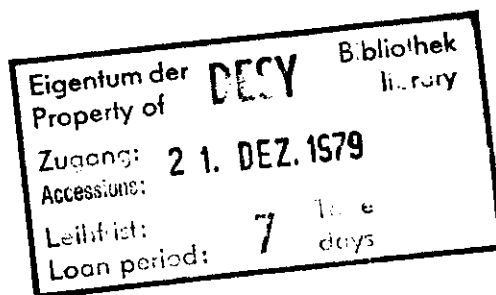


Interner Bericht
DESY F41-79/10
Dezember 1979



ZEITAUFGELÖSTE UNTERSUCHUNG DER VAKUUM ULTRAVIOLETT-
FLUORESZENZ VON GASFÖRMIGEM XENON UND KRYPTON BEI
MONOCHROMATISCHER ANREGUNG MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG
IM BEREICH DER 3P_1 UND 1P_1 RESONANZLINIE

von

Heinz-Dieter Wenck

"DIE VERANTWORTUNG FOR DEN INHALT
DIESES INTERNEN BERICHTEES LIEGT
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSEN."

Zeitaufgelöste Untersuchung der Vakuum Ultraviolett-
Fluoreszenz von gasförmigem Xenon und Krypton bei
monochromatischer Anregung mit Synchrotronstrahlung
im Bereich der 3P_1 und 1P_1 Resonanzlinie

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Heinz-Dieter Wenck

Hamburg 1979

| | <u>Seite</u> |
|--|--------------|
| 1. <u>Einleitung</u> | 1 |
| 2. <u>Grundlagen</u> | 4 |
| 2.1. Atomare und molekulare Zustände von Xe und Kr | 4 |
| 2.1.1. Atomare Zustände (Bezeichnung, Auswahlregeln) | 4 |
| 2.1.2. Molekulare Zustände (Quantenzahlen, Auswahlregeln) | 6 |
| 2.1.3. Molekulare Zustände | 8 |
| 2.1.3.1. Molekularer Grundzustand (0_g^+) | 9 |
| 2.1.3.2. Konstruktion, Verlauf der Potentialkurven | 11 |
| 2.1.3.3. Bemerkung zum Abstand zwischen 0_u^+ und $1_u, 0_u^-$ | 12 |
| 2.2. Zerfallsprozesse atomarer und molekularer Zustände | 13 |
| 2.2.1. Strahlungsrekombination | 13 |
| 2.2.2. Dreierstoßrekombination (Molekülbildung) | 15 |
| 2.2.3. Prädissoziation | 17 |
| 2.2.4. Inverse Prädissoziation | 19 |
| 2.2.5. Stoßinduzierte Prädissoziation | 19 |
| 2.2.6. Innere Konversion (und Intersystem Crossing) | 19 |
| 2.2.7. Stoßinduzierte Innere Konversion | 21 |
| 2.2.8. Collisional Mixing zwischen atomaren Zuständen | 21 |
| 2.2.9. Resonanzemission von Atomen und Molekülen | 22 |
| 2.2.10. Schwingungsrelaxation | 24 |

| | <u>Seite</u> | | <u>Seite</u> |
|--|--------------|---|--------------|
| 2.3. Stoßhäufigkeiten . | 25 | 4.1.3. Intensitätsverhältnis $I_{\text{kurz}}/I_{\text{lang}}$ im I. Kontinuum | 55 |
| 2.3.1. Zweierstöße | 25 | 4.1.3.1. Anregungswellenlängenabhängig- keit von I_k/I_l | 56 |
| 2.3.1.1. Umrechnung: Zweierstoßkonstanten- Wirkungsquerschnitte | 26 | 4.1.3.2. Druckabhängigkeit von I_k/I_l | 58 |
| 2.3.1.2. Zweierstoßdauer | 27 | 4.1.3.3. Zusammenfassung der Ergebnisse | 63 |
| 2.3.2. Dreierstöße, Pseudodreierstöße | 29 | 4.1.3.4. Überprüfung des Modells | 64 |
| 3. <u>Experimentelle Durchführung</u> | 31 | 4.2. I. Kontinuum von Krypton | 67 |
| 3.1. Apparatur | 31 | 4.2.1. $k_2^{(1)}$ - Zerfallsrate der $0_g^-, 1_g$ Zustände | 71 |
| 3.1.1. Lichtquelle: Speicherring Doris | 32 | 4.2.1.1. Intensitätsverhältnis I_g/I_u im I. Kontinuum | 73 |
| 3.1.2. Primärmonochromator | 33 | 4.2.1.2. Höhe des Potentialwalls zwischen $3p_2$ und $0_g^-, 1_g$ | 75 |
| 3.1.3. Gaszelle | 33 | 4.3. II. Kontinuum von Xenon | 77 |
| 3.1.4. Sekundärmonochromator | 34 | 4.3.1. Anregung unterhalb des $3p_2$ (1490 \AA) | 78 |
| 3.1.5. Detektor | 35 | 4.3.1.1. Lange Komponente | 78 |
| 3.1.6. Nachweiselektronik | 35 | 4.3.1.2. Kurze Komponente | 85 |
| 3.2. Parameter der Messungen | 38 | 4.3.1.3. Intersystem Crossing zwischen $1_u, 0_u^-$ und 0_u^+ | 91 |
| 3.2.1. Anregungswellenlänge | 38 | 4.3.1.4. Anregungsverhältnis von 0_u^+ zu 1_u | 92 |
| 3.2.2. Beobachtungswellenlänge (I., II. Konti- nuum) | 40 | 4.3.2. Anregung zwischen $3p_2$ und $3p_1$ | 93 |
| 3.2.2.1. Wahl der Beobachtungswellenlänge | 42 | 4.3.3. Anregung oberhalb bzw. auf Höhe des $3p_1$ | 95 |
| 3.2.3. Gasdruck | 42 | 4.3.3.1. Notwendigkeit der 3. Exponential- funktion | 98 |
| 4. <u>Diskussion der Meßergebnisse</u> | 45 | 4.3.3.2. Übergang $3p_1 - 3p_2 - 1_u, 0_u^- - 0_u^+$ | 100 |
| 4.1. I. Kontinuum von Xenon | 45 | 4.3.3.3. Zerfall über den 0_u^+ Zustand | 102 |
| 4.1.1. Lange Komponente im I. Kontinuum | 45 | 4.3.4. Bemerkung zur Schwingungsrelaxation | 103 |
| 4.1.1.1. Anregung 1500 \AA | 48 | 4.4. II. Kontinuum von Krypton | 105 |
| 4.1.1.2. Anregung 1470 \AA | 50 | 4.4.1. Lange Komponente | 105 |
| 4.1.2. Kurze Komponente im I. Kontinuum | 52 | | |

| | <u>Seite</u> |
|--|--------------|
| 4.4.2. Kurze Komponente | 107 |
| 4.5. Krypton - $1p_1$ Anregung | 113 |
| 4.5.1. I. Kontinuum | 116 |
| 4.5.2. II. Kontinuum | 117 |
| 5. <u>Zusammenfassung der Ergebnisse - Vergleich mit anderen Autoren</u> | 120 |
| 5.1. Xenon | 120 |
| 5.2. Krypton | 124 |
| 6. <u>Mathematische Auswertung der Abklingkurven</u> | 131 |
| 6.1. Beispiele für Abklingkurven und Kaskadenprozesse | 131 |
| 6.2. Fit von Exponentialfunktionen | 134 |
| 6.2.1. Praktische Ausführung des Fits | 136 |
| 6.2.2. Rechnerische Auswertung der Abklingkurven | 139 |
| 6.2.3. Einfluß der Kanalbreite des Vielkanalanalysators | 141 |
| 6.2.4. Zeitauflösung (Apparatefunktion) | 141 |
| 6.2.5. Entfaltung | 144 |
| 7. Anhang: Fortran Programm zum Fit von Exponentialfunktionen | 145 |
| 8. <u>Literaturverzeichnis</u> | 150 |

1. Einleitung

Wegen ihrer Anwendungsmöglichkeit für abstimmbare Laser im Vakuumultraviolett (VUV) (WGHH77) finden die Edelgas-eximere Xe_2 und Kr_2 zunehmendes Interesse, zumal sie als Prototypen für Eximere allgemein angesehen werden können. Eximere sind Moleküle, die nur in elektronisch angeregten Zuständen existieren können, da ihr Grundzustand abstoßend ist. Damit ist die Anregung eines bindenden Zustandes bereits gleichzusetzen mit der für einen Laser entscheidenden Inversion, denn der Grundzustand ist wegen der Abstoßung kaum besetzt.

Die Edelgaseximere emittieren im VUV, abhängig vom Gasdruck (BZ77), zwei Kontinua. Dabei resultiert das sogenannte I. Kontinuum nach Abb.1 aus hochschwingungsangeregten Zuständen, die bei größeren Kernabständen in den Grundzustand zerfallen. Mit zunehmendem Druck geht dieses I. Kontinuum in der Intensität zugunsten des II. Kontinuums zurück, das nach Schwingungsrelaxation durch den Zerfall aus wenig schwingungsangeregten Zuständen in den abstoßenden Teil der Grundzustandspotentialkurve zustande kommt.

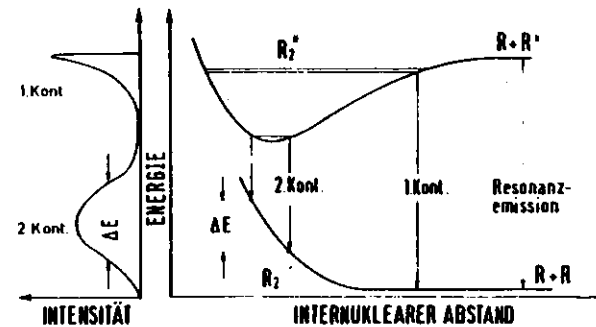


Abb. 1
Potentialkurven eines Edelgasmoleküls für den abstoßenden Grundzustand und für den ersten angeregten Zustand. Die eingezeichneten

strahlenden Übergänge führen zu den links angegebenen VUV-Emissionen. Zeichnung aus (Bro77).

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Zerfallsmechanismen, die zur Besetzung der das I. und II. Kontinuum emittierenden Zustände führen, sowie insbesondere auch der zugehörigen Zeitkonstanten. Entscheidende Voraussetzung ist, angesichts einer großen Anzahl möglicher Zustände und Zerfallsmöglichkeiten, experimentell eine einfache und sicher zu interpretierende Ausgangssituation zu schaffen. Dieses wird erreicht durch die selektive optische Anregung bekannter atomarer und molekularer Zustände mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung des Speicherringes Doris in Hamburg und die Benutzung eines Sekundärmonochromators zum Beobachten der Emission definierter Zustände. Das Licht des Speicherringes besitzt gleichzeitig eine für zeitaufgelöste Messungen der Fluoreszenz sehr geeignete Zeitstruktur mit einer nahezu als deltaförmig anzusehenden Anregung und einer hohen (festen) Wiederholfrequenz von ca. 1 MHz. Durch die feste Wiederholfrequenz ist die Bestimmung von Abklingzeiten auf $\tau \lesssim 1000$ ns beschränkt.

Wenn längst nicht alle gegebenen Möglichkeiten im Experiment bezüglich der gezielten Lebensdauerbestimmung einzelner Zustände (z.B. 1P_1 , 3P_1) genutzt wurden, so ist dieses vornehmlich auf die nur sehr kurze, zur Verfügung stehende Meßzeit zurückzuführen (je ca. 10 Tage mit Unterbrechungen im Februar (Xenon) und Juni (Krypton) 1978). Neben der sicherlich wichtigen Bestimmung der Lebensdauern lag das Schwergewicht vor allem auf den Zerfallswegen bis zur Emission des I. und II. Kontinuums. Interessant dabei ist insbesondere, welche Rolle der atomare 3P_2 Zustand als langlebiges metastabiles Zwischenreservoir für den Zerfall spielt. Gerade für derartige Fragestellungen kommen die Vorteile der selektiven deltaförmigen optischen Anregung voll zum Tragen. Dagegen ist für die Bestimmung von Lebensdauern langlebiger Zustände allein zum Teil auch unselektive Anregung mit Gasentladung, schnellen Elektronen, d -Teilchen usw. ausreichend.

Durch die Wahl hohen Druckes (KGB76, KGW77) kann die Lebensdauer (strahlender Zerfall) des schwingungsrelaxierten 1_u , 0_u^- bestimmt werden, da druckabhängige Prozesse dann wesentlich schneller verlaufen, als der strahlende Zerfall. Bei niedrigem Druck bestimmt der metastabile 3P_2 das Abklingverhalten der Fluoreszenz wegen des in diesem Falle vergleichsweise schnellen strahlenden Zerfalls dipolerlaubter Zustände, selbst bei Resonanzeinfang (TA70). Die Bestimmung der Lebensdauer weiterer Zustände mit unselektiver Anregung ist problematisch und mit erheblichen Unsicherheiten verbunden, da Kaskadenprozesse aus höheren Zuständen eine maßgebliche Rolle spielen können. Das gleiche gilt für Messungen in einem mittleren Druckbereich.

In Kapitel 2.1 werden die Potentialkurven von Xe_2 und Kr_2 diskutiert, Kapitel 2.2 behandelt die wichtigsten Zerfallsprozesse die vorkommen können und in Kapitel 2.3 findet sich eine Abschätzung von Zweier- und Dreierstoßkonstanten aus einfachen gaskinetischen Erwägungen. Nach der Schilderung der experimentellen Durchführung in Kapitel 3 folgt im Kapitel 4 als Hauptteil die Diskussion der Meßergebnisse, deren wichtigste Resultate in Kapitel 5 noch einmal zusammengefaßt sind. Den Abschluß bilden Kapitel 6, das sich mit der mathematischen Auswertung (Fit) der Abklingkurven auseinandersetzt und der Anhang, in dem das zur Auswertung geschriebene Fortran-Programm abgedruckt ist.

Zum Herausklappen findet sich am Ende vor dem Deckblatt eine kurze Zusammenstellung wichtiger in dieser Arbeit benutzter Bezeichnungen von Zerfallskonstanten und molekularen Zuständen.

2. Grundlagen

2.1. Atomare und molekulare Zustände von Xe und Kr

Die Potentialkurven, die zur Erklärung und Diskussion der Meßergebnisse benutzt werden, sind erstmals von Mulliken (M70, M74) für Xenon abgeschätzt worden. Sie sollen im Folgenden für die untersten angeregten Zustände (siehe Abb. 2) besprochen werden.

2.1.1. Atomare Zustände (Bezeichnung, Auswahlregeln)

Der Grundzustand der Edelgase Kr und Xe ist ein 1S_0 Zustand, da ihre äußerste Schale mit der Konfiguration ns^2np^6 ($n = 4$ bei Kr, $n = 5$ bei Xe) voll besetzt ist und somit sowohl Bahndrehimpuls L als auch Spin S jeweils Null sind.

Die ersten angeregten Zustände (Tabelle 1) erhält man, indem man ein Elektron aus der äußersten np -Schale entfernt und in die energetisch nächstliegende $(n+1)s$ Schale bringt. Diese angeregten Zustände werden besonders gut durch die $j - 1$ - Kopplung, auch Racah-Kopplung genannt, beschrieben (Rac42). Dennoch wird in der Literatur meist die Schreibweise der L-S-Kopplung benutzt, die auch in dieser Arbeit verwendet werden soll.

Wegen der Auswahlregeln für Dipolübergänge

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, 1; 0 \rightarrow 0 \text{ verboten}$$

ist nur der Dipolübergang von 3P_1 und 1P_1 in den 1S_0 Grundzustand erlaubt. Der 3P_2 Zustand kann wegen $\Delta j = 2$ strahlend nur durch Quadrupolübergänge in den Grundzustand zerfallen. Für den 1P_0 Zustand kommen wegen der für alle Multipolübergänge gültigen Auswahlregel $-J = 0 \rightarrow J = 0$ verboten - nur strahlungslose Zerfälle in Frage.

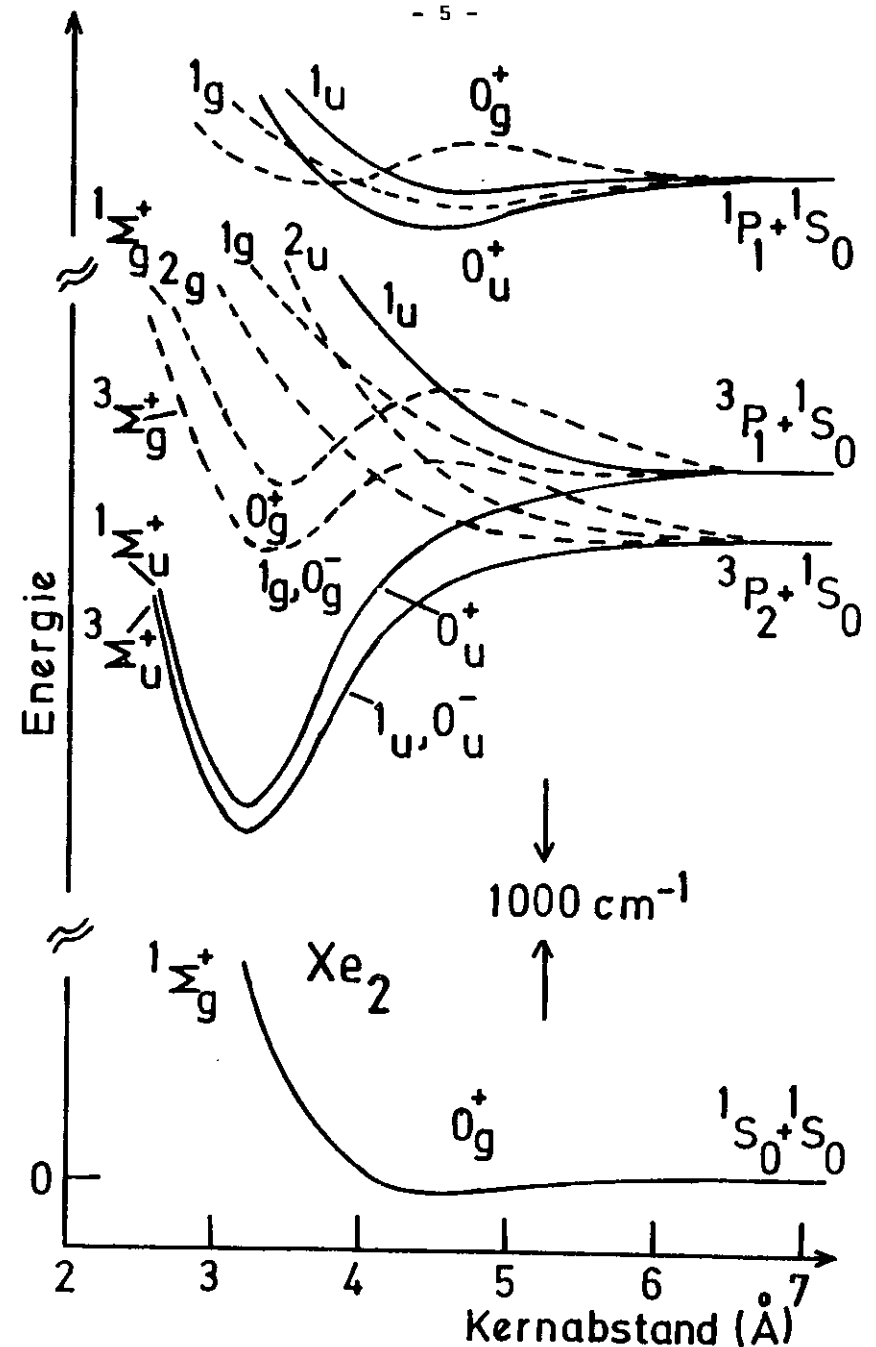


Abb.2 Potentialkurven von Xenon, basierend auf experimentellen Daten (Cas78) und theoretischen Rechnungen (ELPW78). Die gestrichelten Kurven sind in ihrem Verlauf unsicher (M70, M74).

| l-j-Kopplung | l-S-Kopplung | Energie Kr | Energie Xe |
|-----------------------|--------------|---|--|
| $np^5(n+1) s (3/2)_2$ | $3p_2$ | 1250,4 Å 9,915 eV 79972,535 cm ⁻¹ | 1491,0 Å 8,315 eV 67068,047 cm ⁻¹ |
| $np^5(n+1) s (3/2)_1$ | $3p_1$ | 1235,8 Å 10,033 eV 80917,561 cm ⁻¹ | 1469,6 Å 8,437 eV 68045,663 cm ⁻¹ |
| $np^5(n+1) s'(3/2)_0$ | $3p_0$ | 1173,8 Å 10,563 eV 85192,414 cm ⁻¹ | 1312,4 Å 9,447 eV 76197,292 cm ⁻¹ |
| $np^5(n+1) s'(1/2)_1$ | $1p_1$ | 1164,9 Å 10,644 eV 85847,501 cm ⁻¹ | 1295,6 Å 9,570 eV 77185,560 cm ⁻¹ |

Tabelle 1 Atomare Niveaus von Xenon und Krypton
(n = 4 für Kr; n = 5 für Xe) nach (Mo49).

2.1.2. Molekulare Zustände (Quantenzahlen, Auswahlregeln)

Ausgehend von den atomaren Zuständen ergeben sich bei Annäherung an ein Atom im $1S_0$ Grundzustand abstoßende und anziehende molekulare Niveaus. Für die Klassifizierung entscheidend ist die Stärke der Kopplung zwischen Spin und Bahndrehimpuls einerseits und beider Kopplung mit der Molekularachse andererseits. Das führt dazu, daß sich der Kopplungstyp von hohen zu niedrigen internuklearen Abständen hin ändert. Bei hohen internuklearen Abständen überwiegt die Spin - Bahn - Wechselwirkung.

Beide addieren sich vektoriell zu einem Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

dessen Projektion Ω auf die Molekülachse eine Erhaltungsgröße und damit eine " gute " Quantenzahl darstellt. Dies ist der Hund'sche Kopplungsfall c.

Zu niedrigen Abständen hin (nicht beliebig niedrigen), etwa im Bereich der Minima der anziehenden Zustände, überwiegt die Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls mit der Molekülachse die gegenseitige Wechselwirkung. In diesem Hund'schen Kopplungsfall a sind daher sowohl die Projektion des Spins \vec{S} als auch des Bahndrehimpulses \vec{L} auf die Molekülachse (Σ bzw. Λ) für sich schon Erhaltungsgrößen.

Eine zusätzliche Erhaltungsgröße ergibt sich für den Fall $\Lambda = 0$ im Kopplungsfall a, bzw. $\Omega = 0$ im Kopplungsfall c, wo eine Symmetrie gegenüber einer Spiegelung an jeder Ebene durch die Molekülachse besteht. Bei Änderung des Vorzeichens der elektronischen Wellenfunktion erhalten die Zustände die Quantenzahl -, andernfalls + . Für homonukleare Moleküle, wie wir sie bei Xe_2 bzw. Kr_2 vorliegen haben, existiert eine Symmetrie bezüglich einer Spiegelung am Mittelpunkt der Molekülachse. Bei Vorzeichenwechsel werden die Zustände als ungerade (u), sonst gerade (g) bezeichnet. Alle molekularen Zustände, die aus Atomen in verschiedenen elektronischen Zuständen gebildet werden, besitzen zu jedem Satz der übrigen Quantenzahlen einen g - und einen u - Zustand.

Die Auswahlregeln für Dipolübergänge bezüglich dieser beiden Symmetrien sind:

$$+ \leftrightarrow + ; - \leftrightarrow - ; + \leftrightarrow -$$

$$g \leftrightarrow g ; u \leftrightarrow u ; g \leftrightarrow u$$

Beispiele für die Bezeichnung von Molekültermen sind:

Im Kopplungsfall a:

$$^1\Sigma_u^+, \quad ^1\Sigma_g^+, \quad ^3\Sigma_g^-, \quad ^1\Pi_u, \quad ^3\Pi_g \text{ usw.}$$

Dabei geben $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ den Bahndrehimpuls 0, 1, 2, ... um die Molekülachse an, die oberen Indizes 1, 2, 3 ... die Multiplizität $2S + 1$.

Im Kopplungsfall c:

$$0_g^+, 0_u^+, 0_g^-, 1_u, 2_g \dots$$

Hier sind 0, 1, 2, ... die Projektion Ω von $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$ auf die Molekülachse.

2.1.3. Molekulare Zustände

Die von $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1, + ^1S_0$ ausgehenden molekularen Zustände sind im Potentialkurvenschema in Abb.2 für Xe aufgetragen. Durch Messungen in ihrem Verlauf gut bekannt (Cas78) ist dabei der relative Verlauf zwischen dem 0_g^+ Grundzustand und den von 3P_1 und 1P_1 ausgehenden 0_u^+ Zuständen. Deren Verlaufsbestimmung basiert auf der noch weniger guten Kenntnis des 0_g^+ Zustandes. Der Verlauf der anderen Kurven beruht auf Abschätzungen von Mulliken (M70, M74) und anderen (BDG75) und ist nur qualitativ gesichert.

Dipolübergänge vom 0_g^+ Grundzustand sind wegen der Auswahlregeln nur in 0_u^+ und 1_u Zustände möglich. Speziell zum vom 3P_2 ausgehenden sehr wichtigen bindenden 1_u Zustand ist zu bemerken, daß dieser für geringe Kernabstände, wo der Hund'sche Kopplungstyp a vorherrscht, in einen $^3\Sigma_u^+$ Zustand übergeht. Bei strenger Gültigkeit

der Auswahlregel, daß sich die Multiplizität beim Übergang nicht ändert, wäre damit der Übergang in den $^1\Sigma_g^+$ Grundzustand verboten (man beachte, daß der Übergang $1_u \rightarrow 0_g^+$ erlaubt ist). Tatsächlich wird sich später zeigen, daß der wenig schwingungangeregte $1_u(^3\Sigma_u^+)$ Zustand eine wesentlich (bei Xe Faktor 20) größere strahlende Lebensdauer hat, als der vom 3P_1 ausgehende $0_u^+(^1\Sigma_u^+)$ Zustand. Die Lebensdauer des 1_u Zustandes nimmt wegen der geringer werdenden Spin-Bahn-Wechselwirkung, ausgehend von Xe, zu den leichteren Edelgasen hin zu.

Die Potentialkurven von Krypton sind denen von Xenon sehr ähnlich, wenn man von der energetischen Verschiebung und den geringeren Kernabständen einmal absieht. Für die qualitative Anschauung kann deshalb auf eine gesonderte Darstellung hier verzichtet werden.

2.1.3.1. Molekularer Grundzustand (0_g^+)

Zwei Atome im 1S_0 Grundzustand besitzen lediglich einen abstoßenden molekularen $0_g^+(^1\Sigma_g^+)$ Zustand (Abb. 2). Nur für große Kernabstände besteht aufgrund der Van der Waals Wechselwirkung eine schwache Anziehung. Parameter für das Morse-Potential $E(r)$ finden sich in Tabelle 2.

$$E(r) = D \left(1 - e^{-a(r - r_0)} \right)^2$$

| | D | a | r_0 |
|----|---------------------------|-------------------------|-----------|
| Xe | 195,5 cm ⁻¹ b) | 0,59 Å ⁻¹ b) | 4,37 Å a) |
| Kr | 138,4 cm ⁻¹ c) | 0,63 Å ⁻¹ c) | 4,0 Å a) |

labelle 2 Parameter des Morse-Potentials der Grundzustände von Xe₂ und Kr₂.
 a) FSL73
 b) FYT74
 c) TYF73

Wegen der geringen Potentialtiefe D liegt bei Zimmertemperatur nur ein geringer Teil der Atome in gebundener Form vor. Castex (Cas75) hat bei Xenon das Verhältnis der Anzahl von gebundenen Atomen Xe_2 zu freien Atomen Xe

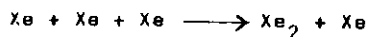
$$\frac{n_{Xe_2}}{n_{Xe}} \text{ für verschiedene Temperaturen}$$

berechnet zu 0,524% bei 343,37 °K und 0,756% bei 274,7 °K, jeweils bei einer Dichte von $2,687 \cdot 10^{19}$ Atomen/cm³.

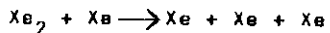
Für Zimmertemperatur ergibt sich daraus durch Interpolation:

$$\frac{n_{Xe_2}}{n_{Xe}} \approx 0,60\% \text{ bei } p = 840 \text{ Torr.} \quad *$$

Die Druckabhängigkeit dieses Verhältnisses erhält man aus der Überlegung, daß die Moleküle durch Dreierstöße



gebildet werden und durch Zweierstöße



wieder zerstört werden. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt dann

$$\frac{n_{Xe_2}}{n_{Xe}} = k \cdot p, \text{ wobei sich die}$$

Proportionalitätskonstante k aus Gleichung * zu

$$k \approx 2,2 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^{-3} \text{ ergibt.}$$

2.1.3.2. Konstruktion, Verlauf der Potentialkurven

Ausgangspunkt für die Konstruktion der Potentialkurven angeregter molekularer Zustände (M70, M74, BDC75) sind die Potentialkurven von Xe_2^+ bzw. Kr_2^+ . Die Potentialkurven von Xe_2 und Kr_2 erhält man daraus in erster Näherung durch die Vorstellung, daß das zum Molekül R_2^+ hinzukommende Elektron in einen äußeren Rydbergzustand zu diesem ionischen Kern gebracht wird. Dadurch ergibt sich dann einfach eine konstante vertikale Verschiebung der R_2^+ Potentialkurven um die Bindungsenergie des Elektrons, wobei die Gleichgewichtsabstände die gleichen wie beim R_2^+ Ion bleiben. Für "promoted orbitals", d.h. die Potentialkurven, zu denen Rydbergzustände im Molekül gehören, die dort eine höhere Hauptquantenzahl besitzen als im "Vereinigten Atom", fordert Mulliken die Existenz von Potentialwällen (obligatory humps). Deren Höhe soll einige Zehntel eV betragen und sie sollen bei größeren Kernabständen (fairly large R values) liegen. Zu diesen "promoted orbitals" gehören insbesondere die vom $3p_2$ ausgehenden 1_g , 0_g^- Zustände und der vom $3p_1$ ausgehende 0_g^+ Zustand. Der Verlauf der Potentialkurven bei größeren Kernabständen wird durch die Van der Waals Wechselwirkung bestimmt, woraus sich ein Potential der Form

$$V(r) \approx -C_6 r^{-6} - C_8 r^{-8}$$

ergibt. Dabei sind die Summanden die folgenden Wechselwirkungen:

- $C_6 r^{-6}$: induzierter Dipol-induzierter Dipol
- $C_8 r^{-8}$: induzierter Dipol-induzierter Quadrupol

Bei Potentialkurven homonuklearer Moleküle, die von atomaren Zuständen ausgehen, deren Zerfall in den Grundzustand dipolerlaubt ist (z.B. $3p_1$, $1p_1$), tritt zusätzlich eine Resonanz-Wechselwirkung

$$C_3 r^{-3}$$

auf, wobei Mulliken die Näherung angibt:

$$C_3 \approx k \cdot (Ry / \bar{\nu}) \cdot f$$

$k = +2, +1, -1$ und -2 für die

$0_u^+, 1_u, 1_g$ bzw. 0_u^+ Zustände

Ry : Rydbergkonstante (cm^{-1})

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

f : Oszillatorstärke des atomaren Zustandes

r : Kernabstand (cm)

Die bei positivem k entstehenden kleinen Potentialwälle (humps) von ca. einigen Hundertstel eV dürfen nicht verwechselt werden mit den vorher bereits angesprochenen "obligatory humps"!

2.1.3.3. Bemerkung zum Abstand zwischen 0_u^+ und $1_u, 0_u^-$

Möglicherweise interessant ist folgende Überlegung, den Abstand vom 0_u^+ zu $1_u, 0_u^-$ Zustand, ausgehend vom 3P_1 respektive 3P_2 , betreffend.

Nehmen wir an, daß abgesehen von der beim 0_u^+ im Gegensatz zum $1_u, 0_u^-$ vorhandenen $C_3 r^{-3}$ Resonanz-Wechselwirkung, der energetische Abstand beider Potentialkurven als Funktion des Kernabstandes, wie im Atom gegeben, konstant bleibt. Bei Einschalten der Resonanz-Wechselwirkung bestimmt somit diese die Änderung der Aufspaltung. Castex (Cas78) gibt einen Wert von

$$C_3 \approx 26 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^3$$

an. für den Abstand im Potentialminimum bei ca. $3,25 \text{ \AA}$ folgt damit eine Verringerung des Abstandes der beiden Potentiallinien von 977 cm^{-1} im Atom auf etwa 220 cm^{-1} .

Zum Vergleich: Keto et al. (KGB76) haben experimentell den Abstand im Potentialminimum zu $(380 \pm 140) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

2.2. Zerfallsprozesse atomarer und molekularer Zustände

2.2.1. Strahlungsrekombination (H50, Chr71)

Beim Stoß zwischen einem Atom im Grundzustand und einem Atom im angeregten Zustand ist in Abb. 3 die totale Energie der beiden Atome durch die horizontale Linie \overline{AB} gegeben.

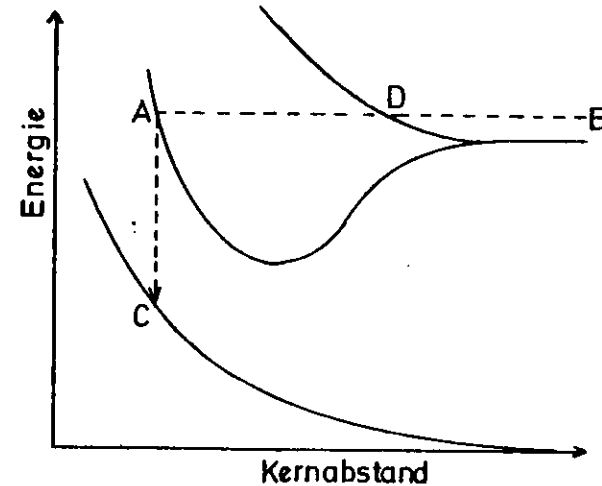


Abb.3 Strahlungsrekombination. Der Grundzustand ist für den Spezialfall der Edelgase hier als abstoßend genommen.

Da diese totale Energie größer ist, als die Dissoziationsenergie, kommt ein stationärer bindender Zustand nicht zustande. Bewegen sich die beiden Atome auf der bindenden Potentialkurve, nähern sie sich bis zum Abstand A (klassisch), um anschließend sofort wieder auseinanderzufliegen. Im Falle einer Bewegung auf der abstoßenden Potentialkurve liegt der Umkehrpunkt bereits bei D.

Strahlungsrekombination findet statt, wenn während des Aufenthaltes über dem anziehenden (abstoßenden) Teil der Potentialkurve ein strahlender Zerfall erfolgt.

Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang hängt ab von der Stoßdauer, die etwa einer Periode der Vibration entspricht und der strahlenden Lebensdauer des molekularen Zustandes. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip erfolgen die Übergänge senkrecht entweder in einen Vibrationszustand desselben Molekülzustandes oder aber in den Grundzustand, wenn dieser dipolerlaubt ist.

Im homonuklearen zweiatomigen Molekül sind reine Vibrationsübergänge nicht erlaubt und sind auch sonst wegen der geringen Wahrscheinlichkeit für Infrarotzerfälle wenig bedeutend.

Wegen der Streuung der Stoßenergie der beiden Atome einerseits und dem Übergang in den abstoßenden Grundzustand (Übergang A - C in Abb.3) andererseits erscheint die Rekombinationsstrahlung als Kontinuum.

Beispiel: Zerfall des Xe (3P_1)

Vom 3P_1 Zustand (Abb.2) gehen 4 molekulare Zustände aus: 0_u^+ , 0_g^+ , 1_u , 1_g . Dipolerlaubt sind davon nur der anziehende 0_u^+ Zustand und der 1_u Zustand, den wir aber, da er abstoßend ist und damit eine wesentlich geringere Stoßdauer zeigen wird, als der 0_u^+ Zustand, vernachlässigen wollen. Damit ist nach den statistischen Gewichten der Zustände (0-Zustände : g = 1; 1, 2, ... Zustände g = 2) nur jeder sechste Stoß zu berücksichtigen, da nur in diesem Fall eine Bewegung auf der 0_u^+ Potentialkurve erfolgt.

Die Lebensdauer des hochschwingungsangeregten 0_u^+ Zustandes beträgt etwa 3,5 ns (MRP77). Die Stoßdauer entspricht etwa der, die wir in Kapitel 2.3.1.2. für den vom 3P_2 ausgehenden 1_u Zustand mit ca. $6,0 \cdot 10^{-13}$ s ausgerechnet haben. Somit führt ca. jeder $3 \cdot 10^{-5}$ te Zweierstoß zur Strahlungsrekombination.

Die Rekombinationsrate k_{SR} als Funktion des Druckes ergibt sich daraus durch Multiplikation mit der in Kapitel 2.3.1. ausgerechneten Zweierstoßrate von $k_0 \cdot p = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \cdot p$ zu

$$k_{SR} \approx 6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \cdot p$$

2.2.2. Dreierstoßrekombination (Molekülbildung)

Ein äußerst wichtiger Konkurrenzprozeß zur Strahlungsrekombination (Zweierstöße) ist die Molekülbildung (Dreierstöße). Dabei wird während des Stoßes eine Energie ΔE (siehe Abb.4) in kinetische Energie des rekombinierenden Moleküls und des Stoßpartners umgewandelt.

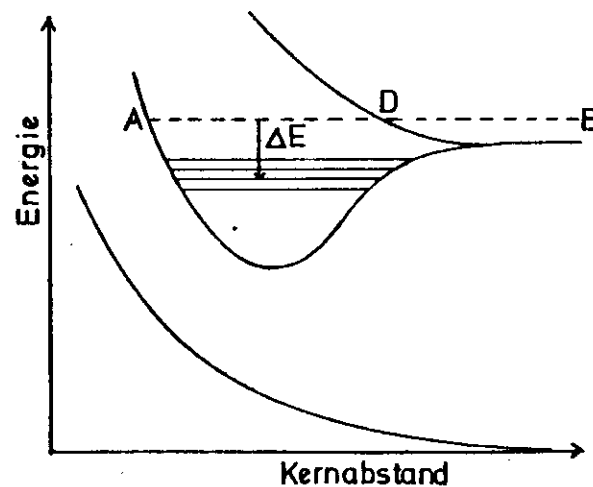
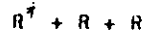


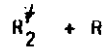
Abb.4 Dreierstoßrekombination

Die bei der Dreierstoßrekombination übertragene Energie ΔE ist als vergleichbar anzunehmen mit dem mittleren Vibrationsenergieübertrag beim Zweierstoß zwischen einem hochschwingungsangeregten

Molekül und einem Atom im Grundzustand (V-T-Energietransfer).
Ebenso ist der Anteil der Dreierstöße



der zur Molekülbildung führt etwa gleichzusetzen mit dem Anteil der Zweierstöße



die einen V-T-Transfer bewirken.

Die Geschwindigkeitskonstante für die Dreierstoßrekombination können wir für Xe kurz abschätzen. In Kapitel 2.3.2. wird eine Dreierstoßkonstante (Pseudodreierstöße eingeschlossen) von ca. $1,3 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ errechnet. Zählen wir nur jenen Bruchteil der Dreierstöße, der dem statistischen Gewicht der anziehenden molekularen Zustände entspricht, so erhalten wir für den atomaren 3P_2 bzw. 3P_1 Zustand:

$$k(^3P_2) \approx \frac{3}{10} \cdot 1,3 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \approx 4,0 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k(^3P_1) \approx \frac{1}{6} \cdot 1,3 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \approx 2,2 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

Interessant ist ein Vergleich dieser Wahrscheinlichkeit $k(^3P_1)$ mit der für Strahlungsrekombination des 3P_1 Zustandes. mit dem dortigen Wert von $6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ erhalten wir, in Abhängigkeit vom Druck p , für das Verhältnis A von Dreierstoßrekombination zu Strahlungsrekombination:

$$A \approx 4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot p$$

Unterhalb von ca. 8 Torr wird also die Strahlungsrekombination überwiegen. Bei höheren Drücken wird sie im Vergleich zur Molekülbildung keine größere Rolle spielen.

2.2.3. Prädissoziation

Bei einer Überlappung molekularer Niveaus, wie sie z.B. in Abb.5 gegeben ist, wo bei den eingezeichneten Vibrationsenergien gleichzeitig bindende und Kontinuum-Zustände möglich sind, ist ein Übergang aus dem bindenden in den nichtbindenden Zustand möglich.

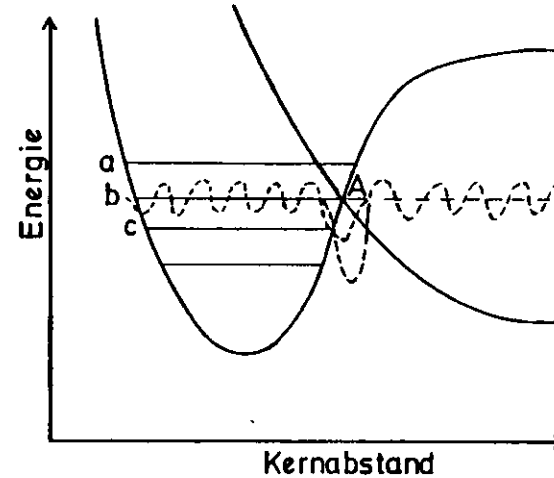


Abb.5 Überlapp von Wellenfunktion des Diskreten- und des Kontinuum-Zustandes ermöglicht Prädissoziation.

Die Voraussetzungen dafür, daß dieser Übergang, Prädissoziation genannt, spontan stattfinden kann, sind:

- a) Die Wellenfunktionen des Diskreten- und des Kontinuum-Zustandes müssen überlappen, d.h. die Franck-Condon-Faktoren dürfen nicht verschwinden. Je größer diese sind, desto größer ist die Übergangswahrscheinlichkeit. Daraus resultiert, daß die Prädissoziation in der Regel bei Vibrationsenergien in der Nähe des Schnittpunktes A der beiden Potentialkurven maximal wird. Unterhalb

des Schnittpunktes nimmt der Überlapp der Wellenfunktionen stark ab. Eine äquivalente Betrachtungsweise ist in diesem Fall die, daß eine Potentialbarriere überwunden werden müßte (Tunneleffekt).

- b) Ähnlich wie für Dipolübergänge gelten auch für die Prädisssoziation bestimmte Auswahlregeln. Diese sind allgemein, unabhängig vom Kopplungstyp,

$$\Delta J = 0 \quad ; \quad +\leftrightarrow - \quad ; \quad g\leftrightarrow u$$

und in den Hund'schen Kopplungsfällen a, c zusätzlich

$$a: \Delta S = 0 \quad ; \quad \Delta L = 0, (\pm 1)$$

$$c: \Delta \Omega = 0, (\pm 1).$$

Bei der Prädisssoziation unterscheidet man die homogene Prädisssoziation, für die die Auswahlregel $\Delta L=0$ bzw. $\Delta \Omega=0$ gilt und die heterogene Prädisssoziation mit den Auswahlregeln $\Delta L=\pm 1$ bzw. $\Delta \Omega=\pm 1$. Während es sich bei der homogenen Prädisssoziation um einen reinen Elektronenübergang handelt, muß sich bei der heterogenen Prädisssoziation auch die Rotationsquantenzahl J ändern, da sonst der Gesamtdrehimpuls \vec{J} des Systems nicht erhalten werden kann (Abb.6).

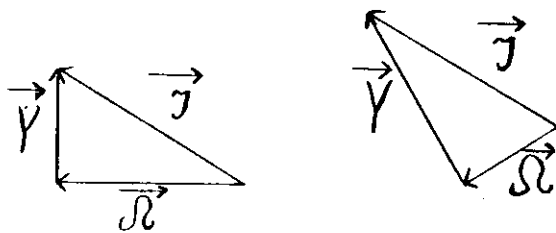


Abb.6 Heterogene Prädisssoziation (im Kopplungsfall c).

Wegen der dazu notwendigen Kopplung zwischen Elektronenbewegung und Rotation ist die heterogene Prädisssoziation weniger wahrscheinlich, als die homogene Prädisssoziation. Herzberg gibt als typische Zerfallskonstante für die homogene Prädisssoziation einen Wert von 10^{12}s^{-1} , für die heterogene Prädisssoziation von 10^8s^{-1} an.

2.2.4 Inverse Prädisssoziation

Der Umkehrprozeß zur Prädisssoziation, die Inverse Prädisssoziation, erfolgt durch den Stoß eines angeregten Atoms mit einem Atom im Grundzustand. Es gelten die bei der Prädisssoziation genannten Auswahlregeln. Zusätzlich muß die Gesamtenergie der stoßenden Atome mit der eines diskreten Schwingungsniveaus des bindenden molekularen Zustandes übereinstimmen (unter Beachtung der Energieunschärfe von ca. 10cm^{-1} bei einer Lebensdauer von 10^{-12}s gegenüber Prädisssoziation).

Der gebildete bindende Zustand kann, bevor er wieder (in ca. 10^{-12}s) prädisssoziiert, strahlend zerfallen oder durch einen Stoß mit einem Atom im Grundzustand unter die Prädisssoziationsgrenze schwingungsrelaxieren.

2.2.5 Stoßinduzierte Prädisssoziation

Eine Prädisssoziation unter Verletzung der genannten Auswahlregeln kann durch Stöße induziert werden (Zweiterstoße). Aus den Ergebnissen von Zener (Zen33) geht hervor, daß die stoßinduzierte Prädisssoziation mit gaskinetischen Werten vor sich geht, wenn das Schwingungsniveau des angeregten molekularen Zustandes oberhalb des Kreuzungspunktes zwischen anziehender und abstoßender Potentialkurve liegt.

2.2.6 Innere Konversion (und Intersystem Crossing)

Innere Konversion ist der strahlungslose Übergang zwischen zwei bindenden molekularen elektronischen Zuständen und damit vergleichbar der Prädisssoziation, nur daß dort ein Zustand antibindend ist. Die Auswahlregeln sind die gleichen, ebenso gilt das dort gesagte über die Bedeutung der Franck-Condon-Faktoren.

Erschwerend ist jedoch, daß die Innere Konversion adiabatisch zwischen diskreten Vibrationszuständen der jeweiligen elektronischen Zustände erfolgen muß (Abb.7).

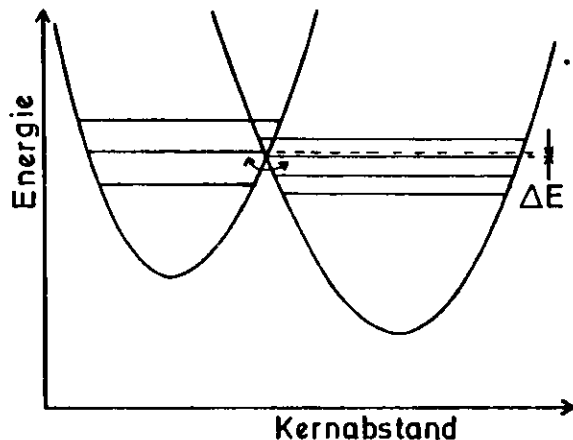


Abb.7 Innere Konversion. Strahlungsloser Übergang zwischen zwei bindenden elektronischen Zuständen.

Bei einer Lebensdauer eines vibronischen Zustandes gegen Innere Konversion in den Vibrationszustand des anderen elektronischen Zustandes von 10^{-12} s beträgt die Energieunschärfe des Niveaus nach der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$$

ca. 10 cm^{-1} . Die entsprechenden Vibrationsniveaus, zwischen denen ein Übergang stattfinden soll, dürfen also nur ca. 10 cm^{-1} auseinanderliegen.

Um Übergänge zwischen Zuständen gleicher und unterschiedlicher Multiplizität (Hund'scher Kopplungsfall c) zu unterscheiden, verwendet man den Begriff Innere Konversion häufig nur für den ersteren Prozeß und bezeichnet den letzteren mit Intersystem Crossing.

Da das Intersystem Crossing nur unter Verletzung der Auswahlregel $\Delta S = 0$ (siehe Kapitel Prädissoziation) aufgrund der nicht verschwindenden Spin-Bahn Wechselwirkung stattfinden kann, erfolgt es wesentlich langsamer als die Innere Konversion ohne Spinumkehr.

2.2.7 Stoßinduzierte Innere Konversion

Eine ausführliche Diskussion der Geschwindigkeiten (Wirkungsquerschnitte) bei der stoßinduzierten Inneren Konversion (${}^3\Sigma \longleftrightarrow {}^1\Sigma$) findet sich in (WGHR77). Wesentliche Voraussetzung für eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit ist danach ein geringer Abstand zwischen den entsprechenden Vibrationsniveaus der beiden elektronischen Zustände. Zum Vergleich werden Übergänge zwischen atomaren Niveaus angeführt. So hat man beim Kalium ${}^2P_{1/2}$ Zustand einen Wirkungsquerschnitt von 10% des gaskinetischen Wertes für den stoßinduzierten Übergang in den nur 58 cm^{-1} entfernten nächsten atomaren Zustand gefunden.

2.2.8 Collisional Mixing zwischen atomaren Zuständen

Der Wirkungsquerschnitt für stoßinduzierte strahlungslose Übergänge (Zweierstöße) hängt stark ab vom energetischen Abstand der betreffenden Niveaus. Rhodes et al. (WGHR77) führen dazu einige Beispiele an:
Die Übergänge Cs ${}^3P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ durch Stoß mit einem Xe Atom bei einer Energiedifferenz von 554 cm^{-1} und Se $4 {}^3P_0 \rightarrow 4 {}^3P_1$ durch Stoß mit einem Ar Atom bei einer Energiedifferenz von 524 cm^{-1} haben einen Wirkungsquerschnitt von $2,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $4,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-2}$. Dagegen ist für den Zerfall von K (${}^2P_{1/2}$) bei einer Energiedifferenz von nur 58 cm^{-1} ein Wirkungsquerschnitt von $2,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$ gemessen worden.

Zum Vergleich: Die geometrischen Wirkungsquerschnitte betragen einige 10^{-14} cm^{-2} .

2.2.9 Resonanzemission von Atomen und Molekülen

Resonanzemission (Abb. 8) tritt auf, wenn eine Entvölkerung des angeregten Zustandes nicht über strahlungslose Prozesse (Stöße) erfolgt und der strahlende Übergang nur in den Grundzustand möglich ist. Diese Kriterien treffen in erster Linie nur für die untersten angeregten Zustände zu. Das gilt besonders für molekulare Zustände, da dort im allgemeinen strahlungslose Entvölkerungsprozesse (z.B. Schwingungsrelaxation, Prädissoziation) sehr viel effektiver sind als bei Atomen.

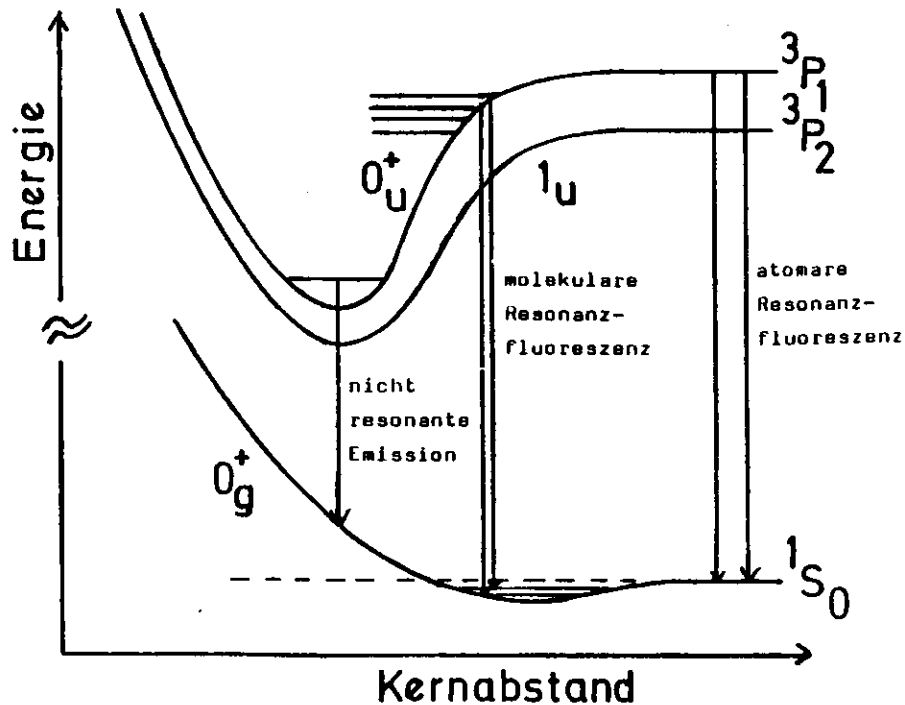


Abb.8 Resonanzemission von Edelgas-Atomen und Molekülen

Häufige Absorption und Emission eines resonanten Photons (Resonanzeinfang) bewirken, daß eine effektive strahlende Lebensdauer τ_{eff} für die Lebensdauer des Zustandes gemessen wird, die gegenüber der natürlichen strahlenden Lebensdauer (gemessen am isolierten Atom bzw. Molekül) um einen Faktor $1/g$, $0 \leq g \leq 1$, erhöht ist. Der Entweichfaktor g hängt ab von der Geometrie der Gaszelle, der Resonanzwellenlänge und der Dichte (Partialdruck) der im Grundzustand befindlichen Atome bzw. Moleküle. Der Grundzustand bei der molekularen Resonanzfluoreszenz von Xe und Kr (Abb. 8) ist der Van-der-Waals gebundene 0_g^+ Grundzustand, dessen Besetzung, wie in Kapitel 2.3.2. diskutiert, nur schwach ist. Auch erfolgt ein großer Teil der Emission der molekularen Zustände nichtresonant in den abstoßenden Teil der Grundzustandpotentialkurve. Entsprechend ist der Resonanzeinfang weit weniger ausgeprägt, als bei den atomaren Zuständen $1p_1$ und $3p_1$.

Für den Fall hoher Drücke kommt Holstein (Hol51), unter speziellen Voraussetzungen für die Verbreiterung der Resonanzlinie, mit seiner Theorie für den Strahlungseinfang zu folgendem Ergebnis für ein zylindersymmetrisches Reaktionsgefäß:

$$g = 0,205 \sqrt{\lambda_0/R} \text{ mit}$$

λ_0 : Resonanzwellenlänge
 R : Zylinderradius

Die Druckunabhängigkeit bei hohem Druck resultiert aus der Tatsache, daß das Entweichen nicht durch eine einfache Diffusion zum Beobachtungsfenster zustande kommt, sondern durch eine zunehmende Verbreiterung des Emissionsprofils und damit geringer werdende Absorptionswahrscheinlichkeit nach häufigem Resonanzeinfang.

Bei unserer Gaszelle ($R \approx 1 \text{ cm}$) und einer Resonanzwellenlänge von 1470 \AA ($\text{Xe}(^3\text{P}_1)$) ist

$$1/g \approx 1200,$$

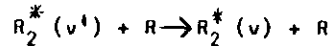
d.h. statt einer natürlichen strahlenden Lebensdauer von ca. $3,5 \text{ ns}$ des $^3\text{P}_1$ Zustandes ist ein Wert von

$$\tau_{\text{eff}} \approx 4 \text{ \mu s}$$

bei einem Druck oberhalb einiger Torr zu erwarten.

2.2.10. Schwingungsrelaxation

Die Schwingungsrelaxation angeregter Moleküle erfolgt durch Zweierstöße mit Atomen im Grundzustand.



Gemittelt über viele Stöße verliert das Molekül Vibrationsenergie, bis sich die Vibration im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Gas befindet. Bezogen auf einen einzelnen Stoß kann dabei auch Vibrationsenergie zugeführt werden. Für die Berechnung von Relaxationsgeschwindigkeiten gibt es erst erste Ansätze (SKN78).

2.3. Stoßhäufigkeiten

Da Zweier- und Dreierstöße bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zerfallsprozessen angeregter Zustände eine äußerst entscheidende Rolle spielen, ist es interessant zu wissen, welche Wahrscheinlichkeiten sich dafür bei zugrundeliegenden geometrischer Wirkungsquerschnitte ergeben.

2.3.1. Zweierstöße

In einem Volumen V seien zwei Arten von Teilchen A und B, die sich wie starre Kugeln mit einem Durchmesser d_A und d_B verhalten (Abb. 9).

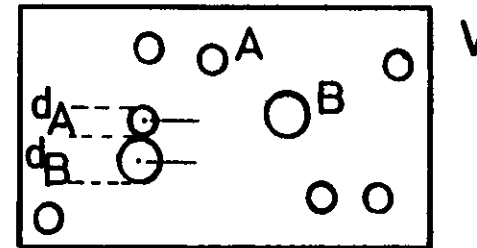


Abb. 9

Eine strenge Ableitung der Stoßhäufigkeit (HM76), wobei streng bedeutet, daß außer der Annahme starrer Kugeln keine weiteren Näherungen gemacht werden, führt zum Ergebnis für die Stoßwahrscheinlichkeit Z_{AB} zwischen einem Teilchen der Sorte A und einem Teilchen der Sorte B:

$$Z_{AB} = N_A \cdot N_B \cdot v^{-2} \pi d_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

Dabei sind:

N_A, N_B Zahl der jeweiligen Teilchen im Volumen V

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$$

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

die reduzierte Masse.

Die Zweierstoßrate k , die angibt, wieviele Stöße ein einzelnes Teilchen A mit Teilchen der Sorte B in der Zeiteinheit erleidet, findet man, indem man in obiger Formel $N_A/V = 1$ setzt und N_B/V nach der für ideale Gase geltenden Beziehung $p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$ durch $p/k_B T$ ersetzt. Es folgt:

$$k = \frac{p}{k_B T} \cdot \pi \cdot d_{AB}^2 \cdot \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} = k_0 \cdot p \quad *$$

Für die Teilchendurchmesser kann man nur Näherungswerte annehmen. Wir gehen bei den Atomen Xe und Kr etwa vom Gleichgewichtsabstand im Van-der-Waals gebundenen Grundzustand aus, bei den Xe_2 bzw. Kr_2 Molekülen vom doppelten Wert.

Damit errechnen sich die Zweierstoßkonstanten k_0 aus Gleichung * für den Stoß zwischen einem Edelgasatom R bzw. einem Edelgasmolekül R_2 mit Atomen im Grundzustand wie in Tabelle 3 angegeben. Dabei ist $k_B T = 1/40$ eV, d.h. Zimmertemperatur angenommen. Die benutzten Werte d_{AB} und die reduzierten Massen sind ebenfalls in der Tabelle enthalten.

| | d_{AB} (Å) | μ (kg) | k_0 ($10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) |
|-------------|--------------|-----------------------|--|
| Xe + Xe | 4,5 | $1,09 \cdot 10^{-25}$ | 2,0 |
| Xe_2 + Xe | 6,7 | $1,45 \cdot 10^{-25}$ | 3,8 |
| Kr + Kr | 4 | $7,0 \cdot 10^{-26}$ | 2,0 |
| Kr_2 + Kr | 6 | $9,3 \cdot 10^{-26}$ | 3,8 |

Tabelle 3 Aus den geometrischen Wirkungsquerschnitten errechnete Zweierstoßkonstanten.

2.3.1.1. Umrechnung: Zweierstoßkonstanten-Wirkungsquerschnitte

Anstatt experimentell ermittelter Zweierstoßkonstanten werden oft auch Wirkungsquerschnitte \tilde{G} angegeben. Der Wert für $\tilde{G} = \pi d_{AB}^2 / 4$ ist dabei so gewählt, daß der damit nach der Stoßtheorie aus Gleichung *

errechnete Wert mit dem für die experimentelle Zweierstoßkonstante übereinstimmt (HM76).

Es muß daher gelten:

$$\tilde{G} = \left(\frac{\pi \mu}{8 k_B T} \right)^{1/2} \cdot \frac{k_B T}{4} \cdot k_0$$

Einheiten: μ (kg); $k_B T$ (J); k_0 ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$); \tilde{G} (m^2)

2.3.1.2. Zweierstoßdauer

Die Dauer eines Zweierstoßes hängt ab von der kinetischen Energie, mit der die beiden Teilchen aufeinandertreffen, davon, ob der Stoß mehr tangential oder zentral erfolgt und letztlich, ob sich die Teilchen auf abstoßenden oder anziehenden Potentialkurven bewegen.

Wir wollen die Zweierstoßdauer für den in Abb. 10 dargestellten Fall eines Zentralstoßes abschätzen, bei dem sich die beiden Teilchen, ein Edelgasatom im Grundzustand und ein Edelgasatom im angeregten Zustand, auf einer anziehenden Potentialkurve von A nach B und zurück bewegen. Die kinetische Energie entspricht dabei jeweils dem vertikalen Abstand von der Linie \overline{AB} zur Potentialkurve. Die Stoßdauer ist dann (klassisch)

$$* \quad Z = 2 \int_A^B \frac{dr}{v(r)} \quad , \text{ wobei die Geschwindigkeit } v \text{ als}$$

Funktion des Abstandes gegeben ist, wenn die Parameter (z.B. Morsepotential) der Potentialkurve bekannt sind.

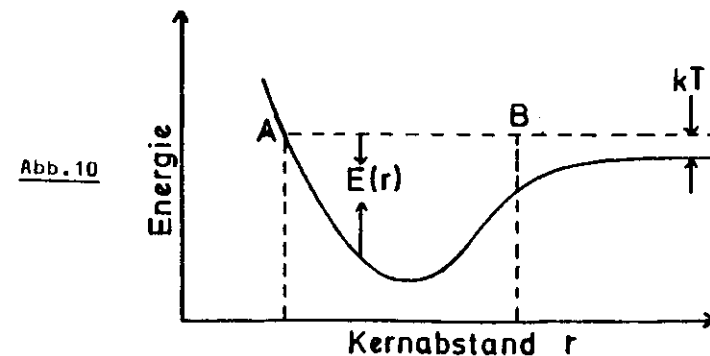


Abb. 10

Die Parameter des Morsepotentials

$$E(R) = D \left(1 - e^{-a(R-R_0)} \right)^2$$

$$a^2 = \mu \omega_0^2 / 2D$$

μ : reduzierte Masse

D: Dissoziationsenergie

R_0 : Gleichgewichtsabstand

für den angeregten bindenden molekularen Zustand von Xe_2 bzw. Kr_2 sind in Tabelle 4 (Bro76) angegeben.

| | $Xe_2(1_u)$ | $Kr_2(1_u)$ |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|
| D | 3230 cm^{-1} 400 meV | 4800 cm^{-1} 600 meV |
| $R_0(A)$ | 3,3 | 2,7 |
| $h\nu_0$ | 140 cm^{-1} 17 meV | 190 cm^{-1} 24 meV |
| $a(\text{\AA}^{-1})$ | 1,99 | 1,76 |
| $A(\text{\AA})$ | 2,944 | 2,301 |
| $B(\text{\AA})$ | 4,684 | 4,493 |

Tabelle 4

Zur Berechnung der Stoßdauer nach Gleichung 1 benutzte Parameter der Potentialkurven von $Xe(1_u)$ und $Kr(1_u)$

Die kinetische Energie für $R=0$ wird mit $k_B T$ (0,025 eV) angenommen. Für die linke Grenze A (Abb. 10) beim Stoß wird der klassische Umkehrpunkt gewählt, als rechte Grenze B ein Wert, wo das Morsepotential $D - 2 k_B T$ beträgt. Diese ebenfalls in Tabelle 4 angegebenen Werte für die Grenzen sind aus den übrigen Werten berechnet.

Die Relativgeschwindigkeit $v(R)$ ergibt sich aus der Beziehung:

$$\frac{1}{2} \mu \cdot v(R)^2 = D + kT - E(R)$$

Aus der numerischen Integration von 1 folgt für die Zweierstoßdauer:

$$\tau_{Xe} \approx 6,0 \cdot 10^{-13} s$$

$$\tau_{Kr} \approx 5,5 \cdot 10^{-13} s$$

2.3.2. Dreierstöße, Pseudodreierstöße

Ein Dreierstoß ergibt sich immer dann, wenn während eines Zweierstoßes das gebildete "Molekül" einen weiteren Stoß macht. Der Anteil der "auch Dreierstöße" an dem der Zweierstöße ist damit

$$\tau \cdot k(R_2 + R)$$

$k(R_2+R)$ ist dabei die Stoßrate für Stöße R_2+R . Die Wahrscheinlichkeit für einen Dreierstoß k_{3er} erhält man daraus durch Multiplikation mit der Zweierstoßwahrscheinlichkeit $k(R+R)$.

$$k_{3er} = \tau \cdot k(R_2+R) \cdot k(R+R)$$

$$\frac{k_{3erXe}}{k_{3erKr}} \approx 4,6 \cdot 10^{-32} cm^6 s^{-1} \cdot p^2$$

$$\frac{k_{3erKr}}{k_{3erXe}} \approx 4,2 \cdot 10^{-32} cm^6 s^{-1} \cdot p^2$$

Nicht berücksichtigt sind bisher die sogenannten Pseudodreierstöße, das sind Stöße zwischen einem Van-der-Waals gebundenen Grundzustandsmolekül und einem (angeregten) Edelgasatom. Ansich handelt es sich dabei zwar um Zweierstöße. Da jedoch nach Kapitel 2.1.3.1. der Anteil der Grundzustandsmoleküle an dem der Atome proportional zum Druck p ist, ergibt sich insgesamt eine p^2 Abhängigkeit von Stößen dieser Art. Grundzustandsmoleküle verhalten sich beim Stoß wegen der geringen Bindungsenergie quasi wie zwei einzelne ungebundene Atome.

Die Pseudodreierstoßkonstante für Xe $k_{PS3erXe}$ erhalten wir durch Multiplikation der Proportionalitätskonstanten $k = 2,2 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$ aus Kapitel 2.1.3.1. (für den relativen Anteil der Grundzustandsmoleküle) und der Zweierstoßkonstanten $k(Xe+Xe_2) = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ aus Kapitel 2.3.1..

$$k_{PS3erXe} \approx 8,4 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

Wegen der geringen Bindungsenergie des Van-der-Waals Moleküls ist bei Kr eine geringere Pseudodreierstoßkonstante zu erwarten.

Eine Stoßkonstante $k(3)$ für die Zahl aller "Dreierstöße" erhält man durch Addition der Konstanten

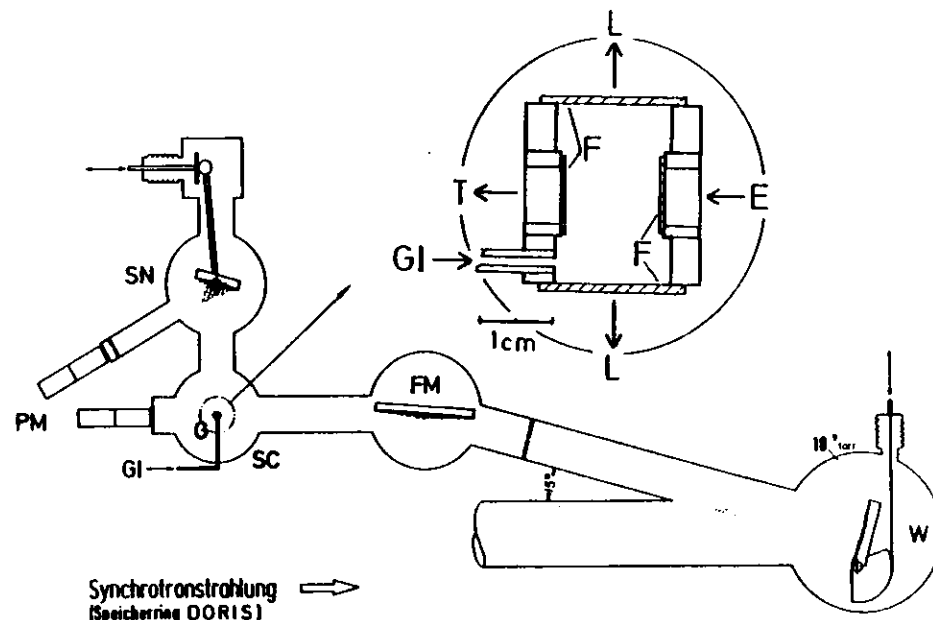
$$k(3) = k_{3er} + k_{PS3er}$$

$$\Rightarrow k(3)_{Xe} \approx 1,3 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

3. Experimentelle Durchführung

3.1. Apparatur

Die Anordnung des Fluoreszenzexperimentes zeigt Abb. 11. Ihre wesentlichen Teile sind Lichtquelle (Synchrotronstrahlung), Primärmonochromator, Probenkammer mit Gaszelle, Sekundärmonochromator, Detektor und Nachweiselektronik. Sie sollen im folgenden kurz besprochen werden. Ausführlichere Beschreibungen der vollständig in Ultrahochvakuumtechnik aufgebauten Apparatur sind in den Arbeiten von Brodmann (Bro76) und Hahn (Hahn78) zu finden.



Synchrotronstrahlung (Speicherring DORIS) →

Abb. 11 Anordnung des Fluoreszenzexperimentes. Das gesamte System ist für UHV-Bedingungen ausgelegt, da es unmittelbar mit dem Vakuumsystem des Speicherrings Doris verbunden ist. (Zeichnung nach Brodmann).

- W Monochromator (modif. Wadsworth)
- SN Monochromator (Seya-Namoka)
- FM Fokussierspiegel
- G Gaszelle
- GI Gaszelle
- SC Probenkammer
- PM Photomultiplier
- F LiF-Fenster
- E anregendes Licht
- L Fluoreszenz
- T Transmission

3.1.1. Lichtquelle: Speicherring Doris

Die kontinuierliche Spektralverteilung (KK77) macht die Synchrotronstrahlung zu einer geradezu idealen Lichtquelle hoher Intensität, insbesondere auch im Vakuumultraviolett, wo andere, über einen weiten Spektralbereich kontinuierliche Quellen fehlen.

Hinzu kommt die außerordentlich stabile Zeitstruktur, hervorgerufen durch die Umlauffrequenz und die Länge der Elektronenbündel (Bunche) im Speicherring Doris, die diesen als Lichtquelle für zeitaufgelöste Messungen besonders geeignet macht.

Auf dem Umfang des Ringes können bis zu 480 Bunche gespeichert werden. Während unserer Messungen im Februar (Xenon) und Juni (Krypton) 1978 wurde der Speicherring im sogenannten Single-Bunch-Modus betrieben, d.h. es befand sich nur ein einziges Elektronenbündel im Ring. Die Zeitstruktur bei dieser Betriebsart zeigt Abb. 12.

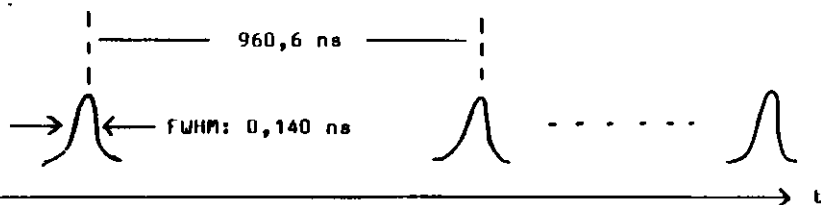


Abb.12 Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung des Speicherrings Doris, betrieben im Single-Bunch-Modus.

Für die Bestimmung von Zeitkonstanten im Bereich einiger bis einiger hundert ns sind damit ausgezeichnete Voraussetzungen gegeben, da einerseits die Anregung mit ca. 0,140 ns FWHM Pulsbreite als nahezu deltaförmig angesehen werden kann, zum Anderen mit 960,6 ns eine hinreichend lange Beobachtungszeit bis zur nächsten Anregung zur Verfügung steht.

Da die zur Beschleunigung der Elektronen im Speicherring erforderliche Hochfrequenz in einem festen zeitlichen Verhältnis zur Anregung steht, läßt sich daraus relativ mühelos ein elektronisches Signal gewinnen, das jeweils in fester Phasenbeziehung in Bezug auf die Anregung erscheint (Bunch-Trigger-Uhr).

3.1.2. Primärmonochromator

Um die zur Anregung zu benutzende monochromatische Strahlung zu gewinnen, gelangt das nahezu parallele Licht des Speicherrings über einen Ablenkspiegel direkt auf das Gitter des Primärmonochromators. (Abstand Tangentialpunkt - Monochromator ca. 35 m). Dieser ist in einer modifizierten Wadsworthmontierung mit vertikaler Dispersionsebene ohne Eintrittsspalt ausgeführt. Die Auflösung hängt ab vom benutzten Gitter. Bei einem 1200' Gitter läßt sich eine Auflösung von etwa 1 Å erreichen. Aus Intensitätsgründen sind die dieser Arbeit zugrundeliegenden Messungen bei einer Auflösung von ca. 3 Å durchgeführt worden.

3.1.3. Gaszelle

Hinter dem Austrittsspalt des Primärmonochromators wird die Synchrotronstrahlung über einen Spiegel in die Gaszelle fokussiert. Den Aufbau der Gaszelle zeigt der Bildausschnitt in Abb.11. Die Zelle besteht aus Kupfer mit aufgeklebten (Vakuum-Kleber: Torsil der Firma Varian) LiF-Fenstern (kleine Fenster: 0,5mm dick; große Fenster: 1 mm dick). Das Eintrittsfenster ragt in den Gasraum hinein. Dadurch kann, bei zusätzlicher leichter Schrägstellung der Gaszelle um einige Grad, auch das unmittelbar hinter dem Eintrittsfenster emittierte Fluoreszenzlicht durch das Beobachtungsfenster registriert werden. Das ist insbesondere wichtig bei resonanter Anregung, wo die Strahlung in der Nähe des

Eintrittsfensters absorbiert wird und infolgedessen auch dort die Fluoreszenz auftritt.

Die maximal vorgenommene Druckbelastung der Zelle betrug 1050 Torr. Das über ein dünnes V_2A -Stahlrohr angeschlossene Gaseinlaßsystem ist in Ultrahochvakuumtechnik aufgebaut. Die benutzten Gase Xenon und Krypton der Firma Deutsche L'Air Liquide weisen laut Firmenangabe eine Reinheit von 99,997% auf und wurden nicht weiter nachgereinigt.

3.1.4. Sekundärmonochromator

Das senkrecht zur Richtung des anregenden Lichtes auftretende Fluoreszenzlicht gelangt zur Analyse auf einen, in das Ultrahochvakuumsystem der Probenkammer integrierten, Sekundärmonochromator in Seya-Namioka-Montierung, wobei ein extra Eintrittsspalt nicht benutzt wird. Die erreichbare Auflösung ist dadurch selbst bei sehr kleinem Austrittsspalt auf etwa 15 \AA begrenzt. Für unsere Messungen wurde aus Intensitätsgründen wieder eine etwas schlechtere Auflösung von ca. 30 \AA FWHM bei weiter geöffnetem Austrittsspalt in Kauf genommen.

Die Festlegung der Beobachtungsrichtung, senkrecht zum anregenden Licht und in der Speicherringebene, bewirkt eine Minimalisierung des Streulichtes aufgrund der Rayleigh-Streuung an den Edelgasatomen. Ausgenutzt wird dabei zum Einen, daß die Rayleigh-Streuung senkrecht zum einfallenden Licht am geringsten ist, zum Anderen wird die polarisierende Wirkung der Rayleigh-Streuung genutzt. Das Licht des Speicherringes ist zu etwa 90% linear polarisiert, wobei der Polarisationsvektor in der Speicherringebene liegt. Von diesem Anteil des Lichtes wird weitgehend nichts in die Beobachtungsrichtung gestreut.

3.1.5. Detektor

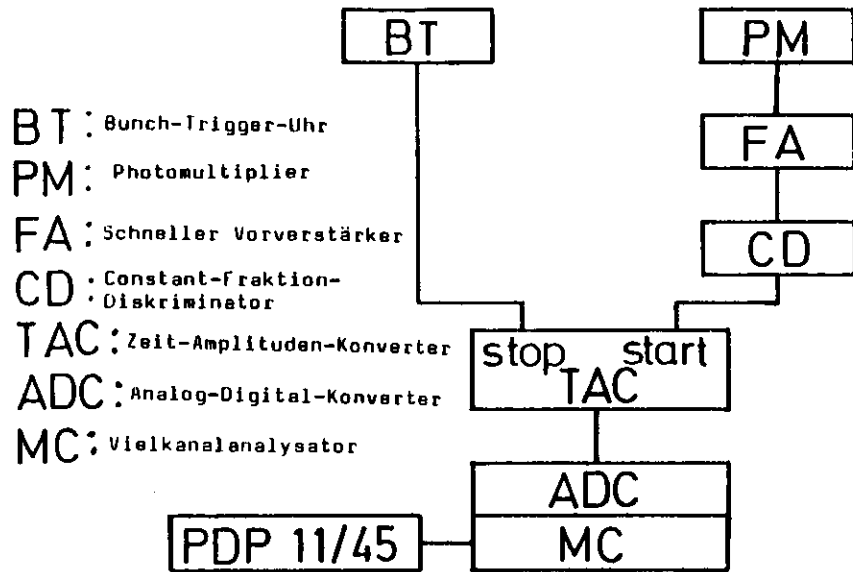
Zur Registrierung der Fluoreszenzphotonen diente ein Photomultiplier des Typs Bx 760 mit LiF-Fenster, so daß ohne Zwischenschaltung eines Scintillators gemessen werden konnte. Die Zeitauflösung des Multipliers beträgt, mit Streulicht gemessen, ca. 5ns FWHM (siehe dazu Abb. 62). Zur Messung des Streulichtes muß die Gaszelle extra so verschoben werden, daß Licht auf die Kupferwandung der Gaszelle fällt und von dort direkt auf den Sekundärmonochromator gestreut wird. Bei den Gasmessungen wird der Streulichtanteil durch Blenden auf weit unter 1 Count pro Sekunde gehalten.

3.1.6. Nachweiselektronik

Der Nachweis der Photomultipliersignale erfolgte in Single-Photon-Counting-Technik, da die Zahl der vom Multiplier registrierten Photonen im Durchschnitt nur ca. 50 pro Sekunde betrug. Zum Vergleich sei die Zahl der Anregungen von $1/960,6\text{ns} \stackrel{!}{=} 1,05 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ genannt. Die Dunkelzählrate lag wegen des hohen Störpegels im Labor bei ca. 5-10 Counts pro Sekunde.

Die Funktionsweise der Elektronik, aufgebaut in NIM-Technik, zeigt das Blockschaltbild in Abb. 13 und der Pulsfahrplan in Abb. 14.

Zu beachten ist, daß nicht die Anregung den Zeit-Amplituden-Converter startet, sondern das Luminiszenzphoton. Das Stoppsignal liefert die schon erwähnte Bunch-Trigger-Uhr, abgeleitet aus der Hochfrequenz des Speicherringes. Dieses Verfahren, das eine Umkehrung der Zeitachse - in den graphischen Darstellungen dieser Arbeit beibehalten - mit sich bringt ($t \rightarrow \text{konst.} - t$), bietet den Vorteil, daß der TAC nur dann gestartet wird, wenn wirklich ein Photon am Multiplier auftritt.



Probleme mit den langen Totzeiten der Elektronik (Totzeit von TAC + MC $\approx 10\mu s$), die sonst wegen der hohen Anregungsrate von 1,05 MHz entstehen würden, werden dadurch vermieden.

Das Auslesen des MC erfolgte nach einer Meßzeit von ca. 10-30 Minuten, wobei eine Zählrate der langen Komponente im Maximum von etwa 1000 Counts angestrebt wurde, mittels eines Rechners des Typs PDP 11/45, der auch zur weiteren Auswertung der Meßspektren diente.

Abb.13 Blockschaltbild der Nachweiselektronik.

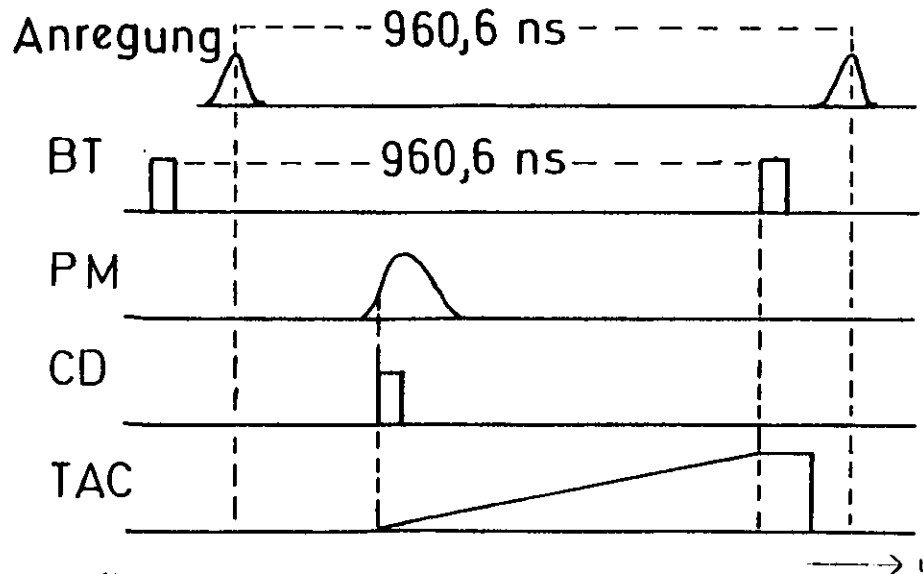


Abb.14 Pulsfahrplan der Nachweiselektronik.

3.2. Parameter der Messungen

3.2.1. Anregungswellenlänge

Einen Eindruck darüber, welche Zustände bei den gewählten Anregungswellenlängen im Bereich der $\text{Xe } ^3\text{P}_1$ Resonanzlinie angeregt werden, vermittelt Abb. 15, bei der nur die Potentialkurven der optisch erlaubten 0^+_u und 1_u Zustände ausschnittsweise eingezeichnet sind.

Unterhalb von ca. 1510 \AA - die Ausdrücke oberhalb und unterhalb einer Wellenlänge oder eines Zustandes sind immer als energetisch oberhalb bzw. unterhalb zu verstehen - kann eine Anregung nur aus dem abstoßenden Teil der 0^+_g Potentialkurve, d.h. von gerade stoßenden ungebundenen Atomen ausgehend, erfolgen. Dadurch muß der Absorptionskoeffizient mit abnehmender Anregungsenergie stark (exponentiell) sinken. Oberhalb von ca. 1510 \AA erfolgt die Anregung überwiegend aus Van-der-Waals gebundenen 0^+_g Grundzustandsmolekülen (Cas75).

Das Bevölkerungsverhältnis der Anregung von 0^+_u und 1_u Zuständen, die ja unterhalb von 1490 \AA gleichzeitig angeregt werden können, wird in Kapitel 4.3.1.4. anhand unserer Meßergebnisse näher diskutiert werden. Bei höherenergetischer Anregung bis 1470 \AA ($^3\text{P}_1$) kann nur der 0^+_u Zustand angeregt werden, darüber wird der vom $^3\text{P}_1$ ausgehende repulsive 1_u Zustand angeregt, der aber innerhalb ca. 10^{-13} s (Periode einer halben Molekülschwingung) in den $^3\text{P}_1$ Zustand zerfallen sollte. Wegen der Bandbreite der Anregungswellenlänge von etwa 3 \AA werden bei 1470 \AA 1_u , $^3\text{P}_1$ und 0^+_u Zustand gleichzeitig angeregt. Dieses muß bei späterer Betrachtung der entsprechenden Abklingkurven berücksichtigt werden.

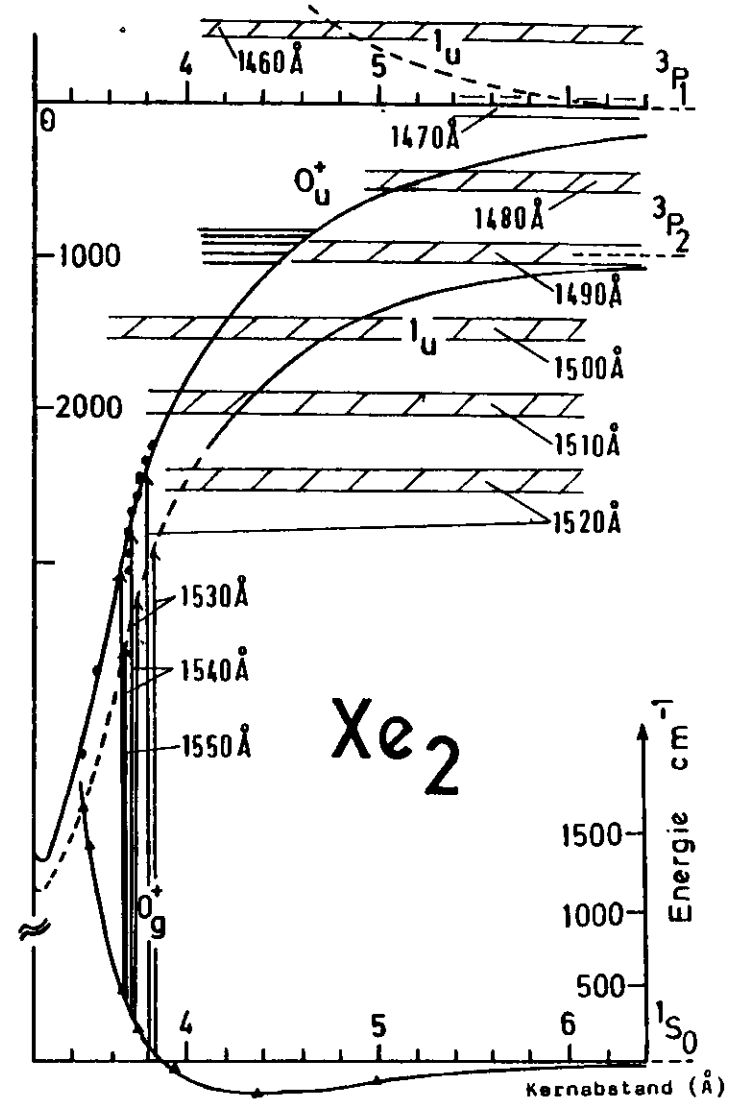


Abb. 15 Potentialkurven von Xenon nach Castex (Cas78), basierend auf experimentellen Daten verschiedener Autoren (Punkte für 0^+_u , Dreiecke für 0^+_g). Eingezeichnet sind die Anregungen im Bereich von $1460\text{--}1550 \text{ \AA}$ bei einer Bandbreite von ca. 3 \AA .

3.2.2. Beobachtungswellenlänge (I., II. Kontinuum)

Bei der Beobachtung der Fluoreszenz wurden nur zwei unterschiedliche Beobachtungswellenlängen, jeweils eine im I. und II. Kontinuum, gewählt. Allerdings wollen wir die Begriffe I. und II. Kontinuum weniger zur Bezeichnung von Emissionswellenlängenbereichen verwenden, sondern vielmehr zur Unterscheidung der Vibrationszustände, aus denen die betreffenden Emissionen stammen:

I. Kontinuum

Emission aus schwingungsangeregten 1_u und 0_u^+ Zuständen, bei denen sich die Vibration nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Translationsenergie des Gases befindet.

II. Kontinuum

Emission aus Vibrationsniveaus der 1_u und 0_u^+ Zustände, die sich bezüglich der Schwingungsanregung im thermischen Gleichgewicht mit der Translationsenergie des Gases befinden. Bei Zimmertemperatur ($k_B T \approx 0,025\text{eV}$) heißt das, daß nur die untersten Vibrationszustände zum II. Kontinuum beitragen.

Das Zustandekommen der spektralen Überlagerung von I. und II. Kontinuum illustriert Abb. 16.

Da nach dem Franck-Condon-Prinzip Übergänge senkrecht erfolgen und die Kerngeschwindigkeiten und daher die damit verbundene kinetische Energie als solche erhalten bleiben, ist die abgestrahlte Energie nur (bei gleichem elektronischen Zustand) vom Kernabstand abhängig, bei dem der Zerfall erfolgt, nicht aber davon, wie hoch die Schwingungsanregung ist. Die Restenergie bleibt als kinetische Energie der beiden auseinanderfliegenden Atome erhalten.

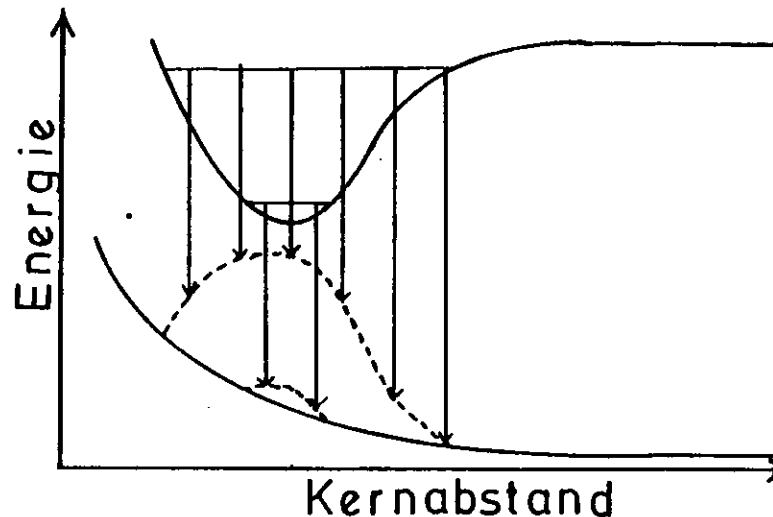


Abb. 16 Übergänge zwischen den Potentialkurven nach dem Franck-Condon-Prinzip. Die Länge der Pfeile ist proportional der Energie der emittierten Photonen.

Somit ist es wohl möglich einen Teil, jeweils die hochenergetische und niederenergetische flanke, des I. Kontinuums spektral vom II. Kontinuum zu isolieren, nicht jedoch umgekehrt. Das Intensitätsverhältnis der Emission aus dem II. Kontinuum zu der aus dem I. Kontinuum, insbesondere auch im Spektralbereich der Hauptemission des II. Kontinuums, hängt davon ab, wie schnell die Schwingungsrelaxation im Vergleich zur strahlenden Lebensdauer der schwingungsangeregten Zustände ist. Eine Erhöhung des Druckes bewirkt also über die sich daraus ergebende höhere Relaxationsgeschwindigkeit eine Bevorzugung des II. Kontinuums (Abb. 17). Entscheidend wegen der sehr unterschiedlichen strahlenden Lebensdauer von 0_u^+ und 1_u Zustand ist auch deren relatives Bevölkerungsverhältnis, was wiederum von der Anregung abhängt.

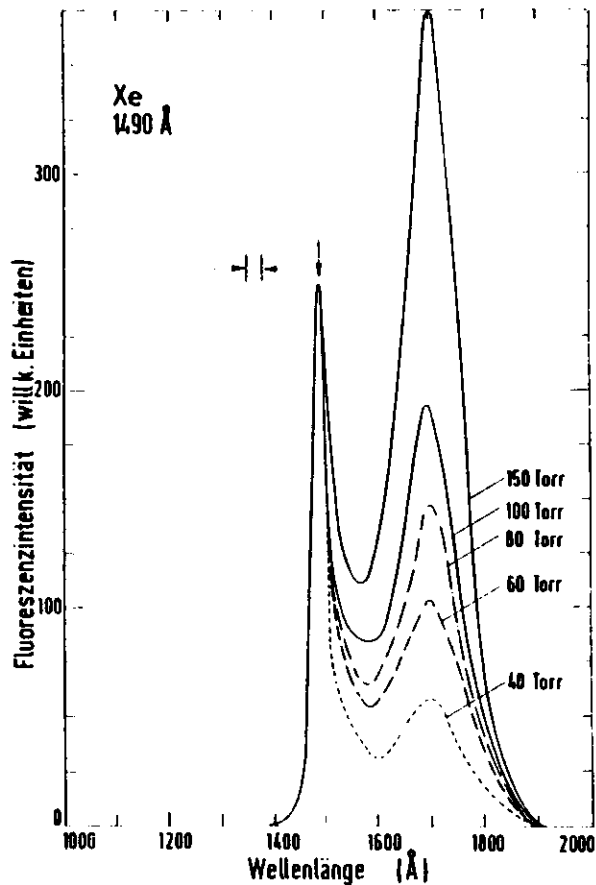


Abb. 17
Emissionsspektren
von Xenon bei
molekularer An-
regung im Ausläufer
der Resonanzlinie.
(Abb. aus (Bro76))

3.2.2.1. Wahl der Beobachtungswellenlänge

Kriterium für die Festlegung der Beobachtungswellenlänge von 1520 Å (siehe Abb. 15) im I. Kontinuum war einerseits die Forderung Streulicht (Rayleigh Streuung) durch Vermeiden einer Überschneidung von Anregung und Beobachtungsfenster weitgehend auszuschließen und andererseits bei möglichst hoher Intensität zu messen. Ersteres verlangt eine große Beobachtungswellenlänge, letzteres schließt eine Beobachtungswellenlänge größer als ca. 1520 Å aus, da dort die Emission (siehe Abb. 15) in den abstoßenden Teil der O_g^+ Potentialkurve erfolgen

muß und sich so über einen großen Spektralbereich verteilt, was mit einem starken Absinken der Intensität (siehe Abb. 17) verbunden ist.

Betreffend das II. Kontinuum wurde die Lage des Maximums der Intensität bei 1700 Å als Beobachtungswellenlänge eingestellt. Nach den vorhergehenden Ausführungen sollte damit ein möglichst hoher Anteil der Emission aus den untersten Vibrationszuständen gewährleistet sein.

Krypton

Für die Wahl von Anregungs- und Beobachtungswellenlängen bei Krypton wurden die gleichen Kriterien herangezogen. Die entsprechenden Wellenlängen werden am Anfang der jeweiligen Kapitel genannt.

3.2.3. Gedruck

Da die meisten kinetischen Zerfallsprozesse druckabhängig sind, ist der Druck wesentlicher Parameter der Messungen. Die Druckabhängigkeit der Prozesse ergibt sich, je nach Zahl der beteiligten Stoßpartner, nach dem Massenwirkungsgesetz zu:

| | Druckabhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit k |
|-----------------------------------|--|
| spontane Zerfälle | k ist druckunabhängig |
| Zweierstöße | $k \sim p$ |
| Dreierstöße und Pseudodreierstöße | $k \sim p^2$ |

Kann ein Zustand durch mehrere verschiedene Prozesse zerfallen (Abb. 18), ergibt sich seine Gesamtzerfallswahrscheinlichkeit k als Summe der einzelnen Wahrscheinlichkeiten k_i .

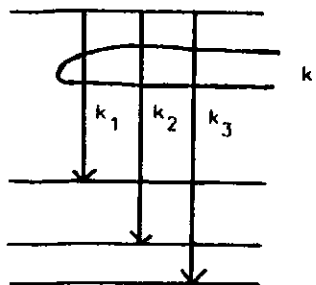


Abb.18 Der Zerfall des oberen Zustandes wird bestimmt durch die Summe der einzelnen Zerfallswahrscheinlichkeiten:
 $k = k_1 + k_2 + k_3 + \dots$

Im allgemeinen können wir für unser Experiment kompliziertere druckabhängige Prozesse, wie Wandstöße und Resonanzeinfang im niederen Druckbereich, vernachlässigen, da wir bei relativ hohem Druck arbeiten. Bei Zulassung von spontanen Zerfällen und solchen durch Zweierstöße und Dreierstöße erhalten wir für die Druckabhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit k :

$$k = 1/\tau + k(2) \cdot p + k(3) \cdot p^2$$

$$1/\tau, k(2), k(3) \geq 0$$

Dabei sind: τ : Lebensdauer gegenüber spontanem Zerfall
 $k(2)$: Zweierstoßkonstante
 $k(3)$: Dreierstoßkonstante

Die Koeffizienten des obigen Polynoms 2.Grades in p müssen positiv sein, da auch die einzelnen Zerfallswahrscheinlichkeiten nicht negativ sein können.

4. Diskussion der Meßergebnisse

4.1. I. Kontinuum von Xenon

Messungen am I. Kontinuum wurden bei einer festen Beobachtungswellenlänge von 1520 \AA durchgeführt. Variiert wurde die Anregungswellenlänge ($1470, 1480, 1490, 1500 \text{ \AA}$) und der Druck zwischen 15 und 500 Torr. Bei noch höheren Drücken konnte wegen der dann sehr geringen Intensität der Fluoreszenz im I. Kontinuum (Bro76) nicht gemessen werden. Zu niedrigen Drücken ergeben sich ab ca. 50 Torr für die lange Komponente so große Lebensdauern, daß eine Auswertung wegen der hohen festen Wiederholfrequenz der Anregung von ca. 1 MHz kaum noch möglich ist.

Typische Abklingkurven des I. Kontinuums zeigt Abb. 22. Wie man sieht, tritt sowohl eine lange als auch eine kurze Komponente auf. Kurz soll dabei heißen, daß die Abklingzeit unter ca. 10 ns liegt.

4.1.1. Lange Komponente im I. Kontinuum

Die bei allen Kurven auftretende lange Komponente erscheint in der gewählten logarithmischen Darstellung in guter Näherung als Gerade. Sie wurde daher mit einer einzigen Expfktn. plus Untergrund gefittet:

$$f(t) = a_1 e^{-k_1^{(1)} t} + a_0$$

Tabelle 5 enthält die beim Fit erhaltenen Lebensdauern; Abb. 21 zeigt die Zerfallerraten aufgetragen über dem Druck. Dabei wurde auf eine Kennzeichnung der Anregungswellenlänge verzichtet, da keine systematische Abhängigkeit der Zerfallerraten von der Anregungswellenlänge im Rahmen der Fehler feststellbar ist. Die durchgezogene Linie gibt das Ergebnis der Anpassungsrechnung mit einer Parabel wieder:

| λ_{ex} (Å) | | | |
|--------------------|------|------|------|
| ρ (Torr) | 1500 | 1480 | 1470 |
| 15 | | | 3300 |
| 50 | | 2300 | 2600 |
| 100 | | | 1300 |
| 150 | | 530 | 630 |
| 150 | | | 395 |
| 200 | 218 | | 334 |
| 300 | 156 | | |
| 500 | 78 | 58 | |

Tabelle 5 Abklingzeiten ($1/k_1^{(1)}$) der langen Komponente des I. Kontinuums von Xenon (in ns).

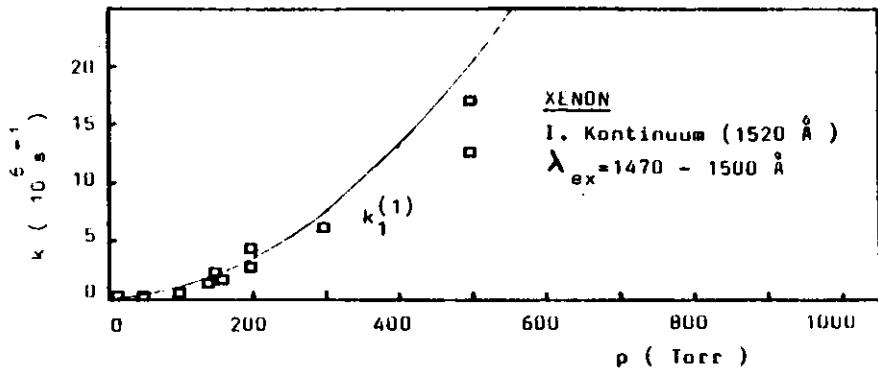


Abb.21 In dieser Abbildung sind die Zerfallsraten $k_1^{(1)}$ aus Tabelle 5 über dem Druck aufgetragen. Die durchgezogene Linie gibt das Ergebnis einer Anpassungsrechnung wieder. Dazu wurden auch Zerfallsraten des II. Kontinuums mitbenutzt. Der zu 15 Torr gehörige Wert aus Tabelle 5 ist bei der Anpassung weggelassen worden, da er wegen der langen Abklingzeit sehr schlecht zu messen und entsprechend ungenau ist.

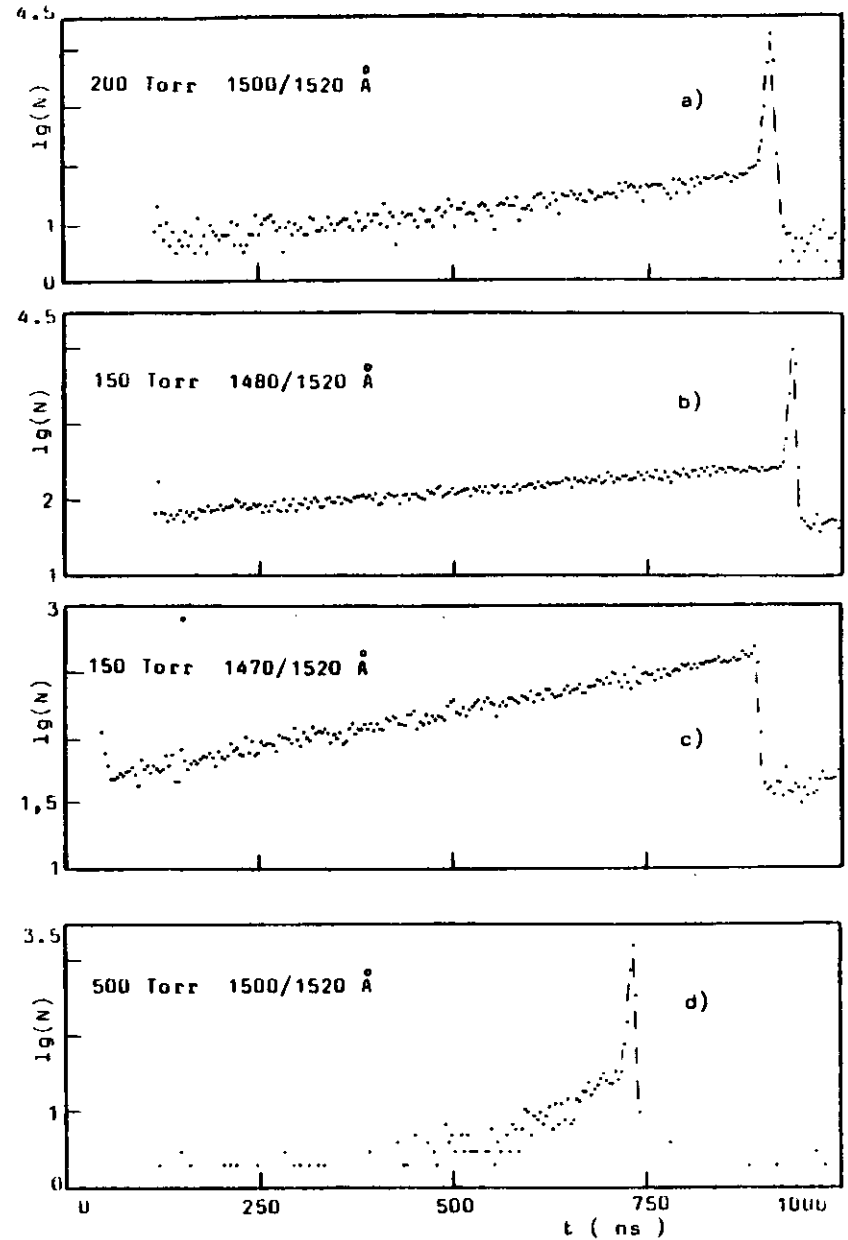


Abb.22 Xenon-Abklingkurven I. Kontinuum (1520 Å)

1500/1520 Å heißt: Anregungswellenlänge 1500 Å
Beobachtungswellenlänge 1520 Å

$$k_1^{(1)} = k_1^{(1)}(2) \cdot p + k_1^{(1)}(3) \cdot p^2 \text{ mit}$$

$$k_1^{(1)}(2) = 7,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_1^{(1)}(3) = 7,5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

Dazu wurden auch Ergebnisse des II. Kontinuums herangezogen, wobei eine Identifizierung der dort erhaltenen Zerfallrate $k_2^{(2)}$ mit der hier gefundenen Rate $k_1^{(1)}$ vorgenommen wurde. Eine Begründung dafür wird in Kapitel 4.3.2. gegeben.

Wegen der starken quadratischen Druckabhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit $k_1^{(1)}$, wie sie leicht auch aus Abb. 21 ersichtlich ist, liegt eine Deutung von $k_1^{(1)}$ als Zerfallrate eines metastabilen atomaren Zustandes nahe, der durch Dreierstöße in einen strahlend zerfallenden molekularen Zustand überführt wird. Ein molekularer metastabiler Zustand als Reservoir würde durch Zweierstöße entvölkert werden.

Da wir im Bereich der 3P_1 -Resonanzlinie angeregt haben, kommen nur der durch Resonanzeinfang quasi metastabile 3P_1 Zustand selbst (nach der Theorie von Holstein (Hol51) ergibt sich eine effektive strahlende Lebensdauer von ca. 4 μs , Timpson und Anderson (TA70) haben in ihrem Experiment für eine ähnlich dimensionierte Gaszelle einen Wert von 7,3 μs gemessen) und der optisch total dipolverbotene 3P_2 Zustand (Lebensdauer gegenüber Quadrupolzerfall größer ca. 1 sec (Dyk72)) in Frage.

4.1.1.1. Anregung 1500 Å

Bei dieser Anregung, die in die vibrationsangeregten 0_u^+ , 1_u Zustände, also direkt ins Molekül unterhalb des atomaren 3P_2 erfolgt, ist eine Bevölkering der beiden atomaren Zustände nur über eine Energiezufuhr durch Stöße möglich, wie Abb. 23 darstellt.

Zur Abschätzung des Anteils der angeregten Moleküle, die diese Energiezufuhr erfahren, ist sicherlich in erster Näherung der Boltzmann-Faktor

$$e^{-\Delta E/k_B T}$$

geeignet, wobei ΔE den energetischen Abstand zum atomaren Niveau angibt. Damit kommt man für den 3P_2 Zustand ($\Delta E \approx 2k_B T$) auf 1/9, für den 3P_1 Zustand auf ca. 1/800 der Gesamtzahl der angeregten Moleküle, die allein aus energetischen Gründen die jeweiligen atomaren Zustände bevölkern könnten. Während also eine Besetzung des 3P_2 in nennenswertem Umfang möglich ist, kann der 3P_1 Zustand kaum eine Rolle spielen. Daher ordnen wir die Zerfallrate $k_1^{(1)}$ dem 3P_2 Zustand zu.

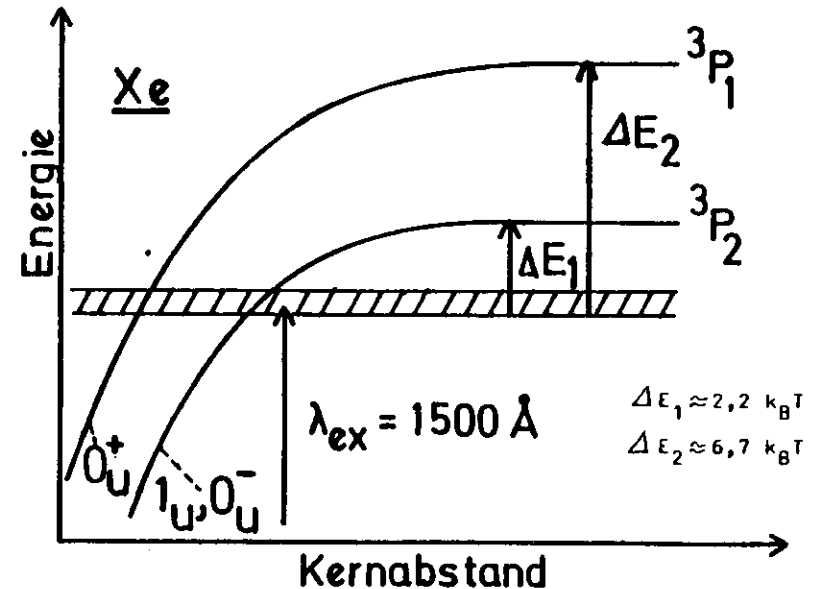


Abb. 23 Nach der Anregung 1500 Å ist eine anschließende Bevölkering des 3P_1 durch Stöße aufgrund des großen energetischen Abstandes unwahrscheinlich. Das gilt nicht für den 3P_2 . Dieser stellt als metastabiler Zustand, der durch Dreierstöße in den 1_u , 0_u^- und 0_u^+ zerfällt, das Reservoir für die lange Komponente dar.

4.1.1.2. Anregung 1470 Å

Da hier die Anregung direkt in den quasi metastabilen 3P_1 Zustand erfolgt, ergeben sich für den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz im I. Kontinuum folgende Möglichkeiten:

- 1) Der 3P_2 Zustand tritt nicht als metastabiles Zwischenlevel auf. Dann ergibt die lange Komponente (eine Expfktn.) die Lebensdauer des 3P_1 (Abb. 24)

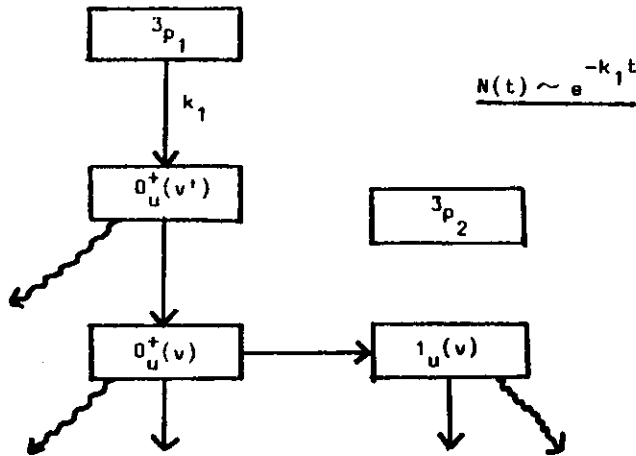


Abb. 24 Zeitbestimmend für die beobachtete Fluoreszenz ist die Lebensdauer $1/k_1$ des metastabilen 3P_1 . Die anderen Zustände zerfallen vergleichsweise sehr schnell durch Schwingungsrelaxation bzw. strahlend. Sie befinden sich damit bezüglich Be- und Entvölkerung praktisch im Gleichgewicht, das durch den Zerfall des 3P_1 bestimmt wird.

Bezeichnung der Zustände: v' schwingungsangeregt zwischen 3P_1 und 3P_2 ; v schwingungsangeregt unterhalb des 3P_2 , jedoch nicht vollständig relaxiert; 0 kaum bis garnicht schwingungsangeregt.

- 2) Der 3P_2 Zustand wird, möglicherweise sogar bei den meisten Zerfällen, als Zwischenzustand bevölkert (Abb. 25). Für diesen Fall ist ein Kaskadenprozeß mit mehr oder weniger starkem Anklängen (siehe Kapitel 6.1. Abb.56c) zu erwarten, da dann zwei metastabile Niveaus (3P_1 und 3P_2) beim Zerfall eine Rolle spielen.

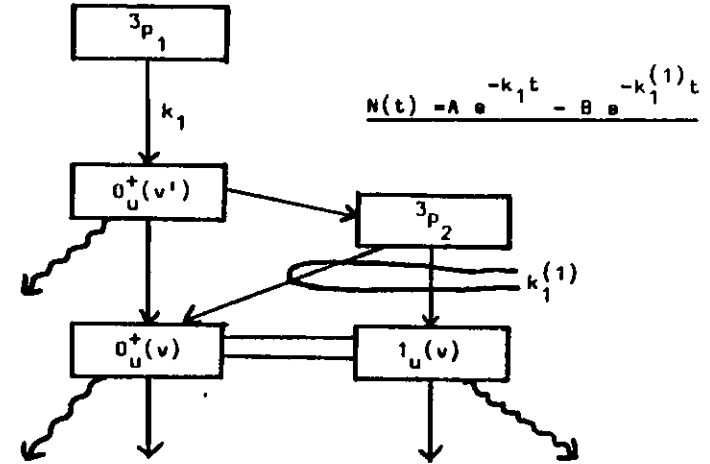


Abb. 25 Durch die Bevölkung des 3P_2 kommt eine zweite lange Zeitkonstante, die Lebensdauer des 3P_2 hinzu. Es gibt also einmal den Zerfall ohne Beteiligung des 3P_2 (einfacher experimenteller Abfall), zum Zweiten den Kaskadenprozeß $^3P_1 \rightarrow ^3P_2 \rightarrow$.

Obwohl wir in Abb.22c keinerlei Anklängen beobachten können, liegt, wie später gezeigt werden wird, nicht der Fall 1) sondern der Fall 2) vor, wobei sogar der größere Teil der Intensität über den 3P_2 Zustand abfällt.

4.1.2. Kurze Komponente im I. Kontinuum

Neben der bisher diskutierten langen Komponente tritt im I. Kontinuum auch eine kurze Komponente auf. (Bei Anregung $\lambda_{\text{ex}} \approx 1510 \text{ \AA}$ gibt es im Rahmen der Meßgenauigkeit nur die kurze Komponente). Die Existenz der kurzen Komponente ist unmittelbar einsichtig, wenn man von einer direkten Anregung des molekularen 0_u^+ Zustandes, bzw. bei Anregung unterhalb des $3p_2$, auch 1_u Zustandes, ausgeht. Oberhalb des $3p_2$ kann der 0_u^+ Zustand entweder ins $3p_2$ Prädissoziiieren (wegen des Umweges über den $3p_2$ ergibt sich die lange Komponente) oder aber auch durch Zweierstöße innerhalb desselben Zustandes relaxieren. Die bei 1520 \AA gemessene kurze Komponente setzt sich bei dieser Anregung zusammen aus folgenden Emissionen (Abb. 26):

- 1: aus dem direkt angeregten $0_u^+(v')$ Zustand
- 2: aus dem $0_u^+(v)$ Zustand, der durch Schwingungsrelaxation aus dem $0_u^+(v')$ Zustand bevölkert wurde
- 3: aus dem $1_u(v)$ Zustand, der durch Intersystem Crossing aus dem $0_u^+(v)$ Zustand bevölkert werden kann. Diese Komponente kann wahrscheinlich vernachlässigt werden, da die strahlende Lebensdauer des $1_u(v)$ wesentlich größer ist als die des $0_u^+(v)$.

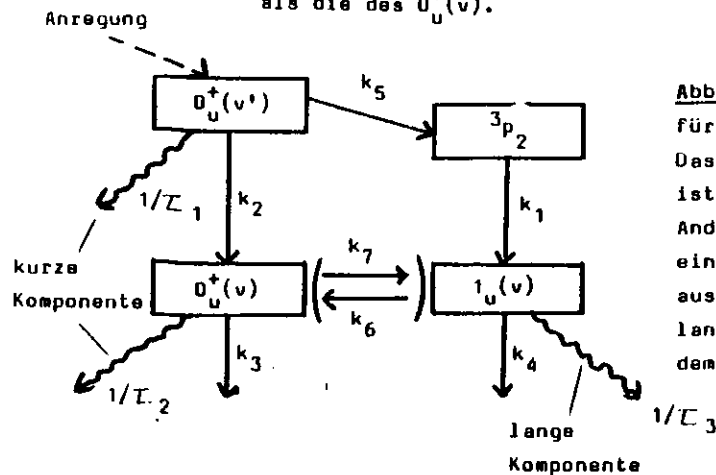


Abb.26 Zerfallsschema für die $0_u^+(v')$ Anregung. Das Intersystem Crossing ist hier vernachlässigt. Andernfalls gäbe es auch eine kurze Komponente aus dem $1_u(v)$ und eine lange Komponente aus dem $0_u^+(v)$.

Bei der Anregung unterhalb des $3p_2$ vereinfacht sich die Situation insofern, als die angeregten $0_u^+(v)$ und $1_u(v)$ Zustände zugleich die die kurze Komponente im I. Kontinuum emittierenden Zustände sind (Abb. 27). Die gemessene Zerfallsrate ist die Summe von inverser strahlender Lebensdauer und Relaxationsrate durch Zweierstöße. Dabei dürften die Relaxationsgeschwindigkeiten für $0_u^+(v)$ und $1_u(v)$ annähernd gleich sein. Wegen der wesentlich größeren strahlenden Lebensdauer des $1_u(v)$ gegenüber dem $0_u^+(v)$ wird daher die Emission überwiegend aus dem $0_u^+(v)$ stammen.

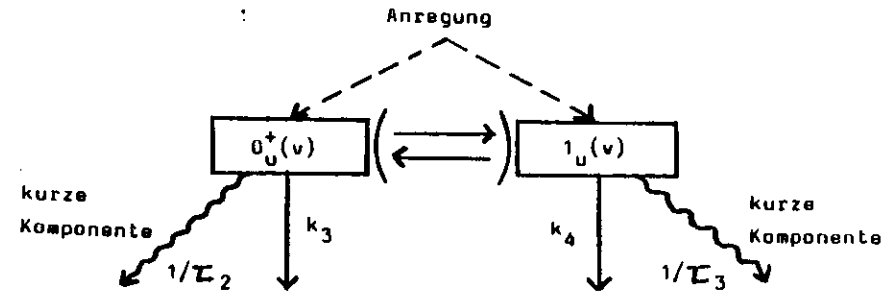


Abb.27 Zerfall bei Anregung unterhalb des $3p_2$. Für hohe Drücke kann $1/\tau_2, 1/\tau_3 \ll k_3, k_4$ vorausgesetzt werden. Die gemessene Zerfallsrate ist dann annähernd $k = k_3 \approx k_4$

Die Lebensdauer der kurzen Komponente ist wegen unserer dafür unzureichenden Zeitaufösung nur näherungsweise zu bestimmen. Ein Fit mit Entfaltung wurde durchgeführt unter der Annahme, daß sich die kurze Komponente durch eine einzige Expfktn. beschreiben läßt:

$$f(t) = a \cdot e^{-kt}$$

Es ergeben sich Zeiten die streuen zwischen 0,6ns bei 150 Torr und 1,6ns bei 200 Torr für Anregungswellenlängen von 1500 bis 1520 \AA . Eine systematische Druck- oder Anregungswellenlängenabhängigkeit ist wegen des großen Fehlers nicht feststellbar.

Aus der Beziehung

$$1/\tau = 1/\tau(O_u^+(v)) + k' \cdot p ; \tau(O_u^+(v)) \approx 3,5 \text{ ns}$$

erhalten wir für die angegebenen Wertpaare Zweierstoßkonstanten k' für die Schwingungsrelaxation von

$$3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \gtrsim k' \gtrsim 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

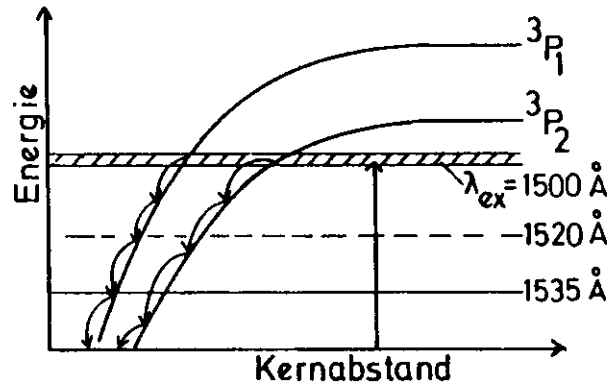
Auch wenn die Voraussetzung einer einzigen Expfkt. falsch ist- nicht jeder Relaxationstoß wird aus dem Beobachtungsfenster hinausführen (Abb. 28), so daß im Prinzip mindestens zwei Expfkt. zur Beschreibung der Fluoreszenz notwendig sind- können die Zeiten dennoch als Anhaltspunkt dienen. Eventuell geben sie eher die Zeit für mehrere Relaxationstöße an, als für einen einzigen.

Gaskinetisch ergeben sich bei der Annahme geometrischer Wirkungsquerschnitte nach Kapitel 2.3.1. Zweierstoßkonstanten von ca. $3,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Verglichen mit den oben angegebenen Werten heißt das, daß ca. 1 - 6 Stöße bis zur Relaxation aus dem Beobachtungsfenster notwendig sind. Nach Abb.28 muß dazu die Relaxation bei der Anregung 1500 \AA bis ca. 1535 \AA , d.h. über einen Energiebereich von 200 meV erfolgen.

Abb.28

Die Schwingungsrelaxation erfolgt sicher nicht in einem Stoß vom ursprünglich angeregten O_u^+ bzw. 1_u in das Potentialminimum. Bei 1500 \AA Anregung muß

die Relaxation bis zum Verlassen des Beobachtungsfensters wegen der Bandbreite des Sekundärmonochromators bis etwa 1535 \AA erfolgen.



Das Fehlen der kurzen Komponente in Abb.22c liegt an der direkten Anregung des metastabilen $3P_1$. Wegen der begrenzten Auflösung des Primärmonochromators von 3 \AA werden jedoch nicht nur Atome angeregt, sondern auch Moleküle in den O_u^+ bzw. den abstoßenden 1_u Term. Das Auftreten der kurzen Komponente hängt damit stark von der genauen Lage der Anregung um die Resonanzlinie ab. Bei höherenergetischer, d.h. 1_u Anregung, wie sie offensichtlich in Abb.22c gegeben ist, tritt keine kurze Komponente auf. Die meisten anderen Meßkurven zeigen für 1470 \AA Anregung eine schwache kurze Komponente, ein Zeichen für die direkte Anregung des O_u^+ .

4.1.3. Intensitätsverhältnis $I_{\text{kurz}}/I_{\text{lang}}$ im 1. Kontinuum.

Wie Abb.29,30 und Tabelle 6 zeigen, hängt das Intensitätsverhältnis I_k/I_l sowohl von der Anregungswellenlänge als auch vom Druck ab. Daneben besteht sicherlich eine Abhängigkeit von der Beobachtungswellenlänge (zumindest bei $\lambda_{\text{ex}} \leq 1490 \text{ \AA}$, also oberhalb des $3P_2$ ist ein deutlicher Unterschied zu erwarten), die von uns jedoch nicht untersucht wurde. So gelten die hier getroffenen Feststellungen nur für den Beobachtungswellenlängenbereich um 1520 \AA und nicht notwendig auch für das Verhältnis der Gesamtintensitäten im 1. Kontinuum. Überraschend ist der hohe Anteil der langen Komponente für $\lambda_{\text{ex}} = 1480, 1490 \text{ \AA}$, der den der kurzen Komponente im von uns untersuchten Druckbereich teilweise stark übersteigt (z.B. 1480 \AA , 500 Torr : $I_k/I_l \approx 0,31$). D.h. die Wahrscheinlichkeit für Prädissociation aus dem ursprünglich angeregten O_u^+ Zustand in den $3P_2$ Zustand ist außerordentlich groß.

Die Prädissociation kann über die von $3P_2$ ausgehenden abstoßenden molekularen $1_g, O_g^-, 2_u, 2_g$ Zustände (Abb. 2)

erfolgen. Da die Auswahlregeln für die spontane Prädissociation nicht erfüllt sind, ist die Beteiligung eines Stoßpartners erforderlich. Diese Stöße müssen wirkungsvoll konkurrieren können mit der Relaxation durch Zweierstöße innerhalb desselben molekularen Zustandes. Als Geschwindigkeitskonstante für die stoßinduzierte Prädissociation kommt damit ein Wert in Betracht, der mindestens ebenso groß ist, wie der für die Schwingungsrelaxation, also $\approx 6-30 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

| λ (Å) \ p (Torr) | 15 | 50 | 100 | 150 | 200 | 300 | 500 |
|--------------------------|------|--------------|------|--------------|------|------|--------------|
| 1470 | 0,03 | 0,09 0,22 | 0,32 | 0,00 0,01 | 0,14 | | |
| 1480 | | 1,47 | | 0,58 | | | 0,31 |
| 1490 | | | | | | | 0,79 |
| 1500 | | | | | 5,53 | 4,74 | 3,12 2,64 |

Tabelle 6 Intensitätsverhältnis I_k/I_1 im l. Kontinuum von Xenon bei verschiedenen Drücken und Anregungswellenlängen.

4.1.3.1. Anregungswellenlängenabhängigkeit von I_k/I_1

Daß die Prädissociationswahrscheinlichkeit und damit das Intensitätsverhältnis I_k/I_1 im l. Kontinuum in der nach Abb. 29 dargestellten Weise von der Anregungswellenlänge abhängt, ist in Übereinstimmung mit Kapitel 2.2.5. Oberhalb des Kreuzungspunktes der Potentialkurven bei ca. 1490 Å erfolgt die stoßinduzierte Prädissociation etwa mit gaskinetischen Werten. Unterhalb des Kreuzungspunktes, also bei Anregung 1500 Å, ist nur dann eine Prädissociation möglich, wenn der Stoßpartner die zur Überwindung der Potentialbarriere erforderliche Energie zur Verfügung stellen kann.

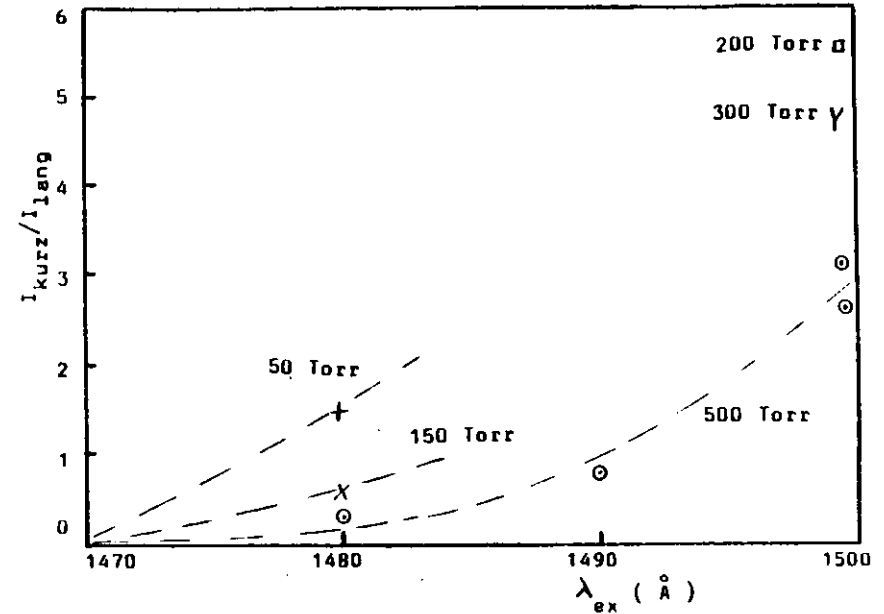


Abb. 29 Intensitätsverhältnis I_k/I_1 im l. Kontinuum (1520 Å) von Xenon.

Der Anteil der Stöße mit einer Stoßenergie $\geq \Delta E \approx 0,055 \text{ eV}$ (energetischer Abstand zwischen 1500 und 1490 Å) wird durch den Boltzmannfaktor

$$e^{-\Delta E/k_B T} \approx 1/9 \quad (k_B T = 0,025 \text{ eV})$$

bestimmt.

Bei diesem Bruchteil von 1/9 aller Stöße ist die mittlere Stoßenergie

$$\frac{\int_E^\infty E \cdot e^{-E/k_B T} dE}{\int_E^\infty e^{-E/k_B T} dE} = \Delta E + k_B T \approx 0,080 \text{ eV}.$$

Sie führen somit im Mittel von 1500 Å auf etwa 1485 Å. Damit sollte insgesamt (bei festem Druck) gelten:

$$\frac{I_k/I_1 (1485 \text{ \AA})_{\text{theor.}}}{I_k/I_1 (1500 \text{ \AA})_{\text{theor.}}} \approx 1/9$$

Ein Vergleich mit Meßwerten ist nur bei 500 Torr (Tabelle 6) möglich. Es ergibt sich (den Wert für 1485 Å erhalten wir durch lineare Interpolation):

$$\frac{I_k/I_1 (1485 \text{ \AA})_{\text{exp.}}}{I_k/I_1 (1500 \text{ \AA})_{\text{exp.}}} \approx 1/6,5$$

Dieses steht im Rahmen der Fehler in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage.

4.1.3.2. Druckabhängigkeit von I_k/I_1

Um nähere Aufklärung über das Zustandekommen der Druckabhängigkeit des in Abb. 30 aufgetragenen Intensitätsverhältnisses I_1/I_k (bei fester Anregungswellenlänge) zu bekommen, kann man dieses Verhältnis aus dem Modell in Abb. 26 ausrechnen. Dabei lassen wir ein Intersystem Crossing zwischen $0_u^+(v)$ und $1_u(v)$ zu, vernachlässigen aber wieder die daraus resultierende kurze Komponente aus dem $1_u(v)$. Damit ergeben sich insgesamt die 4 in Abb. 31 skizzierten Zerfallswege für die gemessene Fluoreszenz.

" Bemerkung: Eine Möglichkeit, die hier außer acht gelassen ist, ist die, daß der 3p_2 Zustand auch durch Dreierstöße direkt in den $0_u^+(v)$ Zustand zerfallen kann. Dieses wurde ebenfalls gerechnet. Es führt mit den auch im folgenden gemachten Näherungen zu dem gleichen Ergebnis, wie der Zerfall unter Dazwischenschalten des $1_u(v)$ und anschließendem Intersystem Crossing in den $0_u^+(v)$. Prinzipiell sollten beide Prozesse sich wechselseitig bedingen, da die Ausgangssituationen beim Dreierstoß $Xe(^3p_2) + Xe + Xe$ und beim Zweierstoß $Xe_2(1_u(v)) + Xe$ als vergleichbar gelten können."

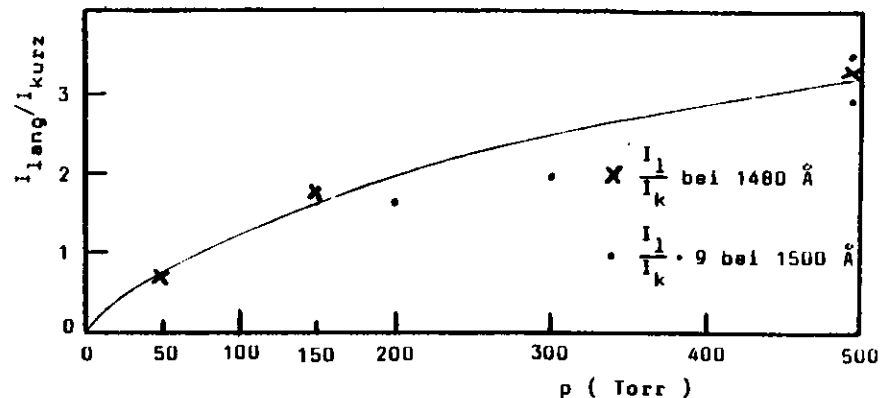


Abb. 30 Das Intensitätsverhältnis I_k/I_1 als Kehrwert der in Tabelle 6 angegebenen Werte ist für die Anregungswellenlängen 1480 und 1500 Å über dem Druck aufgetragen. Die Werte für 1500 Å sind dabei mit einem Faktor 9 multipliziert worden. Man sieht die systematische Gleichheit der Druckabhängigkeit bei den beiden unterschiedlichen Anregungsenergien. Die durchgezogene Linie gehorcht der Gleichung:

$$I_1/I_k = 0,0156 \cdot p / (1 + 0,0029 \cdot p) ; p \text{ in Torr}$$

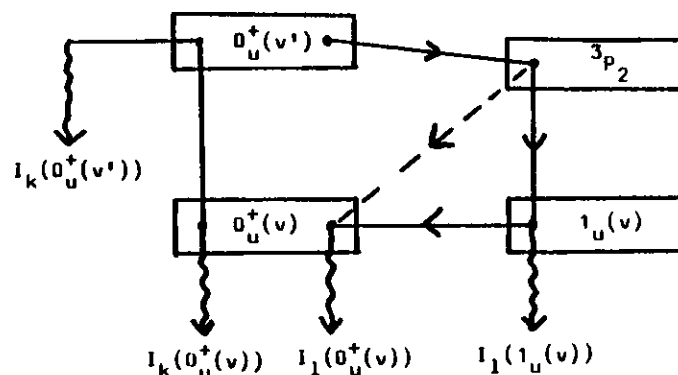


Abb. 31 Zerfallswege für die beobachtete Fluoreszenz. Bei Zwischenschalten des metastabilen 3p_2 ergibt sich jeweils die lange Komponente.

Anstatt nun jeweils die beiden kurzen und langen Komponenten zusammenzufassen und unmittelbar das gewünschte Verhältnis zu bilden, rechnen wir die 4 möglichen zu bildenden einzelnen Verhältnisse aus. Daraus können dann die Verhältnisse ausgeguckt werden, die die beobachtete Druckabhängigkeit aufweisen. Vermieden wird dadurch die Komplikation, daß unbekannt ist, welcher Intensitätsanteil beim strahlenden Zerfall jeweils von $O_U^+(v')$, $O_U^+(v)$ und $I_U(v)$ in unser Beobachtungsfenster fällt. Bei Betrachtung der Gesamtintensitäten gingen damit zwei (wegen der Verhältnisbildung) zusätzliche Parameter in die Rechnung ein.

Die Berechnung der Intensitätsverhältnisse ist einfach, wenn man berücksichtigt, daß die k_1 bzw. $1/\tau_1$ Wahrscheinlichkeiten sind, mit denen man nach den dafür bekannten Regeln rechnen kann, so insbesondere, daß die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Eintreffen voneinander unabhängiger Ereignisse gleich dem Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten ist. Bei den im folgenden angegebenen Ergebnissen, wobei die Bezeichnungen aus Abb. 26 Verwendung finden, ist die Tatsache benutzt, daß sich $k_2 \dots k_5$ als Zweierstoßraten wie $k_2 = k_2' \cdot p$ usw. schreiben lassen. Neben der exakten Lösung ist jeweils die Näherung angegeben, daß die Relaxationsgeschwindigkeit des $I_U(v)$ wesentlich größer ist, als die inverse Lebensdauer des $I_U(v)$, also

$$1/\tau_3 \ll k_4 \cdot$$

Wäre diese Näherung nicht erfüllt, müßte entgegen der Beobachtung der überwiegende Anteil der Gesamtintensität über das I. Kontinuum zerfallen und nicht über das II. Kontinuum.

Intensitätsverhältnisse:

$$\textcircled{1} \frac{I_1(I_U(v))}{I_k(O_U^+(v'))} = I_1' \frac{\tau_1}{\tau_3} \cdot \frac{k_5' \cdot p}{1/\tau_3 + p(k_4' + k_6')} \\ \approx I_1' \frac{\tau_1}{\tau_3} \cdot \frac{k_5'}{k_4' + k_6'} \quad \text{für } 1/\tau_3 \ll k_4' \cdot p$$

$$\textcircled{2} \frac{I_1(I_U(v))}{I_k(O_U^+(v))} = I_2' \frac{k_5'}{k_2'} \cdot \frac{1/\tau_2 + p(k_3' + k_7')}{1/\tau_3 + p(k_4' + k_6')} \\ \approx I_2' \frac{k_5'}{k_2'} \cdot \frac{1/\tau_2 + p(k_3' + k_7')}{p(k_4' + k_6')} \quad \text{für } 1/\tau_3 \ll k_4' \cdot p$$

$$\textcircled{3} \frac{I_1(O_U^+(v))}{I_k(O_U^+(v'))} = I_3' \frac{\tau_1 \cdot k_5' \cdot k_6' \cdot p^2}{1/\tau_3 + \tau_2 \left[p \left(\frac{k_3'}{\tau_3} + \frac{k_7'}{\tau_3} + \frac{k_4'}{\tau_2} + \frac{k_6'}{\tau_2} \right) + p^2 (k_4'(k_3' + k_7') + k_6'(k_3' + k_7')) \right]} \\ \approx I_3' \frac{1/\tau_2 \cdot \tau_1 \cdot k_5' \cdot k_6' \cdot p}{\frac{k_3'}{\tau_3} + \frac{k_7'}{\tau_3} + \frac{k_4'}{\tau_2} + \frac{k_6'}{\tau_2} + p \cdot (k_4'(k_3' + k_7') + k_6'(k_3' + k_7'))} \\ \text{für } 1/\tau_3 \ll k_4' \cdot p$$

$$\textcircled{4} \frac{I_1(O_U^+(v))}{I_k(O_U^+(v))} = I_4' \frac{1/k_2' \cdot k_5' \cdot k_6' \cdot \tau_2 \cdot p}{1/\tau_3 + p(k_4' + k_6')} \\ \approx I_4' \frac{k_5' k_6' \tau_2}{k_2' (k_4' + k_6')} \quad \text{für } 1/\tau_3 \ll k_4' \cdot p$$

Wie man leicht sieht, vermögen $\textcircled{1}$, $\textcircled{2}$ und $\textcircled{4}$ in der Näherung $1/\tau_3 \ll k_4' p$ die Druckabhängigkeit in Abb. 30 nicht zu erklären. Sie sind entweder druckunabhängig wie $\textcircled{1}$ und $\textcircled{4}$, oder I_1/I_k geht, wie in $\textcircled{2}$, mit zunehmendem Druck sogar zurück.

Eine richtige Wiedergabe der Druckabhängigkeit erhalten wir hingegen aus (3) in der Form

$$\frac{I_1}{I_k} = A \cdot \frac{P}{1+b \cdot P} \quad \text{mit}$$

$$A = 0,0156$$

$$b = 0,0029 \text{ Torr}^{-1}$$

P in Torr,

die auch in der durchgezogenen Linie in Abb. 30 wiedergegeben ist, wobei die Parameter durch die Anpassung an die Intensitätsverhältnisse bei 1480 Å Anregung gewonnen wurden. Die Konstante b ist nach der Näherung in Gleichung (3) :

$$b = \frac{k'_4 - k'_3 + k'_4 - k'_7 + k'_6 \cdot k'_3 + k'_7 \cdot k'_6}{k'_3/\tau_3 + k'_7/\tau_3 + k'_4/\tau_2 + k'_6/\tau_2}$$

Machen wir die weiteren Näherungen, daß das Intersystem Crossing klein ist im Verhältnis zur Schwingungsrelaxation, also

$$k'_6, k'_7 \ll k'_4, k'_3,$$

was durch die Ergebnisse, die wir später bei der Auswertung des II. Kontinuum gewinnen werden, gerechtfertigt wird und benutzen $\tau_3 \ll \tau_2$, so ergibt sich:

$$0,0029 \text{ Torr}^{-1} \approx b \approx \frac{k'_4 - k'_3}{k'_4/\tau_2}$$

Nimmt man für die unbekannte strahlende Lebensdauer τ_2 des $O_U^+(v)$ ansatzweise die im 3P_1 gemessene Lebensdauer von 3,5ns (MHP77) so folgt:

$$k'_3 \approx 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Dieser Wert muß verglichen werden mit den $6-30 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, die wir bei der Anregung 1500 Å durch Fit der Abklingkurven erhalten haben. Obwohl der Wert $6-30 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ offensichtlich mit einem großen Fehler behaftet ist, scheint

doch $6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ so etwas wie eine untere Grenze für die Zweierstoßkonstante zu sein, da der zugrundeliegende Wert von 1,6 ns Abklingdauer ebenfalls als Extremwert angesehen werden kann.

Die einfachste Möglichkeit zur Beseitigung der Diskrepanz ergibt sich durch die Annahme, daß die in beiden Fällen mit 3,5ns (atomarer Wert) vorausgesetzte Lebensdauer des $O_U^+(v, v')$ falsch ist. Setzt man die Lebensdauer des $O_U^+(v, v')$ mit nur 2,5ns an, gehen der Extremwert $6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und der Wert $k'_3 \approx 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ jeweils über in $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Eine strahlende Lebensdauer des hochschwingungsangeregten O_U^+ von ca. 2,5ns ist in Übereinstimmung mit Messungen von Poliakov et al. (TPM7B), die bei Anregung (1508 Å) mit Synchrotronstrahlung im Druckbereich von 5-125 Torr Lebensdauern des O_U^+ zwischen 1,44 und 3,1ns angeben.

4.1.3.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend haben wir aus der Auswertung I_1/I_k folgende Informationen gewonnen:

- a) Die Emission der kurzen Komponente im I. Kontinuum stammt zum allergrößten Teil aus dem $O_U^+(v')$ und nicht dem $O_U^+(v)$. Das ist umso erstaunlicher, als die Fluoreszenz beim $O_U^+(v)$ aus dem rechten Umkehrpunkt in unser Beobachtungsfenster fallen kann, nicht jedoch beim $O_U^+(v')$. Daraus resultiert, daß die Relaxation in den $O_U^+(v)$ mit sehr viel geringerer Wahrscheinlichkeit erfolgt, als die Prädissoziation in den 3P_2 Zustand.

Nimmt man für die Schwingungsrelaxation des $O_U^+(v')$ wie für den $O_U^+(v)$ einen Wert von $\approx 3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ an, erscheint für die Prädissoziation ein (etwa dem geometrischen Wirkungsquerschnitt entsprechender) Wert von $\approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ als angemessen.

b) Die Emission der langen Komponente im I. Kontinuum erfolgt überwiegend aus dem $0_U^+(v)$ und nicht aus dem $1_U(v)$. Über die Größe des dazu notwendigen Inter-system Crossings vom $1_U(v)$ in den $0_U^+(v)$ läßt sich hier keine genaue Aussage machen.

c) Die Auswertung des Intensitätsverhältnisses I_1/I_k im I. Kontinuum und die direkte Bestimmung der Abklingzeiten im I. Kontinuum liefern konsistente Ergebnisse, wenn die strahlende Lebensdauer des $0_U^+(v, v')$ mit etwa 2,5 ns angesetzt wird. Für die Schwingungsrelaxation aus dem Beobachtungsfenster bei 1520 Å (Abb. 28) ergibt sich dann eine Zweierstoßkonstante von ca. $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

4.1.3.4. Überprüfung des Modells

Aus den bei 1480 und 1490 Å Anregung gefundenen Intensitätsverhältnissen lassen sich wertvolle Schlüsse darauf ziehen, was bei resonanter bzw. noch höherenergetischer 1_U Anregung bezüglich der langen Komponente zu erwarten ist. Der Zerfall des $3P_1$ wird bevorzugt in den $0_U^+(v)$ Zustand führen, also energetisch in den Bereich zwischen 1470 Å und 1490 Å.

Damit ist eine Situation geschaffen, die der direkten Anregung in diesen Zustand entspricht. Nur ist diese "Anregung" keineswegs mehr deltaförmig, sondern proportional der Zahl der $3P_1$ Atome und somit eine abfallende Exponentialfunktion, deren Zerfallsrate der inversen Lebensdauer des $3P_1$ entspricht. Die Abklingkurven, die man bei resonanter Anregung erhält, gehen also, mathematisch gesehen, aus den Ergebnissen bei einer geeigneten Wellenlänge im Bereich der 0_U^+ Anregung durch einfache Faltung mit der jeweiligen Zerfallsrate des $3P_1$ Zustandes hervor.

Das Ergebnis ist eine Funktion der Form:

$$F = f_1 - f_2 \quad \text{mit}$$

$$f_1 = A (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{und}$$

$$f_2 = B e^{-k_2 t}$$

Dabei sind: A, B positiv
 $1/k_1 = 1/k_1^{(1)}$ Lebensdauer des $3P_2$
 $1/k_2 = 1/k_3^{(2)}$ Lebensdauer des $3P_1$

f_1 ist der Anteil, der innerhalb eines Kaskadenzerfalls den $3P_2$ als Zwischenniveau bevölkert. f_2 zerfällt ohne Beteiligung des $3P_2$.

Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkt noch einmal Abb. 22c. Wie wir bereits festgestellt haben, sehen wir kein Anklingen. Daraus folgt, daß in obiger Formel $B \approx A$ für diese Kurve gilt. setzen wir weiter die Zerfallsraten $k_1^{(1)}$, $k_3^{(2)}$ ($k_3^{(2)}$ gewinnen wir später bei der Auswertung des II. Kontinuums, $k_1^{(1)}$ kennen wir bereits) mit $1/k_1^{(1)} = 473 \text{ ns}$, $1/k_3^{(2)} = 156 \text{ ns}$ für $p = 150 \text{ Torr}$ als bekannt voraus, so erhalten wir:

$$\frac{\int_0^\infty f_2}{\int_0^\infty f_1} = \frac{1/k_1}{1/k_2} = \frac{1/k_2}{1/k_2 - 1/k_1} = 0,49 ; 150 \text{ Torr}$$

Der Vergleich mit Abb. 29 führt auf einen Wert von ca. 1480 Å, bei dem die direkte Anregung zum gleichen Intensitätsverhältnis führt.

In Abb. 32 haben wir eine Abklingkurve, bei der andeutungsweise ein schwaches Anklingen direkt zu beobachten ist. Vernachlässigen wir den geringen Intensitätsanteil der kurzen Komponente und versuchen einen Fit, der erst nach

Verschwinden der kurzen Komponente einsetzt, so ergibt sich:

$$F = 382,6 e^{-t/305} - 80,4 e^{-t/101} \quad (t \text{ in ns})$$

Rechnen wir nunmehr wieder das Intensitätsverhältnis aus:

$$\frac{I_k}{I_1} = \frac{80,4 \cdot 1/k_2}{382,6 \cdot (1/k_2 - 1/k_1)} = 0,39 ; 200 \text{ Torr}$$

Durch Vergleich mit Abb. 29 finden wir wieder ca. 1480 Å als vergleichbare direkte Anregung.

Damit läßt sich ein Wert für den mittleren Energieverlust bei der Molekülbildung aus dem 3P_1 von ca. 50 meV ($\approx 2k_B T$) angeben.

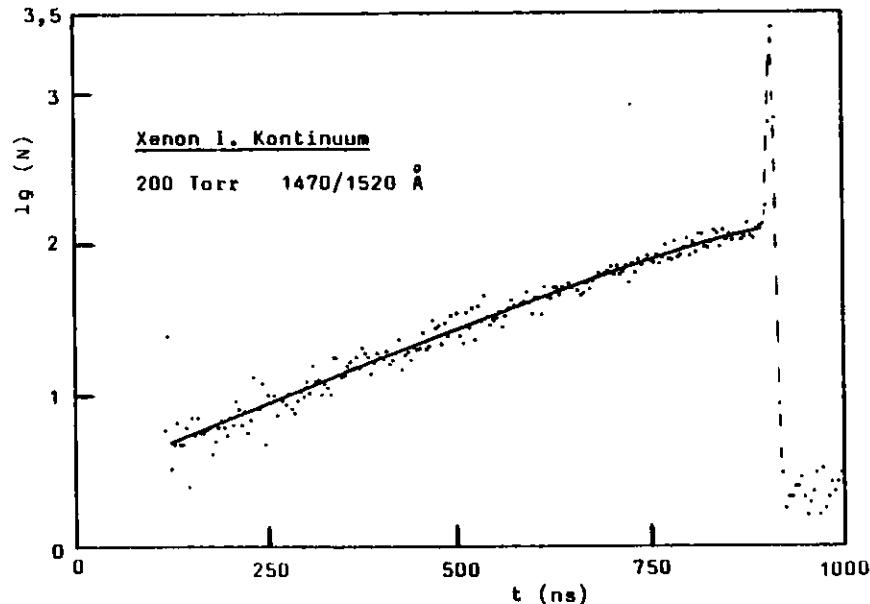


Abb.32 Die lange Komponente zeigt in dieser Abklingkurve bei resonanter Anregung ein leichtes Anklängen, was auf einen Kaskadenprozeß hindeutet.

4.2. 1. Kontinuum von Krypton

Krypton zeigt ein dem Xenon sehr ähnliches Verhalten, so daß hier nur die Abweichungen näher diskutiert werden sollen. Gemessen wurde bei einem Druck von 250 - 1000 Torr und einer Beobachtungswellenlänge zwischen 1275 und 1305 Å bei verschiedenen Anregungen im Bereich der 3P_1 Resonanzlinie (1236 Å). Anregungen unterhalb des 3P_2 Zustandes haben wir bei Krypton jedoch nicht durchgeführt. Die genauen Druck, Wellenlängen Kombinationen der gemessenen Abklingkurven sind der Tabelle 7 zu entnehmen, in der die gefitteten Zerfallszeiten der langen Komponente aufgeführt sind.

Typische Abklingkurven finden wir in Abb.33. Man sieht wieder bei resonanter Anregung das Fehlen der kurzen Komponente, verglichen mit der O_u^+ Anregung auf Höhe des 3P_2 (1250 Å). Bemerkenswert ist, daß trotz des hohen Druckes von bis zu 1000 Torr noch hinreichend Intensität zur Messung vorhanden ist. Bei Xenon ist schon bei ca. 500 Torr kaum noch etwas zu messen.

Zum Teil liegt das sicherlich daran, daß die Quantenausbeute des Multipliers bei den Wellenlängen des I. Kontinuums von Krypton größer ist als im I. Kontinuum von Xenon. Andererseits ist eventuell aber auch die Schwingungsrelaxation im Vergleich zur strahlenden Lebensdauer (ν^3 - Regel) bei Krypton langsamer als bei Xenon. Auch die größere Energie der Schwingungsquanten bei Krypton ($h\nu_0 \approx 190 \text{ cm}^{-1}$) verglichen mit Xenon ($h\nu_0 \approx 140 \text{ cm}^{-1}$) kann möglicherweise eine Rolle spielen.

Die kurze Komponente von Krypton ist nicht in einem gestrecktem Zeitmaßstab, wie bei Xenon, gemessen worden. Jedoch kann man den im 1000ns Bereich aufgenommenen Kurven entnehmen, daß die Abklingzeiten maximal

ca. 2ns betragen können. Da wir nur oberhalb des 3P_2 angeregt haben, wo das Zeitverhalten wahrscheinlich im Wesentlichen durch die Prädissoziation bestimmt wird, sagt das wenig über die Schwingungsrelaxation aus.

In Abb. 33a bemerkt man bei 500 Torr und resonanter Anregung bereits ein merkliches Anklingen der langen Komponente und in Abb. 33c bei 1000 Torr findet der Zerfall überwiegend über den 3P_2 Zustand als Zwischenreservoir statt. Dabei ist allerdings die bei 1000 Torr schon sehr kurze Lebensdauer des 3P_1 zu beachten, so daß sich das Anklingen in Abb. 33c innerhalb von 5 - 6 Kanälen abspielt. Hingegen ist in Abb. 33a nach etwa 2 Kanälen bereits das Maximum erreicht. Diese stärkere Gewichtung des Kaskadenprozesses mit zunehmendem Druck steht in vollem Einklang mit den Ergebnissen, die wir bei Xenon für die Druckabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von langer zu kurzer Komponente erzielt haben, nur daß hier, bei resonanter Anregung, die kurze Komponente mit dem "nicht Kaskadenzerfall" identifiziert werden muß, die lange Komponente mit dem Kaskadenzerfall.

Wie aus Abb. 33c,d zu ersehen ist, wird das Abklingen bei diesen Kurven nicht durch eine einzige Exponentialfunktion bestimmt. Ab einem Druck von 700 Torr (zwischen 500 und 700 Torr haben wir keine Messungen) tritt deutlich eine zusätzliche druckabhängige Komponente auf, die für diese Drücke eine größere Lebensdauer (ca. Faktor 3) besitzt als der 3P_2 Zustand. Die gefitteten Zerfallskonstanten (siehe Tabelle 7) sind in Abb. 34 als Funktion des Druckes aufgetragen. Der Anstieg, bestimmt durch die Lebensdauer des 3P_1 , wurde dabei nicht mit gefittet, da er erst bei hohem Druck ab etwa 500 Torr merklich wird. Dann ist jedoch die Lebensdauer des 3P_1 bereits so kurz, daß die wenigen Punkte, die davon beeinflusst werden, keinen vernünftigen Fit mehr ermöglichen.

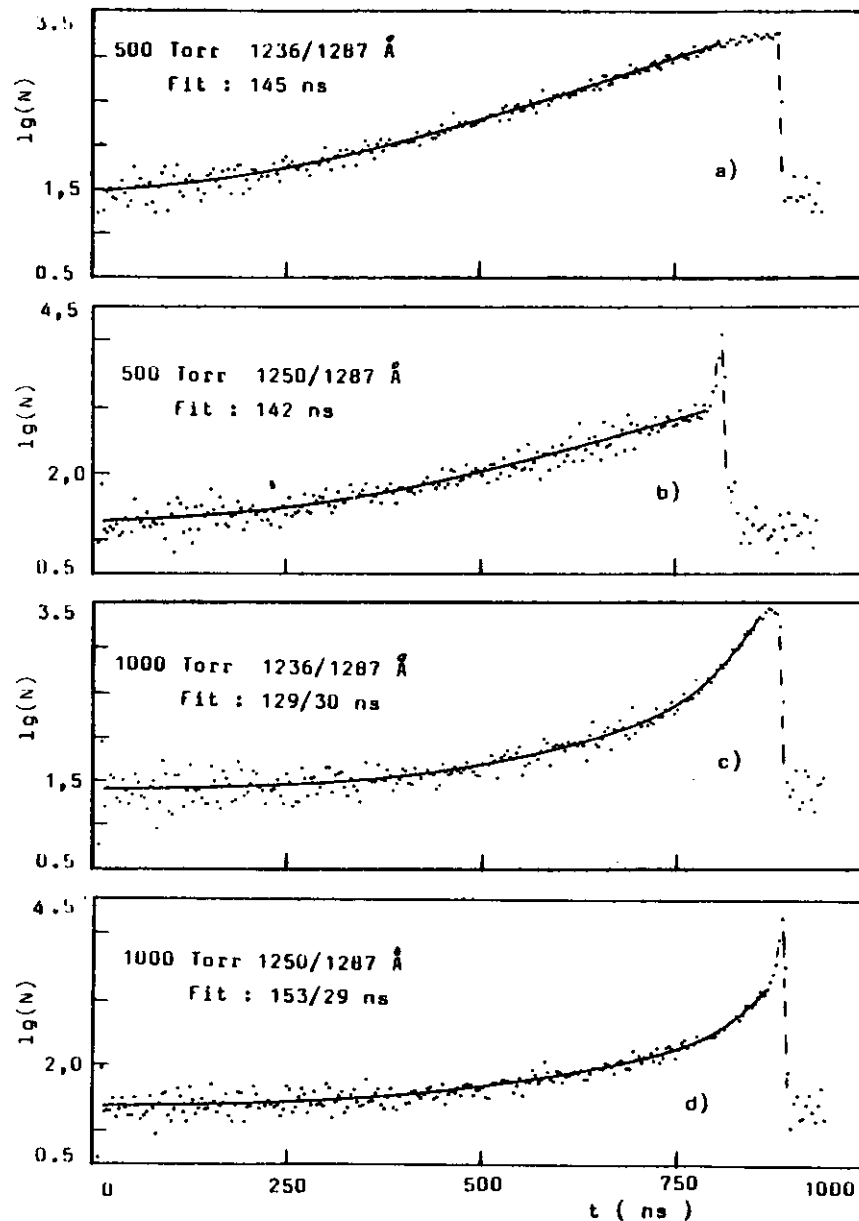


Abb. 33 Krypton-Abklingkurven I. Kontinuum (1287 Å)

| $\lambda_{ex} (\text{\AA})$ | 1236 \text{\AA} | 1250 \text{\AA} |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| 250 | 338 | 291 |
| 300 | 391 | 264 |
| 350 | | 239 |
| 400 | | 180 |
| 500 | 145 | 142 |
| 700 | 76/232 | |
| 800 | 52/184 | |
| 900 | 38/139 | |
| 900 | 37/148 | |
| 1000 | 30/129 | 29/153 |

Tabelle 7

Lebensdauern der langen Komponente im I. Kontinuum (1287 \text{\AA}) von Xenon (in ns).

- 500 - 1250/1275 : 142
- 500 - 1250/1295 : 152
- 500 - 1250/1305 : 147
- 500 - 1240/1305 : 167

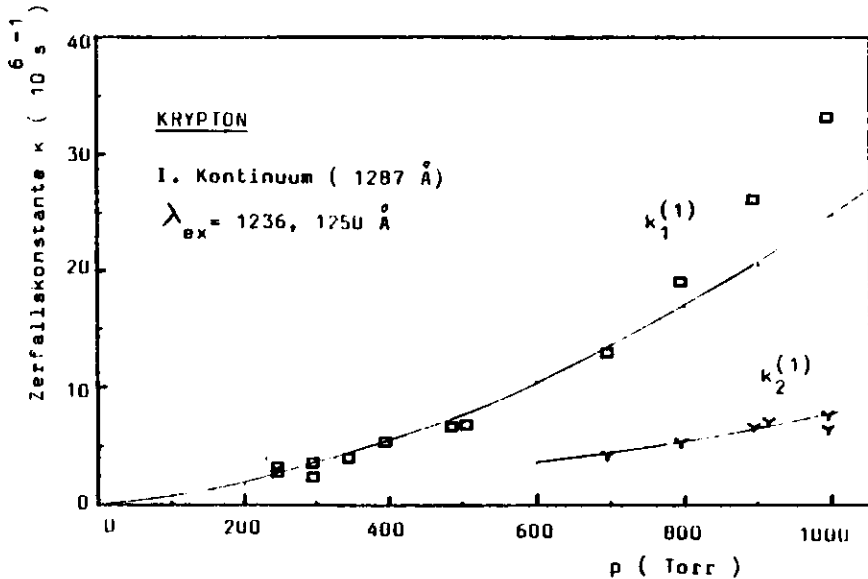


Abb. 34 Inverse Lebensdauern der langen Komponente im I. Kontinuum von Krypton (1287 \text{\AA}) aus Tabelle 7, aufgetragen über dem Druck. Wir ordnen die Zerfallrate $k_1^{(1)}$ dem 3P_2 zu, die bei Xenon nicht beobachtete Rate $k_2^{(1)}$ den molekularen $O_g^-, 1_g$ Zuständen.

Wie bei Xenon gibt $k_1^{(1)}$ wieder die Zerfallrate des 3P_2 Zustandes an; $k_2^{(1)}$ ist die Zerfallrate der zusätzlich gefundenen längeren Komponente. Für die durchgezogene Linie bei $k_1^{(1)}$ sind die Ergebnisse des II. Kontinuums mit verwendet worden. Es ergibt sich:

$$k_1^{(2)} = k_1^{(1)}(2) \cdot p + k_1^{(1)}(3) \cdot p^2 \text{ mit}$$

$$k_1^{(1)}(2) = 2,04 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_1^{(1)}(3) = 1,78 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

4.2.1. $k_2^{(1)}$ - Zerfallrate der $O_g^-, 1_g$ Zustände

Die Zuordnung der Zerfallrate $k_2^{(1)}$ ist wegen der geringen Auswahl an vorhandenen metastabilen Zuständen ziemlich eindeutig. Da diese Komponente nicht nur bei resonanter Anregung erscheint, sondern auch in ähnlicher Intensität (vergl. Abb. 33c und 33d) bei 1250 \text{\AA} Anregung auftritt, kommt nur ein Zustand in Betracht, der energetisch etwa auf der Höhe des 3P_2 Zustandes liegt. Hier existieren lediglich zwei Niveaus, die molekularen $O_g^-, 1_g$ Zustände (Abb. 2), die vom 3P_2 ausgehend über einen Potentialwall leicht bindend werden (BDG75).

Eine Bevölkerung dieser Zustände ist entweder durch Zweierstoß vom $O_u^+(v')$ Zustand aus möglich (Konkurrenzprozesse sind Schwingungsrelaxation, stoßinduzierte Prädissoziation in 3P_2 und strahlender Zerfall) oder aber durch Dreierstöße ausgehend vom 3P_2 (Konkurrenzprozesse ist die Bildung des $1_u, O_u^-$ Moleküls durch Dreierstoßrekombination).

Da der strahlende Zerfall der g-Zustände in den Grundzustand symmetrieverboten ist, muß die Entvölkerung entweder über einen Zweierstoß ins 3P_2 erfolgen oder durch stoßinduzierte strahlende Übergänge in den Grundzustand.

Infrarotübergänge in den 0_u^+ oder 1_u Zustand dürften eine so niedrige Wahrscheinlichkeit haben, daß sie hier zu vernachlässigen sind!

Nach der Beziehung für den Einsteinkoeffizienten A_{21} für die spontane Emission elektrischer Dipolstrahlung (Tho74)

gilt:

$$A_{21} = \frac{2,026 \cdot 10^{18}}{g_2 \lambda^3} \cdot \mu^2$$

g_2 : statistisches Gewicht des strahlenden Zustandes

μ : Übergangsmoment in Einheiten von $a_0 \cdot e$ (a_0 : Bohrscher Radius)

λ : in Å

Es ergibt sich bei Annahme einer Übergangsenergie von ca. 0,7 eV ($\lambda \approx 17700 \text{ Å}$) und eines Übergangsmomentes von ≈ 1 mit

$$1/L = \sum_i 1/A_{21}$$

(Summation über alle dipolerlaubten Zustände, in die der Zerfall erfolgen kann) für die $1_g, 0_g^-$ Zustände eine strahlende Lebensdauer von $\approx 1 \mu s$.

Die Infrarotzerfälle würden zudem keinen Beitrag zum I. Kontinuum, sondern zum II. Kontinuum bewirken.

Bei 1000 Torr zerfallen etwa je gleiche Anteile der gemessenen Intensität im I. Kontinuum mit der Rate $k_1^{(1)}$ bzw. $k_2^{(1)}$. Würde der Zerfall der g-Zustände über den $3P_2$ Zustand verlaufen, hieße das, daß ca. 50% des gesamten Zerfalls über die g-Zustände als Zwischenreservoir erfolgen müßte, denn die Zerfallswahrscheinlichkeit ins I. Kontinuum wäre dann völlig unabhängig davon, ob die geraden Zustände beim Zerfall zwischengeschaltet wären oder aber nicht. Eine derart starke lange Komponente müßte unbedingt auch im II. Kontinuum zu sehen sein; das ist jedoch nicht der Fall. Damit spricht alles für einen stoßinduzierten strahlenden Zerfall, der nahezu ausschließlich einen Beitrag zum I. Kontinuum

liefern würde. Somit würde ein sehr kleiner Anteil aller Zerfälle (z.B. 2%), der über die g-Zustände verlief, ausreichen, um den hohen Anteil am I. Kontinuum, das aber insgesamt bei den fraglichen Drücken sehr schwach ist, zu erklären.

Das die Emission aus den g-Zuständen in unser Beobachtungsfenster fällt ist plausibel, wenn man davon ausgeht, daß die Gleichgewichtsabstände für g- und u-Zustände nach dem "Konstruktionsprinzip" (Kapitel 2.1.3.2.) der Potentialkurven etwa gleich sein sollten. Liegt weiter das Potentialminimum der g-Zustände etwa auf Höhe des $3P_2$, so sollte das Maximum der Intensität, bei einer Potentialtiefe der $1_u, 0_u^-, 0_u^+$ Zustände von ca. 0,7 eV, um genau diese Energie versetzt bei etwa 1260 Å erscheinen (statt 1470 Å bei den u-Zuständen). Unser Beobachtungsfenster bei $\approx 1287 \text{ Å}$ dürfte also noch sehr günstig zur Registrierung der Fluoreszenz aus den g-Zuständen liegen.

Über die Druckabhängigkeit von $k_2^{(1)}$ lassen sich aus den wenigen bestimmten Punkten keine genauen Aussagen machen. In Abb. 34 ist ein Fit mit einer Zweier- und einer Dreierstoßkonstanten eingezeichnet ($1,30 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $3,32 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$). Ein Fit mit ausschließlich linearer Abhängigkeit ($2,22 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) führt jedoch ebenfalls zu einem befriedigendem Ergebnis.

4.2.1.1. Intensitätsverhältnis I_g/I_u im I. Kontinuum

Um eine Erklärung dafür zu finden, daß wir die Emission aus den g-Zuständen erst bei hohem Druck sehen, rechnen wir das Verhältnis der aus den g-Zuständen emittierten Intensität zu der aus den u-Zuständen (im I. Kontinuum) aus. Dazu dient das Modell in Abb. 35.

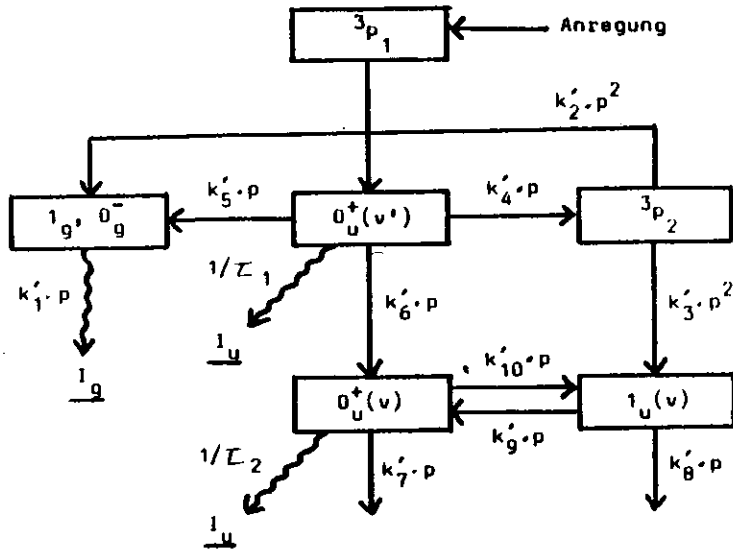


Abb.35 Modell zur Untersuchung des Intensitätsverhältnisses I_g/I_u . Die Bedeutung der einzelnen Zerfallskonstanten erklärt sich aufgrund der Druckabhängigkeit und der jeweils verbundenen Zustände. Die Entvölkerung des $1_g, 0_g^-$ soll nur durch strahlende stoßinduzierte Übergänge in den Grundzustand erfolgen.

In der Näherung hohen Druckes (einige hundert Torr) erfolgt die Entvölkerung des $0_u^+(v')$ und des $0_u^+(v)$ zum größten Teil über Stöße und nicht strahlend, so daß $1/\tau_1 \ll p(k_4' + k_6')$ und $1/\tau_2 \ll p(k_7' + k_9')$ gilt. Andernfalls könnte nicht der überwiegende Anteil der Gesamtemission aus dem II. Kontinuum stammen. Wir erhalten damit:

$$\frac{I_g}{I_u} = \frac{\frac{A}{k_5' + k_6' + k_4'} \left[k_5' + \frac{k_2'}{k_2' + k_3'} \right]}{\frac{1}{p(k_5' + k_6' + k_4')} \left[\frac{1}{\tau_1} + \frac{Bk_6' \cdot 1/\tau_2}{k_7' + k_9'} + \frac{Bk_4' \cdot k_3' \cdot k_9' \cdot 1/\tau_2}{(k_2' + k_3')(k_9' + k_8')(k_7' + k_{10}')} \right]}$$

$\frac{I_g}{I_u} \sim p$ für $1/\tau_1 \ll p \cdot (k_4' + k_6')$ und $1/\tau_2 \ll p \cdot (k_7' + k_9')$

Dieses wäre eine gute Erklärung dafür, das wir I_g erst bei hohem Druck (über 500 Torr) sehen. Ein weiterer Grund mag die große Lebensdauer der g-Zustände bei niedrigem Druck sein, die wohl teilweise dazu führt, daß man ihren Zerfall schlecht von einem konstanten Untergrund unterscheiden kann.

4.2.1.2. Höhe des Potentialwalls zwischen $3P_2$ und $0_{g,1g}^-$

Unabhängig davon, ob die Bevölkung der g-Zustände über den $0_u^+(v')$ oder den $3P_2$ Zustand erfolgt, sollte das Verzweungsverhältnis zwischen g- und u-Zuständen vornehmlich von der Höhe ΔE des Potentialwalls über dem $3P_2$ abhängen.

In Abb. 36 ist der entsprechende Ausschnitt aus dem Potentialkurvenschema noch einmal grob skizziert. Die Pfeile sollen die wichtigsten kinetischen Prozesse andeuten.

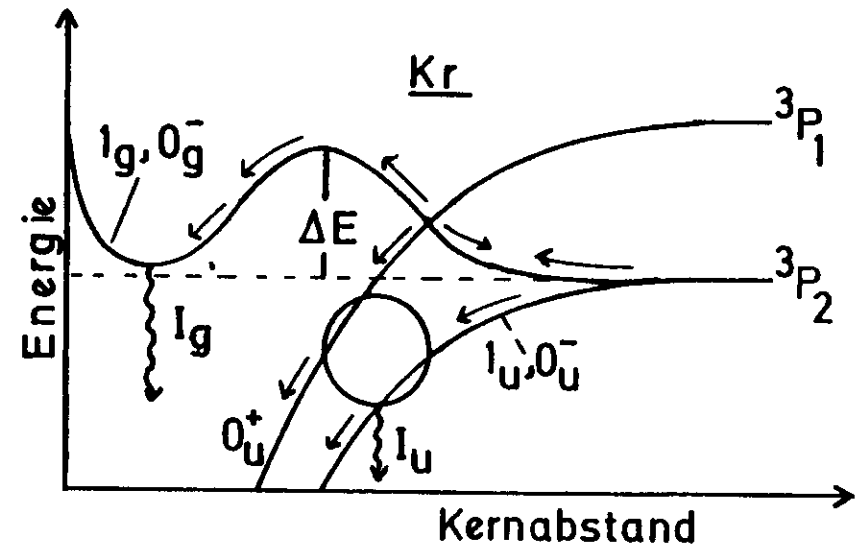


Abb. 36 Ausschnitt aus dem Potentialkurvenschema von Krypton. I_g und I_u sind die aus den g- bzw. u-Zuständen emittierten Intensitäten.

Geht man für eine quantitative Abschätzung davon aus, daß das Verzweigungsverhältnis zwischen g- und u-Zuständen allein durch die Energieauswahlregel bestimmt wird (die statistischen Gewichte von $0_g^-, 1_g$ einerseits und $0_u^-, 1_u$ andererseits sind gleich), so dürfte die Boltzmann-Verteilung dieses Verhältnis näherungsweise beschreiben. Damit haben wir eine Beziehung zwischen der Höhe des Potentialwalls und den Intensitätsverhältnissen, aus der wir nunmehr versuchen wollen, ΔE abzuschätzen. Für 1000 Torr haben wir festgestellt, daß $I_u/I_g \approx 1$ ist. Brodmann hat in seiner Arbeit (Bro76) das Intensitätsverhältnis von I. Kontinuum zu II. Kontinuum als Funktion des Druckes (bis ca. 160 Torr) gemessen. Extrapolation auf 1000 Torr gibt ein Verhältnis:

$$\frac{I_{I. \text{Kont.}}}{I_{II. \text{Kont.}}} \approx \frac{1}{40}$$

Wegen der Extrapolation von niedrigem Druck her, wo I_g noch kaum eine Rolle spielt, ist in obiger Beziehung $I_{I. \text{Kont.}}$ mit I_u gleichzusetzen und damit dann auch für den speziellen Fall von 1000 Torr mit I_g . Da bei diesem Druck nahezu die gesamte Intensität aus den u-Zuständen, 0_u^+ und 1_u , über das II. Kontinuum abfällt, können wir für

$$I_g \sim e^{-\Delta E/k_B T} \cdot I_{\text{gesamt}} \approx e^{-\Delta E/k_B T} \cdot I_{II. \text{Kont.}}$$

setzen. Dann ergibt sich:

$$\frac{I_g}{I_{II. \text{Kont.}}} \approx e^{\Delta E/k_B T} \approx 1/40 \implies \Delta E \approx 90 \text{ meV}$$

Der Fehler für ΔE läßt sich nur schätzen. Er dürfte wesentlich durch die Ungenauigkeit der Werte $I_{I. \text{Kont.}}/I_{II. \text{Kont.}} \approx 1/40$ und $I_u/I_g \approx 1$ verursacht sein. Gehen wir hierfür insgesamt von einem Faktor 4 in beide Richtungen aus, erhalten wir

$$\underline{\underline{\Delta E \approx (90 \pm 30) \text{ meV.}}}$$

4.3. II. Kontinuum von Xenon

Wie allgemein akzeptiert, stammt die Emission des II. Kontinuums vornehmlich aus den Schwingungsgrundzuständen des 0_u^+ und 1_u , die in den abstoßenden Teil der 0_g^+ Grundzustandspotentialkurve zerfallen. Ein Beitrag von hochangeregten 0_u^+ und 1_u Zuständen ist sicherlich ebenfalls vorhanden, da diese nicht nur strahlend aus dem rechten Umkehrpunkt (I. Kontinuum) zerfallen, sondern auch bei anderen Kernabständen (siehe dazu Abb. 16).

Diese Strahlung muß sich jedoch über einen großen Spektralbereich verteilen, denn bei niedrigem Druck (z.B. 10 Torr) ist zwar das I. Kontinuum gut meßbar, nicht aber das II. Kontinuum.

Die genaue Wahl der Beobachtungswellenlänge ist damit für die Bestimmung der Lebensdauern unkritisch. Wir haben eine Wellenlänge von 1700 \AA gewählt. Der untersuchte Druck reichte von 250 - 1050 Torr, angeregt wurde in Abständen von jeweils 10 \AA bei 1450, 1460, ..., 1550 \AA . Typische Abklingkurven des II. Kontinuums sind in den Abb. 38-40 dargestellt und sollen im Folgenden diskutiert werden. Wir wollen dabei eine Gliederung gemäß der Anregungsenergie vornehmen, durch die die maximale Zahl der möglicherweise am Abklingprozeß beteiligten metastabilen Zustände, für die wir uns besonders interessieren, eingegrenzt werden kann. Gerade in der Isolierung einer geringen Anzahl dieser Zustände liegt der besondere Vorteil einer selektiven Anregung mit Synchrotronstrahlung.

Die verschiedenen Anregungen sind:

- a) unterhalb des 3P_2
- b) zwischen 3P_2 und 3P_1
- c) auf Höhe bzw. oberhalb des 3P_1

4.3.1. Anregung unterhalb des 3P_2 (1490 Å)

4.3.1.1. Lange Komponente

Diese Anregung erfolgt in die molekularen 0_U^+ , 1_U Zustände. Um eine anschließende Bevölkerung des 3P_2 durch Stöße nahezu ausschließen zu können, muß ein energetischer Abstand von ca. $3-4 k_B T$ zum 3P_2 eingehalten werden. Unter dieser Bedingung ergibt sich die besonders einfache Situation, daß nur ein einziger metastabiler Zustand, der $1_U(0)$ Zustand, das Abklingverhalten der langen Komponente bestimmen kann, da andere metastabile Niveaus aus energetischen Gründen ausscheiden.

Dies ist der Fall in Abb. 38d und 40d bei $\lambda_{ex} = 1510 \text{ Å}$, wo sich für die lange Komponente dementsprechend in der logarithmischen Darstellung eine Gerade ergibt (es muß natürlich ein konstanter Untergrund wegen der Dunkelstromrate des Multipliers berücksichtigt werden). Ändert man λ_{ex} geringfügig auf 1500 Å ($2 k_B T$ unterhalb des 3P_2), ist, wie bereits beim I. Kontinuum diskutiert, eine Beteiligung des 3P_2 Zustandes bemerkbar. Sie zeigt sich hier im II. Kontinuum z.B. in dem leichten Anklängen der langen Komponente in Abb. 39d.

Ergebnisse der fits mit einer Exponentialfunktion plus Untergrund

$$f(t) = a_1 \cdot e^{-k_1^{(2)} t} + a_0$$

finden sich in Tabelle 8, wo ebenfalls die Resultate der anderen Anregungen eingetragen sind. Eine Auftragung der mit $k_1^{(2)}$ bezeichneten Zerfallrate über dem Druck gibt Abb. 37a wieder. Das Ergebnis eines Leastsquare-fits mit einer Funktion

$$k_1^{(2)} = 1/\tau + k_1^{(2)}(2) \cdot p \quad \text{ist:}$$

$$\tau = 101 \text{ ns}; \quad k_1^{(2)}(2) = 3,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

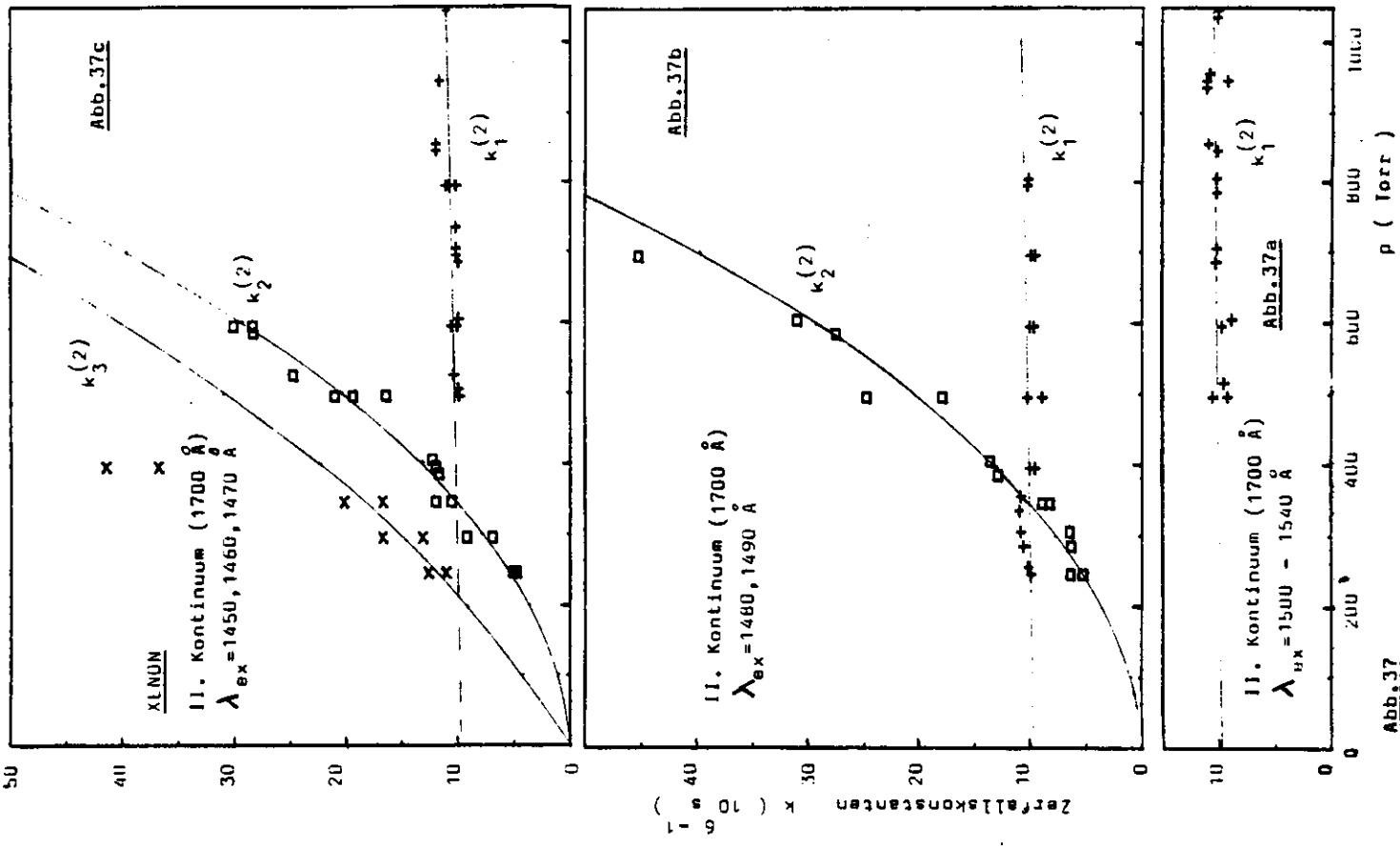
Die Interpretation des auf den Druck $p=0$ interpolierten Wertes von 101 ns als strahlende Lebensdauer des 1_U , 0_U^- Zustandes ist unstrittig. Weniger eindeutig ist die Deutung der leichten linearen Druckabhängigkeit. Unser Zahlenwert von $3,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ dürfte dabei ziemlich ungenau sein. Im gemessenen Druckbereich über 800 Torr bringt dieser lineare Anteil lediglich eine Änderung von $1/k_1^{(2)}$ um 8 ns .

Bei der Streuung der Fitwerte (siehe Tabelle 8) in ähnlicher Größenordnung sollte man eventuell eher von einer Tendenz zu kürzeren Abklingzeiten mit zunehmendem Druck sprechen, als von einem exakten Zahlenwert.

Keto et al. (KGB76) haben über einen Druckbereich von $1 - 20 \text{ atm}$ (Anregung mit schnellen Elektronen) einen Wert von $100 \pm 2 \text{ ns}$ für die strahlende Lebensdauer und $6,6 \cdot 10^{-15} \pm 1,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ als Zweierstoßkonstante erhalten. Dieses Ergebnis ist mit unseren Daten ebenfalls gut verträglich, während umgekehrt unsere Zweierstoßkonstante bei Extrapolation auf 20 atm zu einem Widerspruch mit den Messungen von Keto führen würde. Das spricht dafür, die Zweierstoßkonstante $6,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ zu bevorzugen.

Für die physikalische Deutung der linearen Druckabhängigkeit kommen zum Einen stoßinduzierte Übergänge in den 0_U^+ Zustand (der dann innerhalb einiger ns strahlend zerfällt) in Betracht, zum Anderen auch ein direkter stoßinduzierter strahlender Übergang in den Grundzustand. Zur Entscheidung, welcher dieser Prozesse das Übergewicht hat, sind weitergehende Untersuchungen notwendig.

Keto et al. haben dazu die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer des 1_U , $0_U^-(0)$ Zustandes gemessen. Da für das stoßinduzierte Intersystem Crossing vom 1_U , $0_U^-(0)$ in den $0_U^+(0)$ Zustand eine Schwellenenergie erforderlich ist, nicht dagegen für den direkten stoßinduzierten Übergang in den Grundzustand, wäre der erstere Prozeß temperaturabhängig, der zweite aber nicht. Auf Grund



| $\lambda_{ex} (\text{Å})$ | (1540) | 1530 | 1520 | 1510 | 1500 | 1490 | 1480 | 1470 | 1460 | 1450 |
|---------------------------|------------|------|------|------|------|---------|---------|----------------|----------------|----------------|
| 250 | | | | | | 98/151 | 96/182 | 96'/201/ 78 | 96'/188/ 89 | |
| 300 | | | | | | 92/149 | 90/153 | 96'/140/ 59 | 96'/106/ 75 | |
| 350 | | | | | | 89/109 | 90/118 | 96'/ 82/ 59 | 96'/ 93/ 49 | |
| 400 | | | | | 97 | 97/ 76 | 102/ 72 | 96'/ 84/ 24 | 96'/ 80/ 18 | 96'/ 62/ 27 |
| 500 | | | 105 | 92 | 102 | 109/ 40 | 95/ 55 | 96'/ 47/ 14 | 99/ 60 | 98/ 51 |
| 530 | | | | | | | | 94/ 40 | | |
| 600 | | | | 100 | 109 | 101/ 32 | 97/ 36 | 97/ 35 | 92/ 35 | 98/ 33 |
| 700 | | | | 94 | 95 | 102 | 95/ 22 | 98/ 16 | 96/ 17 | 96/ 18 |
| 740 | | | | | | | | | 96 | |
| 800 | | | | 95 | 95 | 95 | 96 | 88 | 91 | 96 |
| 850 | | | 95 | | 88 | | | 82 | 82 | |
| 950 | 104 | | 87 | | 89 | | | | 84 | |
| 1050 | 96 (95) | | | | | | | 89 | | |

Tabelle 8 Aus der langen Komponente gefittete Lebensdauern des II. Kontinuums (1700 Å) von Xenon. Die Anzahl der jeweils angegebenen Lebensdauern entspricht der Zahl der zum Fit benutzten Expfktn..Ein Strich bei 96' heißt, daß diese Zeit beim Fit als bekannt vorausgesetzt wurde. Die inversen Lebensdauern aus dieser Tabelle sind auf der folgenden Seite für verschiedene Anregungswellenlängen als Funktion des Druckes aufgetragen. (Lebensdauern in der Tabelle in ns)

XENON-Abklingkurven II. Kontinuum (1700 Å)
Druck : 250 Torr

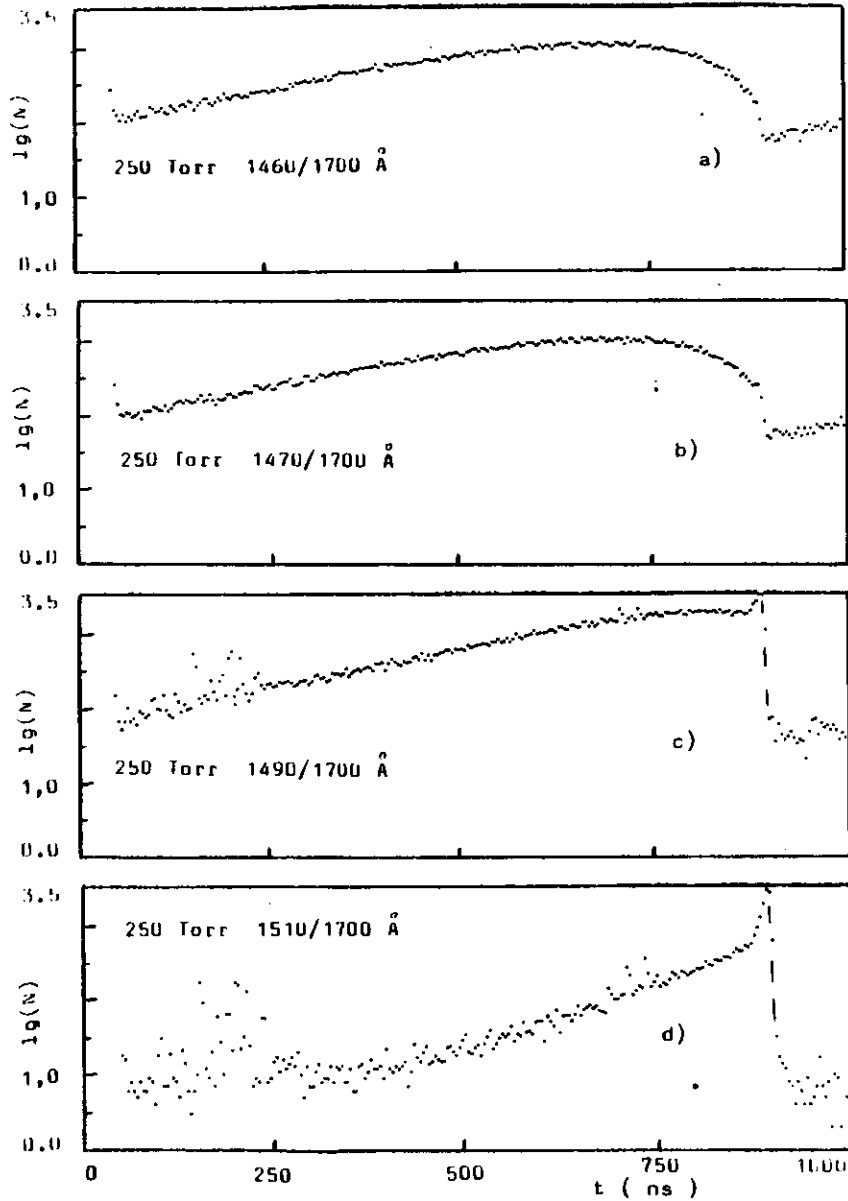


Abb. 38

XENON-Abklingkurven II. Kontinuum (1700 Å)
Druck : 400 Torr

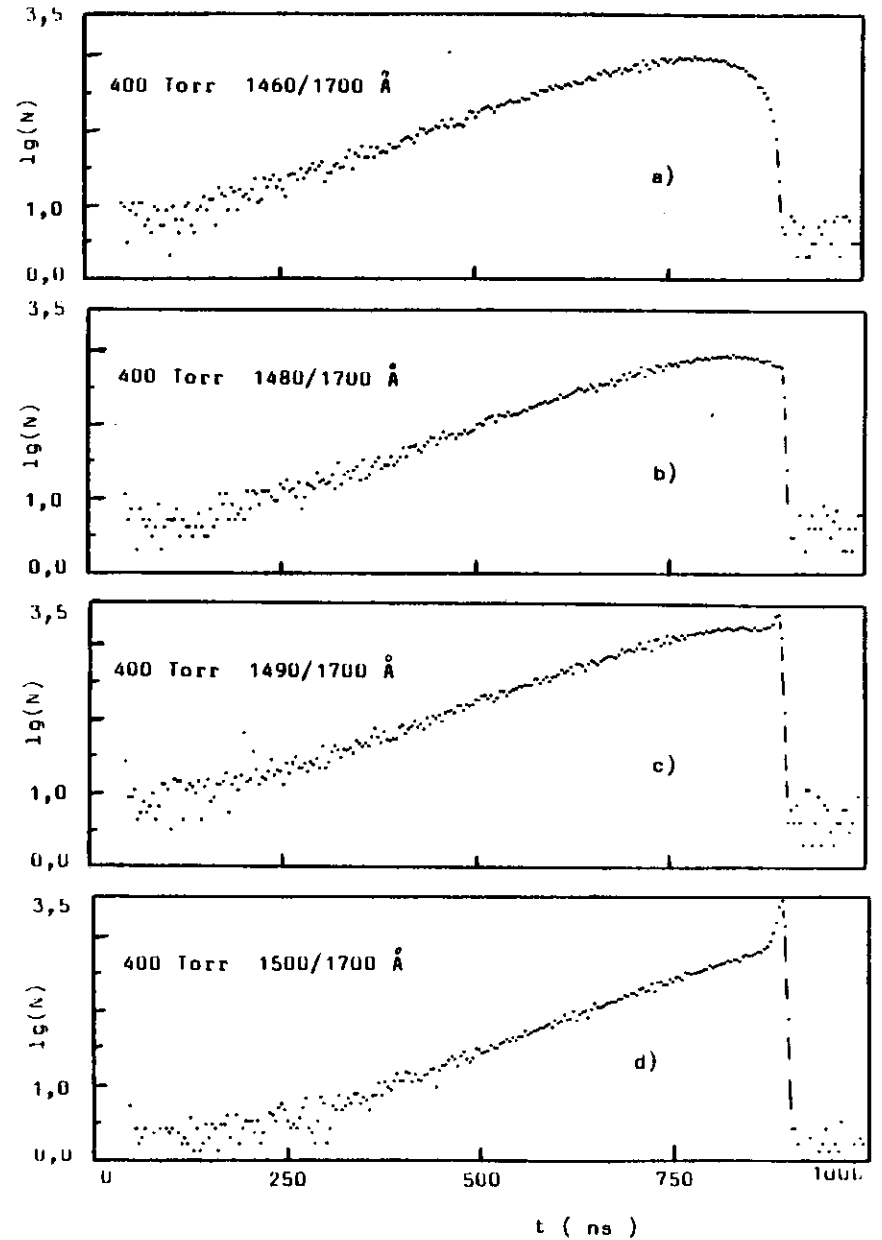


Abb. 39

XENON-Abklingkurven II. Kontinuum (1700 Å)
 Druck : 800 Torr

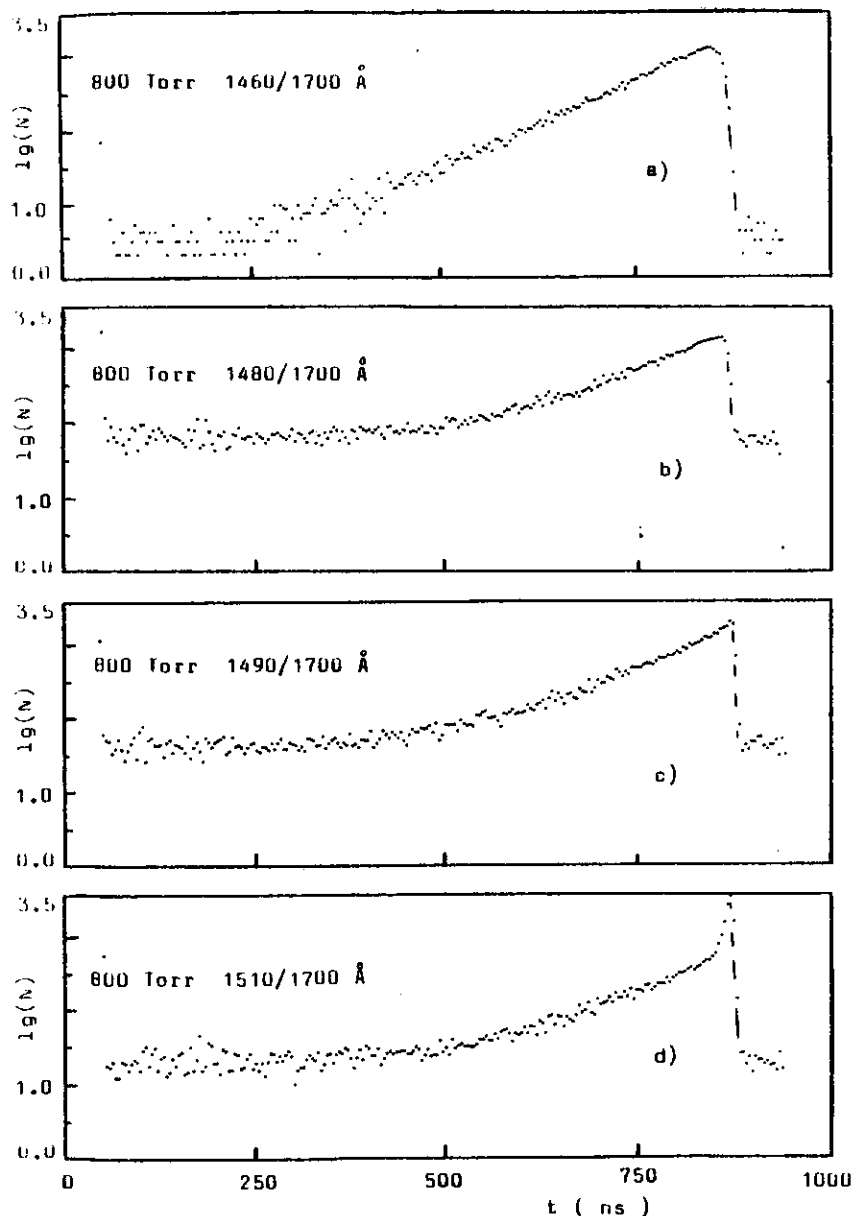


Abb. 40

ihrer Messungen kommen Keto et al. zu dem Ergebnis, daß das Intersystem Crossing die maßgebliche Rolle spielt, während der direkte stoßinduzierte strahlende Zerfall nur eine sehr geringe Bedeutung haben sollte.

4.3.1.2. Kurze Komponente

Bei den Messungen im 1000ns Bereich (Kanalbreite ≈ 4 ns) sind die Voraussetzungen für eine Auswertung der kurzen Komponente denkbar ungünstig. Nur wenn wir die Annahme machen, daß lediglich eine einzige Expfktn. die kurze Komponente bestimmt, haben wir nach unseren Überlegungen in Kapitel 6.2.4. die Chance, dennoch zu vernünftigen Resultaten zu kommen. Dazu haben wir bei der Auswertung, da wir Kanalbreite und Apparatefunktion nicht berücksichtigen wollen, einen Abstand von ca. einer Halbwertsbreite der Apparatefunktion vom Maximum der Abklingkurve einzuhalten und nur den Abfall auszuwerten. Das Ergebnis eines solchen Vorgehens, wobei noch der Anteil der langen Komponente nach Extrapolation abgezogen wurde, gibt Tabelle 9 wieder.

| λ_{ex} (Å) | 1500/1700 | 1510/1700 | 1520/1700 | 1530/1700 | 1540/1700 | 1550/1700 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| 250 | | 6,7 | | | | |
| 400 | 4,9 | | | | | |
| 500 | 5,6 | 5,3 | 5,3 | | | |
| 600 | 5,1 | 5,0 | | | | |
| 700 | 6,1 | 6,2 | 4,6 | | | |
| 800 | 5,6 | 6,3 | | | | |
| 850 | 5,5 | | 5,7 | | | |
| 950 | 5,5 | 5,3 | 5,3 | 5,3 | | |
| 1050 | 6,5 | 5,1 | 5,1 | 5,3 | | 5,5 5,3 |

Mittelwert: 5,5 ns

Tabelle 9 Aus dem Abklingen der kurzen Komponente im II. Kontinuum erhaltene Abklingzeiten (in ns). Der Mittelwert von 5,5 ns ist als strahlende Lebensdauer des Xenon $U^+(0)$ zu interpretieren.

Xenon - II. Kontinuum: Kurze Komponente

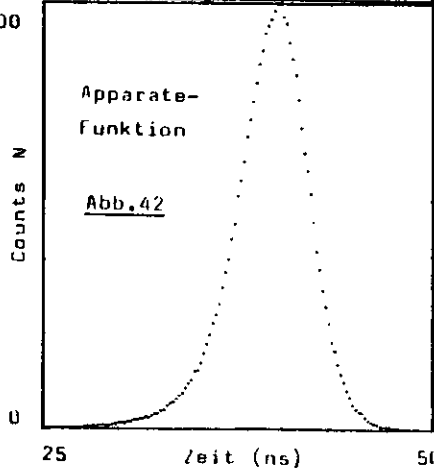
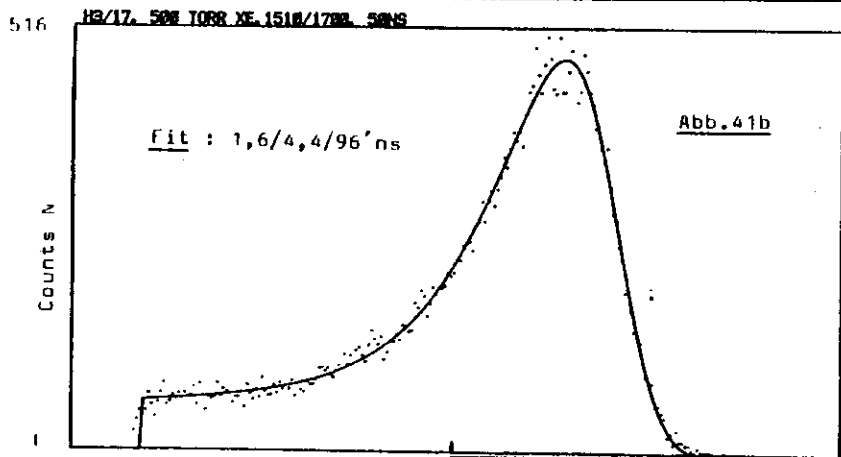
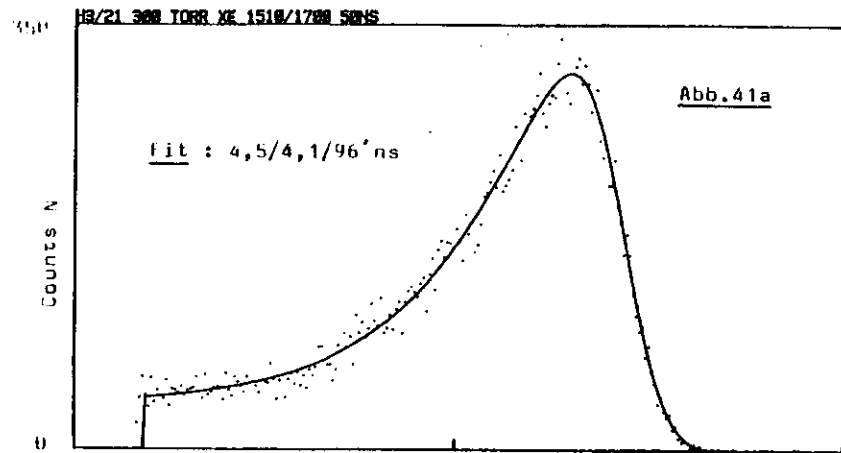


Abb.41 Abklingkurven der kurzen Komponente im gespreiztem Zeitmaßstab gemessen. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis eines Fits mit einer Summe dreier Exp-fktn. (96 ns festgehalten), gefaltet mit der Apparatefunktion (Abb.42).

Wie sich zeigt, läßt sich weder eine systematische Abhängigkeit des Abfalls der kurzen Komponente vom Druck, noch von der Anregungsenergie feststellen. Dieses Ergebnis rechtfertigt nachträglich die Annahme einer einzigen Expfkt. und legt zugleich eine Interpretation des erhaltenen Mittelwertes von 5,5ns (fehler ca. 1ns) als strahlende Lebensdauer des O_U^+ Zustandes nahe. Sollte nämlich die Relaxation eine zeitbestimmende Rolle spielen, müßte man eine Druckabhängigkeit feststellen; das gleiche trüfe für eine Emission der kurzen Komponente aus schwingungsangeregten Zuständen zu.

Bedenkenwert ist jedoch, daß wir gerade beim niedrigsten Druck von 250 Torr (der nächste Wert ist erst wieder 400 Torr) mit 6,7ns den höchsten Wert für die Lebensdauer erhalten. Möglicherweise hat zumindest bei diesem Druck die Relaxation doch einen merklichen Einfluß. Sie müßte dazu im Vergleich zu den 5,5ns ca. eine Zeitkonstante von einigen ns besitzen.

Detaillierteren Aufschluß darüber vermögen Abklingkurven, gemessen auf einer gespreizten Zeitskala von 50ns, das entspricht einer Kanalbreite von 0,196ns, zu geben. Abb.41 zeigt zwei solcher Abklingkurven. Die durchgezogene Linie gibt dabei jeweils den Fit mit einer Summe dreier Expfkt. wieder, gefaltet mit der Apparatefunktion, die zum Vergleich noch einmal in Abb.42 aufgetragen ist. Die Zahl der Expfkt. ergibt sich aus der Tatsache, daß sowohl Emission aus dem 1_U als auch dem O_U^+ beobachtet wird. Dadurch sind bereits 2 Expfkt. erforderlich, wobei wir allerdings die Lebensdauer des 1_U Zustandes kennen und somit bei Fit festhalten können. Die dritte Expfkt. beschreibt die Relaxation, von der vorausgesetzt wird, daß sie für 1_U , O_U^- bzw. O_U^+ mit gleicher Geschwindigkeitskonstante erfolgt.

Das diesen Vorstellungen zugrunde liegende vereinfachte Modell zeigt Abb.43.

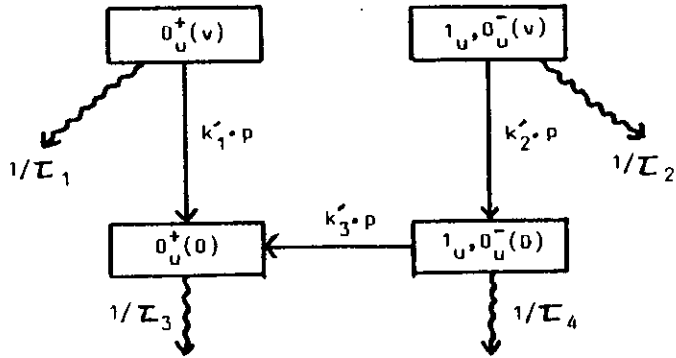


Abb.43 Modell für den Zerfall im II. Kontinuum. Die Rückreaktion zu $k_3^* \cdot p$ ist hier vernachlässigt.

Hiernach läßt sich die Emission im II. Kontinuum (1700 \AA) darstellen durch die Funktion:

$$N(t) \approx a \cdot e^{-t/\tau_3} - b \cdot e^{-t(k_1 p + 1/\tau_1)} + c \cdot e^{-tk_1^{(2)}} - d \cdot e^{-t(k_2 p + 1/\tau_2)} *$$

kurze Komponente
lange Komponente

Dabei haben wir benutzt, daß

$$k_1^{(2)} = 1/\tau_4 + k_3 \cdot p$$

als inverse Lebensdauer des $1_U, O_U^-(0)$ bereits bekannt ist.

Wir setzen bei den Fits $k_1^{(2)}$ mit $1/96 \text{ ns}^{-1}$ als im

Druckbereich zwischen 300 und 500 Torr konstant voraus.

Da die lange Komponente in Abb. 41a,b im Vergleich zur kurzen

Komponente schwach ist, machen wir sicher keinen großen

fehler, wenn wir $k_1 \cdot p + 1/\tau_1$ und $k_2 \cdot p + 1/\tau_2$ ungefähr

gleichsetzen und entsprechend die beiden zugehörigen

Expfktn. zu einer einzigen zusammenfassen. Diese Näherung

ist umso besser, je größer der Druck ist, da $k_1 \approx k_2$, d.h.

die Gleichheit der Schwingungsrelaxationsgeschwindigkeiten

für O_U^+ und $1_U, O_U^-$ vorausgesetzt werden kann.

Die wesentliche Näherung dieses Modells liegt darin, daß $O_U^+(v)$ und $1_U, O_U^-(v)$ als diskrete Niveaus angenommen werden. In Wirklichkeit erfolgt die Relaxation bestimmt nicht in einem Schritt (Stoß) aus den ursprünglich optisch angeregten Vibrationszuständen in den Schwingungsgrundzustand, sondern sukzessive im Sinne eines vielfach Kaskadenprozesses. Wahrscheinlich liegt hier die Ursache für den nicht ganz zufriedenstellenden Fit in Abb. 41a bei 300 Torr, wo die Relaxationszeit länger ist als in Abb. 41b bei 500 Torr und somit ein Fehler in der mathematischen Beschreibung wesentlich stärker in das Fitergebnis eingeht. Auch ohne Fit sieht man deutlich einen Unterschied zwischen den beiden Abklingkurven, wobei die kurze Komponente bei 500 Torr wegen der schnelleren Relaxation offensichtlich in kürzerer Zeit verschwindet, als bei 300 Torr.

Außer den hier gezeigten Kurven haben wir nur noch wenige andere im gespreizten Zeitmaßstab gemessen und zwar ebenfalls bei einem Druck von 300 bzw. 500 Torr, aber für Anregungswellenlängen von 1500 und 1490 \AA . Die gefitteten Zerfallsraten stimmen mit denen bei 1510 \AA überein.

Eine Berücksichtigung der Kanalbreite des Vielkanalanalysators von ca. 0,20ns haben wir beim Fit nicht vorgenommen. Die sonstigen Fehler überschreiten die damit in Kauf genommene zusätzliche Ungenauigkeit sicherlich bei weitem.

Aus den erhaltenen Zeitkombinationen von 4,1/4,5ns bei 300 Torr bzw. 1,6/4,4ns bei 500 Torr läßt sich der Schluß ziehen, daß die strahlende Lebensdauer des O_U^+ Zustandes als druckunabhängige Größe etwa $4,5 \pm 1\text{ns}$ beträgt, da wir die Zeiten 4,4 bzw. 4,5ns (oder auch 4,1ns, da eine Zuordnung der Zeiten zu den Prozessen unsicher ist) damit identifizieren müssen. Dieser Wert

stimmt ihm Rahmen des Fehlers mit den $5,5 \pm 1$ ns überein, die wir vorher bereits bei Auswertung der Maßkurven im 1000ns Bereich erhalten haben.

Die jeweils andere Zerfallsrate $1/1,6$ bzw. $1/4,1$ ns⁻¹ ist nach Gleichung * als $k_1 \cdot p + 1/\tau_1$ zu interpretieren (wir haben $k_1 \cdot p + 1/\tau_1 \approx k_2 \cdot p + 1/\tau_2$ beim fit gesetzt; der Anteil mit $k_1 \cdot p + 1/\tau_1$ muß jedoch wegen des Übergewichtes der kurzen Komponente überwiegen). Fraglich ist, welcher Wert für τ_1 anzunehmen ist. Im Atom beträgt der Wert ca. 3,5ns (MRP77), im hochschwingungsangeregten O_U^+ Zustand waren wir auf 2,5ns gekommen und hier auf ca. 5ns im schwingungsrelaxierten O_U^+ . Ausgehend von einem Mittelwert von 4ns ergibt sich für die Zweierstoßkonstante k_1 der Schwingungsrelaxation ein Wert von $\approx 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich mit der im I. Kontinuum gemessenen Lebensdauer der kurzen Komponente. Die dort erhaltenen $\approx 3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die Schwingungsrelaxation aus dem Beobachtungsfenster (1520 Å) stimmen im Rahmen beider Fehler, die sicher recht groß sind, überein. Das ist plausibel, denn Entvölkerung der das I. Kontinuum emittierenden Zustände und Bevölkerung der das II. Kontinuum emittierenden Zustände sind lediglich zwei unterschiedliche Ansichten eines einzigen Prozesses.

Der Wert von $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bedeutet, daß noch bei einem Druck von ca. 300 Torr 50% der O_U^+ Zustände während der Schwingungsrelaxation strahlend zerfällt. Das heißt jedoch nicht, daß diese Zerfälle auch ein entsprechend großes Gewicht in unserem Beobachtungsfenster, beim Maximum der Intensität (1700 Å), haben müssen. Nach Kapitel 3.2.2. tragen hier genau die Zerfälle bei, die in einem festen Kernabstandsbereich um die Gleichgewichtslage stattfinden. Die Zerfallswahrscheinlichkeit in das Fenster steigt damit mit zunehmender Relaxation.

Ein Vergleich der Zweierstoßkonstante von $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mit der aus dem geometrischen Wirkungsquerschnitt in Kapitel 2.3.1. errechneten Zweierstoßwahrscheinlichkeit von $3,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ führt auf etwa 15 Stöße, die zur Relaxation in den Schwingungsgrundzustand erforderlich sein sollten. Bei einer Potentialtopftiefe, von 0,64 meV und der Energie von ca. 0,015 eV eines Schwingungsquants (Cas78) ist die Vorstellung einer Relaxation von einem Schwingungszustand zum nächsten nicht vereinbar, vielmehr werden im Mittel einige Schwingungszustände übersprungen.

4.3.1.3. Intersystem Crossing zwischen $1_U, O_U^-$ und O_U^+

Wie wir bereits gesehen haben, spielt das Intersystem Crossing für die Lebensdauer des 1_U Schwingungsgrundzustandes mit einer Zweierstoßkonstanten von $\approx 6,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ im von uns untersuchten Druckbereich keine wesentliche Rolle. Ein Grund ist in diesem Fall sicherlich das Vorhandensein einer Schwellenenergie zum Übergang in den O_U^+ Zustand. Bei Kenntnis des energetischen Abstandes zwischen 1_U und O_U^+ Zustand im Potentialtopf könnte man nun zwar aus der Theorie des "Detaillierten Gleichgewichtes" die Wahrscheinlichkeit für den umgekehrten Prozeß, also ($O_U^+ \rightarrow 1_U, O_U^-$), ausrechnen.

Leider ist diese Energie jedoch nicht genau bekannt. Direkte Messungen der Druckabhängigkeit der Lebensdauer des O_U^+ Vibrationsgrundzustandes, die von Keto et al. (KG876) durchgeführt wurden, ergeben eine Zweierstoßkonstante von $(1,25 \pm 0,68) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und einen Wert von $6,22 \pm 0,80$ ns für die strahlende Lebensdauer. Verglichen mit dieser ist das Crossing selbst für höhere Drücke von untergeordneter Bedeutung; die Wahrscheinlichkeit dafür beträgt z.B. bei 4000 Torr erst ein Zehntel der des strahlenden Zerfalls.

Die Frage, die sich nunmehr stellt ist, ob das auch für höhere Vibrationszustände gilt. Offensichtlich wäre hier im Vergleich zur Relaxation eine Rate von $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ völlig unbedeutend.

Einen gewissen Aufschluß über dieses Problem vermag das Intensitätsverhältnis von kurzer zu langer Komponente (I_k/I_l) im II. Kontinuum zu vermitteln. Die Auswertung ergibt, daß dieses Verhältnis im Rahmen der Fehler nicht vom Druck (Bereich 250-1050 Torr), wohl aber von der Anregungswellenlänge abhängt. Tabelle 10 enthält das Intensitätsverhältnis als Funktion der Anregung.

| λ_{ex} (Å) | I_k/I_l |
|--------------------|-----------|
| 1500 | 0,29 |
| 1510 | 0,47 |
| 1520 | 0,60 |
| 1530 | 0,72 |
| 1540 | 0,72 |
| 1550 | 0,72 |

Tabelle 10 Intensitätsverhältnis von kurzer zu langer Komponente im II. Kontinuum von Xe bei einer Beobachtungswellenlänge von 1700 Å.

Die Druckunabhängigkeit ist in jedem Falle einleuchtend und unabhängig davon zu erwarten, ob ein wirksames Intersystem Crossing vorliegt oder nicht, da Crossing ebenso wie die Relaxation durch Zweierstöße erfolgt und das Verhältnis somit druckunabhängig ist. Die Anregungsenergieabhängigkeit hingegen beweist, daß ein Crossing auch für die hochangeregten Vibrationszustände unwahrscheinlich sein muß, jedenfalls mit wesentlich geringerer Geschwindigkeitskonstante erfolgt, als die Schwingungsrelaxation. Andernfalls müßte sich unabhängig vom Druck und einem ursprünglichen Besetzungsverhältnis von 1_u zu 0_u^+ Zuständen ein Gleichgewicht ausbilden.

4.3.1.4. Anregungsverhältnis von 0_u^+ zu 1_u

Nach dem im vorherigen Kapitel gesagtem, geben die im II. Kontinuum gewonnenen Intensitätsverhältnisse, da ein effektives Intersystem Crossing danach fehlt, unmittelbar die entsprechenden Anregungsverhältnisse von 0_u^+ zu 1_u wieder. Erstaunlich ist, daß anscheinend

für die betrachteten Anregungsenergien eine optische Anregung des 1_u Zustandes mit größerer Wahrscheinlichkeit erfolgt, als die des 0_u^+ , obwohl dieser letztere Übergang im Gegensatz zum ersteren voll dipolerlaubt ist.

Nach den Modellrechnungen von Ermler et al. (ELPW78) verhalten sich die Übergangsmomente μ für die in Frage kommenden Kernabstände, bei denen die Übergänge stattfinden, etwa wie 1:4 (Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind proportional zu μ^2). Damit müssen nach unseren Messungen Zustandsdichten von Ausgangs- und Endzuständen, d.h. letztlich Franck-Condon-Faktoren, in hohem Maße das Anregungsverhältnis von 0_u^+ zu 1_u bestimmen.

Die mit zunehmender Anregungswellenlänge steigende Wahrscheinlichkeit für die Anregung des 1_u Zustandes gegenüber dem 0_u^+ läßt sich durch den flacher werdenden Verlauf der 1_u Potentialkurve und der damit zunehmenden Zustandsdichte der Schwingungsniveaus erklären.

4.3.2. Anregung zwischen $3P_2$ und $3P_1$

Diese Anregung erfolgt in den 0_u^+ Zustand oberhalb (1480 Å) bzw. auf Höhe des $3P_2$ Zustandes (1490 Å). Bei 1490 Å ist wegen der Bandbreite des Primärmonochromators auch eine gewisse direkte Anregung des 1_u Zustandes möglich. Interessant ist dieser Bereich der Anregung, da zum Einen eine Bevölkerung des $3P_1$ Zustandes nahezu ausgeschlossen ist, zum Anderen aber der $3P_2$ Zustand als metastabiles Zwischenreservoir durch Stöße bevölkert werden kann (ebenso möglicherweise die bindenden $0_g^-, 1_g$ Zustände). Wir haben diese Anregung und die darauf folgenden wichtigen kinetischen Prozesse bereits im I. Kontinuum ausführlich diskutiert und gesehen, welche entscheidende Rolle der $3P_2$ Zustand spielt. Aus dem dortigen Intensitätsverhältnis von kurzer zu langer Komponente folgte, daß der Zerfall aus dem 0_u^+ oberhalb des $3P_2$ zu einem großen Teil in den $3P_2$ Zustand führen muß.

Auch die Abklingkurven in Abb.38c;39,40b,c lassen an dem An Klingverhalten der langen Komponente deutlich einen Kaskadenprozeß (zwei Expfktn.) erkennen. Bei Abb.40b,c (800 Torr) ist die druckabhängige Zerfallsrate des Reservoirs allerdings schon so groß, daß sich das Anklingen innerhalb weniger Kanäle abspielt. Ein fit dieser langen Komponente mit einer Summe zweier Expfktn. (plus Untergrund)

$$N(t) = a_1 e^{-k_1^{(2)} t} + a_2 e^{-k_2^{(2)} t} + a_0$$

$$1/k_1^{(2)} = \text{Lebensdauer des } 1_U(0)$$

$$1/k_2^{(2)} = \text{Lebensdauer des } 3P_2$$

ergibt für die Zerfallerraten als Funktion des Druckes das in Abb.37b dargestellte Ergebnis (Fitresultate auch in Tabelle 8). Der fit wurde nur über den Bereich der Abklingkurven durchgeführt, in dem die kurze Komponente sicher abgeklingen ist. Wie bei Anregung a) finden wir wieder die fast druckunabhängige Zerfallsrate $k_1^{(2)}$. Die mit $k_2^{(2)}$ bezeichnete Rate weist eine quadratische Druckabhängigkeit auf. Sie stimmt im Rahmen der Fehler mit der im I.Kontinuum gefundenen Zerfallerrate $k_1^{(1)}$ überein bzw. schließt stetig an diese an und muß als inverse Lebensdauer des $3P_2$ Zustandes interpretiert werden. Für eine etwaige Beteiligung der $0_g^-, 1_g$ Zustände, die z.B. durch Infrarot Zerfall in die $0_U^+, 1_U, 0_U^-$ Zustände zerfallen könnten, haben wir keine Indizien.

Der Anteil der kurzen Komponente an der Gesamtintensität des II. Kontinuums ist sehr gering und bewegt sich unter ca. 10%, wobei er für 1490 Å Anregung größer ist, als bei 1480 Å (siehe Abb. 39,40b,c). Die kurze Komponente erklärt sich aus der direkten Relaxation innerhalb des 0_U^+ Zustandes, ohne Umweg über $3P_2$, und dem anschließenden strahlenden Zerfall des Schwingungsgrundzustandes. Nur in etwa unter 10% der Fälle erfolgt somit eine Relaxation unter die Prädissociationsgrenze innerhalb des 0_U^+ ,

während in den restlichen Fällen eine Prädissociation ins $3P_2$ stattfindet. Verglichen mit der im I. Kontinuum gefundenen Schwingungsrelaxationskonstante von $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ sollte damit die Prädissociationskonstante etwa 10mal so groß, also ca. $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ sein. Dieser Wert entspricht praktisch den aus geometrischen Wirkungsquerschnitten errechneten $3,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ in Kapitel 2.3.1., so daß die stoßinduzierte Prädissociation mit gaskinetischen Werten abläuft.

Eine Bestätigung findet die Einschätzung aus Kapitel 4.3.1.3. über die geringe Bedeutung des Intersystem Crossings zwischen 0_U^+ und $1_U, 0_U^-$ Zustand. Die auf den Zeitpunkt $t=0$ der Anregung aus den Fitwerten zurückgerechnete Amplitude der langen Komponente verschwindet dort annähernd, jedenfalls im Rahmen der Genauigkeit bei der Bestimmung des Zeitnullpunktes, für die Kurven mit der Anregung 1480 Å. Ein intensives Crossing würde ein, von einem reinen Kaskadenzerfall über beide metastabile Zustände abweichendes Verhalten zeigen, wie wir es z.B. in Abb. 32 im I. Kontinuum gesehen haben, mit einer von Null verschiedenen Intensität zur Zeit $t=0$. Diese haben die bei Anregung 1490 Å gemessenen Abklingkurven in Abb.38-40c, wo ein Teil der ursprünglich bevölkerten Zustände schon 1_U Zustände sind. Beim Zerfall dieser Zustände ist nur ein metastabiles Niveau, der 1_U Vibrationsgrundzustand, beteiligt.

4.3.3. Anregung oberhalb bzw. auf Höhe des $3P_1$

Angeregt wird hier entweder direkt in den $3P_1$ Zustand (1470 Å) oder aber bei wachsender Anregungsenergie in den vom $3P_1$ ausgehenden molekularen 1_U Zustand, in den die optische Anregung aus dem 0_g^+ Grundzustand ebenfalls erlaubt ist. Da dieser 1_U Zustand abstoßend ist, zerfällt er unmittelbar nach der Anregung in

den 3P_1 Zustand. Bei der Anregung 1470 Å ist wegen der Bandbreite des Primärmonochromators auch eine direkte Bevölkung des 0_U^+ vorhanden, deren Anteil von der genauen Einstellung des Monochromators abhängt. Typische Abklingkurven zeigen die Abb. 38-40a. Die bei 1470 und 1450 Å Anregung aufgenommenen Kurven unterscheiden sich von denen bei 1460 Å kaum, so daß auf die Wiedergabe hier verzichtet werden kann. Lediglich für 1470 Å macht sich andeutungsweise in manchen Kurven (vergleiche Abb. 40b) die schon erwähnte direkte 0_U^+ Anregung bemerkbar in der Existenz einer schwachen kurzen Komponente. Diese fehlt sonst völlig (siehe Abb. 38-40a), da nur der durch Resonanzeinfang quasi metastabile 3P_1 Zustand unmittelbar nach der Anregung bevölkert ist.

Der Fit der Abklingkurven wurde bis zu einem Druck von 400 Torr mit einer Summe dreier Exponentialfunktionen (wie immer plus Untergrund) durchgeführt, wobei die dritte Zerfallsrate, die inverse Lebensdauer des 1_U Zustandes, als bekannt aus den anderen vorhandenen Fits und konstant (96ns) vorausgesetzt wurde. (Die 96ns stellen einen aus allen unseren Daten gebildeten Mittelwert für die Lebensdauer des $1_U(0)$ im Druckbereich von 250 bis 1050 Torr dar).

$$f(t) = a_1 \cdot e^{-k_1^{(2)} t} + a_2 \cdot e^{-k_2^{(2)} t} + a_3 \cdot e^{-k_3^{(2)} t} + a_0$$

$$1/k_1^{(2)} = \text{Lebensdauer des } 1_U(0)$$

$$1/k_2^{(2)} = \text{Lebensdauer des } ^3P_2$$

$$1/k_3^{(2)} = \text{Lebensdauer des } ^3P_1$$

Ab 500 Torr haben wir lediglich mit einer Summe zweier Expfktn. gefittet. Die druckabhängigen Lebensdauern von 3P_2 und insbesondere 3P_1 sind dann so klein, daß die Statistik unserer Meßkurven über die entsprechend kleine Zahl von Kanälen, die nur noch davon wesentlich betroffen

ist, einen sicheren und reproduzierbaren Fit nicht mehr zuläßt. In diesem Fall wurden beide Zerfallsraten als unbekannt angenommen und als Raten für den Zerfall des 1_U bzw. 3P_2 Zustandes interpretiert.

Die gefitteten Zerfallerraten (Tabelle 8), aufgetragen über dem Druck, sind in Abb. 37c zu finden. Für die Bestimmung der Druckabhängigkeit der Zerfallsrate $k_3^{(2)}$ des 3P_1 Zustandes liegen leider nur wenige Punkte vor, so daß diese entsprechend ungenau sein muß. Da dies Letztere auf die Punkte bei 400 Torr besonders stark zutrifft, sind sie bei der Anpassung mit der in der Abb. 37c durchgezogenen Linie

$$k_3^{(2)} = k_3^{(2)}(2) \cdot p + k_3^{(2)}(3) \cdot p^2 \text{ mit}$$

$$k_3^{(2)}(2) = 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_3^{(2)}(3) = 5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

nicht berücksichtigt worden.

Die Dreierstoßkonstante von $5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ ordnen wir der Molekülbildung (0_U^+) durch Dreierstoßrekombination zu. Die große Zweierstoßkonstante von $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ kann nicht durch Strahlungsrekombination erklärt werden. Nach Kapitel 2.2.1 dürfte deren Beitrag nur bei höchstens ca. $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ liegen. Denkbar hingegen wäre folgende Deutung:

Die "getrappte" atomare Resonanzstrahlung, die durch Druckverbreiterung zu niedrigeren Energien hin von der exakten Resonanzbedingung abweicht, wird durch Van-der-Waals gebundene 0_U^+ Grundzustandsmoleküle absorbiert, die dabei in den 0_U^+ Zustand übergehen. Dieser kann dann entweder strahlend zerfallen oder aber durch Stöße in den 3P_2 Zustand prädissoziieren, schwingungsrelaxieren und auch wieder in 3P_1 und 1S_0 zerfallen. Beim strahlenden Zerfall des hochschwingungsexzitierten 0_U^+ (siehe Abb. 15) ist in der Regel davon auszugehen, daß die Strahlung vom atomaren

1S_0 Grundzustand nicht mehr absorbiert werden kann. Die linear mit dem Druck ansteigende Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß des Strahlungseinfanges durch O_g^+ Grundzustandsmoleküle ergibt sich daraus, daß deren Zahl relativ zur Zahl der 1S_0 Atome linear mit dem Druck wächst (Kapitel 2.1.3.1.).

4.3.3.1. Notwendigkeit der 3. Exponentialfunktion

Um die Notwendigkeit der 3. Expfkt. zur Beschreibung der Abklingkurven bei resonanter Anregung weiter zu untermauern, haben wir auch für den Druckbereich von 250-1050 Torr Fits mit nur zwei Expfkt. durchgeführt. Abb.44 zeigt die sich daraus ergebende Auftragung von k über p . (Vergleiche Abb.37c)

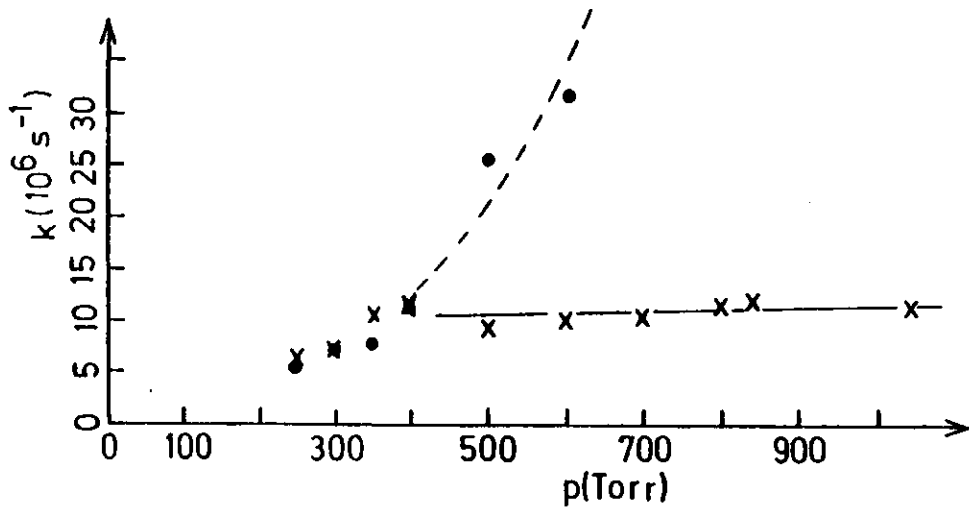


Abb.44 Ein Fit mit nur zwei Expfkt. bewirkt ein Abknicken der Zerfallsraten bei etwa 350 Torr.

Das Abknicken der Zerfallsrate des 1_u Zustandes bei einem Druck von ca. 350 Torr, zu höheren Lebensdauern hin, ist physikalisch unhaltbar. Nur die Einführung einer dritten Expfkt. für den Zerfall des 3P_1 vermag diesen Mißstand zu beseitigen.

Erfordernis und Grenzen eines Fits mit 3 Expfkt. sollen auch an Hand der Abb.45 kurz erläutert werden. Dazu ist die Meßkurve aus Abb.41a noch einmal in größerem Maßstab in linearer Darstellung, zusammen mit verschiedenen Fits, aufgezeichnet.

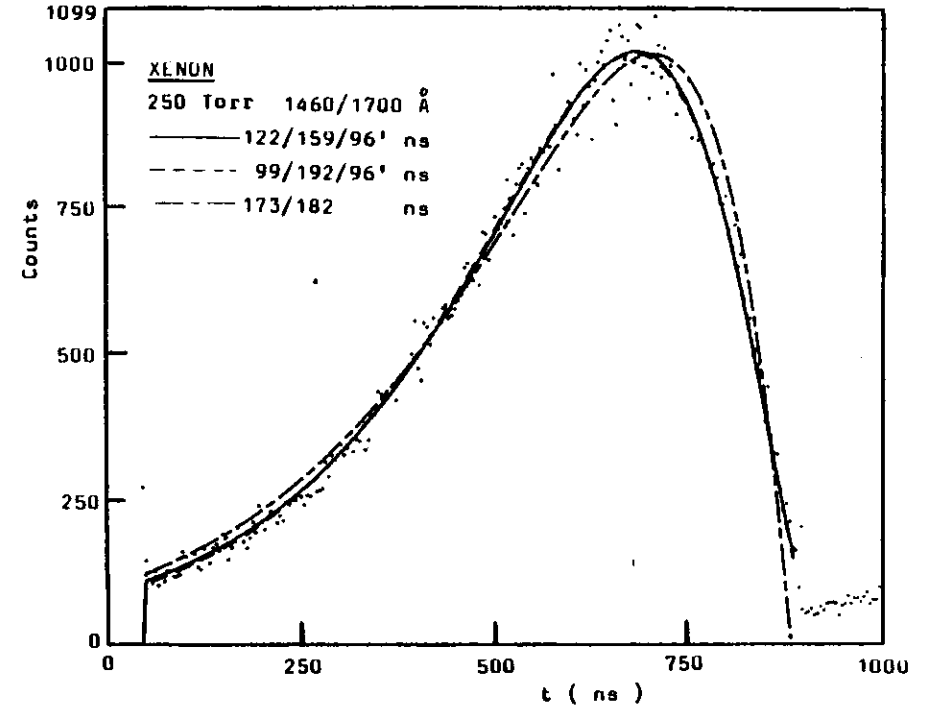


Abb.45 Abklingkurve von Xenon mit verschiedenen Fits.

Deutlich wird, daß der eingetragene beste erzielte Fit mit zwei Expfkt. den Kurvenverlauf nur unbefriedigend wiedergibt. Starke systematische Abweichungen ergeben sich insbesondere im Anstieg und im späteren Teil des Abfalls, während im mittleren Bereich die Wiedergabe einigermaßen akzeptabel ist.

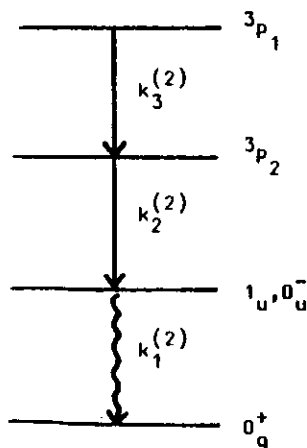
Die beiden Fits mit 3 Expfkt., eine Lebensdauer mit 96 ns jeweils festgehalten, beschreiben die Abklingkurve im gesamten Bereich sehr gut. Obwohl sich jedoch die beiden gefitteten Zerfallsraten jeweils um etwa 20%

unterscheiden, verlaufen die Fitkurven auf Strichstärke übereinander. Damit werden die Grenzen eines Fits mit 3 Expfkt. erkennbar und illustriert, wie gut die Statistik in etwa sein müßte, um ein eindeutiges Ergebnis zu erzielen, insbesondere, wenn zusätzlich die dritte Zerfallszeit ebenfalls als freier Parameter behandelt werden würde.

Bedenklich sind in jedem Fall Fits, die nur den Abfall berücksichtigen. Man kann dann mit recht falschen Zerfallerraten einen optisch guten Fit erhalten, sogar, wenn man mit der falschen Zahl von Expfkt., z.B. zwei statt drei, operiert.

4.3.3.2. Übergang ${}^3P_1 - {}^3P_2 - 1_u, 0_u^- - 0_g^+$

Nach unseren bisherigen Überlegungen sollte bei resonanter Anregung das einfache Modell in Abb.46 eine gute Beschreibung des Zerfalls geben. Berücksichtigt



sind nur die metastabilen Zustände 3P_1 , 3P_2 und $1_u, 0_u^-$. Es wird angenommen, daß der Zerfall immer über alle diese Zustände erfolgt, also keiner davon umgangen wird, wie es in 1. Näherung gelten sollte. Dieses zu überprüfen ist unser Ziel.

Abb.46 Vereinfachtes Zerfallschema bei resonanter Anregung.

Ausgehend von einer deltaförmigen Anregung des 3P_1 mit einer Anfangsbevölkerung N_0 erhalten wir nach Lösung der Differentialgleichung (May74) für die Besetzung des $1_u, 0_u^-$ Zustandes die Gleichung:

$$N(1_u, 0_u^-) = N_0 A (B e^{-k_3 t} - C e^{-k_2 t} + (C-B) e^{-k_1 t}) \text{ mit}$$

$$A = k_3 / (k_2 - k_3), B = k_2 / (k_1 - k_3), C = k_2 / (k_1 - k_2)$$

$$\text{und } k_i^{(2)} = k_i$$

Die Vorzeichen ergeben sich immer so, daß die beiden Expfkt. mit der größten und der kleinsten Zerfallsrate ein positives Vorzeichen haben, die mittlere ein negatives. Bei den von uns gefitteten Kurven ist diese Bedingung in allen Fällen erfüllt.

Aus der Lösung der Differentialgleichung folgt für das Verhältnis der Koeffizienten die Beziehung:

$$B/C = (k_1 - k_2) / (k_1 - k_3)$$

Diesen Zusammenhang zwischen Koeffizienten und Zerfallsraten können wir nunmehr mit den entsprechenden, aus den Fitresultaten gewonnenen Werten vergleichen. Dazu ist noch einmal zu betonen, daß in die Fits keine Nebenbedingungen bezüglich der Koeffizienten eingegangen sind. Das Ergebnis zeigt Tabelle 11.

| Druck | $\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ | B/C | $(k_1 - k_2) / (k_1 - k_3)$ |
|----------|-------------------------------|-------|-----------------------------|
| 250 Torr | 1460/1700 Å | 1,83 | 1,88 |
| 250 " | 1470/ " " | 2,24 | 2,32 |
| 300 " | 1460/ " " | 0,32 | 0,34 |
| 300 " | 1470/ " " | 0,43 | 0,49 |
| 350 " | 1460/ " " | 0,006 | 0,035 * |
| 350 " | 1470/ " " | 0,25 | 0,26 |

Tabelle 11 Vergleich zwischen Koeffizienten und Zerfallsraten.

Bei diesem hohen Druck haben 3P_2 und insbesondere 3P_1 eine Lebensdauer um 10 ns. D.h. die gesamte Intensität, die nicht über den langlebigen 1_u Zustand emittiert wird, fällt fast vollständig innerhalb eines Zeitraumes von einigen 10 ns nach der Anregung an, was sich in der Erhöhung der Kurve gegenüber einem aus dem Abfall interpolierten Wert in diesem Bereich bemerkbar macht (siehe Abb.47). Dieser Anteil macht etwa 10% der Gesamtintensität aus.

Dazu trägt speziell auch ein Anteil bei, der aus dem anziehenden $1_u, 0_u^-$ durch Intersystem Crossing in den 0_u^+ Zustand gelangt und für den wir hier deshalb wieder einen Höchstwert von 10% der Gesamtintensität angeben können. Daneben liefert nämlich auch jene Komponente einen Beitrag, die vom 0_u^+ oberhalb des 3P_2 ausschließlich innerhalb des 0_u^+ relaxiert.

4.3.4. Bemerkung zur Schwingungsrelaxation

Eine gelegentlich geäußerte Kritik betrifft die Größe der Schwingungsrelaxation, von der gesagt wird, sie sei wesentlich langsamer als von uns angegeben. Überlegen wir uns an Hand von Abb.41 die sich aus einer solchen Annahme ergebende Konsequenz:

Die Emission der beobachteten Fluoreszenz erfolgt dann wegen der sehr langsamen Schwingungsrelaxation in Abb.41 aus den unmittelbar optisch angeregten hochschwingungsangeregten 1_u und 0_u^+ Zuständen. Bei Vergleich der Abb. 41a und 41b stellt man leicht fest, daß bei Erhöhung des Druckes von 300 auf 500 Torr eine Verkürzung der Abklingzeit der kurzen Komponente auftritt. Da nach Voraussetzung eine Schwingungsrelaxation nicht zugelassen wird, kann diese Verkürzung nur durch ein Intersystem Crossing vom 0_u^+ in den $1_u, 0_u^-$ Zustand erklärt werden. Die von uns der

Schwingungsrelaxation zugeordneten Lebensdauern 4,1 und 1,6 ns müssen dann dem Intersystem Crossing zugeordnet werden. Damit ergibt sich jedoch der entscheidende Widerspruch, daß es wegen des wirksamen Intersystem-Crossings überhaupt keine lange und vor allem druckunabhängige Komponente von ≈ 100 ns Lebensdauer geben dürfte, da der $1_u, 0_u^-$ Zustand dazu dann viel zu stark mit dem 0_u^+ mit seiner kurzen strahlenden Lebensdauer gekoppelt wäre.

4.4. II. Kontinuum von Krypton

Eine ausführliche Diskussion des II. Kontinuums von Krypton erübrigt sich, da wir keine prinzipiellen Unterschiede gegenüber Xenon entdeckt haben und so die dort gefundenen Ergebnisse auch auf Krypton übertragbar sein sollten.

Messungen bei einer Anregung unterhalb des 3P_2 Niveaus sind bei Krypton nicht durchgeführt worden. Abklingkurven, aufgenommen bei 1250 \AA (3P_2) bzw. 1236 \AA (3P_1) sind in den Abb.48,49 aufgetragen, mitsamt der zugehörigen Fits der langen Komponente. Hinzuweisen ist insbesondere wieder auf das Fehlen der kurzen Komponente bei resonanter Anregung. Zur Verdeutlichung der Druckabhängigkeit sind diesmal jeweils Kurven gleicher Anregung für verschiedene Drücke auf einer Seite zusammengestellt.

4.4.1. Lange Komponente

Die gefitteten Zerfallsraten aller Kurven sind in Tabelle 13 und Abb.50 zu finden. Eine Anpassungsrechnung ergibt die durchgezogenen Linien:

$$k_1^{(2)} = 1/149 \text{ ns}$$

$$k_2^{(2)} = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \cdot p + 1,78 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \cdot p^2$$

$$k_3^{(2)} = ?$$

Dabei wurde für die Anpassung von $k_2^{(2)}$ nur der Druckbereich bis 800 Torr berücksichtigt (die Zerfallsraten aus dem I. Kontinuum wurden ebenfalls benutzt), da sich für höheren Druck ein sehr starkes Abweichen der gefitteten Zerfallsraten zu größeren Werten hin ergibt. An diesem Umstand würde auch ein anderer Fit mit einem Polynom 2. Grades nichts ändern, wie Abb.51 verdeutlicht, wo $k_2^{(2)}/p$ über p aufgetragen ist. Bei Fehlen eines druckunabhängigen Zerfallskanales muß sich hier eine Gerade

zur Anpassung ergeben. Man sieht leicht, daß sich das unmöglich im gesamten Bereich erreichen läßt.

Als Ursache der Abweichung ist wohl vornehmlich der größere Fehler bei der Bestimmung kürzerer Zeiten zu nennen. Einen Begriff von der Schwierigkeit bzw. Unmöglichkeit mag vielleicht die Betrachtung der Abb.48c,d zu vermitteln, wo die Zerfallerate $k_2^{(2)}$ nur einen sehr geringen Einfluß auf die Abklingkurven, nach Abklingen der kurzen Komponente, besitzt. Andererseits gibt es bei resonanter Anregung (s.Abb.49) die Problematik, daß im Prinzip auch bei einem Druck über 500 Torr mit drei Expfktn. gefittet werden müßte, was sich jedoch wegen der mangelnden Eindeutigkeit als in der Praxis kaum möglich erweist. Des weiteren traten bei allen Messungen (nicht bei den Xenonmessungen während einer anderen Meßzeit) Störungen der Elektronik in Form eines von der Hochfrequenz des Speicherrings eingestrahlten Brumms (ca. 60 MHz) auf, was sich besonders bei der Bestimmung kurzer Zeiten bemerkbar machen kann, zumal diese Störung in fester Phasenbeziehung zum Anregungspuls auftritt.

Zu beachten ist in diesem Zusammenhang noch, daß damit auch die Statistik im Wesentlichen durch die Störung bestimmt wird, woraus relative Streuungen der Zählraten in den Kanälen resultieren, die weitgehend unabhängig vom Absolutbetrag der jeweiligen Zählraten sind (siehe dazu z.B. Abb.49b).

Für $k_1^{(2)}$, also die inverse Lebensdauer des schwingungsrelaxierten $1_U, 0_U^-$ Zustandes, haben wir keine lineare Druckabhängigkeit gefunden. Eine Anpassung der gefitteten Werte mit der Gleichung:

$$k_1^{(2)} = k_1^{(2)}(2) \cdot p + 1/\tau'$$

führt auf eine kleine negative Zweierstoßkonstante ($-5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), was physikalisch nicht sinnvoll ist, so daß wir von einer Druckunabhängigkeit

$$k_1^{(2)} = 1/\tau$$

bei der Anpassung ausgehen.

Sehr ungenau sind die Werte für die Lebensdauer des 3P_1 . Die Angabe einer Druckabhängigkeit in Form einer Aufgliederung nach Zweier- bzw. Dreierstoßkonstanten ist deswegen kaum möglich. Die gefitteten einzelnen Raten dürften einen Fehler von ca. 30% aufweisen.

In Tabelle 13 sind im unteren Teil noch die Fitresultate einiger Abklingkurven, gemessen bei 500 Torr Druck und 1240 Å Anregung für verschiedene Beobachtungswellenlängen zwischen 1458 und 1555 Å, eingetragen. Hier wird die bei Xenon bereits angenommene Unabhängigkeit der Abklingzeiten von der Beobachtungswellenlänge innerhalb des II. Kontinuums bestätigt. Die Streuung der Wertepaare liegt im Rahmen der üblichen Fehler, wobei noch hinzukommt, daß sich bei diesem Druck die Lebensdauern von 3P_2 und $1_U, 0_U^-$ nur wenig unterscheiden, was beim Fit gewisse (numerische) Schwierigkeiten macht.

4.4.2. Kurze Komponente

| p (Torr) | $\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ | τ (ns) |
|-------------|-------------------------------|-------------|
| 1000 | 1250/1458 Å | 5,3 |
| 900 | 1250/1458 " | 5,0 |
| 800 | 1250/1470 " | 4,5 |
| 750 | 1250/1470 " | 5,0 |
| 700 | 1250/1470 " | 5,2 |
| 600 | 1250/1470 " | 5,4 |
| 250 | 1250/1458 " | 6,3 |
| Mittelwert: | | 5,2 |

Tabelle 12 Lebensdauer der kurzen Komponente im II. Kontinuum von Krypton.

Da Kryptonmessungen nur auf der 1000 ns Zeitskala (ca. 4 ns pro Kanal) durchgeführt worden sind, kann nur eine Grobauswertung des Abfalls der kurzen Komponente vorgenommen werden. Das Ergebnis zeigt Tabelle 12.

Als Mittelwert erhalten wir einen Wert von $5,2 \pm 1 \text{ ns}$, wobei der Fehler geschätzt ist. Die Interpretation ist wieder die der strahlenden Lebensdauer des $1_U(0)$. Auffallend wie bei Xenon ist der höhere Wert von 6,3 ns bei niedrigem Druck (250 Torr), gegenüber den anderen Werten zwischen 4,5 und 5,4 ns im Bereich von 600 bis 1000 Torr. Verantwortlich dafür ist sicher wieder die langsame Schwingungsrelaxation bei diesem niedrigen Druck. Die Geschwindigkeitskonstante für die vollständige Schwingungsrelaxation dürfte damit wie bei Xenon ca. $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ betragen.

| p (Torr) | λ (Å) | | | |
|----------|---------------|-----------|-----------|---------------------------|
| | 1250/1458 | 1250/1470 | 1240/1475 | 1236/1450 |
| 250 | 145/248 | | | 149 ¹ /339/133 |
| 300 | 147/264 | | | 149 ¹ /273/168 |
| 400 | 158/195 | | | 149 ¹ /184/ 93 |
| 490 | | | 147/160 | |
| 500 | 147/127 | | | 149 ¹ /122/ 47 |
| 570 | | | 133/125 | |
| 600 | | 186/ 72 | | |
| 650 | | | 143/ 90 | |
| 700 | | 164/ 72 | 155/ 68 | 147/ 64 |
| 750 | | 158/ 68 | | |
| 780 | | | 147/ 56 | |
| 800 | | 156/ 60 | | 156/ 37 |
| 840 | | | 157/ 38 | |
| 850 | | | 153/ 39 | |
| 900 | 146 | | 151/ 32 | 145/ 24 |
| 950 | | | 149/ 25 | |
| 1000 | 140 | | 152/ 21 | 137 |
| 1050 | | | 149/ 15 | |

| | |
|-----------------|-----------|
| 900 - 1233/1450 | : 144/ 24 |
| 500 - 1240/1458 | : 140/127 |
| 500 - 1240/1510 | : 145/123 |
| 500 - 1240/1540 | : 139/127 |
| 500 - 1240/1555 | : 132/119 |

Tabelle 13 Inverse Zerfallsraten im II. Kontinuum von Krypton. Beim fit mit drei Expfkt. ist die Lebensdauer des $1_U(0)$ mit 149 ns festgehalten worden (Kennzeichnung mit ¹). (Zeiten in ns)

KRYPTON-Abklingkurven II. Kontinuum
(0_U^+ - Anregung)

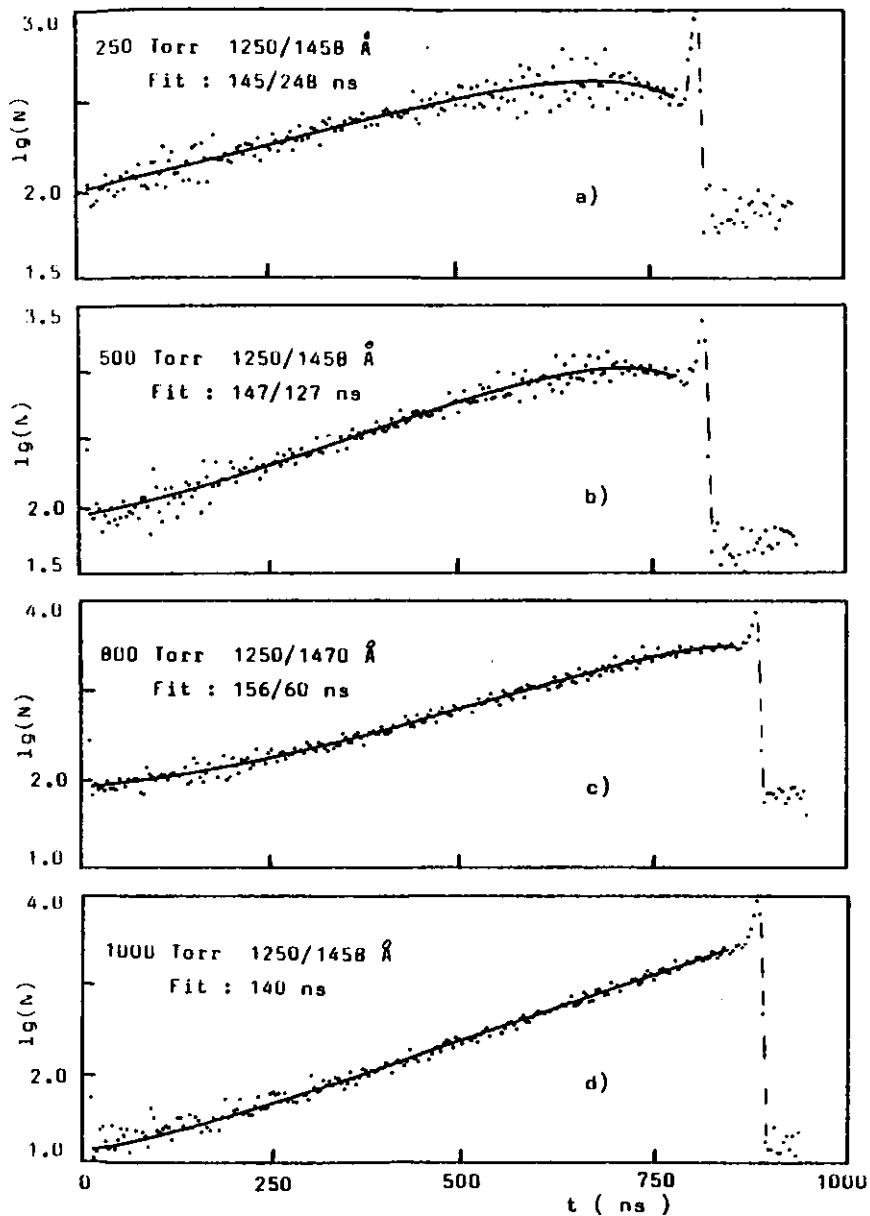


Abb.48

KRYPTON-Abklingkurven II. Kontinuum
(3P_1 - Anregung)

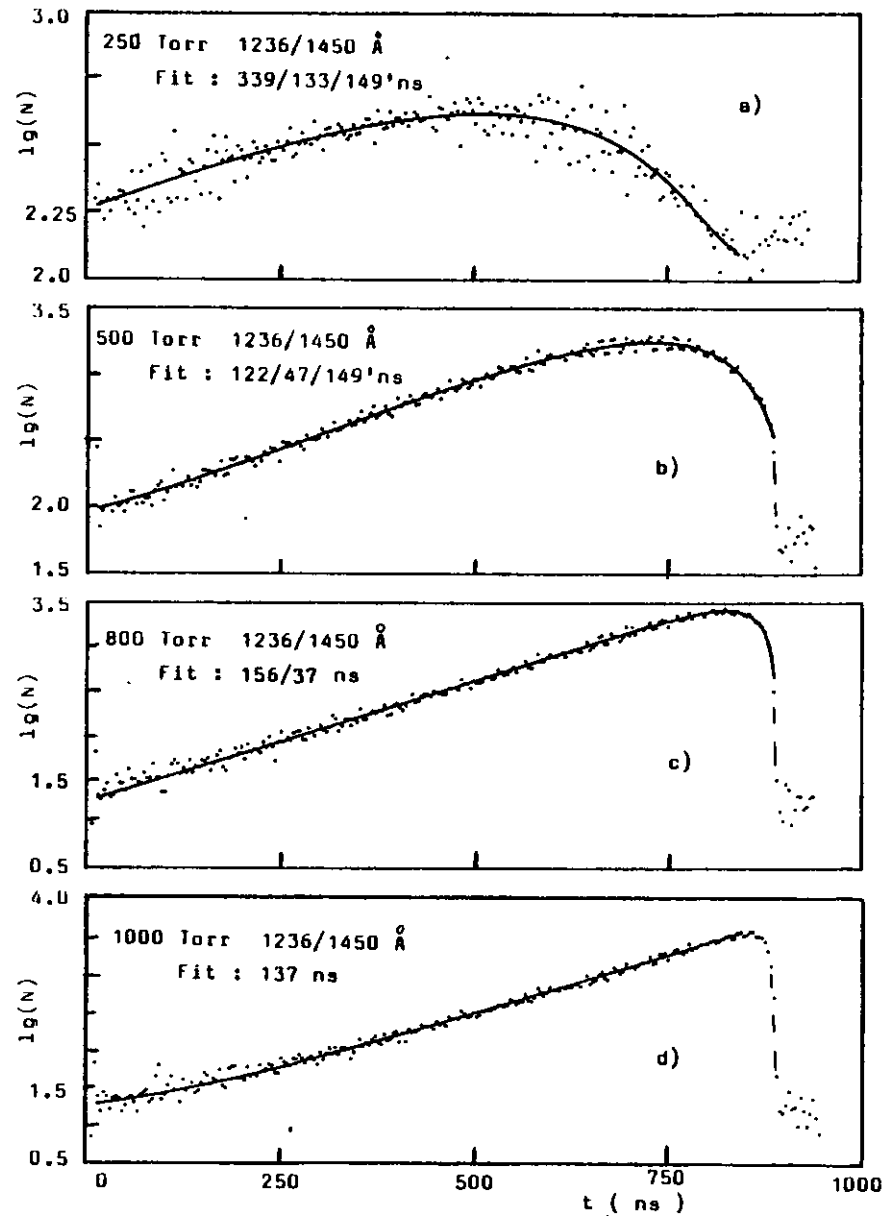


Abb.49

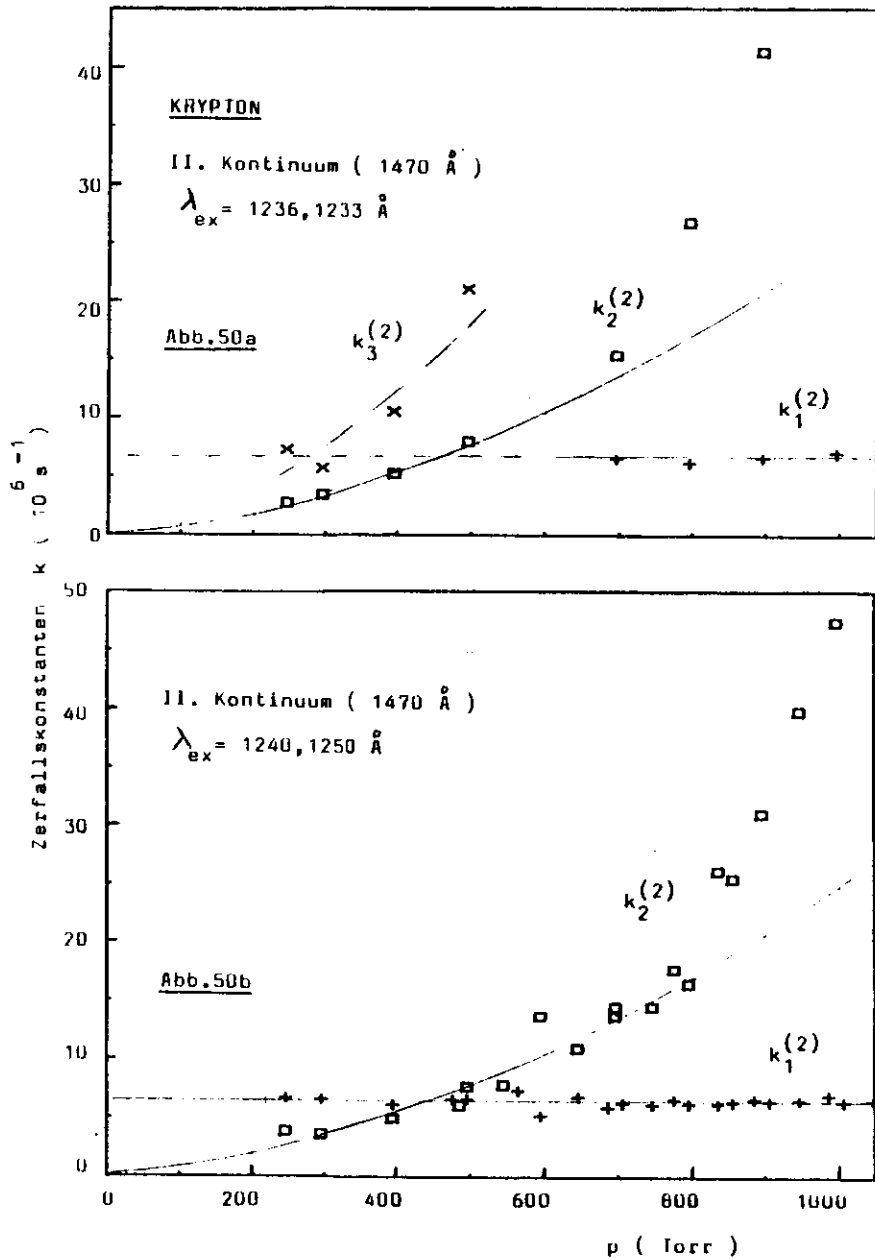


Abb.50 Inverse Lebensdauern der langen Komponente im II. Kontinuum von Krypton (aus Tabelle 13), aufgetragen über dem Druck. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis einer Anpassungsrechnung.

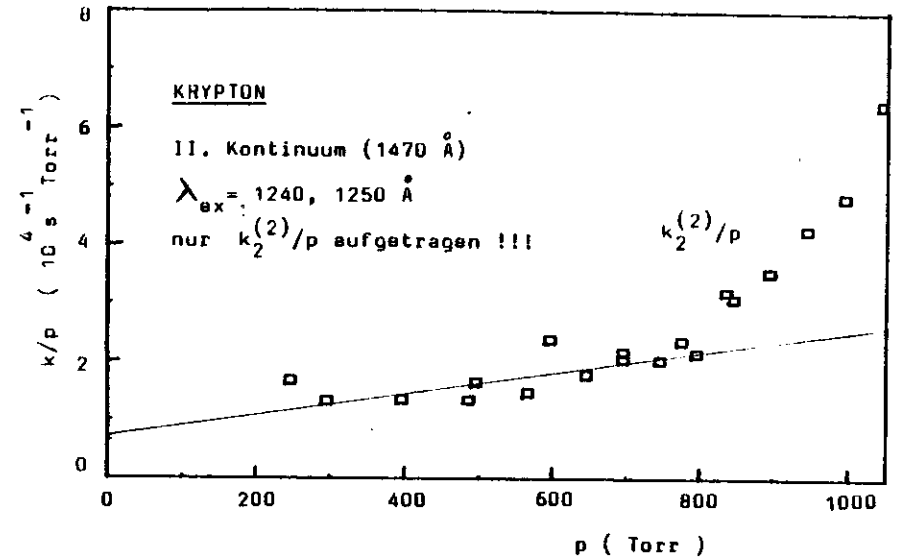


Abb.51 Zur Verdeutlichung, daß sich bei Drücken über 800 Torr keine bessere Anpassung mit einem Polynom 2. Grades für $k_2^{(2)}$ erreichen läßt, ist $k_2^{(2)}/p = k_2^{(2)}(2) + k_2^{(2)}(3) \cdot P$ aufgetragen. Dabei muß sich eine Gerade über den ganzen Druckbereich ergeben.

4.5. Krypton - 1P_1 Anregung

Eine wichtige Frage, die insbesondere bei unselektiver Anregung durch geladene Teilchen oder Gasentladung auftritt, ist, inwieweit höhere angeregte Zustände maßgeblich das Zeitverhalten der beobachteten Fluoreszenz im I. und II. Kontinuum bestimmen. Vornehmlich interessant ist dabei der nächst dem 3P_1 (1236 Å) energetisch günstigste 1P_1 (1165 Å), der ebenfalls optisch vom Grundzustand aus angeregt werden kann. Bei Xenon hat man gemessen, daß der 1P_1 Zustand mit einer Zweierstoßkonstanten von $6,65 \pm 1,00 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (SS77) durch "collisional mixing" in den nur 84 cm^{-1} entfernten $6p(1/2)_1$ Zustand zerfällt. Der entsprechende Zerfall ist bei Krypton aufgrund des höheren energetischen Abstandes von 5320 cm^{-1} (Mo49) nicht möglich, so daß ein beträchtlich langsamerer Zerfall über andere Zerfallskanäle zu erwarten ist. Mit diesem zusätzlichem langlebigem Reservoir können Diskrepanzen zwischen Messungen bei verschiedenen Arten der Anregung erklärt werden.

Bei gezielter optischer Anregung des 1P_1 erhält man Emissionsspektren, wie sie Abb.52 für unterschiedliche Drücke zeigt. Man beobachtet sowohl eine scharfe Fluoreszenz (bestimmt durch die Auflösung des Sekundärmonochromators) im Bereich der 1P_1 Resonanzlinie, als auch das bisher schon bekannte I. und II. Kontinuum. Die Abklingkurven der beiden Kontinua sind bei einer Beobachtungswellenlänge von 1287 bzw. 1450 Å aufgenommen. Einige dieser Kurven zeigt Abb. 53, teilweise mit eingetragenen fits. Die Ergebnisse aller Fits, die jeweils mit einer Summe zweier Expfktn. durchgeführt wurden, sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Die Fragezeichen sollen bedeuten, daß die betreffenden Fits sicher "falsch" sind, da von einer zu geringen Anzahl von Expfktn. ausgegangen wurde, was später an geeigneter Stelle begründet werden wird.

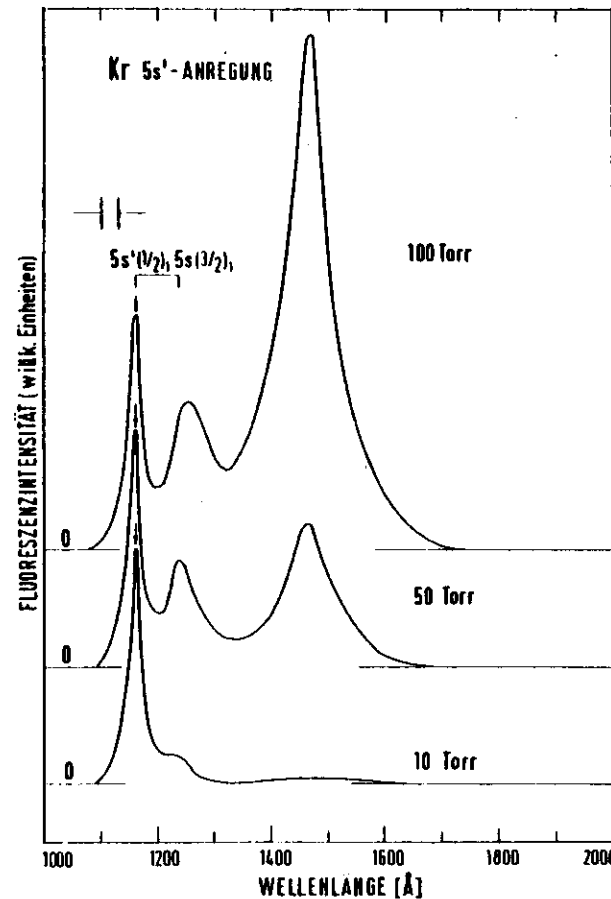


Abb.52 Emissionsspektren bei der Anregung des Spin-Bahn Partners (Pfeil). Die Kurven sind auf die hochenergetische Emissionsintensität normiert. Diese Abbildung ist der Arbeit von Brodmann (Bro76) entnommen.

| 1P_1 Anregung-II. Kontinuum | | 1P_1 Anregung-I. Kontinuum | |
|--------------------------------|---------------|-------------------------------|-------------|
| p(Torr) | 1163/1450 Å | p(Torr) | 1163/1287 Å |
| 250 | 262/482 - ??? | 500 | 187/105 |
| 300 | 323/498 - ??? | 700 | 143/ 55 |
| 350 | 334/420 - ??? | 900 | 108/ 29 |
| 400 | 223/413 - ??? | | |
| 500 | 176/269 - ??? | | |
| 700 | 150/128 - ??? | | |
| 700 | 159/144 - ??? | | |
| 800 | 147/111 - ??? | | |
| 900 | 160/ 74 - ??? | | |
| 1000 | 170/ 55 - ??? | | |

Tabelle 14 Gefittete Lebensdauern bei 1P_1 Anregung von Krypton (Zeiten in ns). ???- kennzeichnet unzuverlässige Fits.

KRYPTON-Abklingkurven I. u. II. Kontinuum
 1P_1 - Anregung (1163 Å)

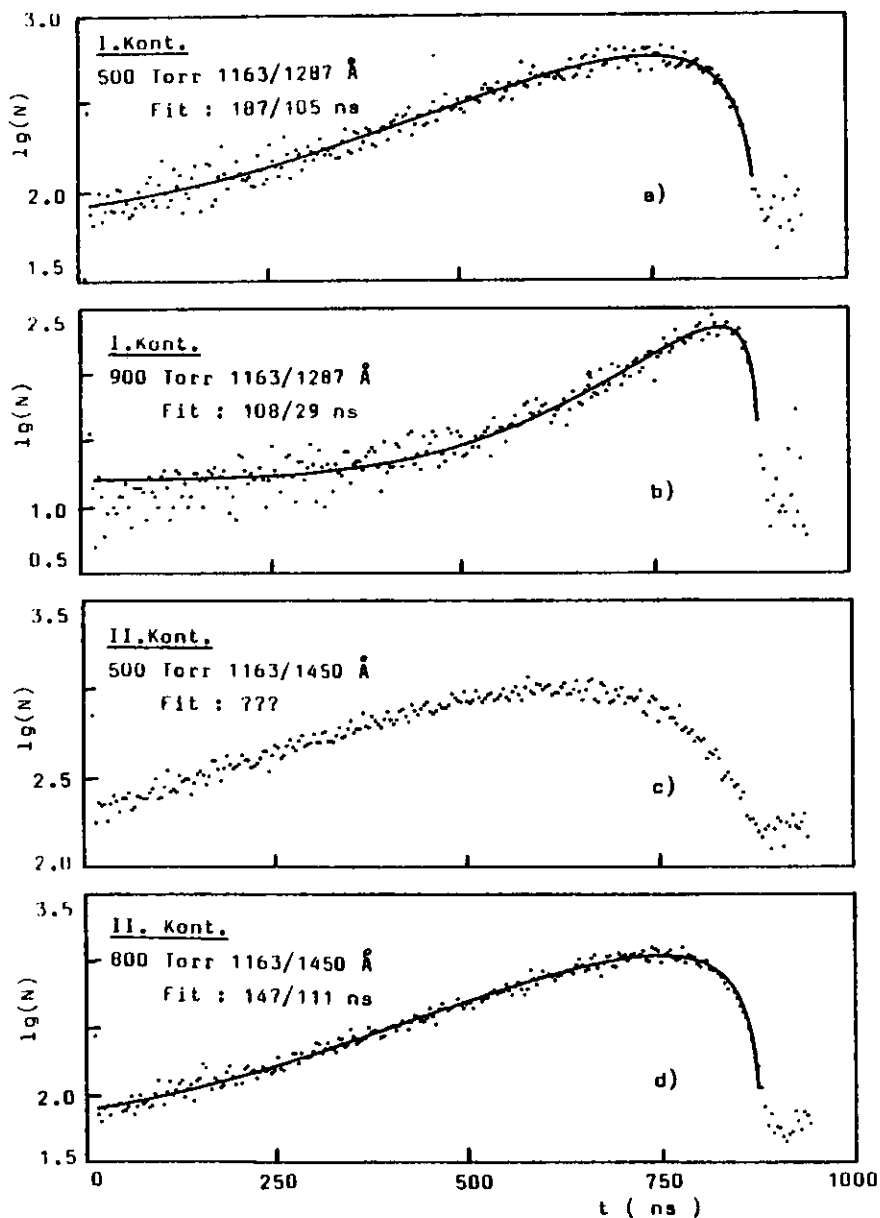


Abb.53

4.5.1. I. Kontinuum

Ein Vergleich zwischen Abb.53 und den Abklingkurven, gemessen bei Anregung im Bereich der 3P_1 Resonanzlinie, in Abb.33, zeigt deutlich, daß sich diese Kurven wesentlich unterscheiden. Aus dem sehr langsamen Anklängen bei 1P_1 Anregung läßt sich ablesen, daß hier mindestens ein weiterer metastabiler Zustand als Reservoir vorhanden sein muß. In Betracht kommt dafür in erster Linie der durch Resonanzeinfang in seiner Lebensdauer verlängerte 1P_1 Zustand selbst.

Der Fit mit zwei Expfktn ergibt für die jeweils niedrigere der beiden Zerfallsraten des Kaskadenprozesses eine lineare Druckabhängigkeit von $3,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, soweit man das von nur drei Punkten her beurteilen kann. Wir ordnen diese Zerfallskonstante dem 1P_1 Zustand zu. Ein Zerfall durch Zweierstöße ist deshalb nicht unvernünftig, weil vom 1P_1 keine bindenden (abgesehen von der Van-der-Waals Bindung) molekularen Zustände ausgehen, wie etwa vom 3P_1 und 3P_2 , die einen Zerfall durch Molekülbildung mittels Dreierstoß wahrscheinlich machen.

Die größeren Zerfallsraten scheinen eine vorwiegend quadratische Druckabhängigkeit zu haben und sind im Rahmen der Fehler mit den entsprechenden Raten für den 3P_2 vergleichbar, bzw. diesem zuzuordnen. Da der fit in Abb.53b das Abklingen nicht befriedigend beschreibt, läßt sich damit erklären, daß wir keine dritte Expfktn. für die bei diesem hohen Druck von 900 Torr nach unseren bisherigen Kenntnissen stärker beteiligten O_g^-, I_g Zustände eingeführt haben. Das Programm versucht in diesem Fall, die fehlende lange Komponente durch einen hohen Untergrund zu kompensieren.

4.5.2. II. Kontinuum

Bei den Abklingkurven des II. Kontinuums muß festgestellt werden, daß es uns in keinem Fall gelungen ist, einen wirklich befriedigenden fit mit nur zwei Expfktn. zu erzielen. Das sieht zwar bei drei Expfktn. etwas besser aus, aber dafür sind die gefitteten Zerfallsraten wegen der schlechten Statistik der Abklingkurven kaum reproduzierbar und damit nicht aussagekräftig. Ein weiterer Grund ist auch, besonders bei niedrigem Druck (unter ca. 500 Torr), der beschränkte Zeitbereich von maximal 961 ns, der zur Auswertung zur Verfügung steht.

Nachdem, wie wir gesehen haben, bereits im I. Kontinuum mindestens zwei metastabile Zustände (1P_1 und 3P_2 ?) das zeitliche Verhalten der Fluoreszenz bestimmen, kommt natürlich im II. Kontinuum zumindest noch der $1_U, 0_U^-(0)$ Zustand hinzu. Betrachten wir dazu die Auftragung der gefitteten Zerfallsraten (beim Fit mit 2 Expfktn.) als Funktion des Druckes in Abb.54.

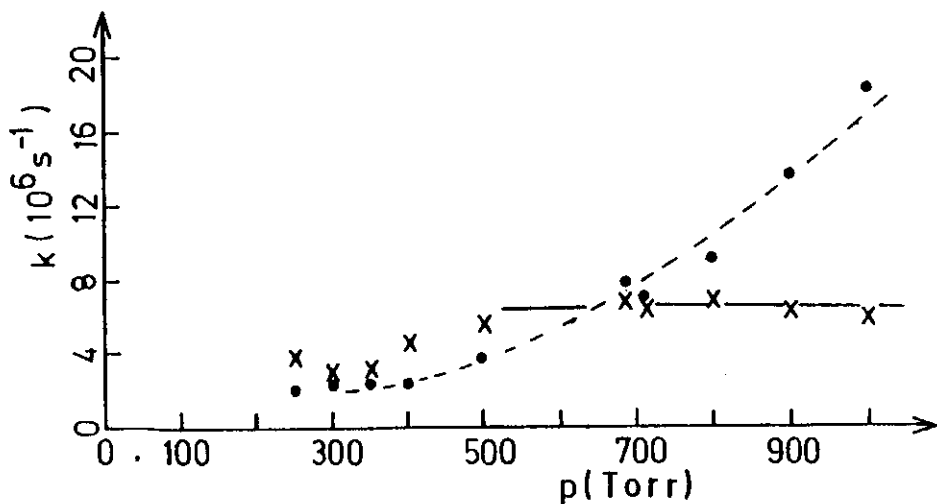
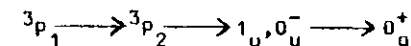


Abb.54 Druckabhängigkeit der Zerfallsraten des II. Kontinuums von Krypton bei 1P_1 Anregung. Aufgetragen sind die reziproken Werte der Lebensdauern aus Tabelle 14.

Ab etwa 500 Torr wird eine der Raten druckunabhängig mit einem Wert von 147-170 ns, der dem für den $1_U, 0_U^-$ Zustand (149 ns) gut entspricht. Für die andere Zerfallsraten erhalten wir in diesem Druckbereich Werte, die denen entsprechen, die wir im I. Kontinuum für die Lebensdauer des 1P_1 gefunden haben.

Bemerkenswert ist das Abknicken der Zerfallsraten für den $1_U, 0_U^-$ Zustand unter etwa 500 Torr in Abb.54. Etwas Vergleichbares haben wir bei Xenon in Abb.44 gesehen, als wir den Zerfall



mit nur zwei Zerfallsraten zu fitten versucht haben. Dort ergibt sich das Abknicken bei einem Druck, bei dem die dritte Lebensdauer (3P_1) ca. der des $1_U, 0_U^-$ Zustandes entspricht. Eine Übertragung auf den jetzigen Fall würde die Interpretation einer sicher vorhandenen dritten Zerfallsraten als dem 3P_2 zugeordnet unterstreichen, da Dieser Zustand bei etwa 500 Torr eine dem $1_U, 0_U^-$ vergleichbare Lebensdauer besitzt.

Ob auch der 3P_1 Zustand eine größere Rolle als Zwischenreservoir spielt, können wir aus unseren Messungen nicht klären. Denkbar wäre jedoch, daß der Zerfall des 3P_1 nach Abb.55 über die eingezeichneten Kreuzungspunkte für spontane Prädissoziation zwischen den Potentialkurven verlaufen könnte. Dann würde der Zerfall des 1P_1 durch Zweierstöße über den vom 1P_1 ausgehenden abstoßenden 1_g Zustand durch Inverses Intersystem Crossing in die beiden von höheren atomaren p-Zuständen ausgehenden 1_g Zustände erfolgen. Diese könnten schwingungrelaxieren und schließlich durch Prädissoziation in den 3P_1 und 3P_2 zerfallen. Dabei kann die Prädissoziation in den 3P_1 wiederum sogar spontan stattfinden, was für einen bevorzugten Zerfall in den 3P_1 sprechen würde.

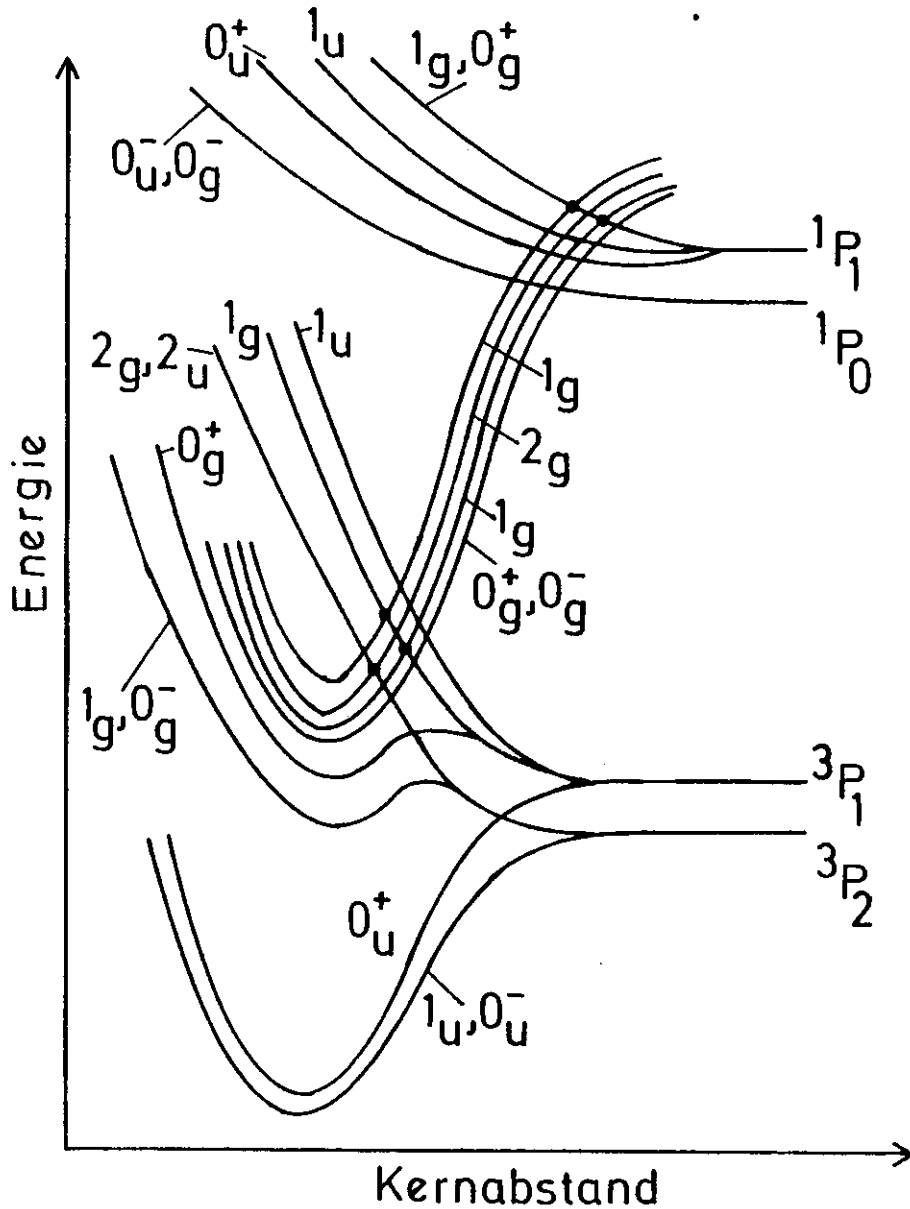


Abb.55 Potentialkurven von Xenon nach Mulliken (M7U). Diese Kurven sollten qualitativ auch für Krypton gelten. Bei den eingezeichneten Kreuzungspunkten von Potentialkurven ist homogene Prädissociation möglich.

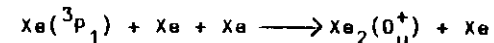
5. Zusammenfassung der Ergebnisse - Vergleich mit anderen Autoren.

Messungen der Fluoreszenz des I. und II. Kontinuums der Edelgase Xenon und Krypton wurden in einem Druckbereich von 250 (im I. Kontinuum von Xenon auch hinunter bis 15 Torr) -1050 Torr durchgeführt. Zur Anregung diente die mittels eines Primärmonochromators monochromatisierte (Bandbreite 3 Å) Synchrotronstrahlung des Speicherringes Doris in Hamburg. Die Registrierung des Fluoreszenzlichtes erfolgte zeitaufgelöst, nach spektraler Zerlegung durch einen Sekundärmonochromator (Bandbreite 30 Å), über einen Photomultiplier (Bx 760) in Single-Photon-Counting-Technik.

5.1. Xenon

$3P_1$ - Zustand: Der Zerfall des $3P_1$ wird im untersuchten Druckbereich durch eine Zweierstoßkonstante von ca. $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und eine Dreierstoßkonstante von $5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ beschrieben. Die große Zweierstoßkonstante läßt sich nicht durch Strahlungsrekombination erklären. Wir ordnen sie der Absorption "getrappter" resonanter atomarer Strahlung durch 0_g^+ Grundzustandsmoleküle zu, deren relativer Anteil linear mit dem Druck wächst und somit die gewünschte Druckabhängigkeit aufweist.

Die Dreierstoßkonstante ist der Molekülbildung



zuzuordnen. Nach Kapitel 2.2.2. sollte die Dreierstoßkonstante für den Zerfall des $3P_2$ wegen der unterschiedlichen statistischen Gewichte 1,8 mal so groß sein wie für den $3P_1$. Wir erhalten zurückgerechnet vom genaueren Wert für den $3P_2$ damit ein Dreierstoßkonstante von $4,2 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ für den $3P_1$, die im Rahmen des größeren Fehlers des Wertes $5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ mit diesem gut übereinstimmt.

Aus der Auswertung der Intensitätsverhältnisse im 1. Kontinuum ergibt sich eine mittlere Relaxationstiefe des O_U^+ (unter den atomaren Wert) bei der Molekülbildung aus dem dem 3P_1 von ca. 50 meV.

Vergleich: Die Lebensdauer des 3P_1 wurde von Leichner et al. (LPCT75) mit Elektronenstrahlanregung gemessen, wobei mittels eines Monochromators direkt der Bereich um den 3P_1 Zustand beobachtet wurde. Die erhaltene Dreierstoßkonstante von $4,5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 15) liegt zwischen dem von uns gefundenen Wert von $5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ und dem aus der Dreierstoßkonstanten des 3P_2 berechneten Wert von $4,2 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ und stimmt mit diesem gut überein.

Eine nur größenordnungsmäßige Übereinstimmung ergibt sich dagegen für die Zweierstoßkonstante, für die Leichner et al. $2,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ erhalten haben. Wenn unser Wert von $10 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ auch nur ungenau ist, so ist doch der von Leichner zu klein, als daß er mit unseren Messungen vereinbar wäre. Möglicherweise resultiert die niedrigere Zweierstoßkonstante aus der Tatsache, daß von Leichner unselektiv angeregt wurde und damit, insbesondere bei geringem Druck, Bevölkerungsprozesse aus höheren Zuständen eine Rolle spielen könnten.

$O_U^+(v')$: Der O_U^+ Zustand oberhalb des 3P_2 zerfällt (nach der Auswertung von Intensitätsverhältnissen) strahlend mit einer Lebensdauer von ca. 2,5 ns und durch stoßinduzierte Prädissoziation in den 3P_2 . Für letzteren Prozeß ist ein dem geometrischen Wirkungsquerschnitt entsprechender Wert von etwa $4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Kapitel 2.3.1.) anzusetzen. Die direkte Schwingungsrelaxation innerhalb des O_U^+ in den $O_U^+(v)$ erfolgt nur in unter 10% der stoßinduzierten Zerfälle.

3P_2 - Zustand: Für den Zerfall des dipolverbotenen 3P_2 haben wir eine Dreierstoßkonstante von $7,5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ und eine Zweierstoßkonstante von $7,8 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gemessen. Wegen des zu ihrer Bestimmung ungeeigneten Bereiches hohen Druckes ist die Zweierstoßkonstante sicher mit einem sehr großen Fehler behaftet. Die Dreierstoßkonstante ist wesentlich der Bildung des $1_U, 0_U^-$ Moleküls zuzuordnen. Zu einem Anteil von bis zu 10% kann auch der Zerfall in den O_U^+ nicht ausgeschlossen werden. Der Vergleich der Dreierstoßkonstanten mit dem aus rein kinetischen Erwägungen abgeschätzten Wert (Kapitel 2.3.2.) von $4 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ läßt vermuten, daß nahezu jeder Dreier- und Pseudodreierstoß zur Molekülbildung führt.

Vergleich: Eine Dreierstoßkonstante für den Zerfall des 3P_2 wird von zahlreichen Autoren (Tabelle 15) angegeben. Dabei kristallisiert sich ein Wert um etwa $8 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ heraus, in guter Übereinstimmung mit unseren $7,5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Bemerkenswert ist insbesondere das Ergebnis der Messungen von Timpson und Anderson (TA70), die im Bereich niedrigen Druckes von ca. 0,5-10 Torr, bei Anregung durch Gasentladung, gemessen haben. Sie geben eine Dreierstoßkonstante von $8,7 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ und zusätzlich eine Zweierstoßkonstante von $3,75 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ an. Wegen des zu ihrer Bestimmung geeigneteren Druckbereiches muß diese Zweierstoßkonstante gegenüber der unseren größeren bevorzugt werden. Eine kleinere Zweierstoßkonstante ist mit unseren Messungen verträglich, während umgekehrt unsere Zweierstoßkonstante mit den Messungen von Timpson und Anderson unvereinbar ist.

$1_U, 0_U^-(v,0)$: Der hochschwingungsangeregte $1_U, 0_U^-$ relaxiert mit einer Zweierstoßkonstanten von ca. $2,5-3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ in den Schwingungsgrundzustand. Für ein Inter-system Crossing aus hochschwingungsangeregten $1_U, 0_U^-$ Zuständen in den O_U^+ ist eine Zweierstoßkonstante k anzugeben, die mindestens um einen Faktor 10 kleiner ist, als der Wert für die Schwingungsrelaxation, andererseits aber auch so groß ist, daß damit die Emission der langen

Komponente im I. Kontinuum aus dem 0_U^+ erklärt werden kann. Sie muß dazu mindestens einige Prozent des Wertes für die Schwingungsrelaxation betragen. Es folgt also insgesamt:

$$1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \lesssim k \lesssim 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Der schwingungsrelaxierte $1_U, 0_U^-$ Zustand zerfällt mit einer strahlenden Lebensdauer von 101 ns in den Grundzustand und einer Zweierstoßkonstanten von $3,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (sehr ungenau) durch Intersystem Crossing in den 0_U^+ .

Vergleich: Für die Geschwindigkeit der Schwingungsrelaxation steht zum Vergleich nur die Angabe $8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ von Bonifield et al. (BRW78) zur Verfügung. Dieser Wert, der bei Anregung mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung (1508 Å) bei einer Beobachtungswellenlänge von 1514 Å gemessen wurde, ist in qualitativer Übereinstimmung mit unserem Wert von $2,5-3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Daß unser Wert niedriger ist, mag zum Teil daran liegen, daß bei uns die Relaxation über einen größeren energetischen Bereich erfolgte.

Der Wert 101 ns für die strahlende Lebensdauer des schwingungsrelaxierten $1_U, 0_U^-$ kann, wie der Vergleich mit anderen Autoren (Tabelle 15) zeigt, mit einem Fehler von einigen ns als gesichert gelten. Daß unsere Zweierstoßkonstante von $3,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gegenüber den $6,6 \pm 1,8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ von Keto et al. (KGB76) und damit auch gegen die $4,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ von Bonifield et al. (BRW78) als ungenau anzusehen ist, wurde bereits in Kapitel 4.3.1.1. diskutiert.

$0_U^+(v,0)$: Die strahlende Lebensdauer des 0_U^+ hängt ab von der Schwingungsanregung und ändert sich von etwa 2,5 ns für hochschwingungsangeregte Niveaus auf $5,5 \pm 1$ ns im Schwingungsgrundzustand. Nach dem Prinzip des "detaillierten Gleichgewichtes" sollte das Intersystem Crossing in den $1_U, 0_U^-$ aufgrund der statistischen Gewichte

mit dreimal so großer Wahrscheinlichkeit k erfolgen, wie umgekehrt, also mit

$$3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \lesssim k \lesssim 10 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Vergleich: Tendenziell bestätigt wird die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit des strahlenden Zerfalls von der Schwingungsanregung durch "ab initio" Berechnungen der Potentialkurven und Übergangsmomente von Xe_2 , die von Ermler et al. (ELPW78) durchgeführt wurden. Unsere Werte von 2,5 ns für den hochschwingungsangeregten 0_U^+ und 5,5 ns für den schwingungsrelaxierten 0_U^+ stimmen nach Tabelle 15 mit den Angaben der anderen Autoren gut überein. Interessant dabei ist, daß Keto et al. ihren Wert von ebenfalls $5,5 \pm 1$ ns mit Elektronenstrahlanregung bei einem Druck von 30 Atm gemessen haben.

5.2. Krypton

Die Messungen an Krypton waren zum Teil weniger umfangreich als bei Xenon. Jedoch haben wir keine Hinweise darauf gefunden, daß grundsätzliche Unterschiede in der Kinetik des Zerfalls gegenüber Xenon bestehen, und so sollten die dortigen Ergebnisse auch auf Krypton übertragbar sein.

$1P_1$ - Zustand: Der $1P_1$ zerfällt nach unseren Messungen mit einer Zweierstoßkonstanten von $3,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Zwischenreservoir bis zum strahlenden Zerfall aus dem I. und II. Kontinuum ist mit einiger Sicherheit der $3P_2$. Möglicherweise spielt auch der $3P_1$ eine Rolle.

Vergleich: Lechner und Ericson (LE74) haben mit Elektronenanregung direkt die Emission im Bereich des $1P_1$ gemessen und geben für den Zerfall eine unserem Wert ähnliche

Zweierstoßkonstante von $4,16 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ an. Im Widerspruch dazu stehen die von Salamero et al. (SB878) gefundenen Zerfallskonstanten, wobei allerdings deren Zuordnung zum 1p_1 eher spekulativ ist.

3p_1 - Zustand : Eine Zweier- und Dreierstoßkonstante für den Zerfall des 3p_1 läßt sich aus den wenigen, nur ungenau bestimmten Zerfallsraten kaum angeben. Rechnet man von der Dreierstoßkonstanten des 3p_2 , wie bei Xenon, auf den 3p_1 zurück, erhält man einen Wert von $1 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Nach Abb. 50a muß dann die Zweierstoßkonstante etwa $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ betragen (dieser Wert entspricht dem von Xenon), um die bestimmten Zerfallsraten zu erklären.

3p_2 - Zustand : Der 3p_2 zerfällt mit einer Dreierstoßkonstanten von $1,78 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ und einer Zweierstoßkonstanten von $2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Fraglich ist, wodurch die im Vergleich zu Xenon sehr große Zweierstoßkonstante zu erklären ist. Die gegenüber Xenon nur etwa ein Viertel so große Dreierstoßkonstante ist möglicherweise auf eine geringere Pseudodreierstoßkonstante aufgrund der schwächeren Van-der-Waals Wechselwirkung zurückzuführen.

Vergleich : Eine sehr gute Übereinstimmung der Dreierstoßkonstanten ergibt sich mit dem Wert von $1,82 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ von Salamero et al. (SB878) und etwas weniger gut mit den $2,11 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ von Lechner und Ericson (LE74). Bei den Zweierstoßkonstanten ist die Abweichung, insbesondere zu dem Wert von Lechner, größer (\approx Faktor 3).

$^1g, 0_g^-$: Der vom 3p_2 über einen Potentialwall von ca. $90 \pm 30 \text{ meV}$ ausgehende bindende $^1g, 0_g^-$ wird vom 3p_2 über Dreierstöße bzw. vom $0_u^+(v')$ über Zweierstöße bevölkert. Bestimmt durch die Höhe des Potentialwalls findet etwa 2% der Zerfälle über den $^1g, 0_g^-$ statt, der durch strahlende stoßinduzierte Übergänge, die einen

Beitrag im Wellenlängenbereich des 1. Kontinuums liefern, mit einer Zweierstoßkonstanten von $\approx 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ in den 0_g^+ Grundzustand zerfällt.

$^1u, 0_u^- (0)$: Die von uns bestimmte strahlende Lebensdauer beträgt 149 ns , wobei der Fehler schätzungsweise mit einigen ns angesetzt werden kann. Eine Druckabhängigkeit der Lebensdauer des $^1u, 0_u^- (0)$ wurde nicht gefunden.

Vergleich : Es ergibt sich eine signifikante Diskrepanz zu den Messungen der anderen Autoren, die Werte zwischen $250 \pm 20 \text{ ns}$ und $353 \pm 10 \text{ ns}$ für die strahlende Lebensdauer angeben. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß bei unselektiver Anregung ausgeprägte Kaskadenzerfälle mit langen Abklingzeiten aus höheren angeregten Zuständen auftreten können. Ungenügende Berücksichtigung dieser Tatsache muß dann zu Fehlinterpretationen der Meßdaten führen. Dafür spricht insbesondere, daß die Lebensdauer des 1p_1 bei Krypton groß ist (Zerfall mit Zweierstoßkonstante $3,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), was von anderen Autoren beim Fit kaum berücksichtigt wird. Wenn eine solche Vernachlässigung bei Xenon ohne Folgen bleibt, so deshalb, weil der 1p_1 dort mit einer Zweierstoßkonstanten von $6,65 \pm 1,00 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (SS77) wahrscheinlich in den benachbarten (Abstand 84 cm^{-1}) $6p(1/2)_1$ Zustand zerfällt. Bei Krypton ist dieser Zerfall aufgrund des hohen energetischen Abstandes von 5320 cm^{-1} nicht möglich. Unverständlich bleibt jedoch bei dieser Erklärung, warum auch Bonifield (BRW78) einen Wert von 265 ns gemessen hat, trotz selektiver Anregung mit Synchrotronstrahlung im Bereich des 3p_1 .

$0_u^+(0)$: Der schwingungsrelaxierte 0_u^+ Zustand zerfällt nach unseren Messungen mit einer strahlenden Lebensdauer von $5,2 \pm 1 \text{ ns}$. Dagegen geben Bonifield et al. (BRW78) einen Wert von nur $3,3 \text{ ns}$ an.

Tabelle 15 Zerfallskonstanten von Xenon. (Druckunabhängige Konstanten in ns^{-1} , Zweierstoßkonstanten in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, Dreierstoßkonstanten in $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$.)

| Diese Arbeit | Andere Autoren |
|---|--|
| Zerfallskonstanten des $^3\text{P}_1$ | |
| $1 \cdot 10^{-12} \text{ p} + 5 \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ | $2,8 \cdot 10^{-13} \text{ p} + 4,5 \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ (LPCT75) |
| Zerfallskonstanten des $^3\text{P}_2$ | |
| $7,8 \cdot 10^{-14} \text{ p} + 7,5 \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ | $3,75 \cdot 10^{-15} \text{ p} + 8,7 \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ (TA70) $2 \cdot 10^{-14} \text{ p} + 7,4 \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ (Haa78) $(8,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ (M8878) $(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ (LPCT75) $(5 \pm 1,4) \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ (RJ75) $(8,55 \pm 0,07) \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ (Wie74) $(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ (FECF71) $2,5 \cdot 10^{-32} \text{ p}^2$ (BM70) |
| Strahlende Lebensdauer des hochschwingungsangeregten 0_{U}^+ (in ns) | |
| 2,5 | 2 (GLS77) ; $1,58 \pm 0,05$ (PWR77) |
| Intersystem Crossing vom $1_{\text{U}}, 0_{\text{U}}^-(v)$ in den $0_{\text{U}}^+(v)$ | |
| $(2 \pm 1) \cdot 10^{-12} \text{ p}$ | |
| Schwingsrelaxation des $1_{\text{U}}, 0_{\text{U}}^-$ und 0_{U}^+ | |
| $(2,5 - 3,5) \cdot 10^{-11} \text{ p}$ | $8 \cdot 10^{-11} \text{ p}$ (BRW78) |

Fortsetzung von Tabelle 15

| Diese Arbeit | Andere Autoren |
|--|---|
| Strahlende Lebensdauer des $0_{\text{U}}^+(0)$ (in ns) | |
| $5,5 \pm 1$ | $5,5 \pm 1$ (KGW74) $6,22 \pm 0,80$ (KGB76) 4 ± 1 (KFRE74) $4,8$ (BRW78) |
| Strahlende Lebensdauer des $1_{\text{U}}, 0_{\text{U}}^-(0)$ (in ns) | |
| 101 | 96 ± 5 (KGW74) 99 (LPCT75) 100 ± 2 (KGB76) 102 ± 2 (M8878) 101 ± 20 (Haa78) 100 (BRW78) 112 (PWR78) 60 (GLS77) |
| Intersystem Crossing $1_{\text{U}}, 0_{\text{U}}^-(0) \longrightarrow 0_{\text{U}}^+(0)$ | |
| $3,1 \cdot 10^{-14} \text{ p}$ | $4,6 \cdot 10^{-15} \text{ p}$ (BRW78) ; $(6,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-15} \text{ p}$ (KGB76) |
| Intersystem Crossing $0_{\text{U}}^+(0) \longrightarrow 1_{\text{U}}, 0_{\text{U}}^-(0)$ | |
| | $1,2 \cdot 10^{-13} \text{ p}$ (BRW78) $(1,25 \pm 0,68) \cdot 10^{-13} \text{ p}$ (KGB76) |
| Strahlende Lebensdauer des $^3\text{P}_1$ (in ns) | |
| | $3,46 \pm 0,09$ (MRP77) |

Tabelle 16 Zerfallskonstanten von Krypton. (Druckunabhängige Konstanten in ns⁻¹, Zweierstoßkonstanten in cm³s⁻¹, Dreierstoßkonstanten in cm⁶s⁻¹.)

| Diese Arbeit | Andere Autoren |
|--|--|
| Zerfallskonstanten des ¹ p ₁ | |
| 3,2 · 10 ⁻¹³ p | 4,16 · 10 ⁻¹³ p (LE74) 8,6 · 10 ⁻⁵ + 1,1 · 10 ⁻¹⁵ p + 1,72 · 10 ⁻³³ p ² (SBB78) |
| Zerfallskonstanten des ¹ g, ⁰ g | |
| 2,2 · 10 ⁻¹³ p | |
| Zerfallskonstanten des ³ p ₁ | |
| 1 · 10 ⁻¹² p + 1 · 10 ⁻³² p ² | |
| Zerfallskonstanten des ³ p ₂ | |
| 2,0 · 10 ⁻¹³ p + 1,78 · 10 ⁻³² p ² | 6,4 · 10 ⁻¹⁴ p + 2,11 · 10 ⁻³² p ² (LE74) 1,2 · 10 ⁻¹³ p + 1,82 · 10 ⁻³² p ² (SBB78) 4,7 · 10 ⁻¹⁴ p + 2,55 · 10 ⁻³² p ² (Haa78) |
| Schwingersrelaxation des ¹ u, ⁰ u ⁻ und ⁰ u ⁺ | |
| | 7 · 10 ⁻¹¹ p (BRW78) |
| Strahlende Lebensdauer des ⁰ u ⁺ (0) (in ns) | |
| 5,2 ± 1 | 3,3 (BRW78) |

Fortsetzung von Tabelle 16

| Andere Autoren | |
|--|---|
| Strahlende Lebensdauer des ¹ u, ⁰ u ⁻ (0) (in ns) | |
| 149 | 250 ± 20 (SBB78) ; 265 (BRW78) 290 ± 30 (Haa78) ; 295 (LE74) 353 ± 10 (ORR74) |
| Intersystem Crossing ¹ u, ⁰ u ⁻ (0) ⁰ u ⁺ (0) | |
| | ≤ 2,9 · 10 ⁻¹⁵ p (BRW78) |
| Intersystem Crossing ⁰ u ⁺ (0) ¹ u, ⁰ u ⁻ (0) | |
| | ≤ 5,6 · 10 ⁻¹⁴ p (BRW78) |
| Strahlende Lebensdauer des ¹ p ₁ (in ns) | |
| | 3,11 ± 0,12 (MRP77) |
| Strahlende Lebensdauer des ³ p ₁ (in ns) | |
| | 3,18 ± 0,12 (MRP77) |

6. Mathematische Auswertung der Abklingkurven

6.1. Beispiele für Abklingkurven und Kaskadenprozesse

Zum besseren Verständnis der gemessenen Abklingkurven sollen an Hand einfacher theoretischer Modelle Möglichkeiten für deren Zustandekommen aufgezeigt werden. Dabei wird, wie im Experiment, eine deltaförmige Anregung des obersten Zustandes angenommen. Die "beobachteten" Zerfälle sind jeweils geschlängelt gezeichnet.

Abb. 56a

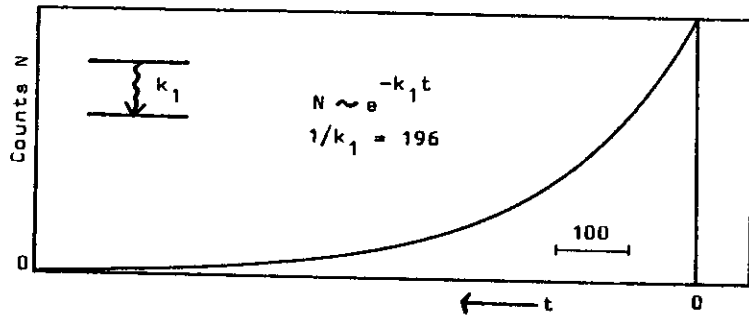


Abb. 56b

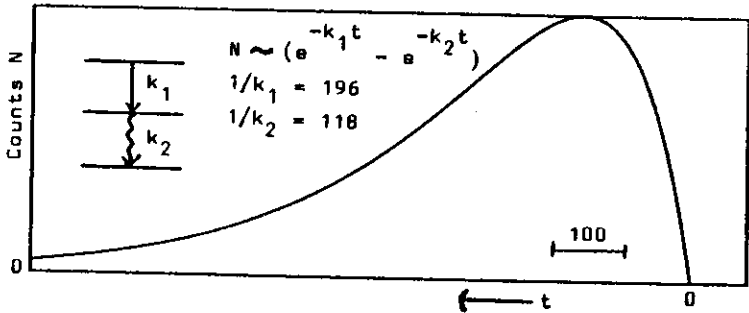


Abb. 56c

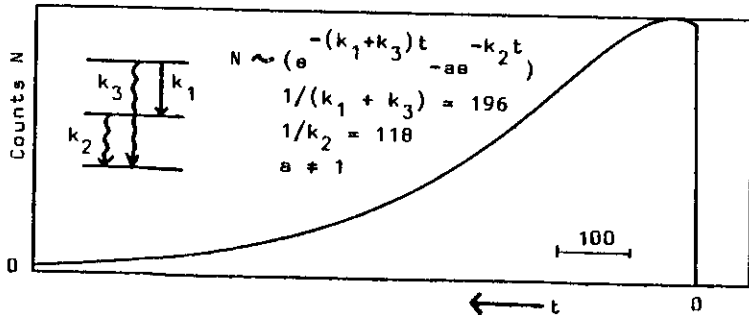
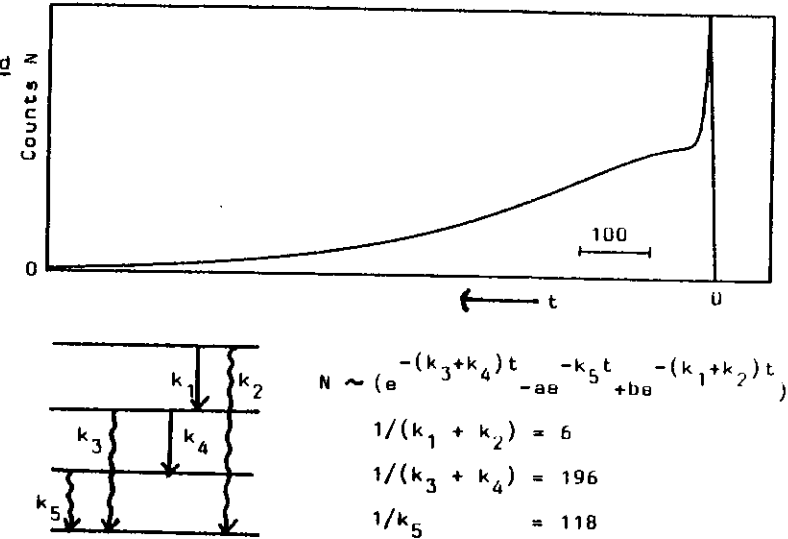


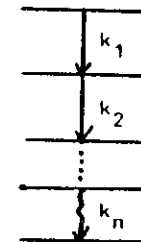
Abb. 56d



Allgemein läßt sich der Zerfall durch eine Summe von Exponentialfunktionen (Expfktn.) darstellen, deren Zahl der der beteiligten angeregten Zustände entspricht. Die jeweiligen Zerfallsraten sind die inversen Lebensdauern dieser Zustände.

Mögliche Beschreibung einer Schwingungsrelaxation

Die Schwingungsrelaxation erfolgt über eine Vielzahl von Vibrationsniveaus, deren Lebensdauer (strahlende und Zerfall durch Zweierstöße) in erster Näherung als gleich angesehen werden kann. Für einen solchen Zerfallsprozeß erhalten wir die stark vereinfachte Lösung:



$k=k_1=k_2=\dots=k_n ; \tau \approx 1/k$

$N \sim t^{n-1} e^{-kt}$ (Diese Formel habe ich bis $n=3$ nachgerechnet. Sie gilt aber sicher auch für $n > 3$.)

Spezielle Eigenschaften dieser Funktion (siehe Abb.57) sind ($n' \approx n-1$):

- a) Lage des Maximums bei $t_{\max} = n' \cdot \tau$
- b) Die Form in der Nähe des Maximums.
Durch Taylorentwicklung um die Lage des Maximums ($t' = t - n'\tau$) ergibt sich näherungsweise

$$N \sim e^{-\frac{t'^2}{2n\tau^2}} \quad \text{für } t'/\tau \ll \frac{3n}{2}$$

Die Halbwertsbreite (FWHM = $\tau \cdot (8n \cdot \ln 2)^{1/2}$) erhält man richtig, wenn $n' \gg 0,6$ gilt.

Die sich hieraus ergebenden einfachen Beschreibungs- und Auswertungsmöglichkeiten der Schwingungsrelaxation erfordern allerdings speziell darauf ausgerichtete Messungen, die bei dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen. Diese Ausführungen sind daher nur als Anregung zu betrachten.

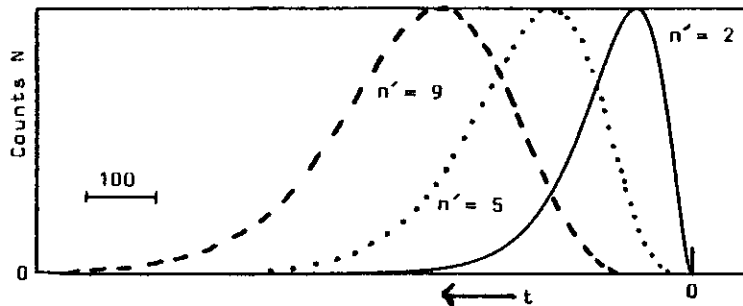


Abb.57 Aufgetragen ist die Funktion $N(t) = t^{n'} \cdot e^{-t/\tau}$ mit $\tau = 10$ für die in der Zeichnung angegebenen Werte n' . Man beachte die symmetrische Form (Gaußkurve) in der Umgebung des Maximums.

6.2. Fit von Exponentialfunktionen

Def: $G(x_i)$ = gemessene diskrete Funktion.

$$H(x) = \sum_n a_n e^{-k_n x} + a_0 \quad \text{theoretische Funktion}$$

Die Aufgabe, eine Summe von Exponentialfunktionen an eine Meßkurve anzupassen, ist ein in der Physik häufig auftretendes Problem. Dabei sind oft nicht nur die a_i und k_i unbekannt, sondern auch die Anzahl der Expfktn. n . Neben den allgemein gebräuchlichen Least-Square-Fit-Verfahren sind dazu einige analytische Verfahren entwickelt worden. So eine Momentenmethode (ZZID69) und eine Methode (Stö78), die so etwas wie eine spektrale Zerlegung der Meßfunktion nach den Exponenten liefert.

Leider kranken jedoch alle analytischen Verfahren daran, daß sie

- 1) eine "gute" Statistik benötigen
- 2) ein Untergrund große Schwierigkeiten macht
- 3) eine sehr begrenzte Auflösung haben
(die k_i müssen sich ca. um mindestens einen Faktor 2 unterscheiden).

Einfach erkennen läßt sich die Problematik an der Momentenmethode. Soll eine Summe von nur zwei Expfktn. angepaßt werden, müssen bereits die ersten vier Momente, also

$$\sum G(x_i), \sum x_i G(x_i), \sum x_i^2 G(x_i), \sum x_i^3 G(x_i)$$

berechnet werden. Bei nur hundert Meßpunkten wird damit der letzte Punkt bei $\sum x_i^3 G(x_i)$ demnach $100^3 = 10^6$ mal so stark gewichtet wie der mit gewöhnlich weit besserer Statistik gemessene 1. Meßpunkt

Jedoch soll auch der Vorteil dieser Verfahren nicht ungenannt bleiben: Man kommt ohne Startwerte aus und braucht die Zahl der Expfktn. nicht zu kennen.

Wir haben uns für ein Least-Square-Verfahren entschieden, das im Folgenden erläutert werden soll:

Betrachten wir im praktischen Experiment ein zu einem bestimmten Kanal des Vielkanalanalysators gehöriges Zeitintervall. Die Wahrscheinlichkeit P nach einer einzigen Anregung einen Zählimpuls in diesen Kanal zu erhalten sei wesentlich kleiner als 1. Die Gesamtmeßzeit und damit die Zahl der Anregungen n sei so groß, daß $n \cdot P \gg 1$ ist. $n \cdot P$ entspricht in unserer Bezeichnungsweise gerade $H(x_i)$. Nach der Wahrscheinlichkeitstheorie ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit W_i , bei einer einzelnen Messung einen bestimmten Wert $G(x_i)$ zu messen

$$W_i(G(x_i)) = e^{-\frac{(G(x_i) - H(x_i))^2}{2H(x_i)}}$$

also eine Gaußverteilung um $H(x_i)$ mit der Standardabweichung $\text{SQRT}(H(x_i))$.

Die Wahrscheinlichkeit, die gesamte Meßkurve bei einem Experiment zu erhalten, ist dann proportional zum Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten W_i

$$W = \prod W_i$$

Somit haben wir die zu optimierende Funktion W gefunden, deren absolutes Maximum nun durch Variation der Parameter zu suchen ist.

Logarithmieren von W und nachfolgendes Weglassen eines konstanten Summanden führt auf die handlichere Form

$$W' = \sum_i \frac{(G(x_i) - H(x_i))^2}{H(x_i)}$$

mit der Forderung: W' soll minimal werden.

Erreicht haben wir so eine Zurückführung unseres Problems der Kurvenanpassung auf ein Leastsquare-Fit Problem, wobei gleichzeitig die "richtige" Gewichtung auf natürliche Weise nahegelegt wird. Zu bemerken ist noch, daß W' genau die Größe darstellt, die für einen χ^2 -Test für die Güte eines Fits benötigt wird. Umgekehrt gesagt: der χ^2 -Test ist genau das dem Problem angemessene Testverfahren.

Wie später noch erläutert werden wird, ist allerdings die Frage der Gewichtung nicht sehr entscheidend, ebenso die Aussage eines Fit-Festes eher fragwürdig.

6.2.1. Praktische Ausführung des Fits

Bei der praktischen Durchführung des Leastsquare-fits muß die Anzahl der beteiligten Exponentialfunktionen als bekannt vorausgesetzt werden, da sie kein kontinuierlicher Parameter ist. Deren Zahl bleibt dennoch groß ($2n+1$), wenn wir sinnvollerweise einen konstanten Untergrund (Dunkelstrom des Photomultipliers) mit fitten.

Das Standardverfahren zum Fit (Zur65) geht davon aus, daß sich die anzupassende Funktion H als Funktion der Parameter im Bereich zwischen geschätzten und wahren Werten einigermaßen als Gerade annähern läßt. Für die k_n ist diese Forderung nur sehr schwer erfüllbar, d.h. die k_n müssen in einer Genauigkeit geschätzt werden, wie es in den seltensten Fällen möglich ist. Andernfalls divergiert das Verfahren und man kann lediglich mit neuen Startwerten erneut sein Glück versuchen.

So wurde folgende Methode angewandt:

Setzt man die k_n als bekannt voraus, lassen sich die a_n als lineare Parameter von $H(x)$ nach dem Standardverfahren in einem Schritt, ohne Startwerte, anpassen. Man erhält ein lineares Gleichungssystem für die Fehlergleichungen, das natürlich leicht analytisch lösbar ist. Damit ist die Zahl der freien Parameter von $2n+1$ auf n , also die Anzahl der unbekanntenen k_n , reduziert. Wie sieht nun die Fehlerfunktion F (Um die Frage einer Gewichtung offenzuhalten, verwenden wir hier die Bezeichnung F . F entspricht im speziellen Fall dem bekannten W') als Funktion der k_n aus? (Die Koeffizienten a_n jeweils angepaßt). Aufschluß darüber geben qualitativ die Abbildungen 58a,b.

Eine Expfktn.

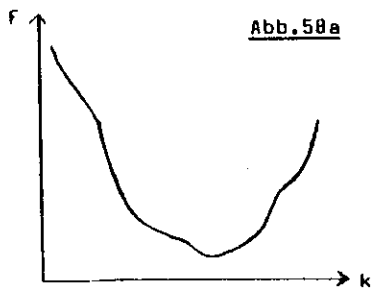


Abb.58a

Zwei Expfktn.

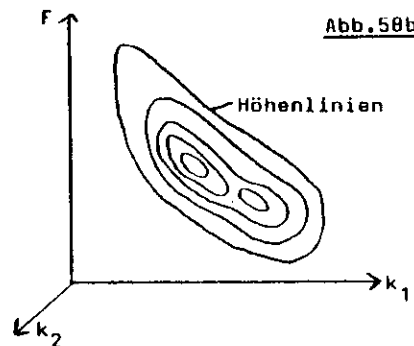


Abb.58b

Abb.58a,b Fehlerfunktion F als Funktion der Parameter k_n .

Wie läßt sich das Minimum von F finden?

Die einfachste Methode ist das Ausprobieren. Man schätzt den k -Bereich, in dem die k_n liegen könnten und sucht diesen Bereich, indem man ein Raster darüber legt, Punkt für Punkt auf das Minimum hin ab. Dann verkleinert man das Raster und grenzt so das Minimum weiter ein. Bei dieser Methode steigt jedoch der Rechenaufwand exponentiell mit der Zahl der k_n , so daß die Anwendung uns bei mehr als zwei Expfktn. nicht besonders rationell erscheint.

Näherungsmethode "Steepest descent"

Vorgehen:

- 1) Ein Startwert (k_1, k_2, \dots) wird geschätzt
- 2) $\text{grad}(F) = \left(\frac{\partial F}{\partial k_1}, \frac{\partial F}{\partial k_2}, \dots \right)$ wird ausgerechnet, wobei man die Ableitungen durch die entsprechenden Differenzenquotienten ersetzen kann.
- 3) Eine Verbesserung wird in Richtung $(-\text{grad}(F))$ erzielt (siehe Abb.59).
- 4) In Richtung $(-\text{grad}(F))$ werden zwei Punkte in doppeltem und einfachem Abstand vom Ausgangspunkt gesucht, so daß der mittlere Punkt zum kleinsten F -Wert gehört (bei Mißerfolg jeweils Verdoppelung bzw. Halbierung der Strecke.)

- 5) Mittels quadratischer Interpolation wird das Minimum von F gesucht. (Siehe Abb. 60)
- 6) Der gefundene Punkt (Scheitelpunkt der Parabel) dient als neuer Startwert. Weiter bei 2)

Abbruch: Wenn keine wesentliche Verbesserung mehr erzielt wird.

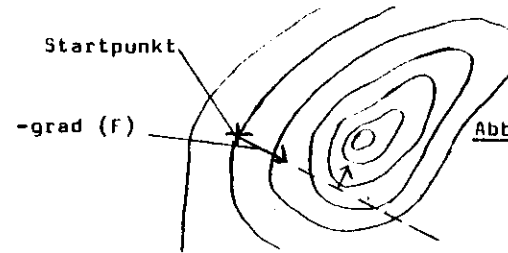


Abb.59 Eine Verringerung des Fehlers wird in Richtung $-\text{grad}(F)$ erzielt.

Dieses Vorgehen hat folgende Vorteile :

- a) Es konvergiert immer, da nur Schritte in Richtung einer Verbesserung zugelassen werden.
- b) Das Minimum wird mit einer geringen Schrittzahl erreicht, da jede Verbesserung im Idealfall (hängt davon ab, wie gut im Einzelfall die quadratische Interpolation ist) senkrecht auf der Vorhergehenden steht.
- c) Wegen a) kommt es auf die genaue Schätzung der Anfangsparameter nicht so genau an.

Nachteil : Wenn man in ein Nebenminimum gelangt ist, kommt man nicht wieder heraus. Man muß dann andere Startwerte wählen. Hier liegt der Vorteil des Probierversfahrens.

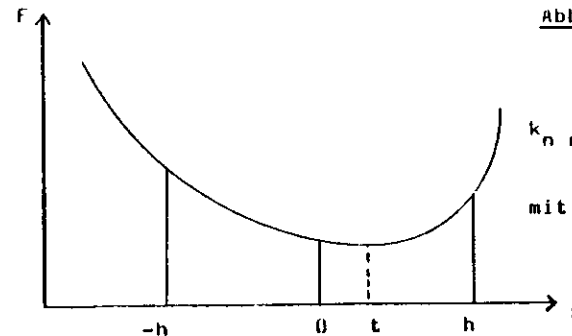


Abb.60 Quadratische Interpolation

$$k_n \text{ neu} = k_n \text{ alt} - t \cdot \frac{\partial f}{\partial k_n}$$

$$\text{mit } t = - \frac{h \cdot (f(h) - f(-h))}{f(h) - 2f(0) + f(-h)}$$

6.2.2. Rechnerische Auswertung der Abklingkurven

Die rechnerische Auswertung der zeitaufgelösten Messungen wurde nach den vorgenannten Verfahren durchgeführt. Gefittet wurde mit einer Summe von 1-3 Exponentialfktn. plus Untergrund. Als Rechner für das geschriebene Fortranprogramm diente eine PDP 11/45. Da die Idee einer Gewichtung, wie hergeleitet, erst später auftauchte, wurden die Fits ohne Gewichtung (Gew=1) vorgenommen. Eine nachträgliche Rechtfertigung dafür ergibt sich aus Tatsache, daß zumindest bei den Kryptonmessungen Störungen in der Elektronik (überlagerter Brumm) auftraten, die die Annahme einer rein statistischen Verteilung mit einer Standardabweichung, die gleich der Quadratwurzel aus der Zählrate ist, nicht erlaubt. Einige probeweise Fits mit Gewichtung (ca. 10-fache Rechenzeit !) brachten gleiche Ergebnisse, wie ohne Gewichtung.

Es ergaben sich folgende Erfahrungen:

- 1) Ein Fit mit nur einer Expfktn. ist völlig problemlos.
- 2) Ein Fit mit zwei Expfktn. ist ebenfalls unproblematisch. In den meisten Fällen ist eine Schätzung der Startwerte k_n mit 50% Genauigkeit hinreichend. Allerdings verläuft die Fehlerfunktion F in der Nähe des Minimums in Richtung $k_1+k_2 = \text{const.}$ ziemlich flach und hat kleine Nebenminima. Der Versuch, ein Raster 30 x 30 über ein solches Gebiet zu legen, ergab für die entsprechende Abklingkurve etwa folgenden Verlauf der Höhenlinien (Abb.61).

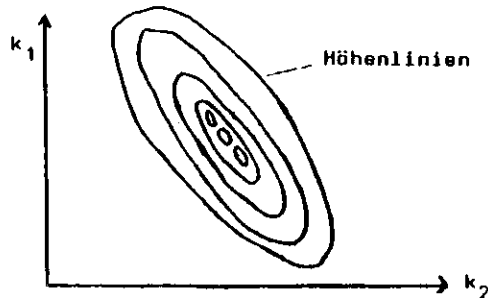


Abb.61

Bei etwa 10% Abweichung vom Minimum steigt der Fehler in allen Richtungen drastisch an. Verantwortlich für die Spannweite der möglichen Lösungen ist somit die bei unseren Kurven nicht besonders gute Statistik (nur ca. 700-2500 Counts im Maximum). Welcher der Punkte mit annähernd gleichen Fehlern jedoch der "wahre" Punkt ist, läßt sich von der Meßkurve her prinzipiell nicht eindeutig beantworten.

- 3) Ein echter Fit mit drei Expfktn. wurde nicht durchgeführt, da er bei optisch hervorragendem Resultat und gleichen Fehlern eine sehr starke Abhängigkeit von der Wahl der Anfangparameter zeigte. Der Grund dafür ist sicherlich überwiegend in der schlechten Statistik zu suchen und der Erschwernis, daß die zu fittenden Zeiten sehr nahe (ca. maximal ein Faktor 2 zwischen maximaler und minimaler Zeit) beieinanderlagen. Bei den Kurven, wo eine Anpassung mit zwei Expfktn. nicht möglich war, konnte glücklicherweise eine Zerfallskonstante k_3 als bekannt vorausgesetzt werden. Damit ist das Problem wieder auf das zweier unbekannter k_n zurückgeführt (der zugehörige Koeffizient wird selbstverständlich mit angepaßt).

Rechenzeit

Die Rechenzeit auf der PDP 11/45 beträgt pro Näherungsschritt bei einem 200-Punkte Spektrum ca. 5 sec. Bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums sind etwa 5-10 solcher Schritte erforderlich. Die geringe Rechenzeit erklärt sich durch eine konsequent ausgeführte Laufzeitoptimierung. Summen sind, wo immer möglich, durch Summenformeln ausgedrückt, Funktionswerte werden als gleichabständig (Abstand 1) angenommen.

Die mit weniger als 10% Abweichung gute Übereinstimmung der Wertepaare unterstreicht zumindest, daß das zugrundegelegte sehr einfache Modell eine gute Näherung für den Zerfallsmechanismus darstellt. Der große relative Fehler bei * ist darauf zurückzuführen, daß sich zwei der gefitteten Zerfallsraten um nur 3% unterscheiden. Daraus resultiert ein größerer Fehler bei der Bildung des Quotienten der Zerfallsratendifferenzen.

4.3.3.3. Zerfall über den 0_U^+ Zustand

Einen direkten Einblick in den Intensitätsanteil, der nicht über den 1_U , sondern über den 0_U^+ Schwingungsgrundzustand zerfällt, gibt Abb.47 für den speziellen Fall 1050 Torr, 1470 Å Anregung.

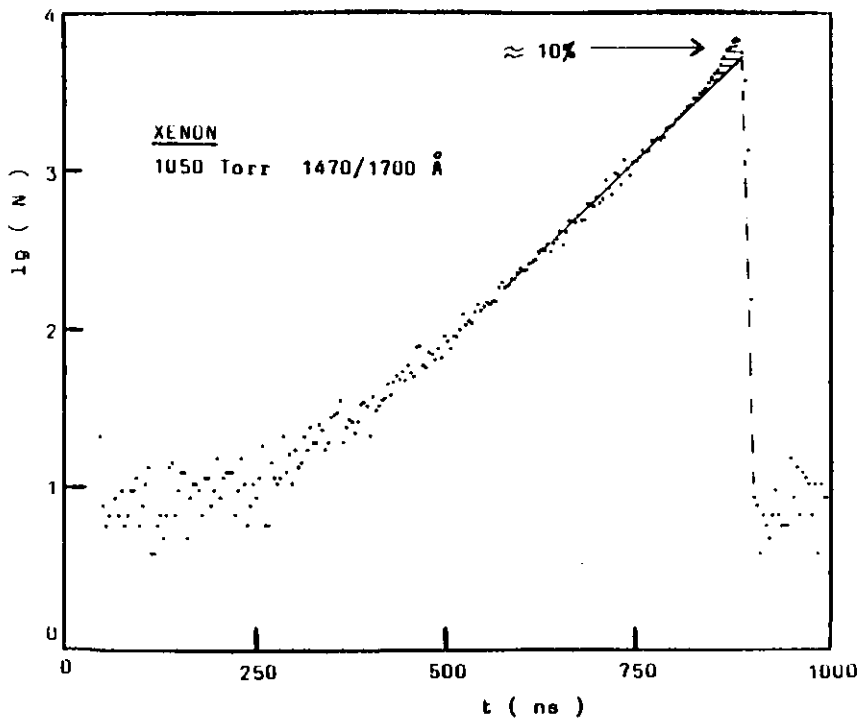


Abb.47 Abklingkurve des 11. Kontinuums von Xenon. Der Intensitätsanteil von $\approx 10\%$, der über den 0_U^+ Zustand zerfällt, ist gestrichelt. Man beachte den logarithmischen Maßstab der y-Achse!

6.2.3. Einfluß der Kanalbreite des Vielkanalanalysators

Die endliche Kanalbreite des Vielkanalanalysators hat eine Integration über das entsprechende Zeitintervall zur Folge. Bei konstanter Kanalbreite Δt geht die kontinuierliche Funktion

$$f(t) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot e^{-k_i t} + a_0$$

in die diskrete Funktion

$$f'(m\Delta t) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot \underbrace{\frac{1-e^{-k_i \Delta t}}{k_i \Delta t}}_{\equiv a'_i} \cdot e^{-k_i m\Delta t} + \underbrace{a_0 \Delta t}_{\equiv a'_0} ; m=1,2,3,\dots$$

über. Mit den oben gemachten Definitionen von a'_i, a'_0 erhalten wir wieder die gleiche Form wie ohne Integration.

6.2.4. Zeitauflösung (Apparatfunktion)

Laufzeitschwankungen der Signale im Multiplier und der nachfolgenden Elektronik begrenzen die erreichbare Zeitauflösung. Die tatsächlich gemessene Abklingkurve $g(t)$ ergibt sich als Faltung der wirklichen Funktion $f(t)$ mit der sogenannten Apparatfunktion $A(t)$.

$$* g(t) = \int_0^t f(t-t') \cdot A(t') \cdot dt'$$

Die Apparatfunktion beschreibt dabei die Antwort auf eine deltaförmige Testfunktion $f(t)$. In unserem Fall haben wir das Glück, daß der Speicherring einen sehr kurzen Lichtpuls von nur ca. 0,130 ns liefert. Für unsere Zwecke kann das als deltaförmig angesehen werden.

Abbildung 62 zeigt die damit aufgenommene Apparatefunktion unserer Meßeinrichtung, bestehend aus Photomultiplier und Elektronik. (Die Auflösung wird allerdings im Wesentlichen durch den BX 760 Multiplier begrenzt.)

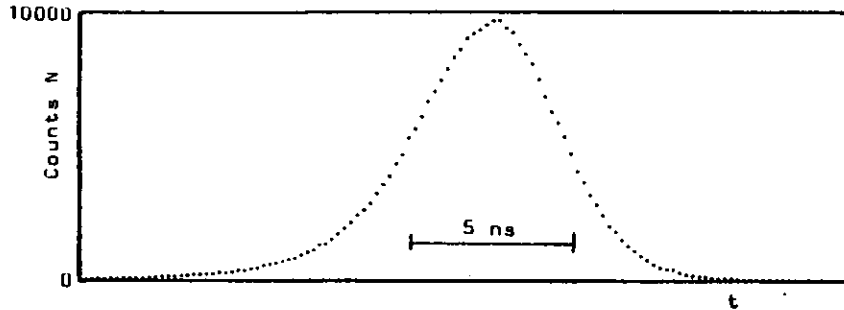


Abb.62 Apparatefunktion der Meßeinrichtung, gemessen mit Streulicht (FWHM ca. 0,130 ns).

Betrachten wir nun den speziellen Fall, in dem $f(t)$ eine einfache Summe von Expfktn. ist. (Ein Untergrund kann bei Bedarf später hinzugefügt werden.)

$$f(t) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot e^{-k_i t}$$

Nach Gleichung * wird daraus durch Faltung mit $A(t)$:

$$g(t) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot e^{-k_i t} \cdot \underbrace{\int_0^t e^{-k_i t'} \cdot A(t') \cdot dt'}_{= I_i(t)}$$

Da $A(t)$ im Allgemeinen eine endliche Länge hat, d.h. für ein $t > t_0$ (nahezu) verschwindet, werden die Integrale $I_i(t)$ für t größer t_0 unabhängig von der Zeit ($I_i(t) \rightarrow I_{i0}$). Sie können dann wieder mit den a_i zu einem a_i' zusammengefaßt werden. $g(t)$ hat somit die gleiche Form wie $f(t)$. Benutzen wir zum fit nur den Bereich t größer t_0 , in unserem Falle (Vergleiche Apparatefunktion) ca. 20 ns

nach Einsatz des ersten Signals, so spielt die Apparatefunktion bei der Bestimmung der Zerfallszeiten keine, die Genauigkeit begrenzende Rolle.

Zur Veranschaulichung mag das folgende einfache Beispiel der Faltung einer einzigen Exponentialfunktion, für verschiedene Z , mit einer Gaußfunktion als Apparatefunktion (Halbwertsbreite 5 entspricht etwa unserer Auflösung) dienen.

$$f(t) = e^{-t/Z}$$

$$A(t) = e^{-\frac{(t-10)^2 \cdot \ln 2}{6,25}} \quad \text{für } 0 \leq t \leq 20$$

$$= 0 \quad \text{für } t > 20$$

Das Ergebnis der Faltung zeigt Abb.63.

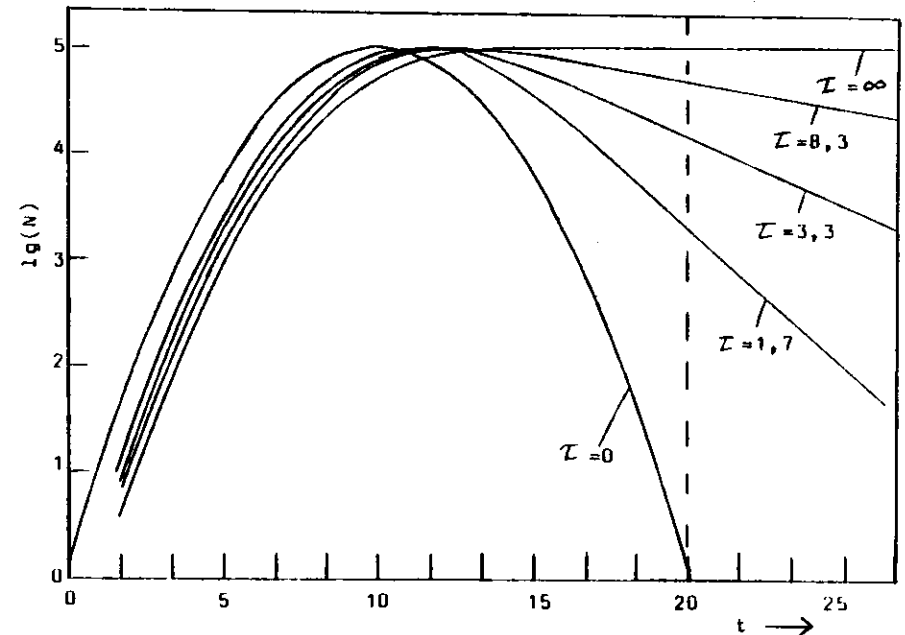


Abb.63 Faltung einer Expfktn. mit einer Gaußfunktion

6.2.5. Entfaltung

Für die genaue Bestimmung kurzer Abklingzeiten im ns-Bereich ist eine Entfaltung der Abklingkurven notwendig. Nur bei einer einzigen Expfktn. kommt man bei hinreichend großer Zählrate auch ohne Entfaltung ans Ziel, wenn man, siehe dazu die vorstehende Abb. 63, auf den größten Teil der Intensität verzichtet und nur den geraden Teil (in logarithmischer Darstellung) des Abfalls benutzt.

Statt den allgemeinen (und schwierigen) Versuch einer Entfaltung zu machen, um anschließend den Fit gesondert durchzuführen, verbinden wir beide Schritte miteinander. Dazu bedienen wir uns wieder unseres gewohnten Verfahrens der getrennten Anpassung von Koeffizienten und Exponenten.

Wie leicht zu sehen ist haben die Gleichungen*** und *** die gleiche Form:

$$h(t) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot h_i(k_i, t) \quad \text{mit}$$

$$h_i(k_i, t) = e^{-k_i \cdot t} \quad \text{in ** , bzw.}$$

$$h_i(k_i, t) = e^{-k_i \cdot t} \cdot I_i(t) \quad \text{in ***}$$

Wir brauchen also lediglich $e^{-k_i \cdot t}$ durch $e^{-k_i \cdot t} \cdot I_i(t)$ zu ersetzen, um alle weiteren Rechnungen in gewohnter Weise zu vollziehen. Alle Vorteile, wie z.B. die Vorgabe bekannter Zerfallskonstanten bei gleichzeitiger Anpassung des zugehörigen Koeffizienten, bleiben erhalten, was in vielen Fällen sehr wertvoll ist. Als Apparatefktn. benutzen wir die gemessene Funktion selbst, nicht irgendeine analytische Näherung. Ein gewisses Problem stellt die Wahl des Zeitpunktes $t=0$ dar, da dieser bei der Entfaltung eine zusätzliche unbekannte Größe darstellt. Man kann sie jedoch recht genau schätzen und durch mehrmaliges Probieren den besten Wert finden. (Mit fitten wäre sicher unproblematisch, erfordert aber Programmieraufwand, was sich für unsere wenigen Kurven nicht lohnt.)

7. Anhang: Fortran Programm zum Fit von Exponentialfunktionen.

Da das Programm in der Anwendung weitgehend selbst-erklärend ist, kann auf eine ausführliche Beschreibung verzichtet werden.

Zum Einlesen der zu fittenden Spektren bzw. zum Wegschreiben der Fitkurven dient das Integer-Funktion-Unterprogramm "IRDWRT(0)". Nach Aufruf von IRDWRT(0) wird vorausgesetzt, daß das Spektrum (gleichabständige x-Werte werden angenommen) auf den Speicherplätzen XY(2), XY(4), ..., XY(1024) gespeichert ist und zwar, wie bei den Abbildungen in der Arbeit, in zeitlich umgekehrter Richtung. Durch die Abfrage nach Anfangs- und Endpunkten wird der zu fittende Ausschnitt aus dem Spektrum festgelegt (Integer Zahlen zwischen 1 und 512, z.B. Bereich von XY(4) - XY(512) ist: Anfangspunkt 2, Endpunkt 256). Bei der Zahl der zu fittenden Expfktn. ist z.B. 32 anzugeben, wenn mit einer Summe dreier Expfktn. (+ Untergrund) gefittet werden soll, aber eine Lebensdauer als bekannt vorausgesetzt werden kann. Für die Zerfallszeiten sind zuerst die festzuhaltenden einzugeben, dann die zu variierenden. Die Gewichtung geschieht wie in Kapitel 6.2. angegeben. Optimiert und als Fehler ausgedruckt wird:

$$\left(\sum_{i=1}^N \frac{(f(x) - y_i)^2}{N} \right)^{1/2} \quad \text{ohne Gewichtung}$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{(f(x) - y_i)^2}{f(x)} \quad \text{mit Gewichtung}$$

Zu beachten beim Fit mit Gewichtung ist, daß bei fit Nr.0, d.h. der Anpassung mit den vorgegebenen Lebensdauern, der Fehler wie beim Fit ohne Gewichtung angegeben wird!

8. Literaturverzeichnis

- BOG75 T. L. Barr, D. Oes und F. R. Gilmore;
J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer
15, 625 (1975).
- BM70 R. Boucique und P. Mortier; J. Phys. D, 3,
1905 (1970).
- Bro76 R. Brodmann; Dissertation, Universität Hamburg
(1976). Interner Bericht DESY F 41-77/02.
- BRW78 T. D. Bonifield, F. H. K. Rambow, G. K. Walter,
M. V. Mc Casker, D. C. Lorents und R. A. Gutschek;
Stanford Synchrotron Radiation Laboratory
SSRL Report 9, 85 (1978).
- BZ77 R. Brodmann und G. Zimmerer; J. Phys. B 10,
3395 (1977).
- Cas75 M. C. Castex; Dissertation, Universität "Pierre
et Marie Curie" Paris (1975).
- Cas78 M. C. Castex; private Mitteilung.
- Chr71 L. G. Christophorou; "Atomic and Molekular
Radiation Physics" John Wiley (1971).
- Dyk72 Van Dyk; Phys. Rev. A5, 991 (1972).
- ELPW78 W.C. Ermler, Y. S. Lee, K. S. Pitzer und
N. W. Winter; J. Chem. Phys. 69, 976 (1978).
- FECP71 C. G. Freeman, M. J. Evan, R. F. C. Claridge und
L. P. Phillips; Chem. Phys. Lett. 10, 530 (1971).
- FSL73 J. M. Farrar, T. P. Schafer und Y. T. Lee;
"Transport Phenomena" AIP conference proceedings
No.11, ed. by J. Kestin (AIP, New York 1973).
- FYT74 D. E. Freeman, K. Yoshino und Y. Tanaka; J. Chem.
Phys. 61, 4880 (1974).
- GLS77 M. Ghelfenstein, R. Lopez- Delgado und H. Szwerc;
Chem. Phys. Lett. 49, 312 (1977).
- H50 G. Herzberg; "Molecular Spectra and Molecular
Structure Vol. I Spectra of Diatomic Molecules",
van Nostrand Reinhold Company, New York 1950.
- Haa78 D. Haaks; private Mitteilung.
- Hahn78 U. Hahn; Dissertation, Universität Hamburg
(1978). Interner Bericht DESY F41-78/10.

- HM76 W. J. Moore, D. O. Hummel; "Physikalische
Chemie", Walter de Gruyter, Berlin (1976).
- Hol51 T. Holstein; Phys. Rev. 83, 1159 (1951).
- KFRE74 H. A. Koehler, L. J. Ferderber, D. L. Hedhead
und P. J. Ebert; Phys. Rev. A9, 768 (1974).
- KGB76 J. W. Keto, R. E. Gleason Jr., T. D. Bonifield,
G. K. Walters und F. K. Soley; Chem. Phys. Lett.
42, 125 (1976).
- KGW74 J. W. Keto, R. E. Gleason Jr. und G. K. Walters;
Phys. Rev. Lett. 33, 1365 (1974).
- KK77 E. E. Koch und C. Kunz; "Synchrotronstrahlung
bei DESY, Ein Handbuch für Benutzer" Hamburg (1977).
- LE74 P. K. Lechner und R. J. Ericson; Phys. Rev. A
9, 251 (1974).
- LPCT75 P. K. Lechner, K. F. Palmer, J. D. Cook und
M. Thieneman; Phys. Rev. A 13, 1787 (1975).
- M70 R. S. Mulliken; J. Chem. Phys. 52, 5170 (1970).
- M74 R. S. Mulliken, Rad. Res. 59, 357 (1974).
- May74 T. Mayer- Kuckuk; "Physik der Atomkerne",
B. G. Teubner, Stuttgart (1974).
- M8878 P. Millet, A. Birot, H. Brunet, J. Galy,
B. Pons- Germain und J. L. Teyssier;
J. Chem. Phys. 69, 92 (1978).
- Mo49 C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", Natl. Bur.
Std. (U. S.) Circ. No. 467 (1949).
- MRP77 E. Matthias, R. A. Rosenberg, E. D. Poliakoff,
M. G. White, S. -T. Lee und D. A. Shirley;
Chem. Phys. Lett. 52, 239 (1977).
- ORR74 T. Oka, K. V. S. Rama Rao, J. L. Hedpath und
R. F. Firestone; J. Chem. Phys. 61, 4740 (1974).
- PUR77 E. D. Poliakoff, M. G. White, R. A. Rosenberg,
S. -T. Lee, E. Matthias und D. A. Shirley;
LBL - 6687 Preprint (1977).
- PUR78 E. D. Poliakoff, M. G. White, R. A. Rosenberg,
G. Thornton, E. Matthias und D. A. Shirley;
LBL - 7651 Preprint (1978).
- Rac42 G. Racah; Phys. Rev. 61, 537 (1942).

RJ75 J. K. Rice und A. W. Johnson; J. Chem. Phys. 63, 5235 (1975).

SBB78 Y. Salamero, A. Birot, H. Brunet, J. Galy, P. Millet und J. P. Montagne; private Mitteilung.

SKN78 E. O. Sire, G. H. Kohlmaier und E. Novak; J. Phys. B 11, 3165 (1978).

SS77 N. Sadeghi und J. Sabbagh; Phys. Rev. A 16, 2336 (1977).

St678 H. -J. Stöckmann; Nucl. Instr. and Meth. 114, 273 (1978).

TA70 R. R. Timpson und J. M. Anderson; Can. Jour. of Phys. 48, 1817 (1970).

Tho74 Anne P. Thorne; "Spectrophysics" Chapman and Hall, London (1974).

TPM78 G. Thornton, E. D. Poliakoff, E. Matthias, S. H. Southworth, R. A. Rosenberg, M. G. White und D. A. Southworth; LBL - 8335 Preprint (1978).

TYF73 Y. Tanaka, K. Yoshino und D. E. Freeman; J. Chem. Phys. 59, 5160 (1973).

WGHR77 C. W. Werner, E. V. George, P. W. Hoff und C. K. Rhodes; J. Quant. Elect. QE-13, 9, 769 (1977).

Wie74 W. Wieme; J. Phys. B 7, 850 (1974).

Zen33 C. Zener; Proc. Roy. Soc. 140, 660 (1933).

Zur65 R. Zurmühl; "Praktische Mathematik", Springer-Verlag, Berlin (1965).

ZZID69 I. Isenberg und B. D. Dyson; Biophysical Journ. 9, 1337 (1969).

Bezeichnungen

Zerfallsraten:

| Zerfallsrate | Zuordnung | gemessen im |
|--------------|-----------------|---------------|
| $k_1^{(1)}$ | $3p_2$ | I. Kontinuum |
| $k_2^{(1)}$ | $1_g, 0_g^-$ | I. Kontinuum |
| $k_1^{(2)}$ | $1_u, 0_u^-(0)$ | II. Kontinuum |
| $k_2^{(2)}$ | $3p_2$ | II. Kontinuum |
| $k_3^{(2)}$ | $3p_1$ | II. Kontinuum |

Zerfallskonstanten: Der Zusatz (2) bzw. (3) bedeutet Zweier- bzw. Dreierstoßkonstante.

$$\text{Beispiel: } k_1^{(1)} = k_1^{(1)(2)} p + k_1^{(1)(3)} p^2$$

Molekulare Zustände: Es erweist sich als zweckmäßig, bei den von $3p_1$ und $3p_2$ ausgehenden molekularen Zuständen nach der Schwingungsanregung zu differenzieren. Die solcherart unterschiedenen Zustände werden in der Diskussion weitgehend wie diskrete Niveaus behandelt. Es sind:

$$0_u^+(v) = 0_u^+ \text{ oberhalb des } 3p_2$$

$0_u^+(v); 1_u, 0_u^-(v)$ = Die entsprechenden Zustände schwingungsangeregt unterhalb des $3p_2$, jedoch nicht vollständig schwingungsrelaxiert.

$0_u^+(0); 1_u, 0_u^-(0)$ = Die entsprechenden Zustände schwingungsrelaxiert. Nur die untersten Schwingungsniveaus sind im thermischen Gleichgewicht besetzt.

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1977 bis 1979 in der Synchrotronstrahlungsgruppe des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg und der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronensynchrotron Hamburg.

Herrn Prof. Dr. G. Zimmerer danke ich für die Überlassung des Themas, seine Beteiligung an den Messungen und zahlreiche fruchtbare Diskussionen und Anregungen. Er hat dadurch wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Herrn Dr. D. Haaks möchte ich mich bedanken für seine Teilnahme am Experiment, insbesondere auch für die Zurverfügungstellung des Multipliers, sowie lehrreiche Diskussionen.

Für ihre Mithilfe bei den Experimenten danke ich weiter Frau M. C. Castex, Herrn S. S. Hasnain, Herrn B. Jordan, Herrn M. M. Nikitin und Herrn K. Sommer.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Frau U. Scheffer, die einen großen Teil dieser Arbeit in ihrer Freizeit geschrieben hat.

Den Mitgliedern der Gruppe F 41 danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt habe.

Hamburg, den 23.10.79