

spricht die aus den Schmieraufnahmen ersichtliche äußerst scharfe Struktur der Leuchtfrent.

Diese Annahme wird besonders plausibel im Hinblick auf die Schmieraufnahmen bei Xenon. Man sieht, daß hier sogar die reflektierte Stoßwelle nicht leuchtend bleibt, bis sie das Gebiet hinter der primären Stoßwelle erreicht, in dem eine bestimmte *kritische* Elektronendichte vorhanden ist. In diesem Moment erfolgt hinter der reflektierten Front sehr schnell die Einstellung des Ionisationsgleichgewichts und das bereits durchlaufene Gebiet leuchtet in einem durch die Trommelkamera nicht auflösbaren Zeitraum im Licht des Rekombinationskontinuums auf.

<sup>14</sup> Unter den oben gemachten Einschränkungen ergeben sich für alle untersuchten Gase Relaxationszeiten von 5 bis 10  $\mu\text{sec}$  Laborzeit bzw. 30 bis 100  $\mu\text{sec}$  Teilchenzeit. Diese Zeiten stehen mit Werten anderer Verfasser <sup>7-13</sup> nicht im Widerspruch und befinden sich in größenordnungsmäßiger

Über die Länge der beobachteten Relaxationszeiten können wir noch keine genauen Aussagen machen, da diese Effekte im Gegensatz zu den schließlich erreichten Gleichgewichtswerten sehr stark vom Reinheitsgrad des verwendeten Gases abhängen, über den wir keine hinreichend exakten Angaben machen können <sup>14</sup>. Es sind jedoch Versuche in Vorbereitung, die speziell der Aufklärung dieser Relaxationsphänomene dienen sollen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN und Herrn Doz. Dr. W. BÖTTCHER für die interessanten und klärenden Diskussionen, sowie dem Herrn Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, der dieses Vorhaben durch Personal- und Sachmittel förderte.

Übereinstimmung mit einer kürzlich erschienenen Theorie <sup>15</sup>.

<sup>15</sup> L. BIBERMAN u. I. YAKUBOV, Soviet Phys.-Tech. Phys. **8**, 1001 [1964].

## Untersuchung von Photodissoziationen des $\text{PH}_3$ im Quarz-UV durch absorptionsspektroskopische Blitzlichtphotolyse

D. KLEY und K. H. WELGE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **20 a**, 124—131 [1965]; eingegangen am 17. September 1964)

Mittels einer schnellen Blitzlichtphotolyseanordnung wurden Photodissoziationen des  $\text{PH}_3$  im Quarz-UV durch absorptionsspektroskopischen Nachweis der  $\text{PH}$ - und  $\text{PH}_2$ -Radikale untersucht. Das  $\text{PH}_3$ -Molekül besitzt oberhalb 1950 Å die beiden Dissoziationsmöglichkeiten



Die Absorptionsintensitäten der Radikalspektren nehmen bei niedrigen  $\text{PH}_3$ -Drucken (einige Zehntel Torr) innerhalb der ersten Mikrosekunden nach dem Photolyseblitz bei Zugabe von Fremdgasen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ) mit dem Fremddruck stark zu; die Zunahme ist beim  $\text{PH}$ -Spektrum von der Art der Zusatzgase abhängig. Diese Abhängigkeiten werden dadurch erklärt, daß die  $\text{PH}$ - und  $\text{PH}_2$ -Radikale größtenteils (> 90% bzw. > 60%) primär entweder schwingungsangeregt in den Elektronengrundzuständen oder in angeregten metastabilen Elektronenzuständen entstehen. Die Desaktivierung der  $\text{PH}_2^*$ -Radikale durch die Fremdgase erfordert größenordnungsmäßig  $10^5$  Stöße, während zur Desaktivierung der  $\text{PH}^*$ -Radikale wesentlich mehr Stöße notwendig sind. Ohne Zusatzgase reagieren die angeregten Radikale, bevor sie in die Grundzustände gelangen.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde der Absorptionskoeffizient des  $\text{PH}_3$  oberhalb 1950 Å gemessen und das  $\text{PH}_3$ -Absorptionsspektrum untersucht.

Die Photolyse des  $\text{PH}_3$  ist im Gegensatz zu der des isoelektronischen  $\text{NH}_3$  nur wenig untersucht worden. Im Quarz-UV wurde die photochemische Zersetzung von MELVILLE <sup>1</sup> mittels kontinuierlicher Bestrahlung und von OLDERSHAW und NORRISH <sup>2</sup>

mittels absorptionsspektroskopischer Blitzlichtphotolyse durchgeführt. Im Vakuum-UV haben BECKER und WELGE <sup>3</sup> bei 1236 und 1470 Å durch Fluoreszenzuntersuchungen photochemische Primärprozesse nachgewiesen.

<sup>1</sup> H. W. MELVILLE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **138**, 374 [1932], **139**, 541 [1933].

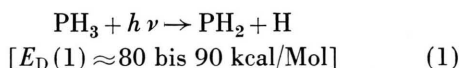
<sup>2</sup> R. G. W. NORRISH u. G. A. OLDERSHAW, Proc. Roy. Soc., Lond. A **262**, 1 [1961].

<sup>3</sup> K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **19 a**, 1006 [1964].

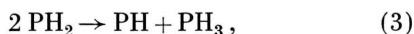


OLDERSHAW und NORRISH erhielten bei PH<sub>3</sub>-Drucken von wenigen Torr unmittelbar nach dem etwa 35  $\mu$ sec dauernden Photolyseblitz die Absorptionen von PH<sub>2</sub>, PH und P<sub>2</sub>. Mit dem Zusatz von N<sub>2</sub> nahm die Intensität der PH<sub>2</sub>- und PH-Absorption geringfügig ab. Für genauere Intensitätsbestimmungen waren die Intensitäten der PH- und PH<sub>2</sub>-Spektren zu schwach. Da mindestens das P<sub>2</sub>-Molekül ein Sekundärprodukt ist, müssen relativ schnelle Sekundärreaktionen mit Halbwertszeiten von einigen Mikrosekunden bei PH<sub>3</sub>-Drucken von etwa 1 Torr stattfinden.

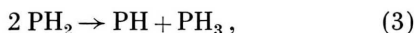
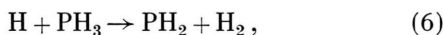
In Analogie zur Photodissoziation des NH<sub>3</sub> in NH<sub>2</sub> + H wird angenommen, daß die Photolyse des PH<sub>3</sub> im Quarz-UV lediglich durch die Dissoziation



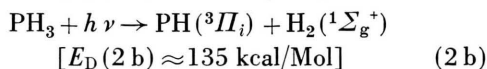
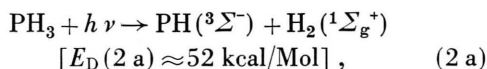
eingeleitet wird<sup>1,2</sup> und daß das PH-Radikal ausschließlich durch Sekundärreaktionen entsteht. Die bei Zimmertemperatur gemessene Quantenausbeute  $\gamma_{\text{PH}_3} = 0,5$  wird durch die Sekundärreaktionen



gedeutet. Bei höherer Temperatur, wo  $\gamma_{\text{PH}_3} = 1$  gefunden wurde, wird eine Modifizierung des Reaktionsmechanismus durch die Reaktion (6) angenommen:



Außer der Dissoziationsenergie von (1) liegen noch die Dissoziationsenergien der Prozesse



im Bereich des Quarz-UV oberhalb 1950 Å ( $\approx 146,5$  kcal/Mol), wobei von der Möglichkeit abgesehen ist, daß bei dem PH- und dem PH<sub>2</sub>-Radikal eventuell weitere, bisher nicht aufgefundene Elektronenzustände existieren. Die Energien  $E_D$  beziehen sich auf die Schwingungsgrundzustände.  $E_D(2a)$ ,  $E_D(2b)$  und besonders  $E_D(1)$  können nicht genau angegeben werden, weil die Bindungsenergien  $D(\text{PH}_2 - \text{H})$  und  $D(\text{PH} - \text{H})$  nicht bekannt sind. Da aber anzunehmen ist, daß die Bindung des ersten H-Atoms wie beim NH<sub>3</sub> einige kcal/Mol stärker als die des zweiten H-Atoms ist<sup>2,4</sup>, wird man angenähert die Summe der einzelnen Bindungsenergien gleich der doppelten, mittleren P-H-Bindungsenergie  $\overline{D(\text{P}-\text{H})}$  im PH<sub>3</sub>-Molekül setzen können, d. h.  $D(\text{PH}_2 - \text{H}) + D(\text{PH} - \text{H}) \approx 2 \overline{D(\text{P}-\text{H})}$ .  $\overline{D(\text{P}-\text{H})}$  ist bekannt und beträgt nach COTTRELL<sup>4</sup>  $77 \pm 2$  kcal/Mol. Mit  $D(\text{H}-\text{H}) = 103$  kcal/Mol und der Anregungsenergie des PH(<sup>3</sup> $\Pi_i$ ,  $v' = 0$ )-Radikals von 84 kcal/Mol ergeben sich die Werte von  $E_D(2a)$  und  $E_D(2b)$  mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 3$  kcal/Mol. Der Wert von  $E_D(1)$  wird um 10 kcal/Mol größer als  $\overline{D(\text{P}-\text{H})}$  angenommen. Damit treten bei einer Wellenlänge von 1950 Å bei den Prozessen (1), (2a) und (2b) Überschußenergien von etwa 60, 95 und 11 kcal/Mol auf.

Der Zerfall (2b) wurde von BECKER und WELGE<sup>3</sup> im Vakuum-UV mittels der Fluoreszenz der (0,0)-(<sup>3</sup> $\Pi_i \rightarrow ^3\Sigma^-$ )-Bande des PH nachgewiesen, wobei die größte eingestrahlte Wellenlänge 1470 Å betrug. Es ist nicht bekannt, bis zu welcher maximalen Wellenlänge der Prozeß (2b) stattfindet. Außer dem <sup>3</sup> $\Pi_i$ -Zustand ist beim PH-Radikal kein weiterer stabiler angeregter Zustand bekannt<sup>5-14</sup>. Von LUDLAM<sup>15</sup> wurde zwar ein <sup>1</sup> $\Sigma$ -Zustand diskutiert, da dieser Zustand aber in keiner der neueren Arbeiten erwähnt wird, scheint seine Existenz nicht gesichert zu sein. Vom (<sup>3</sup> $\Pi_i \rightarrow ^3\Sigma^-$ )-Bandensystem sind bisher nur die (0,0)- und (1,0)-Banden<sup>14</sup> gefunden worden, wobei besonders die (0,0)-Bande sowohl in Emission als auch in Absorption ausführlich untersucht wurde<sup>5-11</sup>. Die Lebensdauer des PH(<sup>3</sup> $\Pi_i$ )-

<sup>4</sup> T. L. COTTRELL, The Strength of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London 1958.

<sup>5</sup> GEUTER, Z. wiss. Photogr. **5**, 50 [1907].

<sup>6</sup> R. W. B. PEARSE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **129**, 328 [1930].

<sup>7</sup> G. GILBERT, Phys. Rev. **49**, 619 [1936].

<sup>8</sup> A. BUDÓ, Z. Phys. **98**, 437 [1936].

<sup>9</sup> P. NOLAN u. S. J. JENKINS, Phys. Rev. **50**, 943 [1936].

<sup>10</sup> M. ISAGUE u. R. W. B. PEARSE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **137**, 265 [1936].

<sup>11</sup> L. S. NELSON u. D. A. RAMSAY, J. Chem. Phys. **25**, 372 [1956].

<sup>12</sup> R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. **4**, 1 [1932].

<sup>13</sup> G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Co., Princeton 1959.

<sup>14</sup> F. LEGAY, Canad. J. Phys. **38**, 797 [1960].

<sup>15</sup> E. B. LUDLAM, J. Chem. Phys. **3**, 617 [1935].

Zustandes wurde von FINK und WELGE<sup>16</sup> gemessen; sie beträgt  $4,45 \cdot 10^{-7}$  sec.

In Fortführung analoger Untersuchungen<sup>17</sup> beim  $\text{NH}_3$  wurde die Photolyse des  $\text{PH}_3$  im Quarz-UV vor allem hinsichtlich der Primärprozesse untersucht, wobei die kürzeste Wellenlänge durch die Durchlässigkeitsgrenze des Quarzreaktionsrohres mit etwa 1950 bis 2000 Å gegeben war. Da frühere Aufnahmen des  $\text{PH}_3$ -Absorptionsspektrums im Quarz-UV unterschiedliche Ergebnisse aufweisen<sup>18-21</sup>, wurde das Spektrum oberhalb 1950 Å nochmals spektrophotographisch untersucht und der Absorptionskoeffizient gemessen.

### Experimentelles

Die Photolyseanordnung ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben<sup>22</sup>. Bei 1500 Wsec Entladungsenergie hat der Photolyseblitz eine  $1/e$ -Dauer von 2 bis 3  $\mu\text{sec}$ . Die Gesamtenergie ist auf 10 Entladungseinheiten (10 Kondensatoren mit je 150 Wsec bei 25 kV), die synchron innerhalb  $1 \cdot 10^{-7}$  sec gezündet werden, aufgeteilt. Je 5 Funkenstrecken waren beiderseits des Reaktionsrohres (Heralux, Durchlässigkeit s. Abb. 1; 3,6 cm Durchmesser; 2,5 mm Wandstärke; 61 cm Länge)

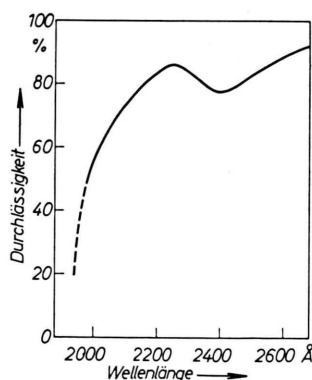


Abb. 1. Durchlässigkeit von Heralux bei einer Schichtdicke von 2,5 mm (nach Heraeus).

mit einem gegenseitigen Abstand von 12 cm gleichmäßig verteilt angeordnet. Die Funkenstrecken hatten einen Elektrodenabstand von 15 mm. Sie standen senkrecht zur Rohrwand und waren von ihr 4 cm entfernt. Das Reaktionsrohr sowie die Funkenstrecken waren in

einem mit etwa 800 Torr reinem Stickstoff gefüllten Metallgehäuse angeordnet. Messungen mit einem Uranyloxalat-Aktinometer ergaben, daß bei 1500 Wsec zwischen 3500 Å und 1950 Å etwa  $1 \cdot 10^{19}$  Quanten pro Blitz ins Reaktionsrohr gelangten. Sämtliche Versuche wurden mit 1500 Wsec durchgeführt.

Der Analysenblitz hatte eine  $1/e$ -Dauer von 2  $\mu\text{sec}$ . Die Verzögerungszeit  $\Delta t$ , d. h. die Zeit zwischen dem Beginn des Photolyse- und Analysenblitzes, wurde durch Verzögerungskabel zwischen 0 und 25  $\mu\text{sec}$  variiert. Die Absorptionsspektren der Radikale wurden in der ersten Ordnung eines 1-m-Gitterspektrographen (reziproke Dispersion 17,3 Å/mm) mit einem Auflösungsvermögen von etwa 8000 auf Selochrome-Platten aufgenommen. Mit einem achtmaligen Strahldurchgang<sup>23</sup> waren für eine Aufnahme 10 Belichtungen erforderlich. Der nutzbare Absorptionsbereich reichte von 3000 bis 5000 Å. Das Reaktionsrohr wurde für jede Belichtung auf  $10^{-5}$  Torr evakuiert, neu gefüllt und nach 100 bis 200 Belichtungen gesäubert.

Nach Möglichkeit wurde eine Versuchsreihe auf einer Platte vereinigt. Um die Ergebnisse von zwei Platten vergleichen zu können, wurde je ein gleicher Versuch mit beiden Platten durchgeführt. Die Spektren wurden mit einem Photometer (Hilger und Watts, Typ L 451) bei einer Spaltbreite von 40  $\mu$  photometriert. Die in den Diagrammen angegebenen relativen Absorptionsintensitäten der Radikalspektren sind durch die Beziehung  $A_{\text{rel}} = \log[(b_0 - d_0)/(b_0 - d)]$  bestimmt, wobei  $d$ ,  $d_0$  und  $b_0$  die Photometeranzeigen in willkürlichen Einheiten an einer Stelle des Absorptionsspektrums ( $d$ ), an einer Bezugsstelle im Spektrum des Analysenblitzes ( $d_0$ ) und an einer geeigneten nicht belichteten Bezugsstelle ( $b_0$ ) der Platte bedeuten. Bei Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes ist die Größe  $A_{\text{rel}}$  proportional zur Radikalkonzentration.

Das  $\text{PH}_3$  wurde unter Stickstoffatmosphäre durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure auf Aluminiumphosphid bei 60 °C gewonnen<sup>24</sup>. Zur Zersetzung von eventuell entstehendem  $\text{P}_2\text{H}_4$  wurde Kupfer-(I)-Chlorid zugesetzt. Die Substanzen wurden in Äthylalkohol aufgeschlämmt. Verdampfender Alkohol wurde in einem Rückflußkühler bei -70 °C kondensiert. Das entstehende  $\text{PH}_3$  wurde durch konzentrierte Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure geleitet, über Phosphor-pentoxid getrocknet und anschließend mehrere Stunden lang im Kreislauf durch Kühlfallen bei -79 °C nachgereinigt. Schließlich wurde das  $\text{PH}_3$  mehrmals bei -192 °C eingefroren; permanente Gase wurden abgepumpt. Die Reinheit des Endproduktes wurde massenspektrometrisch kontrolliert.

<sup>16</sup> E. FINK u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **19 a**, 1193 [1964].

<sup>17</sup> F. STUHL u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 900 [1963].

— K. D. BAYES, K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **17 a**, 676 [1962].

<sup>18</sup> PURVIS, Cambridge Philos. Soc. **21**, 566 [1923].

<sup>19</sup> G. H. CHEESMAN u. H. J. EMELEUS, J. Chem. Soc. **1932**, 2847.

<sup>20</sup> H. W. MELVILLE, Nature **129**, 546 [1932] Proc. Roy. Soc., Lond. A **139**, 541 [1933].

<sup>21</sup> L. MAYOR, A. D. WALSH u. P. WARSOP, J. Mol. Spectr. **10**, 320 [1963].

<sup>22</sup> D. KLEY, F. STUHL u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 906 [1963].

<sup>23</sup> J. K. WHITE, J. Opt. Soc. Amer. **32**, 285 [1942]. — H. J. BERNSTEIN u. G. HERZBERG, J. Chem. Phys. **16**, 30 [1948].

<sup>24</sup> G. QUESNEL, C. R. Acad. Sci., Paris **253**, 1450 [1961].

## Versuche und Ergebnisse

### Absorptionskoeffizient und Spektrum des PH<sub>3</sub>

Das PH<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum besteht in seinem langwelligen Teil aus einem bis etwa 2400 Å reichenden Kontinuum<sup>18–21, 25</sup> mit einem Maximum der Intensität bei 1800 Å. Dem Kontinuum sollen nach MELVILLE<sup>20</sup>, CHEESMAN und EMELEUS<sup>19</sup> zwischen 2280 und 2360 Å einige schwache, diffuse Banden überlagert sein. Die Banden werden nach einer neueren Untersuchung von MAYOR, WALSH und WARSOP<sup>21</sup> jedoch Verunreinigungen zugeschrieben. Das langwellige Kontinuum sowie die Struktur des Spektrums im Vakuum-UV wird durch RYDBERG-Übergänge gedeutet.

Das Absorptionsspektrum wurde bei einem Auflösungsvermögen von 10 000 aufgenommen, wobei als Lichtquelle eine stromstarke Wasserstofflampe mit platinisiertem Entladungsrohr diente. Als Absorptionsgefäß wurde das 61 cm lange Reaktionsgefäß mit Suprasilfenstern an beiden Enden benutzt. Der PH<sub>3</sub>-Druck wurde von 1 bis 500 Torr variiert und bei einigen Aufnahmen bis zu 760 Torr N<sub>2</sub> zugefügt.

Das Spektrum besteht in Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen aus einem strukturlosen Kontinuum, dessen Intensität bis 1975 Å stetig

ansteigt. Eine Bandenstruktur bei längeren Wellenlängen konnte in Übereinstimmung mit MAYOR, WALSH und WASROP<sup>21</sup> nicht gefunden werden.

Der Absorptionskoeffizient  $K$  wurde nach  $I/I_0 = \exp\{-Klp/760\}$  mit  $l=61$  cm,  $p=\text{PH}_3\text{-Druck}$  (Torr) bestimmt. Der Spektrograph war mit einem 0,02 mm breiten Eintrittsspalt und einem 0,05 mm breiten Austrittsspalt versehen. Als Detektor diente ein RCA 1 P 28-Multiplier. Abb. 2 gibt den Verlauf des Absorptionskoeffizienten zwischen 2400 und 1975 Å wieder. Die Messungen erfolgten in Intervallen von 10 Å. Wie bei den Spektralaufnahmen wurde der PH<sub>3</sub>-Druck mit und ohne N<sub>2</sub>-Zusätze variiert, wobei sich  $\ln(I_0/I)$  linear mit dem PH<sub>3</sub>-Druck änderte und der Fremdgaszusatz, wie auf Grund des kontinuierlichen Absorptionsspektrums zu erwarten war, keinen Einfluß ergab.

### PH und PH<sub>2</sub> ohne Fremdgaszusatz

Wie bei OLDERSHAW und NORRISH wurde die Absorption des PH<sub>2</sub>- und PH-Radikals beobachtet. Das P<sub>2</sub>-Molekül wurde nicht untersucht, weil die Intensität des Analysenblitzes im P<sub>2</sub>-Absorptionsbereich unterhalb 2300 Å mit achtmaliger Spiegelung und 10 Belichtungen zu gering war.

Das PH-Radikal wurde durch die (0,0)-Bande des  $^3\Pi_i \leftarrow ^3\Sigma^-$ -Überganges identifiziert. Bei der vorliegenden Auflösung erscheint die Bande aus mehreren, teils aufgelösten Liniengruppen zusammengesetzt. Abb. 3 a \* zeigt als Beispiel das Photometerdiagramm der Aufnahme von Abb. 3 b, die unter Versuchsbedingungen mit relativ großer Absorptionsintensität aufgenommen wurde. Bei Änderungen der Verzögerungszeit ( $\Delta t = 0$  bis 25  $\mu\text{sec}$ ), des PH<sub>3</sub>-Druckes ( $P_{\text{PH}_3} = 0,1$  bis 3 Torr), der Art des Zusatzgases (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>) und des Zusatzgasdruckes ( $P_Z = 0$  bis 700 Torr) konnte keine Verschiebung der Intensitätsverteilung innerhalb der Bande bemerkt werden. Als Maß der PH-Absorptionsintensität wurde daher das Maximum der intensivsten Liniengruppe bei 3419 Å benutzt. Die Zeitabhängigkeit der PH-Absorption ist in Abb. 4 für verschiedene PH<sub>3</sub>-Drucke wiedergegeben.

Vom PH<sub>2</sub>-Absorptionsspektrum wurden die von RAMSAY<sup>26</sup> analysierten Banden  $v_2' = 3, 4, 5, 6$  und 7 bei 4740, 4550, 4201 und 4050 Å beobachtet (Abb.

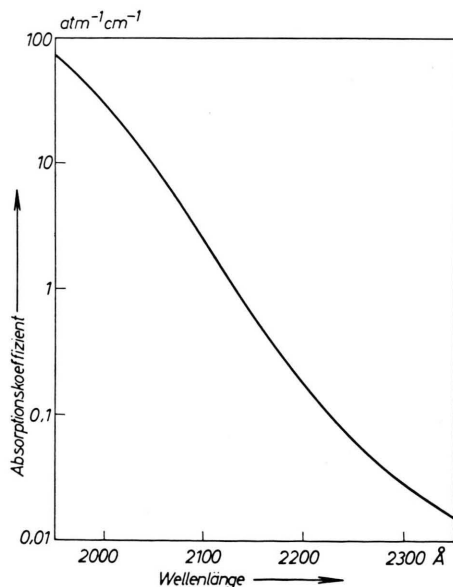


Abb. 2. Absorptionskoeffizient des PH<sub>3</sub>.

<sup>25</sup> C. M. HUMPHRIES, A. D. WALSH u. P. A. WARSOP, Disc. Faraday Soc. 35, 148 [1963]. — A. D. WALSH u. P. A. WARSOP, 4th Int. Conf. Molecular Spectroscopy, Bologna 1949, Pergamon Press, Oxford 1962.

<sup>26</sup> D. A. RAMSAY, Nature, Lond. 178, 374 [1956], Ann. N. Y. Acad. Sci. 67, Art. 9, p. 485.

\* Abb. 3 a, b, c, 7 a, b und 8 a, b auf Tafel S. 128 a, b.



3 c). Unter gleichen Versuchsbedingungen war die Intensität des  $\text{PH}_2$ -Spektrums geringer als die des  $\text{PH}$ -Spektrums und die Genauigkeit der Intensitätsbestimmungen entsprechend schlechter. Als Maß der

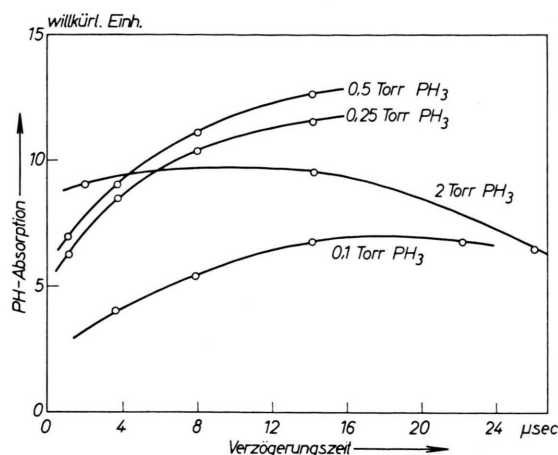


Abb. 4. Zeitabhängigkeit der  $\text{PH}$ -Absorption ohne Zusatzgas.

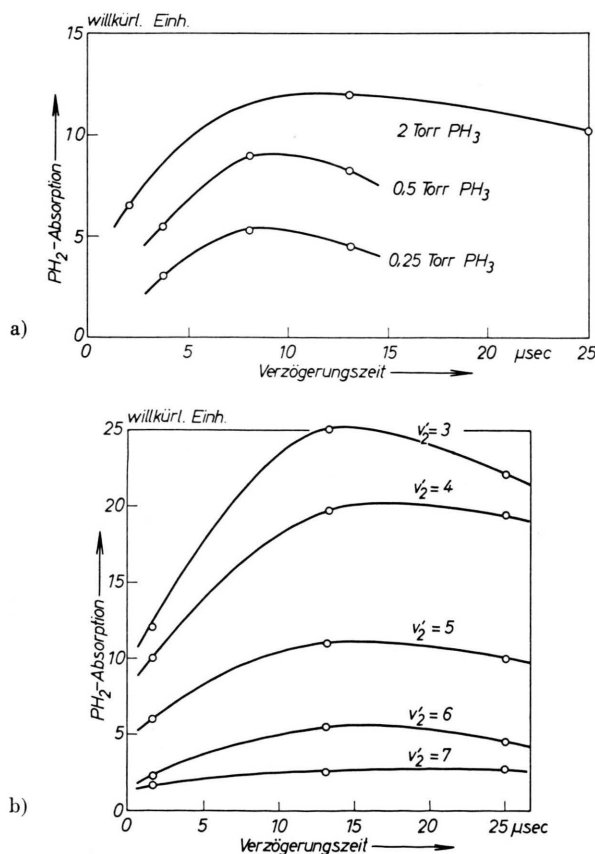


Abb. 5. Zeitabhängigkeit der  $\text{PH}_2$ -Absorption ohne Zusatzgas. a)  $v_2' = 5$  Bande. b)  $v_2' = 3 \dots 7$  Banden bei 0,5 Torr  $\text{PH}_3$ .

$\text{PH}_2$ -Intensität wurde die  $v_2' = 5$ -Bande gewählt, da sich die Intensitäten aller Banden bei Änderungen der Versuchsbedingungen gleichartig verhielten.

In Abb. 5 a und 5 b ist die Zeitabhängigkeit der  $\text{PH}_2$ -Bande  $v_2' = 5$  bei verschiedenen  $\text{PH}_3$ -Drucken bzw. aller  $\text{PH}_2$ -Banden  $v_2' = 3 \dots 7$  bei einem konstanten  $\text{PH}_3$ -Druck dargestellt <sup>27</sup>.

#### $\text{PH}$ und $\text{PH}_2$ mit Fremdgaszusatz

Tab. 1 enthält die Ergebnisse einer Versuchsreihe, bei der der  $\text{PH}_3$ -Druck und die Verzögerungszeit konstant blieben ( $P_{\text{PH}_3} = 0,5$  Torr;  $\Delta\tau = 13$   $\mu\text{sec}$ ) und jeweils 200 Torr  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$  und  $\text{CO}_2$  zugegeben wurden. Die  $\text{PH}$ -Absorption ist sowohl vom Fremdgasdruck als auch von der Fremdgasart abhängig; sie nimmt in der Reihenfolge  $\text{H}_2 > \text{N}_2 > \text{Ar} > \text{CO}_2$  zu. Die  $\text{PH}_2$ -Absorption ist praktisch von der Gasart unabhängig.

	$\text{PH}$	$\text{PH}_2$
0,5 Torr $\text{PH}_3$ ohne Zusatz	1	1
0,5 Torr $\text{PH}_3$ + 200 Torr $\text{H}_2$	4	$\sim 2$
0,5 Torr $\text{PH}_3$ + 200 Torr $\text{N}_2$	3	$\sim 2$
0,5 Torr $\text{PH}_3$ + 200 Torr $\text{Ar}$	1,8	$\sim 2$
0,5 Torr $\text{PH}_3$ + 200 Torr $\text{CO}_2$	1,7	$\sim 2$

Tab. 1. Verhältnisse der Absorptionsintensitäten. Die Intensitäten ohne Zusatzgase wurden als Bezugswerte gewählt. Die Intensitäten beider Radikale sind nicht vergleichbar.

Aus Abb. 6 a und 6 b sowie den entsprechenden Spektren (Abb. 7 und 8) ist die Druckabhängigkeit der  $\text{PH}$ - und  $\text{PH}_2$ -Intensität bei Zugabe von  $\text{Ar}$  und  $\text{N}_2$  zu entnehmen ( $P_{\text{PH}_3} = 0,5$  Torr;  $\Delta\tau = 7,8$   $\mu\text{sec}$ ). Versuche unter verschiedenen  $\text{PH}_3$ -Drucken (bis 2 Torr) zeigten, daß die relative Intensitätszunahme durch die Zusatzgase bei einer konstanten Verzögerungszeit um so geringer ist, je größer der  $\text{PH}_3$ -Druck ist. Beispielsweise brachte die Zugabe von Fremdgasen beim  $\text{PH}_2$ -Spektrum mit einem  $\text{PH}_3$ -Druck von 2 Torr und 13  $\mu\text{sec}$  Verzögerung praktisch keine Intensitätssteigerung mehr.

Messungen der Zeitabhängigkeit ergaben, daß die Intensitäten innerhalb des Zeitintervalls von 25  $\mu\text{sec}$  bei niedrigen  $\text{PH}_3$ -Drucken zu jeder Zeit größer als ohne Zusatzgase sind, und daß die Maximalintensität

<sup>27</sup> Auf die Wiedergabe der Spektren wurde verzichtet. Die Intensitäten waren bei den Versuchen ohne Zusatzgase zwar auf den Originalplatten ausreichend, aber für deutliche Reproduktionen oft zu schwach.

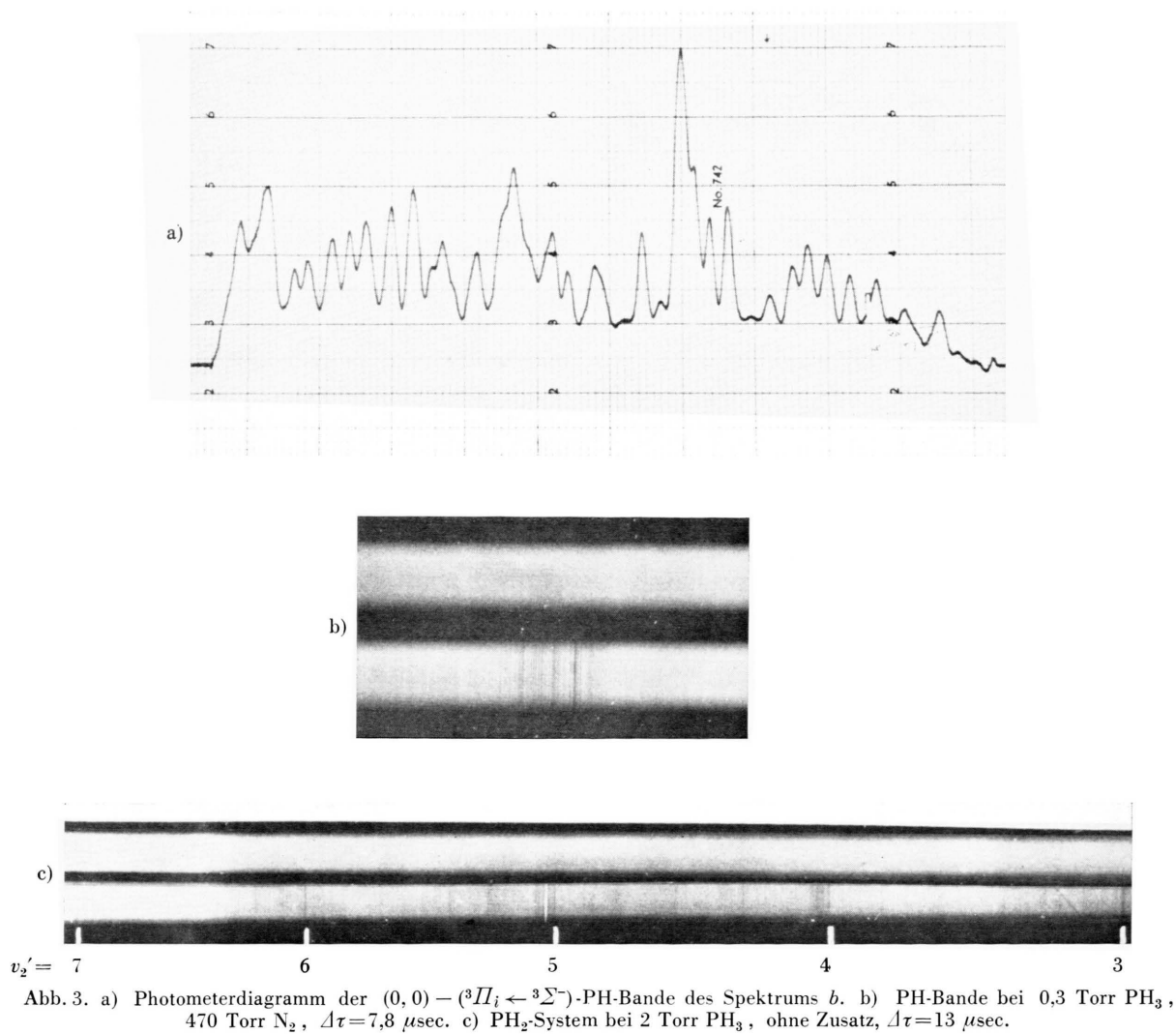


Abb. 3. a) Photometerdiagramm der  $(0,0) - ({}^3\Pi_i \leftarrow {}^3\Sigma^-)$ -PH-Bande des Spektrums b. b) PH-Bande bei 0,3 Torr  $\text{PH}_3$ , 470 Torr  $\text{N}_2$ ,  $\Delta\tau = 7,8 \mu\text{sec}$ . c)  $\text{PH}_2$ -System bei 2 Torr  $\text{PH}_3$ , ohne Zusatz,  $\Delta\tau = 13 \mu\text{sec}$ .

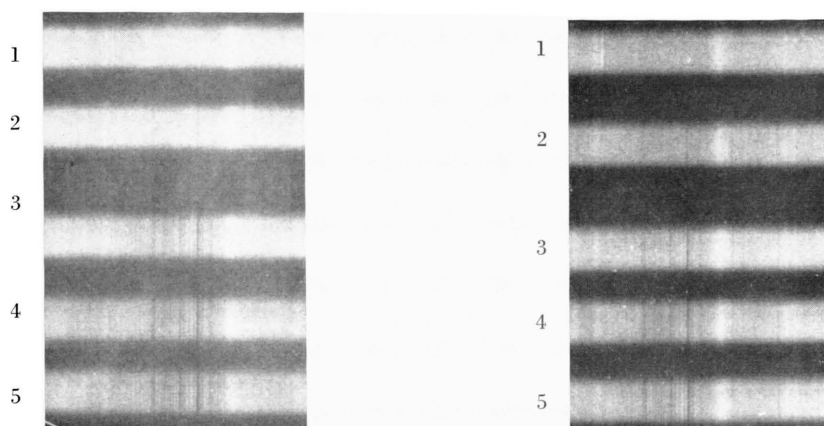


Abb. 7 a.

Abb. 7 b.

Abb. 7. PH-Spektrum;  $(0, 0) - ({}^3\Pi_i \leftarrow {}^3\Sigma^-)$ -Bande bei 0,5 Torr  $\text{PH}_3$ ,  $\Delta\tau = 7,8 \mu\text{sec}$  mit Zusatzgasen. a) Stickstoff; 1: Analysenspektrum, 2: ohne Zusatz, 3: 200 Torr  $\text{N}_2$ , 4: 400 Torr  $\text{N}_2$ , 5: 700 Torr  $\text{N}_2$ . b) Argon; 1: Analysenspektrum, 2: ohne Zusatz; 3: 200 Torr Ar, 4: 400 Torr Ar, 5: 700 Torr Ar.

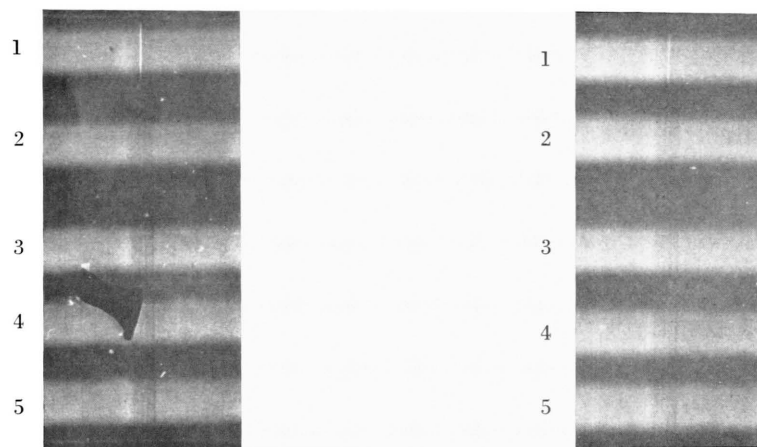


Abb. 8 a.

Abb. 8 b.

Abb. 8.  $\text{PH}_2$ -Spektrum  $v_2' = 5$  Bande bei 0,5 Torr  $\text{PH}_3$ ,  $\Delta\tau = 7,8 \mu\text{sec}$  mit Zusatzgasen. a) Stickstoff; 1: Analysenspektrum, 2: ohne Zusatz, 3: 200 Torr  $\text{N}_2$ , 4: 400 Torr  $\text{N}_2$ , 5: 700 Torr  $\text{N}_2$ . b) Argon; 1: Analysenspektrum, 2: ohne Zusatz, 3: 200 Torr Ar, 4: 400 Torr Ar, 5: 700 Torr Ar.

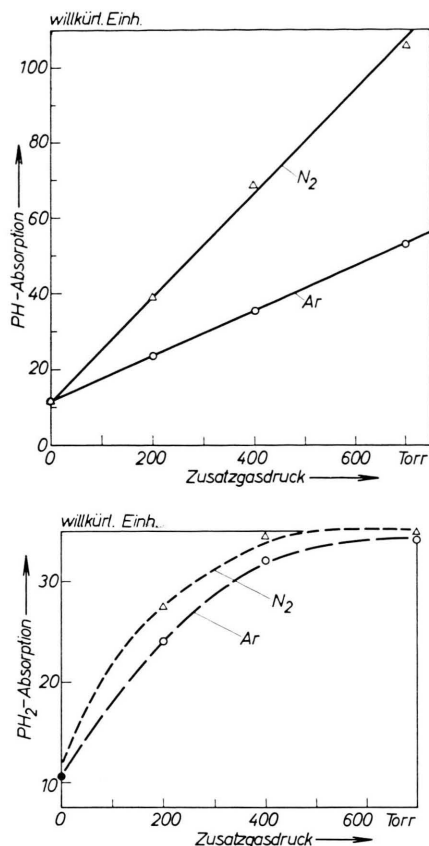


Abb. 6. Abhängigkeit der Radikalabsorption vom Zusatzgasdruck bei 0,5 Torr PH<sub>3</sub>,  $\Delta t = 7,8 \mu\text{sec}$ . a) PH;  $(0,0) - (^3II_i \leftarrow ^3\Sigma^-)$ -Bande. b) PH<sub>2</sub>;  $v_2' = 5$ -Bande.

täten schon bei kleineren Verzögerungszeiten erreicht werden (vgl. Abb. 4 mit 9 a und Abb. 5 a und 9 b).

OLDERSHAW und NORRISH haben unter anderem bei der Endproduktanalyse die H<sub>2</sub>-Mengen gemessen, die mit und ohne Zusatz von CO<sub>2</sub> gebildet werden. Der gleiche Versuch wurde bei 0,5 Torr PH<sub>3</sub> durchgeführt und gefunden, daß die H<sub>2</sub>-Menge bei 200 Torr CO<sub>2</sub>-Zusatz um etwa 70% geringer ist. Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit dem von OLDERSHAW und NORRISH überein. Hingegen besteht bei der Fremdgasdruckabhängigkeit der Absorptionsintensitäten eine Diskrepanz, die im folgenden diskutiert wird.

## Diskussion

### Primärprozesse

Das Auftreten sowohl des PH<sub>2</sub>- als auch des PH-Radikals innerhalb von 2 bis 3  $\mu\text{sec}$  nach dem Beginn des Photolyseblitzes bei PH<sub>3</sub>-Drucken von 0,1

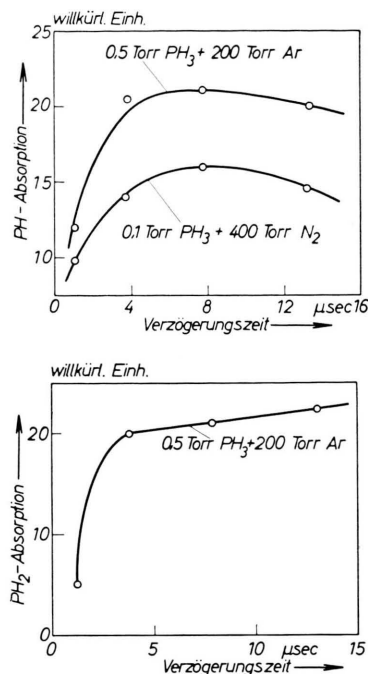


Abb. 9. Zeitabhängigkeit der Radikalabsorption mit Zusatzgasen. a) PH;  $(0,0) - (^3II_i \leftarrow ^3\Sigma^-)$ -Bande. b) PH<sub>2</sub>;  $v_2' = 5$ -Bande.

bis 0,2 Torr und großen Fremdgasdrucken erlaubt den Schluß, daß beide Radikale primär gebildet werden. Die außerdem mögliche sekundäre Entstehung der Radikale z. B. durch die Reaktionen (3) und (6) ist unter diesen Versuchsbedingungen erst nach längeren Versuchszeiten zu erwarten. Denn für Radikal-Radikalreaktionen innerhalb der ersten Mikrosekunden sind die Konzentrationen zu gering. Aus der Lichtmenge, die pro Blitz ins Reaktionsrohr gelangt und z. B. bei 0,1 Torr PH<sub>3</sub> absorbiert wird, ergibt sich eine primäre, durch Photodissoziation entstehende Konzentration von weniger als  $10^{-2}$  Torr. Auch Reaktionen mit dem Muttermolekül sind bei den hohen Zusatzgasdrucken sehr unwahrscheinlich, da sie bei 0,1 Torr PH<sub>3</sub> und wenigen Mikrosekunden Verzögerungszeit kinetische Stoßausbeuten von 100% haben müßten. Die einzige, bei Zimmertemperatur exotherme Muttermolekülreaktion (6) führt außerdem nur zum PH<sub>2</sub>-Radikal und erfordert nach OLDERSHAW und NORRISH zur Aktivierung höhere Temperaturen.

Während für die Primärntstehung des PH<sub>2</sub> nur die Dissoziationsmöglichkeit (1) besteht, sind für die Bildung des PH-Radikals die beiden Möglichkeiten (2 a) und (2 b) zu diskutieren. Der Nachweis



der PH-Radikale im ( $^3\Sigma^-$ ,  $v''=0$ )-Zustand allein schließt ihre Bildung im  $^3\Pi_i$ -Zustand nicht aus, da die Lebensdauer dieses Zustandes<sup>16</sup> wesentlich kürzer als das zeitliche Auflösungsvermögen der Meßanordnung ist. Der Prozeß (2b) ist jedoch schon auf Grund der geringen Differenz zwischen der Energie  $E_D(2b)$  und derjenigen, welcher die Durchlässigkeitsgrenze des Reaktionsrohres entspricht, recht unwahrscheinlich. Ein weiteres Argument gegen diesen Prozeß folgt aus der anschließenden Diskussion.

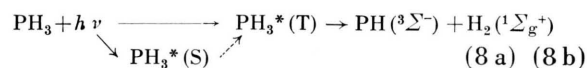
Bei der Wiedergabe der Meßergebnisse wurde darauf verzichtet, den Absorptionsintensitäten Radikalkonzentrationen zuzuordnen; denn dazu müßte bekannt sein, ob zwischen beiden Größen ein unter allen Versuchsbedingungen invarianter Zusammenhang besteht. Während man noch innerhalb einer Meßreihe mit konstantem Gesamtdruck und großem Partialdruck des Fremdgas eine konstante Beziehung – wenn auch auf Grund des begrenzten Auflösungsvermögens nicht das LAMBERT-BEERSche Gesetz – voraussetzen kann, ist dies bei Messungen von Druckabhängigkeiten nicht mehr ohne weiteres zulässig, da Druckverbreiterungen auftreten und Absorptionsänderungen hervorrufen können. Man kann jedoch die Möglichkeit, daß die PH- und PH<sub>2</sub>-Intensitätsabhängigkeiten vom Fremdgasdruck durch solche Druckeffekte verursacht sind, weitgehend ausschließen und annehmen, daß die Intensitätsänderungen durch Änderungen der Radikalkonzentrationen in den Schwingungsgrundniveaus der Elektronengrundzustände bedingt sind. Denn im Fall der Druckverbreiterung müßten die gleichen Abhängigkeiten unabhängig von der Verzögerungszeit auftreten. Statt dessen beobachteten OLDERSHAW und NORRISH bei ihren mit größeren Verzögerungszeiten durchgeführten Versuchen mit steigendem Stickstoffdruck eine leichte Abnahme der PH- und PH<sub>2</sub>-Absorptionen. Berücksichtigt man, daß nur diejenigen PH- und PH<sub>2</sub>-Radikale nachgewiesen wurden, die sich zur Zeit des Analysenblitzes in den Elektronen- und Schwingungsgrundzuständen befanden, so läßt sich die Fremdgasdruckabhängigkeit dadurch erklären, daß bei beiden Dissoziationen (1) und (2a) die Radikale zu großen Teilen primär angeregt entstehen, wobei die maximalen Anregungsenergien der Radikale nach den oben angegebenen Überschußenergien 60 bzw. 95 kcal/Mol betragen können. Neben der schwingungsangeregten Entstehung in den Elektronengrundzuständen ist die Möglichkeit, daß die Radikale primär in tiefliegenden angeregten

Elektronenzuständen gebildet werden, nicht auszuschließen. Solche Zustände sind zwar bisher nicht nachgewiesen, man muß aber z. B. beim PH-Radikal in Analogie zum Termschema des NH-Radikals<sup>12, 13</sup> damit rechnen, daß außer dem bekannten angeregten Triplettzustand  $^3\Pi_i$  tieferliegende, stabile Singulettzustände existieren.

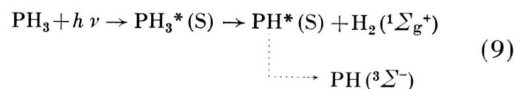
Mit der Annahme, daß angenähert das LAMBERT-BEERSche Gesetz angewandt werden darf, d. h. daß die Größe  $A_{rel}$  wenigstens näherungsweise proportional zur Radikalkonzentration ist, folgt aus den maximalen Intensitätsverhältnissen mit und ohne Fremdgas, daß mehr als 60% der PH<sub>2</sub>- und mehr als 90% der PH-Radikale angeregt entstehen. Weiter ergibt sich damit unter Berücksichtigung der Verzögerungszeit von 7,8  $\mu$ sec nach Abb. 6b eine Desaktivierung der angeregten PH<sub>2</sub>\*-Radikale durch H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar und CO<sub>2</sub> in größenordnungsmäßig 10<sup>5</sup> Stößen. Die Desaktivierung der PH\*-Radikale erfolgt wesentlich langsamer, da bis zu Drucken von 700 Torr noch keine Sättigung der Intensität erreicht ist (Abb. 6a).

Die Entstehung angeregter PH-Radikale schließt die Dissoziation (2b) im Quarz-UV weitgehend aus; denn einerseits würde die Energie von 1950 Å höchstens für die Bildung von PH( $^3\Pi_i$ ,  $v'=0$ ) und soeben noch für PH( $^3\Pi_i$ ,  $v'=1$ ) ausreichen, andererseits sind aber vom  $^3\Pi_i$ -Niveau aus nur die (0,0)- und (1,0)-( $^3\Pi_i$ – $^3\Sigma^-$ )-Banden und keine Banden, die zu angeregten Schwingungsniveaus des Elektronengrundzustandes oder tieferen angeregten Elektronenzuständen führen würden, gefunden worden.

Während der Prozeß (1) ohne Verletzung der Spinerhaltungsregel möglich ist, erfordert der Zerfall (2a) einen Spinwechsel, da das PH<sub>3</sub>-Molekül einen Singulettzustand besitzt. Der Spinwechsel muß entweder beim PH<sub>3</sub>-Molekül über einen unmittelbar (8a) oder mittelbar (8b) erreichbaren angeregten Triplettzustand PH<sub>3</sub>\* (T) (8a) (8b)



oder beim PH-Radikal über einen angeregten Singulett-Term PH\*(S)



erfolgen. Ob das  $\text{PH}_3$ -Molekül im Quarz-UV einen Triplettzustand besetzt, ist unbekannt. Die Größe des Absorptionskoeffizienten läßt dies zweifelhaft erscheinen.

### *Sekundärreaktionen*

Wenn die Annahme, daß primär überwiegend angeregte Radikale entstehen, richtig ist, können die ohne Zusatzgas geringen Intensitäten dadurch gedeutet werden, daß die angeregten  $\text{PH}$ - und  $\text{PH}_2$ -Radikale zum größten Teil abreagieren, bevor sie in die Grundzustände gelangen. Der länger beobachteten Intensitätszunahme bei niedrigen  $\text{PH}_3$ -Drucken ohne Zusatzgase entspricht entweder eine Desaktivierung der angeregten Radikale durch  $\text{PH}_3$  oder eine zusätzliche Entstehung bei Sekundärreaktionen.

Denn würde der Anstieg durch die Dauer des Photo-lyseblitzes bedingt sein, so müßte der gleiche relative zeitliche Intensitätsverlauf auch mit Zusatzgasen sowie bei höheren  $\text{PH}_3$ -Drucken (s. Abb. 4,  $\text{PH}_3$ -Druck 2 Torr) auftreten.

Eine schlüssige Diskussion der Sekundärreaktionen ist im einzelnen, auch im Fall hoher Zusatzgasdrucke, nicht möglich. Dazu müßte vor allem das Verhältnis der primär entstehenden  $\text{PH}$ - und  $\text{PH}_2$ -Radikalmengen bekannt sein.

Wir möchten Herrn Prof. Dr. W. GROTH für die großzügige Förderung und Unterstützung der Arbeit sowie Herrn Dr. J. R. McNESBY für wertvolle Diskussionen herzlich danken. Die Arbeit wurde durch Mittel der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. ermöglicht.

## Die Ionenladungen von Spaltprodukten in Abhängigkeit von ihren Energien

H. OPOWER, E. KONECNY und G. SIEGERT

Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München  
und II. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforschg. **20 a**, 131—140 [1965]; eingegangen am 21. August 1964)

Spaltprodukte, die einer in der Nähe des Kerns des FRM angebrachten U-Schicht entstammen, werden im elektrischen Feld eines Toroidkondensators abgelenkt und mit Sperrschichtzählern analysiert. Der gesamte Strahlengang befindet sich im Vakuum. Aus den Meßergebnissen folgen die Verteilungen der Ionen-Ladungszahlen der Spaltprodukte als Funktion ihrer Energien. Die Halbwertsbreiten dieser Verteilungen betragen im Bereich der schweren Massengruppe etwa 7 Ladungseinheiten, im Bereich der leichten etwa 4,5. Die Ladungsmittelwerte steigen in jeder Gruppe mit der Energie an, beim Übergang von der schweren zur leichten Gruppe tritt ein Sprung zu um etwa 3,7 Einheiten tieferen Werten auf. Zur Erweiterung des Meßbereiches nach niedrigen Energien hin werden in einer zweiten Versuchsreihe die Spaltprodukte durch Formvar-Folien verschiedener Dicke bis auf maximal ein Viertel ihrer Anfangsenergien abgebremst. Die mittleren Ladungszahlen werden, getrennt für die leichte und die schwere Massengruppe, als Funktion der Geschwindigkeiten der Teilchen angegeben. Im Hinblick auf die von BOHR aufgestellte Regel, daß im Mittel alle Elektronen von den Spaltprodukt-Ionen abgestreift werden, deren Bahngeschwindigkeiten kleiner sind als die Fluggeschwindigkeiten der Ionen, werden die gefundenen Ladungszahlen verglichen mit denjenigen, welche KNIPP und TELLER theoretisch nach dem THOMAS-FERMI-Modell als Funktion der Bahngeschwindigkeiten der langsamsten noch gebundenen Elektronen abgeleitet haben. Es ergibt sich, daß die Differenz der Bahngeschwindigkeiten dieser Elektronen und der Fluggeschwindigkeiten der Spaltprodukt-Ionen im gesamten gemessenen Bereich den nahezu konstanten Wert 0,28 (in Einheiten  $Z^{-2/3} \cdot e_0^2/\hbar$ ) besitzt.

Wenn ein schwerer Atomkern in zwei vergleichbar große Kerne spaltet, so folgen nicht alle Hüllen-Elektronen den mit Geschwindigkeiten der Größenordnung  $10^9$  cm/s auseinanderfliegenden Kernbruchstücken, wenngleich die primäre Ionenladung der Kernbruchstücke nach Überlegungen von BOHR<sup>1</sup> nicht allzu groß sein dürfte. Die primäre Ionenladung ist jedoch nur schwer meßbar, da die Teil-

chen, bevor sie nachgewiesen werden, mit anderen Atomen in Wechselwirkung treten. Das Ergebnis aller bisherigen Messungen ist die Ladung, die sich beim Durchgang der Spaltprodukte durch Materie einstellt. Sie ist erheblich höher als die vermutete primäre Ladung<sup>1</sup>. Die ersten Untersuchungen über die Ionenladungen von Spaltprodukten wurden von PERFILOV<sup>2</sup> und dann ausführlich von LASSEN<sup>3</sup> durch-

<sup>1</sup> N. BOHR, Phys. Rev. **59**, 270 [1941].

<sup>2</sup> N. A. PERFILOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR **28**, 5 [1940].

<sup>3</sup> N. O. LASSEN, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd. **26**, 5 [1951].