

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 81/07
Juli 1981

Eigentum der Property of	DESY	Bibliothek library
Zugang: Accessions:	9. SEP. 1981	
Leihfrist: Loan period:	7	Tage days

Photoinduzierte Bildung von negativen Ionen

aus O₂, NO, CO und N₂

von

H. Oertel

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

**"Die Verantwortung für den Inhalt dieses
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser"**

Photoinduzierte Bildung von negativen Ionen

aus O_2 , NO, CO und N_2

Diese Arbeit ist teilweise veröffentlicht in

Chemical Physics, Vol 46 (1980), 251-262

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Freien Universität Berlin

Fachbereich Physik

vorgelegt von
Heinrich Oertel
aus Helmstedt

1. Gutachter: Prof.Dr. H. Baumgärtel

2. Gutachter: Prof.Dr. I. Hertel

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 26. Juni 1981

1981

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Problemstellung	4
2. Negative Ionen in der Gasphase: Bildungsweise und Stabilität	6
2.1. Atomare negative Ionen	6
2.2. Molekulare negative Ionen	16
3. Experimenteller Teil	23
3.1. Die Apparatur	28
3.2. Die elektrischen Potentiale im Reaktionsraum	32
3.3. Stoßprozesse im Reaktionsraum	40
4. Meßergebnisse und ihre Diskussion	47
4.1. O ₂	48
4.2. NO	58
4.3. CO	67
4.4. N ₂	74
5. Zusammenfassung	115
6. Literaturverzeichnis	117
7. Anhang	122
7.1. Eigenschaften von N, N ⁻ , H ₂ und N ₂ ⁻	122
7.2. Stoßprozesse	138

1. Einleitung und Problemstellung

Die zweiatomigen atmosphärischen Gase O₂, NO, CO und N₂ werden seit langem experimentell und theoretisch untersucht. Bis vor einigen Jahren waren Experimente mit kontinuierlichen Lichtquellen auf den Energiebereich bis maximal etwa 18 eV beschränkt. Mit der Synchrotronstrahlung wurde eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum verfügbar, die Experimente mit Anregungsenergien bis weit über 30 eV hinaus ermöglicht. Damit wurde die Untersuchung der Eigenschaften von Ionen zweiatomiger Moleküle bis zu dieser Anregungsenergie zugänglich.

Das vollständige Zerfallsmuster nach Photoanregung ($AB + h\nu (h\nu > IP(AB))$) umfaßt Ionisation (AB^+), dissoziative Ionisation ($A + B^+ / A^+ + B$), Ionenpaarbildung ($A^+ + B^- / A^- + B^+$) und Fluoreszenz neutraler ($A^* + B^+ / A^* + A + h\nu$) oder geladener Fragmente ($A + B^{*+} / B^{*+} + B^+ + h\nu$). Besonders die Untersuchung der Ionenpaarbildung erfordert wegen des geringen Wirkungsquerschnittes hohe Anregungsintensitäten und ein leistungsfähiges Nachweissystem.

Diese Bedingungen konnten im HASYLAB mit der Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS als Lichtquelle und einem Quadrupolmassenspektrometer als Detektor für positive und negative Ionen erfüllt werden.

Das Verständnis der Bildungsprozesse negativer Ionen in der Gasphase und die Rolle, die negative Ionen in den verschiedenen chemischen Reaktionen spielen, ist von grundsätzlicher Bedeutung für die Beschreibung der Natur von Strahlungsphänomenen, für die Bildungsprozesse von Ionen und Elektronen in der Ionosphäre, für

die Produktion von Ionen in Flammen und Plasmen und für die Benutzung negativer Ionen bei der qualitativen und quantitativen Analyse von Substanzen mit Hilfe massenspektrometrischer Techniken (1).

Das Ziel dieser Arbeit war es deshalb, die Bildung negativer Ionen nach Photoanregung von O_2 , HO , CO und N_2 zu untersuchen und die Bildungsmechanismen aufzuklären.

2. Negative Ionen in der Gasphase: Bildungsweise und Stabilität

Im folgenden Abschnitt werden die Bildungsmechanismen für negative Ionen von Atomen und zweiatomigen Molekülen zusammengefaßt. Für negative Ionen von mehratomigen Molekülen werden einige Beispiele gegeben.

Besondere Berücksichtigung findet die Diskussion der Lebensdauern von negativen Ionen.

2.1. Atomare negative Ionen

Ein stabiles atomares negatives Ion kann gebildet werden, wenn das korrespondierende neutrale Atom eine positive Elektronenaffinität (EA) besitzt. Atome mit negativer EA können keine thermodynamisch stabilen Anionen bilden.

Es gibt eine Vielzahl stabiler negativer atomarer Ionen im Grundzustand. Viele Elemente dagegen bilden stabile oder metastabile negative Ionen nur in angeregten Zuständen. Die entsprechenden neutralen Atome im Grundzustand besitzen zwar eine negative EA, dagegen wird einem angeregten neutralen Zustand eine positive EA zugeordnet (2, S.573). Stabile negative Ionen im Grundzustand bilden alle Elemente der Hauptgruppen des Periodensystems mit Ausnahme der Edelgase, der Erdalkaliatome und Stickstoff. Die Nebengruppenelemente bilden bis auf wenige Ausnahmen (Nebengruppe IIA, Sc, Mn und Hf) stabile negative Ionen im Grundzustand.

Für eine ausführliche Darstellung sei auf die Vielzahl von Standardwerken und Übersichtsartikel hingewiesen. Eine Auswahl wird im Literaturverzeichnis angegeben (1-7).

Für die Frage, ob ein zusätzliches Elektron tatsächlich an ein neutrales Atom gebunden werden kann, ist entscheidend, wie vollständig die Elektronenhülle die positive Ladung des Kerns nach außen hin abschirmt. Bei Atomen kann außerhalb des äußersten besetzten Orbitals ein für ein zusätzliches Elektron anziehendes Kraftfeld bestehen, dessen Stärke exponentiell abnimmt. (Polarisationseffekte bewirken eine Abnahme proportional zur fünften Potenz von r) (3, S.3). Wenn man zusätzlich das Pauli-Prinzip in Betracht zieht, das die Besetzung eines Zustandes mit mehr als zwei Elektronen (mit entgegengesetztem Spin) verbietet, und die Tatsache, daß wegen der geringen Reichweite des Kraftfeldes ein zusätzliches Elektron nur in einer begrenzten Anzahl stationärer Zustände gebunden wird, kann man bereits abschätzen, ob durch Hinzufügen eines Elektrons zu einem Grundzustandsatom stabile negative Ionen gebildet werden.

So beobachtet man für die Elemente der ersten Hauptgruppe stabile negative Ionen, weil die äußere s-Schale nur ein Elektron enthält. Die Edelgase und die Elemente der zweiten Hauptgruppe ebenso wie die der Nebengruppe IIA bilden keine stabilen negativen Ionen, weil die äußere s-Schale vollkommen besetzt ist, und ein Elektron in der p-Schale bereits zu schwach gebunden ist.

Die Halogene besitzen große EA und bilden stabile negative Ionen, weil die äußerste Schale nahezu vollständig besetzt ist,

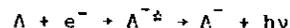
und die äußeren Elektronen im neutralen Atom am wenigsten effektiv die Kernladung gegenüber dem zusätzlichen Elektron abschirmen.

Für die Elemente der 3. bis 6. Hauptgruppe werden ebenfalls noch stabile negative Ionen beobachtet. (Eine Ausnahme bildet Stickstoff (?)).

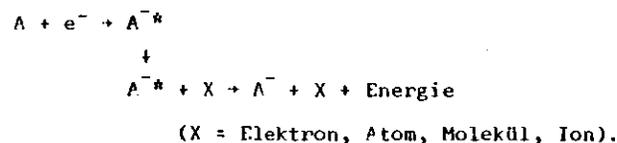
Die obigen Aussagen gelten ausschließlich für negative Ionen, bei denen ein Elektron gegenüber dem neutralen Grundzustandsatom gebunden ist. Darüber hinaus gibt es negative Ionen, die durch die Bindung eines Elektrons durch angeregte Atome entstehen. Diese negativen Ionen liegen energetisch teilweise mehrere eV oberhalb des neutralen Grundzustandes. Zu ihnen gehören N^- und die negativen Ionen der Edelgase und der Elemente der Hauptgruppe II und der Nebengruppe IIA. Wenn der Zerfall des negativen Ions in den neutralen Grundzustand unter Abgabe eines Elektrons spinverboten ist, bezeichnet man sie als metastabil. Die Lebensdauer dieser negativen Ionen ist lang genug ($>10^{-6}$ sec), um sie mit Hilfe eines Massenspektrometers nachweisen zu können.

Für die Bildung negativer atomarer Ionen sind mehrere Prozesse möglich.

Ein Prozeß zur Bildung eines atomaren negativen Ions ist der Einfang eines freien Elektrons durch ein neutrales Atom. Nach dem Elektroneneinfang muß das atomare negative Ion sofort seine Überschußenergie abgeben, um einen stabilen Zustand zu bilden. Diese Überschußenergie, die sich aus der EA und der kinetischen Energie des Elektrons zusammensetzt, kann entweder durch Aussendung eines Photons abgestrahlt werden (radiative attachment process)



oder durch Stoß mit einem dritten Teilchen (third-body-collision) abgegeben werden



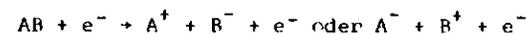
Bei der Abgabe der Überschussenergie durch Strahlung beobachtet man ein "radiative attachment continuum" (oder "affinity spectrum") mit einer langwelligen Grenzwellenlänge $\lambda_g = hv/EA$. Bei kleinem Druck, wo die Stabilisation durch Stoß wenig wahrscheinlich ist, ist "radiative attachment" ein wichtiger Prozeß. Jedoch ist die Stabilisation durch Abstrahlung nur beim Einfang sehr langsamer Elektronen bedeutsam. Eine Abschätzung für ein Elektron mit einer kinetischen Energie von 10 eV zeigt, daß das Elektron nur 10^{-15} sec im Feld des Atoms verweilt, und die Wahrscheinlichkeit für "radiative stabilisation" (Lebensdauern gegenüber Strahlung liegen bei 10^{-8} bis 10^{-9} sec) ist mit $\approx 10^{-7}$ pro Stoß sehr gering. Falls für den Elektroneneinfang Bedingungen erfüllt sind, unter denen sogenanntes "orbiting" der Elektronen möglich ist, treten auch wesentlich längere Wechselwirkungszeiten auf. Experimentell wird das "radiative attachment continuum" an Lichtbögen beobachtet.

Der Wirkungsquerschnitt für die Stabilisation eines atomaren negativen Ions durch "third body collision" ist i.A. klein. Um effektiv zu sein, sind für den dritten Stoßpartner Dichten von 10^{18} cm⁻³ (für Elektronen) bzw. 10^{16} cm⁻³ (für Atome und Moleküle) notwendig (3, S.264ff.).

Auch bei der Wechselwirkung von Elektronen mit Molekülen beobachtet man das Auftreten von atomaren negativen Ionen. In Molekülen kann die Elektronenanlagerung mittels eines vertikalen Überganges (Franck-Condon-Prinzip) zwischen einem neutralen und dem negativen Molekülzustand beschrieben werden. Die Form und die Lage der Potentialkurve des negativen Moleküls relativ zur Potentialkurve des neutralen Moleküls bestimmt den Prozeß, der der Elektronenanlagerung folgt.

Anhand verschiedener Potentialkurvenschemata werden im Folgenden dissoziative Anlagerung, nicht-dissoziative Anlagerung und Ionenpaarbildung (polare Dissoziation) besprochen.

Bei dissoziativer Anlagerung



wird das stoßende Elektron (kinetische Energie 0 bis ca. 10 eV) eingefangen und das negative Molekülion dissoziiert über eine abstoßende Potentialkurve. In Abbildung 1 sind anhand der Potentialkurven von zweiatomigen Molekülen drei verschiedene Wege gezeigt, wie atomare negative Ionen nach Einfang eines Elektrons gebildet werden.

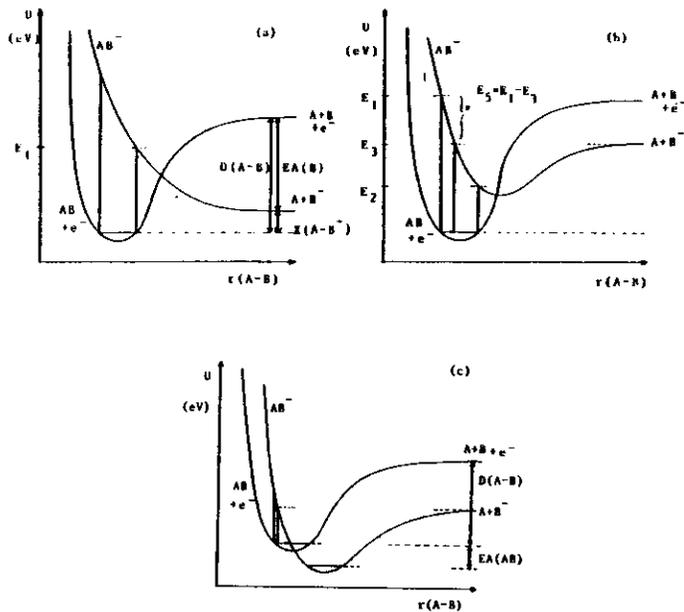


Abbildung 1: Potentialkurven AB und AB^- zur Deutung von dissoziativer und nicht-dissoziativer Elektronenanlagerung (siehe Text)

Im Fall (a) wird ein Elektron von einem negativen Molekülzustand mit abstoßender Potentialkurve eingefangen. Wegen des FC-Prinzips muß die kinetische Energie des eingefangenen Elektrons mindestens E_1 sein, um die Potentialkurve des AB^- -Zustandes zu erreichen. Die Dissoziationsfragmente besitzen dann relative kinetische Energie vom Betrag $E_1 - X(A - B^-)$. Die Größe $X(A - B^-)$ setzt sich zusammen aus der Differenz der Standardbildungsenthalpien von AB und $A + B^-$. Mit der Kenntnis der Dissoziationsenergie des neutralen Moleküls $D(A - B)$, die um den Betrag der EA des Atoms B oberhalb von $D(A - B^-)$ liegt $\{D(A - B) = X(A - B^-) + EA(B)\}$, kann man durch Bestimmen der kinetischen Energie der Fragmente A und B^- bei der Anregungsenergie E_1 die EA von B bestimmen

$$EA(B) = E_{\text{kin}} + D(A - B) - E_1$$

Im Fall (b) wird das Elektron von einem negativen Molekülzustand, der eine Potentialkurve mit einem Minimum besitzt, eingefangen. Bei Anregungsenergien zwischen E_3 und E_1 wird der negative Zustand oberhalb der Dissoziationsasymptote angeregt, die Fragmente treten mit relativer kinetischer Energie zwischen 0 und E_5 auf. Bei Anregungsenergien zwischen E_2 und E_3 wird ein schwingungsangeregtes AB^- -Molekül gebildet. Dieses zerfällt jedoch über den inversen Prozeß (Autodetachment) in ein schwingungsangeregtes AB -Molekül und ein Elektron.

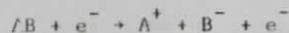
Im Fall (c) besitzt das Molekül AB eine positive EA; das Potentialkurvenminimum von AB^- liegt unter dem von AB. Diesen Fall bezeichnet man als nicht-dissoziative Elektronenanlagerung. Da das Elektron energetisch unterhalb der Dissoziation des AB^- -Zustandes eingefangen wird, kann Autodetachment stattfinden oder nach Abgabe der überschüssigen Energie durch Stoß ein stabiles negatives Molekül gebildet werden.

Bei Abgabe der Energie durch Stoß kann man stabile negative Moleküle beobachten. Wenn τ die mittlere Lebensdauer gegenüber Abgabe der überschüssigen Energie durch Stoß ist, und θ die Lebensdauer gegenüber Autodetachment, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß die AB^- -Moleküle ihre Energie abgeben bevor Autodetachment stattfindet, gegeben durch

$$\rho = \theta / (\theta + \tau).$$

Da typische Werte für θ im Bereich $10^{-12} - 10^{-15}$ sec liegen und τ nur für große Dichten (100 Torr und größer) Werte in der gleichen Größenordnung wie θ erreicht, liegt ρ für Drucke im Torr-Bereich in der Größenordnung von $10^{-6} - 10^{-9}$.

Bei der Ionenpaarbildung regt das stoßende Elektron (kinetische Energie 5 - 25 eV) das neutrale Molekül in einen nicht stabilen Zustand an, der in ein positives und ein negatives Ion dissoziiert.



Ionenpaarbildung wird auch beobachtet, wenn die Anregungsenergie nicht durch ein Elektron, sondern durch ein Photon zugeführt wird (z.B. 8,9).



Abbildung 2 zeigt schematisch den Prozeß der Ionenpaarbildung. Verläuft die Potentialkurve des Ionenpaarzustandes wie in Fall (a), wird bei der Anregungsenergie E_1 das Ionenpaar $A^+ + B^-$ beobachtet. Aus der Kenntnis der kinetischen Energie der Bruchstücke kann man die EA von B bestimmen.

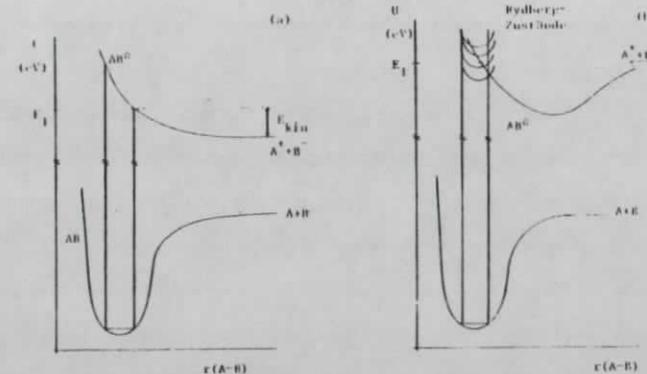


Abbildung 2: Potentialkurven zur Deutung der Ionenpaarbildung (siehe Text)

In vielen Fällen hat die Potentialkurve des Ionenpaarzustandes die in Fall (b) dargestellte Form.

Die Wahrscheinlichkeit für einen direkten Übergang aus dem AB-Grundzustand in ein Kontinuumsniveau (oberhalb der Dissoziationsenergie) des Ionenpaarzustandes ist im allgemeinen klein. Wahrscheinlicher sind direkte Übergänge in diskrete hochangeregte Neutralzustände von AB, die mit dem Ionenpaarkontinuum wechselwirken und zu Prädissoziation in $A^+ + B^-$ führen.

2.2. Negative Moleküllionen

Für negative Moleküllionen liegt eine große Anzahl von Experimenten und theoretischen Daten vor.

Weil bei den meisten Molekülen im Grundzustand die Kernladung vollständiger von der Elektronenhülle abgeschirmt wird als es bei Atomen der Fall ist, besitzen die wenigsten Moleküle eine positive EA. Man beobachtet also bei nur sehr wenigen Molekülen stabile negative Ionen. Beispielsweise ist die EA von NO +24 (+10, -5) meV (10). Das Vibrationsniveau $v = 0$ des niedrigsten negativen Ionenzustandes $NO^-(X^3\Sigma^-)$ liegt unterhalb des Vibrationsniveaus des neutralen Zustandes und ist deshalb gegenüber Autodetachment stabil. Bei O_2 mit einer EA von $+0.440 \pm 0.008$ eV (11) liegen die ersten drei Vibrationsniveaus von $O_2^-(X^2\Pi_g^-)$ unterhalb des Schwingungsgrundzustandes von $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ und sind gegen Autodetachment stabil.

Radikale und Moleküle in angeregten Zuständen können ebenfalls langlebige negative Moleküllionen bilden. Die überwiegende Anzahl der beobachteten negativen Molekülzustände in der Gasphase ist kurzlebig, wobei die Lebensdauer zwischen 10^{-14} sec und einigen hundert μ sec schwankt (6; 4, S.502).

Die sehr kurzlebigen negativen Ionen werden gebildet durch die Wechselwirkung eines einfallenden Elektrons mit einem Molekül, bei der das Elektron für kurze Zeit in der Nähe des Moleküls gebunden ist. Dieser Komplex wird auch "compound state", "temporary negative ion" oder "resonance" genannt. Die Informationen über "compound states" stammen hauptsächlich aus Elektronen-Transmissionsexperimenten und Untersuchungen von elastischen und unelastischen Streuprozessen.

Die "compound states" werden charakterisiert durch den Neutral-Zustand des Moleküls, in dem das Elektron gebunden wird. Wird ein Elektron von einem Molekül im Grundzustand eingefangen, spricht man im weitesten Sinn von Shape Resonanzen. Diese Resonanzen liegen 0 - 4 eV oberhalb des neutralen Zustandes. Den Zustand des neutralen Moleküls bezeichnet man als "parent"-Zustand der Resonanz (Tabelle 1).

Bei Shape Resonanzen wirken Zentrifugal, Polarisations- und Austausch-Kräfte zusammen und bilden ein Potential mit einer durchdringbaren Barriere für das zusätzliche Elektron. Deshalb ist die Form (= Shape) des Potentials verantwortlich dafür, wie stark das zusätzliche Elektron gebunden wird. Die für Shape Resonanzen gefundenen Lebensdauern im 10^{-15} bis 10^{-10} sec Bereich hängen von der Form und der Höhe der Barriere ab.

Core-excited Resonanzen werden gebildet durch Anlagerung eines Elektrons an elektronisch angeregte Neutralzustände. Core-excited shape Resonanzen (Typ II oder open channel resonances) liegen oberhalb des neutralen "parent"-Zustandes, und die Lebensdauern liegen im gleichen Bereich wie bei shape Resonanzen. Core-excited-Feshbach Resonanzen (Typ I oder closed channel resonances) liegen unterhalb des "parent"-Zustandes; man kann dem neutralen "parent"-Zustand eine positive EA zuordnen. So kann man z.B. dem Stickstoffmolekül im $E^3\Sigma_g^+$ -Zustand eine EA von etwa +0.4 eV und dem $F^3\Pi_u$ -Zustand des N_2 eine EA von etwa 0.42 eV (12) zuordnen.

Tabelle 1

Semantik von Resonanzzuständen (nach Ref 6, S.424, Table 1)

Name	"parent"-Zustand	energetische Lage gegenüber dem "parent"-Zustand	charakteristische Merkmale	Beispiele
Single-particle-shape-Resonance	Elektronischer Grundzustand	oberhalb (0-4 eV)	Schwingungsanregung, dissoziative Anlagerung bei niedriger Elektronenenergie	N_2 (2.3 eV) H_2 (2-4 eV)
Core-excited-Feshbach-R. (Typ I oder closed-channel)	weit Rydberg-angeregte Zustände	unterhalb (0.5 eV)	scharfe Strukturen, viele Zerfallskanäle, Banden sind mit "grandparent"-Zustand korreliert	N_2 (11.48 eV) H_2 (Banden "a" bis "g")
Core-excited-Shape-R. (Typ II oder open-channel)	Rydberg- oder Valenz-angeregte Zustände	oberhalb (0-2 eV)	dissoziative Anlagerung	N_2 (9-11 eV) H_2 (8-12 eV)
Doubly-core-excited-Feshbach-R.	doppelt angeregte Rydberg- und Valenz-Zustände	unterhalb	oberhalb des Ionisationspotentials, 2-Elektronen-Zerfall	He (57.16 eV)
Doubly-core-excited-Shape-R.	"	oberhalb	"	N_2 (22 eV)

Bisher gemessene Lebensdauern von core-excited-Feshbach Resonanzen des N_2 liegen in der Größenordnung $10^{-12} - 10^{-13}$ sec, weil der Zerfall in den "parent"-Zustand energetisch nicht möglich ist. Der Zerfall findet in niedriger liegende neutrale Zustände statt, die für einen Übergang erlaubte Symmetrie und Spin besitzen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß längerlebige core-excited-Feshbach Resonanzen existieren, wenn es unterhalb des "parent"-Zustandes keine für einen Zerfall geeigneten neutralen Zustände gibt.

Resonanzzustände bei höheren Energien wurden für N_2 im Energiebereich um 22 eV gefunden (13). Sie werden als doubly-core-excited-Resonanzen gedeutet. Eine kürzlich veröffentlichte Arbeit (14) ordnet Strukturen im Spektrum gestreuter Elektronen an N_2 bei 400 eV einem Resonanzzustand zu, dessen "parent"-Zustand ein inner-shell-excited Zustand von N_2 ist.

Die wichtigen Bildungsprozesse für stabile oder langlebige negative Molekülionen sind die gleichen wie für atomare negative Ionen: "radiative attachment", dissoziative Anlagerung, nicht-dissoziative Elektronenanlagerung mit nachfolgendem Stoß (three-body-attachment) und Stöße mit Ladungsaustausch zwischen einem Molekül und einem weiteren Molekül oder Atom, das angeregt ist oder sich im Grundzustand befindet (z.B. 15,16).

Bei Anlagerung eines freien Elektrons muß die Überschußenergie durch Strahlung oder durch einen weiteren Stoß abgegeben werden. Hochangeregte Atome oder Moleküle, in denen das Elektron nur sehr schwach (bis 100 meV) gebunden ist, dienen als Quelle gebundener

Elektronen. Bei einem Stoß zwischen hochangeregten Atomen oder Molekülen mit Molekülen, die eine positive EA besitzen, wird der hochangeregte Stoßpartner ionisiert und der andere Stoßpartner fängt das "quasi"-gebundene Elektron ein.



Das negative Molekülion B^- liegt dann in einem stabilen, schwingungsangeregten Zustand vor. Bekannte Beispiele sind Stöße zwischen SF_6 und Edelgasatomen in nf-Rydbergzuständen mit hoher Hauptquantenzahl n ($20 < n < 100$) (16).

Bei Anlagerung langsamer e^- an NO beobachtet Loeb (17) die Erzeugung von NO^- über die Bildung eines NO-Dimers.



Bradbury und Mitarbeiter (18,19) weisen H_2O^- bei Anlagerung von sehr langsamen e^- nach. Offensichtlich ist ein Drei-Körper-Stoß für die Bildung des langlebigen H_2O^- verantwortlich. Bei einer größeren Anzahl von Nachfolgeexperimenten wurde H_2O^- nicht nachgewiesen. Christophorou (4, S.471) nennt dieses Problem ungelöst.

Stabile N_2O^- werden gebildet über Ionen-Molekül-Reaktionen wie $O^- + N_2O \rightarrow N_2O^- + O$ (20) und Drei-Körper-Stöße wie z.B. $N_2O + N_2O + e^- \rightarrow N_2O^- + N_2O + E$ (21) und $N_2O + N_2 + e^- \rightarrow N_2O^- + N_2 + E$ (22).

Weil von Sauerstoff stabile negative Moleküllionen existieren, wurden zahlreiche Untersuchungen mit verschiedenen Stoßpartnern durchgeführt. Die Wirkungsquerschnitte für three-body-attachment hängt von der relativen Energie der stoßenden Teilchen und von der Natur des "dritten" Stoßpartners ab. Als Maß wird ein three-body-attachment-Koeffizient k angegeben mit der Dimension cm^6/sec . Der Zusammenhang zwischen dem Koeffizient k und dem Wirkungsquerschnitt σ ist

$$\sigma = k \cdot N_X (\text{cm}^{-3}) / v (\text{cm}/\text{sec})$$

wobei N_X die Dichte des Stoßpartners X (in cm^{-3}) und v die relative Geschwindigkeit (in cm/sec) der stoßenden Teilchen ist. Für Sauerstoff liegen typische Werte (für $T = 300 \text{ K}$) zwischen $\approx 0.03 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{sec}$ (für He) (23) und $\approx 35 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{sec}$ (für $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) (24). Für N_2 wird $k \approx 0.1 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{sec}$ angegeben (23).

Bei vielatomigen Molekülen (Anzahl der Atome größer als 6) führt die Anlagerung eines Elektrons in Ausnahmefällen zu einem unimolekularen Prozeß zu längerlebigen negativen Ionen.

Die Energie des angelagerten e^- kann bei komplexen Molekülen von den zahlreichen Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden aufgenommen werden. Dies führt zu Lebensdauern bis zu einigen hundert Mikrosekunden (Tabelle 2).

Tabelle 2

Lebensdauern einiger negativer vielatomiger Moleküllionen
(siehe Ref 4, S.501, Table 6.8)

		Lebensdauer in μsec
SF_6	Schwefelhexafluorid	25
C_6F_6	Hexafluorbenzol	12
C_5F_8	Perfluorcyklopenten	50
C_6F_{10}	Perfluorcyklohexen	113
C_6F_{12}	Perfluorcyklohexan	450
C_7F_{14}	Perfluormethylcyklohexan	793
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Nitrobenzol	40

Dieses Verhalten zeigen vor allem SF_6 , Fluor-Kohlenstoffverbindungen und größere aromatische Kohlenwasserstoffe. Aus der Literatur entnimmt man Werte für die Anlagerungsrate (bei $T = 300 \text{ K}$) von Null - eV - e^- an SF_6 (4, S.501) von $\approx 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{sec}^{-1}$.

Die Einfangsrate von SF_6 ist für Null - eV - e^- besonders hoch. Diese Substanz wurde deshalb erfolgreich zum Vermessen von Threshold PES in Gasen verwendet. Photoelektronen mit 0 eV kinetischer Energie werden von SF_6 angelagert und das langlebige SF_6^- wird in einem Massenspektrometer nachgewiesen (25,26,27,28).

3. Experimenteller Teil

Die Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS in Hamburg diente als Lichtquelle für die Untersuchung von Photoreaktionen an kleinen Molekülen. Die Strahlung hat ihren Ursprung in den radial beschleunigten, relativistischen Elektronen im Ringbeschleuniger. Ihre kontinuierliche Spektralverteilung, Energieabhängigkeit und weitere Strahlungscharakteristika wie Polarisation und Zeitstruktur wurden ausführlich beschrieben (29).

Abbildung 3 zeigt die schematische Darstellung der experimentellen Anordnung. Eine ausführliche Beschreibung von Monochromator und Toroidspiegel findet man bei Brodmann (30) und Hahn (31).

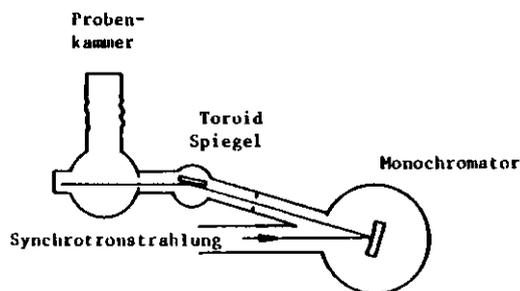


Abbildung 3: Schematische Darstellung der optischen Komponenten bis zur Probenkammer

Durch Reflexion bei streifendem Einfall an einem Planspiegel gelangt die Synchrotronstrahlung in die Monochromatorkammer. Im gesamten Strahlrohrsystem beträgt der Druck weniger als 1.3×10^{-7} Pa (1×10^{-9} Torr). Die spektrale Zerlegung des Lichtes erfolgt mit einem "normal incidence"-Monochromator in modifizierter Wadsworth-Montierung (32). Die Dispersionsebene des Konkavgitters steht senkrecht auf der Ebene der Elektronenumlaufbahn. Zur spektralen Zerlegung wurde ein Goldgitter der Firma Bausch & Lomb verwendet mit 1200 Strichen/mm und einem Blaze Maximum bei 600 \AA (= 20.7 eV). Der Energiebereich mit großer Reflektivität liegt zwischen 10 eV und 30 eV. Der Beitrag von Strahlung zweiter Gitterordnung zwischen 15 eV und 20 eV beträgt 10%. Das Gitter fokussiert die Strahlung auf den Monochromatoraustrittsspalt. Die Spaltweite wurde so gewählt, daß sich eine Auflösung von etwa 1 \AA ergab. Die monochromatisierte Strahlung wird mit einem Toroidspiegel in die Probenkammer fokussiert. Der Einbau eines neuen Gitterantriebes (33) im Jahre 1979 verbesserte Auflösung und Reproduzierbarkeit.

Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt durch Drehung des Gitters. Die Wellenlängeneichung des Monochromators wird durch die massenspektrometrische Messung bekannter Präzisionsstrukturen von N_2^+ und O_2^+ (34) vorgenommen. Die Genauigkeit der Eichung beträgt $\pm 0.5 \text{ \AA}$ (das entspricht einer Genauigkeit von ± 10 meV bei einer Anregungsenergie von 16 eV und ± 16 meV bei 20 eV).

Die relative Intensitätsverteilung der Strahlung hinter dem Toroidspiegel (das Primärspektrum) wurde nach Konversion der einfallenden Photonen durch eine Natriumsalizylatschicht (35) in sichtbares Licht mit einem Photomultiplier gemessen.

Die Verteilung im Primärspektrum wird bestimmt durch die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung, die Reflektivität der Spiegel und des Gitters, die Nachweischarakteristik des Photomultipliers und die Konversionseigenschaft der Natriumsalizylatschicht (Abbildung 4).

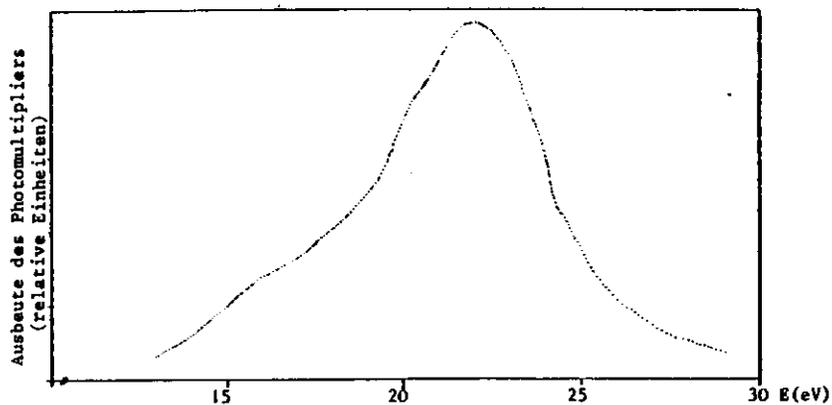


Abbildung 4: Primärspektrum

Die absolute Intensitätsverteilung der Strahlung in der Reaktionszelle ist nicht gemessen worden. Mit bekannten Daten über Oberflächenverluste an Spiegeln und dem Gitter kann man jedoch eine Abschätzung über den Photonenfluß vornehmen.

Es gehen Werte für die grazing-incidence-Reflektivität von 70% für Spiegel aus Nickelcanigen und für eine normal-incidence-Reflektivität von 10% (36) für die Goldoberfläche des Gitters bei der Wellenlänge von 620 \AA ein. Bei einem Strahlstrom von 50 mA erwarten wir im Wellenlängenintervall 620 \AA bis 621 \AA ($E = 20 \text{ eV}$) einen Photonenfluß I_0 von $I_0 = 3 \times 10^{10} \text{ Photonen} \times \text{sec}^{-1} \times \text{\AA}^{-1}$.

Dieser Photonenfluß in der Reaktionszelle entspricht dem im Maximum der Gitterausbeute (vgl. Abb 4).

Bei Messungen an Fluorkohlenwasserstoffen reagieren die Moleküle und Produkte der Photoreaktionen des Meßgases mit dem Natriumsalizylat und ändern die Konversionseigenschaften. Pro Tag wurde mindestens einmal das Primärspektrum vermessen, um die Eigenschaft der Natriumsalizylatschicht zu überprüfen. Bei Änderungen von mehr als 30% wurde die Schicht erneuert, um eine einwandfreie Normierung der Ionenausbeutekurven zu gewährleisten. Bei N_2O als Meßgas wurde die Konversionsfähigkeit innerhalb einiger Stunden zerstört, bei Stickstoff wurde keine Änderung beobachtet. Die Ordinaten der Abbildungen der Ausbeutekurven geben die Intensität in einem willkürlichen linearen Maßstab an.

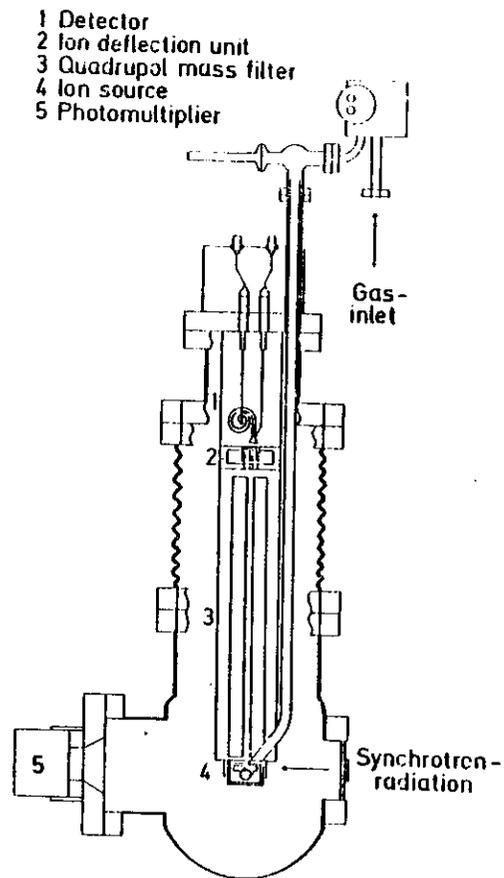


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Experimentierkammer mit Detektor(1), Ionenablenkeinheit (2), Stabsystem des Massenfilters (3), Ionenquelle (4) und Photomultiplier (5) zur Registrierung des Referenzspektrums

3.1. Die Apparatur

Abbildung 5 zeigt schematisch und maßstabsgetreu die für die Photoionisationsmessungen verwendete Experimentierkammer. Es handelt sich um die Version der von Schenk (8) konzipierten und aufgebauten Apparatur.

Die Apparatur besteht aus Ultrahochvakuumbauteilen. Das Kernstück ist ein modifiziertes T-Stück der Nennweite NW 150 CF, das mit zwei zusätzlichen Flanschen versehen wurde. Der eine enthält die Druckstufe zwischen Probenkammer und Toroidspiegeln (Druckdifferenz etwa 10^{-2} Torr). Der andere ist mit einem Fenster versehen, hinter dem sich der Photomultiplier befindet, der das von dem Natriumsalicylatfenster ausgehende Fluoreszenzlicht registriert.

Die Flansche außerhalb der Zeichenebene tragen die Turbomolekularpumpe und eine Druckmeßeinheit. Von oben ragt das Quadrupolmassenspektrometer (QMG 511 der Firma Balzers (37)) in die Probenkammer. Es wurde umgebaut, sodaß der Analysator und die Meßgaszuführung, die direkt in die Ionenquelle erfolgt, zu einer Einheit integriert sind. Das Massenspektrometer besteht aus vier Untereinheiten:

- einem Rohr, das den Detektor, ein Channel Electron Multiplier CEM (Dunkelzählrate bei -2.4 kV weniger als 1 sec^{-1}), gegen die Hochfrequenzzuführungen für das Stabsystem abschirmt;

- einem Zwischenring, der die Ionenablenkelektroden, die sogenannte "off axis" Anordnung, und den Permanentmagneten zur Unterdrückung von Elektronen bei der Messung negativer Ionen trägt;
- dem Massenfilter mit den Stäben, die einen Durchmesser von 16 mm haben und
- der Ionenquelle, die hier die "cross beam"-Ionenquelle der Firma Balzers ohne die üblichen Heizfäden ist.

Die Ionenquelle wird von einem Gehäuse umschlossen, das auf der einen Seite mit dem Fenster abgeschlossen ist, auf dem sich die Natriumsalzyllatschicht befindet, und auf der anderen Seite mit einer Eintrittsöffnung (Durchmesser 3 mm) für die Strahlung. Das Gehäuse dient zur Aufrechterhaltung einer Druckdifferenz von etwa $6 \times 10^{+2}$ gegenüber der Probenkammer. Der Meßgasdruck in der Ionenquelle selbst kann nicht direkt gemessen werden.

Das Meßgas wird handelsüblichen Behältern entnommen, die Reinheit von N_2 war 99.999% (Druckdose Messerschmidt Griesheim). Das Meßgas gelangt in einen Vorratsbehälter, aus dem es durch ein Feindosierventil in das Ionenquellengehäuse strömt. Die Probenkammer wurde nicht ausgeheizt. Der Restgasdruck beträgt 5×10^{-6} Pa (3.7×10^{-8} Torr).

Die Abbildung 6 zeigt ein Blockschaltbild der elektrischen und elektronischen Anschlüsse der Photoionisationsapparatur. Eine Beschreibung der Meßelektronik findet man bei Zietz (38).

Die Spannungen für die Versorgung des Quadrupolanalysators werden dem Ionenpolarisitätssteuergerät QPS 101 der Firma Balzers entnommen. Es erlaubt für die Messung positiver und

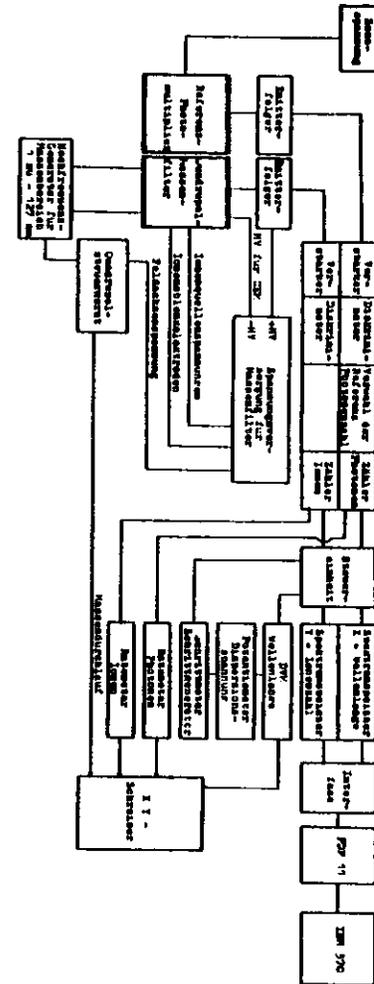


Abbildung 6: Blockschaltbild der Anschlüsse der Photoionisations-Apparatur

negativer Ionen den Wechsel der Polarität aller Spannungen durch einfaches Umschalten. Das Quadrupolsteuergerät liefert die Versorgung für die Hochfrequenzstufe (Massenbereich 1 - 127 mu) und steuert den Massendurchlauf. Der Photomultiplier registriert die transmittierten Photonen.

Die Signale des Photomultipliers und des CEM gelangen über Emitterfolger, Verstärker und Diskriminatoren zu den Zählern. Es wird eine Referenzphotonenzahl für den Energiebereich vorgewählt, in dem die Ausbeutekurve gemessen werden soll. Nach Erreichen der Referenzphotonenzahl für einen Meßpunkt werden die Zähler gestoppt, der Wert für die Ionenausbeute in den einen, der Wert der Wellenlängenanzeige in den anderen Spektrenspeicher (256 Plätze) übermittelt. Die Zähler werden auf null zurückgesetzt, der Schrittmotor stellt das Gitter um die vorgewählte Schrittzahl weiter (i.a. Intervalle zwischen 0,5 Å und 3 Å). Der Zählvorgang beginnt von neuem.

Die Meßdauer für eine Ausbeutekurve mit etwa 150 Meßpunkten beträgt für positive Ionen 5 Minuten bis 320 Minuten, für negative Ionen im allgemeinen 240 Minuten. Während dieser Zeiten treten meßbare Druckschwankungen nicht auf. Jede Messung wird wiederholt.

Die Information in den Spektrenspeichern - die Energie der Photonen und die zugehörige Ionenausbeute - wird nach dem Ende einer Messung einem Rechner PDP 11 übermittelt, der als Satellitenrechner eine Verbindung zur Großrechenanlage IBM 370 des DESY hat. Die für die Meßergebnisse zur Verfügung stehenden Bearbeitungsmethoden sind in Handbüchern (39) beschrieben.

3.2. Elektrische Potentiale im Formationsraum

Die Reaktionszelle ist die Cross Beam Ionenquelle der Firma Balzers. Die Ionenquelle besteht aus dem Formationsraum mit wabenförmigen Querschnitt ($L = 14.8$ mm, $H = 5.8$ mm, $B = 11.26$ mm). Im Bodenblech befindet sich ein Loch mit 2.47 mm Durchmesser. Darunter liegt im Abstand von 1.94 mm die Extraktionslinse und darunter im Abstand von 1.34 mm die Bodenplatte des Quadrupols, deren Öffnung mit 3.17 mm Durchmesser die Eintrittsblende darstellt (Abbildung 7). Der Formationsraum umschließt ein Volumen von 0.914 cm³. Die Wände haben eine Fläche von 4.38 cm².

Der Formationsraum liegt auf -56.1 V, die Extraktionsblende auf $+193.1$ V, die Grundplatte ist geerdet. Innerhalb des Formationsraumes herrscht das Feld $E_{FR} = 0$, zwischen der Unterplatte des Formationsraumes und der Extraktionsblende $E_1 = +1285$ V/cm und zwischen Blende und Quadrupolgrundplatte $E_2 = -1441$ V/cm. Durch die in den Platten befindlichen Löcher werden jedoch die Felder stark verzerrt (40). Für eine Lochplatte mit dem Potential U_d und dem Lochradius r_o , wo unterhalb das elektrische Feld E_1 und oberhalb E_{FR} herrscht, ist die Verteilung des Potentials U_o entlang der z-Achse durch die Mitte des Loches gegeben durch (41).

$$U_o(z) = U_d + \frac{1}{\pi} (E_1 - E_{FR}) r_o \left(\frac{|z|}{r_o} \arctan \frac{|z|}{r_o} + 1 \right) - \frac{1}{2} (E_1 + E_{FR}) z$$

In der Mitte des Loches sei $z = 0$.

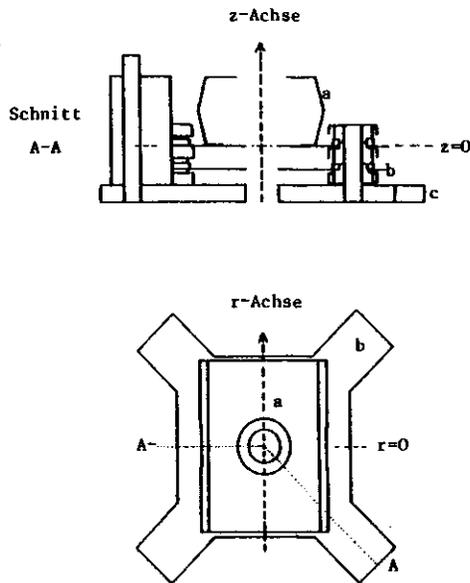


Abbildung 7: Schematische Darstellung der (Cross beam)-Ionenquelle
 Der Photonenstrahl verläuft längs der r-Achse,
 die Feldachse des Stabsystems ist die z-Achse.
 a: Formationsraum, b: Extraktionslinse, c: Grundplatte
 des Quadrupols mit Öffnung ins Stabsystem.

In dem hier betrachteten Fall wird das Potential auf der z-Achse im Formationsraum ($z > 0$) gegeben durch

$$U_0(z > 0) = U_d + E_1 \left(\frac{r_0}{\pi} + z \left(\frac{1}{\pi} \arctan \frac{z}{r_0} - \frac{1}{2} \right) \right),$$

zwischen Formationsraum und Extraktionsblende ($z < 0$) durch

$$U_0(z < 0) = U_d + E_1 \left(\frac{r_0}{\pi} + z \left(\frac{1}{\pi} \arctan \frac{z}{r_0} + \frac{1}{2} \right) \right).$$

Das elektrische Feld wird gegeben durch

$$E(z > 0) = -E_1 \left(\frac{1}{\pi} \arctan \frac{z}{r_0} - \frac{1}{2} + \frac{z \times r_0}{\pi (r_0^2 + z^2)} \right)$$

$$E(z < 0) = -E_1 \left(\frac{1}{\pi} \arctan \frac{z}{r_0} + \frac{1}{2} + \frac{z \times r_0}{\pi (r_0^2 + z^2)} \right).$$

Tabelle 3 enthält für $r_0 = 0.124$ cm, $U_d = -56.1$ V, $E_{FR} = 0$ V/cm und $E_1 = +1285$ V/cm die Werte des Potentials und des elektrischen Feldes entlang der z-Achse. Das elektrische Feld innerhalb des Formationsraumes zieht geladene Teilchen zum Nachweis in das Stabsystem des Quadrupolmassenspektrometers. Elektronen, die durch Ionisationsprozesse innerhalb der Ionenquelle gebildet werden, werden ebenfalls durch das elektrische Feld beschleunigt.

Im folgenden soll das Verhalten der Elektronen unter dem Einfluß des Feldes genauer untersucht werden, weil Stoßprozesse zwischen den Molekülen und den durch Ionisation gebildeten Elektronen innerhalb des FR eine wichtige Rolle bei der Bildung der negativen Molekülionen spielen.

Auf Elektronen, die z.B. durch Autoionisation mit kinetischer Energie $E_{kin} = 0$ eV in der Mitte des Formationsraumes oberhalb des Loches ($z_0 = 0.29$ cm) gebildet werden, wirkt ein Feld von $E = 17.41$ V/cm. Die Geschwindigkeit, die die Elektronen durch das elektrische Feld erhalten, hängt nur von der durchlaufenen Potentialdifferenz ab.

Tabelle 3

Potential $U_0(z)$ und elektrisches Feld $E(z)$ innerhalb des Formationsraumes entlang der z-Achse ($z, r=0$) auf Grund des Durchgriffes des Feldes E_1 zwischen Unterplatte des FR und Extraktionsblende durch das Loch mit Radius $r_0 = 0.124$ cm. $E_1 = 1285$ V/cm.
 $\Delta U_E(z) = U_0(z) - U_d$, $U_d = -56.1$ V.
 Die Mitte des FR hat die Koordinaten: $z=0.29$ cm, $r = 0$ cm.

z (cm)	$\Delta U_E(z)$ (V)	$U_0(z)$ (V)	$E(z)$ (V/cm)
0.0	+50.719	-5.380	+642.5
0.1	+14.228	-41.871	+165.03
0.18	+6.3067	-49.793	+55.64
0.20	+5.3176	-50.782	+43.82
0.22	+4.5535	-51.566	+34.97
0.24	+3.9041	-52.195	+28.26
0.26	+3.3931	-52.706	+23.09
0.28	+2.9732	-53.126	+19.08
0.285	+2.8795	-53.220	+18.22
0.29	+2.7910	-53.309	+17.41
0.30	+2.6243	-53.475	+15.92
0.32	+2.3316	-53.768	+13.40
0.34	+2.0845	-54.015	+11.38
0.36	+1.8742	-54.225	+9.736
0.58	+0.7512	-55.348	+2.527

$$v(z) = \sqrt{2e c^2 / m_e (\text{eV})} \times \sqrt{U(z_0) - U(z)} = 5.935 \times 10^7 \sqrt{\Delta U(\text{V})} \text{ (cm/sec)}$$

Tabelle 4 enthält die Geschwindigkeit und kinetische Energie, die Elektronen nach Durchlaufen der Strecke dz von $z_0 = 0.29$ cm aus oder nach Durchlaufen der Potentialdifferenz $U_0(z_0) - U_0(z)$ besitzen.

Die Zeit, die Null-eV-Elektronen von ihrer Erzeugung bis zum Erreichen der von z abhängigen Geschwindigkeit $v(z)$ benötigen, ist gegeben durch

$$t(z) = \int_{z_0}^z \frac{dz'}{v(z')}$$

Wenn man über der Laufstrecke $\Delta z = z_1 - z_2$ konstante Beschleunigung annimmt, erhält man

$$\Delta t(\Delta z) = \frac{2\Delta z}{v(z_1) + v(z_2)}$$

Die Geschwindigkeit bei z_0 sei Null: $v(z_0) = 0$ (Tabelle 5)

Tabelle 4

Geschwindigkeit v und kinetische Energie E_{kin} der Elektronen, die in der Mitte des Formationsraumes ($r=0, z=0.29\text{cm}$) als Null-eV-Elektronen gebildet wurden und die Strecke dz in Richtung auf das Loch in der unteren Platte des FR zurückgelegt haben. $z = z_0 - dz$ ($z_0=0.29\text{cm}$).

$$v(z) = \left\{ (2ec^2/m_e)(U(z_0) - U(z)) \right\}^{-1/2} \text{ [cm/sec]}$$

$$E_{kin}(z) = e(U(z_0) - U(z)) \text{ [eV]}$$

dz (cm)	z (cm)	$v(z)$ (cm/sec)	$E_{kin}(z)$ (eV)
0.005	0.285	1.77×10^7	0.089
0.01	0.28	2.53×10^7	0.183
0.03	0.26	4.60×10^7	0.602
0.05	0.24	6.26×10^7	1.112
0.07	0.22	7.83×10^7	1.739
0.09	0.20	9.42×10^7	2.52
0.11	0.18	1.11×10^8	3.497
0.19	0.10	2.00×10^8	11.355
0.29	0.0	4.10×10^8	47.72

Tabelle 5

Zeit Δt , die ein Elektron benötigt, das bei ($r=0, z=0.29$) mit $v_0 = 0$ cm/sec gebildet worden ist, um unter dem Einfluß des Feldes innerhalb des Formationsraumes die Strecke zwischen z_1 und z_2 längs der z-Achse zurückzulegen. $\Delta z = z_1 - z_2$.

Δz (cm)	z_1 (cm)	z_2 (cm)	$v_1 (10^7 \times)$ cm/sec	$v_2 (10^7 \times)$ cm/sec	Δt (sec)
0.005	0.29	0.285	0.0	1.77	5.6×10^{-10}
0.005	0.285	0.28	1.77	2.53	2.3×10^{-10}
0.02	0.28	0.26	2.53	4.60	5.6×10^{-10}
0.02	0.26	0.24	4.60	6.259	3.7×10^{-10}
0.02	0.24	0.22	6.259	7.828	2.8×10^{-10}
0.02	0.22	0.20	7.828	9.42	2.3×10^{-10}
0.02	0.20	0.18	9.42	11.1	1.9×10^{-10}
0.08	0.18	0.10	11.1	20.0	5×10^{-10}
0.1	0.10	0.0	20.0	41.0	3.2×10^{-10}

Für die ersten 0.01 cm benötigt das Elektron wegen der Beschleunigung aus der Ruhe 8×10^{-10} sec, für die nächsten 0.02 cm eine Zeit von 5.6×10^{-10} sec. Ein bei ($z = 0.29, r = 0$) mit Null eV gebildetes Elektron benötigt etwa 3 nsec, um den Formationsraum zu verlassen.

Allgemein ist das Potential innerhalb des Formationsraumes in Abhängigkeit von z und r (41) gegeben durch

$$U_0(z, r) = U_d + E_1 \times z \left(\frac{1}{\pi} \{ \arctan \mu(z, r) + 1/\mu(z, r) \} - 1/2 \right)$$

mit

$$\mu(z, r) = 1/\sqrt{2} \cdot 1/r_0 \sqrt{z^2 + r^2 - r_0^2 + \sqrt{(z^2 + r^2 - r_0^2)^2 + 4z^2 r_0^2}}$$

Die Funktion ist in r symmetrisch zu $r = 0$. Abbildung 8 zeigt das Potentialfeld in der rechten Hälfte des Formationsraumes. Man erkennt, daß ein Elektron, das mit $E_{kin} = 0$ eV durch Autoionisation entlang der Mittelachse des Formationsraumes ($z = 0.29$ cm, r) gebildet wird, eine um so kleinere Beschleunigung durch das Feld erfährt, je größer r ist bzw. je weiter es vom Mittelpunkt ($z = 0.29$ cm, $r = 0$) des Formationsraumes entfernt ist.

Lin bei ($z = 0.29$ cm, $r = 0.67$ cm) auf der Potentiallinie -55.9 V gebildetes Elektron benötigt z.B. 22 nsec, um den Formationsraum zu verlassen, wobei es die erste Hälfte der Strecke - von $U_0 = -55.9$ V bis $U_0 = -55.0$ V - in etwa 20 nsec zurücklegt.

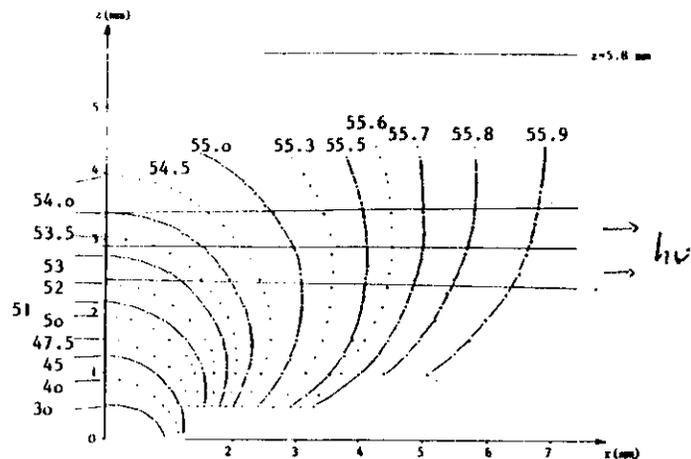


Abbildung 8: Potentialfeld innerhalb des Formationsraumes (dargestellt ist nur die rechte Hälfte). Potentiale sind in Volt angegeben

3.3. Stoßprozesse im Reaktionsraum

In diesem Abschnitt soll das Verhalten einzelner Moleküle innerhalb eines Gasvolumens dargelegt werden: Stoßrate der Teilchen untereinander, Stöße mit den Wänden des Formationsraumes, Bildungsrate angeregter Moleküle durch Photoanregung und Stoßrate der angeregten mit Grundzustandsmolekülen.

a) Geschwindigkeitsverteilung

Teilchen in einem Gasvolumen besitzen eine Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung $P(c)$

$$P(c) = \frac{1}{N_0} \times \frac{dN(c)}{dc} = 4\pi \times \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \times \left\{ \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT}\right) \right\} \times c^2$$

Die wahrscheinliche Geschwindigkeit c_p ist

$$c_p = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$$

Die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} ist

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = 1.128 \times c_p$$

und die root mean square Geschwindigkeit $(\overline{c^2})^{1/2}$ ist

$$(\overline{c^2})^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} = 1.225 \times c_p$$

Für Stickstoff ($m = 28$) ergeben sich für $T = 300$ K die Zahlenwerte

$$c_p = 4.208 \times 10^4 \text{ cm/sec}$$

und für die kinetische Energie $\bar{E} = 1/2 m \bar{c}^2$

$$\bar{E} = 38.53 \text{ meV.}$$

Die kinetische Energie der Teilchen mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit c_p ist

$$E = \frac{1}{2} m c_p^2 = 25.67 \text{ meV.}$$

b) Teilchendichte

Die Dichte der Teilchen in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur berechnet sich aus der idealen Gasgleichung

$$nRT = PV.$$

$$\frac{n \text{ Moleküle}}{V \text{ cm}^3} = N_O \left\{ \frac{\text{Moleküle}}{\text{Mol}} \right\} \times \frac{P(\text{atm})}{T(\text{K}) \cdot R(\text{cm}^3 \text{ atm/Mol K})} = N_O \times \frac{P(\text{Torr})}{R \cdot 760 \cdot T}$$

Man erhält für $T = 300$ K

$$n_O = 3.22 \times 10^{16} \left\{ \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^3} \right\} \times p(\text{Torr})$$

und für $p = 5 \times 10^{-2}$ Torr eine Konzentration von

$$n_O = 1.6 \times 10^{15} \left\{ \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^3} \right\}.$$

c) Bimolekulare Stöße und mittlere freie Weglänge

Die Zahl, wie oft ein gegebenes Molekül innerhalb eines Gasvolumens mit einem anderen Molekül stößt, ist

$$Z_1 = \pi \cdot \sigma_1^2 \cdot \bar{c}_1 \cdot n_1 \cdot \sqrt{2}$$

\bar{c}_1 ist die mittlere Geschwindigkeit, n_1 ist die Dichte und $\pi \cdot \sigma_1^2$ die Stoßfläche des betrachteten Moleküls. Mit dem Ausdruck $\pi \cdot \sigma_1^2$ bezeichnet man im Allgemeinen den Wirkungsquerschnitt einer Reaktion. Um Verwechslungen auszuschließen, wird im Folgenden für den Wirkungsquerschnitt $\sigma(\text{cm}^2)$ verwendet.

Für den geometrischen Radius eines Teilchens wird σ_g (mit der Dimension cm) benutzt. σ_ξ ist der Bohrsche Radius des äußersten besetzten Molekülorbitals (MO). Die beiden Größen sind verknüpft durch

$$\sigma_1(\text{cm}^2) = \pi \cdot \sigma^2$$

Es muß sorgfältig zwischen geometrischen (oder hard-core-) Stoßquerschnitt und dem (effektiven) Stoßquerschnitt für eine bestimmte Reaktion unterschieden werden. Die Stoßquerschnitte für Reaktionen haben um Größenordnungen sowohl kleinere als auch größere Werte im Vergleich zum geometrischen Stoßquerschnitt.

Ist der relative Stoßquerschnitt sehr viel größer als der geometrische, betrachtet man die Wechselwundungseigenschaften der Stoßpartner im Hinblick auf eine bestimmte Reaktion als sehr viel reichweiger, als sie durch den Bohrschen Radius des äußersten MO gegeben ist.

Ist der reaktive Stoßquerschnitt sehr viel kleiner als der geometrische, können die Stoßpartner sehr oft "geometrisch" stoßen, bevor eine bestimmte Reaktion (z.B. Energietransfer) eintritt. Im Folgenden ist mit Wirkungs- (oder Stoß-) querschnitt immer der reaktive Stoßquerschnitt gemeint.

Nimmt man für N_2 den geometrischen Radius $\sigma_{g1} = 3.75 \text{ \AA}$ (42) (dieser Wert entspricht einem Wirkungsquerschnitt von $1.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$) erhält man ($\bar{c}_1 = 1.128 \times c_p$) bei dem Druck p (in Torr)

$$Z_1 = 9.55 \times 10^6 \times p(\text{Torr}) \frac{\text{Stöße eines Moleküls}}{\text{sec}}$$

Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen ist $t_c = (Z_1)^{-1}$

$$t_c = 1.05 \times 10^{-7} \times \{P(\text{Torr})\}^{-1}$$

flugszeit in Sekunden zwischen zwei Stößen.

Bei $p = 5 \times 10^{-2}$ Torr ist also die Zeit zwischen zwei Stößen 2.1×10^{-5} sec.

Die mittlere freie Weglänge λ ist dann gegeben durch $\lambda = \frac{v}{Z_1}$

$$\lambda = 4.97 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}}{p(\text{Torr})}$$

Bei $p = 10^{-3}$ Torr ist $\lambda = 5$ cm, bei $p = 5 \times 10^{-2}$ Torr ist $\lambda = 1$ mm.

Die Anzahl der Stöße aller Moleküle in einem Gasvolumen ist

$$Z_{11} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sigma_{g1}^2 \bar{c}_1 n_1^2$$

$$Z_{11} = 1.53 \times 10^{23} \times \{p(\text{Torr})\}^2 \frac{\text{Stöße}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}}$$

Enthält ein Gas zwei Molekülsorten mit verschiedenen Konzentrationen ($n_1, \sigma_{g1}, \bar{c}_1$) und ($n_2, \sigma_{g2}, \bar{c}_2$), gibt es drei verschiedene Arten von Stößen: 1-1, 2-2, 1-2.

Die Stoßarten sind dann

$$Z_{11} = (\pi/\sqrt{2}) \sigma_{g1}^2 \bar{c}_1 \cdot n_1^2$$

$$Z_{22} = (\pi/\sqrt{2}) \sigma_{g2}^2 \bar{c}_2 \cdot n_2^2$$

$$Z_{12} = \pi \cdot \sigma_{g12}^2 \cdot \bar{c}_1 \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot \sqrt{1+m_1/m_2}$$

In Z_{12} ist σ_{g12} der Mittelwert der Stoßdurchmesser

$\sigma_{g12} = (1/2) \cdot (\sigma_{g1} + \sigma_{g2})$. Der Faktor $\sqrt{1+m_1/m_2}$ berücksichtigt die Massen der Stoßpartner. Ist die Dichte n_1 bekannt und besitzen die Teilchenarten 1 und 2 die gleiche Masse ($m_1 = m_2, c_1 = c_2, \sigma_{g1} = \sigma_{g2}$), ergibt sich

$$Z_{11} = 1.53 \times 10^{23} \{P_1(\text{Torr})\}^2 \left\{ \frac{\text{Stöße}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}} \right\}; \sigma_{g1} = \sigma_{N_2} = 3.75 \text{ \AA}$$

$$Z_{22} = 1.05 \times 10^5 \cdot \sigma_{g2}^2 (\text{cm}^2) \times \{n_2 (\text{Molek/cm}^3)\}^2 \left\{ \frac{\text{Stöße}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}} \right\}$$

$$Z_{12} = 6.8 \times 10^{21} \times P_1(\text{Torr}) \times \sigma_{g12}^2 (\text{cm}^2) \times n_2 (\text{Molek/cm}^3) \left\{ \frac{\text{Stöße}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}} \right\}$$

Wandstöße

Die Wände des Formationsraumes (FR) haben eine Fläche von $F_{FR} = 4.749 \text{ cm}^2$. Durch das Loch im oberen Teil des FR und die offenen Seiten in Richtung des Photonenstrahles findet ein Gasaustausch zwischen dem FR und dem übrigen Teil der Gaszelle statt. Diese Fläche umfaßt $\bar{F}_{FR} = 1.47 \text{ cm}^2$. Die Anzahl der Wand-

stöße pro cm^2 hängt nur von der Teilchendichte und der mittleren Geschwindigkeit \bar{c} ab:

$$Z_w (\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}) = \frac{1}{4} n \bar{c}$$

Die Anzahl der Wandstöße pro Sekunde auf die Fläche F ist

$$Z_w(F) (\text{sec}^{-1}) = \frac{1}{4} F n \bar{c}$$

Mit den Zahlenwerten erhält man (bei $p = 5 \times 10^{-2}$ Torr)

$$Z_w (5 \times 10^{-2} \text{ Torr}) = 9 \times 10^{19} \frac{\text{Wandstöße}}{\text{sec}}$$

Da mit dem umgebenden Gasvolumen außerhalb des FR ein ständiger Molekülaustausch stattfindet, ist der FR im Hinblick auf Wandstöße kein abgeschlossenes System. Man kann also die mittlere Wandstoßrate pro Molekül nicht berechnen.

Um die Strecke zwischen den Wänden von $s_w = 5.8$ mm zurückzulegen, benötigt ein Molekül die mittlere Zeit von $t_w = s_w / \bar{c}$

$$t_w = 1.2 \times 10^{-5} \text{ sec.}$$

Die angeregten Teilchen werden entlang der Mittelachse des FR gebildet und treffen frühestens nach 2.9 mm die Wand. Die mittlere Zeit ist

$$t_w = 6 \times 10^{-6} \text{ sec.}$$

Wenn angeregte Teilchen die Wand treffen, geben sie ihre Energie ab.

Im Vergleich zu Autoionisationsprozessen - angeregte Teilchen besitzen gegenüber Autoionisation Lebensdauern in der Größenordnung 10^{-12} sec - und strahlendem Zerfall ist die Zeit, bis sie ihre Anregungsenergie bei einem Wandstoß abgeben, sehr lang. Wandstöße spielen demnach bei der Betrachtung von Stoßprozessen zwischen $N_2(X)$ und angeregten Stickstoffmolekülen keine Rolle.

4. Meßergebnisse und ihre Deutung

In den Abschnitten 4.1, 4.2 und 4.3 werden die Meßdaten für O_2 , NO und CO vorgestellt und diskutiert.

Die Peaks der Massen 16 und 12 im negativen Massenspektrum zeigten bei allen drei Substanzen eine lineare Druckabhängigkeit: Es sind also monomolekulare Prozesse für die Bildung von O^- bzw. C^- verantwortlich.

Für CO und NO wurde die Bildung von Ionenpaaren nach Photoanregung zum ersten Mal beobachtet. Für O_2 wird die Ionenpaarbildung für eine Anregungsenergie größer als 18.5 eV zum ersten Mal nachgewiesen. Der Energiebereich von 17.2 eV bis 18.5 eV wurde von Dehmer und Chupka (43) mit sehr hoher Auflösung vermessen. Unsere Messungen decken einen Energiebereich bis 27 eV ab.

Ionenpaarbildung am Molekül AB wird nachgewiesen durch Beobachtung identischer Ausbeutekurven von A^+ und B^- , bzw. A^- und B^+ . Die Minimalenergie für die Bildung des Ionenpaares A^+/B^- ist die Energie des dissoziativen Ionisationsprozesses A^+/B abzüglich der Elektronenaffinität von B. Oberhalb der Minimalenergie der dissoziativen Ionisation setzt sich die A^+ -Ausbeute aus dem Betrag der dissoziativen Ionisation ($A^+ + B$) und dem Betrag der Ionenpaarbildung ($A^+ + B^-$) zusammen.

Da die dissoziative Ionisation sehr viel effektiver als die Ionenpaarbildung ist, kann man den Ionenpaarprozeß oberhalb der Minimalenergie der dissoziativen Ionisation nur noch in der Ausbeutekurve des negativen Atoms des Ionenpaares beobachten. Direkt angeregte Rydbergzustände, die mit den Ionenpaarzuständen wechselwirken, führen zu Peak-Strukturen in den A^+ und B^- -Ausbeutekurven. Es werden Hinweise auf bisher nicht beobachtete Rydbergzustände gefunden.

4.1. O_2

Massenspektrometrische Untersuchungen zur Photodissoziation und Photoionisation von molekularem Sauerstoff sind von Gruppen (44,45) durchgeführt worden, die als Anregungsquelle hauptsächlich Resonanzlampen benutzt haben. Die letzten Messungen stammen von Dehmer und Chupka (43) mit einer Wellenlängenauflösung von 0.007 nm. Die relativen Photoionisationsausbeutekurven von O_2^+ wurden bis zu einer Anregungsenergie von 21.3 eV und die von O^- und O^+ bis 20.5 eV vermessen.

Ergebnisse

Die Abbildung 9 zeigt die O^- -Ausbeutekurve von 17 bis 27 eV und die O^+ -Kurve von 17 bis 29 eV.

In der O^- -Kurve lassen sich zwei Bereiche unterscheiden. Der steile Einsatz der ersten liegt bei 17.28 eV. Bis 18.4 eV zeigt die Ausbeutekurve eine große Anzahl von Strukturen. Diese wurden ausführlich von Dehmer und Chupka (43) untersucht und interpretiert. Dehmer und Chupka (43) beobachten oberhalb 18.4 eV wegen der geringen Intensität ihrer Lichtquelle in diesem Energiebereich keine Strukturen. Im Gegensatz dazu weisen wir zwischen 18.4 und 10.6 eV schwache, aber reproduzierbare Strukturen nach.

Der steile Einsatz des zweiten Bereiches (Abbildung 10) liegt bei 20.59 eV. Es folgt ein zweiter steiler Einsatz bei 21.28 eV. Die Intensität fällt oberhalb 21.5 eV ab. Auf der abfallenden Flanke der Ausbeutekurve werden mehrere Peaks beobachtet.

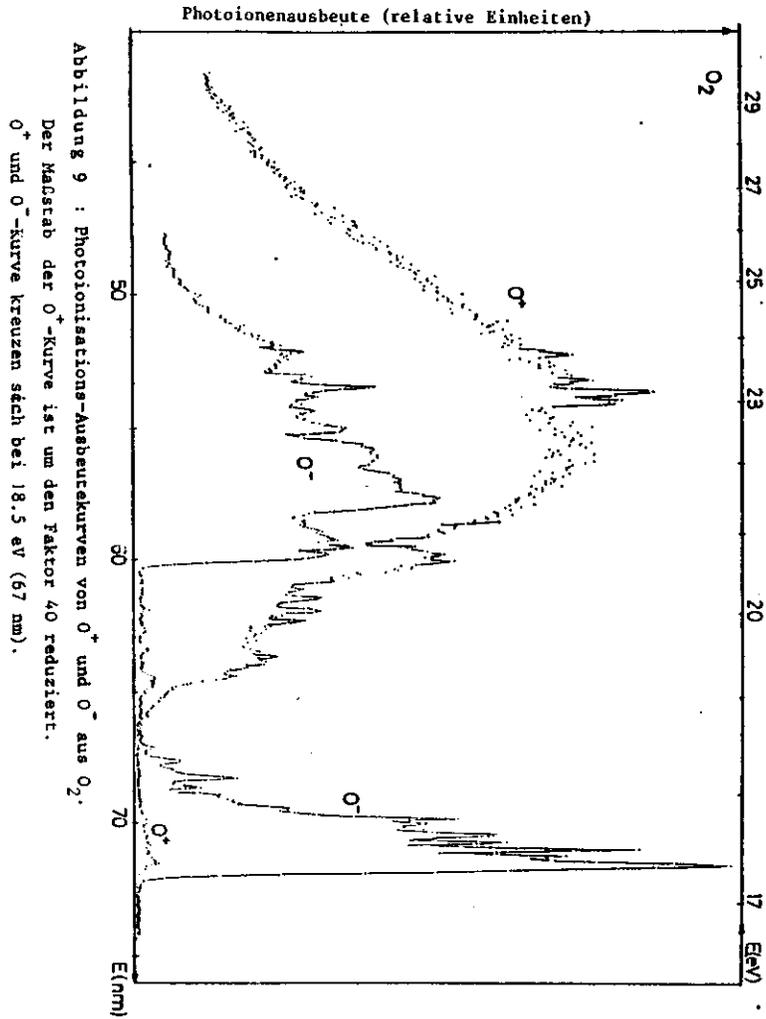


Abbildung 9 : Photoionisations-Ausbeutekurven von O^+ und O^- aus O_2 .
 Der Maßstab der O^+ -Kurve ist um den Faktor 40 reduziert.
 O^+ und O^- -Kurve kreuzen sich bei 18.5 eV (67 nm).

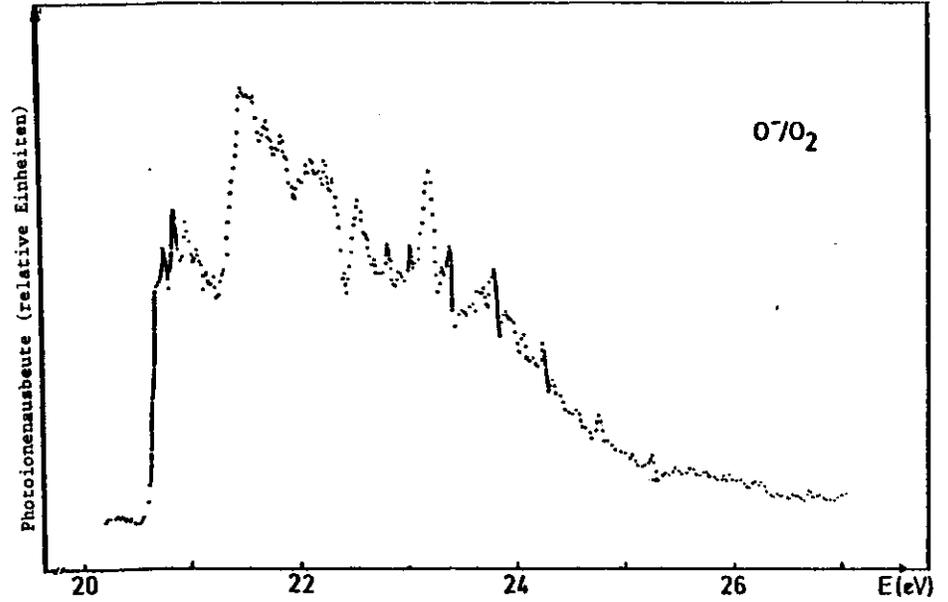


Abbildung 10 : Photoionisations-Ausbeutekurve von O^- aus O_2
 im Energiebereich 20 eV bis 27 eV.

Das Verhältnis der O^- -Ausbeute zwischen dem Maximum des ersten Bereiches bei 17.3 eV und dem Maximum des zweiten Bereiches bei 21.56 eV ist 2. Das Verhältnis der O^- - zur O^+ -Ausbeute bei 21.5 eV ist 0.024. Diese Verhältnisse sind rein experimentelle Werte: Diskriminierungseffekte des Massenfilters gegenüber der kinetischen Energie der Ionen sind nicht berücksichtigt.

Tabelle 6 enthält die Strukturen der O^- -Ausbeutekurve zusammen mit Daten von Elektronenstoßexperimenten und Absorptionsmessungen. Die Absorptionsbanden wurden von Codling und Madden (120) als Rydbergzustände klassifiziert, die zum untersten und zum ersten Schwingungsniveau des $c^4\Sigma_u^-$ -Ionenzustand konvergieren. Die Zuordnung der Zustände wurde von Lindholm (48) und Narayana und Price (49) übernommen.

Diskussion

O^- :

Zwischen 17 und 18.4 eV stimmt die Photoionisationsausbeutekurve mit der von Dehmer und Chupka (43) gemessenen gut überein. Im Gegensatz zu früheren Messungen wurden jedoch im Bereich von 18.4 bis 20.5 eV Strukturen beobachtet. Als neutrale Zustände, die in die Ionenpaarzustände dissoziieren, kommen Rydbergzustände in Frage, die zum $B^2\Sigma_g^-$ -Ionenzustand konvergieren. Die gleichen neutralen Zustände sind verantwortlich für Struktur in der O^+ -Ausbeutekurve. Das Verzweigungsverhältnis dieser neutralen Zustände in O^+ - zu O^- -Kanälen ist ungefähr 100:1

Wegen der geringen Intensität dieser Strukturen in der O^- -Kurve wird auf eine weitergehende Interpretation verzichtet. Es scheint in diesem Energiebereich keine Kontinuumsbeiträge aus direkter Anregung in die Ionenpaarzustände zu geben.

Bei 20.59 eV können O^- im $^2P^0$ -Grundzustand und O^+ im ersten angeregten $^2D^0$ -Zustand gebildet werden. Bei dieser Energie wird ein steiler Einsatz beobachtet. Die Kombination der Atom-Terme

Tabelle 6
Strukturen (energetische Lage in eV) in der O^- -Ausbeutekurve nach
Photonenanregung von O_2 .

	Photoionisation		Elektronen stoß (Ref 47)	Absorption (Ref 46)
1	20.59±0.03	steep onset	20.6	
2	20.73	peak		
3	20.85	peak		20.862 $3s\sigma_g(0.0)$
4	20.94	peak		
5	21.05	small peak		21.050 $3s\sigma_g(1.0)$
6	21.28	steep onset	21.3	
7	21.70	small peak		
8	21.85	small peak		
9	21.94	onset		
10	22.11	small peak		
11	22.27	small peak		
12	22.46	onset	22.5	
13	22.83	small peak		22.863 $3d\sigma_g(0.0)$
14	22.92	small peak		
15	23.04	small peak		23.050 $3d\sigma_g(1.0)$
16	23.13	shoulder		
17	23.22	peak		23.262 $4s\sigma_g(1.0)$
18	23.34	small peak		
19	23.39	peak		
20	23.79	small peak		23.825 $4d\sigma_g(1.0)$
			23.55	
			23.9	
			25.2	

$^2D^0$ und $^2P^0$ ergibt gerade (g) und ungerade (u) Singulett- und Triplett Molekülzustände mit Σ^+ , $\Sigma^-(2)$, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$ und Φ -Symmetrie. Von diesen Ionenpaarzuständen können durch einen optisch erlaubten Übergang aus dem $O_2(^3\Sigma_g^-)$ -Grundzustand nur $^3\Sigma_u^-$ und $^3\Pi_u$ -Zustände direkt bevölkert werden. Der steile Einsatz bei 20.59 eV besitzt die gleiche Breite wie die Halbwertsbreite der anregenden Strahlung. Aus diesen Gründen beschreiben wir den steilen Einsatz als direkte Dissoziation nach Anregung eines Ionenpaarzustandes. Dieselbe Interpretation gilt für den Einsatz bei 21.28 eV.

Bei 22.28 eV können O^- im $^2P^0$ -Grundzustand und O^+ im zweiten angeregten $^2P^0$ -Zustand gebildet werden. Die korrespondierenden Molekülzustände können aus dem O_2 -Grundzustand durch optischen Übergang angeregt werden. Wir interpretieren den Einsatz bei 22.46 als direkte Dissoziation in $O^-(^2P^0)$ und $O^+(^2P^0)$.

Locht et al (47), die Ionenpaarbildung nach Elektronenstoßanregung untersucht haben, erklären die Einsätze der O^- -Ausbeutekurve im Energiebereich um 22 eV ebenfalls als direkte Dissoziation. Einsätze oberhalb 23.5 eV werden im Gegensatz zu Elektronenstoßmessungen in der Photoionisationsausbeutekurve nicht beobachtet. Die den Einsätzen zugeordneten Prozesse sollten deshalb optisch verboten sein.

Zusätzlich zu den Einsätzen werden Peak-Strukturen in der Ausbeutekurve beobachtet. Die Peaks stammen von predissoziierenden Rydbergzuständen, die zum $c^4\Sigma_u^-$ -Ionenzustand konvergieren.

Zwischen 21.5 eV und 22.4 eV sind in der O^- -Ausbeutekurve zusätzliche Strukturen beobachtet worden: mehrere Paare von Peaks, deren Abstand ungefähr 180 meV beträgt. Dies ist die Energie zwischen dem $v' = 0$ und $v' = 1$ Schwingungsniveau des $c^4\Sigma_u^-$ -Ionenzustandes. Die Strukturen werden als Mitglieder zweier Rydbergserien mit Quantendefekten von 0.83 und 0.65 gedeutet (Tabelle 6 A). Ein Teil dieser Strukturen wurde auch in Fluoreszenzspektren beobachtet (50).

Tabelle 6 A

Zustände von Rydbergserien, die zum $c^4\Sigma_u^-$ -Ionenzustand konvergieren
Energetische Lage in eV. In Klammern sind die Nr. wie in Tab. 6 angegeben.

Schwingungs- Übergang	n = 3	n = 4	Quanten-Defekt δ
(0,0)	21.70 (7)	23.20 (17)	0.83
(1,0)	21.85 (8)	23.39 (19)	
(0,0)	22.22 (10)	23.34 (18)	0.65
(1,0)	22.27 (11)	23.53 (-)	

O^+

Die O^+ -Ausbeutekurve spiegelt oberhalb 18 eV dissoziative Ionisation wieder. Die Übereinstimmung mit der von Chupka und Dehmer gemessenen Kurve ist gut. Zwischen 20.4 eV und 30 eV zeigt die O^+ -Ausbeutekurve einen intensiven Kontinuumsbeitrag mit einem Maximum bei 23 eV. Der Anstieg bei 20.87 eV wird dem dissoziativen Ionisationsprozeß $O^+(^4S^0) + O^*(^1D)$ zugeordnet. Rydbergzustände zum $c^4\Sigma_u^-$ -Ionenzustand sind für Peakstrukturen verantwortlich.

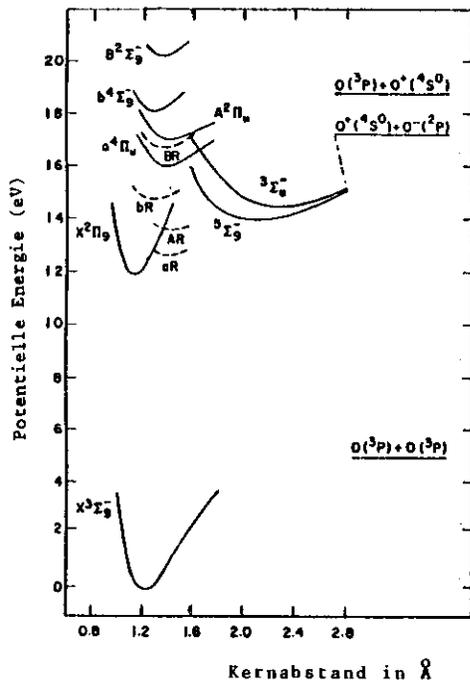


Abbildung 10a:

Potentialenergiekurven von O_2^+ und dem Ionenpaarzustand $O^+(^4S^0) + O^-(^2P^0)$ (aus Ref 50a). Die niedrigsten Rydberg-zustände der a, A, b und B-Ionenzustände sind durch die gestrichelten Kurven angenähert.

Abbildungen 10a und 10b zeigen die ungefähre Lage der Potentialenergiekurven der $O^+ - O^-$ -Ionenpaarzustände. Nach Rechnungen von Krauss und Neumann (50a) schneidet die $O^+(^4S^0) + O^-(^2P^0)$ -Ionenpaarkurve den Franck-Condon (FC)-Bereich oberhalb der Dissoziationsasymptote bei 17,28 eV. Der Beitrag von direkter Dissoziation ist klein. Die Ionenpaarkurven $O^+(^2D^0) + O^-(^2P^0)$ bzw. $O^+(^2P^0) + O^-(^2P^0)$ - die O^+ -Ionen befinden sich im ersten bzw. zweiten angeregten Ionenzustand - schneiden

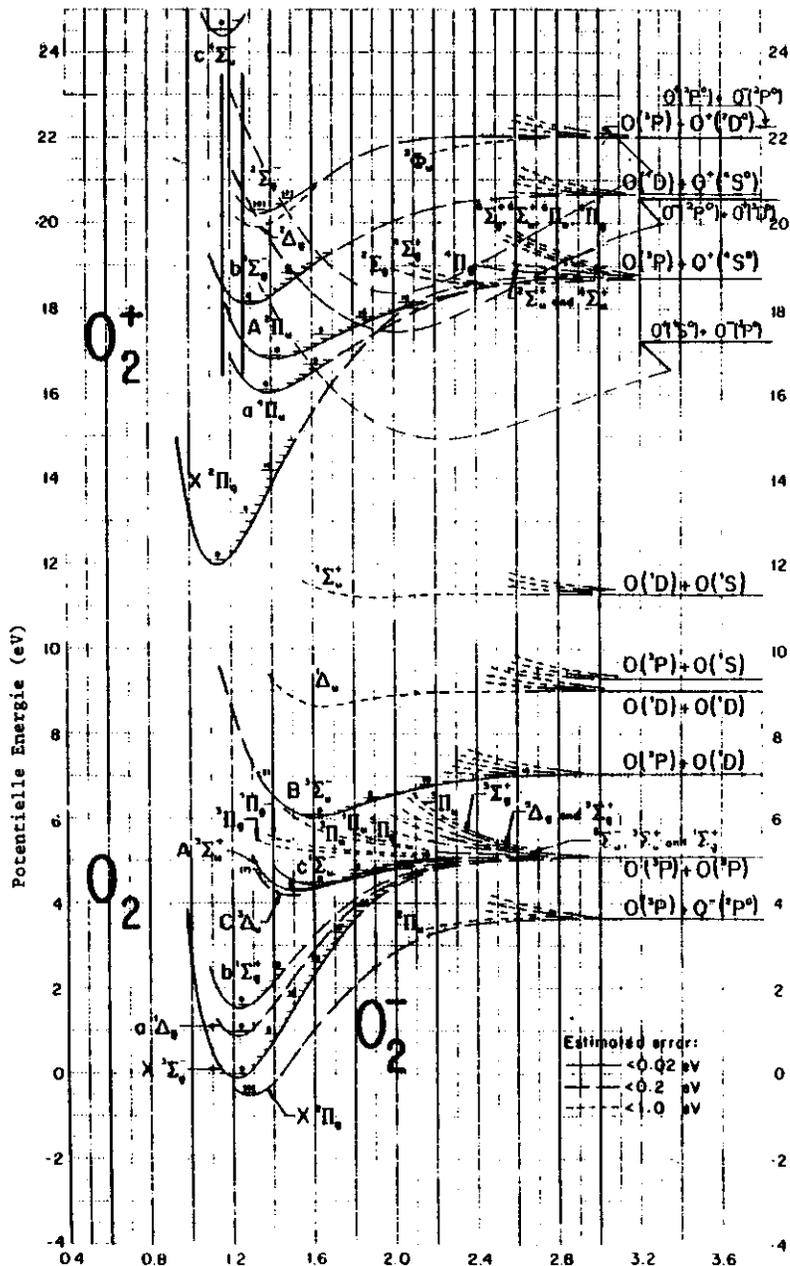


Abbildung 10b: Potentialenergiekurven von O_2 und O_2^+ (aus Ref. 57). Die ungefähre Lage der Potentialenergiekurven der Ionenpaarzustände $O(^2P^0) + O(^4S^0 / ^2D^0 / ^2P^0)$ ist eingezeichnet.

den FC-Bereich bei der Dissoziationsenergie 20.59 eV bzw. 22.28 eV. Der Beitrag direkter Anregung der Ionenpaarzustände ist bei dieser Energie groß.

Die in Abb.10b eingezeichnete Form dieser Potentialenergiekurven lehnt sich an die von Krauss und Neumann berechnete an.

Ergebnisse

Abbildungen 11 und 12 zeigen die Ergebnisse für NO: Die relative Photoionisationsausbeutekurve für O^- im Energiebereich von 19 bis 25 eV und die korrespondierende Kurve für N^+ stellt die Abbildung 11 dar.

Die N^+ Ausbeutekurve für den gesamten Energiebereich wird in Abbildung 12 gezeigt. Die Tabelle 7 enthält Strukturen, die in der O^- -Ausbeutekurve beobachtet worden sind gemeinsam mit früheren Daten aus Elektronenstoßprozessen und Absorptionsmessungen.

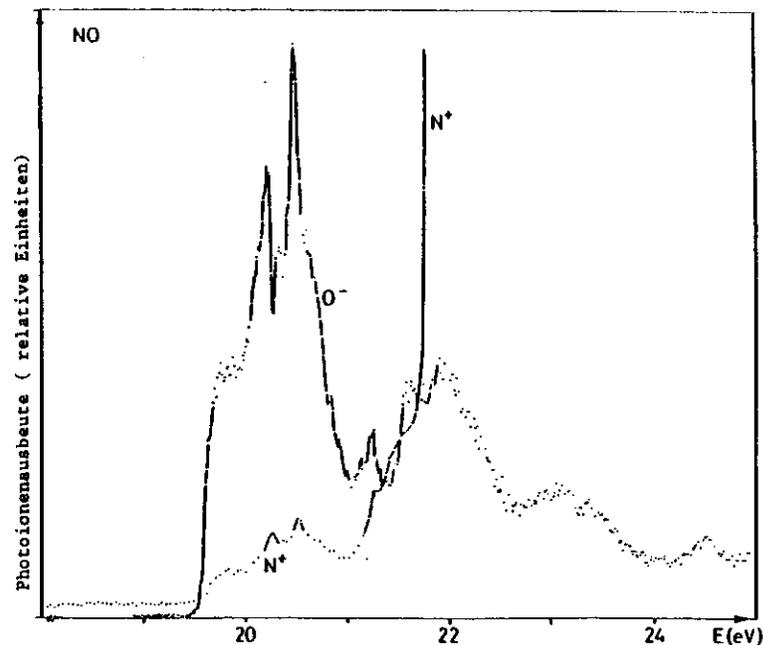


Abbildung 11: Photoionisations-Ausbeutekurven von O^- und N^+ aus NO. Der Maßstab der N^+ -Kurve ist um den Faktor 7 reduziert. Die Kurven kreuzen sich bei 19.6 eV und bei 21.3 eV und 21.8 eV.

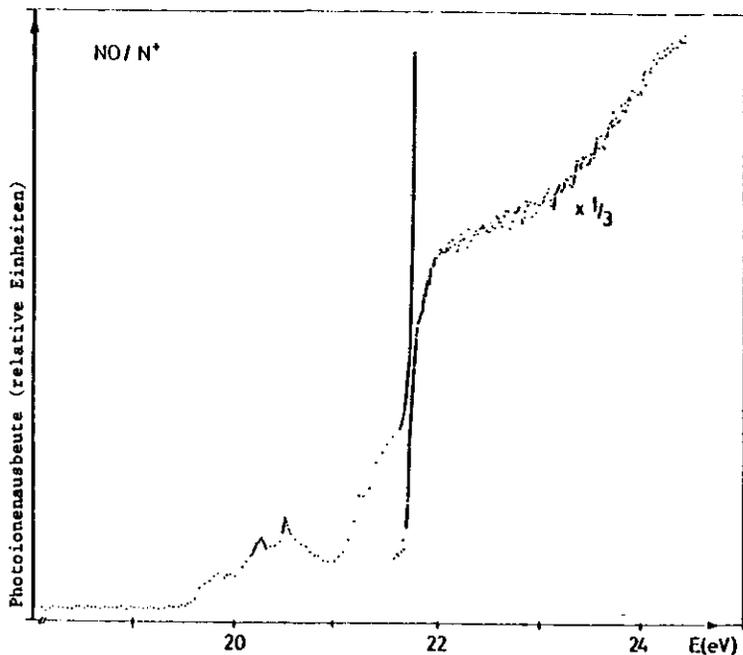


Abbildung 12: Photoionisations-Ausbeutekurve von N^+ aus NO von 18 eV bis 25 eV.

Tabelle 7

Strukturen (energetische Lage in eV) in der O^- -Ausbeutekurve nach Photoneanregung von NO.

	Photoionisation		Elektronenstoß		Absorption	
			(Ref 47)	(Ref 51)	(Ref 49)	
1	19.56±0.03	steep onset	19.6±0.2	19.3±0.3		
2	20.10	shoulder				
3	20.23	peak			20.242	3dπ
4	20.33	small peak				
5	20.48	peak			20.486	4pπ
6	20.63	shoulder				
7	20.69	shoulder				
8	20.84	small peak			20.78 ^{a)}	4dσ
9	20.92	small peak			20.897	4dπ
10	21.00	small peak			20.993	5pπ
11	21.13	small peak				
12	21.21	small peak			21.190	5dπ
13	21.26	small peak			21.245	6pπ
14	21.31	small peak				
15	21.37	small peak			21.354	6dπ
16	21.45	shoulder			21.450	7dπ
17	21.49	steep onset	21.4 ^{b)}			
18	21.9±0.1 ^{c)}	broad peak				
19	23.1±0.1 ^{c)}	broad peak	23.1 ^{d)}			
20	24.5±0.1 ^{c)}	broad peak	24.0 ^{b)}			

a) Ref 52

b) Schwellenwert

c) Wert des Maximums des "broad peak"

d) Maximum des Peaks

Die O^- -Ausbeutekurve zeigt einen steilen Einsatz bei 19.56 eV. Darauf folgen zwei intensive Peaks und einige schwache Peaks und Schultern bis 21.5 eV. Nach einem steilen Anstieg bei 21.49 eV treten drei breite Banden mit Maxima bei 21.9, 23.1 und 24.5 eV auf.

Die N^+ -Ausbeutekurve zeigt die gleichen Strukturen, die auch in der O^- -Ausbeutekurve bis ungefähr 21 eV aufgetreten sind.

Die N^+ -Ausbeutekurve nimmt von 21 eV langsam in zwei Schritten zu (Abbildung 11). Bei 21.74 eV, wie auch bei ca. 22.9 eV, zeigt die N^+ -Kurve einen sehr steilen Anstieg (Abbildung 12).

Die meisten der Strukturen können mit bereits bekannten Daten verglichen werden. Die in den Spalten 3 und 4 der Tabelle 26 zusammengefaßten Werte wurden von Elektronenstoßexperimenten übernommen. Hierl et al (51) haben die N^+ -Ausbeutekurve nach Anregung mit 18 eV und 25 eV Elektronen gemessen. Sie beobachteten N^+ unterhalb der Schwellenenergie für dissoziative Ionisation und interpretieren dies als Ionenpaarbildung. Loch et al (47) regen NO mit Elektronen im Energiebereich 18 bis 30 eV an und beobachten die O^- Ausbeute.

Die Prozesse, die zur Ionenpaarbildung beitragen, werden von ihnen hauptsächlich als direkte Dissoziationsprozesse interpretiert. Tabelle 7 enthält die bekannten Absorptionsbanden in Spalte 5 (49). Diese werden als Rydbergzustände klassifiziert, die zu einem Ionenzustand bei 21.72 eV konvergieren.

In Tabelle 7 kann man das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen den Einsätzen, die in Elektronenstoßexperimenten beobachtet wurden, den Absorptionsbanden und den Strukturen, die in dieser Arbeit gefunden wurden, erkennen. Zusätzlich zu der bereits bekannten Struktur werden bisher unbeobachtete Strukturen nachgewiesen. Tabelle 8 enthält Einsätze in der N^+ -Ausbeutekurve im Bereich der dissoziativen Ionisation, ebenso die Minimalenergien für das Auftreten von Dissoziationsfragmenten.

Tabelle 8

Energetische Lage von Einsätzen in der N^+ -Ausbeutekurve und Schwellenenergien für dissoziative Ionisationsprozesse (Energiewerte in eV)

		Schwellenenergie	Dissoziationsprodukte
1	21.00 ± 0.05	21.02	$N^+(^3P) + O(^3P)$
2	21.34 ± 0.05		
3	21.74 ± 0.03		
4	22.9 ± 0.1	22.92	$N^+(^1D) + O(^3P)$
		22.98	$N^+(^3F) + O(^1D)$

Diskussion

O^-

Bei einer Anregungsenergie von 19.56 eV kann aus einem NO-Molekül im $^2\Pi$ -Grundzustand das Ionenpaar $O^-(^2P^0) + N^+(^3P)$ gebildet werden. Diese Energie wird als Einsatzenergie sowohl der O^- - als auch der N^+ -Ausbeutekurve gemessen. Das Ionenpaar wird durch direkte Anregung in den Ionenpaarzustand und nachfolgende Dissoziation gebildet.

Nach den optischen Auswahlregeln ist ein direkter Übergang in Doublett-Ionenpaarzustände erlaubt; in dem Energiebereich um 19.6 eV sind keine Rydbergzustände mit kleinen Hauptquantenzahlen bekannt; - große Übergangswahrscheinlichkeiten in hochliegende Rydbergzustände werden nur für solche mit kleinen Hauptquantenzahlen beobachtet. Die Form des Anstiegs weist darauf hin, daß es sich nicht um einen resonanten Prozeß handelt.

Die gleiche Interpretation gilt für den Einsatz bei 21.46 eV. Dies ist die Minimalenergie für die Bildung von O^- im $2p^0$ -Grundzustand und N^+ im ersten angeregten $1D$ -Zustand.

Zwischen 20 eV und 22 eV treten zwei sehr intensive und einige weniger intensive Strukturen auf. Sie stammen von prädissoziierenden Rydbergzuständen. Diese in Absorption beobachteten Rydbergzustände (49,52) werden in $nd\pi$, $np\sigma$, $np\pi$ und $nd\sigma$ -Serien mit $^2\Pi$ -Symmetrie geordnet. Die Konvergenzgrenze ist der $c^3\Pi$ ($v' = 0$)-Ionenzustand bei 21.72 eV (53). Diese Rydbergserien werden auch als Peakstrukturen in NO^+ - und O^+ -Photoionisationsausbeutekurven (54) und in Ausbeutekurven von Molekülfluoreszenz NO^+* ($A \rightarrow X$) und von N^+ -Fluoreszenz beobachtet (55).

In der O^- und N^+ -Ausbeutekurve werden als intensive Peaks die $3d\pi$ - und $4p\pi/\sigma$ -Rydbergzustände beobachtet. Rydbergzustände mit größeren Hauptquantenzahlen sind wahrscheinlich für das Auftreten der kleineren Peaks und Schultern in der O^- -Kurve bis zur Anregungsenergie von 21.5 eV verantwortlich. Wir schlagen vor,

das intensive Auftreten der $3d\pi$ - und $4p\pi/\sigma$ -Rydbergzustände damit zu erklären, daß die Potentialenergiekurven dieser Rydbergzustände und die des dissoziierenden Ionenpaarzustandes sich innerhalb des Franck-Condon-Bereiches kreuzen.

Daneben gibt es Strukturen in der O^- -Ausbeutekurve, die nicht mit Rydbergzuständen zum $c^3\Pi-NO^+$ gedeutet werden können. Es handelt sich um zwei Schultern, die sich auf der niedrigen - als auch auf der hochenergetischen Seite des $4p\pi/\sigma$ -Rydberg-Peaks befinden, ebenso wird nur die letzte breite Bande bei 21.9 eV dazugerechnet. Wir interpretieren diese Strukturen als Rydbergzustände, die zum $B^1\Sigma^+-NO^+$ -Zustand konvergieren. Dieser Ionenzustand zeigt im Photoelektronenspektrum (53) dreizehn Schwingungsniveaus mit Maximum bei 23.31 eV und einer Halbwertsbreite von 400 meV.

Weil die Strukturen in der O^- -Kurve die Bande mit Maximum bei 21.9 eV und die beiden Schultern des $4p\pi/\sigma$ -Rydberg-Peaks auch jeweils eine Halbwertsbreite von etwa 400 meV zeigen, deuten wir sie als Mitglieder einer Rydbergserie mit Quantendefekt $\delta = 0.86$.

N^+

Oberhalb der Anregungsenergie 21.02 eV ist neben dem Ionenpaarprozeß dissoziative Ionisation in $N^+ + O$, jeweils im Grundzustand, möglich.

Im Photoelektronenspektrum (53) findet man jedoch zwischen 20 eV und 21.7 eV keine Hinweise auf stabile NO^+ -Ionenzustände. Da die N^+ -Ausbeutekurve bei 21.02 eV einen Anstieg zeigt (Tabelle 8), muß die dissoziative Ionisation bei dieser Energie

über direkte Anregung in einen Ionenzustand mit sehr flachen Minimum oder durch Präionisation eines Rydbergzustandes in einen solchen Ionenzustand stattfinden. Der steile Anstieg bei 21.74 eV wird als Anregung in den $c^3\Pi\text{-NO}^+$ -Ionenzustand gedeutet, gefolgt von Prädissoziation in einen Ionenzustand mit abstoßender Potentialkurve (56,57). Ein weiterer Anstieg wird bei etwa 23.0 eV beobachtet (Abbildung 12). Bei dieser Energie kreuzt die Potentialkurve des $B'^1\Sigma^+$ -Ionenzustandes den Franck-Condon-Bereich (56). Der zu dem neuen Einsatz führende Prozeß wird als direkte Anregung in den B' -Ionenzustand mit nachfolgender Prädissoziation interpretiert.

Abbildung 12a zeigt das NO^+ -Potentialkurvenschema (56) mit den Potentialkurven der Ionenpaare $\text{N}^+(^3P)+\text{O}^-(^2P^0)$ und $\text{N}^+(^1D)+\text{O}^-(^2P^0)$. Die $\text{N}^+(^3P)+\text{O}^-(^2P^0)$ -Potentialkurve schneidet den FC-Bereich bei etwa 19.5 eV und die Potentialkurven der zum $c^3\Pi$ -Ionenzustand konvergierenden Rydbergzustände innerhalb des FC-Bereiches.

Die $\text{N}^+(^1D)+\text{O}^-(^2P^0)$ -Potentialkurve schneidet den FC-Bereich bei etwa 21.5 eV. Der Verlauf dieser Kurven erklärt, warum in der O^- -Ausbeutekurve die steilen Einsätze bei 19.56 eV und 21.46 eV als direkte Ionenpaarbildung gedeutet werden können, und warum als intensive Peaks in der O^- -Ausbeute nur die beiden Rydbergzustände $3d\pi$ und $4p\pi$ beobachtet werden.

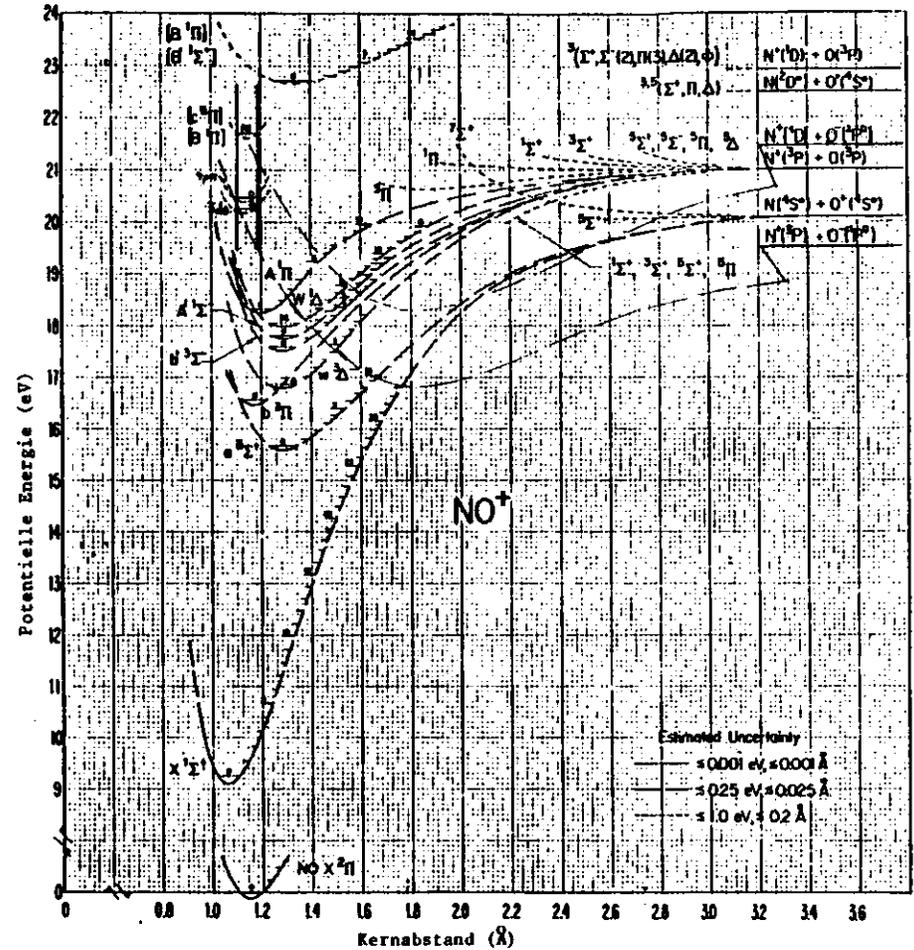


Abbildung 12a: Potentialenergiekurven von NO^+ (aus Ref. 56). Die ungefähre Lage der Potentialenergiekurven der Ionenpaarzustände $\text{O}^-(^2P^0)+\text{N}^+(^3P/^1D)$ ist eingezeichnet.

Ergebnisse

Für Kohlenmonoxid wurden die Ionenpaarbildungsprozesse $O^- + C^+$ und $C^- + O^+$ beobachtet.

Abbildung 13 zeigt die O^- -Ausbeutekurve. Dem Einsatz bei 20.91 eV folgt eine große Anzahl von Peakstrukturen bis 22.5 eV. Bis 23.5 eV ist die O^- -Kurve durch mehrere kleine Peaks und breite Banden gekennzeichnet. Danach wächst die Ionenausbeute wieder, bis 26 eV werden drei breite strukturlose Banden beobachtet.

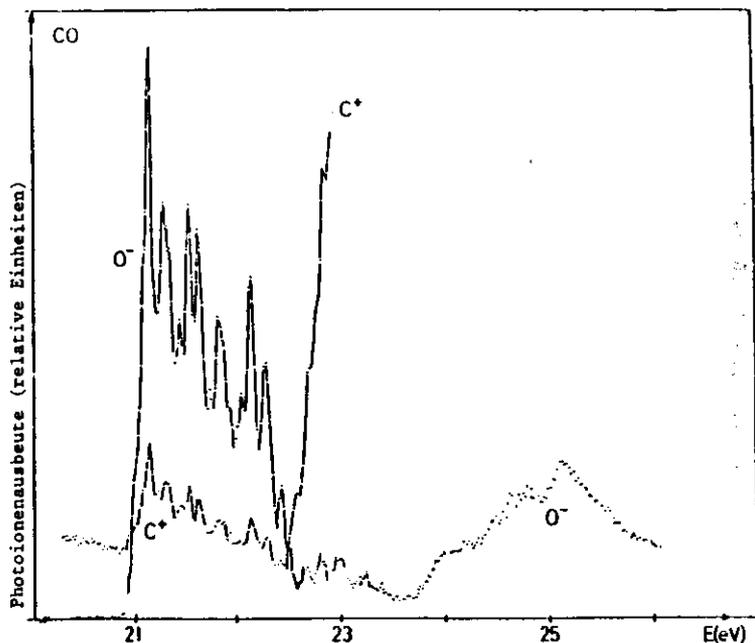


Abbildung 13: Photoionisations-Ausbeutekurven von O^- und C^+ aus CO. Der Maßstab der C^+ -Kurve ist um den Faktor 6 reduziert. Die Kurven kreuzen sich bei 21 eV und 22.5 eV.

Strukturen (energetische Lage in eV) in der O^- -Ausbeutekurve nach Photoanregung von CO

	Photoionisation		Elektronenstoß	Absorption
			Ref 47	Ref 58
1	20.94±0.02	shoulder	20.88±0.02	20.936
2	21.07	shoulder		21.068
3	21.13±0.01	peak		21.126
4	21.27	peak		21.241
5	21.31	shoulder		21.313
6	21.42	small peak		21.416
7	21.52	peak		21.475
8	21.61	peak		21.604
9	21.65	shoulder		21.653
10	21.74	small peak		21.743
11	21.82	peak		21.823
12	21.86	shoulder		
13	21.93	shoulder		
14	22.04	small peak		22.049
15	22.11	shoulder		22.098
16	22.13	peak		22.164
17	22.28	peak		22.254
18	22.40	shoulder		
19	22.42	small peak		22.415
20	22.50	small peak		22.495
21	22.63	small peak		22.580
22	22.68	small peak		
23	22.80	small peak		
24	22.93	small peak		22.915
25	23.22	small peak		
26	23.38	small peak		
27	23.72±0.05	onset	22.65 ^{a)}	
28	24.2 ± 0.08	onset	24.1 ^{a)}	
29	24.9 ± 0.08	onset	24.6 ^{a)}	
			22.8 ^{a)}	
			23.1 ^{a)}	
			25.3 ^{a)}	

a) Wert des "peak"-Maximums

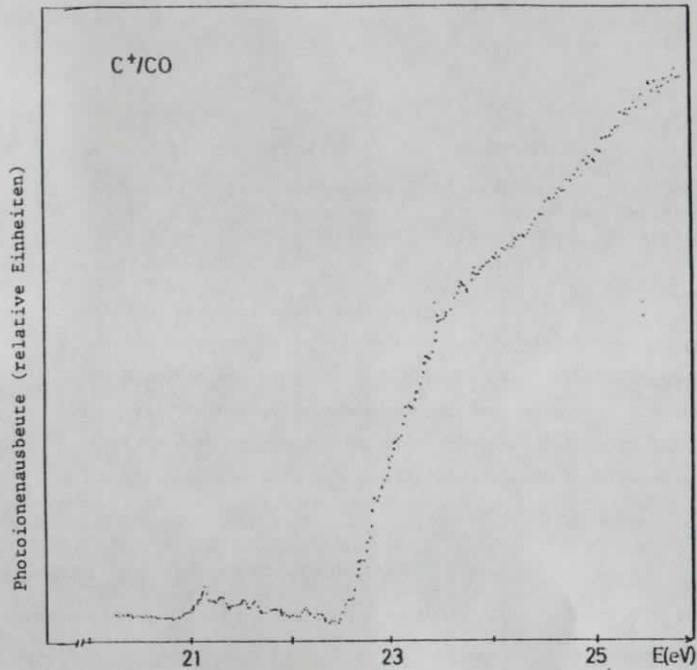


Abbildung 14: Photoionisations-Ausbeutekurve von C^+ aus CO im Energiebereich 20 eV bis 26 eV

Tabelle 9 enthält die energetische Lage der Strukturen der O^- -Kurve, zusammen mit Daten aus Elektronenstoß- (47) und Absorptionsmessungen (58).

Die C^+ -Ausbeutekurve (Abbildungen 13 und 14) zeigt bis etwa 22.4 eV die gleichen Strukturen wie die O^- -Kurve. Die Peaks sind weniger ausgeprägt als die in der O^- -Kurve, weil ein größerer Untergrund beim Nachweis positiver Ionen ein ungünstigeres Signal-Rausch-Verhältnis bewirkt und scharfe Strukturen "verschmiert" werden.

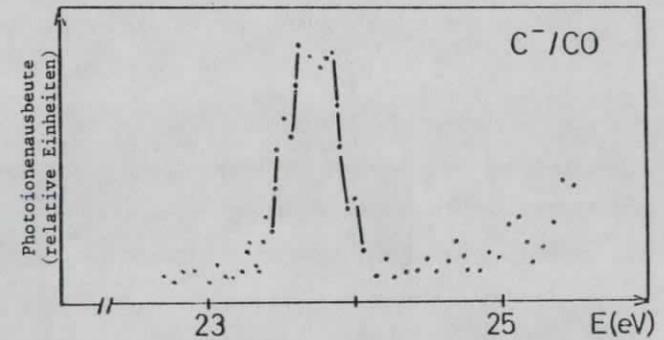


Abbildung 15: Photoionisations-Ausbeutekurve von C^- aus CO im Energiebereich 23 eV bis 25 eV.

Abbildung 15 zeigt die C^- -Ausbeutekurve. Der Wirkungsquerschnitt für den Ionenpaarprozeß $C^- + O^+$ ist sehr gering. Die korrespondierende O^+ -Ausbeutekurve konnte nicht gemessen werden. Geringe Verunreinigungen des Meßgases durch sauerstoffenthaltende Substanzen führen zu geringen Ausbeuten von O^+ . Diese überlagern den geringen O^+ -Beitrag aus dem C^-/O^+ -Paarbildungsprozeß.

O⁻

Im gesamten untersuchten Energiebereich treten O⁻ und C⁺ jeweils nur im Grundzustand auf. Die beobachteten Strukturen in der O⁻-Ausbeutekurve stammen alle von der Prädissociation von Rydbergzuständen in Ionenpaarzustände mit abstoßender Potentialkurve.

Die Rydbergzustände sind in Absorption beobachtet worden (50,58,61,62), ebenso wie in Messungen zur Ionenpaarbildung mit Elektronenstoßanregung (63,64) und in Fluoreszenzmessungen (65). Sie konvergieren zu zweifach-angeregten CO⁺-Ionenzuständen (66). Zuordnungen der zahlreichen Absorptionsbanden stammen von Codling und Potts (58) und Åsbrink et al (59).

Die Zuordnung der Rydbergzustände ist erschwert durch die Tatsache, daß die Vibrationsniveaus der beiden Ionenzustände sich überlappen (Tabelle 10) und nicht sehr intensiv sind, und kann noch nicht als abgeschlossen gelten.

Tabelle 10

Ionisationspotentiale und Energiebereiche der Schwingungsprogressionen zweifach angeregter Ionenzustände in CO (eV)
(Die Elektronenkonfiguration der Zustände wird charakterisiert durch Angabe der Zahl der Elektronen in den einzelnen Molekülorbitalen: zB $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2(\pi^* 2p)^0 \equiv (22420)$ für den elektronischen Grundzustand von CO)

Ionisationspotential (vertikal) (Ref 59)	Schwingungsprogressionen im Energiebereich (Ref 59)	berechnetes Ionisationspotential (vertikal) (Ref 60)	Elektronenkonfiguration und Symmetrie des Ionenzustands
22.73	22.04 - 23.23	20.33	22221 D ² H
23.38	23.04 - 23.99	22.19	22311 C ² E ⁺
25.48	24.77 - 26.53	26.11	22311 (E) ² E ⁺
28.09	27.7 - 28.43	29.62	21321 (F) ² E ⁺

C⁺

In der C⁺-Ausbeutekurve wird bei 22.45 eV der Einsatz des dissoziativen Ionisationsprozesses C⁺ + O beobachtet. Die Stufen in der C⁺-Kurve bei 23.8 eV werden als Vibrationsniveaus des D²h-CO⁺-Ionenzustandes gedeutet. Diese werden durch direkte Ionisation angeregt und prädissoziieren in C⁺(²P⁰) + O(³P). Der Einsatz bei 24.3 eV kann als Anregung des C²E⁺-Ionenzustandes gedeutet werden, der in C⁺(²P⁰) + O(³P) oder in C⁺(²P⁰) + O(¹D) prädissoziieren kann.

C⁻

Die Minimalenergie zur Bildung des Ionenpaares C⁻(⁴S⁰) + O⁺(⁴S⁰) ist 23.45 eV, wobei die Werte D(CO) = 11.408 eV (67), IP(O) = 13.614 eV (68) und EA(C) = 1.272 eV (2) benutzt wurden. Ein Wert von 23.4 eV wird für die Schwellenenergie in der C⁻-Ausbeutekurve gefunden in Übereinstimmung mit der Rechnung. Die C⁻-Ausbeutekurve zeigt keine ausgeprägte Resonanzstruktur. Die Ionenausbeute fällt bei 24.8 eV bis nahezu auf Null ab.

Als Anregungsprozeß schlagen wir direkten Übergang aus dem CO-¹E⁺-Grundzustand in einen ¹E⁺-Ionenpaarzustand vor.

Abbildung 15a zeigt die Potentialkurven der CO⁺-Ionenzustände und des O⁻(²P⁰)+C⁺(²P⁰) Ionenpaarzustandes nach Loch und Momigny (47). Die zu den C- und D-Ionenzuständen konvergierenden Rydbergzustände liegen im Energiebereich 20.9 eV bis 22.5 eV und wurden der Übersicht halber weggelassen. Die Potentialkurve des O⁻(²P⁰)+C⁺(²P⁰) Ionenpaarzustandes schneidet die Rydbergzustände innerhalb des FC-Bereiches. Dies erklärt ihre starke

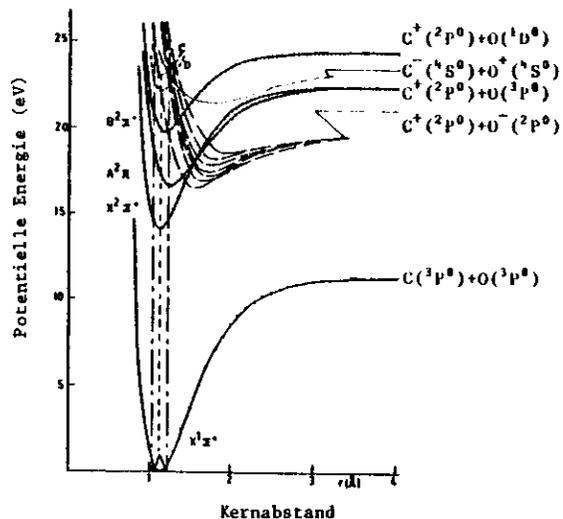


Abbildung 15a: Potentialenergiekurven von CO^+ und des Ionenpaarzustandes $\text{C}^+(2P^0)+\text{O}^-(2P^0)$ (Ref. 47). Die ungefähre Lage der C- und D- CO^+ -Ionenzustände und des Ionenpaarzustandes $\text{C}^-(4S^0)+\text{O}^+(4S^0)$ ist eingezeichnet.

Wechselwirkung mit der Ionenpaarpotentialkurve und die relativ intensiven Peaks in der O^- -Ausbeutekurve im Energiebereich 20.9 eV bis 22.5 eV. Die Potentialkurve des $\text{C}^-(4S^0)+\text{O}^+(4S^0)$ Ionenpaarzustandes sollte bei etwa 21.4 eV den FC-Bereich schneiden.

Ergebnisse und Diskussion

Das Anionenmassenspektrum bei integraler Photoanregung weist Peaks bei $m/e = -14, -16, -19, -26$ und -28 auf (Abbildung 16). Die Druckabhängigkeit der Peaks wurde im Bereich $1.1 - 5.9 \times 10^{-5}$ Torr gemessen (Druck im Rezipienten; der Druck in der Reaktionszelle ist etwa 600mal höher). Ebenso wurde die Druckabhängigkeit des massenunabhängigen Untergrundes untersucht.

Abbildung 17 zeigt die Intensität in den Massenpeaks ($m/e = -14, -26, -28$) gegen den Druck in log-log-Auftragung. Die eingezeichneten Geraden haben die Steigungen 2.7 ($m/e = -14$), 1.6 (-26) und 2.7 (-28). Wegen der Ungenauigkeiten bei den Bestimmung des Druckes und der Intensität hat die Angabe der Steigung einen Fehler von $\pm 10\%$.

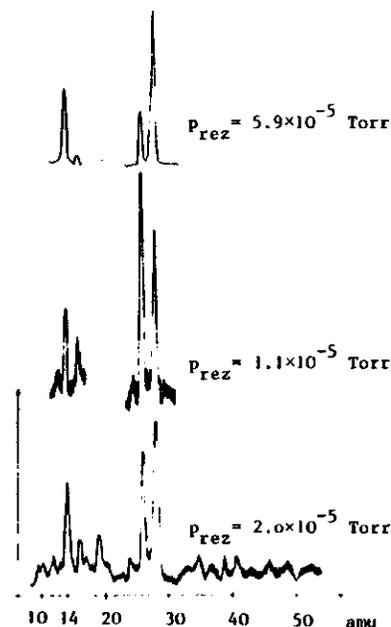


Abbildung 16: Anionenmassenspektrum für verschiedene Drucke Peaks bei $m/e = -14, -16, -19, -26, -28$

Die Peaks $m/e = -14$ und -28 zeigen eine Druckabhängigkeit, die zwischen quadratisch und kubisch liegt. Bei der Bildung dieser Ionen sollten entweder Dreikörperstöße oder zwei aufeinanderfolgende Stoßprozesse eine Rolle spielen, an denen zwei durch Photoanregung erzeugte Teilchen beteiligt sind. Der Peak $m/e = -26$ zeigt eine Druckabhängigkeit, die zwischen linear und quadratisch liegt. Für die Bildung dieses Ions sollten teilweise Stoßprozesse beteiligt sein, an denen ein durch Photoanregung erzeugtes Teilchen beteiligt ist.

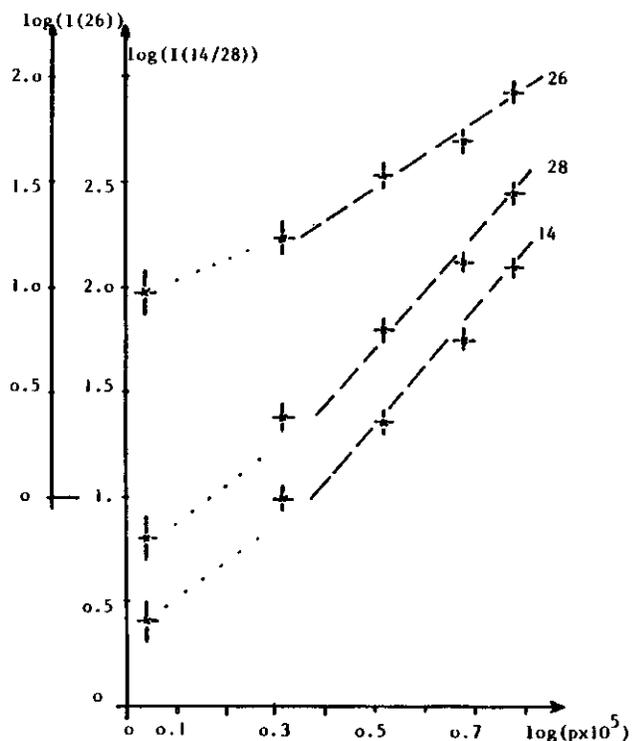


Abbildung 17: Druckabhängigkeit der im negativen Massenspektrum gemessenen Peaks. Der Druck ist der im Rezipienten gemessene

Bei einem Speicherringstrom von 68 mA und undispergierter Anregung (dies entspricht einem Photonenfluß hinter dem Monochromatoraustrittsspalt von etwa 10^{13} Photonen/sec) einem Druck im Rezipienten von 6.7×10^{-5} Torr erreichte man für den Massenpeak $m/e = -28$ eine Zählrate von 2000 Ereignissen pro Sekunde.

Die Anregungsspektren für Masse 14 und 28 zeigen Abbildungen 18 und 19.

Die Spektren sind gekennzeichnet durch zahlreiche Peaks und einen Kontinuumsbeitrag, der bei 15.6 eV einsetzt. Die Untergrundzählrate unterhalb 15.6 eV war mit etwa 0.05 Ereignissen pro Sekunde sehr gering.

Die beiden Spektren sind im Hinblick auf die energetische Lage der Peaks identisch. Die relativen Intensitäten der verschiedenen Peaks zueinander oberhalb und unterhalb 15.6 eV sind ebenfalls identisch, ebenso der relative Beitrag des Kontinuums.

Vergleicht man die Spektren von $m/e = -14$ und $m/e = -28$ miteinander, so ergibt sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Transmission des Quadrupols für die beiden Massen folgendes: Unterhalb 15.6 eV erhält man unter gleichen Bedingungen (Strom, Druck, Hochspannung) eine identische Zählrate für die beiden Massen. Oberhalb 15.6 eV werden unter gleichen Bedingungen dreimal mehr Ereignisse bei Masse 28 als bei 14 nachgewiesen.

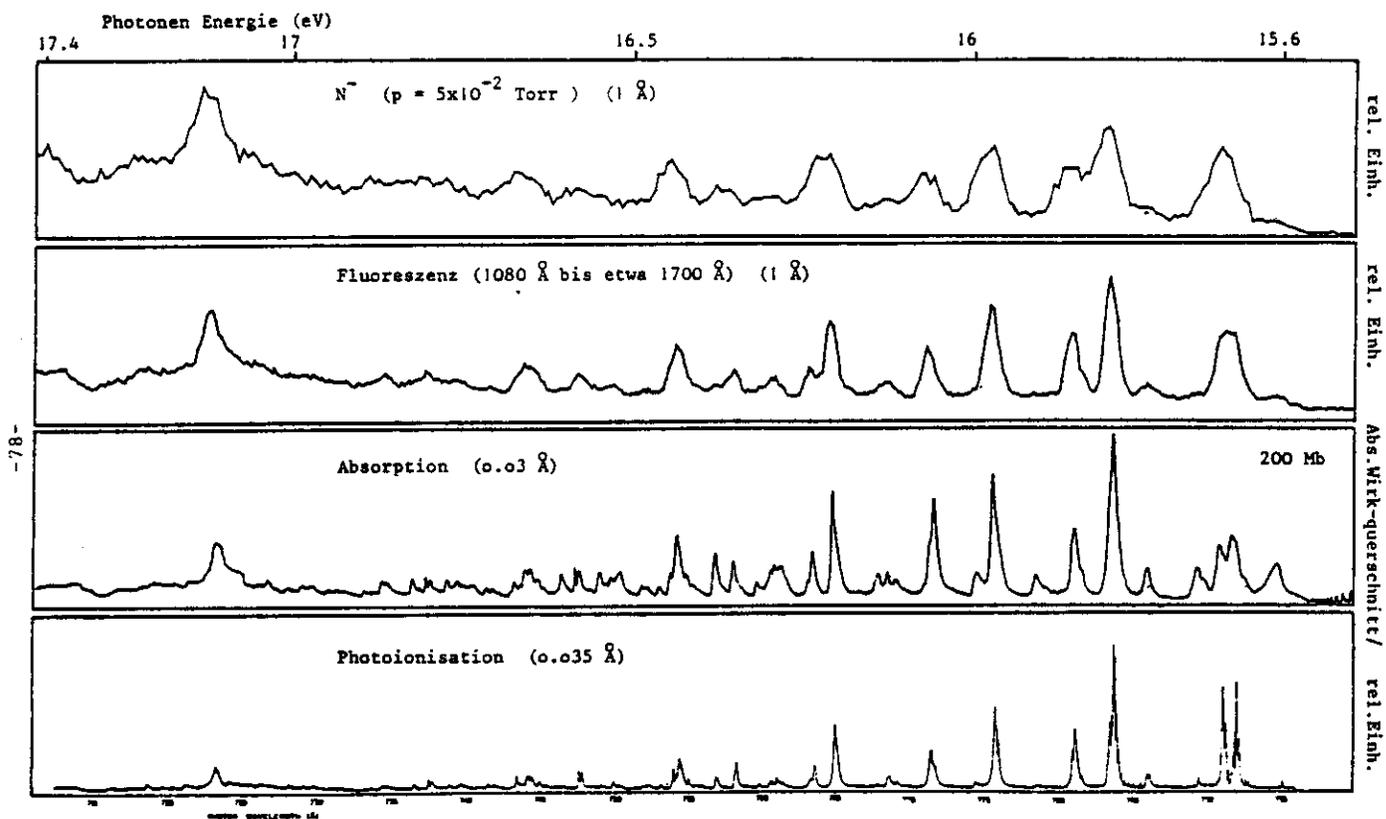


Abb. 19a: Ausschnitt aus der N^- -Photoionenausbeute mit Ausbeutekurven aus den Zerfallskanälen Autoionisation und Fluoreszenz und der Absorptionskurve.

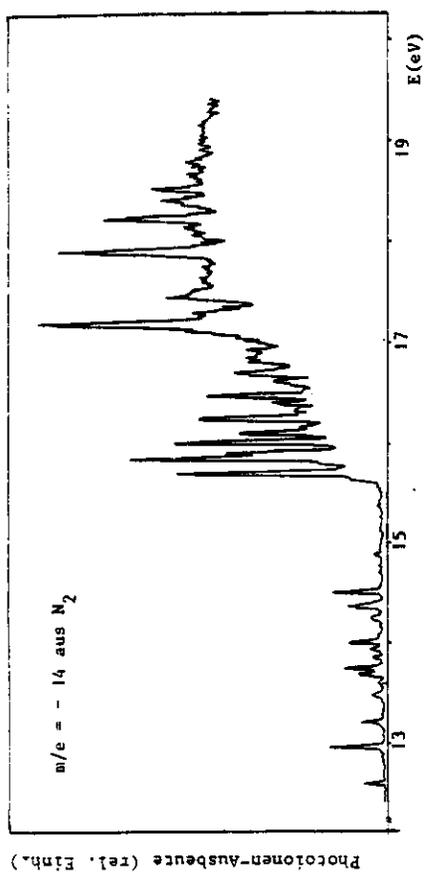


Abbildung 18: Anregungsspektrum der Anionen-Masse 14.

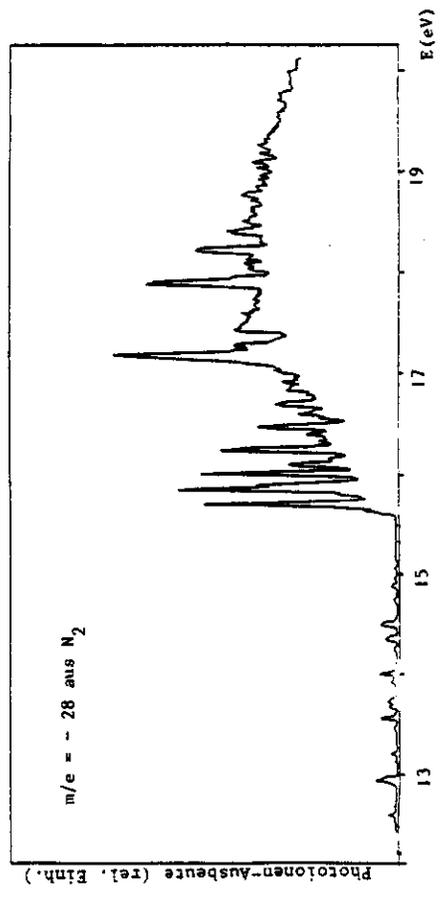


Abbildung 19: Anregungsspektrum der Anionen-Masse 28.

relative Intensität der Peaks	m/e = 14	m/e = 28
unterhalb 15.6 eV	1	1
oberhalb 15.6 eV	1	3

Der Intensitätsanteil unterhalb 15.6 eV zur Gesamtintensität ist sehr gering (ca. 1%), d.h. der Hauptanteil der Intensität stammt aus Prozessen mit Anregungsenergie größer als 15.6 eV. Die bei integraler Anregung gemessenen Druckabhängigkeit ($I = p^{2.7}$) gilt also für Prozesse oberhalb 15.6 eV. Ob Stoßprozesse für Anregungsenergien unterhalb dieser Energie eine Rolle spielen, kann nicht geklärt werden.

Interpretation der Massenpeaks m/e = -16, -19, -26 des Anionenspektrums

Die Massen entsprechen O^- , F^- und CN^- . Geringe Verunreinigungen von H_2O oder O_2 und von $C_2H_2F_2$ und C_2H_3F sind für das Auftreten von O^- bzw. F^- verantwortlich.

Das Auftreten von CN^- ist wegen der großen Elektronenaffinität bei Messungen an Stickstoff schon bei geringen Spuren von kohlenstoffhaltigen Substanzen kaum zu vermeiden (69). Die gemessenen Druckabhängigkeit ($I = p^{1.6}$) weist auf Stoßprozesse hin.

Angesichts des experimentellen Aufbaus und der Anregung durch Photonen fällt es schwer die Peaks im Anionenmassenspektrum bei m/e = -14 und -28 den negativen Ionen N^- und N_2^- zuzuordnen. Die experimentellen Daten lassen jedoch keine andere Schlußfolgerung zu: Die Anregungsspektren für m/e = -14 und -28 zeigen die gleichen Strukturen wie das Absorptions- und das Photoionisationsspektrum von N_2 (Abb 19a). Bei den Anregungsenergien oberhalb des Ionisationspotentials, bei denen angeregte Stickstoffmoleküle gebildet werden, beobachten wir auch Peakstrukturen in den Anregungsspektren von m/e = -14 und -28. Die Schlußfolgerung ist, daß angeregte Stickstoffmoleküle bei der Bildung der negativen Ionen mit den Massen 14 und 28 eine wichtige Rolle spielen. Ebenso wird einsetzend mit der Ionisationsenergie von N_2 (= 15.6 eV) ein Kontinuumsbeitrag in den Anregungsspektren von m/e = -14 und -28 beobachtet.

Daraus wird geschlossen, daß die Photoelektronen aus der Ionisation von N_2 für die Bildung der negativen Ionen wichtig sind.

Von der Massenzahl her könnten die negativen Ionen auch CH_2^- und CO^- sein. Aus der Tatsache, daß die Massenpeaks 14 und 28 eine Druckabhängigkeit ($I = p^{2.7}$) zeigen und die Anregungsspektren den Absorptionsquerschnitt von Stickstoff widerspiegeln, wird jedoch geschlossen, daß es sich bei den beobachteten negativen Ionen um N^- und N_2^- handelt. Die Bildung von CN^- (m/e = -26), die auf Verunreinigung des N_2 -Gases durch geringe Mengen von kohlenstoffenthaltenden Gasen zurückgeführt wird, spricht nicht dagegen. Einerseits ist der Bildungsquerschnitt von CN^- sehr groß - auch wegen der großen Elektronenaffinität von CN^- ,

andererseits zeigt er eine Druckabhängigkeit zwischen linear und quadratisch. Eine gleiche Druckabhängigkeit würde man für die Peaks der Masse 14 und 28 erwarten, wenn es sich um die Ionen CH_2^- und CO^- handeln würde.

Die Beobachtung von metastabilen negativen Stickstoffionen ist bedeutsam wegen den wissenschaftlichen und technischen Interesses an Kenntnissen über negative Stickstoffionen.

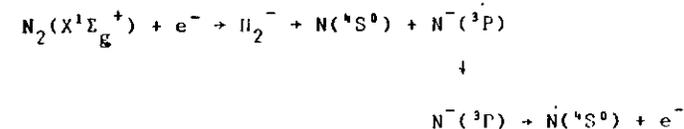
Bei Altersbestimmungen nach der C^{14} -Methode wird das Verhältnis der negativen Ionen C^{12} und C^{14} bestimmt. Negative Stickstoffionen mit Lebensdauern länger als 10^{-6} sec verfälschen die C^{14} -Daten (70).

"Recombinations"- ($\text{X} + \text{e}^- + \text{X}^- + \text{hv}$) und Bremsstrahlungs- ($\text{X} + \text{e}^- \{E_{\text{kin}} = E_1\} + \text{X} + \text{hv} + \text{e}^- \{E_{\text{kin}} < E_1\}$) Kontinua sind wichtige Erscheinungen in Plasmen von hoher Temperatur und hoher Dichte. Die Kontinua sind bedeutend bei Energie-transferprozessen durch Strahlung in Sternatmosphären und Laborplasmen wie Lichtbögen und Stoßwellen in "shock tubes" (71). Weil die Erdatmosphäre hauptsächlich aus Stickstoff besteht, ist dessen Rekombinations- und Bremsstrahlungskontinuum verantwortlich für das Aufheizen von Raumflugkörpern beim Wiedereintritt in die Atmosphäre.

Bisher gibt es nur wenige Publikationen über die Beobachtung negativer Stickstoffionen.

Experimentelle Hinweise auf N^- stammen von Messungen an Stickstoffplasmen (71,72,73,74) und von Beobachtungen der Masse 14 in "double-charge-exchange"-Experimenten (70,75). Hiraoka et al (76) beobachten N^- in einem Quadrupolmassenspektrometer nach Elektronenstoß auf ein Gemisch von $\text{NO} + \text{He}$ und $\text{N}_2 + \text{O}_2$. Die Lebensdauer dieses negativen atomaren Stickstoffions liegt also im Bereich 10^{-6} sec. Die gemessenen Aufttrittspotentiale widersprechen nicht den theoretischen Werten.

Die Lebensdauer und die Energie des N^- im ^3P -Grundzustand sind bekannt aus "dissociative attachment"-Experimenten an N_2 (77,78,79) und NO (77). Oberhalb der Dissoziationsenergie wird N_2^- gebildet und die Energie des von $\text{N}^-(^3\text{P})$ emittierten Elektrons analysiert



Die Bindungsenergie ist negativ $E\{\text{N}^-(^3\text{P})\} = -0.07 \pm 0.02$ eV, die Lebensdauer $\tau = 4 \times 10^{-14}$ sec.

Die experimentelle Beobachtung eines negativen molekularen Stickstoffions (N_2^-) mit einer Lebensdauer größer als 10^{-6} sec beschränkt sich auf eine Messung von Hiraoka et al (76): "With a mixture of $\text{N}_2 + \text{O}_2$, small negative-ion signals corresponding to N_2^- and O_2^- appeared. The $^4\Pi_u$ state of N_2^- , analogous to a $^4\Pi$ in isoelectronic NO , would be metastable if at least one vibrational level lay below the $\text{A}^3\Sigma_u^+$ lowest triplet state of N_2 ."

Bildungsprozesse für N^- und N_2^-

Die Bildung von N^- über einen Ionenpaarprozeß ist aus energetischen Gründen im untersuchten Energiebereich nicht möglich.

Die Bildung des Ionenpaares $N^+(^1D) + N^-(^1D)$ ist oberhalb einer Energie von 27.6 eV möglich. Die Zustände des Ionenpaares kombinieren zu Singulett-Molekülzuständen. Diese Ionenpaarzustände können mit hochliegenden Singulett-Neutralzuständen wechselwirken, die durch Photoanregung des $^1\Sigma_g^+ - N_2$ -Grundzustandes erreicht werden können.

Im Folgenden werden Prozesse unterhalb und oberhalb des Ionisationspotentials von N_2 diskutiert, die zu N^- und N_2^- führen können.

Innerhalb der Reaktionszelle stoßen die durch Photoabsorption angeregten N_2^* -Moleküle mit N_2 im Grundzustand. Bei diesen Stößen werden längerlebige neutrale N_2 -Moleküle gebildet, die durch den Quadrupol nach oben zu Channeltron diffundieren können. Tabelle 11 enthält Lebensdauern von Zuständen unterhalb 12.5 eV, die bis zu 16 sec "leben". Ferner ist die Energiedifferenz zwischen $^1\Pi_u$ bzw. $^1\Sigma_u^+$ -Zuständen und diesen langlebigen Zuständen eingetragen.

Treffen metastabile Moleküle aufgrund von Diffusion auf die Channeltronoberfläche, wird ein Elektron freigesetzt und ins Channeltron gezogen. Wegen der off-axis-Anordnung des Channeltrons gegenüber der Austrittsöffnung des Stabsystems gelangen nur sehr wenige metastabile neutrale Moleküle direkt ins Channeltron. Oberflächenionisation dieser Art wird z.B. gezielt eingesetzt, um metastabile Teilchen nachzuweisen (80). Dieser Prozeß ist unabhängig von der Masseneinstellung des Quadrupols. Auch bei

Tabelle 11

Lebensdauern metastabiler N_2 -Moleküle ($\tau > 1 \times 10^{-6}$ sec) unterhalb 12.5 eV und Energietransfer bei einem Stoß zwischen N_2 im $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand und im angeregter $^1\Pi_u$ - oder $^1\Sigma_u^+$ -Zustand
(zB: $N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2^*(^1\Pi_u/^1\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2 + E$ (Energie transfer: 6.331 eV))
(Ref 81). Energietransfer = $T_o(N_2(^1\Pi_u/^1\Sigma_u^+)) - T_o(N_2(m))$

	T_o (eV)	Lebensdauer (sec)	T (eV)	$b^1\Pi_u$	$b^1\Sigma_u^+$	$c_3^1\Pi_u$	$c_4^1\Sigma_u^+$
$A^3\Sigma_u^+$	6.169	1.9	12.50	6.331	6.681	6.74	6.76
$W^3\Sigma_u^-$ v=0 bis v=7	7.362	16 bis 5.4(-3)	12.50	5.138	5.488	5.548	5.55
$B^3\Pi_g^-$ v=0 bis v=10	7.353	8.0(-6) bis 4.4(-6)	12.50	5.147	5.497	5.54	5.56
$B^3\Sigma_u^-$ v=0 bis v=8	8.164	2.5(-5) bis 5.2(-5)	12.50	4.336	4.68	4.74	4.76
$a^1\Sigma_u^-$	8.398	0.5	12.50	4.10	4.45	4.51	4.53
$a^1\Pi_g$	8.548	1.1(-4)	12.50	3.95	4.3	4.36	4.38
$w^1\Sigma_u^-$	8.889	5.(-4)	12.50	3.61	3.96	4.02	4.04
$E^3\Sigma_g^+$	11.87	1.9(-4)	12.50	0.63	0.98	1.04	1.06
$a^1\Sigma_g^+$	12.25	?	12.50	0.25	0.60	0.66	0.68

anderen Masseneinstellungen des Quadrupols als 14 oder 28 müßten deshalb die gleichen Strukturen beobachtet werden.

Diese Messungen stehen noch aus.

Bei einem Experiment mit Elektronenstoßanregung - es wurde die in Referenz 15 beschriebene Anordnung bestehend aus Trochoidal-Elektronenanalysator und Quadrupolmassenspektrometer verwendet - auf ein N_2 - Target ($p_{N_2} = 10^{-3}$ Torr) wurde oberhalb 12.5 eV Anregungsenergie im negativen Massenspektrum eine hohe massenunabhängige Zählrate gemessen, jedoch keine Peaks bei $m/e = -14$ oder -28 (82). Es wurde ein Quadrupol verwendet, bei dem sich das Channeltron nicht in der off-axis -Anordnung befand. Es wird daraus geschlossen, daß oberhalb 12.5 eV nach Erzeugung angeregter Stickstoffmoleküle tatsächlich Stoßprozesse zu langlebigen metastabilen N_2 -Molekülen führen.

In unserem Experiment diskriminiert die off-axis Anordnung des Detektors bis auf die geringe Zählrate von etwa 1 sec^{-1} (unterhalb 15.6 eV) gegen die metastabilen N_2 -Moleküle.

Eine mögliche Schlußfolgerung des Experimentes mit Elektronenanregung ist, daß Stoßprozesse im Energiebereich 12.5 eV bis 15.6 eV zwischen angeregten und Grundzustands- N_2 -Molekülen mit einem hohen Wirkungsquerschnitt stattfinden, die bisher noch nicht bekannt sind.

Nach dem oben Gesagten ist es naheliegend, die Peaks, die unterhalb des ersten Ionisationspotentials ($= 15.6 \text{ eV}$) bei $m/e = -14$ und -28 beobachtet werden, auf Stöße metastabiler neutraler Stickstoffmoleküle mit der Channeltronoberfläche zurückzuführen.

Prozesse oberhalb des ersten Ionisationspotentials

Ebenso wie unterhalb des Ionisationspotentials (IP) können oberhalb des IP durch Stoß metastabile Stickstoffmoleküle gebildet werden, die zum Channeltron diffundieren, und beim Stoß mit der Channeltronoberfläche zum Herauslösen eines Elektrons führen, das einen Zählpuls verursacht.

Ein Vergleich mit der Zählrate unterhalb des IP zeigt jedoch, daß oberhalb des IP ein weiterer sehr viel intensiverer Prozeß beitragen muß, um die gemessene Zählrate zu erklären.

Diese Prozesse sollen im Folgenden untersucht werden.

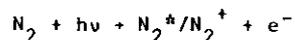
Die Absorption von Photonen mit Energien größer als 15.6 eV führt zu angeregten neutralen Stickstoffmolekülen oder über direkte Ionisation zu Stickstoffmolekülionen. Die der Absorption folgenden Primärprozesse werden einzeln diskutiert, um die Bildungsraten der verschiedenen Folgeprodukte abzuschätzen.

Die direkte Ionisation liefert Elektronen und N_2^+ -Ionen in verschiedenen Zuständen und Schwingungsniveaus. Die Elektronen werden in dem elektrischen Feld, das im Reaktionsraum herrscht, beschleunigt in Richtung auf das Austrittsloch zum Quadrupol. Die positiven Ionen bewegen sich unter dem Einfluß dieses Feldes auf die Wände des Reaktionsraumes zu und werden dort neutralisiert.

Der Wirkungsquerschnitt für direkte Ionisation macht sich im Photoionenspektrum als kontinuierlicher Beitrag bemerkbar. Es werden Stufen beobachtet, wenn neue Ionenzustände oder neue Schwingungszustände angeregt werden können.

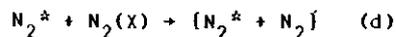
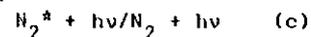
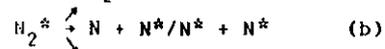
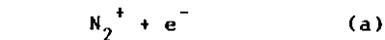
Bei N_2 ist der Wirkungsquerschnitt für direkte Ionisation im Energiebereich 15.5 eV - 16.5 eV sehr viel kleiner als der für Autoionisation aus angeregten Neutralzuständen. Oberhalb 16.5 eV steigt der Anteil um 20% bis auf 50% bei 18 eV.

Bei den angeregten N_2^* -Zuständen handelt es sich im untersuchten Energiebereich um Rydbergzustände, die zum $A^2\Pi_u^-$ und zum $B^2\Sigma_u^+$ -Ionenzustand konvergieren. Daneben werden eine große Anzahl von Strukturen im Absorptionsspektrum beobachtet, die sich nicht als Rydbergzustände deuten lassen. Die Elektronenkonfiguration dieser hochliegenden Neutralzustände ist bis heute nicht gedeutet worden. Da diese Strukturen ebenfalls im Photoionenspektrum beobachtet werden, weiß man, daß diese Neutralzustände teilweise stark autoionisieren.



Deaktivierungsprozesse für die angeregten neutralen N_2 -Moleküle sind Autoionisation (a), Prädissociation (b), Abgabe der Überschußenergie durch Strahlung (c) und Stöße mit N_2 -Stickstoffmolekülen im Grundzustand (d).

Bei Stößen mit der Wand des Reaktionsraumes werden die angeregten Moleküle ebenfalls deaktiviert.



Autoionisationsprozesse führen zu Elektronen und N_2^+ -Ionen in den energetisch möglichen Zuständen. Die kinetische Energie der Elektronen kann Werte zwischen 0 eV und $E(h\nu) - IP_1$ annehmen (83).

Mit Prädissociation bezeichnet man die Wechselwirkung der hochangeregten Neutralzustände mit Dissoziationskontinua tieferliegender Molekülzustände. Im untersuchten Energiebereich können bei 15.6 eV Anregungsenergie die Dissoziationsprodukte $N(^4S^0) + N(^4S^0)/N(^2D^0)/N(^2P^0)$ und $N(^2D^0) + N(^2D^0)$ auftreten, ab 15.74 eV zusätzlich $N(^2D^0) + N(^2P^0)$ und ab 16.93 eV zusätzlich $N(^2P^0) + N(^2P^0)$ (siehe Anhang 7.1).

Die Bildungsrate von N im angeregten oder im Grundzustand liegen im $10^7 - 10^6 \text{ sec}^{-1}$ Bereich. Wegen der langen Lebensdauern gegenüber strahlendem Zerfall sind Stöße mit anderen Teilchen oder Wandstöße die häufigsten Deaktivierungs- oder Neutralisationsprozesse.

Fluoreszenz aus Neutralzuständen oberhalb des Ionisationspotentials konnte erst während der Drucklegung dieser Arbeit von uns nachgewiesen werden (83a). Nach monochromatischer Anregung mit Synchrotronstrahlung (15.6 eV - 18.8 eV) wurde die Fluoreszenz integral in einem Wellenlängenbereich nachgewiesen, der durch die LiF-Kante ($1080\text{\AA} = 11.5 \text{ eV}$) und die CsJ-Beschichtung eines Channelplates ($\sim 1800\text{\AA} = 6.9 \text{ eV}$) begrenzt wurde (Abb.19a Seite 78). Ferner wurden die Lebensdauern mehrerer fluoreszierender Zustände bestimmt. Die Fluoreszenz aus den Zuständen der Ogawa-Progressionen und den Rydbergzuständen zum $B^2\Sigma_u^+$ -Ionenzustand zeigte bei der Lebensdauerermessung zwei Komponenten: eine sehr kurze mit $\tau_{f11} < 3 \times 10^{-10} \text{ sec}$ und eine sehr lange mit $\tau_{f12} \gg 1\text{µsec}$;

über die letztere kann wegen der Zeitstruktur der anregenden Strahlung (Pulsabstand 0.1µsec) keine weitere Angabe gemacht werden. Dieses Ergebnis wird wie folgt interpretiert:

Nach Anregung eines Zustandes der Ogawa-Progression (zB Anregungsenergie $784.5 \text{ \AA} = 15.80 \text{ eV}$) findet mit der kurzen Zeitkomponente ein Zerfall in einen Zustand statt, der im Potentialkurvenschema zwischen 5.5 eV und 9.0 eV liegt. Dieser Zustand zerfällt mit der langen Zeitkomponente in den Grundzustand. Da der direkt angeregte Zustand $^1\Sigma_u^+$ - oder $^1\Pi_u$ -Symmetrie besitzt, kann der schnelle optisch erlaubte Zerfall nur in Zustände mit $^1\Sigma_g^+$ - und $^1\Pi_g^-$ (aus $^1\Sigma_u^+$) oder in $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_g^-$ und $^1\Delta_g$ -(aus $^1\Pi_u$)-Symmetrie stattfinden.

Der einzige Zustand, der die Symmetriebedingung erfüllt und für welchen die Fluoreszenz der beiden Zerfälle (Ogawa-Prog. $\rightarrow N_2(?)$) und ($N_2(?) \rightarrow N_2(X)$) mit der verwendeten experimentellen Anordnung beobachtet werden kann, ist der $a^1\Pi_g$ -Zustand mit $T_{00} = 8.5458 \text{ eV}$ (81).

Weitere optisch erlaubte strahlende Zerfallsprozesse der Neutralzustände oberhalb des Ionisationspotentials sind in den $a''^1\Sigma_g^+$ -Zustand ($T_{00} = 12.25 \text{ eV}$) und in den $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand möglich. Fluoreszenz dieser Übergänge können jedoch mit der verwendeten Apparatur nicht beobachtet werden.

Die relativ intensive Fluoreszenz mit der langen Zerfallszeit aus dem Übergang $a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ läßt den Schluß zu, daß ein relativ großer Anteil der Neutralzustände oberhalb des Ionisationspotentials strahlend in den $a^1\Pi_g$ -Zustand zerfallen.

Außerdem kann angenommen werden, daß Autoionisation aus den Zuständen der Ogawa-Progressionen nicht sehr viel schneller

als der Zerfall über Fluoreszenz stattfindet, weil sonst die Fluoreszenz sehr viel weniger intensiv beobachtet werden dürfte.

Angaben über die Lebensdauer gegenüber Autoionisation entnimmt man aus der Halbwertsbreite Γ der Peaks in Autoionisations- bzw. Absorptionsmessungen. Solche Messungen sind mit hoher Auflösung ($\Delta\lambda = 0.03 \text{ \AA}$ bzw. 0.035 \AA) durchgeführt worden. Mißt man für einen Peak eine Halbwertsbreite, die gleich groß wie die Wellenlängenauflösung ist ($\Gamma = \Delta\lambda$), so kann man eine untere Grenze für die Lebensdauer angeben

$$\tau_a > \frac{h}{\Delta\lambda}$$

Für die Neutralzustände ($E > IP$) ist die Halbwertsbreite der Peaks in den überwiegenden Fällen gleich groß wie die Auflösung. Für die Lebensdauer dieser Zustände gegenüber Autoionisation gilt deshalb $\tau_a > 9 \times 10^{-13} \text{ sec}$.

Für die weitere Rechnung schätzen wir ab: $\tau_{fl} = 30 \times \tau_a$.

Die Anzahl der pro Sekunde produzierten Stickstoffmoleküle im $a^1\Pi_g$ -Zustand soll jetzt abgeschätzt werden (Beispiel: Absorptionspeak bei $784.5 \text{ \AA} (=15.8 \text{ eV})$ mit $\sigma_{abs} = 190 \text{ Mb}$).

Bei dieser Anregungsenergie werden mit $P=5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$, Anzahl der Photonen pro Sekunde: $3 \times 10^{10} \text{ Photonen/\AA} \times \text{sec}$ und Absorptionslänge innerhalb des Reaktionsvolumens $l = 3 \text{ cm}$ werden 1.8×10^{10} angeregte Stickstoffmoleküle erzeugt.

Diese Moleküle zerfallen über Autoionisation (τ_a), Prädissoziation (τ_{pd}) und strahlend (τ_{fl}) oder stoßen mit Grundzustandsmolekülen (θ) ($\tau_{pd} = 10 \times \tau_a$, $\tau_{fl} = 30 \times \tau_a$, $\theta \gg \tau_a$).

Die Anzahl der pro Sekunde strahlend zerfallenden Moleküle im Verhältnis zu Autoionisations-Zerfall bestimmt sich aus

$\tau_a / (\tau_a + \tau_{fl})$, die Anzahl der prädissoziiierenden Moleküle aus $\tau_a / (\tau_a + \tau_{pd})$.

Es zerfallen demnach von den 1.8×10^{10} angeregten N_2 -Molekülen pro Sekunde 1.6×10^9 Teilchen über Prädissociation und 5.7×10^8 Teilchen durch Fluoreszenz, der Rest über Autoionisation. Nehmen wir an, daß die Hälfte der strahlenden Zerfälle zum $a^1\Pi_g$ -Zustand führen, erwarten wir innerhalb des Erzeugungsvolumens von etwa 1 cm^3 eine Produktionsrate von etwa $R(a^1\Pi_g) = 3 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$. Dieser Wert ist unsicher, weil das Verhältnis der Lebensdauern gegenüber Autoionisation und Fluoreszenz nicht bekannt ist. Man würde eine größerer Produktionsrate erwarten, wenn τ_a größer als $9 \times 10^{-13} \text{ sec}$ wäre und $\tau_a/\tau_{f1} > 30$.

Wieviele Moleküle im $a^1\Pi_g$ -Zustand permanent vorhanden sind, hängt von den Deaktivierungsmechanismen ab: Wandstoß ($t_w = 1.2 \times 10^{-5} \text{ sec}$) und strahlender Zerfall in den Grundzustand ($\tau_{f1X} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ sec}$ (Tabelle 11)). Die Gleichgewichtskonzentration bestimmt sich aus der Formel

$$\begin{aligned} N(N_2(a^1\Pi_g)) &= \frac{R(a^1\Pi_g)}{1/t_w + 1/\tau_{f1X}} \\ &= 3.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Dieser Wert stellt eine untere Grenze dar, weil sowohl die Bildungsrate größer sein kann als auch die Effektivität der Deaktivierung durch Wandstoß nicht bekannt ist und man mit einem größeren Wert für t_w rechnen kann.

Autoionisation, Prädissociation und Deaktivierung durch Strahlung konkurrieren untereinander und mit den Stoßprozessen. Die Lebensdauern gegenüber Autoionisation liegen im 10^{-12} -sec Bereich, die gegen Prädissociation im 10^{-10} bis 10^{-9} -sec-Bereich

und die gegenüber strahlendem Zerfall von optisch angeregten Zuständen im 10^{-10} - 10^{-9} sec-Bereich. Bei diesen Zahlen handelt es sich um Richtwerte, die Werte für bestimmte Zustände variieren davon bis zu zwei Größenordnungen. Die Lebensdauern gegenüber Stoß hängen von der Dichte der Moleküle, der Teilchengeschwindigkeit und dem Stoßquerschnitt ab.

Für Stöße zwischen N_2 -Molekülen im Grundzustand und in angeregten Zuständen oberhalb des ersten Ionisationspotentials sind keine Wirkungsquerschnitte bekannt. Aus der Literatur entnimmt man für ähnliche Prozesse Werte zwischen 10^{-16} cm^2 und 10^{-12} cm^2 . Am Beispiel einiger Absorptionsstrukturen soll abgeschätzt werden, wieviele Stoßprozesse von angeregten N_2^* -Molekülen mit Molekülen im Grundzustand stattfinden in Abhängigkeit von den konkurrierenden Zerfallsprozessen.

Oberhalb des Ionisationspotentials werden Absorptionsquerschnitte zwischen 20 und 200 Mb gemessen. Der Absorptionsquerschnitt bei 784.5 \AA (=15.80 eV) ist 190 Mb. Bei den vorliegenden Verhältnissen ($p = 5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$, $I_0 = 3 \times 10^{10} \text{ Photonen/sec \AA}$, Absorptionslänge innerhalb des Formationsraumes $l = 1.5 \text{ cm}$) werden bei dieser Anregungsenergie 1×10^{10} angeregte Stickstoffmoleküle pro Sekunde erzeugt.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes Molekül mit einem Grundzustandsmolekül stößt, bevor es autoionisiert, ist gegeben durch (84)

$$\rho = \int_0^{t_w^*} \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right) \times \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt / \theta.$$

Die Lebensdauer gegenüber Autoionisation ist τ_a , die Lebensdauer gegenüber Wandstoß t_w^* und die Lebensdauer gegenüber Stoß mit einem Grundzustandsmolekül ist $\theta = (n \bar{c} \sigma)^{-1}$, wobei σ der Wirkungsquerschnitt für den Stoß ist.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen nach der Zeit noch nicht gestoßen hat, ist $\exp(-t/\tau_a)$. Die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß im Zeitintervall zwischen t und $t + dt$ ist $\exp(-t/\theta) dt/\theta$. Die Integration wird nur bis zur Zeit $T = t_w^*$ durchgeführt, weil danach das angeregte Molekül mit der Wand gestoßen hat und seine Anregungsenergie abgegeben hat. Man erhält nach Ausführung der Integration

$$\rho = \frac{\tau_a}{\tau_a + \theta} \left(1 - \exp\left(-\frac{t_w^* \times (\tau_a + \theta)}{\tau_a \theta}\right) \right)$$

Der Exponentialausdruck kann vernachlässigt werden, weil t_w^* sehr viel größer als τ_a ist. Es ergibt sich für

$$\rho = \frac{\tau_a}{\tau_a + \theta}$$

Tabelle 12 enthält die Anzahl der angeregten Teilchen, die mit Grundzustandsmolekülen stoßen für eine Reihe von Werten für den Wirkungsquerschnitt σ .

Tabelle 12

Anzahl stoßender angeregter Stickstoffmoleküle $N(N_2^*)_{coll}$ in Abhängigkeit vom Stoßquerschnitt σ_{coll} .
 Zerfallskanal: Autoionisation ($\tau_a = 1 \times 10^{-12} \text{ sec}$)
 Beispiel für Absorptionspeak bei 784.5 \AA : $\sigma_{abs} = 190 \text{ Mb}$,
 Bildungsrate angeregter N_2^* -Moleküle: $1 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$
 ($4(-15) \equiv 4 \times 10^{-15}$)

σ_{coll} (cm^2)	θ (sec)	ρ_a	$N(N_2^*)_{coll}$ (sec^{-1})
1(-16)	6.5(-4)	1.5(-9)	1.5(+1)
1(-15)	6.5(-5)	1.5(-8)	1.5(+2)
1(-14)	6.5(-6)	1.5(-7)	1.5(+3)
1(-13)	6.5(-7)	1.5(-6)	1.5(+4)
1(-12)	6.5(-8)	1.5(-5)	1.5(+5)

Bei der Anregungsenergie von 784.5 \AA werden durch Autoionisation pro Sekunde $1 \times 10^{10} N_2^+$ Ionen gebildet und ebenso viele Elektronen mit kinetischer Energie zwischen 0 und 200 meV. Es finden 1.5×10^5 Stöße/sec zwischen den direkt angeregten und Grundzustandsmolekülen statt, wenn man einen Stoßquerschnitt von 10^{-12} cm^2 annimmt.

Vergleicht man das Absorptionsspektrum (85) oberhalb des ersten Ionisationspotentials und das Photoionenspektrum von N_2^+ (86), stellt man fest, daß eine große Anzahl von Absorptionsstrukturen, die neutralen Zuständen zugeordnet werden, im Photoionenspektrum nicht oder sehr viel schwächer als andere Strukturen auftreten. Markante Beispiele sind zum Beispiel Peaks bei 787.5 \AA und 754 \AA .

Als Beispiel wird die Anregung bei 754.4 \AA genommen. Der Absorptionsquerschnitt ist 65 Mb . Die Struktur wird in Photoionenspektren nicht beobachtet. Der Absorptionsquerschnitt entspricht einer Bildungsrate von 4×10^9 angeregten Stickstoffmolekülen pro Sekunde.

Daraus folgt, daß viele neutrale Zustände oberhalb des Ionisationspotentials nicht hauptsächlich autoionisieren. Zerfallskanäle dieser Zustände können Prädissoziation oder strahlender Zerfall sein. Die Lebensdauer gegenüber Prädissoziation liegt in der Größenordnung 10^{-10} sec , die gegen strahlenden Zerfall im 10^{-8} bis 10^{-7} sec Bereich.

Der Anteil der Stickstoffmoleküle in diesen Zuständen, die vor Prädissoziation oder Abgabe der Anregungsenergie durch Strahlung mit Grundzustandsmolekülen stoßen, ist größer als beim Zerfall durch Autoionisation. Tabelle 13 enthält für eine Reihe von Werten für den Stoßwirkungsquerschnitt σ die Anzahl der stoßenden Teilchen pro Sekunde.

Tabelle 13

Anzahl stoßender angeregter Stickstoffmoleküle $N(N_2^*)_{\text{coll}}$ in Abhängigkeit vom Stoßquerschnitt σ_{coll}
Zerfallskanäle:

1) Prädissoziation ($\tau_{\text{pd}} = 1 \times 10^{-10} \text{ sec}$)

2) strahlender Zerfall ($\tau_{\text{st}} = 5 \times 10^{-8} \text{ sec}$)

Beispiel für Absorptionspeak bei 754.4 \AA : $\sigma_{\text{abs}} = 65 \text{ Mb}$

Bildungsrate angeregter N_2^* -Moleküle: $4 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$.

(4(-12) $\equiv 4 \times 10^{-12}$)

σ_{coll} (cm^2)	θ (sec)	Prädissoziation		Strahlender Zerfall	
		ρ_{pd}	$N(N_2^*)$ (sec^{-1})	ρ_{st}	$N(N_2^*)$ (sec^{-1})
1(-16)	6.5(-4)	1.5(-7)	6 (+2)	7.7(-5)	3 (+5)
1(-15)	6.5(-5)	1.5(-6)	6 (+3)	7.7(-4)	3 (+6)
1(-14)	6.5(-6)	1.5(-5)	6 (+4)	7.6(-3)	3 (+7)
1(-13)	6.5(-7)	1.5(-4)	6 (+5)	7.1(-2)	2.8(8)
1(-12)	6.5(-8)	1.5(-3)	6 (+6)	4.3(-1)	1.7(9)

Auf Grund der Primärprozesse befinden sich innerhalb des Formationsraumes folgende Teilchen, die miteinander stoßen können:

- 1) Stickstoffmoleküle im Grundzustand mit einer Dichte von $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei einem Druck von $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$.
- 2) Stickstoffionen im $^2\Sigma_u^+$ Grundzustand und in den angeregten Zuständen $A^2\Pi_u$ und $B^2\Sigma_u^+$. Sie werden entweder durch direkte Ionisation oder durch Autoionisation gebildet und bewegen sich unter dem Einfluß des Feldes im Formationsraum auf die Wände des FR zu, wo sie neutralisiert werden. Die maximale Bildungsrate liegt bei etwa $1 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$.
- 3) Elektronen, die durch direkte Ionisation oder durch Autoionisation gebildet werden. Sie bewegen sich unter dem Einfluß des Feldes auf das Austrittsloch zum Quadrupol zu. Sie besitzen innerhalb des Formationsraumes kinetische Energien zwischen 0 eV und 50 eV . Die Bildungsrate ist die gleiche wie bei den Stickstoffionen. Der maximale Wert ist $1 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$.
- 4) Angeregte neutrale Stickstoffmoleküle in $^1\Pi_u$ und $^1\Sigma_u^+$ Molekülzuständen. Die Lebensdauern sind kurz: sie werden entweder deaktiviert durch Autoionisation, Prädissoziation oder Abgabe der Energie durch Strahlung oder sie stoßen mit N_2 -Molekülen im Grundzustand. Als Produkte dieser Deaktivierungsprozesse treten Ionen und Elektronen, Stickstoffatome in $^4S^0$, $^2D^0$ oder $^2P^0$ -Zuständen, Moleküle in niedriger liegenden Singulett-Zuständen oder die Folgeprodukte der Stöße mit $N_2(X)$ auf.

5) Angeregte neutrale Stickstoffmoleküle im a^1g -Zustand.

Dieser Zustand ist der Endzustand des strahlenden Zerfalls der Neutralzustände oberhalb des Ionisationspotentials.

Eine untere Grenze für die Gleichgewichtskonzentration ist etwa $3.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$

Die möglichen Wechselwirkungen bzw. Stöße dieser Teilchen untereinander sind schematisch in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Stoßprozesse der Primärprodukte untereinander

	$N_2(X)$	N_2^+	$N_2^*(^1\Pi_u/^1\Sigma_u^+)$	e^-
$N_2(X)$	X1	A1	A2	A3
N_2^+		X2	A4	A5
$N_2^*(^1\Pi_u/^1\Sigma_u^+)$			X3	A6
$N_2^*(a^1g)$				A7

X1: $N_2(X) + N_2(X)$

Stöße zwischen Grundzustandsmolekülen halten das thermische Gleichgewicht aufrecht. Die Bildung von Stickstoffmolekül-Dimeren ist bei $T = 300 \text{ K}$ nicht möglich. Die Bindungsenergie des van der Waals Moleküls $(N_2(X))_2$ ist mit 15.54 meV (87) geringer als die mittlere kinetische Energie von N_2 -Molekülen bei $T = 300 \text{ K}$. Diese Bindungsenergie wurde berechnet für eine Geometrie, in der die Moleküle in zwei Ebenen übereinanderliegen, deren Abstand 3.5 \AA beträgt; die Molekülachsen bilden einen rechten Winkel. Den Hauptbeitrag zur Bindungsenergie liefert die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung.

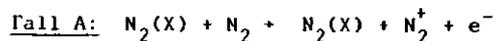
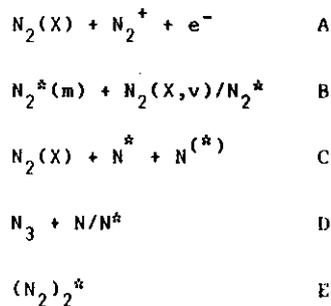
A1: $N_2(X) + N_2^+$

Stöße zwischen $N_2(X)$ und N_2^+ im Grundzustand können zu Ladungsaustausch mit den gleichen Endprodukten führen. Bei Stößen zwischen schwingungsangeregten Ionen oder Ionen in angeregten Zuständen mit $N_2(X)$ können schwingungsangeregte und/oder elektronisch angeregte neutrale N_2 gebildet werden. Bei Dreikörperstößen zwischen zwei $N_2(X)$ und N_2^+ kann N_4^+ gebildet werden. Die Ratenkonstante für diesen Prozeß wird mit $K = 5 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$ angegeben (88). Die N_4^+ -Ionen werden ebenso wie N_2^+ unter dem Einfluß des Feldes zu den Wänden des Formationsraumes beschleunigt und dort neutralisiert.

A2: $N_2(X) + N_2^*(^1\Pi_u/^1\Sigma_u^+)$

Stöße zwischen direkt angeregten N_2^* -Molekülen und $N_2(X)$ finden in Konkurrenz zu den Anderen Deaktivierungsprozessen Autoionisation, Prädissoziation und Strahlungsabgabe statt. Die Stoßrate berechnet sich aus den Lebensdauern gegenüber anderen Deaktivierungsprozessen und dem Wirkungsquerschnitt für Stoß. Werte für Stoßquerschnitte für den Prozeß $N_2(X) + N_2^*(^1\Pi_u/^1\Sigma_u^+)$ sind meines Wissens nicht bekannt. Abschätzungen können jedoch aus Prozessen gewonnen werden, in denen einer der Stoßpartner ein Stickstoffmolekül ist (siehe Anhang 7.2.).

In Tabelle 12 und 13 (siehe oben) sind für verschiedene Stoß-
Wirkungsquerschnitte und für die drei Fälle der anderen Deakti-
vierungsprozesse Raten für Stöße zwischen N_2^* und $N_2(X)$ auf-
geführt. Gehen wir von einem Wert von 10^{-12} cm² für den Stoß-
querschnitt aus, so finden für ein N_2^* in einem hauptsächlich
autoionisierenden Zustand 1.5×10^5 Stöße mit $N_2(X)$ statt (Tabelle
12). Wird hauptsächlich durch Strahlung abgegeben, stößt fast
jedes zweite N_2^* mit $N_2(X)$: die Stoßrate ist 1.7×10^9 sec⁻¹.
Als Endprodukte eines Stoßes $N_2(X) + N_2^* ({}^1\Pi_u / {}^1\Sigma_u^+)$ sind denkbar



Diese Endprodukte sind zu erwarten, wenn sich N_2^* in einem
hauptsächlich autoionisierenden Zustand befindet. Es handelt sich
um Stoßionisation, wobei der Stoß mit $N_2(X)$ die Autoionisation
von N_2 bewirkt. Wirkungsquerschnitte für Stoßionisation liegen
im $10^{-12} - 10^{-15}$ cm²-Bereich (siehe Anhang 7.2).

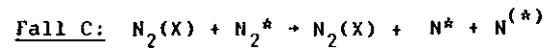


Handelt es sich um N_2 -Moleküle in Zuständen, die nicht haupt-
sächlich autoionisieren, kann ein Stoß zur Umverteilung der
Anregungsenergie von N_2 auf beide Stoßpartner führen. Das
Grundzustandsmolekül kann Schwingungs- und/oder elektronische
Anregungsenergie übernehmen.

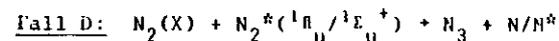


Handelt es sich um N_2^* -Moleküle in Zuständen, die nicht haupt-
sächlich autoionisieren, kann ein Stoß zur Umverteilung der
Anregungsenergie von N_2^* auf beide Stoßpartner führen. Das
Grundzustandsmolekül kann Schwingungs- und/oder elektronische
Anregungsenergie übernehmen.

Wirkungsquerschnitte liegen vor für Stöße zwischen angeregten
Stickstoffmolekülen und anderen Molekülen oder Edelgasen, jedoch
nicht für Stoßprozesse zwischen $N_2(X)$ und angeregten N_2 -Molekülen
in ${}^1\Pi_u$ - oder ${}^1\Sigma_u^+$ -Zuständen mit Anregungsenergien größer als 15.0 eV.
Bei den veröffentlichten Werten handelt es sich um Stöße von
 $N_2(X)$ und angeregten Molekülen oder Edelgasen (siehe Anhang 7.2).
Die Wirkungsquerschnitte haben Werte im $10^{-15} - 10^{-16}$ cm²-Bereich.



Diese Endprodukte werden erwartet, wenn das stoßende $N_2(X)$ die
Prädissoziation von N_2^* auslöst. Diese N-Atome stehen mit den
durch Prädissoziation gebildeten für weitere Stöße (z.B. mit $N_2(X)$)
zur Verfügung.

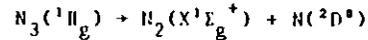


N_3

Die Bildung von N_3 durch "high intensity photolysis" von HN_3
wurde von Thrush (89) durch Beobachtung des $N_3(X^2\Pi_g) - N_3(2^2E^+)$ -
Absorptionsspektrums nachgewiesen. Jouglas und Jones (90)

bestimmten Molekülkonstanten des ${}^2\Pi_g$ -Grundzustandes und des ersten angeregten ${}^2\Sigma^+$ -Zustandes und schlossen auf eine symmetrische, lineare Geometrie des Grundzustandsmoleküls mit $r_{N-N} = 1.1815 \text{ \AA}$.

Franklin et al (91) bestimmten als Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f = 105 \text{ kcal/mole}$ ($= 4.55 \text{ eV/Mole}$) und Gray (92) bestimmt aus der Energetik des ersten erlaubten Zerfallsprozesses

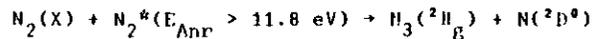


als Dissoziationsenergie $D(N_2 - N) = 63 \text{ kcal/mole}$ ($= 2.73 \text{ eV/Mole}$). N_3 im Grundzustand sollte deshalb stabil sein, insbesondere sollten Wandstöße nicht zur Dissoziation führen.

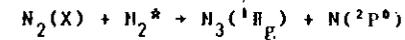
Thrush (89) beobachtete das N_3 -Absorptionsspektrum bis 2 msec nach dem Ende des Anregungspulses. Das Verschwinden wurde wegen der quadratischen Druckabhängigkeit auf Stoßprozesse zurückgeführt. Sehr effektiv für den Zerfall von N_3 ist der Stoß zweier N_3 -Moleküle



Energetisch ist die Bildung von N_3 über einen assoziativen Prozeß bei Stoß zwischen $N_2(X)$ und N_2^* möglich, wenn die elektronische Anregungsenergie von N_2^* größer als 11.8 eV ist.



Der Prozeß



ist möglich, wenn die Anregungsenergie von N_2^* größer als 13.0 eV ist.

Wenn die Bildung von N_3 in dem hier beschriebenen Experiment mit Prädissoziation von N_2^* konkurriert und als Wirkungsquerschnitt für die N_3 -Bildung 10^{-13} cm^2 angenommen wird (Tabelle 13); so können pro Sekunde 6×10^5 N_3 -Moleküle entstehen. Die Konzentration innerhalb des Formationsraumes wird durch Abdiffusion von N_3 verringert. Die N_3 -Moleküle diffundieren durch die Eintrittsöffnung für die Photonen aus dem Formationsraum.

Die innerhalb der Reaktionszelle in einem Volumen von etwa 1 cm^3 gebildeten N_3 diffundieren in den Raum des Gehäuses, das die Reaktionszelle umgibt. Die Innenseiten des Gehäuses bilden eine Fläche von 60 cm^2 , die Öffnung für die Photonen eine Fläche von 0.06 cm^2 . Die Wahrscheinlichkeit, daß ein N_3 -Molekül durch die Öffnung das Gehäuse verläßt ist $1 : 10^3$. Die Zeit, die ein N_3 -Molekül zum Zurücklegen zwischen den Wänden des Gehäuses benötigt, oder die Zeit zwischen zwei Wandstößen, ist $t_W = 2 \times 10^{-8} \text{ sec}$. Die Zeit, in der ein N_3 das Gehäuse durch die Öffnung verläßt, ist $t_V = 10^3 \times t_W = 0.2 \text{ sec}$.

Die Konzentration der N_3 -Moleküle innerhalb des Formationsraumes kann jetzt berechnet werden. Wird zur Zeit t_0 die

die N_3 -Erzeugung eingestellt, nimmt die Konzentration, die zur Zeit t_0 vorhanden ist, exponentiell ab ($\tau = t_V$)

$$N(N_3) = N_0(N_3) \exp(-t/\tau)$$

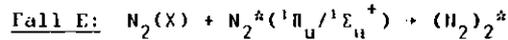
Die Abnahme pro Zeitintervall ist

$$-\frac{dN(N_3)}{dt} = + \frac{N_0(N_3)}{\tau} \exp(-t/\tau)$$

Die Gleichgewichtskonzentration $N_0(N_3)$ berechnet sich, wenn die Verlustrate gleich der Erzeugungsrate ist

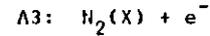
$$+\frac{dN(N_3)}{dt} = 6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1} = \frac{N_0(N_3)}{0.2 \text{ sec}} \exp(-0.2)$$

Die Konzentration bestimmt sich danach zu $2 \times 10^5 N_3 \text{ cm}^{-3}$.

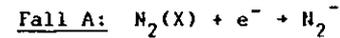
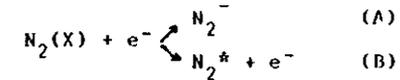


Die Bildung eines langlebigen N_4^* -Komplexes ist mehrere Male für die Erklärung von Prozessen im "Stickstoff Pink Afterglow" (93) und für die Deutung von Stoßprozessen zweier $N_2(A)$ -Moleküle (94) vorgeschlagen worden. Die Bindungsenergie von N_4^* ist wahrscheinlich gering. N_4^* sollte deshalb sowohl beim Stoß mit $N_2(X)$ als auch durch Wandstoß zerfallen.

Es wird deshalb, wenn überhaupt, nur eine geringe N_4^* -Konzentration erwartet.



Wie durch Autoionisation von N_2^* oder durch direkte Ionisation gebildeten Elektronen werden unter dem Einfluß des Feldes beschleunigt. Das Energiespektrum reicht von 0 bis etwa 50 eV. Durch Elektronenstoß können sowohl N_2^- in kurzlebigen Compound-Zuständen als auch angeregte N_2^* -Moleküle in Singulett- oder Triplett-Zuständen gebildet werden.



Die Bildung von $N_2^-(^2\Pi_g)$ nach Bildung von Photoelektronen aus N_2 mit kinetischer Energie zwischen 1.8 eV und 3 eV wurde von Streets et al (95) und von Woodruff und Marr (96) beobachtet.

Nimmt man an, daß die Elektronen im Mittel während des Durchlaufens einer Strecke von 0.4 mm von $E_{kin} = 1.8 \text{ eV}$ bis auf $E_{kin} = 3 \text{ eV}$ beschleunigt werden, berechnet sich die Anzahl der Elektronen $I_{coll}(e^-)$, die in der kurzlebigen $N_2^-(^2\Pi_g)$ -Resonanz gebunden werden, aus

$$I_{coll}(e^-) = I_0(e^-) - I_{trans}(e^-) = I_0(e^-)(1 - \exp(-\sigma n l))$$

Mit einem mittleren Wirkungsquerschnitt $\sigma_{e^-(N_2^-(^2\Pi_g))} = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ (97), $l = 0.04 \text{ cm}$, $n = 1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (bei $p = 5 \times 10^{-2}$ Torr) und $I_0(e^-) = 1 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ ergibt sich $I_{coll}(e^-) = 6 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$.

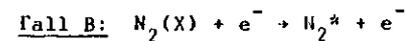
Es werden also pro Sekunde 6×10^8 kurzlebige $N_2^-(^2\Pi_g^-)$ -Moleküle gebildet. Da die Potentialkurve dieser N_2^- -Resonanz jedoch vollständig innerhalb der Potentialkurve des Grundzustandes des neutralen N_2 -Moleküls liegt, autoionisiert N_2^- sofort ($\tau = 6 \times 10^{-15}$ sec) entsprechend $N_2^-(^2\Pi_g^-) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + e^-$. Die Elektronen werden in verschiedene Richtungen emittiert und erhalten durch das Feld wieder eine Beschleunigung in Richtung auf das Austrittsloch des Formationsraumes.

Stoßen die Elektronen erst, wenn sie durch die Feldbeschleunigung größere kinetische Energie erhalten haben, können höherliegende N_2^- -Resonanzen in Doublett-Zuständen gebildet werden. Die längste bisher gemessene Lebensdauer wird mit $\tau \approx 1 \times 10^{-12}$ sec für die "b"-Resonanz ($^2\Sigma_g^+$) (11.87 eV) (98) angegeben (siehe Anhang 7.2.).

Untersuchen wir die Möglichkeit, daß ein durch Elektronenstoß gebildetes N_2^- -Molekül mit einer Lebensdauer von $\tau = 1 \times 10^{-12}$ sec gegen Autoionisation durch Stoß ($t_c = 2 \times 10^{-5}$ sec) mit $N_2(X)$ stabilisiert wird, dann werden bei einem Wirkungsquerschnitt von $\sigma = 1 \times 10^{-15}$ cm für den Elektroneinfang 6×10^8 N_2^- -Moleküle pro Sekunde gebildet. Von diesen können

$$N(N_2^-) \times \rho = 30 \text{ sec}^{-1} \quad (\rho = \frac{\tau}{\tau + t_c} = 5 \times 10^{-8})$$

mit $N_2(X)$ stoßen und stabilisiert werden. Da jedoch keine längeren Lebensdauern als $\tau = 1 \times 10^{-12}$ sec von N_2^- in Doublett-Zuständen, die durch Elektronenstoß auf $N_2(X)$ gebildet werden, bekannt sind, können diese N_2^- nicht in einem Quadrupolmassenspektrometer nachgewiesen werden.



Haben die Elektronen durch die Feldbeschleunigung höhere kinetische Energien erreicht, können angeregte N_2 -Moleküle gebildet werden. Die Maxima vieler Wirkungsquerschnitte liegen zwischen 10 eV und 20 eV. Experimentelle Werte sind z.B. (99)

$$\sigma_{\max}(A^3\Sigma_u^+, E_{e^-} = 17 \text{ eV}) = 2.55 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$$

$$\sigma_{\max}(B^3\Pi_g, E_{e^-} = 12 \text{ eV}) = 3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ und}$$

$$\sigma_{\max}(C^3\Pi_u, E_{e^-} = 14.5 \text{ eV}) = 4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2.$$

Theoretische Werte für diese Querschnitte findet man bei Racre und Medani (100).

Nimmt man an, daß die Elektronen im Mittel während des Durchlaufens einer Strecke von 0.2 cm von $E_{\text{kin}} = 7$ eV auf $E_{\text{kin}} = 45$ eV beschleunigt werden, berechnet sich die Anzahl der Elektronen, die durch Stoß N_2 im $A^3\Sigma_u^+$ -Zustand bilden, aus

$$I(N_2(A^3\Sigma_u^+)) = I_0(e^-)(1 - \exp(-n\sigma_A l)).$$

Mit einem mittleren Wirkungsquerschnitt über den oben genannten Energiebereich von $\sigma(N_2(A^3\Sigma_u^+)) = 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $I_0(e^-) = 1 \times 10^{18} \text{ sec}^{-1}$ und $n = 1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ berechnet sich

$$I(N_2(A)) = 3 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}.$$

In der gleichen Größenordnung liegen die Bildungsraten anderer angeregter Stickstoffzustände. Die angeregten Stickstoffmoleküle werden innerhalb eines kleinen Volumens oberhalb des Loches des Formationsraumes gebildet. Deaktivierungsprozesse für diese angeregten Zustände sind Prädissociation, Fluoreszenz (z.B. C → B), Wandstöße und Stöße mit $N_2(X)$ oder Elektronen.

Prädissociation findet für alle angeregten Zustände unterhalb 10 eV Anregungsenergie nicht statt. N_2^* in Singulett-Zuständen ($a^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$, w^1A_u) zerfallen teilweise über Kaskaden in den N_2 -Grundzustand; Lebensdauern gegenüber solchen optisch verbotenen Zerfällen liegen im 10^{-8} - 1 sec-Bereich. N_2^* in Triplett-Zuständen ($A^3\Sigma_u^+$, W^3A_u , $B^3\Pi_g$, $B^1\Sigma_u^-$) zerfallen in den $A^3\Sigma_u^+$ -Zustand mit Lebensdauern im 10^{-6} - 10^{-8} sec-Bereich. Der Zustand $A^3\Sigma_u^+$ besitzt gegenüber dem optisch verbotenen Übergang in den $1\Sigma_g^+$ -Grundzustand eine Lebensdauer von 2 sec ($v = 0$). N_2^* -Moleküle, die gegenüber strahlendem Zerfall lange Lebensdauern besitzen, werden entweder durch Stoß mit $N_2(X)$ oder Wandstoß deaktiviert.

Für Stöße mit $N_2(X)$ wird ein sehr kleiner Wirkungsquerschnitt angegeben ($\sigma < 10^{-22}$ cm²) (101), so daß der Hauptdeaktivierungsprozeß ein Wandstoß ist. Die Effektivität, daß $N_2(A)$ durch einen Wandstoß gequenchet wird, ist fast Eins (102).

Die Wandstoßrate R_W ist der reziproke Wert der Zeit t_W , die ein Molekül im Mittel benötigt, um die Wand des Formationsraumes oder des umgebenden Gehäuses zu treffen.

Unter den gegebenen Bedingungen ist $t_W = 1.2 \times 10^{-5}$ sec und $R_W = 8 \times 10^4$ sec⁻¹. Die Konzentration von angeregten N_2^* -Molekülen, die durch Wandstoß neutralisiert werden, ergibt sich

aus dem Quotienten der Bildungsrate pro cm³ und der Wandstoßrate. Innerhalb des Formationsraumes ($V \approx 1$ cm³) werden durch Elektronenstoß etwa 3×10^7 $N_2(A)$ pro Sekunde gebildet. Die Konzentration im Gleichgewichtszustand ist

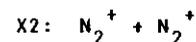
$$N(N_2(A)) = \frac{3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}}{8 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}} = 370 \text{ cm}^{-3}$$

Konzentrationen in der gleichen Größenordnung werden für angeregte N_2^* -Moleküle in anderen Zuständen erwartet.

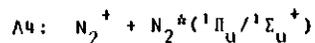
Ein sehr effektiver Deaktivierungsprozeß für $N_2(A)$ ist der sogenannte "energy pooling"-Prozeß, der Stoß zwischen zwei N_2 -Molekülen im A-Zustand (103).



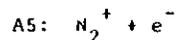
Es werden N_2^* in Zuständen gebildet, die energetisch höher als der A-Zustand liegen. Dieser Prozeß ist jedoch für die hier erwartete geringe Konzentration von $N_2(A)$ nicht von Bedeutung.



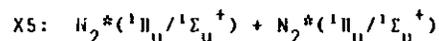
Werden N_2^+ -Ionen durch direkte Ionisation oder Autoionisation gebildet, bewegen sie sich unter dem Einfluß des Feldes im Formationsraum auf die Wandfläche zu. Diese Bewegung wird der thermischen überlagert. Zwei dicht nebeneinander gebildete Ionen bewegen sich auf dem Weg zur Wand voneinander weg. Zwei an der gleichen Stelle zu verschiedener Zeit gebildete Ionen bewegen sich hintereinander auf die Wand zu. Deshalb sind Stöße zwischen zwei N_2^+ -Ionen trotz der hohen Bildungsrate sehr unwahrscheinlich.



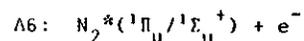
Stöße zwischen N_2^+ -Ionen und den direkt angeregten N_2^+ -Molekülen können durch Austausch von Anregungsenergie zu angeregten neutralen N_2^* in anderen Zuständen führen (siehe A3, Fall B) oder zu N_4^{+*} -Komplexen. Diese bewegen sich unter dem Einfluß des Feldes auf die Wände des Formationsraumes zu und werden dort neutralisiert.



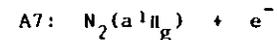
Der Einfang von langsamen Elektronen durch N_2^+ kann zu Rekombination und zur Bildung neutraler angeregter Zustände führen (siehe A3, Fall B).



Stöße zwischen zwei direkt angeregten N_2^* -Molekülen sind wegen der schnellen Zerfallsprozesse nicht zu erwarten. Wenn überhaupt, stoßen sie mit Grundzustandsmolekülen $N_2(X)$, die bei 5×10^{-2} Torr mit einer Dichte von $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ vorhanden sind.



Die Möglichkeit eines Stoßes zwischen $N_2^*(^1\Pi_u/^1\Sigma_u^+)$ und einem Elektron, das durch Autoionisation eines solchen N_2^* gebildet wird, ist ebenfalls gering. Von einer konstanten Konzentration für N_2^* kann man wegen der schnellen Deaktivierungsprozesse durch intramolekulare Mechanismen und durch Stoß mit $N_2(X)$ nicht sprechen.



Nach Anregung von Neutralzuständen oberhalb des Ionisationspotentials (15.6 eV) werden durch strahlenden Zerfall angeregte Stickstoffmoleküle im $a^1\Pi_g$ -Zustand gebildet. Als untere Grenze erwarten wir eine Gleichgewichtskonzentration von $N(N_2(a^1\Pi_g)) = 4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$. Mit diesem Wert soll die Anzahl der pro Sekunde gebildeten $(N_2(a^1\Pi_g)+e^-)$ -Komplexe berechnet werden. Mit Anzahl der Elektronen, die pro Sekunde gebildet werden, $I_{e^-} = 1.6 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$, dem Wirkungsquerschnitt $\sigma = 10^{-14} \text{ cm}^2$ (er wird um den Faktor 10 größer gewählt als der Wirkungsquerschnitt für den Prozess langsame Elektronen + Stickstoffmolekül im Grundzustand, weil die äußere Elektronenbahn im $a^1\Pi_g$ -Zustand sehr wahrscheinlich einen größeren Radius als die im Grundzustand besitzt) und mit $l = 0.1 \text{ cm}$, der Strecke, auf der die Elektronen noch langsam genug sind, um in der Nähe des N_2 -Molekül länger zu verweilen, ergibt sich

$$N(N_2(a^1\Pi_g)+e^-) = 0.06 \text{ sec}^{-1}.$$

Dieser Prozess würde eine quadratische Druckabhängigkeit im Massenspektrum zeigen.

Der errechnete Wert sollte als eine untere Grenze betrachtet werden: Die Gleichgewichtskonzentration ebenso wie der Wirkungsquerschnitt könnten größer sein.

Ob beim Stoß eines Elektrons mit einem $N_2(a^1\Pi_g)$ ein längerlebendes negatives Stickstoffmolekül gebildet werden kann, kann nicht ausgeschlossen werden.

Im Energiebereich dieser N_2 -Zustandes befinden sich zahlreiche Schwingungsniveaus anderer N_2 -Zustände.

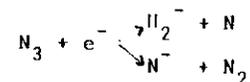
Ein zusätzliches Elektron kann zu Korrelationseffekten der Elektronen untereinander bewirken und ein Molekülfeld erzeugen, das zu Potentialbarrieren führt. Auf diese Weise kann das zusätzliche Elektron am Molekül gebunden bleiben.

Theoretische Arbeiten in dieser Richtung liegen bisher nicht vor, jedoch ist das Konzept erfolgreich auf den Fall der "inner-shell"-Ionisation in N_2 angewandt worden (103a, 103b).

Die vorhergehende Diskussion zeigt, daß durch Stöße der Primärprodukte ($N_2(X)$, N_2^+ , $N_2^*(^1\Pi_u/^1\Sigma_u^+)$, e^-) als Sekundärprodukt mit größerer Konzentration nur N_3 gebildet werden kann, und zwar unter den angenommenen Wirkungsquerschnitten mit Dichten in der Größenordnung 10^5 N_3 -Moleküle pro cm^3 . Für metastabile $N_2^*(m)$ werden Konzentrationen im 10^2 cm^{-3} -Bereich erwartet.

Stöße der Primärprodukte können - wie oben gezeigt - nicht zur Bildung metastabiler N_2^- oder N^- führen. Von den aus diesen Stößen hervorgehenden Sekundärprodukten liegt nur N_3 in höheren Konzentrationen vor. Als einzige Möglichkeit, die Bildung von metastabilen N_2^- und N^- zu deuten, bleiben Stöße zwischen dem Sekundärprodukt N_3 und den Primärprodukten $N_2(X)$, N_2^+ , N_2^* und Elektronen. Die folgende Diskussion konzentriert sich auf die Wechselwirkung zwischen N_3 und Elektronen.

Die Bildung von N_2^- und N^- kann durch dissoziatives Attachment der durch Autoionisation gebildeten und im Feld beschleunigten Elektronen an N_3 stattfinden.



Bei einem Einfangsquerschnitt von $\sigma = 10^{-14}$ cm^2 berechnet sich die Anzahl der dissoziierenden $\{N_3 + e^-\}$ -Komplexe aus

$$N(N_3 + e^-) = I_0(e^-)(1 - \exp(-n(N_3) \times \sigma \times l)).$$

$I_0(e^-)$ ist die Anzahl der pro Sekunde gebildeten Elektronen, $n(N_3)$ die Konzentration der N_3 -Moleküle, σ der Einfangsquerschnitt und l die Strecke, die die Elektronen innerhalb des Formationsraumes zurücklegen.

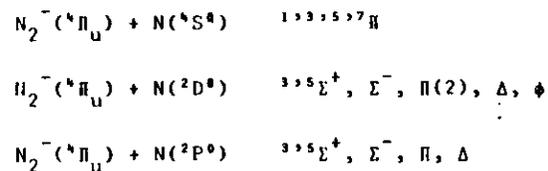
Mit $I_0(e^-) = 1 \times 10^{18} \text{ sec}^{-1}$, $n(N_3) = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$,
 $\sigma = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ und $l = 0.8 \text{ cm}$ ergibt sich für die Anzahl der
 dissoziierenden $\{N_3 + e^-\}$ -Komplexe

$$N(N_3 + e^-) = 16 \text{ sec}^{-1}.$$

Dieser Wert liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie die
 für N^- und N_2^- gemessene Zählrate.

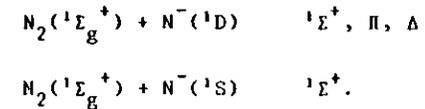
Nehmen wir an, daß N_2^- im ${}^4\Pi_u$ -Zustand gebildet wird - dieser
 Zustand wird als metastabil vorausgesetzt
 $\Delta H_f(N_2^-({}^4\Pi_u)) = 129 \text{ kcal/mole} \hat{=} 5.6 \text{ eV}$ (111) - so ist die
 Bildung von $N_2^-({}^4\Pi_u) + N({}^4S^0)$ durch Elektronenstoß auf N_3 oberhalb
 einer Elektronenenergie von 5.9 eV möglich, die mit $N({}^2D^0)$ oberhalb
 8.32 eV und die mit $N({}^2P^0)$ oberhalb 9.5 eV. Diese Elektronen-
 energien werden unter den gegebenen experimentellen Bedingungen
 leicht erreicht.

Symmetriebetrachtungen zeigen, daß ein lineares N_3 -Molekül
 im ${}^2\Pi_g$ -Zustand durch Einfang eines Elektrons in einem σ - oder
 π -Molekülorbital ein N_3^- im ${}^{1,3}\Pi^-$ oder im ${}^{1,3}\Sigma^+$ - und ${}^{1,3}\Pi^-$ -Zustand
 bildet (104). Kombiniert man ein $N_2^-({}^4\Pi_u)$ mit einem Stickstoffatom
 zu einem linearen N_3^- , so ergeben sich folgende Molekülzustände



Aus Symmetriegründen ist der Zerfall von N_3^- im ${}^{1,3}\Pi$ bzw.
 ${}^{1,3}\Sigma^+$ -Zustand im $N_2^-({}^4\Pi_u) + N({}^4S^0/{}^2D^0/{}^2P^0)$ erlaubt.

Kombiniert man ein neutrales N_2 im ${}^1\Sigma_g^+$ -Zustand mit N^- im
 metastabilen ${}^1D^-$ und ${}^1S^-$ -Zustand zu einem linearen N_3^- , so ergeben
 sich die Molekülzustände.



Aus Symmetriegründen ist demnach der Zerfall von N_3^- im ${}^1\Pi^-$
 bzw. ${}^1\Sigma^+$ -Zustand in $N_2({}^1\Sigma_g^+) + N^-({}^1D/{}^1S)$ erlaubt.

Energetisch ist dissoziatives Attachment an N_3 in
 $N_2({}^1\Sigma_g^+) + N^-({}^1D)$ bzw. $H^-({}^1S)$ oberhalb einer Elektronenenergie
 von 1.72 eV bzw. 2.45 eV erlaubt.

6. Literaturverzeichnis

- 1) J.G.Dillard; Chem Reviews 75,589 (1973)
- 2) H.Hotop,W.C.Lineberger; J Phys Chem Ref Data 4,539 (1975)
- 3) H.S.K.Kassey; "Negative Ions" , Cambridge University Press
3rd edition 1971
- 4) L.G.Christophorou; "Atomic and Molecular Radiation Physics" ,
Wiley and Sons 1971
- 5) G.J.Schulz; Rev Mod Phys 45,378 (1973)
- 6) G.J.Schulz; Rev Mod Phys 45,423 (1973)
- 7) J.L.Franklin,F.W.Karland; in "Annual Review of Phys Chem" 25,485
(1974) ed by H.Fyring
- 8) H.Schenk,H.Oertel,H.Baumgärtel; Ber Bunsenges Phys Chem 83,683 (1979)
- 9) H.Oertel,H.Schenk,H.Baumgärtel; Chem Phys 46,251 (1980)
- 10) M.W.Siegel,R.J.Celotta,J.L.Hall,J.Levine,R.A.Bennett;
Phys Rev A 6,607 (1972)
- 11) R.J.Celotta,R.A.Bennett,J.L.Hall,M.W.Siegel,J.Levine;
Phys Rev A 6,631 (1972)
- 12) J.Pazeau,R.I.Hall,G.Joyez,M.Landau,J.Reinhardt; J Phys B 6,873 (1973)
- 13) Z.Pavlovic,M.J.W.Boness,A.Herzenberg,G.J.Schulz;
Phys Rev A 6,676 (1972)
- 14) G.C.King,J.W.McConkey,F.H.Read,B.Dobson; J Phys B 13,4315 (1980)
- 15) E.Illenberger,H.U.Scheunemann,H.Baumgärtel; Ber Bunsenges
Phys Chem 82,1154 (1978)
- 16) W.P.West,G.W.Foltz,F.B.Dunning,C.J.Latimer,R.F.Stebbing;
Phys Rev Lett 36,854 (1976)
- 17) L.B.Loeb; "Basic Processes of Gaseous Electronics" , University
of California Press (1955)
- 18) N.E.Bradbury; J Chem Phys 2,827 (1934)
- 19) N.E.Bradbury,H.E.Tatel; J Chem Phys 2,835 (1934)
- 20) J.F.Paulson; Adv Chem Ser 58,28 (1966)
- 21) A.V.Phelps,R.E.Voshall; J Chem Phys 49,3246 (1968)
- 22) E.L.Chaney,L.G.Christophorou; J Chem Phys 51,883 (1969)
- 23) L.M.Chanin,A.V.Phelps,M.A.Biondi; Phys Rev 128,219 (1962)
- 24) L.Bouby,E.Abgrall; Abstracts of the Vth ICPEAC, p.584 Leningrad 1967
- 25) J.M.Ajello,A.Chutjian; J Chem Phys 65,5524 (1976)
- 26) A.Chutjian,J.M.Ajello; J Chem Phys 66,4544 (1977)
- 27) J.M.Ajello,A.Chutjian; J Chem Phys 71,1079 (1979)
- 28) J.M.Ajello,A.Chutjian,F.Winchell; JESRP 19,197 (1980)
- 29) R.Haensel,C.Kunz; Z Angew Physik 23,276 (1967)
- 30) R.Brodmann; Dissertation Universität Hamburg 1976
- 31) U.Hahn; Dissertation Universität Hamburg 1978
- 32) M.Skibowski,W.Steinmann; J Opt Soc Am 57,112 (1967)
- 33) B.Jordan; Dissertation Universität Hamburg in Vorbereitung
- 34) G.R.Cook,F.H.Metzger; J Chem Phys 41,321 (1963)
- 35) J.A.R.Samson; "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy" ,
Wiley and Sons 1967
- 36) H.J.Hagemann,U.Gudat,C.Kunz; J Opt Soc Am 65,742 (1975)
- 37) Fa.Balzera; Beschreibung und Betriebsanleitung für das
Quadrupolmassenspektrometer-System QMG 511
(Nr. BK 800 025 BD), Liechtenstein 1976
- 38) R.Zietz; Unveröffentlicht
- 39) U.Nielsen; Interner Bericht DESY F41-74/3 (1974)
O.Beimgraben,G.Sprüssel; unveröffentlicht
- 40) B.Paskowski; "Electron Optics" , Iliffe Books Ltd.,London 1968
- 41) A.Glaser,W.Henneberg; Z Techn Physik 16,222 (1935)
- 42) J.O.Hirschfelder,C.F.Curtiss,F.B.Bird; "Molecular Theory of
Gases and Liquids", Wiley and Sons 1964
- 43) P.M.Dehmer,W.A.Chupka; J Chem Phys 62,4525 (1975)
- 44) V.H.Dibeler,J.A.Walker; J Opt Soc Am 57,1001 (1967)
- 45) F.A.Elder,D.Villarejo,M.G.Inghram; J Chem Phys 43,758 (1966)
- 46) K.Codling,R.P.Fadden; J Chem Phys 42,3935 (1965)
- 47) R.Loht,J.Momigny; IJMSIP 7,121 (1971) und Referenzen
- 48) E.Lindholm; Ark Fys 40,117 (1969)
- 49) B.Narayana,W.C.Price; J Phys B 5,1784 (1972)
- 50) L.C.Lee,R.W.Carlson,D.L.Judge,M.Ogawa; J Chem Phys 61,3261 (1974)
- 50a) K.Morris,D.Neumann; J Chem Phys 63,5073 (1975)
- 51) P.M.Hierl,J.L.Franklin; J Chem Phys 47,3154 (1967)
- 52) M.Sasanuma,Y.Morioka,E.Ishiguro,M.Nakamura; J Chem Phys 60,327 (1974)
- 53) O.Ldqvist,L.Åsbrink,E.Lindholm; Z Naturforsch 26a,1407 (1971)
- 54) H.Hertz,H.W.Jochims,H.Schenk,W.Sroka; Chem Phys Lett 29,572 (1974)
- 55) R.Zietz; Dissertation Universität Kaiserslautern 1978
Interner Bericht DESY F41-78/05 (1978)
- 56) D.L.Albritton,A.L.Schmeltekopf,R.E.Zare; J Chem Phys 71,3271 (1979)
- 57) F.R.Cilmore; J Quant Spectrosc Radiat Transfer 5,369 (1965)
- 58) K.Codling,A.W.Potts; J Phys B 7,163 (1974)
- 59) L.Åsbrink,C.Fridh,E.Lindholm,K.Codling; Phys Scripta 10,183 (1974)
- 60) M.Okuda,N.Jonathan; JESRP 3,19 (1974)

- 61) M.Sasanuma, E. Ishiguro, Y. Morioka, H. Nakamura; Abstracts of the III th VUV Conference, Tokyo 1971
- 62) J. Fock; Diplomarbeit Universität Hamburg 1979
Interner Bericht DESY F41-79/05 (1979)
- 63) R. Locht, J.F. Dürer; Chem Phys Lett 34, 508 (1975)
- 64) R. Locht; Chem Phys 22, 13 (1977)
- 65) L.C. Lee, R.W. Carlson, D.L. Judge, M. Ogawa; J Chem Phys 63, 3987 (1975)
- 66) A.W. Potts, T.A. Williams; JESRP 3, 3 (1974)
- 67) G. Herzberg; "Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand 1950, p. 521
- 68) C.E. Moore; "Ionisation Potentials and Ionisation Limits
Derived from the Analysis of Optical Spectra", NSRDS-NBS 34 (1970)
- 69) R.N. Varney; Phys Rev 157, 116 (1967)
- 70) B. Fird, S.P. Ali; Phys Rev Lett 41, 540 (1978)
- 71) J.C. Morris, R.U. Krey, R.L. Garrison; Phys Rev 180, 167 (1969)
- 72) G. Boldt; Z Physik 154, 330 (1959)
- 73) G.E. Norman; Opt Spectrosc 17, 94 (1964)
- 74) Yu. V. Moskvina; Opt Spectrosc 23, 356 (1970)
- 75) Ya. M. Fogel', V.F. Kozlov, A.A. Kalmykov; Sov Phys JETP 9, 963 (1959)
- 76) H. Hiraoka, R.K. Nesbet, L.W. Welsh; Phys Rev Lett 39, 130 (1977)
- 77) J. Mazeau, F. Gresteau, R.I. Hall, A. Huetz; J Phys B 11, L557 (1978)
- 78) A. Huetz, F. Gresteau, J. Mazeau; J Phys B 13, 3275 (1980)
- 79) D. Spence, P.D. Burrow; J Phys B 12, L179 (1979)
- 80) K.C. Smyth, J.A. Schiavone, R.S. Freund; J Chem Phys 59, 5225 (1973)
- 81) A. Lofthus, P.H. Krupenie; J Phys Chem Ref Data 6, 113 (1977)
- 82) E. Illenberger; private Mitteilung
- 83) A.C. Parr, D.L. Ederer, B.E. Cole, J.B. West, R. Stockbauer, K. Codling, J.L. Dehmer; Phys Rev Lett 46, 22 (1981)
- 83a) H. Oertel, M. Kratzat, J. Inschwiler, T. Noll; in Vorbereitung
- 84) F. Bloch, N.E. Bradbury; Phys Rev 48, 689 (1935)
- 85) P. Gürtler; Diplomarbeit Universität Hamburg 1976
P. Gürtler, V. Saile, E.E. Koch; Chem Phys Lett 48, 245 (1977)
- 86) P. Dehmer, M.A. Chupka; unveröffentlicht
- 87) R.M. Berns, A. van der Avoird; J Chem Phys 72, 6107 (1980)
- 88) W. Lindinger, I. Dotan, D.L. Albritton, F.C. Fehsenfeld; J Chem Phys 68, 2607 (1978)
- 89) B.A. Trush; Proc Roy Soc Lond 235A, 143 (1956)
- 90) A.E. Douglas, W.J. Jones; Can J Phys 43, 2216 (1965)

- 91) J.L. Franklin, V.H. Dibeler, R.M. Reese, M. Krauss; J Am Chem Soc 80, 298 (1958)
- 92) P. Gray; Quart Reviews 17, 441 (1964)
- 93) A.B. Prag, K.C. Clark; J Chem Phys 39, 799 (1963)
- 94) I. Nadler, D.W. Setser, S. Rosenwaks; Chem Phys Lett 72, 536 (1980)
- 95) D.G. Streets, A.W. Potts, W.C. Price; LJMSIP 10, 123 (1972/73)
- 96) P.R. Woodruff, G.V. Marr; Proc Roy Soc Lond 358A, 87 (1977)
- 97) D.E. Golden; Phys Rev Lett 17, 847 (1966)
- 98) J. Comer, F.H. Read; J Phys B 4, 1055 (1971)
- 99) D.C. Cartwright, S. Trajmar, A. Chutjian, W. Williams; Phys Rev A 3, 1041 (1977)
- 100) J. Bacri, A. Medani; Physica 101C, 410 (1980)
- 101) A.B. Callear, P.M. Wood; Trans Faraday Soc 67, 272 (1971)
- 102) J.A. Meyer, D.H. Klosterboer, D.W. Setser; J Chem Phys 55, 2084 (1971)
- 103) W.G. Clark, D.W. Setser; J Phys Chem 84, 2225 (1980)
- 103a) S. Krummacher, V. Schmidt, F. Willeumier; J Phys B 13, 3993 (1980)
- 103b) J. Schürmer, L.S. Cederbaum, W. Doncke, W. von Niessen; Chem Phys 26, 149 (1977)
- 104) G. Herzberg; "Electronic Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand 1966, S. 283
- 105) C.E. Moore; "Atomic Energy Levels, Vol I", Circular of the NBS 467, 1949
- 106) W.L. Wiese, M.W. Smith, B.M. Glennon; "Atomic Transition Probabilities", NSRDS-NBS 4, 1966
- 107) L.D. Thomas, R.K. Nesbet; Phys Rev A 12, 2369 (1975)
- 108) A. Huetz, I. Cadez, F. Gresteau, R.I. Hall, D. Vichon, J. Mazeau; Phys Rev A 21, 622 (1980)
- 109) L. Dubé, A. Herzenberg; Phys Rev A 20, 194 (1979)
- 110) M. Krauss, D. Neumann; J Research of the NBS 77A, 411 (1973)
- 111) E.W. Thulstrup, A. Andersen; J Phys B 8, 965 (1975)
- 112) J. Mazeau, F. Gresteau, R.I. Hall, G. Joyez, J. Reinhardt; J Phys B 6, 862 (1973)
- 113) A. Herzenberg; J Phys B 1, 548 (1968)
- 114) D.T. Birtwistle, A. Herzenberg; J Phys B 4, 53 (1971)
- 115) D.E. Golden, D.J. Burns, V.C. Sutcliffe; Phys Rev A 10, 2123 (1974)
- 116) H. Hotop, A. Niehaus; J Chem Phys 47, 2506 (1967)
- 117) M. Matsuzawa; JESRP 4, 1 (1974)
- 118) W.A. Chupka; Referenz 19 in M. Matsuzawa (117)
- 119) F.G. Kellert, C. Higgs, K.A. Smith, G.F. Hildebrandt, F.B. Dunning, R.F. Stebbings; J Chem Phys 72, 6312 (1980)
- 120) G.W. Foltz, C.J. Latimer, G.F. Hildebrandt, F.G. Kellert, K.A. Smith, W.P. West, F.B. Dunning, R.F. Stebbings; J Chem Phys 62, 1352 (1977)

- 121) F.G.Kellert, K.A.Smith, R.D.Rundel, R.B.Dunning, R.F.Stebbing; J Chem Phys 72, 3179 (1980)
- 122) A.Hitachi, T.A.King, S.Kubota, T.Doke; Phys Rev A 22, 863 (1980)
- 123) T.Watanabe, K.Katsuura; J Chem Phys 47, 800 (1967)
- 124) E.Bauer, E.R.Fisher, F.R.Gilmore; J Chem Phys 51, 4173 (1969)
- 125) L.M.Humphrey, T.P.Gallagher, W.E.Cooke, S.A.Edelstein; Phys Rev A 18, 1383 (1978)
- 126) W.R.Bennett, J.Flint; Phys Rev A 18, 2527 (1978)
- 127) E.R.Cutshall, E.E.Muschlitz; J Chem Phys 70, 3171 (1979)
- 128) G.H.Taylor, D.W.Setser; J Chem Phys 58, 4840 (1973)
- 129) I.Deperasinska, J.A.Beswick, A.Tramer; J Chem Phys 71, 2477 (1979)
- 130) N.Sadeghi, D.W.Setser; Chem Phys Lett 77, 304 (1981)
- 131) R.H.Neynaber, S.Y.Tang; J Chem Phys 72, 6176 (1980)

7. Anhang

7.1. Eigenschaften von N, N⁻, N₂ und N₂⁻

N: Die Elektronenkonfiguration des Stickstoff-Atoms im Grundzustand ist

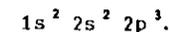


Tabelle 15 enthält die Energien (105) und die Lebensdauern (106) gegenüber strahlendem Zerfall von angeregten Stickstoffatomen.

Es werden jeweils die Werte für die Zustände mit dem größtem Drehimpuls J angegeben.

Tabelle 15

Energien und Lebensdauern neutraler N-Atome

Elektronen konfiguration	Zustand	J	Energie ^a		Lebensdauer (sec)
			(eV)	(cm ⁻¹)	
2s ² 2p ³	⁴ S ^o	3/2	0.0	0.0	stabil
"	² D ^o	5/2	2.3835	19224.46	1.4x10 ⁵
"	² P ^o	3/2	3.5756	28839.31	11.7
2s ² 2p ² (³ P)3s	⁴ P	5/2	10.336	83366.0	

a) Umrechnungsfaktor: 1 eV = 8065.4794 cm⁻¹

N_2 : Die Elektronenkonfiguration des N_2 -Moleküls im Grundzustand ist

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3p\sigma_g)^2.$$

Die nächsten im Grundzustand unbesetzten Molekülorbitale sind

$$(1\pi_g)(3p\sigma_u).$$

Die Dissoziationsenergie des N_2 beträgt 9.7836 eV (78714 cm^{-1}) (81). Tabelle 16 enthält die Energien für die Dissoziation von N_2 in N-Atome in verschiedenen Zuständen.

Tabelle 16

Dissoziationsprodukte und Dissoziationsenergien von N_2

Fragmente	Dissoziationsenergie	
	(eV)	(Å)
$4S^0 + 4S^0(2p^3)$	9.7836	1267.27
" + $2D^0$	12.1671	1019.02
" + $2P^0$	13.3592	928.09
$2D^0 + 2D^0$	14.5506	852.09
" + $2P^0$	15.7427	787.57
$2P^0 + 2P^0$	16.9348	732.13
$4S^0 + 4P(2p^2 3s)$	20.119	616.26

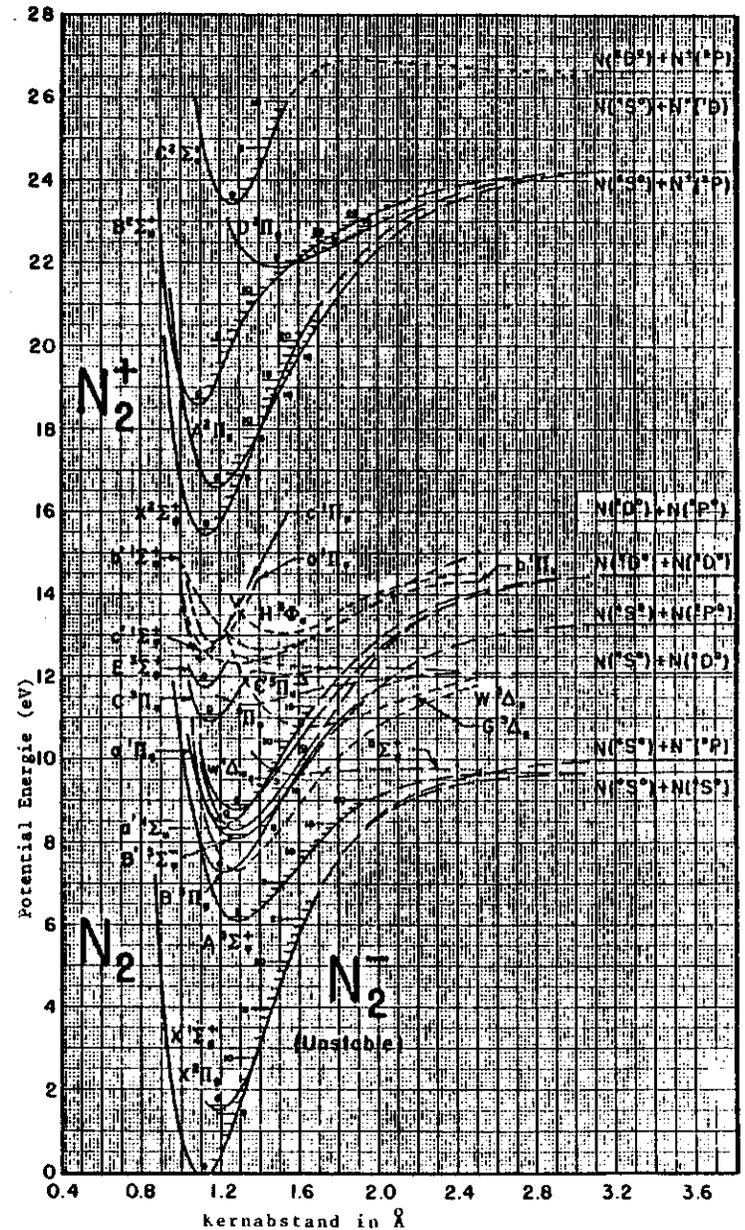


Abbildung 13: Potentialenergiekurven von N_2 und N_2^+ (aus Ref. 81)

Tabelle 17

N₂-Molekülzustände aus der Kombination von je zwei Stickstoff Atomen (Zeile A). Zeile B enthält bekannte und im Potentialkurvenschema eingeordnete Zustände. In Klammern gesetzt sind die Zustände, die wegen "avoided crossing" zu den angegebenen Dissoziationsprodukten führen.

Dissoziationsenergie (eV)	Atomzustände	Molekülzustände
9.78	4S ⁰ + 4S ⁰	4 A 1Σ ⁺ _g , 3Σ ⁺ _u , 5Σ ⁺ _g , 7Σ ⁺ _u B X 1Σ ⁺ _g , A 3Σ ⁺ _u
12.16	4S ⁰ + 2D ⁰	12 A Σ ⁺ , Π, Δ jeweils Multiplizität:3,5 Symmetrie:u,g B W 3Δ _u , B 3Π _g , G 3Δ _g , 5Π _u , (C 3Π _u), (E 3Σ _g ⁺)
13.36	4S ⁰ + 2P ⁰	8 A Σ ⁻ , Π jeweils Multiplizität:3,5 Symmetrie:u,g B B 3Σ _u ⁻
14.55	2D ⁰ + 2D ⁰	30 A 1Σ _g ⁺ (3), 1Σ _u ⁻ (2), 3Σ _u ⁺ (3), 3Σ _g ⁻ (2), 1Π _g (2), 1Π _u (2), 3Π _u (2), 3Π _g (2), 1Δ _g (2), 1Δ _u , 3Δ _u (2), 3Δ _g , 1Φ _g , 1Φ _u , 3Φ _g , 3Φ _u , 1Γ _g , 3Γ _u B a 1Σ _u ⁻ , a 1Π _g , w 1Δ _u , b 1Π _u , H 3Φ _u
15.74	2D ⁰ + 2P ⁰	36 A Σ ⁺ , Σ ⁻ (2), Π(3), Δ(2), Φ jeweils Multiplizität:1,3 Symmetrie:u,g B b 1Σ _u ⁺ , z 1Δ _g
16.93	2P ⁰ + 2P ⁰	12 A 1Σ _g ⁺ (2), 1Σ _u ⁻ , 1Π _g , 1Π _u , 1Δ _g , 3Σ _u ⁺ (2), 3Σ _g ⁻ , 3Π _g , 3Π _u , 3Δ _u

Abbildung 13 zeigt das Potentialkurvenschema von N₂ und N₂⁺ nach Lofthus und Krupenie (81). In Tabelle 17 sind die N₂-Molekülzustände aufgeführt, die man durch Kombination von je zwei N-Atomen in verschiedenen Zuständen erhält. Bekannte Zustände sind mit den in der Literatur (81) verwendeten Symbolen getrennt aufgeführt.

N⁻: Durch ein viertes Elektron im 2p-Orbital erhält man ein negatives Stickstoffion im 3P-, 1D- oder 1S-Zustand (Tabelle 18).

Tabelle 18

Energie und Elektronenaffinität neutraler Stickstoffatome und Energie und Lebensdauer negativer Stickstoffionen

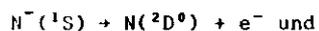
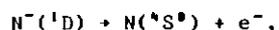
Zustand	negatives Stickstoffatom		negatives Stickstoffion		Lebensdauer (sec)
	Energie (eV)	Elektronenaffinität (eV)	Zustand	Energie (eV)	
4S ⁰	0	-0.07 ^a	3P	+0.07 ^a	4 x 10 ⁻¹⁴
2D ⁰	2.3835	=+0.94 =+1.08	1D	=1.44 =1.3	>10 ⁻⁶
2P ⁰	3.5756	=+0.69 =+0.97	1S	=2.88 =2.6	>10 ⁻⁶

a) Ref 77: EA(N(⁴S⁰))= -0.07±0.02 eV

Die EA von N (⁴S⁰) ist positiv: EA(N(⁴S⁰))= +0.07 ± 0.02 eV (77)
Aus der natürlichen Halbwertsbreite von 16 ± 5 meV ergibt sich eine Lebensdauer gegen den Autoionisationsprozess von τ = 4 × 10⁻¹⁴ sec.

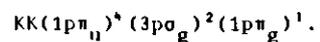
Die Energien des 1D - und 1S -Zustandes werden extrapoliert aus den Anregungsenergien der isoelektrischen Zustände ($N^+ + 2e^-$) und ($N + e^-$) (108). Die EA der Zustände $^2D^0$ und $^2P^0$ erhält man aus den Energiedifferenzen $N(^2D^0) - N(^1D)$ und $N(^2P^0) - N(^1S)$.

Wegen der positiven EA von $N(^2D^0/^2P^0)$ liegen die zugehörigen negativen Ionen $N(^1D/^1S)$ energetisch niedriger. Als Zerfallsprozesse sind nur die verbotenen Autoionisationsprozesse

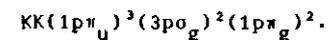


möglich. Die Lebensdauern von $N(^1D)$ und $N(^1S)$ sollten deshalb größer als 10^{-6} sec sein (2). Hotop und Lineberger (2) geben einen Überblick über die Arbeiten, in denen die Elektronenaffinität von N berechnet wurde.

N_2^- : Im instabilen Grundzustand $X^2\Pi_g$ des N_2^- befindet sich das zusätzliche Elektron im $1p\pi_g$ -Molekülorbital



Der erste angeregte Zustand des $N_2^-(A^2\Pi_u)$ besitzt wahrscheinlich die Elektronenkonfiguration (82)



Aus den Zuständen von N und N^- lassen sich wieder die N_2^- -Molekülzustände kombinieren. Zur Berechnung der Minimalenergie zur Bildung von N und N^- aus Elektronenstoßprozessen mit einem N_2 -Molekül im Grundzustand werden für die Energien von $N(^1D)$ und $N(^1S)$ die Werte von Thomas und Nesbet (108) übernommen (Tabelle 19).

Tabelle 19

Minimalenergie zur Bildung von N(X) und $N^-(Y)$ relativ zum N_2 -Molekül im Grundzustand und Molekülzustände von N_2^- aus der Kombination von N(X) und $N^-(Y)$

Minimalenergie (eV)	Zustände von N und N^-	N_2^- -Molekülzustände (jeweils: Anzahl Multiplizität)		Symmetrie: u, g
9.85	$N(^4S^0) + N(^3P)$	12	2,4,6	Σ^+, Π
11.22	„ $+N(^1D)$	6	4	Σ^-, Π, Δ
12.67	„ $+N(^1S)$	2	4	Σ^-
12.23	$N(^2D^0) + N(^3P)$	36	2,4	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi$
13.61	„ $+N(^1D)$	30	2	$\Sigma^+(2), \Sigma^-(3), \Pi(4), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma$
15.05	„ $+N(^1S)$	6	2	Σ^-, Π, Δ
13.43	$N(^2P^0) + N(^3P)$	24	2,4	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(2), \Delta$
14.80	„ $+N(^1D)$	18	2	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi$
16.24	„ $+N(^1S)$	4	2	Σ^+, Π

Es gibt eine Reihe von theoretischen Arbeiten über die Molekülzustände von N_2^- (108 - 111). Tabelle 20 enthält die Energie des Potentialkurvenminimums (T_e) und die Energie der Potentialkurve für große Kernabstände (D) der N_2^- -Potentialenergiekurven relativ zum Schwingungsgrundzustand des neutralen N_2 -Moleküls. Der Wert D_e ist die Differenz von $D - T_e$, und gibt Auskunft über die Tiefe der Potentialkurve. Die Rechnungen ergeben außerdem die Zustände von N bzw. N^- an, in die die Moleküle dissoziieren.

Andererseits kann man aus der Elektronenkonfiguration die Molekülzustände bestimmen. Line (24210)-Konfiguration $\{=(2s\sigma_u)^2(1p\pi_u)^4(3p\sigma_g)^2(1p\pi_g)^1(3p\sigma_u)^0\}$ eines N_2^- -Moleküls ergibt einen ${}^2\Pi_g$ -Zustand. Es handelt sich um ein neutrales Grundzustandsmolekül $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ (Konfiguration: 24200) mit einem Elektron im untersten nicht besetzten Molekülorbital $1p\pi_g$.

Line (23220)Konfiguration ergibt N_2^- in ${}^2\Pi_u, {}^2\Pi_u, {}^2\Pi_u, {}^2\Phi_u, {}^4\Pi_u^-$ Zuständen. Die zugehörige Konfiguration (23210) des neutralen Moleküls ergibt ${}^1\Sigma_u^+, {}^1\Sigma_u^-, {}^1\Delta_u, {}^3\Sigma_u^+, {}^3\Sigma_u^-$ und ${}^3\Lambda_u$ -Zustände.

Vergleicht man die Energien der Potentialkurvenminima T_0 von N_2 -Neutralzuständen mit gleicher Elektronenkonfiguration und die berechneten T_e -Werte der N_2^- -Zustände, die man durch Hinzufügen z.B. eines $1p\pi_g$ -Elektrons zu den neutralen Zuständen erhält, kann man Aussagen darüber machen, ob es gegenüber den Neutralzuständen gebundene N_2^- -Zustände gibt (Tabelle 21).

Tabelle 20

Energie des N_2^- -Potentialkurvenminimums (T_e) und Minimalenergie (D) zur Bildung von N(X) und $N^-(Y)$, beide Werte relativ zu T_0 von $N_2(X^1\Sigma_g^+)$; Dissoziationsenergie der N_2^- -Potentialkurve (D_e) ($D_e = D - T_e$)

Zustände von N und N^-	Minimal- energie (eV)	N_2^- - Zustand	T_e (eV)		D_e (eV)	
			Ref 111	Ref 110		
$N(4S^0)+N^-(3P)$	9.85	${}^2\Pi_g$	1.912 ^a		7.94	
		${}^4\Pi_u$		5.6	6.6	4.2
		${}^2\Pi_u$	7.38 ^b	6.7		2.47
		${}^4\Sigma_g^+$		8.4		1.45
		${}^4\Pi_g$		8.7		1.15
		${}^2\Sigma_u^+$		8.8		1.05
		${}^2\Sigma_g^+$		9.0		0.85
		${}^4\Sigma_g^-$		7.2	8.7	4.0
$N(2D^0)+N^-(3P)$	12.23	${}^2\Delta_g$		8.6	3.6	
		${}^2\Pi_u$		9.0	3.2	
		${}^2\Sigma_g^-$		9.0	3.2	
		${}^2\Phi_u$			8.5	3.7

a): Ref 109 ; b) Ref 108

Tabelle 21

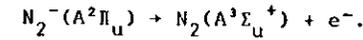
Elektronenkonfiguration, Zustände, nergie des Potentialkurven-
 minimums (T_e) und Dissoziationsprodukte von N_2^- und
 Elektronenkonfiguration und T_0 -Werte der entsprechenden neutralen
 N_2 -Moleküle.

Konfiguration: $(23210) \equiv \{(2s\sigma_u)^2(1p\pi_u)^3(3p\sigma_g)^2(1p\pi_g)^1(3p\sigma_u)^0\}$

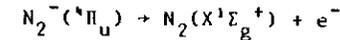
Neutrales Stickstoffmolekül		Negatives Stickstoffmolekulation			
Zustand	T_0 (eV) Ref 81	Elektronenkonfiguration	Zustand	T_e (eV) Ref 111	Zustände von N und N
X $1\Sigma_g^+$	0.0	$N_2(24200) + e^-(1p\pi_g) +$ $+ N_2^-(24210)$	$X^2\Pi_g$	1.912 ^a	$N(4S^0) + N^-(3P)$
A $3\Sigma_u^+$	6.169	$N_2(23210) + e^-(1p\pi_g) +$ $+ N_2^-(23220)$	$A^2\Pi_u$	7.38 ^b	$N(4S^0) + N^-(3P)$
W $3\Delta_u$	7.362		$2\Pi_u$	9.0	$N(2D^0) + N^-(3P)$
B' $3\Sigma_u^-$	8.164		$2\Pi_u$		$N(2D^0) + N^-(3P)$
a' $1\Sigma_u^-$	8.398		$2\Phi_u$	8.5 ^c	$N(2D^0) + N^-(3P)$
w $1\Delta_u$	8.889		$4\Pi_u$	5.6	$N(4S^0) + N^-(3P)$
$1\Sigma_u^+$?				
B $3\Pi_g$	7.353	$N_2(24110) + e^-(1p\pi_g) +$ $+ N_2^-(24120)$	$2\Sigma_g^+$	9.0	$N(4S^0) + N^-(3P)$
a $1\Pi_g$	8.548		$2\Sigma_g^-$	9.0	$N(2D^0) + N^-(3P)$
			$2\Delta_g$	8.6	$N(2D^0) + N^-(3P)$
			$4\Sigma_g^-$	8.7 ^c 7.2	$N(4S^0) + N^-(1D)$
E $3\Sigma_g^+$	(11.87)	$N_2(24100 + 3s\sigma_g) + e^-(3s\sigma_g) +$ $+ N_2^-(24100 + (3s\sigma_g)^2)$	"b" $2\Sigma_g^+$	$T_0 = 11.48$ eV 11.345 eV ^d	

a): Ref 109; b): Ref 108; c): Ref 110; d): Ref 98

Fügt man dem $A^3\Sigma_u^+-N_2$ Molekül ein $1p\pi_g$ -Elektron hinzu,
 erhält man einen $2\Pi_u$ und einen $4\Pi_u-N_2^-$ -Zustand. Huetz et al (108)
 berechnen für die Energie des Potentialkurvenminimums T_e des
 $2\Pi_u-N_2^-$ -Zustandes $T_e = 7.38$ eV. Die $2\Pi_u-N_2^-$ -Potentialkurve
 liegt also innerhalb der Potentialkurve von $A^3\Sigma_u^+-N_2$. Dieser
 Resonanzzustand kann demnach autoionisieren über den Prozess



Dagegen wird für N_2^- im $4\Pi_u$ -Zustand (23220-Konfiguration)
 $T_e = 5.6$ eV (111) angegeben. Ein N_2^- im $4\Pi_u$ -Zustand sollte
 deshalb unterhalb 6.169 eV (= $T_0(A^3\Sigma_u^+N_2)$) metastabil sein,
 weil es nur über den Spin-verbotenen Übergang

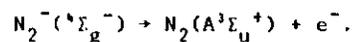
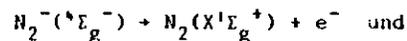


autoionisieren kann. Ist jedoch der von Krauss und Neumann (110)
 berechnete Wert für T_e (= 6.6 eV) von $N_2^-(4\Pi_u)$ richtig, ist
 der Zustand nicht stabil, weil er in den $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Zustand
 autoionisieren kann.

Hiraoka et al (76) schlagen vor, die massenspektrometrische
 Beobachtung von N_2^- nach Elektronenstoß auf ein N_2-O_2 -Gemisch
 mit der Bildung von $N_2^-(4\Pi_u)$ zu erklären.

Weil bei Elektronenstoß mit N_2 im Grundzustand nur Doublett
 N_2^- -Zustände erreicht werden können, ist $N_2^-(4\Pi_u)$ durch
 Elektronenstoßprozesse nicht zugänglich.

Die gleiche Überlegung gilt für $N_2^-(^1\Sigma_g^-)$ (24120-Konfiguration). Diesen Zustand erhält man durch Hinzufügen eines $1p\pi_g$ -Elektrons zu $N_2(B^3\Pi_g)$ (24110-Konfiguration). Übernimmt man den von Thulstrup und Andersen (111) angegebenen T_e -Wert (= 7.2 eV), ist dieser N_2^- -Zustand gegenüber dem neutralen schwach gebunden. Er kann autoionisieren entsprechend



Der erste Prozess ist spin-verboden, beim zweiten müßte, bei Emission eines $1p\pi_g$ -Elektrons, zusätzlich ein Übergang von $1p\pi_u$ nach $3p\sigma_g$ stattfinden. Erreicht man diesen N_2^- -Zustand oberhalb der Dissoziationsenergie, treten als Dissoziationsprodukte $N(^4S^0)$ und das metastabile $N(^1D)$ auf.

N_2^- -Compound-Zustände: Im Energiebereich 7 eV - 28 eV kennt man eine Vielzahl von kurzlebigen N_2^- -Zuständen. Information über N_2^- -Zustände erhält man aus Strukturen in den Anregungsfunktionen verschiedener Schwingungsniveaus angeregter neutraler N_2 -Zustände. Neutrale N_2 -Moleküle im Grundzustand werden mit Elektronen variabler Energie angeregt und die Energie der gestreuten Elektronen wird winkelabhängig analysiert.

Die Anregungsenergie des Schwingungsgrundzustandes $E^3\Sigma_g^+$, $v' = 0$ beträgt 11.87 eV. Elektronen mit 11.87 eV kinetischer Energie geben die gesamte Energie bei der Anregung dieses Zustandes ab und liegen nach dem Stoß als 0 eV Elektronen vor.

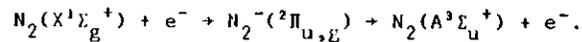
Elektronen mit z.B. 12.8 eV kinetischer Energie geben bei der inelastischen Anregung $E^3\Sigma_g^+$, $v' = 0$ eine Energie von 11.87 eV ab und besitzen nach dem Stoß 0.93 eV kinetische Energie.

Gibt es z.B. bei 12.8 eV einen N_2^- -Zustand, der in den $E^3\Sigma_g^+$, $v' = 0$ autoionisiert, so macht sich dieser N_2^- -Zustand bei entsprechendem Wirkungsquerschnitt als Peak bei 12.8 eV in der Anregungsfunktion von $E^3\Sigma_g^+$, $v' = 0$ bemerkbar.

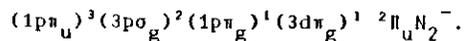
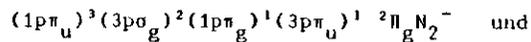
Die 12.8 eV-Elektronen werden kurzfristig im N_2^- -Zustand gebunden, der in $N_2(E^3\Sigma_g^+$, $v' = 0$) und ein Elektron mit 0.93 eV kinetischer Energie zerfällt. Durch winkelabhängige Messungen bei konstanter Anregungsenergie erhält man die Information, in welchem Molekülorbital das Elektron in dem N_2^- -Zustand gebunden war.

Der 1973 erschienene Review Artikel "Resonance in Electron Impact on Diatomic Molecules" von Schulz (6) gibt einen Überblick über die N_2^- -Zustände. Als einziger der vielen beobachteten Resonanzzustände ist die "b"-Resonanz bei 11.48 eV mit Schwingungsniveaus im Abstand $\Delta v = 270$ meV zugeordnet als $N_2^-(^2\Sigma_g^+)$ -Zustand mit der Elektronenkonfiguration $(1p\pi_u)^4(3p\sigma_g)^1(3s\sigma_g)^2$. Es handelt sich um eine "core-excited Feshbach resonance", bei der kurzfristig zwei $(3s\sigma_g)$ -Pydberg-elektronen im Feld des Ionengrundzustandes $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ gebunden sind. die Lebensdauer dieser Resonanz wird mit $\tau = 10^{-12}$ sec, der T_e -Wert mit 11.345 eV, angegeben (98). Den neutralen Zustand $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ mit der Elektronenkonfiguration $(1p\pi_u)^4(3p\sigma_g)^1(3s\sigma_g)^1$ bezeichnet man als "parent"-state, den Ionenzustand $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ mit der Elektronenkonfiguration $(1p\pi_u)^4(3p\sigma_g)^1(3s\sigma_g)^0$ als "grandparent"-state dieser Resonanz.

Neuere Arbeiten zu N_2^- -Resonanzzuständen, die als Strukturen in den Anregungsfunktionen der Valenzzustände $A^3\Sigma_u^+$ und $B^3\Pi_g$ und in den Anregungsfunktionen von Rydbergzuständen auftreten, liegen von der Arbeitsgruppe von Mazeau, Gresteau und Hall vor (12,112). Der $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Zustand mit (2321)-Konfiguration ist der "parent"-state der "a"-Resonanz. Der Streuprozess wird dargestellt als

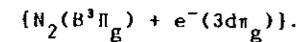
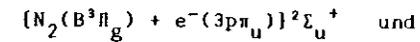
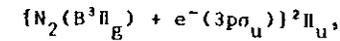


Aus der gemessenen Winkelabhängigkeit der gestreuten Elektronen wird geschlossen, daß zwei Resonanzzustände angeregt werden, und zwar



Die Auswertung nach dem "boomerang"-Modell von Birtwistle und Herzenberg (113,114) ergibt für die Potentialkurve des $N_2(^2\Pi_g)$ -Zustandes $R_0 = 1.42 \text{ \AA}$, $E(R_0) = T_e = 7.4 \text{ eV}$ und $\Gamma = 0.1 \text{ eV}$ ($\tau = 6 \times 10^{-15} \text{ sec}$).

Die "a"-Resonanz hat den $N_2(B^3\Pi_g)$ -Zustand mit $(1p\pi_u)^4(3p\sigma_g)^1(1p\pi_g)^1$ -Konfiguration als "parent"-state. Drei Resonanzzustände werden angeregt, und zwar:



Für die Potentialkurve von $N_2(^2\Pi_u)$ wird $R_0 = 1.40 \text{ \AA}$, $E(R_0) = T_e = 7.4 \text{ eV}$ und $\Gamma = 0.15 \text{ eV}$ ($\tau = 2.7 \times 10^{-14} \text{ sec}$) berechnet.

Nach Thulstrup und Andersen (111,113) unterstützen ihre Rechnungen diese Interpretation. Sie geben jedoch für einen $^2\Pi_g$ -Zustand $T_e = 8.5 \text{ eV}$ und $R_0 = 1.81 \text{ \AA}$ an und der $^2\Pi$ -Zustand, für den sie mit $T_e = 7.1 \text{ eV}$ und $R_0 = 1.54 \text{ \AA}$ ähnliche Werte wie Mazeau et al (112) angeben, ist ein $^2\Pi_u$ -Zustand.

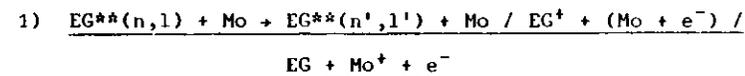
Auf ähnliche Art werden die Resonanzen erklärt, die als Strukturen in den Anregungsfunktionen der Rydbergzustände $E^3\Sigma_g^+$, $a'^1\Sigma_g^+$, $a^1\Pi_g$, $c^3\Pi_u$, $D^3\Sigma_u^+$, $(F)^3\Pi_u$, $(G)^3\Pi_u$ und $H(?)$ auftreten (12).

Theoretische Daten zu N_2^- im Energiebereich dieser Rydbergzustände liegen nicht vor. Strukturen in den $v' = 1, 2$ -Anregungsfunktionen des $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ -Zustandes werden erklärt mit einem (relativ) langlebigen $N_2(^2\Sigma_u^+)$ -Zustand mit $(1p\pi_u)^4(3p\sigma_g)^1(3s\sigma_g)^1(3s\sigma_u)^1$ -Konfiguration. Die Lebensdauer wird mit $1 \times 10^{-13} \text{ sec}$ ($\Gamma = 35 \text{ meV}$) angegeben. Die Potentialkurve dieses N_2^- -Zustandes liegt sehr nahe an der des $E^3\Sigma_g^+$ -Zustandes.

Golden et al (115) beobachten die $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g(0,0)$ -Emission nach Elektronenanregung und das Elektronen-Transmissions-Spektrum. Sie ordnen eine große Anzahl von Strukturen in Übereinstimmung mit der Interpretation von Mazeau und Mitarbeitern (12,112) N_2^- -Zuständen zu.

7.2. Stoßprozesse

In diesem Abschnitt sollen Stoßprozesse beschrieben werden, in denen mindestens ein Stoßpartner ein Stickstoffmolekül im Grundzustand oder in einem angeregten Zustand ist. Wirkungsquerschnitte in der gleichen Größenordnung, wie für solche Stoßprozesse gemessen, werden bei den Rechnungen im Text oben verwendet für Stoßprozesse zwischen einem N_2 im Grundzustand und angeregten N_2 -Molekülen in $^3\Pi_u$ - oder $^1\Sigma_u^+$ -Zuständen.



Bei Stößen zwischen Edelgasatomen (EG^{**}) in hochangeregten Rydbergzuständen und zwei- oder mehratomigen Molekülen (Mo) im Grundzustand finden Prozesse, die die Quantenzahl n und/oder l ändern, Penning-Ionisation und Stoßionisation statt. Die Ionisationsenergie liefern die neutralen Stoßpartner durch Abgabe von Rotationsenergie. Weniger effektiv ist assoziative Ionisation $(EG \times Mo)^+ + e^-$. Hotop und Niehaus (116) untersuchten die Stoßionisation von metastabilen Edelgasatomen in nf-Zuständen ($20 < n < 100$) durch mehratomige Moleküle im Grundzustand. Es wurde ein Strahl von metastabilen Edelgasatomen mit einem Molekülstrahl gekreuzt und die Edelgasionen mit einem Massenspektrometer nachgewiesen. Stickstoffmoleküle im Grundzustand sind wenig effektiv bei der Stoßionisation von EG. Jedoch werden für polare Moleküle große Wirkungsquerschnitte beobachtet. Bei dem Prozeß $Ar^{**} + SF_6 \rightarrow Ar^+ + SF_6^-$ wurde SF_6^- massenspektrometrisch nachgewiesen. Die gemessenen Wirkungsquerschnitte

für Ar sind in Tabelle 22 aufgeführt, zusammen mit berechneten Werten von Matsuzawa (117) und experimentellen Daten von Chupka (118).

Tabelle 22

Absolute Wirkungsquerschnitte für Stoßionisation von hochangeregten

Ar-Atomen $Xe^{**}(n,f; 20 < n < 100)$

$\text{Dim}(\sigma_{\text{Stoß-Ionis.}}) = 10^{-12} \text{ cm}^2$

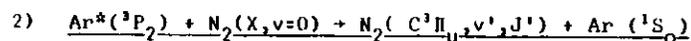
		Ref.Nr
H ₂ O	1.2 ± 0.08	116
NH ₃	0.74 ± 0.07	116
SO ₂	0.40 ± 0.09	116
C ₂ H ₅ OH	0.80 ± 0.11	116
SF ₆	1.5 ± 0.11	116
CH ₃ NO ₂	1.5	118
Ar	· 10 ⁻²	118
N ₂	· 10 ⁻³	118
N ₂	· 10 ⁻⁴	117

West et al (16) und Kellert et al (119) beobachten Stöße zwischen Xe in hochangeregten Rydbergzuständen und SF₆. Sie erzeugen metastabiles Xe in ³P_{0,2}-Zuständen und regen diese mit einem tunable dye Laser in hochangeregte nf-Rydbergzustände (n = 25 - 33) an. Diese besitzen Lebensdauern im Mikrosekundenbereich. Die Xe^{**}(n,f)-Atome wechselwirken mit einem SF₆-Target

mit einem Druck von $(1 - 2) \times 10^{-6}$ Torr. Für den Prozeß $Xe^{**}(n,f) + SF_6 \rightarrow Xe^{**}(n,l) + SF_6$ werden Ratenkonstanten von $(2 - 3) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$ angegeben, für den Stoßionisationsprozeß $Xe^{**} + SF_6 \rightarrow Xe^+ + SF_6^-$ Ratenkonstanten von $(3.8 - 4.3) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$. Die Stoßionisation von $Xe^{**}(n,f; 25 < n < 42)$ durch CCl₄ und CCl₃F ist von Foltz et al (120) untersucht worden. Es werden Ratenkonstanten von $(2.6 - 4.5) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$ für CCl₄ und von $(3.8 - 6.5) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$ für CCl₃F angegeben. Die gleiche Arbeitsgruppe gibt für die Stoßionisation $Xe^{**}(n,f; 22 < n < 41)$ durch NH₃ Ratenkonstanten von $(0.2 - 4.6) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$ an und für das Gesamtquenching von $Xe^{**}(n,f)$ durch NH₃ Ratenkonstanten von $(7.7 - 20) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$ (121).

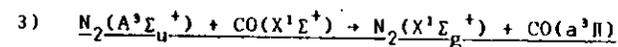
Hitachi et al (122) beobachten das Quenching von He in strahlenden Singulett- und Triplett-Zuständen ($nS \rightarrow 2P$ und $nD \rightarrow 2P$, $3 < n < 9$) durch He-H₂-Stöße (bei T = 300 K). Die angeregten He-Atome befinden sich in niedrig liegenden Rydbergzuständen (n < 10); Stoßionisation durch Übertrag von N₂-Rotationsenergie kann nicht stattfinden. Singulett-Zustände werden etwa 1.5mal effektiver von N₂ gequench als Triplett-Zustände. Die Stöße bewirken eine Änderung der Quantenzahl n bei He und Schwingungsanregung bei N₂. Wirkungsquerschnitte zwischen 8.8 und $4.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ werden angegeben. Für das Quenching des metastabilen 2³S-He-Zustandes durch N₂ ist Penning-Ionisation verantwortlich ($\sigma = 7.9 (+1.2, -0.7) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$).

Als Wirkungsquerschnitt für das Quenchen von $\text{He}(3^1\text{P})$ wird $88 (+13.3, -7.2) \times 10^{-16} \text{cm}^2$ gemessen. Nach Berechnungen trägt der n-changing Stoßprozeß ($\text{He}(3^1\text{P}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{He} + \text{N}_2^*$) mit $55 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ bei, Penning Ionisation ($\text{He}(3^1\text{P}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{He} + \text{N}_2^+ + e^-$) mit $33 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ (123). Hitachi et al (122) legen ihren Berechnungen zu dem n-changing-Quenching Prozeß ein Modell von Bauer et al (124) Humphrey (125) zugrunde. Danach findet der Übergang des $\text{He}^*(n,1)/\text{N}_2(X,v=0)$ - Ausgangszustandes in den $\text{He}^*(n',1')/\text{N}_2(X,v'>0)$ -Endzustand über einen ionischen (He^+/N_2^-)- Zwischenzustand statt. Der Wirkungsquerschnitt wird mit $\sigma = \pi r_c^2$ angegeben, wobei r_c der Abstand zwischen He^+ und N_2^- bei der Energie des Systems ($\text{He}^*(n,1)/\text{N}_2(X,v=0)$) ist. Die Potentialenergiekurve von He^+/N_2^- wird aus dem Ionisationspotential von He, der Elektronenaffinität von N_2 und aus Daten zur Polarisabilität von He und N_2 berechnet.

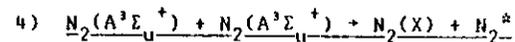


Wegen seiner Bedeutung für den Ar- N_2 -UV Laser untersuchten neben anderen Gruppen Bennett und Flint(126) Cutshall und Muschlitz (127) den Prozeß der Anregungsübertragung zwischen metastabilem Argon und Stickstoffmolekülen. Die Strahlung des zweiten positiven Systems von N_2 ($\text{N}_2(^3\Pi_u) \rightarrow \text{N}_2(^3\Pi_g)$) wurde nachgewiesen. Für den Austauschprozeß wird ein Wirkungsquerschnitt von $(9.4 \pm 1) \times 10^{-16} \text{cm}^2$ (126) bei $T = 664 \text{ K}$ angegeben. In der Reaktionskammer herrschte ein Druck von 1.66 Torr Argon und ein Stickstoff-Gasdruck zwischen 0.5 und 3 Torr(126).

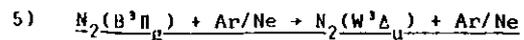
Cutshall et al (127) verwendeten zwei sich kreuzende "supersonic beams" mit einer Argondichte von 10^{14} Atomen pro Steradian und Sekunde und variierten die relative kinetische Energie der Stoßpartner im Bereich 0.06 bis 0.41 eV. Aus der Beobachtung der $(C + B)\text{-N}_2$ -Emission schließen sie auf eine intensive Besetzung hochliegender Rotationsniveaus des C-Zustandes oberhalb einer Stoßenergie von 0.2 eV. Aus den Daten folgern sie, daß die Bindungslänge des Stickstoffmoleküls beim Stoß größer als die im Grund- oder im C-Zustand ist. Es wird vorgeschlagen, diese Tatsache mit der kurzfristigen Bildung eines $\{\text{Ar}^+/\text{N}_2^-\}$ -Komplexes zu deuten.



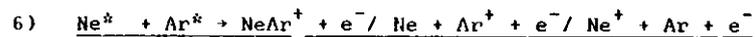
Taylor und Setser(128) messen für den Quenchprozeß von N_2 im niedrigsten Triplet-Zustand durch CO-Moleküle im Grundzustand Ratenkonstanten von $(5.0 \pm 3) \times 10^{-12} \text{cm}^3/\text{sec}$. Die $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ -Emission wurde nachgewiesen. Berechnungen mit einem "distorted-wave"-Modell (129) ergeben Ratenkonstanten, die um eine Zehnerpotenz kleiner sind.



Nadler et al (94) und Clark und Setser (103) beobachteten den sogenannten "energy-pooling"-Stoßprozess zweier angeregter Stickstoffmoleküle im $\text{A}^3\Sigma_u^+$ -Zustand. Durch den Stoß werden angeregte N_2^* -Moleküle im $\text{B}^3\Pi_g$, $\text{C}^3\Pi_u$, $\text{C}'^3\Pi_u$ und im oberen, bisher unbekanntem, Zustand der Hermann-Infrarot-Banden gebildet. Wirkungsquerschnitte liegen im 10^{-14} bis 10^{-15}cm^2 -Bereich.



Sadeghi und Setser (130) erzeugen in einem Stickstoff-Edelgas(Ar/Ne)-Gemisch $N_2(B)$ -Moleküle durch Laser-Anregung von $N_2(A)$ und beobachten die $B \rightarrow A$ Emission. Es wird ein Relaxationsprozess von Schwingungsniveaus des $N_2(B)$ nachgewiesen und durch Stoßkopplung zwischen dem $B^3\Pi_g$ und dem $W^3\Delta_u$ -Zustand erklärt. Die Schwingungsenergien dieser beiden Zustände liegen dicht beieinander und unterscheiden sich teilweise nur um wenige 100 cm^{-1} . Wirkungsquerschnitte für diesen Stoßprozess sollen in einer späteren Veröffentlichung angegeben werden.



Neynaber und Tang (131 und Referenzen) untersuchen Stoßprozesse zwischen metastabilem $Ne^*(3s^3P_{2,0})$ und $Ar^*(4s^3P_{2,0})$ -Atomen (Tabelle 23).

Tabelle 23

Energien von Ar^+/Ne^+ und Ar^*/Ne^* (eV)

n	$X^+ (n-1)p^5$		$X^* (n-1)p^5ns$	
	$2p_{3/2}$	$2p_{1/2}$	$3p_2$	$3p_0$
Ar 3	15.7597	15.9373	11.55	11.72
Ne 4	21.565	21.662	16.62	16.71

Frühere Arbeiten dieser Autoren beschäftigen sich mit Stößen zwischen metastabilen He- und Ne-Atomen. Sie beobachten assoziative Ionisation ($NeAr^+ + e^-$) und Penning- bzw. Stoßionisation ($Ne + Ar^+ + e^-$ bzw. $Ar + Ne^+ + e^-$). Sie geben für den Penningionisationsprozeß bei einer relativen kinetischen Energie von $W = 0.033\text{ eV}$ der beiden Stoßpartner einen Wirkungsquerschnitt von $\sigma(W=0.033\text{ eV}) = (36.6 \pm 12.9) \times 10^{-16}\text{ cm}^2$ an. Ein Wert in der gleichen Größenordnung wird für den Stoßionisationsprozeß gemessen.

L e b e n s l a u f

Diese Arbeit entstand in der Zeit zwischen April 1977 und Oktober 1980 in der Synchrotronstrahlungs-Forschungsgruppe F 41 des Deutschen Elektronen Synchrotrons DESY .

Herrn Prof.Dr.H.Baumgärtel möchte ich für die Überlassung des Themas und für die aufgeschlossene Betreuung und Förderung herzlich danken.

Den Herren Dr.H.Schenk,Dipl.-Phys. M.Kratzat und Dr.R.Zietz danke ich für die gute Zusammenarbeit und für fruchtbare Diskussionen.

Für wertvolle Hinweise danke ich Herrn Prof.Dr.R.Locht (Universität Liège), Herrn Dr.V.Saile (DESY Hamburg) und Herrn Dr.E.Illenberger (Freie Universität Berlin).

Herrn Dr.P.Gürtler (Universität Hamburg) und Herrn Dr.E.E.Koch (DESY Hamburg) danke ich dafür, daß sie mir bisher unveröffentlichte Spektren von Photoionisationsmessungen an N_2 von P.Dehmer und W.A.Chupka zugänglich machten.

Bei allen hier nicht namentlich genannten Mitgliedern der Gruppe F 41 bedanke ich mich für die fruchtbare und lehrreiche Kooperation und ihr Interesse und ihre Hilfe. Für das Schreiben dieser Arbeit bedanke ich mich bei Frau B.Baasner.

Berlin, im Februar 1981

- geboren am 29. September 1948 in Helmstedt
- Volksschule in Braunschweig 1955-1959
- Wilhelm-Gymnasium in Braunschweig 1959- Mai 1967
- Wehrdienst Juli 1967 - September 1968
- Studium der Physik
1968-1971 Technische Universität Braunschweig
1971-1977 Universität Hamburg
Experimentelle Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik mit dem Thema "Dissoziative Anregung von Kohlenwasserstoffen (Alkane: Methan bis Heptan)"
in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof.Dr. W. Sroka (†)
als wissenschaftlicher Mitarbeiter beschäftigt
März - Mai 1977 Universität Freiburg/Breisgau
seit Mai 1977 Freie Universität Berlin in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof.Dr. H. Baumgärtel

