

Interner Bericht  
DESY F41-75/02  
Januar 1975

DESY-Bibliothek

19. MRZ. 1975

Fluoreszenzuntersuchungen der Dissoziation und Ionisation  
von Molekülen mit der Synchrotronstrahlung im Vakuum-UV  
am Beispiel des CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O  
- Projektstudie -

von

Rüdiger Zietz



Fluoreszenzuntersuchungen der Dissoziation und Ionisation  
von Molekülen mit der Synchrotronstrahlung im Vakuum-UV  
am Beispiel des  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$   
- Projektstudie -

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

von

Rüdiger Zietz

Hamburg 1974



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Dissoziative Anregung durch Photonen	3
2.1 Photoabsorption in Gasen	3
2.2 Betrachtung der Dissoziation im Raum der Potentialflächen	4
3. Photoionisierung in angeregte Zustände	12
3.1 Molekülorbitale	12
3.2 Direkte Photoionisation	13
3.3 Autoionisation	13
4. Beschreibung der Vorversuche mit der Linienlichtquelle	15
4.1 Bemerkungen zu den Vorversuchen	15
4.2 Das Meßprinzip	16
4.3 Abschätzungen der Zählraten	16
4.4 Die Meßanordnung	17
4.4.1 Die UV-Lichtquelle und der Primärmonochromator	18
4.4.2 Die Fluoreszenzkammer	19
4.4.3 Nachweis und Registrierung der Fluoreszenz	20
4.5 Durchführung und Ergebnisse der Messungen	21
5. Experimente mit der Synchrotronstrahlung	27
5.1 Das Synchrotron als Vakuum-UV Lichtquelle	27
5.2 Experimenteller Aufbau	28
5.2.1 Die UV-Lichtquelle	29
5.2.2 Der Vakuum-Monochromator	29
5.2.3 Die Fluoreszenzkammer	30
5.2.4 Die Impulsverarbeitung und -registrierung	31
5.3 Durchführung der Messungen mit der Synchrotronstrahlung am DESY	33
6. Untersuchung der Fluoreszenzstrahlung von CO <sub>2</sub> im nahen UV	35
6.1 Zustände des CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> und die optisch erlaubten Übergänge zwischen ihnen	35
6.2 Das Emissionsspektrum von CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	36
6.3 Die Photoanregungsfunktion des Übergangs CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (B → X̄)	38

6.4	Deutung der Strukturen in der Photoanregungsfunktion des $\text{CO}_2^+$ ( $\tilde{\text{B}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$ ) Übergangs	41
7.	Untersuchung der Fluoreszenzstrahlung von $\text{N}_2\text{O}$ im nahen UV	44
7.1	Elektronische Zustände von $\text{N}_2\text{O}^+$ und ihre optisch erlaubten Übergänge	44
7.2	Das Emissionsspektrum von $\text{N}_2\text{O}^+$	45
7.3	Die Photoanregungsfunktion des Übergangs $\text{N}_2\text{O}^+$ ( $\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$ )	47
7.4	Deutung der Strukturen in der Photoanregungsfunktion	49
8.	Photodissoziative Anregung von $\text{N}_2\text{O}$	51
8.1	Allgemeine Bemerkungen	51
8.2	Fluoreszenzstrahlung von $\text{N}_2\text{O}$ im Spektralbereich von 1050 bis 1350 Å	51
8.3	Deutung der Fluoreszenzstrahlung von $\text{N}_2\text{O}$ im Spektralbereich von 1050 bis 1350 Å <sup>2</sup>	53
8.3.1	Emission von N-Multiplettstrahlung	55
8.3.2	Emission von O-Multiplettstrahlung	56
8.3.3	Vergleich des Fluoreszenzspektrums mit dem durch Elektronenstoß angeregten Emissionsspektrum von $\text{N}_2\text{O}$	57
9.	Weiterführende Messungen	66
9.1	Kontrollmessungen	66
9.2	Verbesserungen der Untersuchungsmethode	67
9.3	Weiterentwicklung der Untersuchungsmethoden	68
9.3.1	Fluoreszenzmessungen	68
9.3.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	68
9.3.3	Nachweis von neutralen metastabilen Bruchstücken	69
10.	Zusammenfassung	71
	Literaturverzeichnis	72

## 1. Einleitung

Die Untersuchung der Potentialflächen von kleinen Molekülen und der Prozesse, die über die Potentialflächen ablaufen, ist von grundlegender Bedeutung für die Molekülphysik, da die physikalischen Eigenschaften der Moleküle wesentlich durch die Form und Lage der Potentialflächen bestimmt sind.

Bei der Untersuchung solcher Prozesse kommen neben den theoretischen Methoden unterschiedliche experimentelle Methoden zur Anwendung:

Zur Anregung der Moleküle können insbesondere Photonen, Elektronen und Ionen benutzt werden. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte (Elektronen, Atome, Moleküle und Ionen) kann durch Energie- und Massenanalyse sowie durch Spektroskopie der emittierten oder absorbierten Strahlung durchgeführt werden.

Während bei der Photoanregung die bekannten optischen Auswahlregeln (s. Herzberg<sup>1</sup>) gelten, trifft das für Elektronen und Ionen kleiner Energie nicht zu.

In dieser Arbeit geschieht die Anregung der Moleküle durch monochromatische Photonen im Spektralbereich von 1000 bis 400 Å, und die von den Reaktionsprodukten emittierte Fluoreszenzstrahlung wird spektroskopisch untersucht.

Diese Nachweismethode hat gegenüber anderen den Vorteil, daß strahlende neutrale und ionisierte Fragmente nachgewiesen und die quantenmechanischen Zustände der Fragmente bestimmt werden können.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch Abschätzungen, Vorversuche mit einer Linienlichtquelle und einem ersten provisorischen Experiment am Synchrotron zu klären, ob Photoreaktionen wie dissoziative Anregung und Ionisation von Molekülen mit Hilfe der Synchrotronstrahlung durch Nachweis der Fluoreszenzstrahlung untersucht werden können. Dabei werden hauptsächlich qualitative Untersuchungen durchgeführt. Die genauere Untersuchung der Wirkungsquerschnitte für die Fluoreszenzanregung setzt weitere Messungen voraus (s. Abschn. 9).

Die Messung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Energie der Primär- und der Sekundärphotonen bietet die Möglichkeit, detaillierte Kenntnisse über hochliegende Potentialflächen zu erhalten.

Im Spektralbereich des Vakuum-UV unterhalb von  $1050 \text{ \AA}$  ergeben sich durch das Fehlen von optisch durchlässigen Materialien und die geringe Reflektivität der Metalle (Reflektionsgitter) beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten. Hinzu kommt, daß es nur wenige geeignete kontinuierliche Lichtquellen für diesen Spektralbereich gibt (s. Samson<sup>2</sup>). Bei der Untersuchung der Fluoreszenz von Molekülen muß außerdem bei geringem Druck des Gases gemessen werden, um einen wesentlichen Einfluß von Sekundärprozessen wie z.B. Stoßlöschung zu vermeiden. Bei früheren Untersuchungen der Fluoreszenz von Molekülen (z.B. Beyer und Welge<sup>3,4</sup>) wurden deshalb intensive Linienlichtquellen verwendet. Um Strukturen im Verlauf des Wirkungsquerschnittes für Fluoreszenzanregung festzustellen, ist es aber notwendig, die Photonenenergie kontinuierlich zu variieren, wobei gleichzeitig eine möglichst schmale Energieverteilung erwünscht ist.

Das Interesse an Reaktionen, wie dissoziative Anregung und Bildung angeregter Ionen, ist für  $\text{CO}_2$  stark angestiegen, seitdem von Barth et al.<sup>5,6</sup> mit den Marssonden Mariner 6, 7 und 9 Spektren der UV-Strahlung der oberen Marsatmosphäre aufgenommen wurden.

Beim  $\text{N}_2\text{O}$  ist das Interesse mehr auf allgemeine molekülphysikalische Aspekte gerichtet;  $\text{N}_2\text{O}$  stellt für molekülphysikalische Untersuchungen ein sehr geeignetes Objekt dar, weil es mehrere Möglichkeiten der Fluoreszenzanregung bei den verschiedenen Dissoziations- und Ionisationsprozessen durch Vakuum-UV Photonen ( $\lambda_p < 1000 \text{ \AA}$ ) besitzt. Die Strahlung der atomaren Dissoziationsfragmente im Vakuum-UV ist weitgehend frei von Überlagerung durch Molekülstrahlung. Sie wird hier bei längeren Wellenlängen als  $1050 \text{ \AA}$  beobachtet.

## 2. Dissoziative Anregung durch Photonen

### 2.1 Photoabsorption in Gasen

Die Absorption von Vakuum-UV Photonen durch Gasmoleküle im elektronischen Grundzustand kann folgende Prozesse bewirken, die zur Emission von sichtbarem oder ultraviolettem Licht führen können:

- a) direkte dissoziative Anregung,
- b) prädissoziative Anregung, d.h. Anregung diskreter molekularer Zustände, von denen aus strahlungslose Übergänge in ein Dissoziationskontinuum stattfinden,
- c) direkte Ionisation, die zu elektronisch angeregten Ionenzuständen führt,
- d) Anregung durch Prä- oder Autoionisation, d.h. eine Anregung diskreter molekularer Zustände, der ein strahlungsloser Übergang in ein Ionisationskontinuum folgt,
- e) dissoziative Ionisation mit gleichzeitiger Anregung,
- f) Anregung von Fluoreszenzstrahlung des Muttermoleküls.

Die direkten Anregungsprozesse a, c und e) sind mit einer kontinuierlichen Absorption über einen gewissen Energiebereich der Primärphotonen verbunden, während bei den Prozessen b, d und f) sich die Anregung diskreter Zustände auch als entsprechend scharfe Strukturen in den Absorptionsspektren bemerkbar machen.

In diesem Abschnitt werden die Prozesse a, b und e) näher beschrieben, im Abschnitt 3 die Prozesse c und d).

Für stabile molekulare Zustände ist ein Zerfall unter Emission von Strahlung (Prozeß f) nur wahrscheinlich, wenn keine erlaubten Möglichkeiten der (schnelleren) Prädissoziation oder -ionisation bestehen. Bei diesen Messungen wurden wie zu erwarten keine Hinweise auf Strahlung des Muttermoleküls bei Photonenenergien zwischen 12,4 und 31,0 eV (s. Abschn. 5) gefunden.

Unter einem dissoziativen Anregungsprozeß versteht man einen Prozeß, bei dem ein Molekül nach vorheriger Anregung in Bruchstücke dissoziiert, von denen mindestens eines elektronisch angeregt ist.

## 2.2 Betrachtung der Dissoziation im Raum der Potentialflächen

Eine qualitative Betrachtung der Dissoziation läßt sich besonders gut im Raum der Potentialenergieflächen durchführen. Ein aus  $N$  Atomen bestehendes Molekül hat  $f = 3N-6$  ( $3N-5$  für lineare Moleküle) innere Freiheitsgrade. Zusammen mit der Energieachse spannen sie einen  $(f + 1)$ -dimensionalen Raum auf, in dem die  $f$ -dimensionalen Potentialhyperflächen liegen.

Hier soll nur der Fall der linearen dreiatomigen Moleküle, die auch in den elektronisch angeregten Zuständen linear sind, speziell  $XYX$  und  $YXY$  betrachtet werden. Dabei werden nur Schwingungen längs der Symmetrieachse berücksichtigt, also Biegeschwingungen vernachlässigt ( $\nu_2=0$ ). Dann ist die potentielle Energie nur noch eine Funktion der beiden Bindungsabstände  $r_1$  und  $r_2$  und die Potentialfläche ist in dieser Näherung als Fläche im dreidimensionalen Raum darstellbar.

Nach Herzberg<sup>7</sup> (Bd. III, S. 429 ff.) ist es durch eine bestimmte Wahl des Winkels zwischen der  $r_1$ - und  $r_2$ -Achse (und verschiedener Skalen bei unsymmetrischen Molekülen) möglich, daß der Massenpunkt bei seiner Bewegung auf der Potentialfläche sowohl die potentielle als auch die kinetische Energie der Atome des Moleküls repräsentiert. Aus diesem Bild der Potentialflächen folgt für das symmetrische Molekül  $YXY$ , daß eine Anregung der symmetrischen Streckschwingung ( $\nu_1$ ) zu einer Schwingung des Bildpunktes längs der Diagonalen ( $r_1(Y-XY)=r_2(YX-Y)$ ) der beiden Koordinaten führt, die bei höheren Anregungen zur totalen Dissoziation führen kann.

Die Anregung von antisymmetrischen Schwingungen ( $\nu_3$ ) führt zu Schwingungen rechtwinklig zur Diagonalen vom Minimum der Potentialfläche aus. Hochangeregte  $\nu_3$  Schwingungen führen zu komplizierten Lissajous Bewegungen des Massenpunktes (Überlagerung von symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen mit verschiedenen Amplituden und Phasen), da er sich nach einer Hinbewegung nicht in gleicher Richtung, sondern in Richtung des größten Gefälles zurückbewegt.

Sowohl der Dissoziationsprozeß, der zu Fragmenten im elektronischen Grundzustand, als auch der, der zu angeregten (einschließlich ionisierten) Fragmenten führt, kann folgendermaßen gesehen werden. Als Ergebnis der Absorption eines Photons durch ein Molekül im Grundzustand erscheint der Bildpunkt des angeregten Moleküls auf einer energetisch höherliegenden Potentialkurve mit einer bestimmten Symmetrie und Multiplizität.

Die klassische Interpretation des Franck-Condon Prinzips besagt nun, daß die Geometrie des Moleküls beim Erscheinen des Bildpunktes auf der oberen Potentialfläche nahezu mit der des Moleküls im elektronischen Grundzustand übereinstimmt und daß das Molekül in diesem Augenblick nur wenig kinetische Energie besitzt, wenn sich das Molekül vor der Absorption in einem Gas bei Zimmertemperatur befindet. Diese Bedingungen werden nur durch nahezu senkrechte Übergänge erfüllt.

Als Minimalenergie  $E_{\min}$  für eine bestimmte dissoziative Anregung wird im folgenden die gesamte potentielle Energie der separierten Fragmente bezeichnet, also die Summe aus der betreffenden Dissoziationsenergie  $D$ , den elektronischen Anregungsenergien  $E_{\text{Anreg.}}$  der Fragmente sowie gegebenenfalls den Ionisierungsenergien  $I$  der ionisierten Fragmente.

Meist setzt die Anregung der Strahlung erst bei einer höheren Energie, der sogenannten Aufttritts- oder Einsatzenergie, ein. Die Einsatzenergie übersteigt die Minimalenergie um die Überschußenergie. Die Größe der Überschußenergie ergibt sich aus der Form und der Lage der Potentialflächen sowie der Art der Dissoziation.

Wenn die Energie, die das Molekül nach der Anregung besitzt, höher als die Minimalenergie der betreffenden dissoziativen Anregung ist und keine energetisch höheren Potentialbarrieren dazwischenliegen, kann das Molekül anschließend in einer einzigen Halbschwingung des repräsentativen Punktes ohne komplizierte Lissajous Bewegung dissoziieren. Dann handelt es sich um eine direkte dissoziative Anregung, die nach Herzberg<sup>7</sup> (Bd. III, S. 445) typischerweise innerhalb von  $10^{-12}$  -  $10^{-13}$  s erfolgt, nachdem das Molekül in den instabilen Zustand gebracht wurde.

Im folgenden soll der Einfluß der Form und der Lage der oberen Potentialflächen auf den Ablauf der dissoziativen Anregung und die Zusammenhänge zwischen den dabei auftretenden Energien näher betrachtet werden.

Bei der Dissoziation, hier speziell der dissoziativen Anregung, kann man zwischen zwei Grenzfällen hinsichtlich der Form der Potentialfläche des angeregten Zustandes unterscheiden von der aus die Dissoziation beginnt.

I. Der angeregte Molekülzustand ist instabil (abstoßend) oder besitzt nur ein flaches Minimum.

Die Abbildungen 1 a, b, c zeigen für das fiktive Molekül  $XY_2$  schematisch und stark vereinfacht jeweils ebene Schnitte im Raum der Potentialflächen, die parallel zur Energieachse liegen und das Minimum der Potentialfläche des Grundzustandes enthalten (s. Abb. 2).

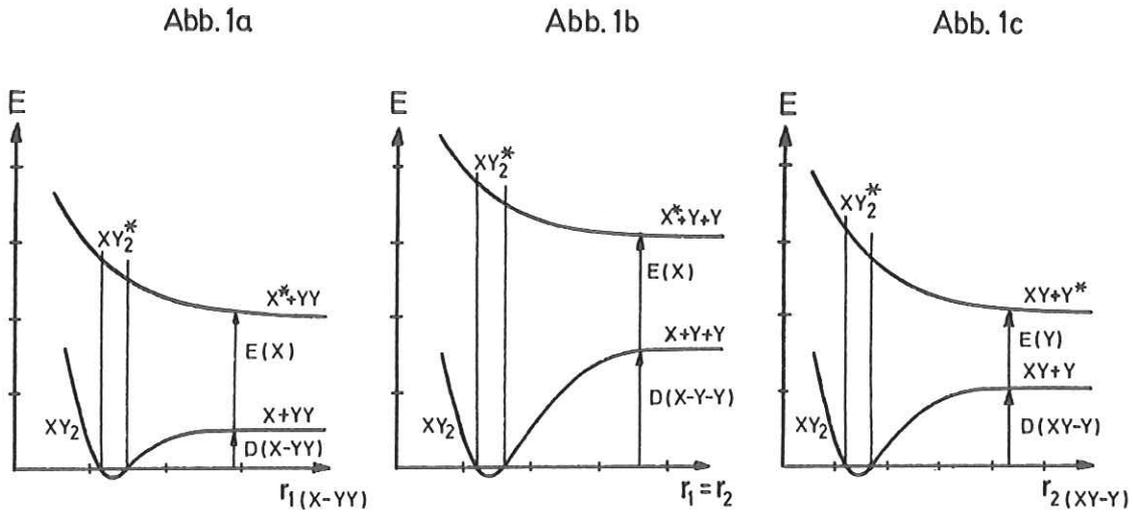


Abb. 1 a, b, c Schematische Darstellung von ebenen Schnitten im Raum der Potentialflächen eines fiktiven Moleküls  $XY_2$ . Die senkrechten Linien geben näherungsweise den Franck-Condon Bereich an.

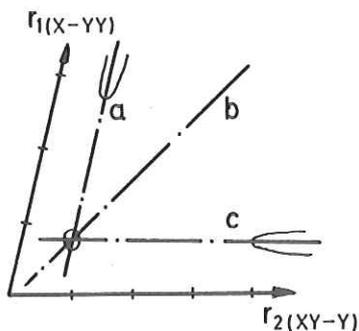


Abb. 2 Orientierung der Schnitte a, b und c im Raum der Potentialflächen

Bei der Abbildung 1 a verläuft der Schnitt parallel zur  $r_1$ -Koordinate (dabei wird vorausgesetzt, daß die Gleichgewichtsabstände XY-Y und Y-Y übereinstimmen), bei Abbildung 1 b etwa in Richtung der Diagonalen zwischen der  $r_1$ - und der  $r_2$ -Koordinate und bei Abbildung 1 c parallel zur  $r_2$ -Koordinate. Beim symmetrischen Molekül YXY unterscheiden sich die Dissoziationen in Y und XY sowie YX und Y nicht bezüglich der Energie. Die Dissoziation in  $Y_2$  und X (interne Rekombination) tritt nur auf, wenn gewinkelte Zustände beteiligt sind.

In der Abbildung 1 a, b, c ist der Einfachheit halber das bzw. ein atomares Fragment als angeregt angenommen worden. Wenn das molekulare Fragment (Abb. 1 a, c) oder ein anderes atomares Fragment angeregt ist, muß die entsprechende Anregungsenergie an die Stelle der eingezeichneten treten. Wie man erkennt, gilt in allen drei Fällen, daß bei einer Anregung innerhalb des Franck-Condon Bereiches die direkte dissoziative Anregung möglich ist.

II. Der angeregte Molekülzustand besitzt eine stabile Gleichgewichtskonfiguration (ausgeprägtes Minimum der potentiellen Energie).

- a) Eine direkte dissoziative Anregung ist in diesem Fall nur möglich, wenn das Minimum der Potentialfläche im Vergleich zu dem des Grundzustandes bei größeren  $r_1$ - und/oder  $r_2$ -Werten liegt. Qualitativ gilt dann die Abbildung 3 für alle Schnitte a, b und c oder mindestens für eine der partiellen Dissoziationen, nämlich daß die potentielle Energie bei Anregung im Franck-Condon Bereich größer als die Minimalenergie sein kann.

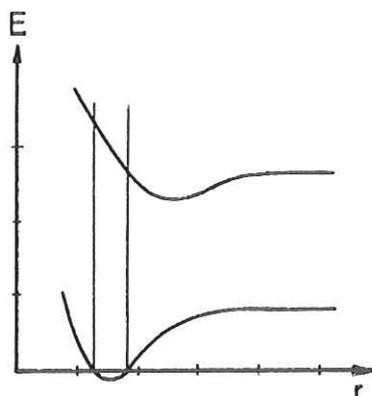


Abb. 3 Franck-Condon Übergang auf den abstoßenden Teil einer Potentialfläche mit Minimum

b) Falls die Anregung innerhalb des Franck-Condon Bereiches zu potentiellen Energien des Systems führt, die kleiner sind als die Minimalenergien der betreffenden Dissoziationsmöglichkeiten, entsteht ein angeregter gebundener Molekülzustand und es setzt eine Lissajous-Bewegung des Bildpunktes ein, die außer bei reiner Anregung der  $\nu_1$  Schwingung jeden Punkt der Potentialfläche mit kleinerer potentieller Energie als die des Systems (falls nicht durch eine Potentialbarriere getrennt) erreichen kann. Wenn der Bildpunkt sich dabei einer anderen instabilen Potentialfläche, die zu einem anderen elektronischen Zustand gehört, genügend nähert (z.B. bei einer Durchdringung zweier Potentialflächen), so ist bei Erfüllung der Auswahlregeln für strahlungslose Übergänge (s. Herzberg<sup>7</sup>) mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Übergang auf diese Potentialfläche mit anschließender Dissoziation möglich. Diesen Vorgang nennt man nach Herzberg Prädissoziation durch elektronischen Übergang (s. Abb. 4).

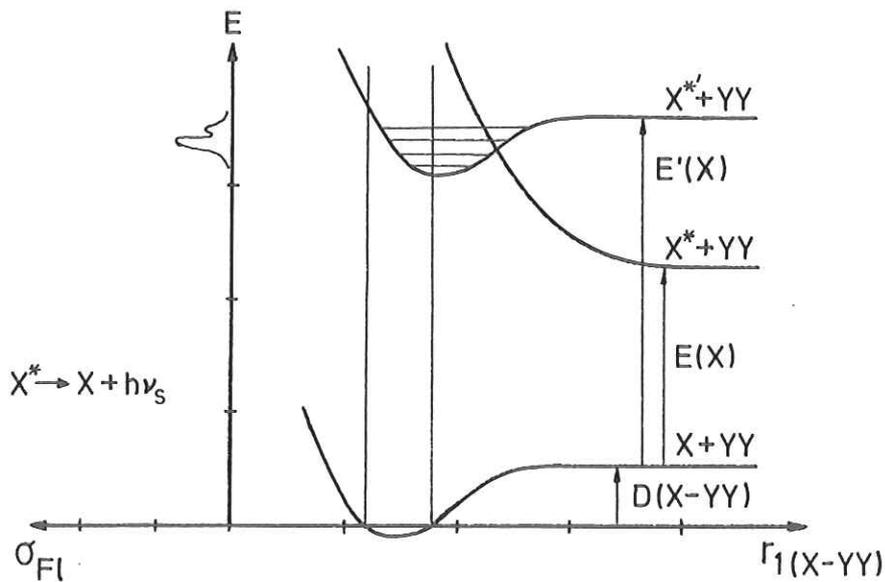


Abb. 4 Schematische Darstellung eines möglichen prädissoziativen Zerfalls von  $XY_2^*$  nach  $X^* + Y_2$  und des Verlaufes des Fluoreszenzwirkungsquerschnittes  $\sigma_{Fl}$

Weitere Möglichkeiten des Zerfalls von angeregten gebundenen Molekülzuständen außer der Prädissociation sind der Übergang auf tieferliegende Zustände unter Emission von Strahlung sowie die Prä- oder Autoionisierung (s. Abschn.3). Ein strahlender Zerfall ist unwahrscheinlich, wenn die Möglichkeit der Prädissociation oder -ionisation besteht, da die Lebensdauer für strahlungslose Übergänge meist wesentlich kürzer ist.

Die Fälle I und II bilden beim dreiatomigen Molekül nur die Grenzfälle. Es sind auch Fälle dazwischen möglich, z.B. daß die obere Potentialfläche für mindestens eine der partiellen Dissoziationen instabil ist, bezüglich der totalen Dissoziation aber ein Potentialminimum besteht (s. Abb. 5 a und b).

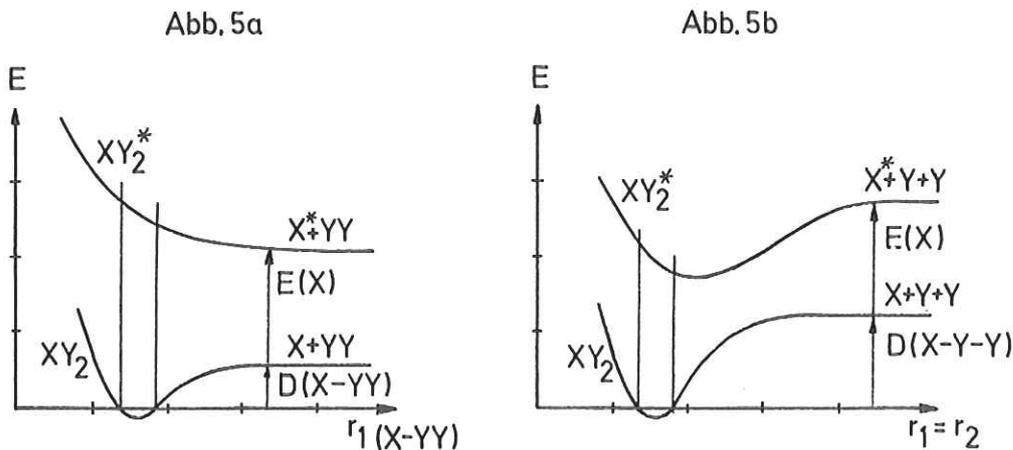


Abb. 5 a und b Schematische Darstellung von Schnitten zur Erläuterung des Grenzfalles. Orientierung der Schnitte wie bei Abb. 1 a und b

Die Gestalt der Potentialfläche zeigt zwei Täler, die etwa parallel zu den  $r_1$ - und  $r_2$ -Koordinaten im Abstand der Bindungslänge X-Y bzw. Y-Y verlaufen und dazwischen für große Werte von  $r_1$  und  $r_2$  ein ausgedehntes Plateau. Bei dieser Potentialfläche führt fast jede Anregung durch Photonen zu einer partiellen Dissoziation.

Wenn die potentielle Energie des Moleküls im angeregten Zustand die Minimalenergie der betreffenden Dissoziation übersteigt, so wird die Überschußenergie auf die Dissoziationsprodukte übertragen.

Bei der partiellen Dissoziation von dreiatomigen Molekülen teilt sich die Überschußenergie in kinetische Energie der beiden Fragmente und in Schwingungsenergie des molekularen Fragmentes auf.

Zur Anregung der Schwingungen des molekularen Fragmentes bei der direkten partiellen Dissoziation gibt Herzberg<sup>7</sup> (Bd. III, S. 448) eine anschauliche Erklärung. Danach ist es sehr wahrscheinlich, daß der Bildpunkt des Systems nicht direkt dem Verlauf des Tales folgt, sondern dabei eine "sekundäre" Schwingung zwischen den Seiten des Tales ausführt. Die "sekundäre" Schwingung bleibt auch bei großen Werten von  $r_1$  (oder  $r_2$ ) erhalten und korrespondiert mit der Schwingungsenergie des molekularen Fragmentes, welches bei dem Dissoziationsprozeß entsteht.

Zur Aufteilung der kinetischen Energie auf das atomare Fragment mit der Masse  $m$  und das molekulare Fragment mit der Masse  $M$  gilt, daß nach der Impuls- und Energieerhaltung das leichtere Fragment  $m$  den größeren Anteil  $M/(m+M)$  von der gesamten kinetischen Energie übernimmt.

Bei der Aufteilung der Überschußenergie in kinetische Energie und Schwingungsenergie sind nach Shuler et al.<sup>8</sup> zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

1. Eine starke Kopplung zwischen den Fragmenten bzw. lange Dauer der Dissoziation führt zu einer statistischen Verteilung der verfügbaren Energie auf die kinetische Energie und die inneren Freiheitsgrade (hier nur Schwingungsenergie des molekularen Fragmentes).
2. Eine sehr kurze Lebensdauer des angeregten Zustandes bzw. eine schwache Wechselwirkung zwischen den Fragmenten führt zu einem Prozeß, der als der zweite Teil eines Stoßes von  $A + BC$  vom Augenblick des kleinsten gegenseitigen Abstandes an betrachtet werden kann.

Bei der totalen Dissoziation von dreiatomigen Molekülen verteilt sich die Überschußenergie als kinetische Energie auf die drei Fragmente. Die Verteilung ist nicht vorbestimmt; z.B. kann bei drei gleichgroßen Massen der Anteil der kinetischen Energie eines Fragments zwischen Null und  $2/3$  der Überschußenergie betragen.

### 3. Photoionisierung in angeregte Zustände

In diesem Abschnitt wird die Bildung von angeregten Ionenzuständen, die bei der Absorption von Photonen durch Moleküle im Grundzustand entstehen, näher erläutert.

#### 3.1 Molekülorbitale

Eine Möglichkeit der theoretischen Behandlung der Moleküle ist die Molekülorbital-Approximation, die sich besonders gut für die Diskussion der verschiedenen Ionisationsprozesse, insbesondere der direkten Ionisation und der Autoionisation eignet.

Der Molekülorbital-Approximation in einfachster Näherung liegt zugrunde, daß sich jedes Elektron unabhängig von den anderen im gemeinsamen Potential der Kerne und einem gemittelten Potential der restlichen Elektronen bewegt.

Die sich ergebenden Ein-Elektronen-Schrödinger Gleichungen sind genähert lösbar und ergeben die sogenannten Molekülorbitale, die dann unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips in der Reihenfolge steigender Energie bis zur Kompensation der Kernladung mit Elektronen aufgefüllt werden.

Die Molekülorbitale-Eigenfunktionen können als bindend, nichtbindend oder antibindend charakterisiert werden. Das äußert sich dadurch, daß sich nach der Entfernung eines Elektrons aus einem bestimmten Molekülorbital ein vergrößerter, ein unveränderter oder ein verkleinerter Gleichgewichtsbindungsabstand des Molekülions einstellt.

Nach dem Theorem von Koopmans<sup>9</sup> gilt, daß der berechnete Energieorbitaleigenwert gleich dem Wert der Ionisierungsenergie des betreffenden Molekülorbitals ist. Als Ionisierungspotential wird in dieser Arbeit jeweils die Energiedifferenz zwischen dem Molekülgrundzustand und den betreffenden elektronischen Ionenzuständen angegeben.

Auf experimentelle Weise kann man Informationen über die bei der Photoionisation erreichbaren elektronischen und schwingungsmäßigen Zustände des Molekülions aus den Photoelektronenspektren

(Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen bei konstanter Photonenenergie) oder aus den Absorptionsspektren im Vakuum-UV (Konvergenzgrenze von Rydberg-Serien) erhalten.

Die Moleküle  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  haben jeweils 16 Valenzelektronen und sind wie ihre Molekülionen (15 Valenzelektronen) in Übereinstimmung mit der Regel von Walsh<sup>10</sup> linear.

### 3.2 Direkte Photoionisation

Die direkte Photoionisation eines dreiatomigen Moleküls kann wie folgt im Raum der Potentialflächen (Abschn. 2) betrachtet werden. Wenn die Energie des absorbierten Photons größer ist als die potentielle Energie des elektronischen Ionengrundzustandes für  $v'=0$  und die Potentialfläche dieses Ionenzustandes mit einem vertikalen Franck-Condon Übergang mindestens erreicht werden kann, findet mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Übergang in ein Ionisationskontinuum statt. Bei ausreichender Photonenenergie kann das gebildete Molekülion auch elektronisch und/oder schwingungsmäßig angeregt sein. Die Differenz zwischen der Energie des absorbierten Photons und der betreffenden Ionisierungs- und Schwingungsenergie des Molekülions tritt als kinetische Energie des Photoelektrons auf, da das Ion aus Gründen der Energie- und Impulserhaltung nur vernachlässigbar wenig kinetische Energie übernimmt. Durch diese Übertragung der überschüssigen Energie auf das Photoelektron kommt es bei der direkten Photoionisation zur kontinuierlichen Absorption.

### 3.3 Autoionisation

Die Anregung von diskreten gebundenen Molekülzuständen, deren Energie größer als das niedrigste Ionisierungspotential ist, kann zu strahlungslosen Übergängen ins Kontinuum bei gleichzeitiger Emission eines Photoelektrons führen. Diesen Vorgang einer indirekten Ionisation nennt man Autoionisation.

Bei diesen hochliegenden molekularen Zuständen handelt es sich hier meist um Rydberg-Zustände. Serien von Rydberg-Zuständen entstehen bei der Anregung eines Elektrons in energetisch höherliegende Orbitale (größere Hauptquantenzahl), die im Grundzu-

stand nicht besetzt sind. Die Energien der Rydberg-Zustände konvergieren gegen die Ionisierungsenergie, die zur vollständigen Entfernung des betreffenden Elektrons notwendig ist.

Näherungsweise können die Energieniveaus einer Rydberg-Serie in Anlehnung an wasserstoffähnliche Atome angegeben werden durch

$$E_n = I - R/(n - \sigma)^2$$

mit  $n$  als Hauptquantenzahl,  $I$  als Ionisierungsenergie des Orbitals, aus dem das Elektron stammt, der Rydbergkonstanten  $R$  und dem Quantendefekt  $\sigma$ . Der Quantendefekt ergibt sich aus der teilweisen Abschirmung der Ladungen der Kerne durch die inneren Elektronen. Seine Größe ist hauptsächlich abhängig von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Rydberg-Elektrons in der Nähe der Kerne und damit vom Bahndrehimpuls  $l$  und dessen Projektion  $\lambda$  auf die Molekülachse.

Nach Lindholm<sup>11</sup> ist die Größe des Quantendefekts  $\sigma$  fast nur durch das Rydberg-Orbital gegeben, weitgehend unabhängig davon, aus welchem Orbital das Elektron stammt. Für die Moleküle  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  gibt er folgende Quantendefekte an:

Rydberg-Zustand	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}$
$ns\sigma$	ca. 1,00	1,00
$np\sigma$	0,71	0,68
$np\pi$	0,56	0,58
$nd\sigma$	0,31	0,31
$nd\pi$	0,07	0,06
$nd\delta$	0,00	- .

#### 4. Beschreibung der Vorversuche mit der Linienlichtquelle

##### 4.1 Bemerkungen zu den Vorversuchen

Wie schon in der Einleitung erwähnt, war es das Ziel dieser Arbeit, experimentell die Möglichkeit zu prüfen, bei der zur Zeit verfügbaren Intensität der Synchrotronstrahlung (s. Abschn. 5.2.2) die dissoziative Anregung und die Ionisation von kleinen Molekülen mittels Fluoreszenzbeobachtung zu untersuchen.

Obwohl bei den Vorversuchen mit der Linienlichtquelle die Versuchsbedingungen nicht optimal waren (z.B. fehlendes Kontinuum, zu geringe Energie der Photonen), sprach für die Durchführung dieser Vorversuche, daß sie organisatorisch wesentlich einfacher zu handhaben waren.

Da von vornherein feststand, daß nur eine sehr beschränkte Meßzeit am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY zur Verfügung stehen würde, sollten die Vorversuche durch die betriebsmäßige Erprobung vieler Teile der Meßeinrichtung auch dazu dienen, die Meßzeit am DESY möglichst effektiv zu nutzen.

Andererseits war es von Anfang an beabsichtigt, die Vorversuche nur so lange voranzutreiben, bis zu entscheiden war, ob es sinnvoll ist, ein Experiment mit der Synchrotronstrahlung am DESY durchzuführen.

Für diese Entscheidung genügte eine wenig aufwendige Schreiberregistrierung der gemessenen Zählraten, obwohl die Aussagekraft der Schreiberkurve durch die statistischen Schwankungen bei geringen Zählraten nachläßt.

Auch bei der Druckmessung war es ausreichend, den Druck grob zu bestimmen und die Messung der Druckabhängigkeit der Fluoreszenz zurückzustellen. Zur Klärung der Frage der Abhängigkeit des Druckes im Vakuum-Monochromator vom Druck in der Fluoreszenzkammer, die besonders im Hinblick auf das DESY-Experiment wichtig ist (Druck im Strahlrohr darf nicht größer als ungefähr  $10^{-6}$  Torr werden), reichte ebenfalls eine größenordnungsmäßige Bestimmung des Druckes aus.

## 4.2 Das Meßprinzip

Die UV-Strahlung einer Lichtquelle wird mit einem Vakuum-Monochromator (Primärmonochromator) spektral zerlegt und gelangt in eine direkt an den Austrittsspalt des Monochromators anschließende Fluoreszenzkammer, durch die das Meßgas strömt.

Die Fluoreszenz wird entweder integral mit einem Photomultiplier beobachtet oder zunächst mit einem Sekundärmonochromator oder einem LiF-Filter selektiert und dann mit einem Photo- oder Kanalelektronenmultiplier nachgewiesen.

## 4.3 Abschätzungen der Zählraten

Die Lichtquelle und der Monochromator (s. Abschn. 4.4.1) liefern nach einer von Müller<sup>12</sup> durchgeführten Bestimmung der Intensität am Austrittsspalt etwa  $10^8$  Photonen/s.

Für die Abschätzung werden folgende Werte der Parameter angenommen: Ein Druck in der Fluoreszenzkammer von  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr entsprechend einer Teilchendichte  $n$  von etwa  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bei Zimmertemperatur, ein Wirkungsquerschnitt für Fluoreszenzanzregung  $\sigma_{\text{Fl}}$  von  $1 \text{ Mb}^*$ , eine Strecke  $l$  von  $1 \text{ cm}$  im Sichtbereich des Multipliers und ein Raumwinkelverlust  $V$  von  $10^{-2}$ , gegeben durch ein Fenster von  $2 \text{ cm}$  Durchmesser in  $5,5 \text{ cm}$  Entfernung von der Mitte der Kammer. Ferner wird von einer Quantenausbeute  $\eta$  von  $10 \%$  ausgegangen.

Dann ergibt sich bei einer Primärintensität  $I$  von  $10^8$  Photonen/s entsprechend  $6 \cdot 10^9$  Photonen/min eine Zählrate  $Z$  gemäß

$$Z = I \cdot n \cdot \sigma_{\text{Fl}} \cdot l \cdot V \cdot \eta$$

von etwa  $10^4$  Impulsen/min am Multipliaerausgang.

Bei dieser Abschätzung wird die mögliche anisotrope Verteilung der Fluoreszenzstrahlung und die Absorption durch Meßgas, Fenster und Linse vernachlässigt.

Die Verwendung eines Sekundärmonochromators im sichtbaren Spektralbereich würde die Zählrate etwa um den Faktor  $0,05$  vermindern.

\*Judge und Lee<sup>19</sup> haben einen Wirkungsquerschnitt von  $1$  bis  $4 \text{ Mb}$  im Primärwellenlängenbereich von  $800\text{-}850 \text{ \AA}$  für die Bildung angeregter  $\text{CO}$  Tripletzustände bei der dissoziativen Anregung von  $\text{CO}_2$  gemessen.

#### 4.4 Die Meßanordnung

Die Abbildung 6 zeigt schematisch die experimentelle Anordnung, die die UV Lichtquelle, den Vakuum-Monochromator, die Fluoreszenzkammer und das Nachweis- und Registrierungssystem umfaßt.

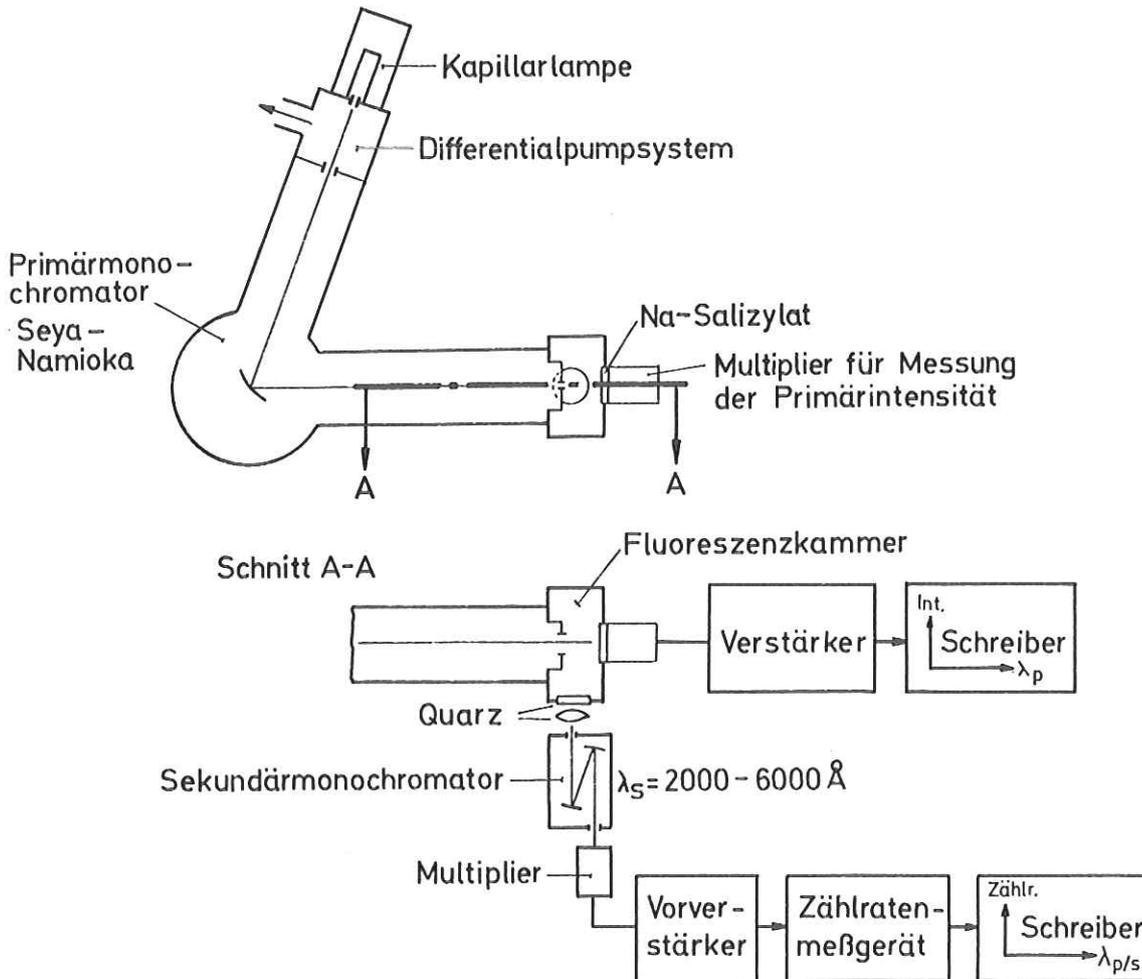


Abb. 6 Schematische Darstellung der Meßanordnung für die Vorversuche

#### 4.4.1 Die UV Lichtquelle und der Primärmonochromator

Als UV Lichtquelle dient eine fensterlose Kapillarentladungslampe<sup>13</sup>, die mit Argon bei einem Druck von etwa 3 Torr betrieben wird. Das durch den Lampenspalt austretende Gas wird mit einem Differentialpumpsystem vom Vakuum-Monochromator ferngehalten, so daß mit einer Öldiffusionspumpe ein Vakuum besser als  $10^{-4}$  Torr im Monochromator (ohne Argonzustrom aus der Lampe besser als  $10^{-5}$  Torr) erzeugt werden kann. Der Einfluß des Meßgases wird im Abschnitt 4.4.2 beschrieben.

Die Diffusionspumpe ist durch eine Stickstoffkühlfalle vom Rezipienten getrennt. Mit diesem Vakuum-Monochromator<sup>13</sup> (0,5 m, Seya-Namioka Montierung) werden die Linien bzw. Liniengruppen des Primärlichtes selektiert. Es wird ein platinbedampftes Konkavgitter mit 1200 Linien/mm benutzt; die Wellenlänge des Blaze in erster Ordnung ist  $700 \text{ \AA}$ . Bei einer verwendeten Spaltweite des Eintritts- und Austrittsspalt von 0,25 mm ist die Bandbreite etwa  $4 \text{ \AA}$ . Die zeitlineare Wellenlängeneinstellung geschieht mit einem Synchronmotor, der über einen Sinustrieb das Gitter dreht.

Die Abbildung 7 zeigt das Primärspektrum, das mit dem in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Multiplier aufgenommen wurde. Die Lampe liefert etwa 10 intensive Linien im Wellenlängenbereich von etwa 800 bis  $1080 \text{ \AA}$ , die zur Fluoreszenzmessung benutzt werden können.

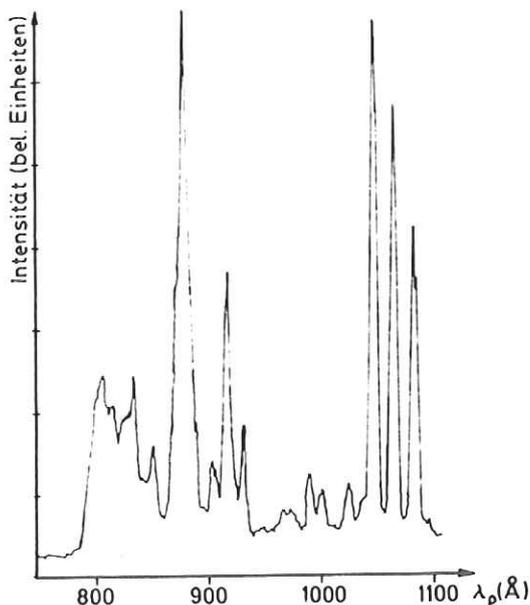


Abb.7 Primärspektrum der mit Argon betriebenen Kapillarentladungslampe

#### 4.4.2 Die Fluoreszenzkammer

Eine vorhandene Kammer (s. Abb. 6), die direkt an den Austrittsspalt des Primärmonochromators angeschlossen werden konnte, wurde mit einem Quarzfenster von 2 cm Durchmesser zur Beobachtung der Fluoreszenzstrahlung versehen. Um die relative Intensität der anregenden Vakuum-UV Primärstrahlung zu messen, wurde ein mit Natriumsalizylat beschichtetes Fenster eingebaut, auf das die Primärphotonen nach Durchlaufen der evakuierten Kammer auftreffen. Die Fluoreszenz des Natriumsalizylats wird mit einem Photomultiplier (RCA 1P28) gemessen. Sie ist wegen der im benutzten Wellenlängenbereich fast konstanten Fluoreszenzausbeute (s. Samson<sup>2</sup>) proportional zur Intensität (hier gemessen in Photonen/min) der Primärstrahlung.

Der verstärkte Multipliiertstrom wird geglättet und mit einem Y(t) Schreiber registriert. Die Abbildung 7 zeigt ein so erhaltenes Primärspektrum der Entladungslampe.

Allerdings erwies es sich als notwendig, während der Messung der Fluoreszenz des Meßgases das Natriumsalizylat abzudecken, um den Streulichtanteil herabzusetzen. Die Fluoreszenzkammer steht über ein Gaseinlaßventil mit einem Gasvorratsgefäß in Verbindung. Mit diesem Einlaßventil kann der Druck eingestellt werden, bei dem sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem zu- und abströmenden Gas bildet. Dabei dient der Austrittsspalt des Primärmonochromators als Druckstufe.

Bei diesen Vorversuchen genügte eine grobe Bestimmung des Druckes in der Fluoreszenzkammer, da nur qualitativ festgestellt werden sollte, ob eine Fluoreszenzuntersuchung bei den gegebenen Primärintensitäten und den zur Verfügung stehenden Meßgeräten möglich ist. Der Gasdruck in der Gasleitung zur Fluoreszenzkammer wurde mit einem Wärmeleitmanometer nach Pirani (LKE-Autovac-Vakuummeter) gemessen. Typische Werte des Druckes in der Fluoreszenzkammer sind einige  $10^{-2}$  Torr. Dabei wird der Druck im Monochromator weniger vom Gas in der Fluoreszenzkammer als vom Gas der Entladungslampe beeinflusst, das trotz des Differentialpumpensystem in den Monochromator gelangt.

Ohne Argonzustrom aus der Lampe ergab sich bei einem  $\text{CO}_2$ -Druck in der Fluoreszenzkammer von etwa  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr im Monochromator ein Druck von  $7 \cdot 10^{-6}$  Torr, während ohne  $\text{CO}_2$  der Druck  $6 \cdot 10^{-6}$  Torr betrug. Daraus ließ sich abschätzen, daß die Vakuumbedingungen am DESY eingehalten werden können.

Für die Vorversuche wurde  $\text{CO}_2$  (99,998 % Reinheit von der Firma Edelgas GmbH) ohne weitere Reinigung benutzt.

#### 4.4.3 Nachweis und Registrierung der Fluoreszenz

Die Fluoreszenzstrahlung von  $\text{CO}_2$  im Wellenlängenbereich von 2000 bis etwa 6000 Å wird normal zur Dispersionsebene des Primärmonochromators unmittelbar hinter dessen Austrittsspalt durch das Quarzfenster beobachtet. Durch diese Anordnung wird eine Intensitätsschwächung durch Vorabsorption weitgehend vermieden.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, die noch schmale Bahn des divergierenden primären Strahlenbündels, in der die Fluoreszenz entsteht, mit einer Quarzlinse vergrößert auf den breiten Eintrittsspalt des Sekundärmonochromators abzubilden. Dadurch kann ein größerer Raumwinkel, als der durch das Öffnungsverhältnis des Sekundärmonochromators festgelegt, ausgenutzt werden. Als Sekundärmonochromator wurde ein Bausch & Lomb Monochromator (Katalog-Nr. 33-86-25) mit einem Gitter für das ultraviolette und einem für das sichtbare Licht verwendet. Das optische System dieses Monochromators besteht aus einem ebenen Gitter, einem konkaven Al-Spiegel und einer Korrekturlinse.

Tabelle 1 Daten der verwendeten Gitter

Spektralbereich	Blaze- wellenl. 1.Ordnung	Linien/mm	Dispersion Å/mm	Katalog-Nr.
UV 2000-4000 Å	2500 Å	2700	32	33-86-01
sichtbar 3500-8000 Å	5000 Å	1350	64	33-86-02

Als Detektor für die Fluoreszenzstrahlung dient ein EMI-Multiplier (Typ 6256 S).

Die kapazitiv ausgekoppelten Impulse des Multipliers gelangen über einen Vorverstärker in ein Zählratenmeßgerät (Telefunken MSPR 1001/2) und werden dort verstärkt, diskriminiert und mit wählbarer Zeitkonstante gemittelt. Die dem Mittelwert der Zählrate proportionale Ausgangsspannung wird auf einen Y(t) Schreiber entweder bei konstanter primärer Wellenlänge in Abhängigkeit von der sekundären Wellenlänge (Fluoreszenzspektrum) oder bei konstanter sekundärer Wellenlänge in Abhängigkeit von der primären Wellenlänge (Photoanregungsfunktion) registriert.

Der Gleichlauf von Wellenlängen- und Papiervorschub wird durch die Verwendung von Synchronmotoren gesichert.

Die so gemessene mittlere Untergrundzählrate beträgt bei Kühlung des Multipliers mit Peltierbatterien auf ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  etwa 20 bis 40 Impulse/min.

#### 4.5 Durchführung und Ergebnisse der Messungen

Die Messungen wurden mit der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Meßanordnung bei 10 Linien im Primärwellenlängenbereich von etwa 1080 bis 800 Å (11,5 - 15,5 eV) (s. Abb. 7) durchgeführt. Der  $\text{CO}_2$  Druck in der Fluoreszenzkammer betrug etwa  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr. Bei der ersten Ausführung des Vorversuches wurde jedoch aus Intensitätsgründen auf den Sekundärmonochromator verzichtet und die Abbildung direkt auf die Photokathode des Multipliers vorgenommen; die Fluoreszenz also integral in dem Spektralbereich von 2000 bis 6000 Å gemessen, der durch die Absorption der Luft einerseits und die nachlassende Quantenausbeute der Photokathode bei kleineren Photoenergien andererseits gegeben ist.

Bei diesem Vorversuch wurde als höchste Zählrate etwa  $10^4$  Impulse/min gemessen. Diese Zählrate stimmt gut mit der Abschätzung im Abschnitt 4.3 überein.

Die Abbildung 8 zeigt punktweise die rechnerisch auf gleiche Primärintensität normierte Photoanregungsfunktion der integral gemessenen Fluoreszenzstrahlung von  $\text{CO}_2$ .

Die Normierungsfaktoren wurden aus drei unabhängigen Messungen gewonnen und konnten auf etwa 10 % bestimmt werden. Die in der Abbildung 8 angegebenen Fehlerbalken entsprechen diesen Abweichungen.

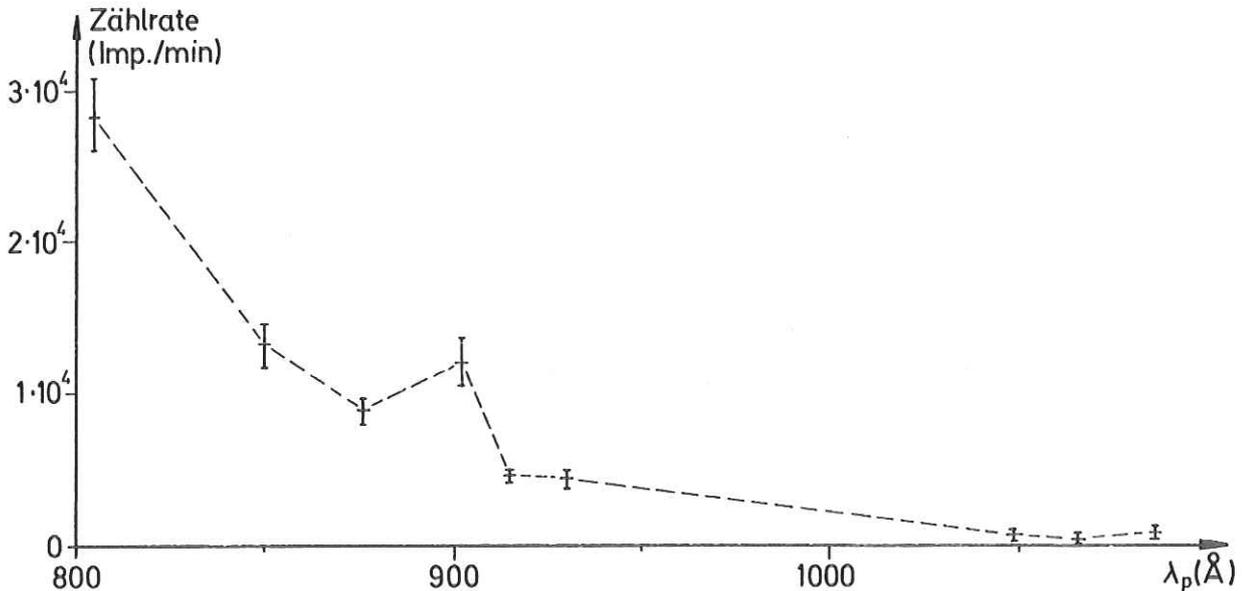


Abb. 8 Photoanregungsfunktion der Fluoreszenz von  $\text{CO}_2$ , gemessen bei den Linien des Primärspektrums und rechnerisch auf gleiche Primärintensität normiert

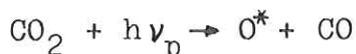
Um zu klären, welchen Prozessen die beobachtete Fluoreszenz zuzuordnen ist, wurden mit Literaturwerten die Minimalenergien der in Frage kommenden Anregungsprozesse berechnet und weitere Messungen durchgeführt, bei denen Fluoreszenzspektren aufgenommen wurden.

Zur Berechnung der Minimalenergie (s. Abschn. 2.2) werden die Dissoziationsenergie  $D(\text{O-CO}) = 5,45 \text{ eV}$  nach Herzberg<sup>7</sup>, die Werte der Anregungsenergien der CO Zustände nach Krupenie<sup>14</sup> und die des Sauerstoffatoms nach Striganov und Sventitskii<sup>15</sup> verwendet.

In dem zur Verfügung stehenden Primärenergiebereich bis  $15,5 \text{ eV}$  (ca.  $800 \text{ \AA}$ ) ist Fluoreszenz von angeregten Ionenzuständen des  $\text{CO}_2^+$  (zur Bildung des ersten elektronisch angeregten Ionenzustandes  $\tilde{\text{A}}^2\Pi_u$  sind  $17,32 \text{ eV}$  erforderlich) nicht möglich, vorausgesetzt, daß kein kurzwelliges Streulicht mit Wellenlängen kürzer als  $716 \text{ \AA}$  in die Fluoreszenzkammer gelangt.

Auch von der totalen Dissoziation und der dissoziativen Ionisation kann keine Fluoreszenz erwartet werden, da die für diese Prozesse notwendige Photonenenergie nicht zur Verfügung steht. Somit bleibt nur die dissoziative Anregung von  $\text{CO}_2$  als mögliche Quelle der Fluoreszenzstrahlung, wenn man davon ausgeht, daß die in Absorption beobachteten Rydberg-Serien nicht zur Emission beitragen.

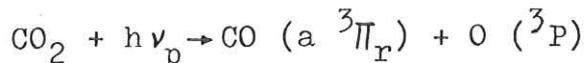
Die Reaktion



kann bei den gegebenen Versuchsbedingungen - also einer Primärphotonenenergie bis 15,5 eV, einem Nachweisbereich für Fluoreszenzphotonen von etwa 2 bis 6 eV und einem Gasdruck von  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr - auch nicht zur Fluoreszenz im beobachteten Wellenlängenbereich beitragen, da dort nur die verbotenen Übergänge zwischen den Zuständen  $^3\text{P}$ ,  $^1\text{D}$  und  $^1\text{S}$  mit der Konfiguration  $2s^2 2p^4$  des Sauerstoffatoms energetisch möglich sind.

Moleküle oder Atome in metastabilen Zuständen tragen hier nicht zur Fluoreszenz bei, da sie im überwiegenden Maße, bevor sie Strahlung emittieren, den Sichtbereich des Multiplifiers verlassen oder bei Stößen mit den Kammerwänden oder mit  $\text{CO}_2$ -Molekülen ihre Anregungsenergie verlieren.

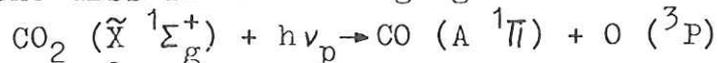
Das gilt auch für den ersten angeregten (metastabilen)  $a \ ^3\Pi_r$  Zustand des CO-Moleküls, der gemäß



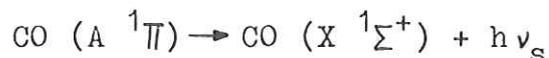
gebildet werden kann (Minimalenergie = 11,46 eV).

Der Interkombinationsübergang  $\text{CO} (a \ ^3\Pi_r \rightarrow X \ ^1\Sigma^+)$  (Cameron Banden) wurde von Lawrence<sup>16</sup> bei der Photodissoziation von  $\text{CO}_2$  mit He als Puffergas beobachtet.

Die spinverbotene dissoziative Anregung nach

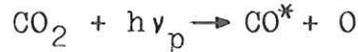


ist ab 13,5 eV (920 Å) möglich und der nachfolgende Prozeß



(4. positive Gruppe) wurde von Gentieu und Mentall<sup>17</sup> unter-

sucht und tritt auch in den Marsspektren von Barth et al.<sup>6</sup> unterhalb von 1800 Å auf. Der ganz überwiegende Teil der Banden des A - X Systems strahlt im Vakuum-UV, und es ist deshalb bei den gegebenen Versuchsbedingungen unwahrscheinlich, Strahlung der CO (A - X) Übergänge nachzuweisen. Nur die Strahlung der CO (a' <sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>, d <sup>3</sup>Δ<sub>1</sub> und e <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> → a <sup>3</sup>Π) Bandensysteme, die bei der Reaktion



auftreten, kann also mit der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Meßanordnung beobachtet werden.

Beim a' <sup>3</sup>Σ<sup>+</sup> Zustand von CO muß allerdings v' ≥ 9 sein, um beim v' → 0 Übergang Strahlung mit λ<sub>s</sub> < 6000 Å (E > 2,07 eV) zu erhalten.

Statt einer Darstellung des Spektrums wird in Tabelle 2 eine Übersicht gegeben über die Information, die aus dem Fluoreszenzspektrum bei λ<sub>p</sub> = 876 Å (14,15 eV) gewonnen wurde. Die Wellenlängenbereiche wurden danach eingeteilt, ob die gemessene Zählrate deutlich größer als die Untergrundzählrate von etwa 20 Impulsen/min ist. Außerdem sind die Übergänge angegeben, denen die Fluoreszenz in der nachfolgenden Diskussion zugeordnet wird.

Gitter für	Wellenlängenbereich (Å)	Zählrate (Imp./min)	möglicher Prozeß
UV	2000 - 2800	nur Untergrund	-----
	2800 - 2900	bis 30	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ )
	2900 - 3000	nur Untergrund	-----
	3000 - 3300	bis 100	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ )
	3300 - 4000	nur Untergrund	-----
sichtbares Licht	4000 - 4600	nur Untergrund	-----
	4600 - 6000	bis 300	CO (a', d, e → a)
	6000 - 6600	bis 60	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ) in 2. Ordn.

Tab. 2 Übersicht über das Fluoreszenzspektrum von CO<sub>2</sub> bei λ<sub>p</sub> = 876 Å

Das Ergebnis der spektralen Zerlegung der Fluoreszenz stützt die Annahme, daß hauptsächlich die CO (a', d, e → a) Übergänge zur beobachteten Fluoreszenz beitragen.

Bei einer Bandbreite des Sekundärmonochromators von  $96 \text{ \AA}$  im sichtbaren Spektralbereich können die einzelnen Banden nicht aufgelöst werden, aber der kurzwellige Einsatz der Strahlung bei ca.  $4600 \text{ \AA}$  kann den höchsten energetisch möglichen Übergängen, bei  $\lambda_p = 876 \text{ \AA}$  ( $E = 14,15 \text{ eV}$ ) also den CO Übergängen  $a' (v' = 13) \rightarrow a (v'' = 0)$ ,  $d (8) \rightarrow a (0)$  und  $e (6) \rightarrow a (0)$  zugeordnet werden.

Das bedeutet, daß diese Schwingungsniveaus der CO ( $a', d$  oder  $e$ ) Zustände bei der Photodissoziation von  $\text{CO}_2$  angeregt werden. Allerdings kann aufgrund dieser Messungen keine Aussage darüber gemacht werden, in welchem Maße die  $a', d$  oder  $e$  Zustände zur Fluoreszenz beitragen.

Bei Einstrahlung mit energiereicheren Photonen mit einer Energie von  $15,43 \text{ eV}$  ( $\lambda_p = 804 \text{ \AA}$ ) ergibt sich im Fluoreszenzspektrum eine Verschiebung der kurzwelligen Grenze der Strahlung der CO ( $a', d, e \rightarrow a$ ) Übergänge nach etwa  $3700 \text{ \AA}$ , entsprechend der Anregung höherer Schwingungsniveaus der elektronischen Zustände des CO-Moleküls.

Außer der Strahlung der CO ( $a', d$  und  $e \rightarrow a$ ) Übergänge, deren langwelliger Teil wegen der nachlassenden Empfindlichkeit der Photokathode nicht beobachtet werden konnte, ist nach Tabelle 2 im Fluoreszenzspektrum mit  $\lambda_p = 876 \text{ \AA}$  auch noch Strahlungsintensität zu beobachten, die anscheinend nicht von  $\text{CO}^*$  herrührt. Möglicherweise handelt es sich dabei um Strahlung des  $\text{CO}_2^+$ , hervorgerufen durch kurzwelliges Streulicht. Samson und Gardner<sup>18</sup> geben für die Anregung der  $\text{CO}_2^+$  ( $\tilde{A}$  und  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ ) Strahlung im Primärwellenlängenbereich von  $675$  bis  $575 \text{ \AA}$  etwa  $25 \text{ Mb}$  an und Judge und Lee<sup>19</sup> für die Anregung der CO ( $a', d, e \rightarrow a$ ) Strahlung bei  $\lambda_p = 876 \text{ \AA}$  etwa  $3,5 \text{ Mb}$ . Bei diesem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte der  $\text{CO}_2^+$  und der CO Strahlung von  $7 : 1$  reicht ein Anteil von etwa  $1 \%$  kurzwelligen Streulichts aus, um die beobachteten Zählraten zu erklären.

Die Messungen der Fluoreszenzspektren mit der Linienlichtquelle wurden nicht fortgesetzt und weiter verbessert, da das Ziel, nämlich die Bereitstellung der Entscheidungsgrundlage für weitere Versuche mit der Synchrotronstrahlung erreicht war.

Die Vorversuche haben gezeigt, daß es erfolgversprechend ist, bei Photonenintensitäten ab etwa  $10^8$  Photonen/s photoneninduzierte Dissoziations- und Ionisationsprozesse mittels Fluoreszenzbeobachtung zu untersuchen, wenn der Wirkungsquerschnitt für diese Prozesse einige Mb und der Druck einige  $10^{-2}$  Torr beträgt.

## 5. Experimente mit der Synchrotronstrahlung

### 5.1 Das Synchrotron als Vakuum-UV Lichtquelle

Die Synchrotronstrahlung entsteht im Kreisbeschleuniger bei der radialen Beschleunigung der umlaufenden relativistischen Elektronen in den Bahnführungsmagneten.

Eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften der Synchrotronstrahlung speziell für das DESY ist bei Haensel und Kunz<sup>20</sup> zu finden. Im folgenden sollen nur die wichtigsten Eigenschaften im Hinblick auf die Verwendung des Synchrotrons als Vakuum-UV Strahlungsquelle erörtert werden.

Die Synchrotronstrahlung ist eng in Vorwärtsrichtung gebündelt und wird tangential zur Elektronenbahn abgestrahlt. Das Spektrum reicht vom sichtbaren Licht bis zum Röntgenbereich.

Insbesondere im Spektralbereich des Vakuum-UV ist die Synchrotronstrahlung anderen Lichtquellen für diesen Bereich (s. Samson<sup>2</sup>) durch folgende Eigenschaften überlegen:

- 1) Das Spektrum der Synchrotronstrahlung bildet ein glattes Kontinuum ohne Feinstruktur.
- 2) Die Strahlung ist sehr intensiv verglichen mit anderen Kontinuumslichtquellen im Vakuum-UV.
- 3) Der Druck in der Lichtquelle ist besser als  $10^{-6}$  Torr, daher sind differentielle Pumpsysteme vor dem Eintrittsspalt des Vakuum-Monochromators nicht erforderlich.
- 4) Die Strahlung hat eine theoretisch genau berechenbare Winkel- und Spektralverteilung.
- 5) Die Strahlung ist stark polarisiert.

Nachteilig bei der Benutzung des Synchrotrons als UV-Lichtquelle ist die stark schwankende Intensität, die sich bei Stromänderungen im Beschleuniger sowie bei Änderungen der Geometrie des Elektronenstrahls ergeben. Eine Optimierung der Versuchsbedingungen ist nicht möglich, da man als Benutzer der Synchrotronstrahlung meist keinen Einfluß auf die Betriebsbedingung des Großbeschleunigers hat.

Außerdem ist eine Fernbedienung und -überwachung des Experiments notwendig, da während der Messung aus Sicherheitsgründen (Strahlenschutz) die in der Synchrotronebene liegende Experimentierfläche nicht zugänglich ist.

## 5.2 Experimenteller Aufbau

Die experimentelle Anordnung umfaßt das Synchrotron als Vakuum-UV Lichtquelle, einen Vakuum-Monochromator, die Fluoreszenzkammer mit einem Channeltron sowie einen Sekundärmonochromator mit photoelektrischem Nachweis. Die Abb. 9 zeigt den schematischen Aufbau der Meßanordnung.

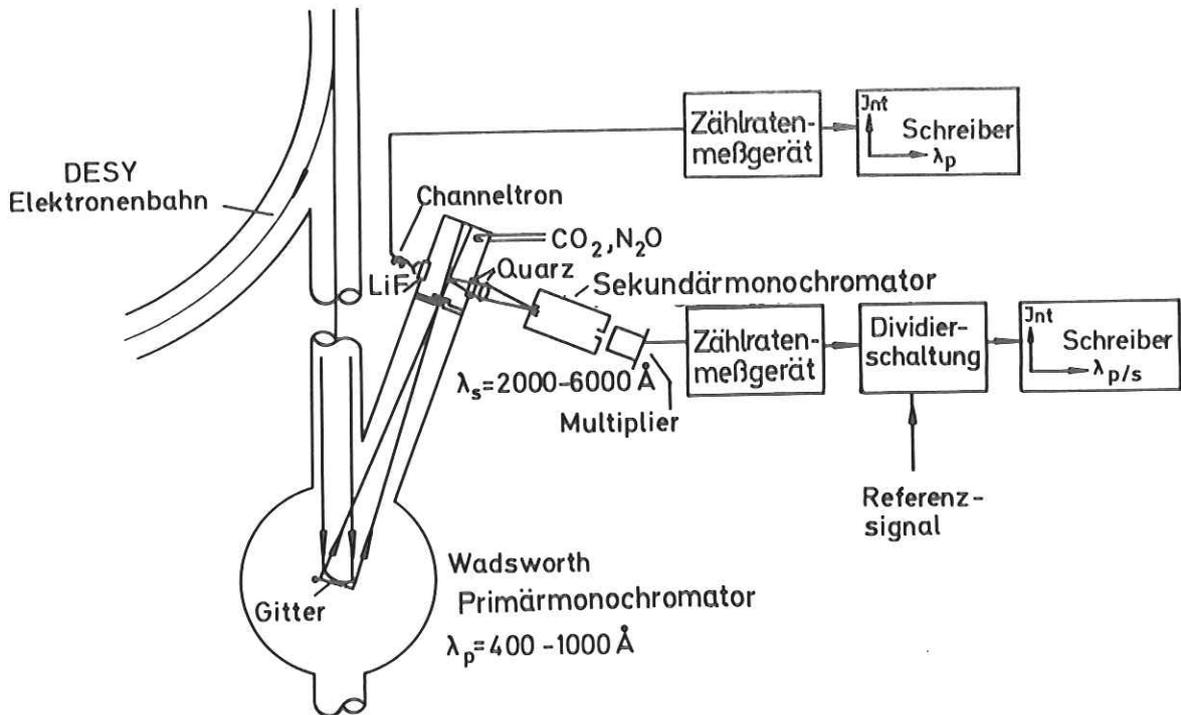


Abb. 9 Schematischer Aufbau der Meßanordnung

Die Fluoreszenzkammer mit eingebautem Channeltron, der Sekundärmonochromator und der Photomultiplier waren auf einer gemeinsamen Grundplatte montiert. Dadurch konnte die optische Anordnung schon vor dem Einbau justiert werden, so daß ein relativ schneller Einbau der Apparatur zur Messung möglich war.

### 5.2.1 Die UV-Lichtquelle

Für diese Untersuchungen angeregter Photoionen und angeregter Fragmente einer Photodissoziation wird das Synchrotron als UV-Lichtquelle im Bereich von  $400 - 1000 \text{ \AA}$  ( $12,4 - 31,0 \text{ eV}$ ) benutzt. In diesem Spektralbereich ändert sich die Strahlungsleistung nur wenig mit der Elektronenenergie (s. Haensel und Kunz<sup>20</sup>), vorausgesetzt die Elektronenenergie ist größer als etwa  $2 \text{ GeV}$ .

Das Synchrotron arbeitet im Impulsbetrieb mit einer Wiederholungsfrequenz von  $50 \text{ Hz}$  (Grobstruktur).

### 5.2.2 Der Vakuum-Monochromator

Zur Zerlegung der Synchrotronstrahlung im Spektralbereich von  $400 - 1000 \text{ \AA}$  wird der von Skibowski und Steinmann<sup>21</sup> beschriebene Normalinzidenz-Monochromator (modifizierte Wadsworth Montierung) verwendet, der über ein etwa  $40 \text{ m}$  langes, evakuiertes Strahlrohr mit dem Synchrotron verbunden ist. Die nahezu parallele Strahlung gelangt über einen Planspiegel aus Glas direkt auf das Konkavgitter, ohne einen Eintrittsspalt zu passieren. Das mit Gold bedampfte Gitter ( $1200 \text{ Linien/mm}$ ) hat einen Krümmungsradius von  $2,2 \text{ m}$ ; die Wellenlänge für den Blaze in erster Ordnung ist  $600 \text{ \AA}$ .

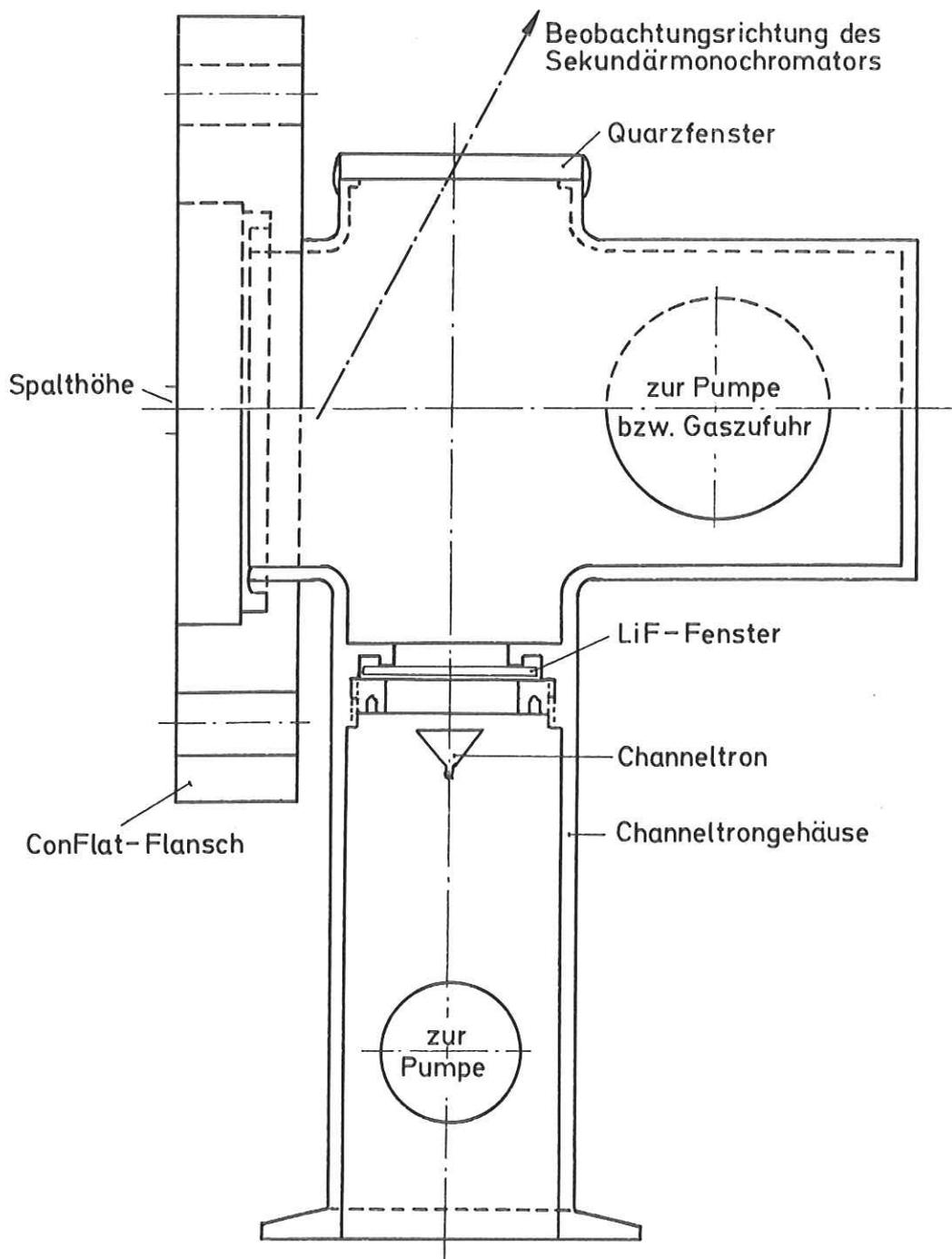
An einem Potentiometer wird eine der Primärwellenlänge proportionale Spannung abgegriffen und als X-Wert für einen X-Y Schreiber verwendet; der Schreiber registriert also das Meßsignal (hier die Zählrate der Fluoreszenzphotonen) in Abhängigkeit von der Primärwellenlänge  $\lambda_p$ .

Die Auflösung bei der verwendeten Austrittsspaltweite von  $0,5 \text{ mm}$  beträgt nach Skibowski und Steinmann<sup>21</sup>  $3,5 \text{ \AA}$ . Am Austrittsspalt ist nach der Absolutmessung von Backhaus<sup>22</sup> bei  $600 \text{ \AA}$  eine Intensität von etwa  $10^9 \text{ Photonen/s} \cdot \text{\AA}$  bezogen auf einen Strahlstrom von  $30 \text{ mA}$  zu erwarten.

### 5.2.3 Die Fluoreszenzkammer

Für die Messungen mit der Synchrotronstrahlung mußte eine neue Fluoreszenzkammer gebaut werden, da die bei den Vorversuchen benutzte Kammer wegen des anderen Flanschsystems und der räumlichen Abmessung nicht benutzt werden konnte. Die Abbildung 10 zeigt die Fluoreszenzkammer.

Abb. 10 Fluoreszenzkammer dargestellt im Maßstab 1 : 1



Hinsichtlich der Gasversorgung und der Beobachtung der Fluoreszenzstrahlung im nahen UV stimmt die neue Fluoreszenzkammer mit der in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen überein, nur der Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung des Sekundärmonochromators und der Primärstrahlrichtung wurde (wie in der Abb. 10 zu sehen) von  $90^{\circ}$  auf etwa  $117^{\circ}$  geändert, um die Fluoreszenz möglichst nahe hinter dem Austrittsspalt zu beobachten, der mit der Flanschebene abschließt.

Mit einem Kanalelektronenmultiplier (Channeltron, Bendix Typ CEM 4503), dem ein LiF-Fenster vorgeschaltet ist, wurde eine weitere Beobachtungsmöglichkeit der Fluoreszenzstrahlung im Spektralbereich von 1050 bis etwa 1350 Å geschaffen. Das LiF-Fenster schließt außerdem das evakuierte Channeltrongeäuse vakuumdicht gegen die Fluoreszenzkammer ab. Die Beobachtungsrichtung ist wiederum normal zur Dispersionssebene des Primärmonochromators. Auf eine Kontrolle der Primärintensität in der Fluoreszenzkammer mußte aus Platzgründen verzichtet werden. Dafür steht aber eine Referenzspannung zur Verfügung, die über die Photoemission eines vom undispergierten Primärstrahl getroffenen CuBe-Blech ein Maß für die zeitlichen Schwankungen der Intensität der Primärstrahlung ist. Die Referenzspannung wurde entweder zur Kontrolle mitgeschrieben oder für eine Dividierschaltung (s. Abschn. 5.2.4) verwendet.

#### 5.2.4 Die Impulsverarbeitung und -registrierung

Die Impulse der Detektoren werden wie beim Vorversuch (Abschn. 4.4.3) jeweils mit einem Zählratenmeßgerät verarbeitet.

Um das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu verbessern, wird der Eingang des Zählratenmeßgerätes mit einer Torschaltung bis auf ausgewählte 8 ms der jeweils 10 ms langen Impulse gesperrt. Wegen der starken zeitlichen Schwankungen der Synchrotronstrahlungsintensität ist es notwendig, die gemessenen Zählraten auf gleiche Primärintensität zu normieren. Dazu wird mit einer Dividierschaltung der Quotient aus der Ausgangsspannung des Zählratenmeßgerätes und der Referenzspannung (Abschn. 5.2.3) gebildet und mit einem Schreiber

registriert. Da die Referenzspannung proportional zur Intensität der undispergierten Primärstrahlung ist, werden durch die Dividierschaltung nur die zeitlichen Schwankungen bei konstanter Primärwellenlänge ausgeglichen.

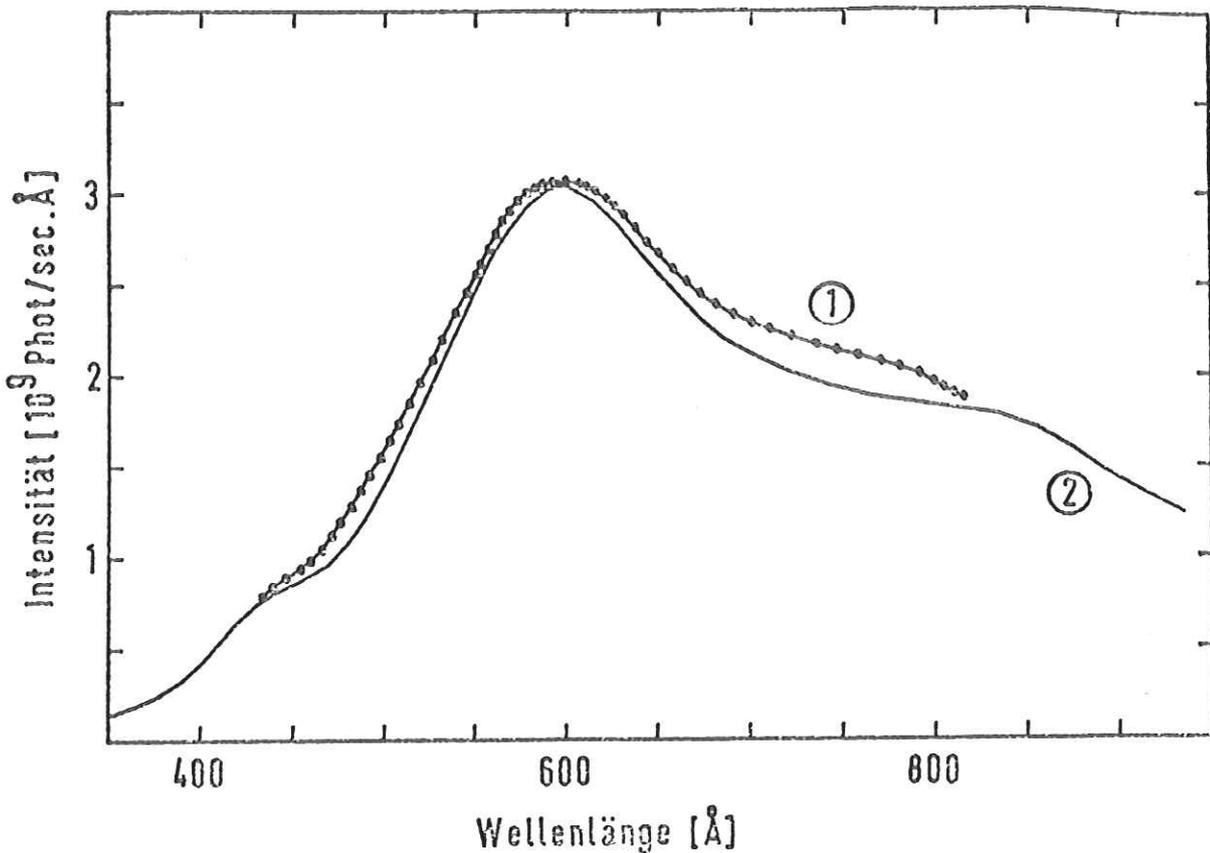


Abb. 11 Primärspektrum am Austrittsspalt des Monochromators. Die Abbildung wurde der Diplomarbeit von Backhaus<sup>22</sup> entnommen.

- 1) Berechnet aus den Strömen einer Messung mit einer Doppelionisationskammer
- 2) Mit Na-Salizylat und Multiplier gemessen, im Maximum an 1) angepaßt.

In der Abbildung 11 wird ein Verlauf der Primärintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeigt, der von Backhaus<sup>22</sup> am Austrittsspalt des Monochromators gemessen wurde. Der Verlauf ist bestimmt durch die Spektralverteilung der Synchrotronstrahlung (s. Haensel und Kunz<sup>20</sup>), die Reflektivität des Vorspiegels und hauptsächlich durch die Eigenschaften

des Gitters wie Reflektivität, Blase und Zustand (Verschmutzung, Schädigung durch energiereiche Strahlung). Da sich einige dieser Eigenschaften im Laufe der Zeit ändern, kann die Abbildung 11 nur als Anhaltspunkt für die zur Zeit der Messung vorliegenden spektralen Verteilung der Primärintensität dienen.

Die spektrale Abhängigkeit der Primärintensität ist in den Anregungsfunktionen noch enthalten. Um sie zu eliminieren, müßte die Intensität mit konstanter und wellenlängenunabhängiger Ausbeute hinter dem Austrittsspalt gemessen und als Bezugsgröße verwendet werden. Dabei tritt das Problem auf, daß die zwischen dem Austrittsspalt und dem Detektor für die Primärintensität auftretende Absorption durch das Meßgas bewirkt, daß bei starker Absorption eine zu hohe Fluoreszenzphotonenzählrate gemessen wird.

Bei diesem Experiment, bei dem es in erster Linie um die Erprobung der Durchführbarkeit molekülspektroskopischer Untersuchungen geht, konnte darauf verzichtet werden.

### 5.3 Durchführung der Messungen mit der Synchrotronstrahlung am DESY

Bei den Messungen mit der Synchrotronstrahlung wurde  $\text{CO}_2$  (99,998 % von der Firma Edelgas GmbH) und  $\text{N}_2\text{O}$  (99,4 % von der Firma Gerling & Holz) als Meßgas verwendet.

Die Meßgase wurden nicht weiter gereinigt, und es wurde bei Zimmertemperatur gemessen.

Der mit einem fernbedienten Gaseinlaßventil einstellbare Druck in der Fluoreszenzkammer betrug einige  $10^{-2}$  Torr, ohne daß der Druck im Monochromator oder Strahlrohr zu hoch anstieg (bei einem Druck größer als etwa  $10^{-6}$  Torr im Strahlrohr wird das Synchrotron mit einem Schnellschlußventil vom Strahlrohr getrennt).

Es wurden folgende Messungen im Primärwellenlängenbereich von 400 bis 1000 Å durchgeführt\*:

- 1) Bei konstanter Primärwellenlänge wurde die Abhängigkeit der Zählrate der Fluoreszenzphotonen von der sekundären Wellenlänge im Spektralbereich von 2000 bis 6000 Å gemessen (Fluoreszenzspektrum). Dabei ist die Zählrate auf gleiche Primärintensität normiert, jedoch nicht bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Sekundärmonochromators und des Photomultipliers korrigiert.
- 2) Bei konstanter Sekundärwellenlänge im nahen UV (Bandbreite etwa 24 Å) wird die Abhängigkeit der Fluoreszenzphotonenzählrate von der Energie bzw. der Wellenlänge der Primärstrahlung bestimmt (Photoanregungsfunktion). Bei dieser Meßmethode ist in den Anregungsfunktionen die Spektralverteilung hinter dem Austrittsspalt des Primärmonochromators (ähnlich der in Abb. 11 gezeigten) als Faktor enthalten.
- 3) Die integrale Messung der Abhängigkeit der Zählrate der Fluoreszenzphotonen im Nachweiswellenlängenbereich von 1050 Å bis etwa 1350 Å von der Wellenlänge der Primärstrahlung wurde durchgeführt. Bezüglich der Multiplikation mit der Spektralverteilung der Primärstrahlung gilt das unter 2) aufgeführte.

Die Messungen nach 1) ergeben die Emissionsspektren von  $\text{CO}_2^+$  ( $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ ) und  $\text{N}_2\text{O}^+$  ( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ).

Aus den Messungen nach 2) lassen sich Einsatz und Strukturen im Verlauf der Photoanregungsfunktionen entnehmen.

In den Nachweisbereich der Meßmethode 3) fällt die intensive Multiplettstrahlung angeregter Atome, die bei der dissoziativen Anregung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  gebildet werden können.

\*Die wichtigsten Ergebnisse der Experimente wurden bereits veröffentlicht<sup>40,41</sup>.

## 6. Untersuchung der Fluoreszenzstrahlung von CO<sub>2</sub> im nahen UV

Bei Anregung der Fluoreszenzstrahlung des CO<sub>2</sub> mit Photonen, deren Energie größer als 17,32 eV (entsprechend einer Primärwellenlänge kürzer als 716 Å) ist, wird hauptsächlich die intensive Strahlung des CO<sub>2</sub><sup>+</sup> beobachtet.

Wenn sekundärseitig in nullter Ordnung gemessen wird, ist auch bei Primärphotoenergien, die nicht zur Bildung elektronisch angeregter CO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen ausreichen, eine schwache Fluoreszenz zu messen. Die Zählraten sind um etwa eine Größenordnung kleiner als bei der Strahlung vom angeregten CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (Abschn. 6.2). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Strahlung von angeregten CO-Molekülen, die bei der dissoziativen Anregung von CO<sub>2</sub> gebildet werden. Wegen der geringen Zählraten und der bei Molekülstrahlung zu erwartenden Verteilung der Strahlungintensität auf viele Banden, konnte diese Strahlung nicht spektral zerlegt und damit identifiziert werden. Es ist aber anzunehmen, daß es sich um die bei den Vorversuchen mit der Linienlichtquelle beobachtete Fluoreszenz (Abschn. 4.5) handelt.

In den folgenden Abschnitten wird die Bildung angeregter Ionen, die bei der Reaktion von Photonen mit CO<sub>2</sub>-Molekülen im Grundzustand entstehen, mittels Fluoreszenzbeobachtung untersucht.

### 6.1 Zustände des CO<sub>2</sub><sup>+</sup> und die optisch erlaubten Übergänge zwischen ihnen

Nach den theoretischen Betrachtungen von Mulliken<sup>23</sup>, den Rotationsanalysen von Mrozowski<sup>24</sup>, den Absorptionmessungen von Tanaka et al.<sup>25,26</sup> und den Photoelektronspektren von Turner und May<sup>27</sup> sind die folgenden Ionisationspotentiale des CO<sub>2</sub> bekannt: (angegeben jeweils für den Schwingungsgrundzustand)

$\tilde{X} \ 2\pi_g$	bei 13,79 eV	entsprechend	899 Å
$\tilde{A} \ 2\pi_u$	bei 17,32 eV	"	716 Å
$\tilde{B} \ 2\Sigma_u^+$	bei 18,07 eV	"	686 Å
$\tilde{C} \ 2\Sigma_g^+$	bei 19,38 eV	"	640 Å.

Bisher wurde nur die Strahlung der  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  und  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$  Übergänge des  $\text{CO}_2^+$  nachgewiesen, während die optisch erlaubten Übergänge  $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$  und  $\tilde{C} \rightarrow \tilde{B}$  weder direkt noch indirekt (s. z.B. Carlson et al.<sup>28</sup>) beobachtet wurden. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt fand Eland<sup>29</sup>, der mit Koinzidenzmessungen von Photoelektronen und -ionen nachwies, daß der  $\tilde{C}$ -Zustand von  $\text{CO}_2^+$  vollständig prädissoziiert.

### 6.2 Das Emissionsspektrum von $\text{CO}_2^+$

Die Abbildung 12 zeigt das  $\text{CO}_2^+$  Emissionsspektrum, das mit dem in Abschnitt 5.3 unter 1) beschriebenen Verfahren bei einem  $\text{CO}_2$  Druck von etwa  $7 \cdot 10^{-2}$  Torr und einer Primärwellenlänge von  $652 \text{ \AA}$ , entsprechend einer Photonenenergie von etwa 19 eV, aufgenommen wurde.

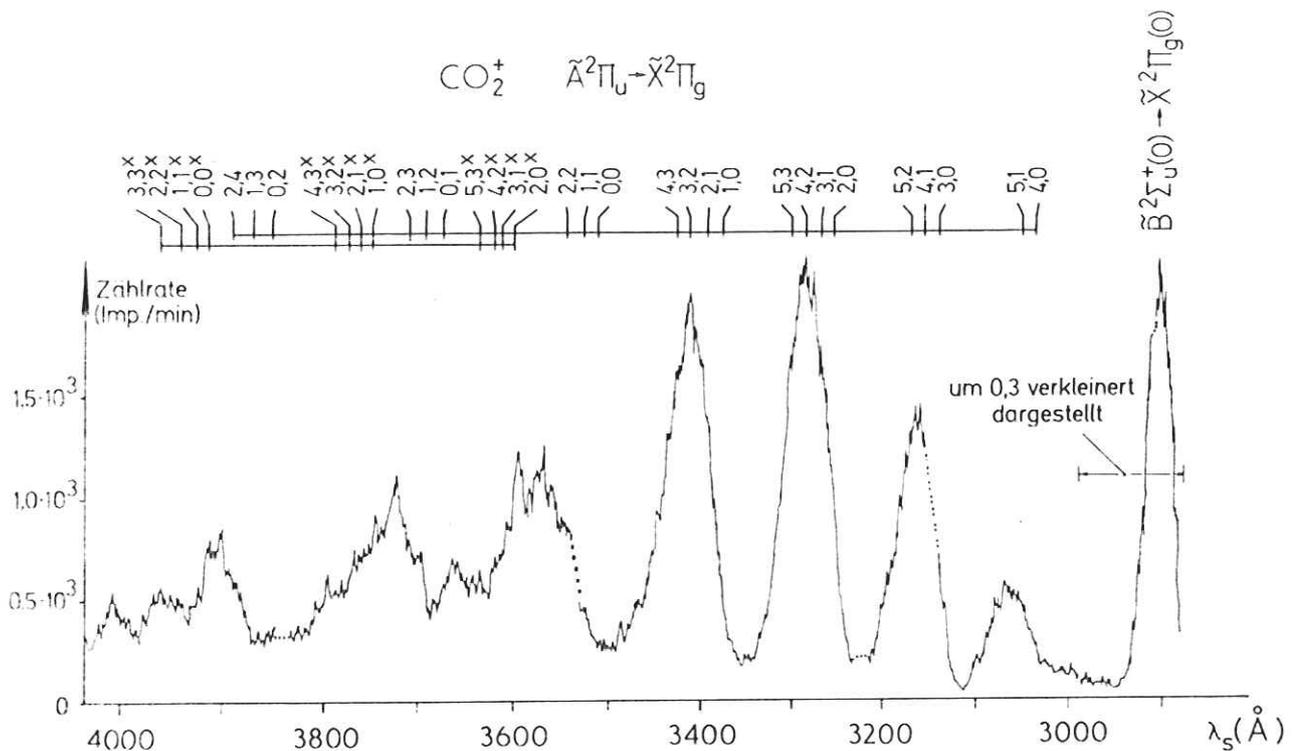


Abb. 12  $\text{CO}_2^+$  Emissionsspektrum angeregt in  $\text{CO}_2$  durch Photonen ( $\lambda_p = 652 \text{ \AA}$  ca. 19 eV)

Die Photonenenergie reicht aus, um elektronisch angeregte  $\text{CO}_2^+$  Ionen in den  $\tilde{A}^2\Pi_u$  und  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  Zuständen mit angeregten Schwingungsniveaus zu bilden. Beobachtet wird die intensive

Strahlung des  $\tilde{B} \ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_g \ 3/2, 1/2$  Dubletts bei 2890 Å und des  $\tilde{A} \ ^2\Pi_u \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_g$  Bandensystems von  $\text{CO}_2^+$  im Spektralbereich von 3000 bis 4000 Å. Die punktierten Teile der Meßkurve stammen von einer Wiederholungsmessung. Im oberen Teil der Abbildung 12 ist die Lage der Nulllinien des Bandensystems  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X} \ (^2\Pi_{1/2 u} \rightarrow ^2\Pi_{1/2 g})$  Systems nach Judge et al.<sup>30</sup> eingetragen. Die entsprechenden (meist schwächeren) Übergänge des  $^2\Pi_{3/2 u} \rightarrow ^2\Pi_{3/2 g}$  Systems liegen bei etwas kürzeren Wellenlängen; die Abstände können in der Abbildung 12 nicht maßstäblich dargestellt werden.

Die dreiatomigen linearen Moleküle und Ionen besitzen 3 Normalschwingungen  $\nu_1, \nu_2$  und  $\nu_3$ , und es ist allgemein üblich, mit  $\nu_1$  die Quantenzahlen der symmetrischen Streckschwingung, mit  $\nu_2$  die der Biege- und mit  $\nu_3$  die der antisymmetrischen Streckschwingung anzugeben.

Bei den Übergängen  $\nu', 0, 0 \rightarrow \nu'', 0, 0$ , die in der Abbildung 12 mit  $\nu', \nu''$  bezeichnet sind, werden also nur symmetrische Streckschwingungen des  $\text{O-C-O}^+$  Molekülions angeregt, während bei den Übergängen  $\nu', 0, 0 \rightarrow \nu'', 0, 2$ , die mit  $\nu', \nu''^x$  in der Abbildung 12 angegeben sind, auch antisymmetrische Schwingungen angeregt werden. Entsprechend den Auswahlregeln (s. Herzberg und Teller<sup>31</sup>) können nur Null oder gerade Zahlen als Quantenzahl der antisymmetrischen Schwingung auftreten.

Die einzelnen Peaks der beobachteten Strahlung des  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  Übergangs setzen sich, wie man aus der Abbildung 12 entnehmen kann, aus Übergängen zwischen verschiedenen Schwingungsniveaus mit gleichen  $\Delta\nu = \nu' - \nu''$  zusammen. Das Auflösungsvermögen des Sekundärmonochromators (24 Å) reicht nicht aus, um sie zu trennen.

Die gleichen Strahlungskomponenten findet man auch in den UV Spektren der oberen Marsatmosphäre (s. Abb. 13), die während der Mariner 6 und 7 Experimente von Barth et al.<sup>6</sup> aufgenommen wurden.

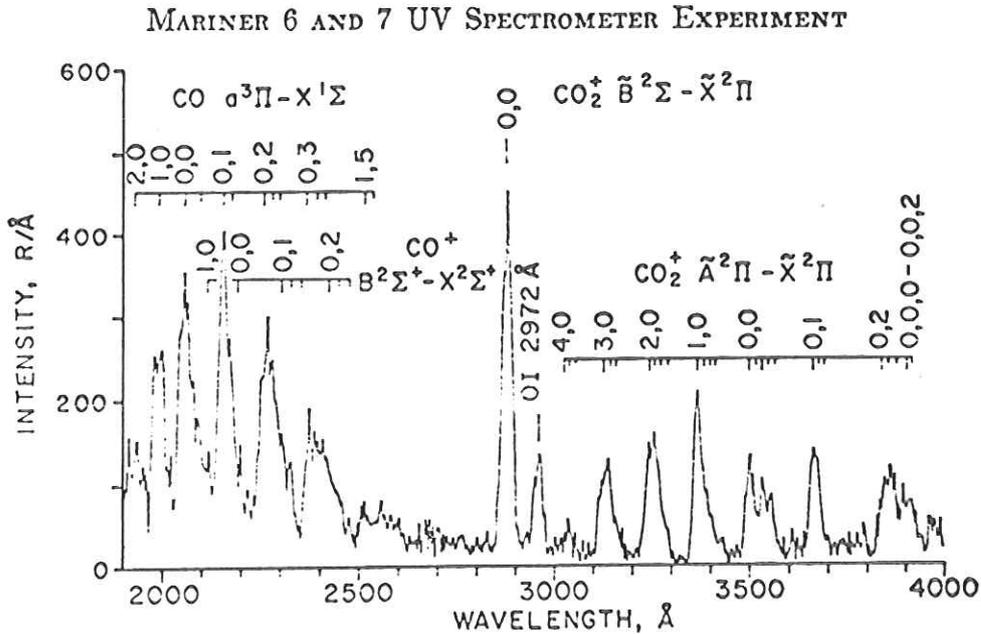


Abb. 13 UV Spektrum der oberen Marsatmosphäre aufgenommen von Barth et al. (Bandbreite 20 Å)

Barth et al. nehmen an, daß hauptsächlich die Photoionisation von CO<sub>2</sub> und im schwächeren Maße die Fluoreszenzstreuung an CO<sub>2</sub><sup>+</sup> zur Anregung der CO<sub>2</sub><sup>+</sup> Bandensysteme beitragen.

### 6.3 Die Photoanregungsfunktion des Übergangs CO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ )

Um Reaktionsraten für Prozesse zwischen Photonen und Molekülen zu bestimmen, werden Angaben über die Anregungsprozesse benötigt. Diese Reaktionsraten werden für die Berechnung von Modellatmosphären der Planeten benötigt.

Eine geeignete Untersuchungsmethode zur Erlangung solcher Daten stellt die Messung der Photoanregungsfunktion dar, die im Abschnitt 5.3 unter 2) beschrieben ist.

Die Summe  $\sum_{v''} \frac{I_{em}^{v'v''}}{\nu_{v'v''}^3}$  mit  $I_{em}$  als der Intensität gemessen in Photonen/s ist proportional zur Anzahl der Moleküle im Schwingungsniveau  $v'$  des angeregten elektronischen Zustandes (Herzberg<sup>1</sup>, Bd.I, S.203), wenn vorausge-

setzt werden kann, daß diese Zustände nur unter Strahlungsemission in den elektronischen Grundzustand zerfallen; also keine Übertragung der Anregungsenergie bei Stößen und keine strahlungslosen Übergänge in Dissoziationskontinua stattfinden. Die erste dieser Voraussetzungen kann durch einen ausreichend niedrigen Gasdruck erfüllt werden, da dann die Stöße zwischen angeregten  $\text{CO}_2^+$  Ionen und  $\text{CO}_2$  Molekülen nicht merklich zur Entvölkerung der angeregten Niveaus beiträgt.

Die dissoziative Ionisation von  $\text{CO}_2$  in  $\text{CO} + \text{O}^+$  setzt nach Dibeler und Walker<sup>32</sup> erst bei einer Photonenenergie von 19,1 eV ein; die Dissoziation in  $\text{CO}^+ + \text{O}$  ist energetisch erst ab 19,46 eV möglich. Der  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand des  $\text{CO}_2^+$  liegt 17,32 eV über dem Molekülgrundzustand. Er kann also nicht dissoziieren. Da bei der Photoionisation von  $\text{CO}_2$  nur der Schwingungsgrundzustand des  $\text{CO}_2^+$   $\tilde{\text{B}}$ -Zustandes bei 18,07 eV wesentlich bevölkert wird (in Abb. 12 tritt nur der  $\tilde{\text{B}}(0) \rightarrow \tilde{\text{X}}(0)$  Übergang auf), ist auch für den  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand die Möglichkeit einer Dissoziation nicht gegeben.

Falls Kaskaden von höheren Zuständen aus zur Bevölkering des oberen Niveaus des beobachteten Überganges merklich beitragen, sollte sich das durch eine Zunahme der Steigung bei der entsprechenden Energie des höheren Zustandes andeuten.

Unter der Annahme einer isotropen Verteilung der Fluoreszenzphotonen trotz der stark polarisierten Primärstrahlung und bei Kenntnis der absoluten Primärstrahlungsintensität, der absoluten Nachweiswahrscheinlichkeit, des genauen Volumens, aus dem die emittierte Strahlung stammt, sowie des absoluten Druckes und erforderlichenfalls des Druckgradienten könnte der absolute Fluoreszenzwirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Primärwellenlänge angegeben werden. Die Bearbeitung dieser Fragestellung geht jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus (s. Abschn. 9).

Die Abbildung 14 zeigt die Photoanregungsfunktion des intensiven Übergangs  $\text{CO}_2^+$  ( $\tilde{\text{B}}^2\Sigma_u^+ - \tilde{\text{X}}^2\Pi_g$ ) bei 2890 Å. Wie schon im Abschnitt 5.3 erwähnt, ist die Anregungsfunktion nicht bezüglich der spektralen Verteilung der Primärintensität (s. Abb.11)

korrigiert. Der Abfall der Fluoreszenzzählrate nach kürzeren Wellenlängen hin, ist im wesentlichen durch das Primärspektrum gegeben; tatsächlich ändert sich der Fluoreszenzwirkungsquerschnitt für den  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$  Übergang in diesem Wellenlängenbereich kaum (s. z.B. Carlson et al.<sup>28</sup>).

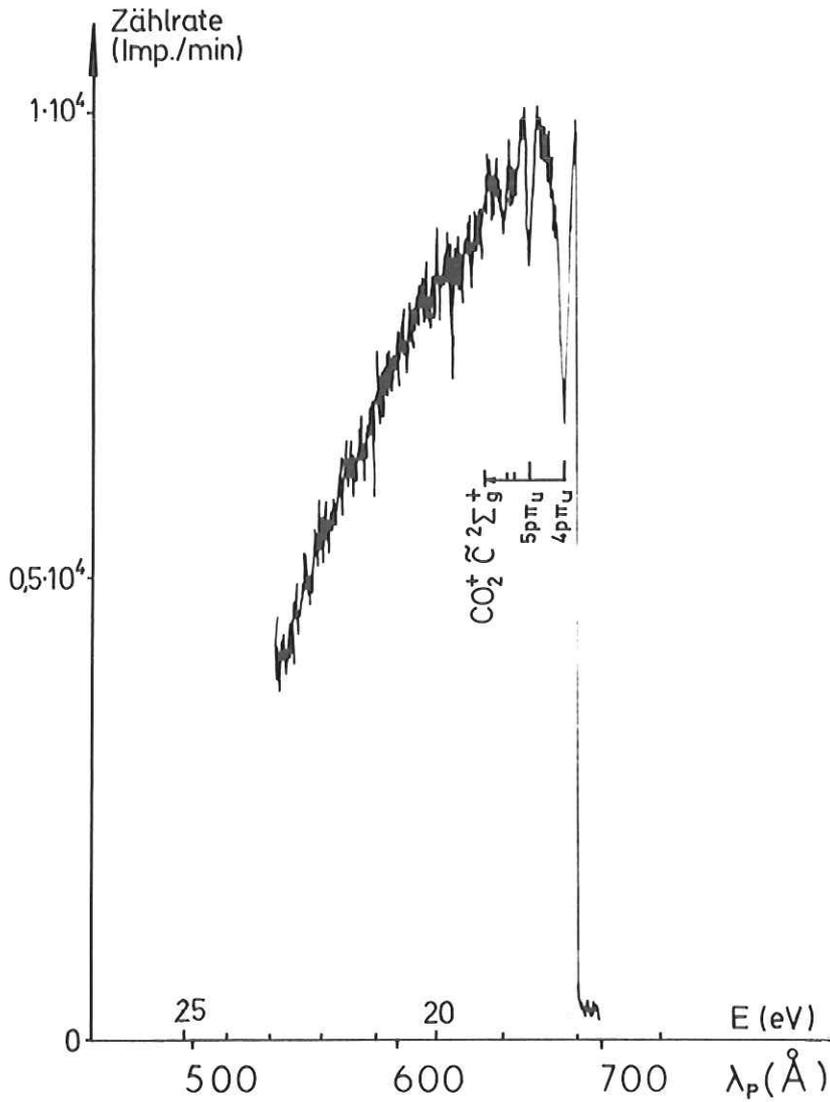


Abb. 14 Photoanregungsfunktion des Übergangs  $\text{CO}_2^+$  ( $\tilde{B} \Sigma_u^+ \rightarrow \tilde{X} \Sigma_g^+$ ) bei  $\lambda_s = 2890 \text{ \AA}$

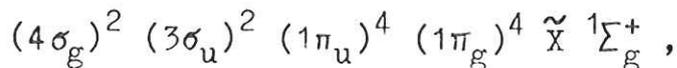
Es wurden keine Hinweise auf Beiträge von Kaskaden festgestellt, in Übereinstimmung mit Hesser<sup>33</sup>, der aufgrund von Lebensdauerermessungen feststellte, daß der  $\tilde{A}$ - und  $\tilde{B}$ -Zustand kaskadenfrei ist. Die Anregungsfunktion besitzt bei der Ionisierungsenergie des  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  Zustandes einen steilen Anstieg, dessen linearer Teil sich über etwa 4 Å (bei einer Bandbreite des Primärmonochromators von 3,5 Å) erstreckt.

Im Kurvenverlauf zeigen sich ausgeprägte Strukturen, die energetisch mit einigen Mitgliedern einer von Tanaka et al.<sup>25</sup> gefundenen Rydberg-Serie des  $\text{CO}_2$  übereinzustimmen scheinen, und wie die folgende Betrachtung zeigt, auch in einen direkten Zusammenhang gebracht werden können.

In einer weiteren Messung wurde versuchsweise die Photoanregungsfunktion des  $\text{CO}_2^+$  ( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ) Übergangs mit  $\Delta v = 2$  bei  $\lambda_s = 3280 \text{ Å}$  aufgenommen, um zu zeigen, daß auch diese Messung durchführbar ist.

#### 6.4 Deutung der Strukturen in der Photoanregungsfunktion des $\text{CO}_2^+ \tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ Übergangs

Die Elektronenkonfiguration der äußeren Elektronen des  $\text{CO}_2$  Moleküls im Grundzustand ist



sie besteht also nur aus abgeschlossenen Molekülorbitalen. Bei der Ablösung eines  $1\pi_g$ -Elektrons wird ein Ion im Grundzustand  $\tilde{X}^2\Pi_g$  gebildet, während die Ablösung eines  $1\pi_u$ -,  $3\sigma_u$ - oder  $4\sigma_g$ -Elektrons jeweils zur Entstehung der angeregten  $\tilde{A}^2\Pi_u$ ,  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  oder  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  Ionenzustände führt. Die  $1\pi_g$ -,  $3\sigma_u$ - und  $4\sigma_g$ - Elektronen werden als nichtbindend, die  $1\pi_u$ - Elektronen als stark bindend angesehen (s. Herzberg<sup>7</sup>, Turner und May<sup>27</sup>). Die  $\text{CO}_2^+$  Ionen sind in den Ionenzuständen, die bei der Ablösung von nichtbindenden Elektronen entstehen, wie die  $\text{CO}_2$  Moleküle im Grundzustand linear und besitzen nur wenig vergrößerte Gleichgewichtsabstände.

Im Unterschied dazu führt die Ablösung eines stark bindenden  $1\pi_u$ - Elektrons zum  $\tilde{A}^2\Pi_u$  Zustand des  $\text{CO}_2^+$  mit beträchtlich vergrößerten Gleichgewichtsabständen.

Der unterschiedliche Bindungscharakter der  $1\pi_u$ - und  $3\sigma_u$ -Elektronen erklärt auch das verschiedene Aussehen der  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  und  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$  Bandensysteme in Abbildung 12. Die lange Folge der Sequenzen ( $\Delta v = v' - v'' = \text{const.}$ ) beim  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  Übergang ergibt sich aus der Verschiebung des Minimums der Potentialfläche des oberen Zustandes zu größeren Abständen hin, so daß die größte Übergangswahrscheinlichkeit nach dem Franck-Condon Prinzip nicht mehr wie beim  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$  Übergang für den (0, 0)-, sondern für den (2, 0)-Übergang gegeben ist.

Wie im Abschnitt 3.3 beschrieben, können durch Anregung von Elektronen in energetisch höherliegende Orbitale Serien von Rydberg-Zuständen entstehen, die durch die Hauptquantenzahl  $n$  und den Quantendefekt  $\delta$  beschrieben werden können. Aufgrund der Quantendefekte klassifizierte Lindholm<sup>34</sup> die Rydberg-Serie, die Tanaka et al.<sup>25,26</sup> bei Absorptionsmessungen im Vakuum-UV mit einem hochauflösenden Spektrographen beobachteten. Tanaka et al.<sup>25</sup> nannten eine Rydberg-Serie des  $\text{CO}_2$ , die im photographierten Absorptionsspektrum scheinbar in Emission auftritt, eine "apparent emission"-Serie. Bei dieser Rydberg-Serie, die gegen den elektronisch angeregten Ionenzustand  $\tilde{C} \ 2\Sigma_g^+$  konvergiert, handelt es sich nach Lindholm<sup>34</sup> um einen Übergang eines  $4\sigma_g$ -Elektrons in die Rydberg-Orbitale  $4p\pi_u$ ,  $5p\pi_u$ , usw. Bei der Energie dieser Rydberg-Zustände, die im Ionisationskontinuum des  $\tilde{B} \ 2\Sigma_u^+$ -Zustandes liegen, sind in der Anregungsfunktion des  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$  Übergangs (Abb. 14) die ausgeprägten Strukturen zu finden.

Diese Strukturen können gedeutet werden als Wechselwirkung der  $4p\pi_u$  und  $5p\pi_u$  Rydberg-Zustände mit dem Kontinuum des Zustandes  $\tilde{B} \ 2\Sigma_u^+$ .

Nach den Arbeiten von Fano<sup>35</sup> sowie von Fano und Cooper<sup>36</sup> ist durch die Wechselwirkung zwischen der Wellenfunktion eines Kontinuumszustandes und der eines diskreten Rydberg-Zustandes eine destruktive Interferenz möglich, die sich vereinfacht als Abstoßung bzw. Verdünnung des Kontinuums auffassen läßt. Der Effekt ist eine Verminderung der Intensität der beobachteten Strahlung des Ionenzustandes

("window"-Struktur), verglichen mit dem Fall, daß keine Wechselwirkung stattfindet.

Ähnliche Resonanzstrukturen wurden von Madden et al.<sup>37,38</sup> in den Absorptionsspektren der Edelgase gefunden. Besonders die dort beobachteten Ein-Elektronenanregungszustände  $ns^2 np^6 \rightarrow ns np^6 mp$  der Edelgase zeigen ein qualitativ ähnliches Resonanzprofil der window-Struktur. In diesem Fall handelt es sich um die Wechselwirkung der Rydberg-Zustände mit dem Kontinuum des Ionenzustandes  $ns^2 np^5$ . Die Elektronenkonfiguration weist im Grundzustand bei den Edelgasen abgeschlossene Elektronenschalen und beim  $CO_2$  abgeschlossene Molekülorbitale auf.

Cook, Metzger und Ogawa<sup>39</sup> haben 1966 die Fluoreszenz von  $CO_2$  untersucht. Sie benutzten eine Hopfield-Kontinuumlichtquelle und erreichten mit einem Vakuum-Monochromator eine Auflösung besser als  $0,5 \text{ \AA}$ . Die relative Fluoreszenzausbeute wurde undispergiert mit einem Photomultiplier mit S 11 Kathode gemessen. Im Kurvenverlauf erkennt man einen stufenförmigen Anstieg, welcher einzelnen Schwingungsniveaus ( $v', 0$ ) des  $\tilde{A} - \tilde{X}$  Übergangs und dem  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+(0) - \tilde{X}^2\Pi_g(0)$  Übergang zugeordnet wird, aber keine Resonanzen.

Erst nach Abschluß der Experimente und der Veröffentlichungen der Ergebnisse<sup>40</sup> wurden die Strukturen in der Anregungsfunktion des  $\tilde{B} - \tilde{X}$  Übergangs von  $CO_2^+$  auch von Gentieu und Metall<sup>42</sup> sowie von Carlson et al.<sup>43</sup> registriert.

## 7. Untersuchung der Fluoreszenzstrahlung von N<sub>2</sub>O im nahen UV

Als Fluoreszenz des N<sub>2</sub>O wird bei Anregung mit Photonen, deren Energie größer als 16,39 eV ist ( $\lambda_p < 756 \text{ \AA}$ ), hauptsächlich die intensive Strahlung des N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> beobachtet.

Bei ersten Versuchen, bei denen sekundärseitig in nullter Ordnung gemessen wurde, konnte bei längeren Wellenlängen als 756 Å, also bei Photonenenergien, die noch nicht zur Bildung von elektronisch angeregten N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> Ionen ausreichten, eine schwache Fluoreszenz beobachtet werden. Die Zählrate war um etwa eine Größenordnung kleiner als die der Strahlung von N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> (Abschn. 7.1). Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Strahlung von N<sub>2</sub><sup>\*</sup>, die bei der Photodissoziation von N<sub>2</sub>O angeregt wird. (Näheres dazu wird im Abschnitt 7.3 beim Vergleich mit den Messungen von Cook et al.<sup>44</sup> ausgeführt). Die geringe Zählrate reichte nicht aus, um die Sekundärstrahlung spektral zu zerlegen, außerdem ist zu erwarten, daß sich die Strahlung von N<sub>2</sub> auf viele Banden verteilt. Auch die Frage, ob im Verlauf der Kurve Strukturen vorhanden sind, kann aufgrund der wenigen Messungen und des großen statistischen Fehlers nicht geklärt werden. Daher war es nicht möglich, die Zustände der Dissoziationsbruchstücke, sowie die Art der Dissoziation (direkt oder über gebundene Molekülzustände) näher zu bestimmen. Deshalb konnte im folgenden Abschnitt nur die Bildung angeregter Ionen beim Photonenbeschuß untersucht werden.

### 7.1 Elektronische Zustände von N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> und ihre optisch erlaubten Übergänge

Folgende Ionisationspotentiale des N<sub>2</sub>O sind bekannt:

$\tilde{X} \ 2\Pi_i$	bei 12,89 eV	entsprechend	962 Å
$\tilde{A} \ 2\Sigma^+$	bei 16,39 eV	"	756 Å
$\tilde{B} \ 2\Pi$	bei 17,66 eV	"	702 Å
$\tilde{C} \ 2\Sigma^+$	bei 20,10 eV	"	617 Å.

Diese Angaben der Ionisationsenergien beziehen sich jeweils auf den Schwingungsgrundzustand des gebildeten Ions und gehen auf die Analyse der von Tanaka et al.<sup>45</sup> bei Absorptionsmessungen beobachteten Rydberg-Serien und auf Photoelektronenspektroskopiedaten z.B. von Turner und May<sup>27</sup> sowie Brundle und Turner<sup>46</sup> zurück.

Der  $\tilde{B}^2\Pi$  Zustand wurde bisher nur mit der Photoelektronenspektroskopie gefunden (z.B. Turner und May<sup>27</sup>, Brundle und Turner<sup>46</sup>, Bahr et al.<sup>47</sup>).

Früher wurde ausgehend von Mullikens<sup>23</sup> theoretischen Betrachtungen über die Elektronenkonfiguration von dreiatomigen linearen Molekülen angenommen, daß die Reihenfolge der angeregten Ionenzustände von  $N_2O$  mit der des isoelektronischen  $CO_2$ -Moleküls übereinstimmt. Experimentell zeigte sich jedoch, daß die Energie des von Callomon<sup>48</sup> mit einer Rotationsanalyse als  $^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_1$  identifizierten Übergangs der Energiedifferenz zwischen dem 2. und 1. Ionisationspotential und nicht der zwischen dem 3. und 1. wie im Falle des  $CO_2$ -Moleküls entspricht. Es handelt sich also um einen  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ , statt um einen  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$  Übergang.

Mit der Methode der Fluoreszenzbeobachtung wurde bisher nur der  $\tilde{A}^2\Sigma^+$  Zustand untersucht. Die Strahlung der Übergänge  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$  und  $\tilde{C} \rightarrow \tilde{X}$  wurde bisher nicht gefunden.

## 7.2 Das Emissionsspektrum von $N_2O^+$

In der Abbildung 15 ist das  $N_2O^+$  Emissionsspektrum zu sehen, das mit dem in Abschnitt 5.3 unter 1) beschriebenen Verfahren bei einem  $N_2O$  Druck von etwa  $4,5 \cdot 10^{-2}$  Torr und einer Primärwellenlänge von  $718 \text{ \AA}$ , entsprechend 17,3 eV aufgenommen wurde. Nur der  $\tilde{X}$ - und der  $\tilde{A}$ -Zustand des  $N_2O^+$  sind bei dieser Photonenenergie erreichbar.

Die beobachtete Strahlung wird beim Elektronenübergang  $N_2O^+$  ( $\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_1$ ) emittiert. Das Spektrum zeigt verschiedene Schwingungsübergänge, die in der Abbildung 15 angegeben sind. Zur Bestimmung dieser Schwingungsquantenzahlen wurden elektronenspektroskopische Daten von Brundle und Turner<sup>46</sup> verwendet.

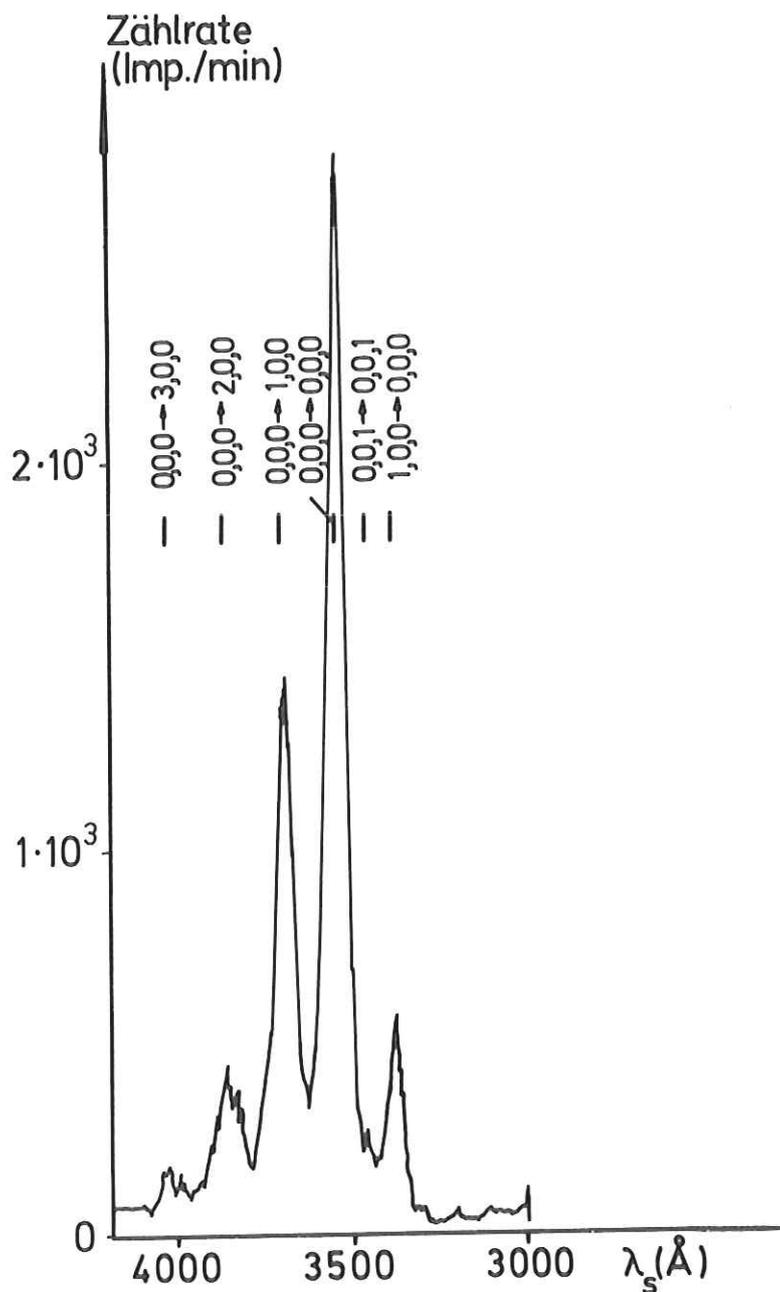


Abb. 15  $N_2O^+$  Emissionsspektrum angeregt durch Photonen in  $N_2O$  ( $\lambda_p = 718 \text{\AA}$  ca. 17,3 eV)

Da der Grundzustand nach der Rotationsanalyse von Callomon<sup>48</sup> ein Dublett ist, besteht jede Komponente aus zwei Banden, die aber mit dem Sekundärmonochromator bei 24  $\text{\AA}$  Bandbreite nicht aufgelöst werden können.

7.3 Die Photoanregungsfunktion des Übergangs  $N_2O^+$  ( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ )

Wie beim  $CO_2^+$  ( $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ ) Übergang (Abschn. 6.3) wurde die Photoanregungsfunktion des Übergangs  $N_2O^+$  ( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ) aufgenommen (s. Abb. 16).

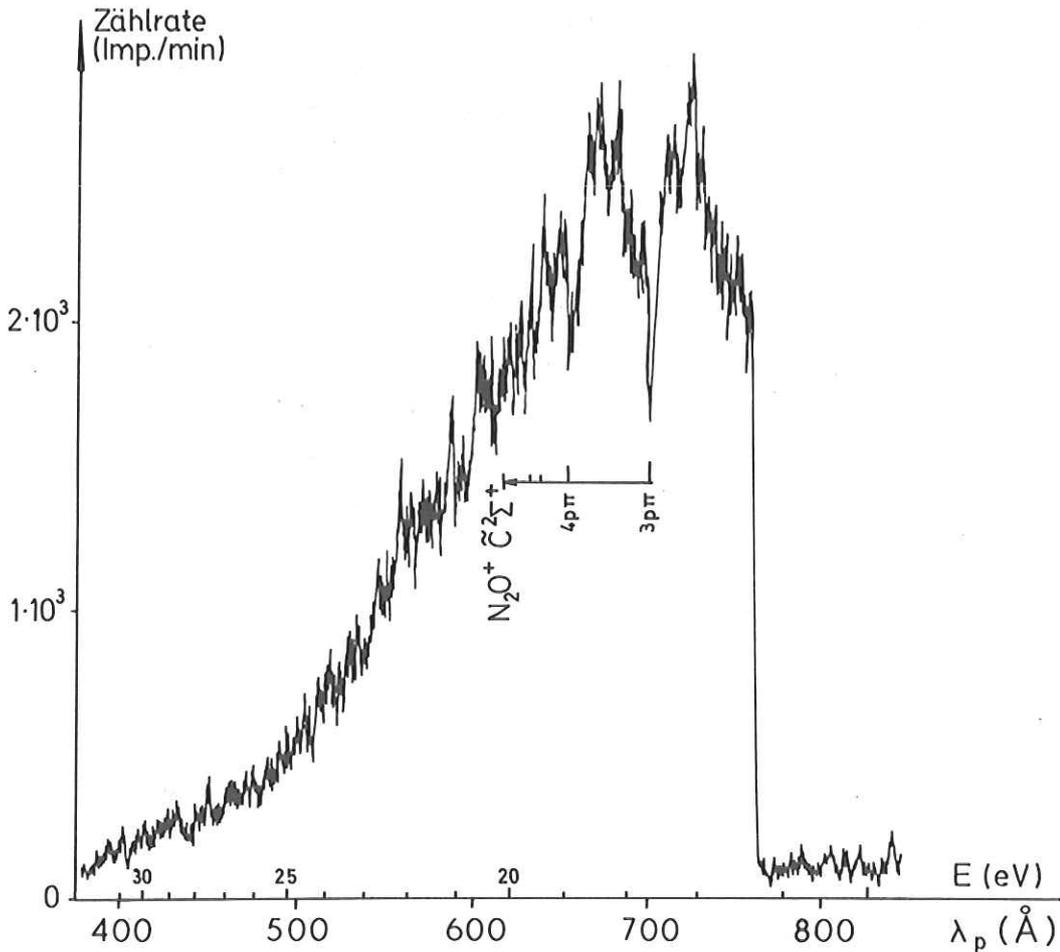


Abb. 16 Photoanregungsfunktion des Übergangs  $N_2O^+$  ( $\tilde{A} \ ^2\Sigma^+(0,0,0) \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_1(0,0,0)$ ) bei  $\lambda_s = 3550 \text{ \AA}$

Bei der Ionisierungsenergie des  $\tilde{A} \ ^2\Sigma^+$  Zustandes besitzt die Anregungsfunktion einen steilen Anstieg. Die Anregungsfunktion ist, wie in Abschnitt 5 erwähnt, nicht bezüglich der spektralen Verteilung der Primärintensität korrigiert. Im Verlauf der Kurve findet man wie beim Übergang  $CO_2^+$  ( $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ ) ausgeprägte "window"-Strukturen.

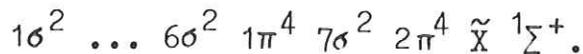
Vergleichbare Messungen haben Cook et al.<sup>44</sup> durchgeführt. Dabei wurde die Fluoreszenz von  $N_2O$  mit verschiedenen Filteranordnungen gemessen. Die dort gemessene relative Fluoreszenzausbeute im Wellenlängenbereich von 757 bis 600 Å würde der Summe der Anregungsfunktionen aller gemessenen Schwingungsübergänge des  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  Übergangs in Abbildung 16 entsprechen. Der steile Anstieg der Meßkurve von Cook et al. zeigt zwei Stufen, die mit den Ionisationsenergien der Schwingungsniveaus  $v' = 1, 2$  des  $N_2O^+ \tilde{A} \ ^2\Sigma^+$  Zustandes in Zusammenhang gebracht werden. Im weiteren Verlauf hat die Meßkurve bei den Energien der von Tanaka et al.<sup>45</sup> gemessenen Rydberg-Serien R VIII und R IX Minima, die bei R IX besonders ausgeprägt sind. Bei diesen beiden Serien handelt es sich um "apparent-emission"-Serien. Im Wellenlängenbereich von 757 bis etwa 950 Å wurde von Cook et al. Fluoreszenz (s. Abschn. 7) beobachtet, die dem Übergang  $N_2 (C \ ^3\Pi_u - B \ ^3\Pi_g)$  zugeordnet wird.  $N_2$  im oberen Niveau  $C \ ^3\Pi_u$  kann durch Photodissoziation von  $N_2O$  in  $N_2^*$  und O im Grundzustand gebildet werden. Die beobachtete Feinstruktur wird den Rydberg-Serien R III und R IV zugeordnet.

Anders als im Falle des  $CO_2^+$  (Abschn. 6) besteht bei der Energie des  $\tilde{A} \ ^2\Sigma^+$  ( $v' = 0$ ) Zustands des  $N_2O^+$ , dessen strahlender Zerfall hauptsächlich beobachtet wird, energetisch auch die Möglichkeit einer Dissoziation in  $NO^+ (^1\Sigma^+) + N (^4S^0)$  und  $O^+ (^4S^0) + N_2 (^1\Sigma_g^+)$ . Nach den massenspektroskopischen Untersuchungen der Photoionisation von  $N_2O$ , die von Dibeler et al.<sup>49</sup> durchgeführt wurden, tritt ab 15,01 eV (entsprechend 826 Å) die photoinduzierte dissoziative Ionisation von  $N_2O$  in  $NO^+ + N$  auf. Bei dieser Energie können sich beide Fragmente nur im elektronischen Grundzustand befinden; daraus folgt, daß es sich um einen spinverbotenen Prozeß handelt. Ebenso verhält es sich bei der dissoziativen Ionisation von  $N_2O$ , bei der Dibeler et al. ab 15,31 eV (810 Å) die Bildung von  $O^+ (^4S^0) + N_2 (X \ ^1\Sigma_g^+)$  beobachtet haben.

Falls beim  $\tilde{A}$ -Zustand des  $N_2O^+$  Schwingungsquanten angeregt sind, (nach Turner und May<sup>27</sup> gilt  $I = (16,40 + v' \cdot 0,14)$  eV;  $v' = 0, 1, 2$ ) ist auch die Dissoziation in  $NO^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ) +  $N(^2D^0)$  möglich, die Dibeler et al.<sup>49</sup> einer Stufe ihrer  $NO^+$  Ionenausbeutekurve bei 16,53 eV (750 Å) zugeordnet haben. Der  $\tilde{A}^2\Sigma^+$  Zustand kann also durch Dissoziation oder durch Strahlungsemission zerfallen\*.

#### 7.4 Deutung der Strukturen in der Photoanregungsfunktion

Die Elektronenkonfiguration des  $N_2O$  Moleküls im Grundzustand ist



Wie beim isoelektronischen  $CO_2$  Molekül treten nur abgeschlossene Molekülorbitale auf.

Die Ablösung eines  $2\pi$ -Elektrons z.B. durch ein Primärphoton, führt zur Bildung des  $N_2O^+$  Grundzustandes  $\tilde{X}^2\Pi_1$ , während nach der Entfernung von  $7\sigma$ -,  $1\pi$ - oder  $6\sigma$ - Elektronen die Ionen jeweils in den angeregten Zuständen  $\tilde{A}^2\Sigma^+$ ,  $\tilde{B}^2\Pi$  oder  $\tilde{C}^2\Sigma^+$  verbleiben. Die  $2\pi$ -,  $7\sigma$ - und  $6\sigma$ - Elektronen tragen nicht oder nur wenig zur Bindung bei. Das äußert sich darin, daß die entsprechenden Ionenzustände nur wenig geänderte Schwingungsfrequenzen und Gleichgewichtsabstände im Vergleich zu  $N_2O$  im Grundzustand besitzen (s. z.B. Brundle und Turner<sup>46</sup>).

Im Gegensatz dazu sind die  $1\pi$ -Elektronen stark bindend und die Gleichgewichtsabstände des  $N-N-O^+$  Molekülions wesentlich vergrößert.

Ähnlich wie beim  $CO_2$  Molekül (s. Abschn. 6.4) sind von Tanaka et al.<sup>45</sup> beim  $N_2O$  Rydberg-Serien beobachtet worden, darunter zwei "apparent - emission"-Serien (R VIII und R IX nach Tanakas Bezeichnung) die gegen den Zustand  $N_2O^+(\tilde{C}^2\Sigma^+)$  konvergieren. Diese Rydberg-Serien sind von Lindholm<sup>51</sup> als Übergang eines  $6\sigma$ - Elektrons in die Rydberg-Orbitale  $3p\sigma$ ,  $4p\sigma$  usw. (R VIII) bzw.  $3p\pi$ ,  $4p\pi$  usw. (R IX) klassifiziert worden.

\*Eland hat kürzlich durch Koinzidenzmessungen des Photoions und des -elektrons festgestellt, daß der  $\tilde{A}^2\Sigma^+(0,0,0)$ -Zustand nur durch Fluoreszenz, die  $(1,0,0)$ - und  $(0,0,1)$ -Zustände aber auch durch Prädissociation zerfallen.

Bei der Energie der Zustände der Rydberg-Serie R IX, nämlich 17,72 eV (700 Å) beim  $3p\pi$ - und 18,96 eV (654 Å) beim  $4p\pi$ -Zustand, sind in der Abbildung 16 die "window"-Strukturen zu finden. Diese Strukturen sind wie beim  $\text{CO}_2$  auf eine Wechselwirkung der genannten Rydberg-Zustände mit dem Kontinuum von  $\tilde{A}^2\Sigma^+$  zurückzuführen.

Bei diesen Messungen wurden nur Strukturen, die mit den  $n p\pi$ -Orbitalen (R IX) korrespondieren, sicher beobachtet. Andere Strukturen, die einer Wechselwirkung des Kontinuums mit den Zuständen von R VIII (wie Cook et al.<sup>44</sup> sie berichten) oder mit den Zuständen der "normalen" Rydberg-Serien R VI und R VII zuzuordnen wären, konnten in dieser Arbeit wegen der zu großen statistischen Fehler bei den Messungen nicht entdeckt werden\*.

Die Form der Struktur bei 700 Å ist asymmetrisch, d.h. die Zählraten in der von der Struktur nicht beeinflussten Umgebung sind unterschiedlich groß. Bei einer "window"-Struktur ist aber eine vergleichbare Größe zu erwarten.

Die spektrale Verteilung der Primärintensität (s. Abb. 11) scheidet als Ursache aus, da sich die Primärintensität über den Bereich der Struktur um höchstens 5 % ändert. Eine mögliche Erklärung ist ein asymmetrisches Profil der Resonanz wie es nach Fano<sup>35</sup> bei Werten des Formfaktors  $q \neq 0$  zu erwarten ist. Dieses zeigt sich dann in einer einseitigen Überhöhung ("Überschwingen"). Nach Fano sollte es sich bei allen Mitgliedern einer Serie in gleicher Weise auswirken. Ob das der Fall ist, kann erst aufgrund weiterer Messungen entschieden werden.

Auch Bahr et al.<sup>47</sup> haben eine entsprechende Änderung des partiellen Wirkungsquerschnittes für die Bildung des  $\text{N}_2\text{O}^+ \tilde{X}^2\Sigma^+$  Zustandes zugunsten des  $\tilde{B}^2\Pi$  Zustandes bei der Photoionisation von  $\text{N}_2\text{O}$  festgestellt, indem sie Photoelektronenspektren mit von Messung zu Messung variiertener Primärphotonenenergie aufnahmen.

\*Kürzlich am DESY durchgeführte Messungen<sup>52</sup> mit einer verbesserten Apparatur zeigen neben den Strukturen, die der "apparent-emission" Rydberg-Serie R IX zugeordnet werden, auch solche, die den Absorptionsserien R VI und R VII, aber ebenfalls keine, die der "apparent-emission" Serie R VIII entsprechen.

## 8. Photodissoziative Anregung von $N_2O$

### 8.1 Allgemeine Bemerkungen

Das im Abschnitt 5.2.3 beschriebene Photonennachweissystem, bestehend aus einem Channeltron mit vorgeschalteten LiF-Filter, gestattet Messungen der Sekundärstrahlung im Spektralbereich von 1050 bis etwa 1350 Å (11,8 bis etwa 9,2 eV) in Abhängigkeit von der Primärenergie der eingestrahnten Photonen.

In diesem Bereich findet man Linien von Multipletts der neutralen und ionisierten atomaren Fragmente, die bei Photoreaktionen von atmosphärischen Gasen auftreten können. Wenn die Selektion dieser Multipletts gelingt, ist die Identifizierung sowohl neutraler als auch ionisierter atomarer Bruchstücke anhand der emittierten Sekundärstrahlung möglich, da die quantenmechanischen Zustände der neutralen und ionisierten Atome sehr gut bekannt sind (s. dazu Striganov und Sventiskii<sup>15</sup> sowie Moore<sup>53</sup>).

Mit der Kenntnis der quantenmechanischen Zustände der Dissoziationsprodukte lassen sich in einigen Fällen aus den Messungen, d.h. bei bekannter Energie der eingestrahnten Photonen, mit Hilfe von Auswahlregeln, Symmetriebetrachtungen und dem Franck-Condon Prinzip Aussagen über die quantenmechanischen Zustände und die Potentialflächen der angeregten Moleküle machen, über die die Dissoziationsprozesse ablaufen. In manchen Fällen kann man auf diese Weise auch Informationen über die Zustände der nicht direkt beobachteten Bruchstücke erhalten.

### 8.2 Fluoreszenzstrahlung von $N_2O$ im Spektralbereich von 1050 bis 1350 Å

In der Abbildung 17 ist die Zählrate der Fluoreszenzphotonen, die mit der Anordnung LiF-Filter/Channeltron gemessen wurde in Abhängigkeit von der Energie der Primärphotonen aufgetragen. Der  $N_2O$  Druck betrug etwa  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr. Dargestellt ist der gemittelte Kurvenverlauf zweier Messungen, die sich bis auf den Bereich von 530 bis 400 Å überlappen. Bei 610 Å mußte die Messung unterbrochen werden, danach ergab sich eine etwas veränderte Gittervorschubgeschwindigkeit.

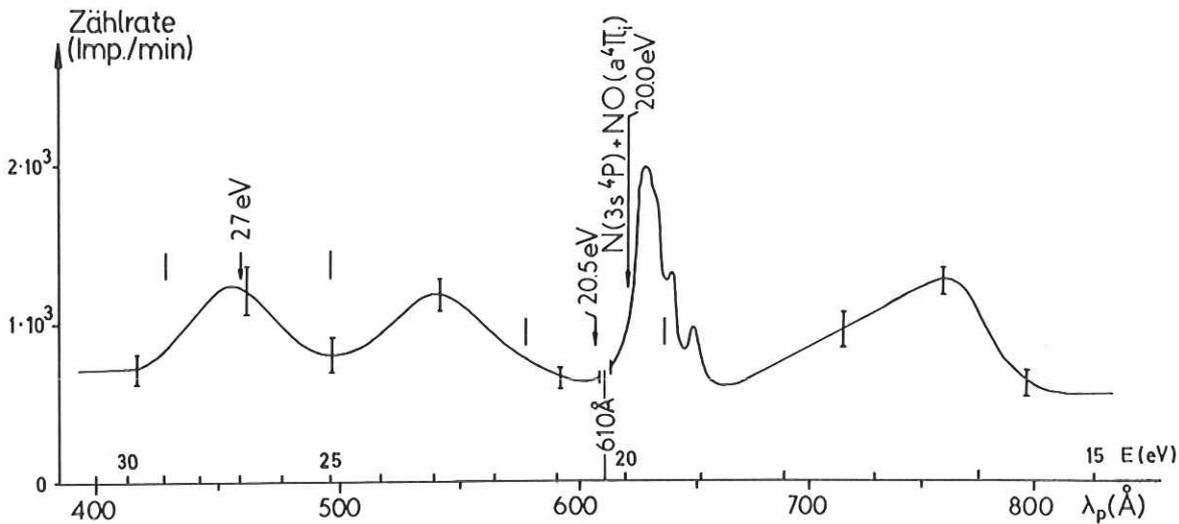


Abb. 17 Fluoreszenzstrahlung des  $N_2O$  nachgewiesen im Spektralbereich von 1050 bis 1350 Å in Abhängigkeit von der Wellenlänge bzw. Energie der Primärphotonen

Da die Herkunft des relativ konstanten Untergrundes (möglicherweise Streulicht, Dunkelstrom des Channeltrons, Überlappung der einzelnen Maxima, Rauschen der Elektronik usw.) nicht genau bekannt ist und angesichts der kurzen zur Verfügung stehenden Meßzeit nicht geklärt werden konnte, wurde keine diesbezügliche Korrektur vorgenommen.

Die Meßkurve ist nicht auf gleiche Primärintensität korrigiert. Auch die zeitlichen Schwankungen wurden nicht eliminiert; die zur Kontrolle mitgeschriebene Referenzspannung zeigt aber, daß relativ konstante Betriebsbedingungen des Synchrotrons herrschten (etwa 10 % Schwankung).

Die drei breiten Maxima bei 760, 535 und 455 Å enthalten eventuell noch Strukturen, die aber wegen der großen statistischen Schwankungen (die Fehlerbalken in der Abb. 17 geben ihre Größe wieder) und der geringen Anzahl der unabhängigen Messungen nicht identifiziert werden konnten.

Wenn der Verlauf der Primärintensität (vergl. Abb. 11) berücksichtigt wird, ergibt sich, daß die wahre Fluoreszenzintensität ihren größten Wert bei dem Maximum bei  $455 \text{ \AA}$  ( $27,2 \text{ eV}$ ) erreicht.

Falls auch bei verbesserten Messungen keine Strukturen in den drei Maxima gefunden werden, kann aus der Form und ihrer Breite von etwa  $5 \text{ eV}$  gedeutet werden, daß es sich um Strahlung von Atommultipletts handelt, die bei der direkten photodissoziativen Anregung von  $\text{N}_2\text{O}$  auftreten. Bei Strahlung von Ionenmultipletts ist im allgemeinen ein anderer Kurvenverlauf (langsamerer Abfall nach höheren Energien hin) zu erwarten, da das Photoelektron zusätzlich kinetische Energie aufnehmen kann. Der Abfall der Maxima bei  $535$  und  $455 \text{ \AA}$  nach höheren Primärenergien hin, wird nicht wesentlich durch den Abfall der Primärintensität (vergl. Abb. 11) beeinflusst, wie eine versuchsweise Normierung mit Hilfe der von Backhaus<sup>22</sup> gemessenen Werte ergab.

Auch die im folgenden Abschnitt 8.3 durchgeführte Betrachtung der zur Strahlungsemission im LiF/Channeltron-Bereich führenden Prozesse zeigt, daß Beiträge der Strahlung von angeregten Ionen weitgehend ausgeschlossen werden können.

### 8.3 Deutung der Fluoreszenzstrahlung von $\text{N}_2\text{O}$ im Spektralbereich von $1050$ bis $1350 \text{ \AA}$

Im angegebenen Spektralbereich können die in der Tabelle 3 aufgeführten strahlenden Übergänge von angeregten O- und N-Atomen zur Strahlung beitragen.

Aufgeführt sind nach Striganov und Sventitskii<sup>15</sup> sowie Moore<sup>53</sup> neben den Wellenlängen der Multipletts, die quantenmechanischen Zustände und die Energien der oberen und unteren Niveaus derjenigen Übergänge, die im betreffenden Wellenlängenbereich liegen und deren unteres Niveau die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes besitzt, also O ( $2p^4$ ) und N ( $2p^3$ ). Die Übergänge sind in der Tabelle 3 nach steigender Energie des oberen Niveaus geordnet.

Die im allgemeinen schwächeren Übergänge, deren oberes Niveau eine Hauptquantenzahl größer als vier besitzt, sind nicht aufgeführt.

	Wellenlänge in Å	Quantenm. Zustände		Energie in eV		
		oberes Niveau	unteres Niveau	oberes Niveau	unteres Niveau	
O	1356/9	3s	5S <sup>o</sup>	3P	9,14	0
	1305	3s	3S <sup>o</sup>	3P	9,52	0
	1152	3s'	1D <sup>o</sup>	1D	12,73	1,97
	1217	3s''	1P <sup>o</sup>	1S	14,37	4,19
N	1200	3s	4P	4S <sup>o</sup>	10,33	0
	1134	2p <sup>4</sup>	4P	4S <sup>o</sup>	10,92	0
	1243	3s'	2D	2D <sup>o</sup>	12,36	2,38
	1176	4s	2P	2D <sup>o</sup>	12,91	2,38
	1327	4s	2P	2P <sup>o</sup>	12,91	3,57
	1319	3d	2P	2P <sup>o</sup>	12,97	3,57
	1168	3d	2F	2D <sup>o</sup>	12,99	2,38
	1164	3d	2D	2D <sup>o</sup>	13,04	2,38
	1311	3d	2D	2P <sup>o</sup>	13,04	3,57
	1229	4d	2P/4D	2P <sup>o</sup>	13,66	3,57
	1099	4d	4F	2D <sup>o</sup>	13,66	2,38
	1098	4d	4D	2D <sup>o</sup>	13,67	2,38
	1098	4d	2F	2D <sup>o</sup>	13,68	2,38
	1097	4d	4P	2D <sup>o</sup>	13,69	2,38
	1096	4d	2D	2D <sup>o</sup>	13,70	2,38
	1225	4d	2D	2P <sup>o</sup>	13,70	3,57

Tab. 3 Übergänge von angeregten O - und N-Atomen, die zur Strahlung im Bereich von 1050 bis 1350 Å beitragen können

Strahlende Übergänge des O<sup>+</sup> treten nach Striganov und Sventitskii<sup>15</sup> sowie Moore<sup>53</sup> im LiF/Channeltron-Bereich nicht auf; Strahlung von O<sup>++</sup> (Ionisierungsenergie 35,15 eV) ist bei diesen Messungen energetisch nicht möglich. Zur Anregung des 1085 Å Multipletts von N<sup>+</sup> (2p<sup>3</sup> 3D<sup>o</sup> → 2p<sup>2</sup> 3P) in N<sub>2</sub>O sind nach

$$\begin{aligned}
 E_{\min} &= D(\text{N-NO}) + I(\text{N}) + E(\text{N}^+) \\
 &= 4,93 + 14,55 + 11,44
 \end{aligned}$$

Photonenenergien von 30,92 eV erforderlich.

Da andere  $N^+$ -Übergänge zum Ionengrundzustand im LiF/Channeltron-Bereich nicht bekannt sind, ist kein Beitrag von angeregten  $N^+$  zur Fluoreszenzstrahlung bei diesem Experiment zu erwarten.

Auch Strahlung von NO ist im gegebenen Nachweisbereich von 11,8 bis 9,2 eV bisher nicht beobachtet worden (s. Herzberg<sup>1</sup>) und auch nicht zu erwarten, da zur Ionisation von NO nach Gilmore<sup>54</sup> 9,27 eV erforderlich sind. Aus dem Potentialkurvenschema für NO und  $NO^+$  von Gilmore<sup>54</sup> kann man entnehmen, daß als Strahlung des  $NO^+$  nur der Übergang  $NO^+$  ( $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ ) (Baer-Mischer Banden) mit

$$\begin{aligned} E_{\min} &= D(N-NO) + I(NO^+(A^1\Pi(v'=0))) \\ &= 4,9 \text{ eV} + 18,3 \text{ eV} = 23,2 \text{ eV} \end{aligned}$$

in Frage kommt. Der Hauptteil der Banden liegt aber außerhalb des Nachweisbereiches bei Wellenlängen größer als 1350 Å.

Strahlung von  $N_2$  und  $N_2^+$  ist nach dem Potentialkurvenschema von Gilmore<sup>54</sup> energetisch möglich, aber bei der Elektronenstoßanregung von  $N_2O$  bei Elektronenenergien von 158 eV tritt keine Strahlung von  $N_2$  oder  $N_2^+$  in Erscheinung, wie die Abbildung 18 im Abschnitt 8.3.3 zeigt. Auch Strahlung von NO oder  $NO^+$  tritt dort nicht auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß hauptsächlich Strahlung von neutralen N- und/oder O-Atomen zur beobachteten Fluoreszenz beiträgt.

### 8.3.1 Emission von N-Multipllettstrahlung

Falls es sich bei der beobachteten Fluoreszenz des  $N_2O$  (Abb. 17) um Strahlung des neutralen Stickstoffs handelt, so stellt das 1200 Å Multipllett N ( $3s^2 4p \rightarrow 2p^3 4s^0$ ) die mit der geringsten Primärenergie mögliche Fluoreszenz dar.

Die Minimalenergien der Photoprozesse bis etwa 50 eV, die zur Emission des 1200 Å Multiplletts führen können, sind in der Tabelle 4 jeweils für die elektronischen Grundzustände der möglichen anderen atomaren und molekularen Bruchstücke angegeben.

Minimalenergie (eV)	Reaktionsprodukte
15,26	$N(3s^4P) + NO$
21,77	$N(3s^4P) + N + O$
24,51	$N(3s^4P) + NO^+ + e^-$
34,84	$N(3s^4P) + N^+ + O^-$
35,39	$N(3s^4P) + N + O^+ + e^-$
36,32	$N(3s^4P) + N^+ + O + e^-$
49,94	$N(3s^4P) + N^+ + O^+ + 2e^-$

Tab. 4 Minimalenergien für verschiedene Prozesse, die zur Anregung von  $N(3s^4P)$  führen. Die entsprechenden Minimalenergien für die Anregung anderer Zustände des N-Atoms können durch Vergleich mit Tabelle 3 gewonnen werden.

Die photodissoziative Ionisation von  $N_2O$ , bei der neben den in Tabelle 4 angegebenen beobachteten  $N(3s^4P)$  Atomen auch ionisierte N und/oder O-Atome oder Ionenpaare gebildet werden, scheiden also aus energetischen Gründen als mögliche Prozesse für die Strahlungsemission bei diesen Messungen aus.

### 8.3.2 Emission von O-Multiplettstrahlung

In der Tabelle 5 sind die Minimalenergien für den Fall zusammengestellt, daß die beobachtete Strahlung von angeregten neutralen O-Atomen emittiert wird, die bei der Photoreaktion von  $N_2O$  auftreten.

Minimalenergie (eV)	Reaktionsprodukte
10,82	$O(3s^5S^0) + N_2$
20,58	$O(3s^5S^0) + N + N$
26,40	$O(3s^5S^0) + N_2^+ + e^-$
35,13	$O(3s^5S^0) + N^+ + N + e^-$
49,68	$O(3s^5S^0) + N^+ + N^+ + 2e^-$

Tab. 5 Minimalenergien für verschiedene Prozesse, die zur Anregung von  $O(3s^5S^0)$  führen. Die entsprechenden Minimalenergien für die Anregung anderer Zustände des O-Atoms können durch Vergleich mit Tabelle 3 gewonnen werden.

Bei der Berechnung der Energiewerte wurde die Anregungsenergie für den spinverbotenen  $O(3s^5S^0 \rightarrow 2p^4^3P)$  Übergang

bei  $1356 \text{ \AA}$  zugrunde gelegt, weil dieser das energetisch niedrigste obere Niveau der in Frage kommenden O-Multipletts aufweist. Dabei wurde wiederum davon ausgegangen, daß die anderen Bruchstücke sich im elektronischen Grundzustand befinden.

Wie im Falle der strahlenden N-Atome (Abschn. 8.3.1) kann aufgrund der notwendigen Energie die totale Dissoziation von  $\text{N}_2\text{O}$  durch Photonen, bei der neben dem strahlenden Atom auch ionisierte Atome gebildet werden, in diesem Experiment als Ursache für die beobachtete Sekundärstrahlung ausgeschlossen werden.

### 8.3.3 Vergleich des Fluoreszenzspektrums mit dem durch Elektronenstoß angeregten Emissionsspektrum von $\text{N}_2\text{O}$

Da eine direkte Bestimmung der Beiträge der einzelnen O- und N-Multipletts zur Fluoreszenzstrahlung in Abbildung 17 mit der in Abschnitt 5 beschriebenen Meßanordnung nicht möglich ist, wurde zum Vergleich ein Emissionsspektrum von  $\text{N}_2\text{O}$  herangezogen, das durch Elektronenstoß angeregt wurde. Beim Vergleich ist zu beachten, daß für die Anregung durch Photonen die optischen Auswahlregeln (s. Herzberg<sup>1</sup>) gelten, während beim Elektronenstoß diese Einschränkung bei kleineren Energien nicht besteht. Außerdem ist nicht zu erwarten, daß der Wirkungsquerschnitt für die Anregung mit Elektronen einer bestimmten Energie mit dem für Anregung durch Vakuum-UV Photonen übereinstimmt.

Die Abbildung 18 zeigt ein Emissionsspektrum von  $\text{N}_2\text{O}$  angeregt durch Elektronen, das von Sroka mit der Elektronenstoßapparatur aufgenommen wurde, die in einer früheren Arbeit<sup>55</sup> von ihm beschrieben wurde.

Das Spektrum wurde mit Elektronen von 158 eV bei einem  $\text{N}_2\text{O}$  Druck von etwa  $3,5 \cdot 10^{-3}$  Torr und einem Elektronenstrom von ungefähr 65  $\mu\text{A}$  angeregt. In der Abbildung 18 ist die Klassifizierung der intensivsten Multipletts eingetragen. Im Abschnitt 8.3 wurde gezeigt, daß die hier beobachtete  $\text{N}^+$ -Strahlung bei  $1085 \text{ \AA}$  unter den gegebenen Bedingungen bei der Photonenanregung nicht auftreten kann.

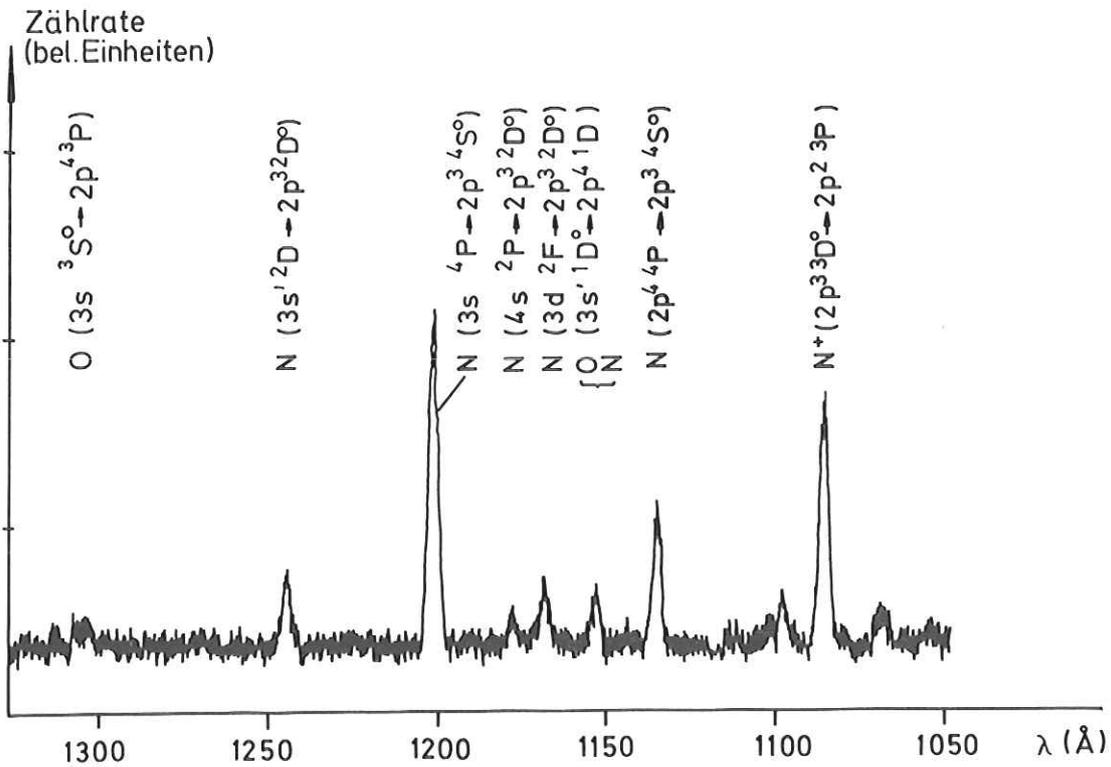


Abb. 18 Emissionsspektrum von  $N_2O$  angeregt durch Elektronen (Elektronenenergie 158 eV)

Wie schon erwähnt, können bei der Elektronenstoßanregung auch die optisch verbotenen Anregungen auftreten. Bisher sind kaum Daten über den Vergleich von Elektronenstoß- und Photonenanregung bekannt. Im folgenden wird als Arbeitshypothese angenommen, daß die relativen Wirkungsquerschnitte für die Anregung eines bestimmten molekularen Zustandes durch Elektronen von 158 eV und Photonen solcher Energie, bei der eine maximale Anregungswahrscheinlichkeit auftritt, von vergleichbarer Größenordnung sind. Dann kann erwartet werden, daß die durch Photonen angeregten Multipletts auch beim Elektronenstoß angeregt werden. Allerdings haben die beiden benutzten Nachweisordnungen, nämlich Vakuum-Monochromator mit Pt-Gitter und offener Multiplier (Bendix M 306) für das Elektronenstoßspektrum sowie LiF-Filter und Channeltron für das Fluoreszenzspektrum eine

unterschiedliche spektrale Nachweisempfindlichkeit.

Aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis der Multipletts bei der Elektronenstoßanregung (Abb. 18) ergibt sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Empfindlichkeitskurven und der erwähnten Arbeitshypothese, daß die N 1200 Å und 1134 Å Multipletts intensive Beiträge zur beobachteten Fluoreszenz in der Abbildung 17 leisten.

Deshalb soll im folgenden speziell für das 1200 Å Multiplett untersucht werden, welche Strukturen in der Abbildung 17 damit erklärt werden können. Diese Betrachtungen, soweit sie den quantenmechanischen Zustand  $^4P$  des oberen Niveaus betreffen, gelten auch für das Multiplett N ( $2s2p^4 \ ^4P \rightarrow 2p^3 \ ^4S^0$ ) bei 1134 Å, nur ist in diesem Fall die Anregungsenergie und damit die entsprechenden Minimalenergien um 0,59 eV größer. Außerdem lag von den in Abbildung 18 auftretenden Multipletts nur für das N Multiplett bei 1200 Å eine Anregungsfunktion durch Elektronenstoß vor.

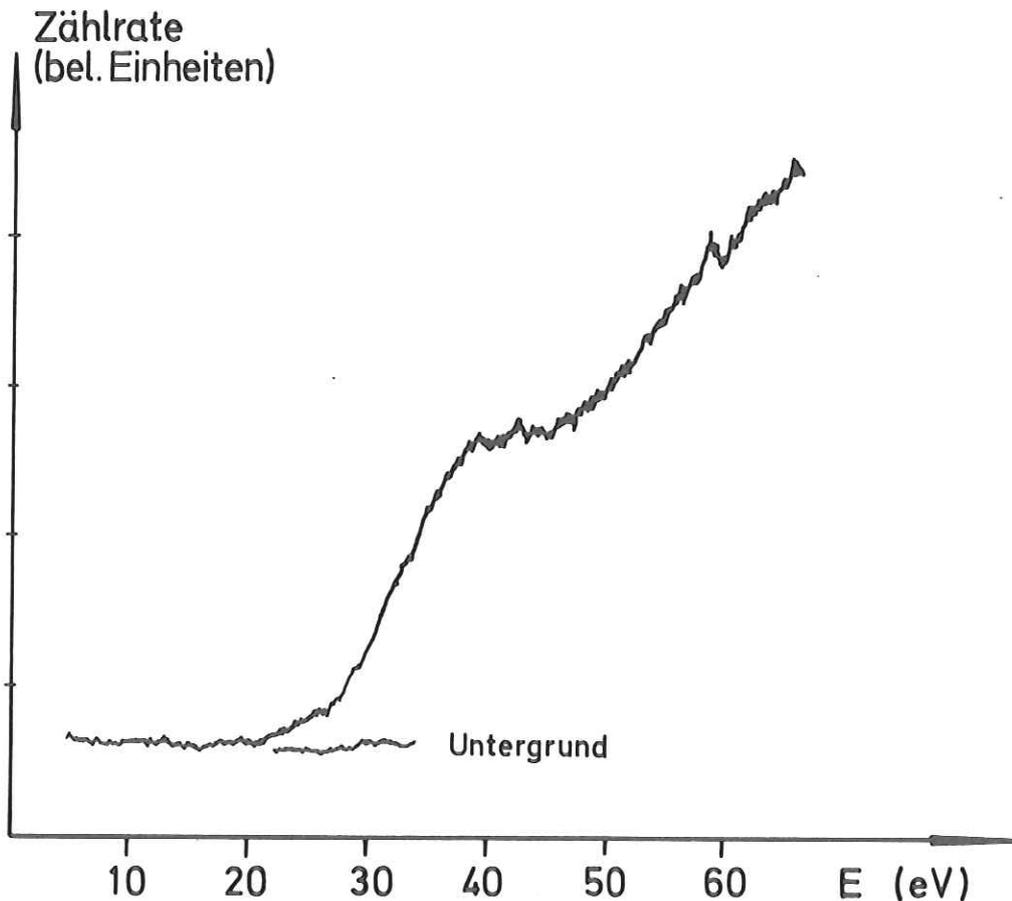
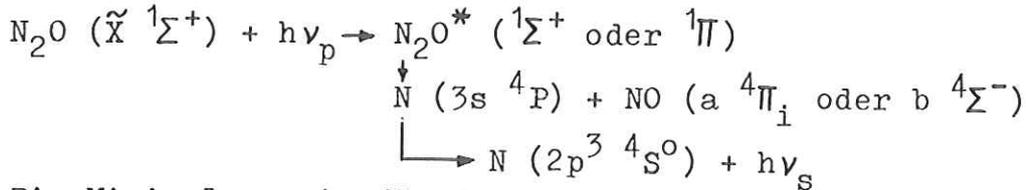


Abb. 19 Anregungsfunktion des Multipletts N ( $3s \ ^4P \rightarrow 2p^3 \ ^4S^0$ ) bei 1200 Å durch Elektronen



Bei der gemessenen Einsatzenergie von  $(20,5 \pm 1)$  eV für die Anregung der N 1200 Å Strahlung durch Elektronenstoß, als auch bei der N 1200 Å Fluoreszenzanregung sind im Einklang mit den Auswahlregeln die beiden folgenden Reaktionen möglich, bei denen NO im Quartettzustand gebildet wird. Diese Anregung lautet für die Fluoreszenzanregung



Die Minimalenergie für die Bildung von N  $(3s \ ^4P)$  + NO  $(a \ ^4\Pi_i (v'=0))$  bzw. NO  $(b \ ^4\Sigma^- (v'=0))$  ist 20,0 bzw. 21,1 eV.

Diese Reaktionen stellen deshalb für das breite Maximum bei 23 eV in der Abbildung 17 wahrscheinliche Anregungsprozesse dar. Allerdings ist keine Aussage über das Verhältnis der beiden Beiträge zur beobachteten Struktur zu machen. Die Reaktionen können (einzeln oder gemeinsam) auch das nächste Maximum bei etwa 27 eV bewirken. Dieses Maximum kann im Rahmen der Deutung der Fluoreszenz als N 1200 Å Strahlung den zweiten Einsatz der Anregungsfunktion durch Elektronenstoß bei etwa  $(27 \pm 2)$  eV (s. Abb. 19) zugeordnet werden. Nach der Photoanregungsfunktion (s. Abb. 17) setzt dieser Prozeß schon bei etwa 25 eV ein.

Die Form der Maxima bei 23 und 27 eV in der Abbildung 17 deutet darauf hin, daß es sich um direkte Photodissoziation handelt, die über abstoßende Teile der Potentialflächen abläuft.

Diese Potentialflächen müßten die Begrenzung des Franck-Condon Bereiches etwa bei 20 und 25 eV im Falle des Maximums bei 23 eV und etwa bei 25 und 30 eV im Falle des Maximums bei 27 eV schneiden, wie es in Abbildung 20 schematisch dargestellt ist.

Bemerkenswert bei der vorliegenden Deutung ist, daß die N 1200 Å Strahlung nur mit gleichzeitiger Bildung von metastabilen NO  $(a \ ^4\Pi_i)$  (direkt oder indirekt über NO  $(b \ ^4\Sigma^-)$ ) auftreten kann, wenn die Regel  $\Delta S = 0$  gilt.

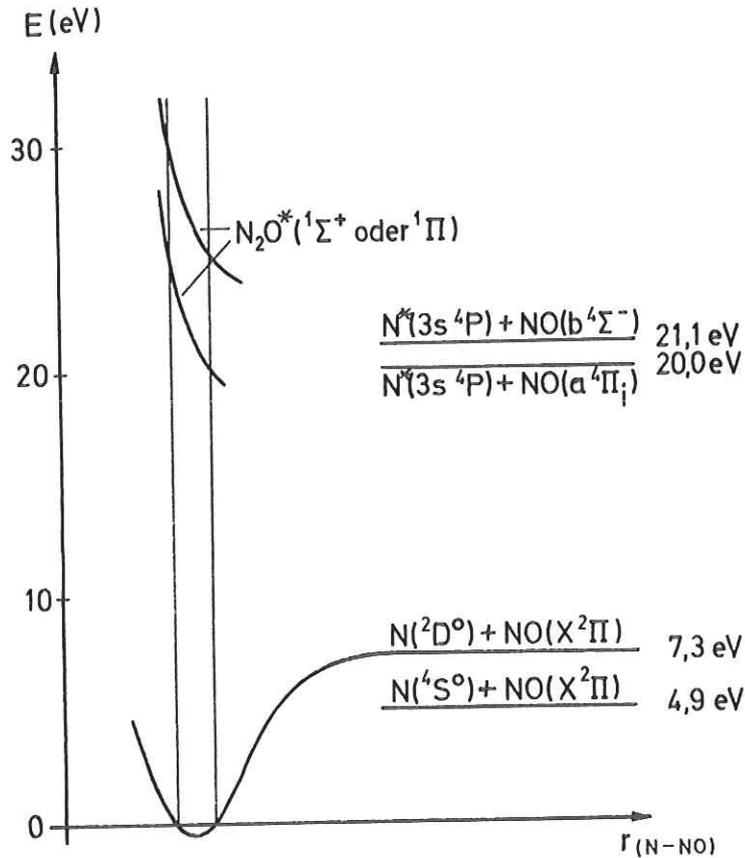
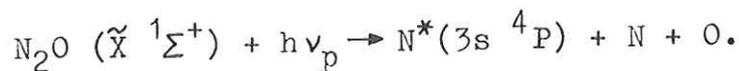


Abb. 20 Skizze des möglichen Verlaufs der Potentialflächen, über die die Dissoziation von  $N_2O$  in  $N^* + NO$  abläuft.

Als weiterer erlaubter Prozeß zur Deutung des Maximums bei 27 eV in der Photoanregungsfunktion ist die totale Dissoziation mit gleichzeitiger Anregung der N 1200 Å Strahlung in Betracht zu ziehen.

Die Reaktion lautet



Dabei können sich die nicht strahlenden Dissoziationsprodukte auch in einem niederenergetischen metastabilen Zustand befinden. Von den neun möglichen Kombinationen bleiben bei Berücksichtigung der Spinerhaltung beim Dissoziationsprozeß die folgenden fünf übrig, die in der Tabelle 6 mit der jeweiligen Minimalenergie angegeben sind.



Außerdem ist die Quantenausbeute der Anordnung LiF/Channeltron für das 1152 Å Multiplett etwa viermal größer als für die beiden übrigen O-Multipletts, die nur über verbotene Photodissoziationsprozesse (direkt oder prädissoziativ) angeregt werden können.

Die Strukturen im Verlauf des zweiten Maximums deuten darauf hin, daß die dissoziative Anregung über gebundene Molekülzustände des N<sub>2</sub>O abläuft (s. Abschn. 2).

Die beiden Nebenmaxima im Anstieg des zweiten Maximums sind wahrscheinlich zwei Mitgliedern der Rydberg-Serie R VII (n = 4 und 5), nach Lindholms<sup>51</sup> Klassifizierung den Zuständen 4dπ und 5dπ, zuzuordnen.

Nach Herzberg<sup>1</sup> (Bd. I, S.335) können ein σ- zusammen mit einem π-Elektron nur <sup>1</sup>Π und <sup>3</sup>Π<sub>r</sub> als molekularen elektronischen Zustand ergeben. Da bei den Rydberg-Zuständen 4dπ und 5dπ durch Photonenstoß ein 6σ-Elektron angeregt wird, die Übergänge als optisch erlaubt anzusehen sind, handelt es sich wahrscheinlich um <sup>1</sup>Π Zustände.

Unter Berücksichtigung der Spinerhaltung und der Wigner-Witmerschen Regeln können die folgenden Multipletts bei der Prädissoziation der 4dπ - und 5dπ -Rydberg-Zustände vom N<sub>2</sub>O bei 19,25 eV bzw. 19,56 eV auftreten.

	Wellenlänge in Å	Dissoziationsprodukte	E <sub>min</sub>
O	1152 Å	O ( <sup>1</sup> D <sup>0</sup> ) + N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	14,41 eV
	1217 Å	O ( <sup>1</sup> P <sup>0</sup> ) + N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	16,05 eV
	1305 Å	O ( <sup>3</sup> S <sup>0</sup> ) + N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>g</sup> )	17,42 eV
	"	O ( <sup>3</sup> S <sup>0</sup> ) + N <sub>2</sub> (B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> )	18,5 eV
	"	O ( <sup>3</sup> S <sup>0</sup> ) + N <sub>2</sub> (B' <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>g-</sup> )	19,4 eV
N	1243	N ( <sup>2</sup> D) + NO (X <sup>2</sup> Π <sub>r</sub> )	17,29 eV

und alle N-Multipletts, deren oberes Niveau Dubletts sind und deren Anregungsenergien kleiner als 14,32 eV sind (s. Tab.3).

Tab. 7 Erlaubte Multipletts, die bei der Prädissoziation der 4dπ und 5dπ Zustände des N<sub>2</sub>O auftreten können

Eine weitergehende Diskussion der Fluoreszenzanregungsfunktion unter Einschluß weiterer N- und O-Multipletts erscheint beim gegenwärtigen Stand der Experimente nicht sinnvoll, weil zwischen verschiedenen Deutungsmöglichkeiten schon in nächster Zukunft aufgrund verbesserter Experimente zum Beispiel durch die Verwendung verschiedener Filter, die den Nachweisbereich weiter einschränken, entschieden werden kann (Hertz, Jochims, Sroka<sup>58</sup>).

## 9. Weiterführende Messungen

### 9.1 Kontrollmessungen

An dieser Stelle soll daran erinnert werden, daß es sich bei den vorgelegten Experimenten um Vorversuche im Sinne einer Projektstudie handelt und daß die Meßzeit für diese Vorversuche sehr beschränkt war. Deshalb konnten einige der Aussagen nur unter dem Vorbehalt gemacht werden, daß sich bei den später noch durchzuführenden umfangreichen Kontrollmessungen keine qualitativ abweichenden Ergebnisse zeigen.

Bei diesen Messungen handelt es sich um die Messung der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Gasdruck und von der Primärintensität sowie um Absorptionsmessungen zur Wellenlängenkalibrierung durch Anschluß an hochauflösende Absorptionsmessungen (s. z.B. Tanaka et al.<sup>25,26,45</sup>). Auch der Einfluß der Vorabsorption muß kontrolliert werden.

Zur Messung der Abhängigkeit der Fluoreszenzzählrate vom Druck in der Reaktionskammer und von der Primärintensität ist es erforderlich, die gemessenen Zählraten bezüglich der Untergrundzählrate zu korrigieren. Falls die Voraussetzungen, von denen in dieser Arbeit ausgegangen wird - nämlich keine stufenweise Anregung, keine Anregung oder Löschung durch Sekundärprozesse und vernachlässigbare Vorabsorption - durch einen hinreichend kleinen Gasdruck erfüllt sind, ist eine lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzzählrate vom Gasdruck und der Primärintensität zu erwarten.

Die Vorabsorption im Monochromator und unmittelbar hinter dem Austrittsspalt beeinflusst die Form der Strukturen in den Photoanregungsfunktionen (s. Abschn. 6 und 7), jedoch handelt es sich bei den hier gefundenen Strukturen keineswegs um Effekte, die durch die Vorabsorption hervorgerufen werden, denn bei der Energie der betreffenden Rydberg-Zustände treten im Verlauf des Absorptionskoeffizienten nach Cook et al.<sup>39,40</sup> entsprechende Strukturen auf. Die gemessene Fluoreszenzzählrate wird also durch den Einfluß der Vorabsorption, der hauptsächlich durch die Länge der Absorptionsstrecke und den Verlauf des Absorptionswirkungsquerschnittes mit der Wellenlänge im Vergleich zu den entsprechenden Werten bei der Fluoreszenz

gegeben ist, im Bereich der Strukturen etwas erhöht; das Ergebnis ist, daß die Strukturen bei diesen Messungen schwächer ausgeprägt erscheinen.

Eine ausführliche Herleitung der Fluoreszenzstrahlungsrate unter Berücksichtigung der Vorabsorption, der Ortsabhängigkeit der Teilchendichte usw. findet man bei Judge und Lee<sup>19</sup>.

## 9.2 Verbesserungen der Untersuchungsmethode

Die bisherige provisorische Meßanordnung ist in vielerlei Hinsicht verbesserungsfähig. So könnte die Druckmessung wesentlich genauer mit einem gasartunabhängigen Kapazitätsdruckmeßgerät durchgeführt werden.

Durch Verwendung der Impulszähltechnik bei schrittweisem Gittervorschub statt der bisherigen Mittelwertbildung der Impulszählrate und der Registrierung mit einem Schreiber ist eine wesentliche Herabsetzung des statistischen Fehlers und damit die quantitative Bestimmung von Strukturen im Verlauf der Meßkurven zu erreichen.

Die bisher gemessenen Photoanregungsfunktionen (s. Abschn.5.3) sind mit dem Primärspektrum multipliziert. Bei einer Normierung der Fluoreszenzzählrate auf gleiche Anzahl der Primärphotonen unabhängig von der Primärwellenlänge ergibt sich der relative Wirkungsquerschnitt für die Fluoreszenzanregung in Abhängigkeit von der Primärenergie. Das dabei auftretende Problem ist, daß die Zahl der absorbierten Photonen nur indirekt bestimmt werden kann.

Eine Normierung der Fluoreszenzzählrate auf gleiche Nachweiswahrscheinlichkeit (bisher wurde nur die berechnete Nachweiswahrscheinlichkeit der Anordnung LiF/Channeltron bei der Deutung der Photoanregungsfunktion (Abschn. 8) herangezogen) erleichtert die Interpretation der Meßkurven und ermöglicht die Angabe der Besetzungsverteilung auf die Schwingungsniveaus der angeregten molekularen Fragmente (s. z.B. Lee und Judge<sup>59</sup>). Diese Normierung könnte im nahen UV durch Anschluß an die Normierung der Primärintensität, die z.B. mit Na-Salicylat durchgeführt werden kann, und im Spektralbereich des sichtbaren Lichtes durch Kalibrierung mit einer geeigneten Strahlungsquelle (z.B. Wolfram-Bandlampe) vorgenommen werden.

### 9.3 Weiterentwicklung der Untersuchungsmethoden

#### 9.3.1 Fluoreszenzmessungen

Um eine möglichst vollständige Bestimmung der angeregten Zustände der atomaren und molekularen Dissoziationsbruchstücke bzw. Ionen bei den Reaktionen von Molekülen mit Photonen zu erhalten, ist der Nachweis der Fluoreszenz im gesamten Bereich von 1050 bis 6000 Å anzustreben.

Bisher wurden Messungen zwischen 1050 und 1350 Å und ca. 2000 bis 6000 Å durchgeführt.

Durch die Verwendung weiterer Filter mit anderen Transmissionsgrenzen (z.B.  $MgF_2$ ,  $CaF_2$  usw. s. Samson<sup>2</sup>) ist es möglich, den Empfindlichkeitsbereich des Fluoreszenzphotonendetektors weiter einzuschränken und damit in gewissen Wellenlängenbereichen eine eindeutige Identifizierung der beobachteten Multiplettstrahlung vorzunehmen.

Auch die Benutzung von Interferenzfiltern scheint eine erfolgversprechende Maßnahme zur Selektion bestimmter Multipletts zu sein.

Die zu erwartende höhere Primärintensität der Synchrotronstrahlung des Speicherrings wird die Möglichkeit eröffnen, auch Prozesse mit kleinen Wirkungsquerschnitten zu untersuchen, wie z.B. die Dissoziation von Molekülen, bei der die Sekundärstrahlung der molekularen Bruchstücke zu beobachten ist (vergl. Abschn. 6 und 7). Es ist dann auch möglich, sekundärseitig einen Vakuum-Monochromator bzw. im sichtbaren Spektralbereich einen Monochromator mit höherem Auflösungsvermögen zu verwenden.

Die Polarisierung der Fluoreszenzstrahlung, auf die im Abschnitt 9.3.3 hingewiesen wird, ist in gewissen Wellenlängenbereichen eventuell mit Polarisationsfiltern nachzuweisen.

#### 9.3.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Verwendung eines Massenfilters bietet die Möglichkeit, ergänzende Messungen zur Bildung von Molekülionen durchzuführen.

Insbesondere die Analyse der Masse und der Energie der geladenen Bruchstücke, die bei der dissoziativen Photoionisation auftreten, würde wichtige Informationen über den Verlauf der Potentialflächen ergeben.

### 9.3.3 Nachweis von neutralen metastabilen Bruchstücken

Die Interpretation der Meßkurven hat gezeigt, daß sich in vielen Fällen die nicht beobachteten Dissoziationspartner wahrscheinlich in metastabilen Zuständen mit einer gewissen kinetischen Energie befinden (s. Abschn. 8).

Beim  $N_2O$  zum Beispiel können die folgenden metastabilen Dissoziationsfragmente auftreten, die in Tabelle 8 mit ihren quantenmechanischen Zuständen und den Anregungsenergien angegeben sind.

Tab. 8 Metastabile Fragmente, die bei der Photodissoziation von  $N_2O$  auftreten können

$N_2$ (A ${}^3\Sigma_u^+$ )	6,2 eV
NO (a ${}^4\Pi_i$ )	4,7 eV
N ( $2p^3$ ${}^2D^0$ )	2,38 eV
N ( $2p^3$ ${}^2P^0$ )	3,57 eV
O ( $2p^4$ ${}^1D$ )	1,97 eV
O ( $2p^4$ ${}^1S$ )	4,19 eV

Wenn bekannt ist, um welche metastabilen Teilchen es sich handelt, kann durch Bestimmung der Flugzeit häufig die kinetische Energie bestimmt werden. Mit dieser Meßmethode haben Welge und Gilpin<sup>60, 61</sup> die Photodissoziation von  $CO_2$  und  $N_2O$  bei  $\lambda_p > 1050 \text{ \AA}$  untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Anregungsenergien ist eventuell eine Identifikation durch Verwendung geeigneter Metalloberflächen mit verschiedenen Austrittspotentialen als Detektor für die metastabilen Teilchen durchführbar.

Bei den bisherigen Messungen wurde der hohe Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung (s. Haensel und Kunz<sup>20</sup>) nicht genutzt. In der theoretischen Arbeit von van Brunt und Zare<sup>62</sup> wird aus Symmetriebetrachtungen gefolgert, daß eine anisotrope räumliche Richtungsverteilung der Relativgeschwindig-

keiten der Zerfallsprodukte bei der Dissoziation von zweiatomigen Molekülen durch polarisiertes Licht zu erwarten ist, wenn die Dissoziation über eine einzelne abstoßende Potentialkurve mit definierter Symmetrie abläuft. Diese Anisotropie ist mit der Polarisation der Fluoreszenz verbunden, die bei der Dissoziation angeregt wird. Diese Betrachtungen lassen sich leicht auf linear mehratomige Moleküle übertragen.

Experimentell kann versucht werden, die Anisotropie, die sich in der Bevorzugung der Zerfallsrichtungen parallel oder rechtwinklig zur Polarisationsrichtung äußert, durch die Registrierung der metastabilen Bruchstücke in diesen beiden Richtungen nachzuweisen.

Auch die schon erwähnte Messung der Polarisation der Fluoreszenzstrahlung mit Polarisationsfiltern ist denkbar. Es ist aber eine Verschmierung der Anisotropie zu erwarten, wenn mehrere abstoßende Potentialkurven bei der Dissoziation beteiligt sind. Auch durch die Rotation der Moleküle kann es zu einer Verschmierung kommen.

## 10. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob es mit vertretbarem Aufwand an Meßzeit möglich ist, die für die Molekülphysik allgemein und speziell für die Physik der oberen Planetenatmosphären interessanten Photoprozesse, wie die dissoziative Anregung und die Bildung angeregter Molekülonen mit Hilfe der Synchrotronstrahlung durch Fluoreszenzbeobachtung zu untersuchen.

Durch die ersten Messungen, die mit einer provisorisch aufgebauten Meßanordnung am DESY durchgeführt wurden, konnte im vollen Umfang bestätigt werden, daß sich das Synchrotron als Vakuum-UV Strahlungsquelle hervorragend für die Untersuchung molekülphysikalischer Prozesse eignet.

Diese Tatsache geht unter anderem daraus hervor, daß bei der Messung der Fluoreszenzzählrate des  $\text{CO}_2$  (dabei handelt es sich um Strahlung des Übergangs  $\text{CO}_2^+$  ( $\tilde{\text{B}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$ ) in Abhängigkeit von der Energie der Primärphotonen resonanzartige Strukturen gefunden wurden, die bei früheren Messungen von Cook et al.<sup>39</sup> nicht auftraten. Die Strukturen sind durch die Wechselwirkung von diskreten molekularen Rydberg-Zuständen mit dem Ionisationskontinuum zu erklären. Solche Strukturen treten auch in der Photoanregungsfunktion des  $\text{N}_2\text{O}^+$  ( $\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$ ) Übergangs auf.

Schon die hier vorgelegten ersten Messungen der dissoziativen Anregung von  $\text{N}_2\text{O}$  lassen einige qualitative Interpretationen zu, die als Ausgangspunkt für weiterführende detaillierte Messungen und Interpretationen dienen können, mit dem Ziel, eine möglichst vollständige qualitative und quantitative Bestimmung des Photodissoziationsprozesses zu erreichen.

Literaturverzeichnis

1. G. Herzberg, I. Spectra of Diatomic Molecules  
(D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1955, 2.Aufl.)
2. J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (Wiley, New York, 1967)
3. K.D. Beyer und K.H. Welge, Z.Naturforsch. 19a, 19 (1964)
4. K.D. Beyer and K.H. Welge, J.Chem.Phys. 51, 5323 (1969)
5. C.A. Barth, W.G. Fastie, C.W. Hord, J.B. Pearce, K.K. Kelly, A.I. Stewart, G.E. Thomas, G.P. Anderson, and O.F. Raper, Science 165, 1004 (1969)
6. C.A. Barth, C.W. Hord, J.B. Pearce, K.K. Kelly, G.P. Anderson, and A.I. Stewart, J.Geophys.Res. 76, 2213 (1971)
7. G. Herzberg, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules  
(D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1966)
8. K.E. Shuler, T. Carrington, and J.C. Light, Appl.Opt.Suppl. 2, 81 (1965)
9. T.A. Koopmans, Physica 1, 104 (1933)
10. A.D. Walsh, J.Chem.Soc. 1953, 2266 (1953)
11. E. Lindholm, Ark.Fys. 40, 97 (1969)
12. H.G.W. Müller, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1972
13. H.O. Tittel, Dissertation, Universität Hamburg, 1967
14. P.H. Krupenie, Natl.Bur.Stand.Ref.Data Ser. Natl.Bur.Stand. 5 (1966)
15. A.R. Striganov and N.S. Sventitskii, Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (IFI/Plenum, New York, 1968)
16. G.M. Lawrence, J.Chem.Phys. 56, 3435 (1972)
17. E.P. Gentieu and J.E. Mentall, J.Chem.Phys. 58, 4803 (1973)
18. J.A.R. Samson and J.L. Gardner, J.Chem.Phys. 58, 3771 (1973)
19. D.L. Judge and L.C.Lee, J.Chem.Phys. 58, 104 (1973)
20. R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew.Phys. 23, 276 (1967)
21. M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
22. U. Backhaus, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1973
23. R.S. Mulliken, J.Chem.Phys. 3, 720 (1935)
24. S. Mrozowski, Phys.Rev. 60, 730 (1941); 62, 270 (1942); 72, 682 (1947); 72, 691 (1947)

25. Y. Tanaka, A.S. Jursa, and F.J. LeBlanc, *J.Chem.Phys.* 32, 1199 (1960)
26. Y. Tanaka and M. Ogawa, *Can.J.Phys.* 40, 879 (1962)
27. D.W. Turner and D.P. May, *J.Chem.Phys.* 46, 1156 (1967)
28. R.W. Carlson, D.L. Judge, and M. Ogawa, *J.Geophys.Res.* 78, 3194 (1973)
29. J.H.D. Eland, *Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys.* 9, 397 (1972)
30. D.L. Judge, G.S. Bloom, and A.L. Morse, *Can.J.Phys.* 47, 489 (1969)
31. G. Herzberg und E. Teller, *Z.Physik.Chem.* B21, 410 (1933)
32. V.H. Dibeler and J.A. Walker, *J.Opt.Soc.Am.* 57, 1007 (1967)
33. J.E. Hesser, *J.Chem.Phys.* 48, 2518 (1968)
34. E. Lindholm, *Ark.Fys.* 40, 125 (1969)
35. U. Fano, *Phys.Rev.* 124, 1866 (1961)
36. U. Fano and J.W. Cooper, *Phys.Rev.* 137, A1364 (1965)
37. R.P. Madden, D.L. Ederer, and K. Codling, *Phys.Rev.* 177, 136 (1969)
38. R.P. Madden and K. Codling, in *Autoionisation*, Hrsg. von A. Temkin (Mono Book Corp., Baltimore, 1966) S. 129
39. G.R. Cook, P.H. Metzger, and M. Ogawa, *J.Chem.Phys.* 44, 2935 (1966)
40. W. Sroka and R. Zietz, *Phys.Lett.* 43A, 493 (1973)
41. W. Sroka and R. Zietz, *Z.Naturforsch.* 28a, 794 (1973)
42. E.P. Gentieu and J.E. Mentall, in *Abstracts of Papers of the VIII th ICPEAC, Belgrad 1973*, S. 565, Hrsg. von B.C. Ćobić and M.V. Kurepa
43. R.W. Carlson, D.L. Judge, and M. Ogawa, *J.Phys.B* 6, L343 (1973)
44. G.R. Cook, P.H. Metzger, and M. Ogawa, *J.Opt.Soc.Am.* 58, 129 (1968)
45. Y. Tanaka, A.S. Jursa, and F.J. LeBlanc, *J.Chem.Phys.* 32, 1205 (1960)
46. C.R. Brundle and D.W. Turner, *Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys.* 2, 195 (1969)
47. J.L. Bahr, A.J. Blake, J.H. Carver, J.L. Gardner, and V. Kumar, *J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer* 12, 59 (1972)
48. J.H. Callomon, *Proc.Chem.Soc.* 1959, 313 (1959)
49. V.H. Dibeler, J.A. Walker, and S.K. Liston, *J.Res.Natl.Bur.Stand.* 71A, 371 (1967)
50. J.H.D. Eland, *Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys.* 12, 389 (1973)

51. E. Lindholm, Ark.Fys. 40, 129 (1969)
52. H. Hertz, H.-W. Jochims, W. Sroka, R. Zietz, Verhandl. (VI), 9, 454 (1974)
53. C.E. Moore, Atomic Energy Levels, Natl.Bur.Stand. Circular 467, Bd. I (Washington 1949)
54. F.R. Gilmore, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 5, 369 (1965)
55. W. Sroka, Z.Naturforsch. 23a, 2004 (1968)
56. W. Sroka, Z.Naturforsch. 25a, 1434 (1970)
57. H. Lutz, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1973
58. H. Hertz, H.-W. Jochims und W. Sroka, laufende Experimente am DESY
59. L.C. Lee and D.L. Judge, Can.J.Phys. 51, 378 (1973)
60. K.H. Welge and R. Gilpin, J.Chem.Phys. 54, 4224 (1971)
61. R. Gilpin and K.H. Welge, J.Chem.Phys. 55, 975 (1971)
62. R.J. van Brunt and R.N. Zare, J.Chem.Phys. 48, 4304 (1968)

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg und am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg auf Anregung von Dr. W. Sroka durchgeführt.

Allen Mitgliedern der Synchrotronstrahlungs-Forschungsgruppe F 41 am DESY, speziell der Münchener Gruppe, die durch ihre kollegiale Unterstützung die Durchführung der Experimente am DESY ermöglichten, gilt mein besonderer Dank.

Die wertvollen Diskussionen mit den Herren N. Böse, Dr. H. Hertz, H. Lutz und Dr. W. Sroka waren eine große Hilfe bei der Durchführung und Fertigstellung der Arbeit.

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

Hamburg, im April 1974





