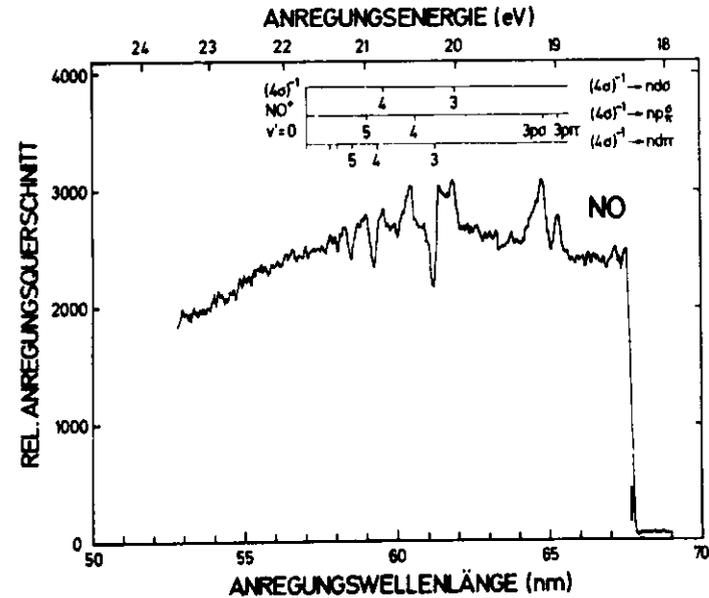


Abb. 21 Normiertes Anregungsspektrum für das Schwingungsniveau $v'=0$ des NO⁺ A¹Π-Molekülionenzustandes

Zum Vergleich sind die von SASANUMA et al. (1974) klassifizierten Rydberg-Serien und ihre gemeinsame Konvergenzgrenze eingetragen. Die theoretische Minimalenergie bei 18,32 eV ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet.

fluoreszenz, die aufgrund der im Fluoreszenzspektrum (s. Abschn. 3.2) gemessenen Wellenlänge der Banden vorgenommen wurde. Bei der Fluoreszenzstrahlung im Anregungs-

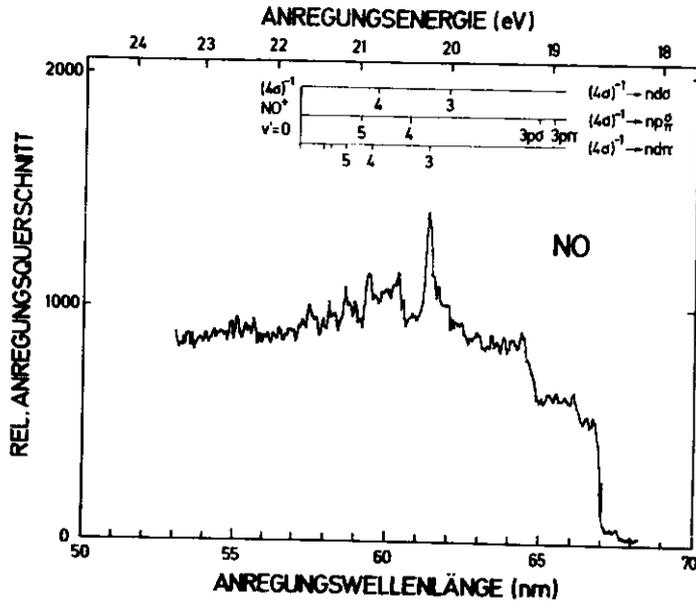


Abb. 22 Normiertes Anregungsspektrum für das Schwingungsniveau $v'=1$ des $\text{NO}^+ \text{A } ^1\Pi$ -Molekülionenzustandes
Es sind dieselben Rydbergzustände wie in Abb. 21 eingetragen. Die theoretische Minimalenergie beträgt hier 18,52 eV.

spektrum für das Schwingungsniveau $v'=1$, die schon unterhalb der Minimalenergie schwach einsetzt, handelt es sich nicht um Strahlung der 1,0-Bande, sondern der Einsatz bei 18,32 eV deutet darauf hin, daß es Strahlung der im Fluoreszenzspektrum benachbarten 0,0-Bande ist, die vom Sekundärmonochromator nicht vollständig getrennt wird. Der sprunghafte Anstieg innerhalb der Bandbreite der anregenden Strahlung ist typisch für die direkte

Ionisation, auf die auch das überwiegende Kontinuum im weiteren Verlauf der Anregungsspektren zurückgeführt wird.

Die Kontinua in den beiden Anregungsspektren lassen keine Stufen erkennen, die auf Kaskadenbeiträge hinweisen würden. Damit besteht Übereinstimmung mit Lebensdauermessungen von HESSER (1968), aus denen auch folgte, daß der $\text{NO}^+ \text{A} \rightarrow \text{X}$ Übergang kaskadenfrei ist. Die dem Kontinuum überlagerten Strukturen werden der Anregung von diskreten Molekülzuständen und anschließender Autoionisation zugeschrieben. Die Strukturen treten bei solchen Energien auf, bei denen auch von NARAYANA und PRICE (1972) und SASANUMA et al. (1974) in Absorption Rydberg-Serien des NO beobachtet wurden. Diese Rydberg-Serien entstehen bei der Anregung eines 4σ -Elektrons (bzw. eines σ^*2s -Elektrons in der Bezeichnungweise nach Mulliken) in $np\sigma$ -, $np\pi$ -, $nd\sigma$ - und $nd\pi$ -Rydberg-Orbitale, deren gemeinsame Konvergenzgrenze der $(4\sigma)^{-1}$ Molekülionenzustand bei 21,72 eV ist (vgl. Abb. 21 und 22). Ob es sich bei diesem Molekülionenzustand um einen $(4\sigma)^{-1} \ ^1\Pi$ - oder $^3\Pi$ -Zustand handelt, ist noch nicht eindeutig geklärt. Eine neue theoretische Deutung der Photoelektronenspektren von EDQVIST et al. (1970) durch LEFEBVRE-BRION (1971) diskutiert eine weitere Konvergenzgrenze bei 23,3 eV.

Da im Anregungsspektrum Abb. 21 und 22 nur jeweils ein selektiver Fluoreszenzkanal beobachtet wird, nämlich die Schwingungszustände $v'=0$ und 1 des $\text{NO}^+ \text{A } ^1\Pi$ -Zustandes, ist zu erwarten, daß sich Rydberg-Zustände durch Autoionisation in Fluoreszenzanregungsspektren besser als in Absorptionsspektren beobachten lassen, weil zum Gesamtabsorptionsquerschnitt zusätzlich die Anregung in die verschiedenen Kontinua der einzelnen Schwingungsniveaus des Ionengrundzustandes $\text{NO}^+ \text{X } ^1\Sigma^+$ und in mehrere Dissoziationskontinua beiträgt. In den gemessenen Anregungsspektren (Abb. 21 und 22) sind außer den bereits identifizierten Rydberg-Zuständen und insbesondere oberhalb von 21,7 eV keine weiteren Strukturen festzustellen, deren Energiewerte mit einer Rydberg-Formel (s. Abschn. 4.6) beschrieben werden könnten.

Bei den Energien der $nd\pi$ -Rydberg-Serie, die von SASANUMA et al. (1974) in Absorption als die intensivste beobachtet wurde, sind im Anregungsspektrum (s. Abb. 21) für den $NO^+ A^1\Pi, v'=0$ Zustand für $n = 3, \dots, 6$ deutlich asymmetrische Strukturen mit ausgeprägten Minima und Maxima zu erkennen. Wegen der begrenzten Auflösung des Primärmonochromators ist es aber nicht möglich, den Profilparameter q für diese Profile nach der Theorie von Fano und Cooper (vgl. Abschn. 4.6) anzugeben. Die Strukturen der $np\pi^G$ -Serien zeigen demgegenüber ein verbreitertes, aber relativ symmetrisches Profil. Besonders deutlich sind im Spektrum die $3p\sigma$ - und $3p\pi$ -Zustände zu erkennen, während die (auch in Absorption) nicht getrennten $4p\sigma$ - und $4p\pi$ -Zustände mit dem Minimum der "window"-Struktur des $3d\pi$ -Zustands zusammenfällt. Entsprechend verhält es sich mit dem $5p\pi^G$ -Zustand, der nahe beim $4d\pi$ -Zustand liegt.

Aus der verschiedenen Form der Strukturen der $nd\pi$ - und der $np\pi^G$ -Serien läßt sich nach der Fano-Cooperschen Theorie (Gl. (26) in Abschn. 4.6) schließen, daß bei den $nd\pi$ -Zuständen eine starke Wechselwirkung zwischen dem Kontinuum und den diskreten autoionisierenden Zuständen besteht, während diese Wechselwirkung bei den $np\pi^G$ -Zuständen beträchtlich schwächer erscheint. Auch die in Absorption von SASANUMA et al. (1974) als intensitätsschwach bezeichneten $3d\sigma$ - und $4d\sigma$ -Zustände sind im Anregungsspektrum zu beobachten, jedoch sind sie den Maxima der "window"-Strukturen der $nd\pi$ -Serie überlagert, so daß nicht sicher zu bestimmen ist, ob ihr Profil symmetrisch ist. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit Interpretationen der Absorptionsspektren von NARAYANA und PRICE (1972).

Während bei der Anregung des $NO^+ A^1\Pi, v'=1$ -Zustands (s. Abb. 22) der Verlauf des auf direkte Photoionisation zurückzuführenden Kontinuums dem Spektrum für $v'=0$ sehr ähnlich ist, zeigt sich ein deutlich anderer Einfluß der Autoionisation auf das Anregungsspektrum: Die intensive $nd\pi$ -Serie, die bei

der $v'=0$ Anregung (s. Abb. 21) tiefe Minima auf der kurzweligen Seite der Strukturen erzeugt, zeigt hier kaum ausgeprägte Minima, dafür aber höhere Maxima. Von den übrigen in Absorption und bei Anregung des Niveaus $v'=0$ beobachteten Rydberg-Serien scheint nur der verbreiterte $3p\sigma$ -Zustand und der $4p$ -Zustand mit dem Kontinuum zu wechselwirken, d.h. die Autoionisation der Zustände der $nd\sigma$ - und der $np\pi$ -Serien in das zum Schwingungszustand $v'=1$ gehörende Ionisationskontinuum des $NO^+ A^1\Pi$ -Zustands ist deutlich geringer als bei $v'=0$.

5.2 Dissoziative Anregung von Atomfluoreszenz in NO

Die Diskussion der Anregungsspektren für dissoziativ angeregte Atomfluoreszenz wird anhand des in Abb. 23 dargestellten vereinfachten Termschemas der neutralen N- und O-Atome durchgeführt. Die Terme mit ihren Energien in eV und ihren Elek-

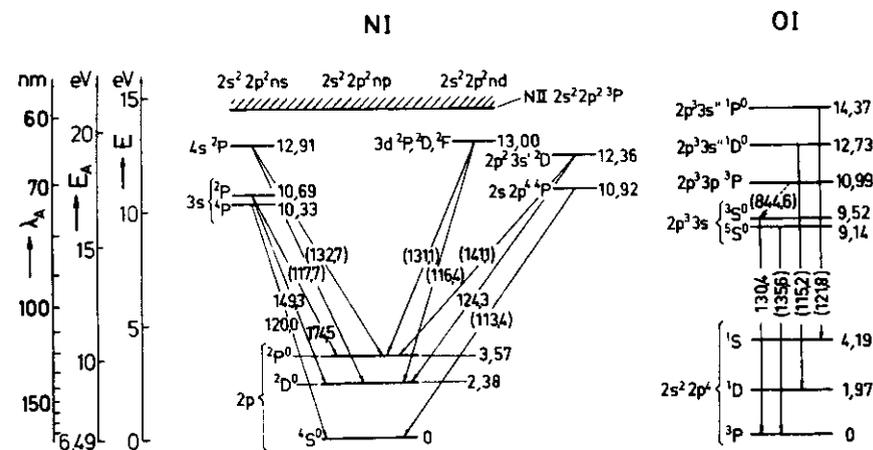


Abb. 23 Vereinfachtes Termschema der neutralen N- und O-Atome nach STRIGANOV und SVENTITSKII (1968) (näheres s. Text)

tronenkonfigurationen wurden den Tabellen von STRIGANOV und SYENTITSKII (1968) entnommen. Die Multiplettübergänge im VUV sind durch Pfeile angegeben und mit ihren mittleren Wellenlängen in nm versehen. Nur die Multipletts mit nicht eingeklammerten Wellenlängenangaben konnten in dieser Arbeit eindeutig beobachtet werden. Der gestrichelt eingezeichnete OI-Übergang mit $\lambda_g = 844,6$ nm wird in Abschnitt 5.2.4 behandelt. Die Skala der Anregungsenergie E_A berücksichtigt die Grundzustandsdissoziationsenergie $D_0(N-O) = 6,49$ eV und gestattet somit das direkte Ablesen der Minimalenergie für Atomfluoreszenz (s. Abschn. 4.5.1). Die Minimalenergien für die Atommultipletts, für die Anregungsspektren aufgenommen wurden, sind in Tabelle 2 angegeben.

Tab. 2 Berechnete Minimalenergien E_{min} für die Anregung der beobachteten Atomfluoreszenz in NO

Multiplett (λ in nm)	E_{Atom}^* (eV)	E_{min}^{Atom} (eV)	λ_{max} (nm)
OI 130,4	9,52	16,01	77,44
NI 120,0	10,33	16,82	73,71
NI 149,3	10,69	17,18	72,17
NI 124,3	12,36	18,85	65,78

5.2.1 Dissoziative Anregung der NI 124,3 nm-Fluoreszenz

Die ausgeprägten Strukturen des Anregungsspektrums der NI 124,3 nm-Fluoreszenz, die bei der dissoziativen Anregung von $N(2p^2 3s' 2D)$ entsteht (s. Abb. 24), liegen ebenfalls im Anregungsenergiebereich der Molekülionenfluoreszenz (s. Abschn. 5.1), da die Minimalenergie mit 18,85 eV einen vergleichbaren Wert aufweist.

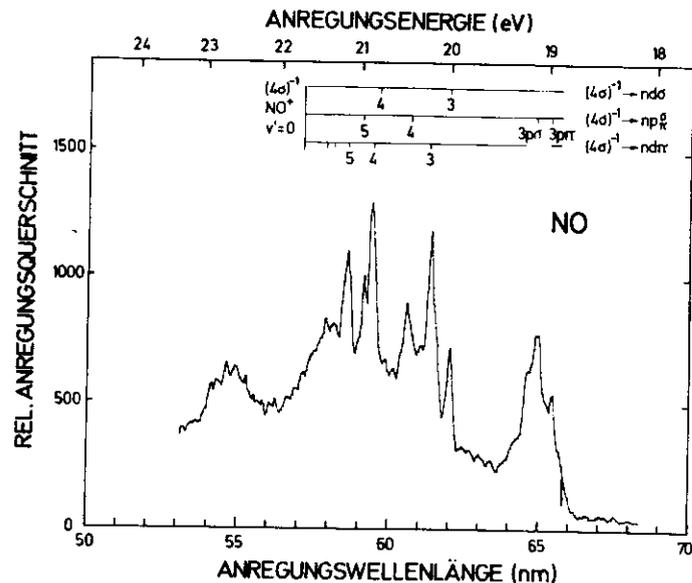
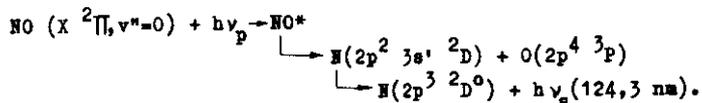


Abb. 24 Normiertes Anregungsspektrum für NI 124,3 nm-Atomfluoreszenz

Zum Vergleich sind die von SASANUMA et al. (1974) klassifizierten Rydberg-Serien und ihre gemeinsame Konvergenzgrenze eingetragen. Die theoretische Minimalenergie bei 18,85 eV ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet.

Vom Einsatz bis zur einer Anregungsenergie von 20,82 eV kann das O-Atom nur in $2p^4 3P$ -Grundzustand gebildet werden (s. Abb. 23). Der strahlende $N(2p^2 3s' 2D)$ -Zustand kann durch direkte Dissoziation, durch Prädissoziation oder über Kaskaden von höher angeregten Zuständen aus besetzt werden. Im Anregungsenergiebereich oberhalb der Minimalenergie, aber noch unterhalb des Einsatzes einer Kaskade, kann der Anregungsprozess folgendermaßen formuliert werden:



Bei der direkten Dissoziation, deren Beitrag zur Anregung von $\text{N}(2p^2 3s^1 2D)$ vergleichbar mit dem durch Prädissociation ist, steht NO^* für die nichtbindenden Zustände des NO , die nach einer Halbschwingung in ein N - und ein O -Atom mit den genannten Elektronenkonfigurationen dissoziieren. Demgegenüber sind bei der Anregung durch Prädissociation mit NO^* die gebundenen Zustände bezeichnet, über die der Dissoziationsprozeß verläuft.

Oberhalb der Anregungsenergie von 20,82 eV kann der Dissoziationsprozeß zusätzlich über Molekülzustände verlaufen, die in $\text{N}(2p^3 3s^1 2D)$ und metastabiles $\text{O}(2p^4 1D)$ dissoziieren, dem Anregungsspektrum ist aber kein sicherer Hinweis auf solche Prozesse zu entnehmen.

Wie aus dem Anregungsspektrum in Abb. 24 hervorgeht, stimmen die energetischen Lagen der peakartigen Strukturen innerhalb der primären Bandbreite mit den Energien aller in Absorption und auch im Anregungsspektrum für den $\text{NO}^+ A^1\Pi, v'=0$ -Zustand (s. Abb. 21) gefundenen Rydberg-Zustände überein (vgl. auch die Zusammenstellung dieser Spektren in Abb. 14). Unter der hierdurch nahegelegten Annahme, daß dieselben Rydberg-Zustände, die in Autoionisation beobachtet wurden, auch durch Prädissociation zerfallen, ist auffällig, daß die Rydberg-Serie $nd\Pi$, die im Anregungsspektrum für den $\text{NO}^+ A^1\Pi, v'=0$ -Zustand ausgeprägte window-Strukturen bewirkt, bei der dissoziativen Anregung der 124,3 nm-Fluoreszenz, wie die übrigen Rydbergserien, symmetrische Strukturen zur Folge hat. Daraus ist zu schließen, daß die Prädissociation der $nd\Pi$ -Zustände zu Kontinuumszuständen führt, die nicht oder nur wenig mit den direkt angeregten Zuständen des Dissoziationskontinuums wechselwirken. In der Planke des Peaks beim $3p\sigma$ -Zustand deutet sich ein weiterer Peak an, der von SASAHARA et al. (1974) bei 64,6 nm als

Schwingungsniveau $v'=1$ des $3p\sigma$ -Zustands gedeutet wurde. Derselbe Zustand scheint auch die Verbreiterung der $3p\sigma$ -Struktur in dem Anregungsspektrum für Molekülionenfluoreszenz (s. Abb. 21) zu bewirken.

5.2.2 Dissoziative Anregung der NI 149,3 nm-Fluoreszenz

Die Abb. 25 gibt das Anregungsspektrum für die NI 149,3 nm-Fluoreszenz wieder, die vom dissoziativ angeregten $\text{N}(2p^2 3s^2 p)$ -Zustand ausgeht. Vom Einsatz bei 17,18 eV bis zu einer Anregungs-

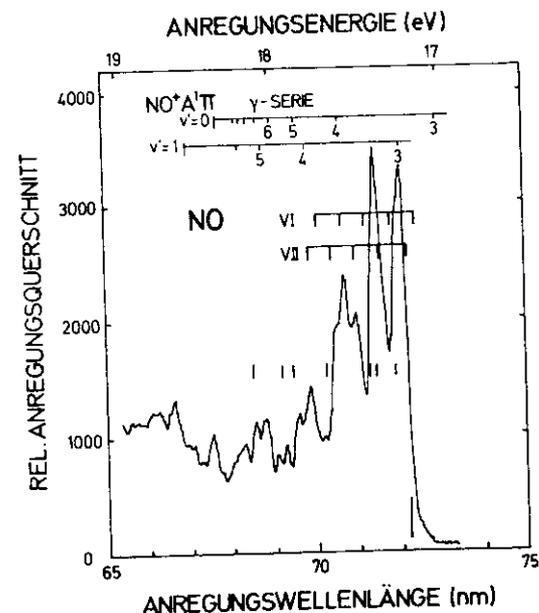
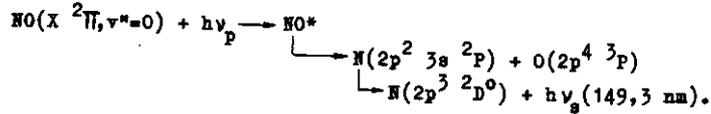


Abb. 25 Normiertes Anregungsspektrum für NI 149,3 nm-Atomfluoreszenz

Zum Vergleich sind die Schwingungsniveaus $v'=0$ und 1 der γ -Serie, die Progressionen VI und VII und einige nicht identifizierte Banden nach HUBER (1961) eingetragen. Die berechnete Minimalenergie von 17,18 eV ist durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet.

energie von 19,15 eV kann sich das O-Atom aus energetischen Gründen (vgl. Abb. 23) nur im $2p^4 \ ^3P$ -Grundzustand befinden. Ab 18,09 eV ist die Besetzung des strahlenden $N(2p^2 \ 3s \ ^2P)$ -Zustandes auch über Kaskaden möglich (vgl. STRIGANOV und SVENITSKII (1968)). Innerhalb des Anregungsenergiebereiches von 17,18 eV bis 18,09 eV kann der dissoziative Anregungsprozess angegeben werden:



Die Übereinstimmung der energetischen Lage der Peaks im Anregungsspektrum mit den in Abb. 25 eingetragenen Zuständen (s. TANAKA (1942), HUBER (1961)) der γ -Serien mit $v'=0$ für $n=4,5,6$ und mit $v'=1$ für $n=3,4,5,6$ legt nahe, daß diese die molekularen Zustände sind, die durch Prädissociation wesentlich zur Anregung der NI 149,3 nm-Fluoreszenz beitragen. Außerdem ist die Prädissociation der Zustände der Progression VII zu beobachten, während die Progression VI das Spektrum nicht oder nur wenig beeinflusst. Eine weitere Zuordnung der peakartigen Strukturen ist noch nicht möglich, da viele Zustände noch nicht identifiziert sind bzw. im Anregungsspektrum Strukturen beobachtet werden, die aus Absorptionsmessungen noch nicht bekannt sind.

5.2.3 Dissoziative Anregung der NI 120,0 nm-Fluoreszenz

Das Anregungsspektrum für das dissoziativ angeregte NI 120,0 nm-Atommultipllett, das vom $N(2p^2 \ 3s \ ^4P)$ -Zustand emittiert wird, ist in Abb. 26 wiedergegeben.

Aus dem Termschema (s. Abb. 23) ergibt sich, daß bei Anregungsenergien oberhalb der berechneten Minimalenergie von 16,82 eV bis zu 18,79 eV das dissoziierte O-Atom nur im $2p^4 \ ^3P$ -Grundzustand gebildet werden kann. Im Anregungsenergiebereich bis

18,25 eV, dem möglichen Einsatz der Besetzung des $NI(2p^2 \ 3s \ ^4P)$ -Zustandes über eine Kaskade (vgl. STRIGANOV und SVENITSKII (1968)), kann der dissoziative Anregungsprozess angegeben werden:

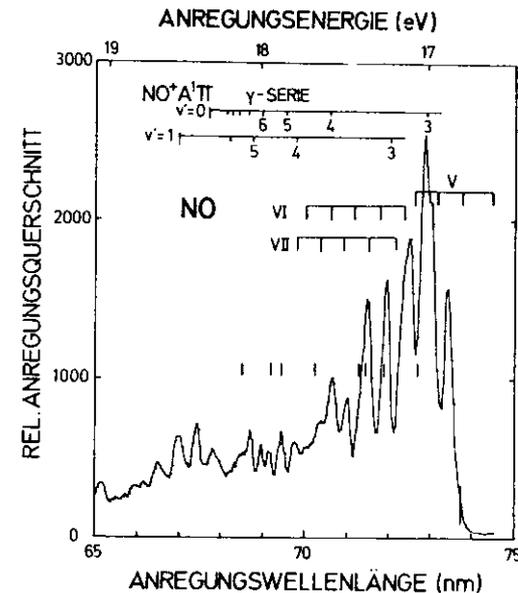
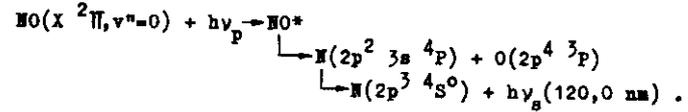


Abb. 26 Normiertes Anregungsspektrum für NI 120,0 nm-Atomfluoreszenz

Eingetragen sind die Schwingungsniveaus $v'=0$ und 1 der γ -Serie, die Progressionen V, VI und VII, sowie einige nicht identifizierte Banden nach HUBER (1961). Der senkrechte Strich bei 16,82 eV gibt die berechnete Minimalenergie an.

Wie beim Anregungsspektrum für NI 149,3 nm-Fluoreszenz (s. Abb. 25) ist wieder eine weitgehende Übereinstimmung der energetischen Lagen der Zustände der γ -Serien mit $v'=0$ und 1 sowie der Progression VII mit den beobachteten Strukturen des Anregungsspektrums festzustellen. Da auch der relative Intensitätsverlauf der Strukturen in den Anregungsspektren für NI 149,3 nm und NI 120,0 nm ähnlich ist, liegt es nahe anzunehmen, daß es dieselben Molekülzustände sind, deren Prädissociation in beiden Anregungsspektren beobachtet wird.

5.2.4 Dissoziative Anregung der OI 130,4 nm-Fluoreszenz

Die Abb. 27 zeigt das Anregungsspektrum für die OI 130,4 nm-Fluoreszenz, die vom angeregten Zustand $O(2p^3 2s^3 S^0)$ ausgeht.

Unmittelbar oberhalb der Minimalenergie von 16,01 eV kann der elektronische Zustand der beiden Dissoziationsfragmente eindeutig angegeben werden: Das nicht strahlende N-Atom kann sich nur im Grundzustand befinden, denn erst wenn die Anregungsenergie die Minimalenergie um mindestens 2,38 eV übersteigt, kann das N-Atom bei der Dissoziation auch im metastabilen $2p^3 2D^0$ -Zustand entstehen (vgl. Abb. 23). Mit zunehmender Anregungsenergie können solche Molekülzustände angeregt werden, die nach der Dissoziation über Kaskaden ebenfalls zur Besetzung des strahlenden $O(2p^3 3s^3 S^0)$ -Zustandes beitragen, wenn die Anregungsenergie um mindestens 1,47 eV größer als die Minimalenergie ist. Somit sind innerhalb des Energiebereiches von 16,01 eV bis 17,48 eV die elektronischen Zustände beider Dissoziationsfragmente eindeutig bekannt, und mit Hilfe der Regeln von Wigner und Witmer (s. HERZBERG (1950)) können die möglichen elektronischen Zustände des dissoziierenden Moleküls angegeben werden. Während die Anwendung der Regeln in den meisten

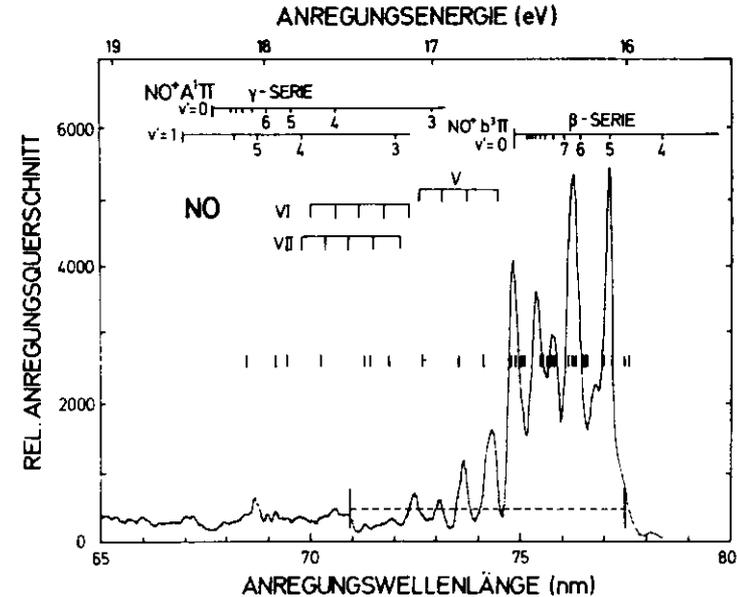


Abb. 27 Normiertes Anregungsspektrum für OI 130,4 nm-Atomfluoreszenz

Die Abb. enthält die γ - und β -Serien mit ihren Konvergenzgrenzen, die Progressionen V, VI, VII sowie einige nicht identifizierte Banden nach HUBER (1961). Der durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnete Energiebereich zwischen der Minimalenergie bei 16,01 eV bis 17,48 eV wird im Text erläutert.

anderen Fällen die Vielzahl der möglichen Zustände kaum eingeschränkt, können hier aus $3S^0$ und $4S^0$ nur $2,4,6\Sigma^+$ -Zustände konstruiert werden. Setzt man bei der optischen Anregung die Spinerhaltung voraus, so verbleiben nur $2\Sigma^+$ -Zustände als mögliche Zwischenzustände, über die die Anregung von $O(2p^3 3s^3 S^0)$ verläuft.

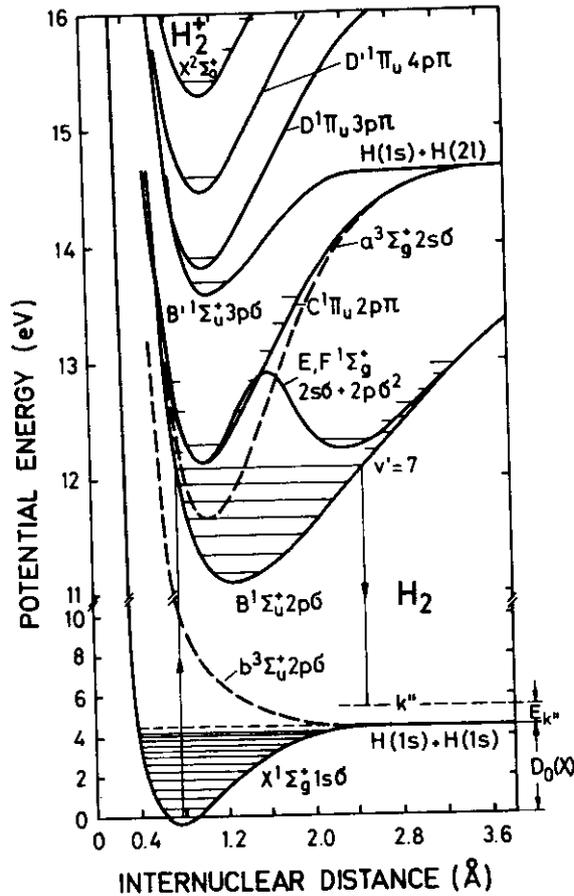


Abb. 28 Vereinfachtes Potentialschemaschema von H_2 nach SHARP (1971).
Der Maßstab für die Energieskala ändert sich bei 11 eV. Die durch Pfeile angegebenen Übergänge werden im Text erläutert.

Die mit der Gl. (29) für die einzelnen B, v' -Niveaus berechneten spektralen Verteilungen der gebunden-frei-Emission ergeben strukturierte Kontinua. Diese neuen Kontinua werden durch gebunden-frei-Übergänge in das Kontinuum des gebundenen

Elektronengrundzustandes $X 1s\sigma^2 \Sigma_g^+$ bewirkt und unterscheiden sich deshalb grundsätzlich von dem seit 50 Jahren bekannten Wasserstoffkontinuum, das durch Übergänge vom $a 2s\sigma^2 \Sigma_g^+$ -Zustand zum repulsiven $b 2p\sigma^2 \Sigma_u^+$ -Zustand entsteht. Diese beiden Triplet-Zustände sind ebenfalls in Abb. 28 eingeseichnet.

Außerdem wurden von denselben Autoren die Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{v',kont.}$ ($v'=0, \dots, 36$) für strahlende Übergänge ins Kontinuum nach Gl. (30) berechnet:

$$A_{v',kont.} = \int_0^{\infty} W(E) dE \quad (30)$$

Bisher wurde kein quantitativer Vergleich der Theorie mit experimentellen Ergebnissen durchgeführt. DALGARNO, HERZBERG und STEPHENS (1970) stellten die in Abb. 29 a wiedergegebenen Photometerkurven des in einer Gasentladung angeregten H_2 -Emissionsspektrums, in denen nachträglich die Rotationslinien

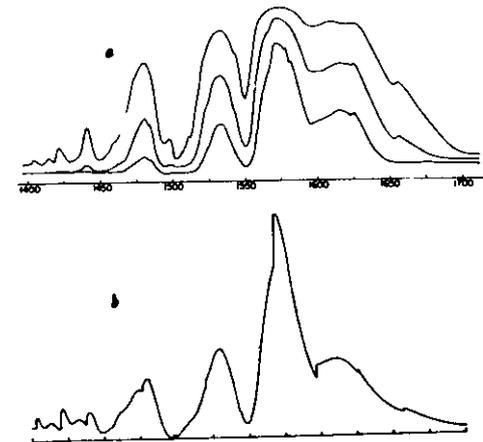


Abb. 29 (a) Photometerkurven und berechnete Intensitätsverteilung des H_2 -Kontinuums von DALGARNO, HERZBERG und STEPHENS (1970)
Die Kurven in Abb. 29 a entsprechen Belichtungszeiten von 75, 150 und 300 s.

unterdrückt wurden, mit der theoretischen Überlagerung der von allen v' ausgehenden Kontinua, die unter der Voraussetzung eines spektral konstanten anregenden Kontinuums berechnet wurden (s. Abb. 29 b) gegenüber. Trotz der sehr unterschiedlichen Anregungsbedingungen zeigen die spektralen Verläufe in Abb. 29 a und 29 b eine überraschende Ähnlichkeit. Auch bei quasi-kontinuierlicher Anregung durch unelastische Einzelstöße monoenergetischer 15 keV-Elektronen wurde bereits ein von zahlreichen Rotationslinien überlagertes Kontinuum beobachtet (s. SCHMORANZER (1975)), welches der Summenkurve der von allen angeregten v' ausgehenden Kontinua und dem bei einer Auflösung von 0,015 nm nicht aufgelösten Anteil des diskreten Spektrums entspricht.

Eine eindeutige quantitative Prüfung der Theorie von DALGARNO et al. (1970) ist jedoch erst durch das selektiv anregende Experiment möglich: Die in dieser Arbeit durchgeführte selektive Anregung einzelner Schwingungsniveaus v' gestattet die Beobachtung der v'' -Progression und des nach langen Wellenlängen hin anschließenden kontinuierlichen Spektrums ohne Überlagerung durch von anderen v' ausgehende diskrete Progressionen und Kontinua.

In der Abb. 30 sind die bezüglich der spektralen Nachweisempfindlichkeit korrigierten Fluoreszenzspektren der selektiv angeregten Schwingungsniveaus des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes für $v'=7$ bis 13 dargestellt. Die Spektren können in diskrete und kontinuierliche Emission aufgeteilt werden durch die Grenzwellenlänge λ_D . Sie ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen der Energie des angeregten rovibronischen Niveaus des B-Zustandes $E'(B, v', J')$ und der Dissoziationsenergie des Elektronengrundzustandes $D_0(X)$ gemäß

$$\lambda_D(B, v', J') = \frac{hc}{E'(B, v', J') - D_0(X)} \quad (31)$$

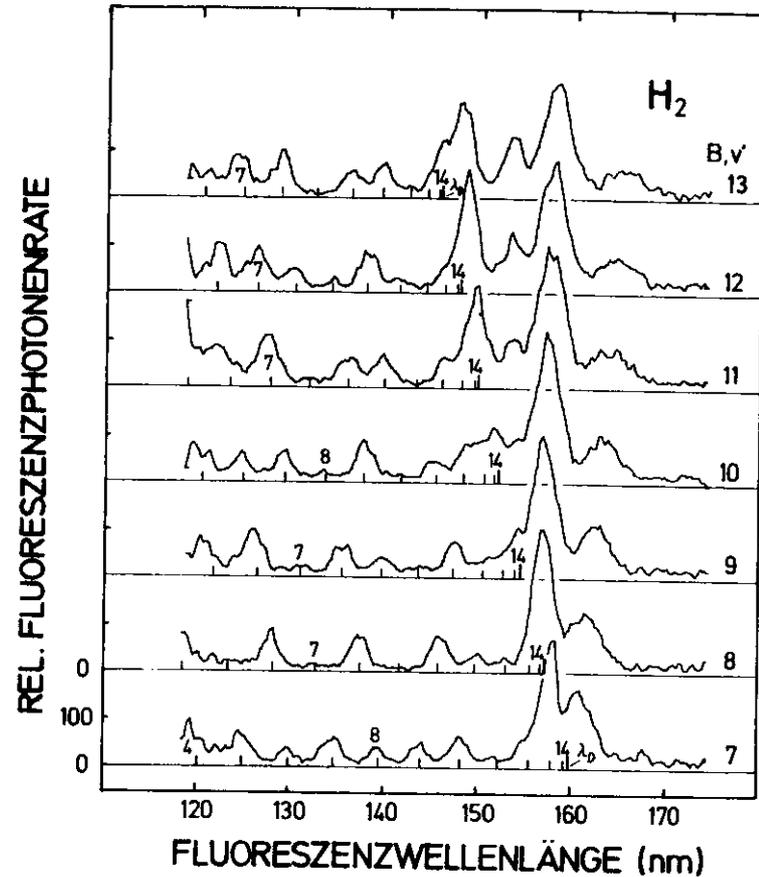


Abb. 30 Zusammenstellung der Fluoreszenzspektren von H_2 bei selektiver Anregung der Schwingungsniveaus mit $v'=7$ bis 13 des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes.

Die Spektren sind bezüglich der spektralen Nachweisempfindlichkeit der Fluoreszenzapparatur korrigiert und sind in einheitlichem Maßstab dargestellt. Die mittleren Wellenlängen $\lambda_{v',v''}$ der v', v'' -Banden des Lyman-Systems sowie die Grenzwellenlängen $\lambda_D(v')$ sind durch senkrechte Linien gekennzeichnet.

Mit zunehmenden v' und J' wird λ_D zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. In die Spektren (Abb. 30) ist jeweils

$\lambda_D(B, v', J'=0)$ eingetragen. Ein strahlender Übergang von dem gebundenen B-Zustand zum gebundenen Grundzustand ist nur im Bereich $\lambda < \lambda_D$ möglich, während Strahlung mit $\lambda > \lambda_D$ nach der Theorie die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls zur Folge hat.

Im kurzwelligen Teil der Spektren sind die mittleren Wellenlängen $\bar{\lambda}_{v', v''}$ einiger diskreter Banden der v'' -Progression eingetragen. Im langwelligen Teil der Spektren wird ab $v' \geq 7$ tatsächlich Strahlung mit $\lambda > \lambda_D$ beobachtet, die nicht durch direkte Elektronenübergänge von den angeregten Schwingungsniveaus v' zu irgendeinem v'' -Niveau des Grundzustandes erklärt werden kann. Für die Deutung dieser Strahlung als die vorhergesagte Kontinuumsmission spricht die gute Übereinstimmung bezüglich der Lage der Strukturen und ihrer relativen spektralen Intensitätsverteilung, wie der in Abb. 31 durchgeführte Vergleich der gemessenen mit der von DALGARNO, HERZBERG und STEPHENS (1970) berechneten Kurve für $v'=9$ verdeutlicht.

Die kleinen Unterschiede zwischen den experimentellen und theoretischen Spektren können zwanglos erklärt werden, wenn berücksichtigt wird, daß für die Berechnung des theoretischen Spektrums, abweichend vom Experiment, nur die $J'=0 \rightarrow J''=0$ Übergänge zugrunde gelegt wurden, und daß das experimentelle Spektrum nicht bezüglich der Nullrate korrigiert ist.

Ein weiterer quantitativer Vergleich mit dem Experiment kann anhand der von DALGARNO und STEPHENS (1970) berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{v', \text{kont.}}$ und den von ALLISON und DALGARNO (1970) berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{v', v''}$ (vgl. Abschn. 4.2) durchgeführt werden. Aus den gemessenen Spektren für $B, v'=7$ bis 13 (s. Abb. 30) wurde die Gesamtzahl $N_{\text{diskr.}}^{v'}$ der nachgewiesenen Photonen im diskreten Spektrum der Banden mit $v''=7, \dots, 14$ aufsummiert. Im kontinuierlichen Spektrum wurde entsprechend die Photonensumme $N_{\text{kont.}}^{v'}$ für den Bereich $\lambda_D(v') < \lambda < 175$ nm ermittelt. Hiermit wurden für $v'=7, \dots, 13$ die experimentellen Quotienten

$$Q_{\text{exp.}}^{v'} = \frac{N_{\text{diskr.}}^{v'}}{N_{\text{kont.}}^{v'}} \quad \text{bestimmt und in}$$

Tab. 3 den entsprechenden theoretischen Quotienten

$$Q_{\text{theor.}}^{v'} = \frac{\sum_{v''=7}^{14} A_{v', v''}}{A_{v', \text{kont.}}} \quad \text{gegenübergestellt.}$$

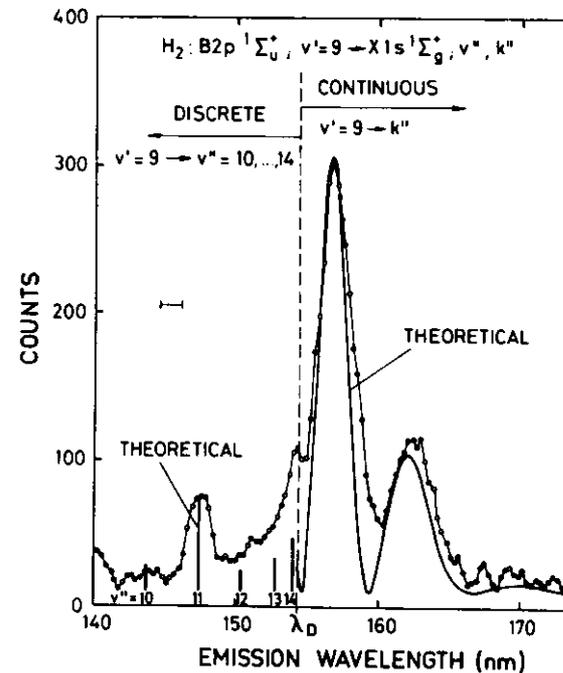


Abb. 31 Fluoreszenzspektrum des selektiv angeregten Niveaus B, v'=9 von H₂.

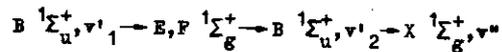
Das Spektrum ist bezüglich der spektralen Nachweisempfindlichkeit der Fluoreszenzapparatur korrigiert. Die theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten nach ALLISON und DALGARNO (1970) sind bei $v''=11$ an das experimentelle Spektrum angepaßt. Die mit "Theoretical" bezeichnete Kurve gibt die von DALGARNO et al. (1970) berechnete spektrale Verteilung des Kontinuums, angepaßt im absoluten Maximum, wieder.

Tab. 3 Vergleich des diskreten und kontinuierlichen Anteils des Spektrums im Experiment und in der Theorie

B, ν'	$Q_{\text{exp}}^{\nu'}$	$Q_{\text{theor.}}^{\nu'}$
7	1,92	2,26
8	0,87	1,27
9	0,60	0,59
10	0,59	0,68
11	0,59	0,76
12	0,42	0,36
13	0,44	0,39

Angesichts des nicht korrigierten Untergrundes ist bei $\nu'=9$, wo das diskrete und das kontinuierliche Spektrum sich nicht innerhalb der Bandbreite des Sekundärmonochromators überlappt, die Übereinstimmung zwischen Messung und Theorie sehr gut. Auch bei den anderen Schwingungszuständen ist die Übereinstimmung zufriedenstellend, wenn man die Überlappung der beiden Spektrumsteile in der Nähe von λ_D berücksichtigt.

Als weitere Deutungsmöglichkeit der oberhalb von λ_D auftretenden Strahlung kommt die energetisch mögliche und optisch erlaubte Kaskade



mit $\nu'_1 > \nu'_2$ in Betracht, die im folgenden diskutiert werden soll. Der Übergang $E, F \rightarrow B, \nu'_2$ bewirkt nach DIEKE (1936 und 1949) die Besetzung der B, ν'_2 -Niveaus mit $\nu'_2 \leq 6$. Von diesen Niveaus aus sind bei direkter selektiver Anregung (s. Abb. 11 in Abschn. 3.3) intensive Banden des Lyman-Systems gemessen worden, die aufgrund ihrer Wellenlänge für den $B, \nu'_2 \rightarrow X, \nu''$ -

Übergang der Kaskade in Frage kommen. Wie aber die folgende Diskussion ergibt, ist die Deutung für Strahlung oberhalb λ_D mit Hilfe der Kaskade nicht sehr wahrscheinlich gegenüber der Deutung als Kontinuumsstrahlung.

1. Der für die Kaskade notwendige $B \rightarrow E, F$ -Übergang steht in Konkurrenz zu dem $B \rightarrow X$ -Übergang im VUV. Das Intensitätsverhältnis wird ganz überwiegend durch den Faktor

$$e = \left(\frac{\nu_{B-X}}{\nu_{B-EF}} \right)^3 \quad \text{bestimmt, der je nach}$$

den beteiligten Schwingungsquantenzahlen zwischen 10^3 und 10^6 liegt, so daß die Kaskade kaum meßbar sein dürfte.

2. Bei Anregung des Niveaus $B, \nu'=7$ (Abb. 32) tritt ein deutliches Maximum oberhalb der Grenzwellenlänge auf, obwohl hier die Kaskade energetisch gar nicht möglich ist, da $E'(B, \nu'=7, J' \leq 4) < E'(E, F, \nu'=0, J=0)$ gilt (vgl. Abb. 19 in Abschn. 4.8). Diese Strahlung kann nur durch einen gebunden-frei-Übergang gedeutet werden.

5.4 Diskussion der H_2 -Molekülfluoreszenz

Zur Molekülfluoreszenz in H_2 bei Photonenabsorption können drei unterschiedliche Anregungs- und Emissionsprozesse beitragen, die im folgenden diskutiert werden. Anschließend wird der Versuch unternommen, die Anregungsspektren mit Hilfe dieser Prozesse zu interpretieren.

5.4.1 Direkte Anregung und Emission diskreter Banden

Bei diesem Prozeß wird ein Schwingungsniveau eines elektronisch angeregten Zustandes vom Grundzustand aus direkt angeregt und im Anregungsspektrum bei der Energie dieses ν' -Niveaus Fluoreszenz aller ν', ν'' -Banden beobachtet, deren Wellenlängen

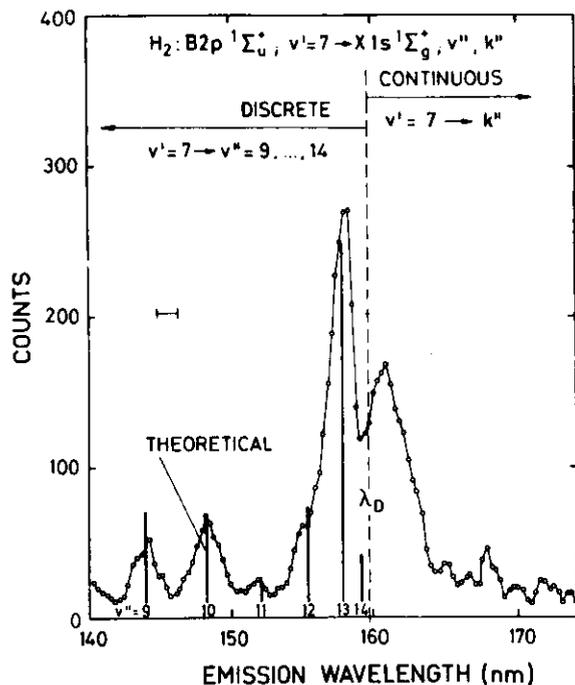


Abb. 32 Fluoreszenzspektrum des selektiv angeregten Niveaus B, v'=7 von H₂.

Das Spektrum ist bezüglich der spektralen Nachweisempfindlichkeit der Fluoreszenzapparatur korrigiert. Die theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten nach ALLISON und DALGARNO (1970) sind bei v''=10 an das experimentelle Spektrum angepaßt.

innerhalb der Bandbreite des Sekundärmonochromators bei der gewählten Wellenlänge λ_g liegen. Es sind um so höhere Peaks zu erwarten, je kleiner die Differenz zwischen λ_g und der mittleren Wellenlänge $\bar{\lambda}_{v',v''}$ der v',v''-Bande ist. Wie dem H₂-Potentialkurvenschema entnommen werden kann, ist ein Beitrag dieses

Prozesses zu den Strukturen in den Anregungsspektren nur möglich, wenn die Energie $E'(np\lambda)$ des angeregten Niveaus kleiner als die Summe aus Dissoziationsenergie des Grundzustandes $D_0(X)$ und der Photonenenergie $h\nu_g$ der beobachteten Fluoreszenz ist, also

$$E'(np\lambda) < D_0(X) + h\nu_g \quad \text{gilt.}$$

5.4.2 Direkte Anregung und Emission eines Kontinuums

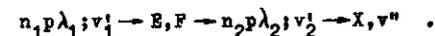
Bei den angeregten $(np\lambda, v')$ -Niveaus, für die

$$E'(np\lambda, v') > D_0(X) + h\nu_g \quad \text{ist,}$$

kann die beobachtete Fluoreszenzstrahlung nicht durch diskrete v',v''-Banden erklärt werden. An ihre Stelle treten strahlende Übergänge in das Dissoziationskontinuum des Grundzustandes (s. Abschn. 5.3).

5.4.3 Anregung der Lyman-Banden über Kaskaden

Sobald die Energie der optisch angeregten $(n_1 p \lambda_1; v_1')$ -Zustände die Energie des E,F-Niveaus v=0 von 12,29 eV übersteigt, kann die beobachtete Fluoreszenzstrahlung auch als VUV-Übergang einer strahlenden Kaskade gedeutet werden (vgl. Abb. 19 in Abschn. 4.8):



Falls die Schwingungsniveaus zu demselben elektronischen Zustand ($n_1 = n_2, \lambda_1 = \lambda_2$) gehören, muß $v_1' > v_2'$ sein. Allerdings wird das Verzweungsverhältnis vom $n_1 p \lambda_1; v_1'$ -Zustand aus hauptsächlich durch den Energiefaktor

$$e \propto \left(\frac{E'(n_1 p \lambda_1; v_1') - E'(E, F; v)}{E'(n_1 p \lambda_1; v_1') - E'(X; v'')} \right)^3$$

bestimmt, der ein Überwiegen des direkten VUV-Übergangs zum

Grundzustand um mindestens 10^2-10^3 bewirkt.

Einzelne Übergänge der strahlenden Kaskade sind schon beobachtet worden: Für den Übergang $n_2 p \lambda_2; v'_2 \rightarrow X, v''$ kommen nur die bekannten Lyman-(B-X)- und Werner-(C-X)-Banden in Frage. Die Übergänge $E \rightarrow B$ und $F \rightarrow B$ wurden von DIEKE (1936 und 1949), $E \rightarrow B$ außerdem von KLIGLER und RHODES (1978) beobachtet. Experimentelle Hinweise auf $n, p \lambda_1 \rightarrow E, F$ -Übergänge, nämlich Übergänge von einzelnen Schwingungsniveaus der B'' $4p \sigma^1 \Sigma_u^+$ - und $n p \pi^1 \Pi_u$ -Zustände mit $n = 3, 4, 5, 6$ (D, D', D'', D''') zum E, F -Zustand findet man bei BORRELL et al. (1977), während der experimentelle Nachweis eines $B \rightarrow E, F$ - oder $C \rightarrow E, F$ -Übergangs bisher nicht bekannt ist.

5.4.4 Anregungsspektrum von H_2 -Molekülfluoreszenz mit $\lambda_g = 161$ nm

Die Abb. 33 zeigt das Anregungsspektrum für Molekülfluoreszenz von H_2 bei $\lambda_g = 161$ nm. Bei dieser Einstellung des Sekundärmonochromators sind innerhalb der Bandbreite von 1,5 nm die intensivsten Banden der v'' -Progressionen mit $v''=4, 5, 6$ des $B \rightarrow X$ -Übergangs zu finden (vgl. Abb. 12 in Abschn. 3.3). Deshalb war anzunehmen, daß das in Abb. 33 gezeigte Anregungsspektrum der Klärung des Anregungsmechanismus dieser v' -Niveaus dienen würde. Zur Fluoreszenzstrahlung bei $\lambda_g = 161$ nm tragen nur die gebunden-gebunden- und die gebunden-frei-Übergänge des $B \rightarrow X$ -Systems bei, da Fluoreszenz von direkt angeregten gebunden-gebunden-Übergängen des C-X-Systems aus energetischen Gründen nicht möglich und gebunden-frei-Übergänge aufgrund der theoretischen Berechnungen von DALGARNO und STEPHENS (1970) hier auszuschließen sind. Der Vergleich der Lage der Strukturen des Anregungsspektrums mit den in die Abb. 33 eingetragenen Schwingungsniveaus einiger elektronisch angeregter Singulett-Zustände offenbart, daß unterhalb der Dissoziationsgrenze bei 14,68 eV die meisten Peaks den B, v' -Niveaus zugeordnet werden können, während die C, v' -Niveaus

keinen erkennbaren Einfluß haben.

Im langwelligen Teil des Anregungsspektrums werden die intensiven 4,11-, 5,12- und 6,13-Banden des $B \rightarrow X$ -Übergangs direkt angeregt. Ab $B, v' \geq 7$ kann bei direkter Anregung Fluoreszenzstrahlung bei $\lambda_g = 161$ nm nur noch durch Kontinuumsübergänge hervorgerufen werden. Im Anregungsspektrum werden die kontinuierlichen Spektren der einzelnen v' -Niveaus jeweils bei $\lambda_g = 161$ nm abgetastet. Das erklärt die Abnahme der Peakhöhen mit steigendem v' im Bereich von $v'=7$ bis 12; es findet nämlich eine stetige Verschiebung von einem

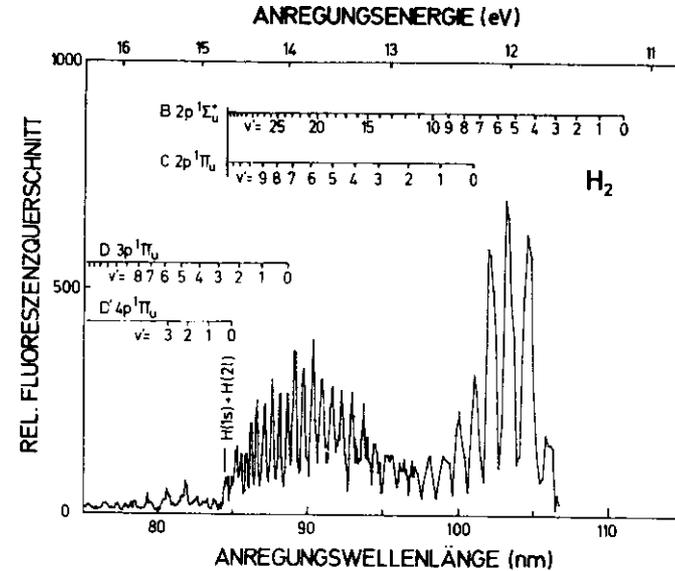
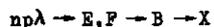


Abb. 33 Anregungsspektrum für H_2 -Fluoreszenz mit $\lambda_g = 161$ nm
Zum Vergleich sind einige Schwingungsniveaus der B-, C-, D- und D'-Zustände nach SHARP (1971) und die Dissoziationsgrenze für $H(1s) + H(2l)$ eingetragen.

Maximum bei $v'=7$ und 8 zu einem Minimum bei $v'=12$ und 13 statt (vgl. Abb. 30). Die bei $B, v'=12$ und 13 noch beobachtete schwache Fluoreszenz kann auf Kaskadenanregung (s. Abschn. 5.4.3) und/oder auf direkt angeregte Kontinuumsstrahlung zurückzuführen sein. Der weitere Intensitätsverlauf im Anregungsspektrum mit wachsendem v' bis etwa $v'=25$ wird durch Extrapolation der spektralen Verteilungen in Abb. 30 nach höheren v' plausibel.

Beim Überschreiten der Dissoziationsgrenze für $H(1s) + H(2f)$ ist eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzintensität zu beobachten. Oberhalb dieser Grenze treten nur wenige Peaks auf, die den Zuständen $D\ 3p\ ^1\Pi_u, v'=3, \dots, 6$ sowie $D'\ 4p\ ^1\Pi_u, v'=1, \dots, 4$ zugeordnet werden können. Die Anregung dieser Fluoreszenz über die Kaskaden



ist sehr wahrscheinlich, da von BORRELL et al. (1977) Strahlung einiger $np\lambda \rightarrow E, F$ -Übergänge beobachtet wurden und nach den von SPINDLER (1969a) berechneten Franck-Condon-Faktoren für das $D-X$ -Bandensystem für $D, v'=0$ bis 5 keine Kontinuumsstrahlung zu erwarten ist. Für eine Kaskadenanregung sprechen auch die Lebensdauermessungen von HESSER (1968), der für unselektiv angeregte Strahlung des $B \rightarrow X$ -Übergangs in H_2 bei 158 nm und 161 nm einen Kaskadenanteil von 14% angibt.

5.4.5 Anregung von H_2 -Molekülfluoreszenz mit $\lambda_B = 139,5$ nm

Das Anregungsspektrum für Molekülfluoreszenz von H_2 , aufgenommen mit der Sekundärmonochromatoreinstellung $\lambda_B = 139,5$ nm, ist in Abb. 34 zu sehen. Während bei Anregung von H_2 -Fluoreszenz mit $\lambda_B = 161$ nm (s. Abb. 33) bevorzugt Fluoreszenz von den Niveaus $B, v'=4, 5, 6$ gemessen wird, tritt bei $\lambda_B = 139,5$ nm hauptsächlich Fluoreszenz vom $B, v'=0$ Niveau auf. Bei Anregung über Kaskaden (s. Abschn. 5.4.3) ist gerade die Besetzung dieses

Niveaus zu erwarten, da nach den Franck-Condon-Faktoren von SPINDLER (1969 b) die $0,0-$, $1,0-$ und $2,0-$ Banden des $E-B$ -Übergangs zu den intensivsten der jeweiligen v'' -Progressionen zählen.

Die Strukturen im langwelligen Teil des Anregungsspektrums (Abb. 34) bis $B, v'=16$ können auf die direkte Anregung der $B-X$ -Banden zurückgeführt werden. Ab $B, v' \geq 8$ ist zusätzlich die Anregung über Kaskaden (s. Abschn. 5.4.3) möglich, aber wegen der kleinen Energiedifferenz zwischen $E'(B, v'_1)$ und $E'(E, F; v'=0)$ wenig wahrscheinlich. Bei den direkt angeregten Banden überwiegt deutlich die $0,5$ -Bande. Obwohl direkt angeregte $C-X$ -Banden bis $C, v' \leq 4$ allein aus energetischen Gründen zur Fluoreszenzstrahlung bei $139,5$ nm bei-

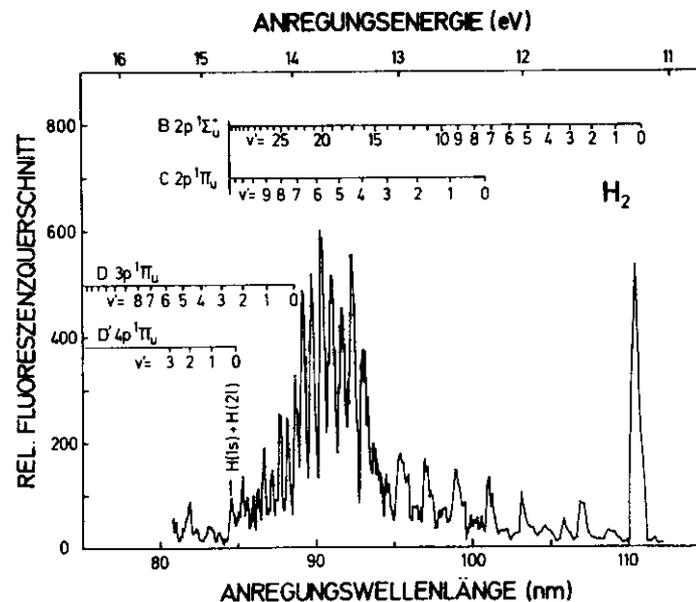


Abb. 34 Anregungsspektrum für H_2 -Fluoreszenz mit $\lambda_B = 139,5$ nm. Es sind die gleichen Zustände wie in Abb. 33 eingezeichnet.

tragen könnten, sind im Anregungsspektrum keine Hinweise darauf zu finden. Die Erklärung dafür ist in den sehr geringen Übergangswahrscheinlichkeiten für diese Banden (s. ALLISON und DALGARNO (1970)) zu sehen. Auch Anzeichen für gebunden-frei-Übergänge des C-X-Systems, die nach DALGARNO und STEPHENS (1970) ab $C, v' \geq 8$ zu erwarten sind, wurden nicht gefunden. Die Zunahme der Peakhöhen, die ab $B, v' = 16$ zu beobachten ist, kann der Kontinuumsstrahlung des Übergangs $B, v' \rightarrow X, k''$ zugeschrieben werden.

Die Deutung der Strukturen oberhalb der Dissoziationsgrenze für $H(1s) + H(2\ell)$ verläuft analog zu der bei Anregung von 161 nm-Fluoreszenz (s. Abschn. 5.4.4). Auch in diesem Anregungsspektrum für Molekülfluoreszenz von H_2 sind deutliche Hinweise auf Kaskadenanregung nur oberhalb der Dissoziationsgrenze bei 14,68 eV festzustellen. Unterhalb dieser Grenze wird die mögliche Kaskadenanregung durch diskrete und kontinuierliche Strahlung der direkt angeregten B, v' -Niveaus überdeckt, so daß eine sichere Zuordnung nicht getroffen werden kann. Erst mit zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen ist eine Trennung der direkt angeregten von der über Kaskaden angeregten Fluoreszenz zu erwarten, da sich die Lebensdauern um mehr als eine Größenordnung unterscheiden (vgl. HESSER (1968) und KLIGLER und RHODES (1978)).

6. Zusammenfassung

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Fluoreszenzuntersuchungen an gasförmigen NO und H_2 mußte eine neue Apparatur entwickelt werden, die an einen vorhandenen Primärmonochromator angeschlossen wurde, um die Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS des Deutschen Elektronen-Synchrotrons in Hamburg zur selektiven Anregung mit einer Halbwertsbreite von etwa 0,2 nm zu nutzen. Die Fluoreszenzstrahlung im Bereich von 118 nm bis 186 nm wurde mit einem speziell für diese Untersuchungen angepaßten Sekundärmonochromator spektral zerlegt (Halbwertsbreite etwa 1,5 nm).

Ziel der Messungen an NO war es, durch Aufnahme von Anregungsspektren selektierter Fluoreszenzstrahlung, die Energieabhängigkeit der Bildung angeregter Reaktionsprodukte (Molekülion oder dissoziiertes Atom) in definierten Anregungszuständen zu bestimmen und daraus Informationen über die strahlungslosen Zerfallsprozesse der hochangeregten gebundenen Molekülzustände zu gewinnen.

Die Fluoreszenz setzt in allen Anregungsspektren jeweils bei der theoretischen Minimalenergie ein, d.h. die Dissoziationsfragmente bzw. das Photoelektron besitzen am Einsatz keine oder nur wenig kinetische Energie. Es konnte gezeigt werden, daß bei der dissoziativen Anregung von Atomfluoreszenz in NO die Prädissoziation den bei weiten überwiegenden Prozeß darstellt. Demgegenüber geschieht die Bildung elektronisch angeregter NO^+ -Molekülionenzustände hauptsächlich durch die direkte Photoionisation und weniger durch die Autoionisation, die ebenfalls zum Zerfall der resonant angeregten Molekülzustände beiträgt.

Bei einigen Rydberg-Zuständen des NO findet der Zerfall wahrscheinlich sowohl durch Autoionisation als auch durch Prädissoziation statt, da bei der Energie dieser Zustände

ausgeprägte Strukturen in beiden Anregungsspektren festgestellt wurden (vgl. SCHMORANZER und ZIETZ (1977) sowie ZIETZ und SCHMORANZER (1977)). Die experimentellen Daten können als Eingabewerte für theoretische Berechnung dienen, bei denen die Parameter der Potentialkurven und der Kopplung zwischen ihnen so variiert werden, daß sie das experimentelle Spektrum möglichst gut reproduzieren (vgl. SUKUMAR und BOTTCHER (1977)).

Mit der neuen Meßanordnung konnten in H_2 erstmals Fluoreszenzspektren selektiv angeregter Schwingungsniveaus v' des $B\ 2p\ ^1\Sigma_u^+$ -Zustandes aufgenommen werden. Die digital gemessenen Intensitäten der v'' -Progressionen dienten durch Vergleich mit theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten zur Ermittlung der spektralen Empfindlichkeitskurve der aus Sekundärmonochromator und VUV-Detektor bestehenden Nachweisordnung (s. Abschn. 3.5). Anhand der erstmals beobachteten kontinuierlichen Fluoreszenzspektren konnte die quantitative experimentelle Bestätigung eines von STECHER und WILLIAMS (1967) vorgeschlagenen und von DALGARNO, HERZBERG und STEPHENS (1970) berechneten Photodissoziationsprozesses für den interstellaren molekularen Wasserstoff in HI-Gebieten erbracht werden (s. Abschn. 5.3). Die dabei beobachtete Fluoreszenz konnte eindeutig gebunden-frei-Übergängen in das Dissoziationskontinuum des Grundzustandes des H_2 zugeordnet werden (s. SCHMORANZER und ZIETZ (1978)).

Außerdem wurde der Anregungsmechanismus für die Anregung von H_2 -Molekülfluoreszenz anhand der erstmals gemessenen Anregungsspektren diskutiert (s. Abschn. 5.4). Für die Anregung der Lyman-Banden des H_2 über Kaskaden konnten nur oberhalb der Dissoziationsgrenze für $H(1s) + H(2\ell)$ bei 14,68 eindeutige experimentelle Beweise gefunden werden.

7. Literaturverzeichnis

- Allison, A.C. and Dalgarno, A. 1970, *At. Data* **1**, 289
 Baer, P. und Miescher, E. 1953, *Helv. Phys. Acta* **26**, 91
 Beyer, K.D. and Welge, K.H. 1964, *Z. Naturforsch.* **19a**, 19
 Böse, N. 1978, Dissertation, Univ. Kaiserslautern
 Borrell, P., Guyon, P.M., and Glass-Maujean, M. 1977, *J. Chem. Phys.* **66**, 818
 Brion, H. 1959, *J. Chem. Phys.* **30**, 673
 Brodmann, R. 1976, Dissertation, Univ. Hamburg
 Christophorou, L.G. 1971, "Atomic and Molecular Radiation Physics", Wiley, New York
 Comes, F.J. und Wellern, H.O. 1968, *Z. Naturforsch.* **23a**, 881
 Cook, G.R. and Metzger, P.H. 1964a, *J. Chem. Phys.* **41**, 321
 Cook, G.R. and Metzger, P.H. 1964b, *J. Opt. Soc. Am.* **54**, 968
 Dalgarno, A., Hersberg, G., and Stephens, T.L. 1970, *Astrophys. J.* **162**, L49
 Dalgarno, A. and Stephens, T.L. 1970, *Astrophys. J.* **160**, L107
 Dehmer, P.M. and Chupka, W.A. 1976, *J. Chem. Phys.* **65**, 2243
 Dieke, G.H. 1936, *Phys. Rev.* **50**, 797
 Dieke, G.H. 1949, *Phys. Rev.* **76**, 50
 Duncan, A.B.F. 1971, "Rydberg Series in Atoms and Molecules", Academic Press, New York
 Edqvist, O., Åsbrink, L., and Lindholm, E. 1971, *Z. Naturforsch.* **26a**, 1407
 Fano, U. 1961, *Phys. Rev.* **124**, 1866
 Fano, U. and Cooper, J.W. 1965, *Phys. Rev.* **137 A**, 1364
 Fano, U. and Cooper, J.W. 1968, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441
 Gardner, A., Lynch, M., Stewart, D.T., and Watson, W.S. 1973, *J. Phys. B* **6**, L262
 Gentieu, E.P. and Mentall, J.E. 1973, *J. Chem. Phys.* **58**, 4803
 Gilmore, F.R. 1965, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **5**, 369
 Godwin, R.P. 1969, *Springer Tracts in Modern Physics* **51**, 1
 Haensel, R. und Kuntz, C. 1967, *Z. Angew. Physik* **23**, 276
 Hertz, H., Jochims, H.W., Sosenk, H., and Sroka, W. 1974, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 572

- Herzberg, G. 1950, "Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold, New York
- Herzberg, G. 1973, "Einführung in die Molekülspektroskopie", D. Steinkopf, Darmstadt
- Hesser, J.E. 1968, J.Chem.Phys. 48, 2518
- Huber, K.P. 1961, Helv.Phys.Acta 34, 929
- Hunter, W.R., Osantowski, J.P., and Hass, G. 1971, Appl.Opt. 10, 540
- Judge, D.L. and Lee, L.C. 1972, J.Chem.Phys. 57, 455
- Kligler, D.J. and Rhodes, C.K. 1978, Phys.Rev.Lett. 40, 309
- Koch, E.E., Kunz, C., and Weiner, E.W. 1976, Optik 45, 395
- Lee, L.C., Carlson, R.W., Judge, D.L., and Ogawa, M. 1973, J.Quant.Spectrosc.Rad.Transf. 13, 1023
- Lefebvre-Brion, H. 1971, Chem.Phys.Lett. 2, 463
- Marr, G.V. 1967, "Photoionisation Processes in Gases", Academic Press, London
- Marr, G.V., Munro, I.H., and Sharp, J.C.C. 1972, "Synchrotron Radiation: A Bibliography", Daresbury Laboratory Report, DNPL/R 24
- Massey, H.S.W. 1959, Handb.Phys. 36, 307
Ed.S.Flügge, Springer-Verlag, Berlin
- Mentall, J.E. and Gentien, E.P. 1970, J.Chem.Phys. 52, 5641
- Metzger, P.H., Cook, G.R., and Ogawa, M. 1967, Can.J.Phys. 45, 203
- Moore, W.J. und Hummel, D.O. 1973, "Physikalische Chemie", de Gruyter, Berlin
- Namioka, T. 1964, J.Chem.Phys. 41, 2141
- Narayana, B. and Price, W.C. 1972, J.Phys.B 5, 1784
- Nielsen, U. 1974, "Anleitung zur Benutzung des Programmsystems MOESES", Interner Bericht DESY F41-74/3
- Pouey, M. 1975, private Mitteilung
- Reinke, D. 1973, Dissertation, Univ.Freiburg
- Roncini, J.-Y., Damany, H., Jungen, Ch. 1974, "Vacuum-Ultraviolet Radiation Physics", ed. by Koch, E.E., Haensel, R., and Kunz, C., Pergamon-Vieweg, Braunschweig, p.52
- Samson, J.A.R. 1967, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", Wiley, New York
- Sasanuma, M., Morioka, Y., Ishiguro, E., and Nakamura, M. 1974, J.Chem.Phys. 60, 327
- Schieve, B. 1977, Dissertation, Univ.Kaiserslautern

- Schmoranzner, H. 1975, J.Phys.B 8, 1139
- Schmoranzner, H. and Zietz, R. 1977, Abstracts of Papers, ICPEAC X-10th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, ed. by the Commissariat à l'Energie Atomique, Paris 1977, Vol.I p.104
- Schmoranzner, H. and Zietz, R. 1978, zur Veröffentlichung eingereicht
- Shapiro, J. and Breit, G. 1959, Phys.Rev. 113, 179
- Sharp, T.E. 1971, At.Data 2, 119
- Skibowski, M. and Steinmann, W. 1967, J.Opt.Soc.Am. 57, 112
- Spindler, R.J. 1969a, J.Quant.Spectrosc.Rad.Transf. 2, 627
- Spindler, R.J. 1969b, J.Quant.Spectrosc.Rad.Transf. 2, 1041
- Spitzer, L. 1948, Astrophys.J. 107, 6
- Stecher, T.P. and Williams, D.A. 1967, Astrophys.J. 149, L29
- Stephens, T.L. 1970, Dissertation, Harvard University
- Striganov, A.R. and Sventitskii, N.S. 1968, "Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms", IFI/Plenum, New York
- Sroka, W. and Zietz, R. 1973, Z.Naturforsch. 28a, 794
- Sukumar, C.V. and Bottcher, C. 1977, J.Phys.B 10, L335
- Takezawa, S. 1970, J.Chem.Phys. 52, 2575
- Tanaka, Y. 1942, Sci.Pap.Inst.Physic.Chem.Res.Tokyo 39, 456
- Wilkinson, P.G. 1968, Can.J.Phys. 46, 1225
- Wolniewicz, L. 1969, J.Chem.Phys. 51, 5002
- Zietz, R. and Schmoranzner, H. 1977, vth Int.Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Extended Abstracts, ed. by Castex, M.C., Pouey, M., and Pouey, M., C.N.R.S., Meudon 1977

Diese Arbeit wurde am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg innerhalb der Synchrotronstrahlungsgruppe F 41 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Sroka bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihrer Ermöglichung dankbar.

Den Mitgliedern der Forschungsgruppe F 41 danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, insbesondere Herrn H. Oertel und Herrn H. Schenk für ihre kollegiale Hilfe bei den Messungen.

Für die Anfertigung der Apparatur möchte ich mich bei den Angehörigen der Metallwerkstatt der Universität Kaiserslautern bedanken.

Mein Dank gilt auch dem Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern, der mir nach dem Tode von Herrn Prof. Dr. W. Sroka die Fortführung dieser Arbeit ermöglichte.

Herrn Prof. Dr. H. Schmoranzer möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen für seine Betreuung und Förderung, sowie seine Unterstützung durch wertvolle Diskussionen, die die weitere Durchführung dieser Arbeit gestatteten.

