

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 16 (1943)  
**Heft:** IV  
  
**Artikel:** Photodissoziation zweiatomiger Moleküle in Ionen bei Einstrahlung zwischen 2000 AE und 1700 AE  
**Autor:** Hälg, Walter  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-111409>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 16.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Photodissoziation zweiatomarer Moleküle in Ionen bei Einstrahlung zwischen 2200 AE und 1700 AE

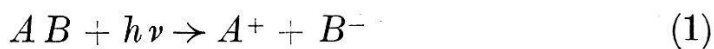
von Walter Hälg.

(31. V. 1943.)

*Inhalt.* Durch ultraviolettes Licht verschiedener Funken werden im Wellenlängenbereich zwischen 2200 AE und 1700 AE die Dämpfe von InJ, InBr, InCl, GaJ, GaBr und GaCl in Indium- resp. Gallium-Ionen und Halogenionen zerlegt. Die Zahl der gebildeten Ionen kann als Funktion der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes gemessen werden. Für jedes Molekül ergibt sich ein enger wirksamer Spektralbereich mit einem Maximum der Anregungsfunktion bei  $\lambda_{\max}$  und einer bestimmten langwelligen Grenze  $\lambda_g$ , welche sich auch bei Vergrößerung der Dampftemperaturen nicht überschreiten lässt. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse wird für den Fall, dass das Molekül  $AB$  in die Ionen  $A^+$  und  $B^-$  dissoziiert eine Darstellung des Verlaufs der potentiellen Energie als Funktion des Kernabstandes gegeben, für InJ die Kurve zahlenmässig errechnet und mit den übrigen bekannten Molekülzuständen verglichen. Durch Messung der eingestrahnten Lichtenergie ergibt sich als Abschätzung für den Wirkungsquerschnitt des Übergangs vom Grundzustand in diese Ionenkurve  $10^{-17} \text{ cm}^2$ . Beobachtungen von Ionisation und Fluoreszenz zeigen, dass es sich beim betrachteten Prozess um einen erlaubten, direkten optischen Übergang handelt.

## 1. Einleitung.

TERENIN und POPOV<sup>1)</sup> fanden 1932 bei der Bestrahlung von TlJ-, TlBr- und TlCl-Dämpfen mit ultraviolettem Licht der Frequenz  $\nu$  einen Photoeffekt, den sie nicht als Abspaltung von Elektronen erklären konnten. Eine massenspektrographische Untersuchung der entstehenden Produkte lieferte den Beweis für das Auftreten von Ionen, so dass die Autoren den folgenden Prozess annehmen mussten:



Durch Lichtabsorption findet ein Übergang vom Grundzustand des Moleküls in das kontinuierliche Gebiet eines angeregten Zustandes statt. Die Dissoziationsprodukte dieses angeregten Molekülzustandes sind Ionen, welche sich durch Strommessung nachweisen lassen.

<sup>1)</sup> A. TERENIN und B. POPOV, ZS. f. Phys. **75**, 338 (1932); Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 307 (1932); Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 299 (1932).

Da bis heute keine weiteren Versuche über diesen Effekt vorzuliegen scheinen, war es erwünscht, sein Vorhandensein zu bestätigen und, wenn möglich, auch an weiteren Molekülen aufzufinden<sup>1)</sup>. Ferner schien es interessant, die Versuchsmethodik derart zu erweitern, dass auch Messungen bei Einstrahlung im Vakuumultraviolett ausgeführt werden konnten.

## Experimentelles.

### 2. Substanzen.

Zur Untersuchung gelangten die in unserem Institut schon mehrfach bearbeiteten zweiatomaren Halogenide des Indiums und des Galliums. Die chemische und spektroskopische Verwandtschaft von In und Ga mit Tl, welche aus der Stellung dieser Elemente im Periodischen System hervorgeht, lässt erwarten, dass der gesuchte Effekt bei diesen Salzen ebenfalls auffindbar sein wird.

Die zur Füllung der Absorptionsrohre benötigten Substanzen wurden selbst hergestellt. Das einwertige Jodid von In und Ga erhält man am einfachsten durch Erhitzen von Jod im Vakuum mit einem Überschuss an Metall. Bromid und Chlorid lassen sich ebenfalls nach bekannten Methoden, welche bereits von MIESCHER und WEHRLI<sup>2)</sup> später von WENK<sup>3)</sup> benutzt worden sind, darstellen. Vor dem Einfüllen in das Absorptionsrohr wurden die Salze durch mehrmaliges Destillieren im Hochvakuum gereinigt. Die Bildung des zweiatomaren Halogenids wird durch einen Zusatz von reinem Metall begünstigt. Bei der Füllung selbst ist darauf zu achten, dass die äusserst hygroskopischen Substanzen nur kurzzeitig mit der Luft in Verbindung treten können. Die bei den Resultaten angegebenen Dampfdrucke der In-Halogenide sind den Kurven von ROBERT<sup>3)</sup> entnommen. Für die zweiatomaren Halogenide des Galliums fehlen bis jetzt entsprechende Dampfdruckmessungen, so dass bei den Versuchen die genauen Dichten nicht angegeben werden können. Aus der Übereinstimmung der Ionenströme bei In- und Ga-Halogenid kann aber roh auf eine Übereinstimmung der Dampfdrucke geschlossen werden.

---

<sup>1)</sup> Über einen Teil dieser Arbeit ist eine vorläufige Mitteilung erschienen: M. WEHRLI und W. HÄLG, H.P.A. **15**, 315 (1942).

<sup>2)</sup> M. WEHRLI und E. MIESCHER, H.P.A. **7**, 298 (1934); E. MIESCHER und M. WEHRLI, H.P.A. **7**, 331 (1934).

<sup>3)</sup> W. WENK, H.P.A. **14**, 355 (1941).

<sup>4)</sup> C. ROBERT, H.P.A. **9**, 405 (1936).





worauf das Rohr ebenfalls von der Pumpe abgetrennt wird. Beim Betrieb des Absorptionsrohres wird die Substanz durch den Ofen  $O_S$ , der Dampf in  $R$  durch  $O_R$  auf den gewünschten Temperaturen  $T_S$  und  $T_R$  gehalten, deren Messung mit zwei Kupfer-Konstantan-Thermoelementen geschieht. Diese Anordnung erlaubt Dampfdichte und Besetzungszahl der Schwingungsniveaus unabhängig voneinander zu verändern. An den Elektroden des Absorptionsrohres liegt eine Gleichspannung, welche zwischen 0 und 120 V variiert und mit einem Präzisionsvoltmeter  $V$  gemessen werden kann. Zur Messung des Ionenstromes wird ein Galvanometer  $G$  mit einer Empfindlichkeit von  $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ A mm}^{-1} \text{ m}^{-1}$  verwendet.

Als Lichtquelle für die optische Anregung der zu untersuchenden Halogenide dienen kondensierte Funken mit verschiedenen Elektroden. Dabei soll der Wellenlängenbereich 1600 Å bis 2200 Å stufenweise überdeckt werden können. Je nach Spektralbereich erweisen sich die Metalle Cd, Zn, Al, Ni, Ca und Mn als günstig. Die Speisung des Funkens erfolgt mittels eines Hochspannungstransformators<sup>1)</sup> 190 V/15 kV, dessen maximale Leistung 1 kVA beträgt. Vier „Minosflaschen“ mit einer Kapazität von je 4000 cm dienen als Kondensator. Da beim Betrieb eines Funkens immer störende Schwingungen auftreten, wird der ganze elektrische Teil in einen Faradaykäfig eingebaut. Dieser Käfig besteht aus einem gewöhnlichen verzinnnten Eisengitter, mit einer Maschenweite von ca. 1 cm. Drosselspulen, welche in die Netzzuleitungen, besonders aber in die Erdleitung eingeschaltet sind, verhindern ein Ausbreiten der Schwingungen<sup>2)</sup>. Die Abschätzung des Spektralbereiches maximaler Anregung erfolgt durch integrale Einstrahlung des Funkenlichtes der verschiedenen Metalle. Durch Verwendung von Filtern<sup>3)</sup> ist es möglich, den aktiven Bereich schon ziemlich eng abzugrenzen. Um den exakten Gang der Anregung als Funktion der Frequenz zu erhalten, wird mit spektral zerlegtem Licht eingestrahlt.

a) *Monochromator* (3000 Å – 1860 Å).

Die Zerlegung des Funkenlichtes geschieht durch einen selbstverfertigten lichtstarken Quarzmonochromator. Direkt vor dem Funken im Abstand 1 cm ist ein 0,8 mm breiter Eintrittsspalt angebracht. Das Licht wird durch eine Quarzlinse konvergent gemacht und mit einem 60°-Quarzprisma von 6,6 cm Basislänge spektral

<sup>1)</sup> Streutransformator der Firma E. Schwob, Basel.

<sup>2)</sup> Kontrollmessungen mit den Organen des Telephonamtes Basel haben das befriedigende Arbeiten der getroffenen Anordnung bewiesen.

<sup>3)</sup> Vgl. W. WENK, l. c.

zerlegt. In der Bildebene der Linse liegt der Austrittsspalt des Monochromators. Zur genauen Einstellung der ultravioletten Linien ist auf der Vorderseite dieses Spaltes eine fluoreszierende Schicht von Uranylfluorid-Fluorammonium angebracht. Ohne weitere Linse gelangt der Lichtstrahl nun direkt in das Absorptionsrohr. Diese Anordnung ist besonders lichtstark, da man bei Verwendung von nur einer Linse mit einer minimalen Zahl von Reflexionsflächen auskommt. Der Nachteil der unscharfen Abbildung der Linien spielt bei der Einstrahlung ins Absorptionsrohr keine Rolle.

### b) Schumannapparatur.

Für den Spektralbereich unterhalb 1860 Å ist der ganze Lichtweg ins Vakuum zu verlegen, und die Quarzoptik wegen der starken Absorption durch Flussspat zu ersetzen. Versuche zur Einstrahlung der einzelnen Spektrallinien mittels eines Flussspatmonochromators haben gezeigt, dass die erreichbare Intensität mit den im Institut vorhandenen Flussspatoptiken leider sehr ungenügend ist. Es kann daher nur die integrale Methode verwendet werden. Durch ein später zu beschreibendes Verfahren ist es aber trotzdem möglich die Anregungsfunktion angenähert anzugeben.

Fig. 2 zeigt schematisch die verwendete Schumannapparatur.

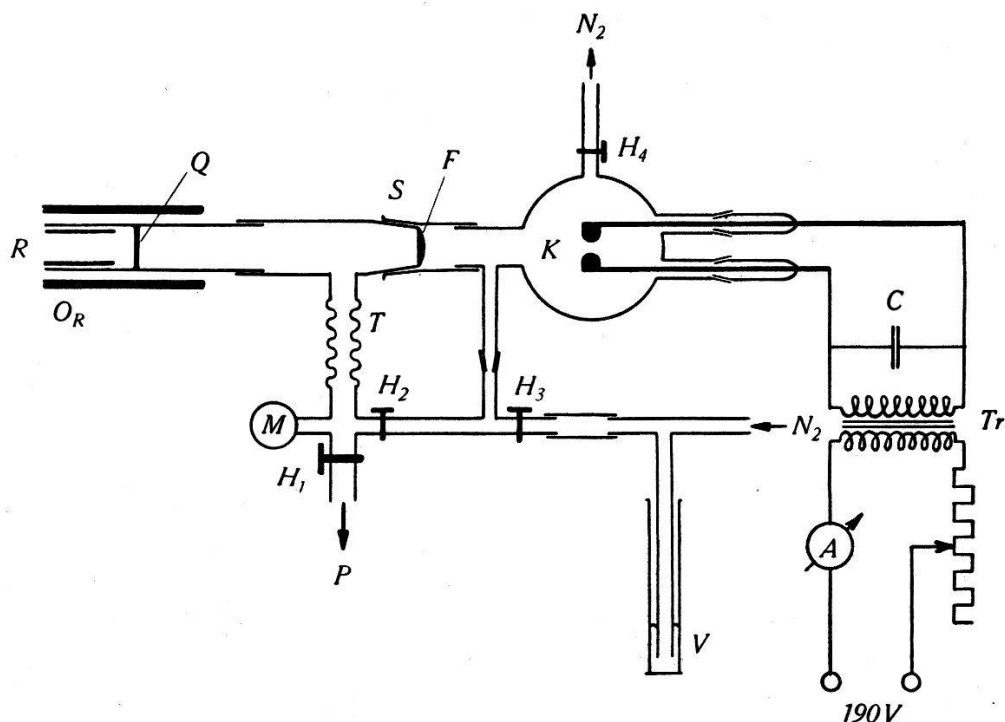


Fig. 2.

*Schumannapparatur.*

$K$  = Funke;  $H_1, H_2, H_3, H_4$  = Hähne;  $P$  = Pumpe;  $M$  = Manometer;  $V$  = Überdruckventil;  $T$  = Tombakschlauch;  $S$  = Metallschliff;  $F$  = Flussspatlinse;  $Q$  = Quarzfenster.

Im Ofen  $O_R$  befindet sich das Absorptionsrohr  $R$ , welches durch ein 1 mm dünnes Quarzfenster abgeschlossen wird. Die Verlängerung des Rohres ist an einen Metallschliff  $S$  gekittet, dessen Kern eine Flußspatlinse  $F$  von 2 cm Durchmesser trägt. Durch den Tombakschlauch  $T$  kann dieser Apparaturteil evakuiert werden. Ein Dreh-Macleod-Manometer  $M$  gestattet die Kontrolle des Druckes. Als Pumpe  $P$  dient eine Gaede-Duplexpumpe mit einer Pumpgeschwindigkeit von 2 m<sup>3</sup>/h. Bei den Messungen beträgt der Druck  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mm Hg. An der Hülse des Metallschliffes  $S$  ist der Funkenkolben  $K$  aus Pyrex befestigt. Durch weitere Schliffe lassen sich die Elektroden in kürzester Zeit auswechseln. Die elektrische Anordnung zum Betrieb des Funkens ist dieselbe wie oben. Der Funkenteil wird dauernd von Reinstickstoff<sup>1)</sup> unter Atmosphärendruck durchströmt. Oberhalb 1600 AE zeigt dieser Stickstoff nur eine unmerkliche Absorption. Er strömt aus der Stahlflasche durch das Überdruckventil  $V$  in den Pyrexkolben und passiert nach dem Austritt noch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure. Anhand der Blasen kann die Strömung beobachtet und reguliert werden. Die Hähne  $H_1$  bis  $H_4$  ermöglichen die Evakuierung der ganzen Apparatur. Ein weiterer, leicht auswechselbarer Ansatz an der Hauptleitung wird mit dem Trocknungsmittel Phosphorpentoxyd gefüllt.

#### 4. Intensitätsmessungen.

Um die Anregungsfunktion, d. h. den Ionenstrom als Funktion der eingestrahlten Lichtwellenlänge richtig angeben zu können, ist es notwendig, die Intensitäten der verwendeten Spektrallinien auf ein und dieselbe Grundeinheit zu reduzieren. Das bedeutet aber, dass die Relativintensitäten aller Linien bekannt sein müssen. Im Gebiet oberhalb 1860 AE kann diese Messung in Verbindung mit dem oben beschriebenen Monochromator durchgeführt werden. Es wird dabei direkt hinter den Austrittsspalt eine Moll'sche Mikrothermosäule<sup>2)</sup> aufgestellt. Ein äusserst empfindliches Messinstrument mit kleinem Innenwiderstand misst die entstehende Thermospannung. Verwendet wird ein Drehmagnetgalvanometer nach BROCA, dessen Empfindlichkeit sich nach Kompensation des Erdfeldes, durch sorgfältige Panzerung und Einstellung eines Hilfsmagneten, auf  $1,3 \cdot 10^{-8}$  V mm<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> steigern lässt. Die Relativintensitäten der Linien im Schumanngebiet erhält man auf photographischem Wege. Mit einem Flußspat-Vakuum-Spektrographen

<sup>1)</sup> Stickstoff, wie ihn die Glühlampenindustrie verwendet.

<sup>2)</sup> Der Firma Kipp & Zonen, Delft (Holland).

von SCHMIDT-OTT<sup>1)</sup> werden die Spektren der Funken aufgenommen. Eine mit Natriumsalizylat sensibilisierte Platte (Lumière extra rapide) ist bis 1400 ÅE brauchbar. In den Strahlengang wird ein 1 mm dickes Quarzfenster gebracht, welches genau dem Eintrittsfenster des Absorptionsrohres entspricht. Durch Photometrieren der so erhaltenen Spektren gelangt man schliesslich zu den Relativintensitäten der Funkenlinien. Um den bei der Lichtabsorption in den Dämpfen entstehenden Photostrom mit demjenigen der üblichen Photozellen vergleichen zu können, werden mit der Thermosäule auch noch die absoluten Intensitäten der integralen Funken gemessen. Dies geschieht durch Anbringen der Säule am Orte des Absorptionsrohres, was sowohl bei den Messungen in Luft wie auch im Vakuum gut möglich ist. Die Resultate aller Intensitätsmessungen sind bei den Ergebnissen zusammengestellt.

## Ergebnisse

### 5. Vorversuche.

#### *a) Ionenstrommessungen (allgemeine Erscheinungen).*

Um das einwandfreie Arbeiten der Apparatur zu kontrollieren, wurde zunächst ein Rohr mit TlJ gefüllt und der Dampf mit dem integralen Licht verschiedener Funken bestrahlt. Die gemessenen Photoströme stimmen gut mit den Angaben von TEREININ und POPOV überein. In ein weiteres Rohr wurden zwei Elektroden verschiedener Oberfläche, Verhältnis 1 : 16, eingeführt. Durch diese Anordnung lässt sich beweisen, dass der gefundene Photostrom nicht durch einen gewöhnlichen Photoeffekt an den Elektroden (Abspaltung von Elektronen) hervorgerufen wird. Bei einem solchen Photoeffekt wäre nämlich die Grösse des Stromes von der bestrahlten Oberfläche abhängig. Ändert man die Polarität der Elektrodenspannung, so müsste also eine wesentliche Änderung des Photostroms auftreten. Die Versuche ergeben, sowohl bei TlJ als auch bei InJ, denselben Strom, auch wenn die Elektroden direkt bestrahlt werden.

Alle untersuchten Halogenide des In und Ga zeigen analoges Verhalten des Photostromes bei Veränderung der Elektrodenspannung.

Aus Fig. 3a erkennt man, dass bei 80 V die Sättigung des Stromes praktisch erreicht ist. Alle weiteren Messungen werden daher bei einer Elektrodenspannung von 100 V durchgeführt. Auch

---

<sup>1)</sup> H. D. SCHMIDT-OTT, ZS. f. Phys. **69**, 724 (1931).

die Abhängigkeit des Ionenstromes von der Dichte des Dampfes ist bei allen untersuchten Salzen ähnlich. Der Strom ist bei  $10^{-4}$  mm Hg schon gut nachweisbar und nimmt dann mit wachsendem Druck proportional zu diesem zu. Nachdem zwischen 0,1 und 1 mm Hg der Ionenstrom sein Maximum erreicht hat, bringt eine weitere Vergrößerung der Dichte wieder eine Stromabnahme mit sich. Bei hohen Drucken<sup>1)</sup> macht sich ein zeitlich unregelmässiger Thermo- strom bemerkbar, der auch ohne Belichtung des Dampfes erscheint.

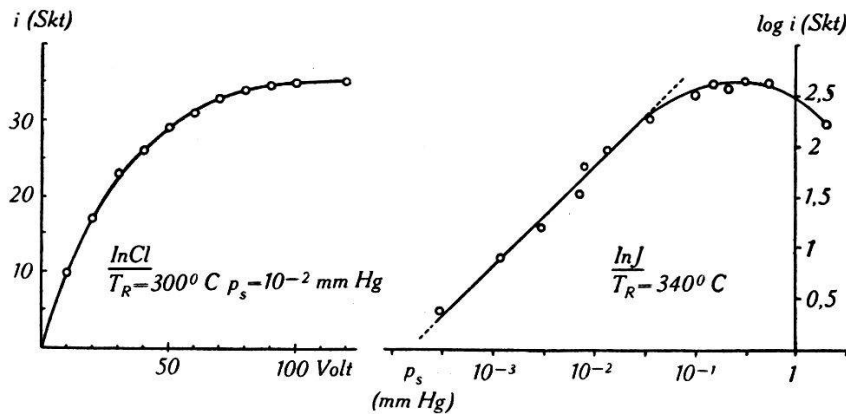


Fig. 3a.

*Ionenstrom als Funktion der Elektroden- spannung.*

Fig. 3b.

*Ionenstrom als Funktion des Dampfdruckes.*

$i$  = Ionenstrom (1 Skt =  $5,7 \cdot 10^{-9}$  A);  $p_s$  = Dampfdruck;  $T_R$  = Rohr- temperatur.

In Fig. 3b ist für  $\ln J$  der Logarithmus des Ionenstromes  $i$  als Funktion des logarithmisch aufgetragenen Dampfdruckes  $p_s$  dargestellt. Einer linearen Abhängigkeit von Strom und Druck entspricht in dieser Darstellung, bei Verwendung gleicher Einheiten auf beiden Koordinatenachsen, eine Gerade mit dem Neigungswinkel  $45^\circ$ . Aus der Figur ist ersichtlich, dass zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-1}$  mm Hg eine solche lineare Abhängigkeit des Ionenstromes von der Dichte des Dampfes herrscht. Wie dieser lineare Gang zeigt, handelt es sich bei der Ionenbildung also nicht um einen sekundären Stossprozess. Ausserdem wären Zusammenstösse im Gas bei  $10^{-4}$  mm Hg noch recht selten, der Photostrom ist aber dort schon gut beobachtbar.

#### b) Relativintensitäten der Spektrallinien.

Tabelle 1 gibt die Relativintensitäten  $J$  der stärksten Funken- linien. Diese sind oberhalb 1860 AE mit der Thermosäule gemessen und für das Schumanngebiet aus den Photometerkurven ermittelt.

<sup>1)</sup> Ca. 50 mm Hg.



Tabelle 1.

*Relativintensitäten der stärksten Funkenlinien.*

Funke											
Cd		Al			Zn			Ni		Ca	
$\lambda$	J <sub>Th</sub>	$\lambda$	J <sub>Th</sub>	J <sub>Ph</sub>	$\lambda$	J <sub>Th</sub>	J <sub>Ph</sub>	$\lambda$	J <sub>Ph</sub>	$\lambda$	J <sub>Ph</sub>
2315	10,6	1990	2	1,9	2138	4					
2270	8	1940	2	2,2	2100	14,6					
2195	6,6	1860	4	4,0	2062	9,4		Al 1860	0,4	Al 1860	0,3
2145	9,4	1828		0,3	2025	4		1830	0,3	1840	1,6
		1768		0,5				1820	0,3	1810	0,3
		1764		1,8				1788	0,3		
		Zn 1750		1,0	1750		0,8	Zn 1750	0,6	Zn 1750	1
		1725		0,5	1720		0,1	1715	0,2		
		1720		0,7	1707		0,1				
		1670		0,4	1689		0,1				
					1673		0,3				

 $\lambda$  = Wellenlänge der Funkenlinien (AE)

J = Relativintensitäten

Th = mit Thermosäule gemessen

Ph = photometrisch bestimmt

Die Intensitäten aus den Photometerkurven können untereinander direkt verglichen werden, da der Spektralbereich, dem die untersuchten Linien angehören, genügend klein ist. Die ausgewerteten Funken sind alle auf ein und derselben Platte photographiert. Um die Relativwerte an die Skala der Messungen oberhalb 1860AE anzuschliessen, wurden die Intensitäten der Al-Linien nach beiden Methoden bestimmt, wobei der Linie 1860 AE in beiden Messreihen ein Intensitätswert 4 zugeordnet wurde. Die Linien 1940 und 1990 zeigen eine gute Übereinstimmung der beiden Messverfahren. Alle untersuchten Funken enthalten bei 1750 AE eine stärkere Linie, welche als Verunreinigung des Elektrodenmaterials durch Zn erkannt wird. Diese Linie ist in der Tabelle ebenfalls mitberücksichtigt.

## 6. Ionenströme bei integraler Einstrahlung.

Bei allen Halogeniden des In und Ga wurde der Ionenstrom bei integraler Einstrahlung mit verschiedenen Funken gemessen. Für InJ, InBr und GaJ konnten die Messungen in Luft ausgeführt werden; bei InCl und GaBr waren zudem noch ergänzende Arbeiten mit der Vakuumapparatur nötig. GaCl zeigte nur im Schumanngebiet einen Ionenstrom.

In Tabelle 2 sind die Ionenströme von InJ bei integraler Einstrahlung mit verschiedenen Funken zusammengestellt.

**Tabelle 2.**

*Ionenstrom für InJ bei verschiedenen Funken integraler Einstrahlung.*

Dampf-temperatur . .  $T_R = 300^\circ \text{C}$

Substanztemperatur .  $T_S = 265^\circ \text{C}$

Dampfdruck . . . . .  $p_s = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$

Funke	Cd	Cu	Fe	Al	Mg	Zn
Ionenstrom $i$ (A) .	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Bei InJ gibt also der Zn-Funke einen maximalen Strom von  $10^{-6} \text{ A}$ .

Tabelle 3 gibt für alle untersuchten Salze eine Zusammenstellung der aktivsten Funken und ihrer absoluten Intensitäten. Diese lassen sich aus der Eichung der Thermosäule durch die Herstellerfirma und aus der Kenntnis der geometrischen Anordnung bei der Einstrahlung abschätzen.

**Tabelle 3.**

*Photoströme bei integraler Einstrahlung.*

Substanz	Dampfdruck mm Hg oder Substanztemp. $^\circ\text{C}$	Funke mit max. Ionenstrom	Intensität des integralen Funkens in erg/sek.	gemessener Ionenstrom $\cdot 10^{-7} \text{ A}$	mit Filter bestimmte Wellenlänge max. Anregung AE
InJ	$7 \cdot 10^{-2}$	Zn	$4 \cdot 10^3$	13	2050
InBr	$7 \cdot 10^{-2}$	Al	$1,2 \cdot 10^4$	4,0	1960
InCl	$7 \cdot 10^{-2}$	Al (L)	$1,2 \cdot 10^4$	0,9 (L)	<1860 (L)
		Al (V)	$1,7 \cdot 10^4$	1,1 (V)	
GaJ	185	Fe	—	4,3	1950
GaBr	195	Al (L)	$1,2 \cdot 10^4$	0,2 (L)	<1860 (L)
	195	Al (V)	$1,7 \cdot 10^4$	0,4 (V)	
GaCl	155	Ni (V)	$3,1 \cdot 10^4$	0,6 (V)	—

(L) = Messung in Luft

(V) = Messung im Vakuum

Die Ionenströme der untersuchten In-Salze beziehen sich alle auf den gleichen Druck, nämlich  $7 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$ . Für die Ga-Halogenide sind die Substanztemperaturen angegeben, bei welchen die



Messungen ausgeführt worden sind. Zwischen den Messungen in Luft und im Vakuum bei InCl und GaBr ist bei integraler Einstrahlung noch kein Vergleich erlaubt, da nach dem Wegpumpen der Luft nicht nur die Linien unterhalb 1860 AE für Anregung und Intensitätsmessung wirksam werden, sondern auch alle Linien oberhalb der Luftabsorptionsgrenze stärker erscheinen. Die äusserste Kolonne der Tabelle 3 enthält die mit den Filtern bestimmte Wellenlänge maximaler Anregung. Man erkennt ferner, dass die Ionenströme beim Jodid einen grössten Wert annehmen, beim Bromid und Chlorid sind dieselben etwas kleiner.

### 7. Einstrahlung mit spektral zerlegtem Licht.

Im Spektralbereich oberhalb 1860 AE wurde mit dem Quarzmonochromator eingestrahlt und der zugehörige Ionenstrom  $i$  gemessen. Mit Hilfe der Relativintensitäten  $J$  der Funkenlinien (vgl. Tabelle 1) erhält man dann die relativen Ionenströme  $i/J$  als Funktion der eingestrahnten Wellenlänge. Im Schumanngebiet, wo eine spektral zerlegte Einstrahlung aus Mangel an Helligkeit keinen Effekt liefert, findet man die Anregungsfunktion nach folgender Methode:

Es wird mit der Schumannapparatur mit verschiedenen Funken  $F$  integral eingestrahlt und der jeweilige Ionenstrom  $i^{(F)}$  gemessen. Dieser totale Strom lässt sich nun auf die aktiven Linien des Funkens verteilen, es ist:

$$i^{(F)} = \sum_k i_k^{(F)} J_k^{(F)} \quad (2)$$

wo  $J_k^{(F)}$  die in Tabelle 1 wiedergegebene Relativintensität,  $i_k^{(F)}$  der Ionenstrom einer Linie der Wellenlänge  $k$  des Funkens  $F$  bedeutet. Für jeden verwendeten Funken erhält man eine Gleichung für die Ströme  $i_k^{(F)}$ . Diese Gleichungen lassen sich nicht streng lösen, da die Zahl der Unbekannten immer grösser als die Zahl der zur Verfügung stehenden Gleichungen sein wird. Eine Annäherung erhält man aber dann, wenn unter den Funken  $F$  Linien vorkommen, deren  $k$  gleich, oder wenigstens nicht sehr verschieden voneinander sind, so dass sie zusammengelegt werden können. Es erweist sich dann als praktisch eine graphische Lösungsmethode zu verwenden.

In Fig. 4 sind die Relativintensitäten der benützten Funkenlinien derart zusammengestellt, dass bei jedem Funken die überall auftretende Zn-Linie 1750 AE den Intensitätswert 1 erhält. Durch diese Massnahme hat man bereits eine der Unbekannten aus den Gleichungen (2) eliminiert.

Am Beispiel des InCl sei nun die Konstruktion der Anregungsfunktion erläutert. Belichtet man InCl mit verschiedenen Funken, so findet man folgende Ionenströme.

Funke. . . . .	Zn	Ca	Al	Ni
Strom (Skalenteile) .	3	6	20	9

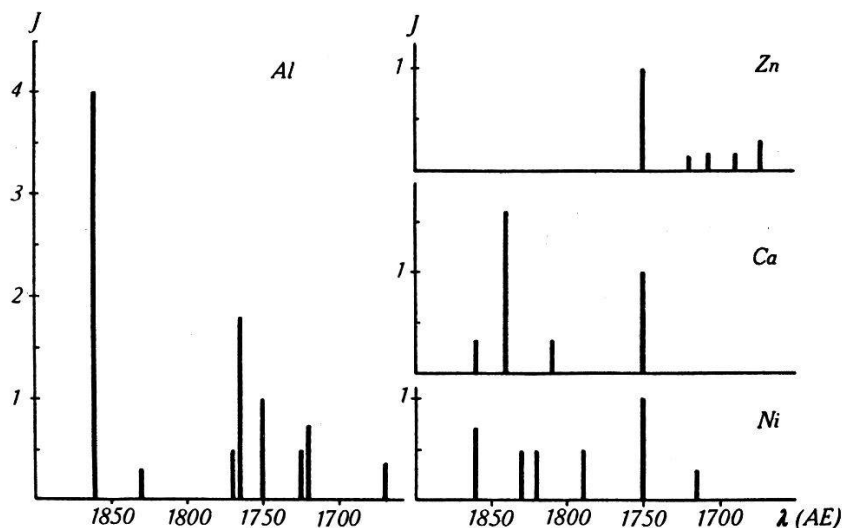


Fig. 4.

*Funkenlinien und Relativintensitäten unterhalb 1860 ÅE*  
(Umgerechnet auf gleiche Intensitätswerte bei 1750 ÅE)

$J$  = Relativintensität;  $\lambda$  = Wellenlänge in ÅE

Bei Einstrahlung mit dem Quarzmonochromator ergibt sich für die Al-Linien bei 1860 ÅE nur ein äusserst kleiner Strom. Das Maximum der Anregung muss daher unterhalb dieser Wellenlänge liegen. Ordnet man nun bei Zn den integralen Strom von 3 Skalenteilen der Liniengruppe 1750 ÅE zu, so erhält man für Ca 1840 ÅE den Stromanteil  $i_{1840}^{(Ca)} = \frac{3}{1,6} = 1,9$  Skalenteile, da die Ca-Linie 1,6mal so intensiv ist wie die Linie 1750 ÅE des Zn. Für Al ergibt sich dann unter Vernachlässigung aller übrigen Linien, für die Liniengruppe 1770 ÅE ein Anteil 7,4. Zuletzt findet man noch für Ni 1795 ÅE einen Strom von 8 Skalenteilen, wenn man den Ni-Linien 1820 ÅE und 1830 ÅE zusammen denselben Anteil zuordnet wie Ca 1840 ÅE. Durch eine solche Annahme wird die Lage des Maximums nicht stark verschoben, da der Strombeitrag von 1840 ÅE schon ziemlich klein ist. Mit diesem Verfahren ist es möglich, die Anregungsfunktionen für InCl und GaBr abzuschätzen. Die Lage der Maxima ist dabei bis auf ca.  $\pm 20$  ÅE festgelegt.

Bei GaCl, wo zu wenig Messungen mit geeigneten verschiedenen Funken vorliegen, kann das Maximum nicht genau angegeben werden, es liegt in der Gegend von 1700 ÅE.

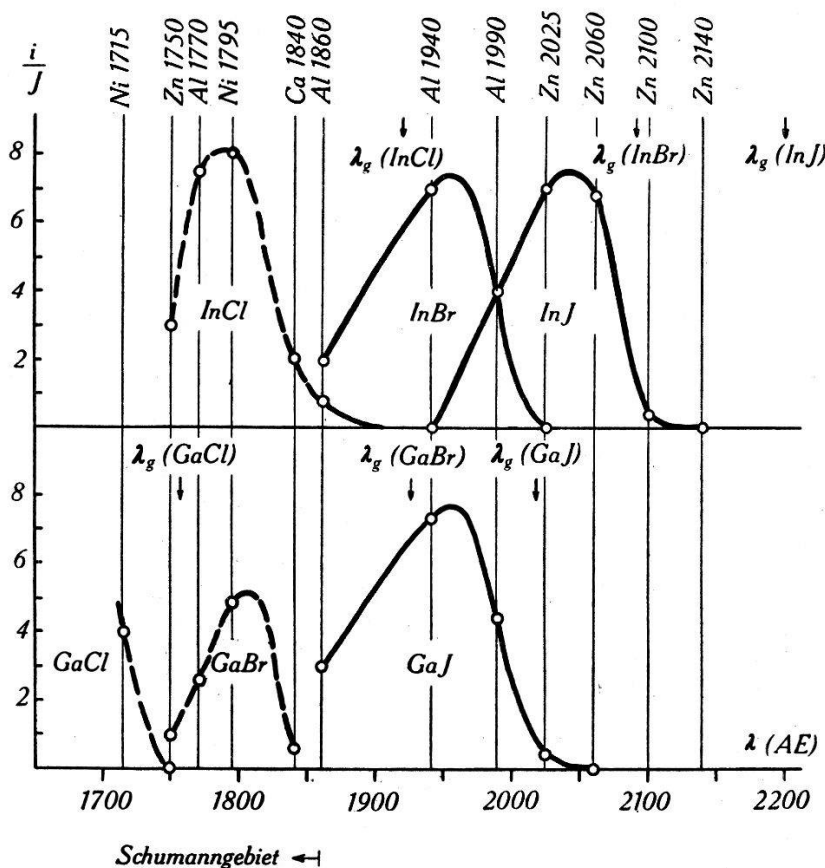


Fig. 5.

Anregungsfunktionen der zweiatomaren In- und Ga-Halogenide.

— mit Monochromator gemessen; — — graphisch berechnet;  $i$  = Ionenstrom;  $J$  = Relativintensität;  $\lambda_g$  = Grenzwellenlänge;  $\lambda$  = eingestrahlte Wellenlänge.

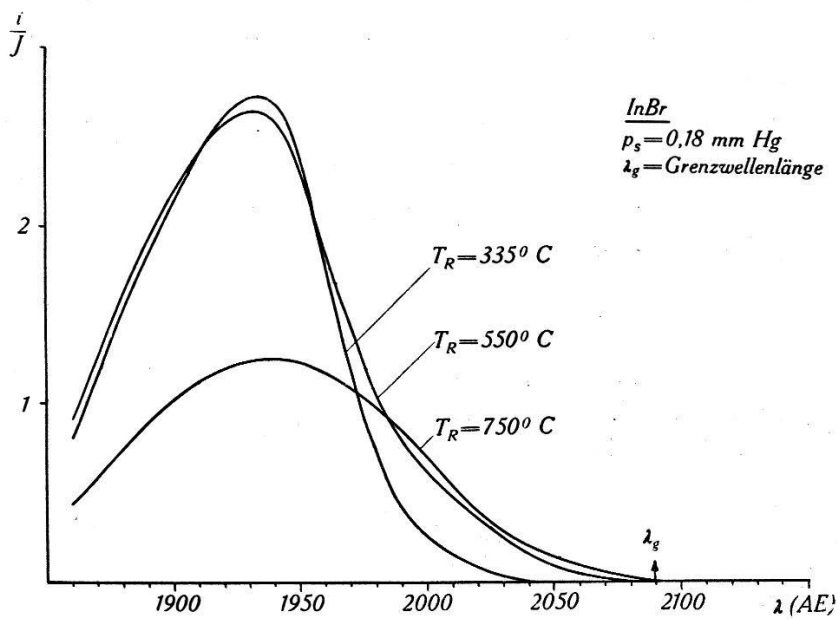


Fig. 6.

Relativer Ionenstrom an überhitztem InBr-Dampf.

Fig. 5 enthält die Anregungsfunktionen sämtlicher untersuchten Halogenide des In und Ga.

Die den einzelnen Kurven entsprechenden Dampfdrucke und Temperaturen sind:

	$p_s$ (mm Hg)	$T_R$ ( $^{\circ}$ C)		$T_S$ ( $^{\circ}$ C)	$T_R$ ( $^{\circ}$ C)
InJ . . .	0,4	420	GaJ . . .	190	285
InBr . . .	0,3	345	GaBr . . .	195	240
InCl . . .	0,2	270	GaBl . . .	125	255

Um den Einfluss der verschieden aufgefüllten Schwingungsniveaus des Molekulgrundzustandes auf die Gestalt der Anregungsfunktion zu untersuchen, wurden an überhitztem InBr-Dampf Messungen bei konstant gehaltener Dichte ausgeführt<sup>1)</sup>.

Die Kurven der Fig. 6 zeigen mit ansteigender Dampftemperatur  $T_R$  eine Verbreiterung der Anregungsfunktion nach längeren Wellen.

Es zeigt sich aber, dass auch bei der höchsten Dampftemperatur  $T_R = 750^{\circ}$  C eine mit  $\lambda_g$  bezeichnete langwellige Grenzwellenlänge nicht überschritten wird. Da die in Gleichung (3) (siehe Anmerkung) verlangte Abhängigkeit zwischen  $T_R$  und  $T_S$  nicht ganz leicht einzustellen ist, sind die von den Kurven der Fig. 6 umrandeten Flächen nicht genau gleich gross, was man beim Vorhandensein einer festen Zahl von Molekülen im Dampfraum eigentlich erwarten müsste.

Neben den hier besprochenen Halogeniden des In und Ga wurden noch einige weitere Substanzen in das Absorptionsrohr gebracht und mit Licht verschiedener Funken bestrahlt.

$J_2$  zeigte bei keinem der anfangs genannten Funken einen Strom, dagegen war die Jodfluoreszenz sehr gut zu beobachten. Ebenso verliefen Versuche mit CuJ ergebnislos. Bei Drucken oberhalb 1 mm Hg spaltete sich lediglich freies  $J_2$  ab, welches fluoreszierte. Auch  $AlJ_3$  ergab bei längeren Wellen als 1860 AE keinen eindeutigen Ionenstrom<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Um die Dichte des Dampfes bei variablem  $T_R$  konstant zu halten, genügt es nicht die Substanztemperatur  $T_S$  fest einzustellen. Wird nämlich  $T_R$  verändert, so ändert sich damit auch die Dichte im Absorptionsraum. Eine einfache gas-kinetische Rechnung zeigt, dass zwischen  $T_R$  und  $T_S$  folgende Beziehung bestehen muss, damit die Zahl der Moleküle im Absorptionsraum auch wirklich konstant bleibt.

$$T_S \cdot T_R = \frac{p_s}{p_{s_0}} T_0^2 \quad (3)$$

Dann ist die Zahl der Moleküle pro  $cm^3$  durch  $n_0 = p_{s_0}/kT_0$  festgelegt. Es bedeuten:

$p_s$  = Dampfdruck bei der absoluten Temperatur  $T_S$

$p_{s_0}$  = Dampfdruck bei der Ausgangstemperatur  $T_S = T_R = T_0$ .

<sup>2)</sup> Vgl. auch TEREIN und POPOV, l. c.

## Diskussion.

## 8. Ionenkurve.

In Fig. 7 sind die Potentialkurven des Moleküls InJ zusammengestellt. Mit Ionenkurve soll diejenige Kurve bezeichnet werden, für die das Molekül  $AB$  bei grossem Kernabstand in die Ionen  $A^+$  und  $B^-$  zerfällt. Die Lage der beschriebenen Anregungsfunktionen im Spektralgebiet lässt sich durch Angabe der minimalen

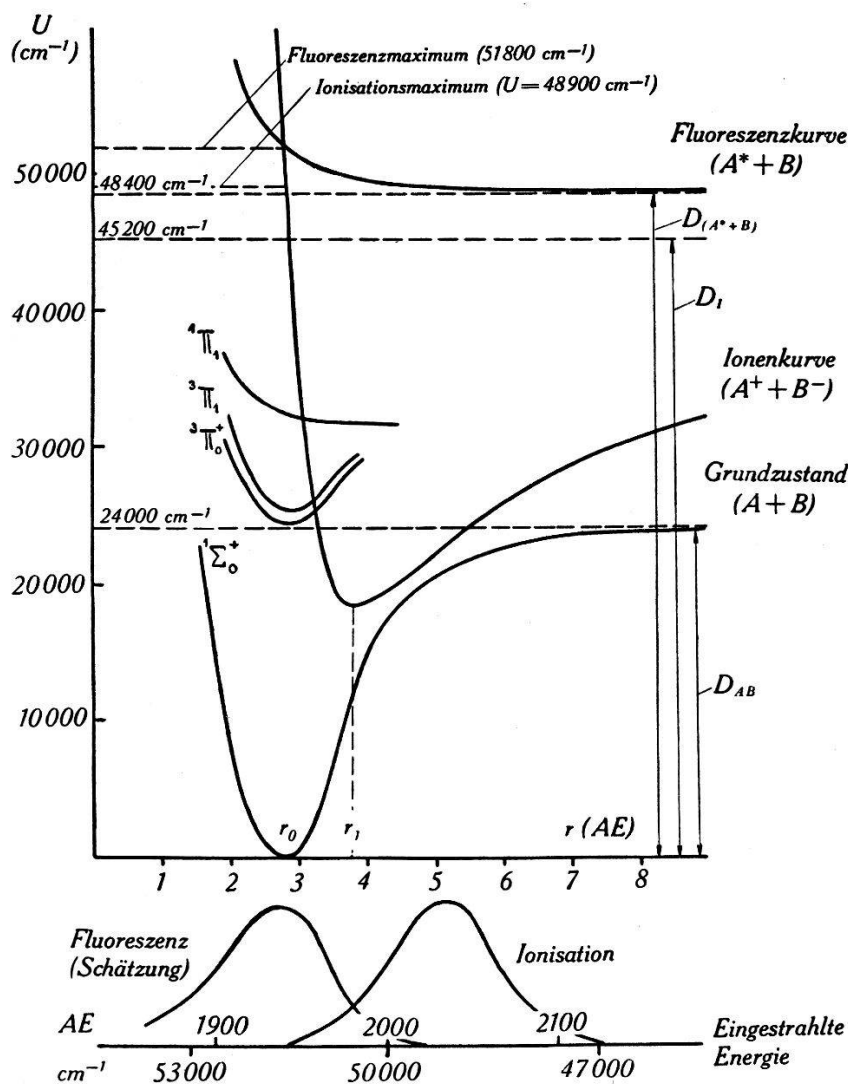


Fig. 7.

Potentialkurven und Anregungsfunktionen für Fluoreszenz und Ionisation bei InJ.

Energie, bei welcher eine Ionisierung des Moleküls überhaupt noch stattfinden könnte, schon zum voraus abschätzen. Diese Ionisierungsenergie  $D_I$  des Moleküls  $AB$  errechnet sich nach Fig. 7 aus dessen Dissoziationsarbeit  $D_{AB}$ , der Ionisierungs-Arbeit  $I_A$  des Metalles  $A$  und der Elektronenaffinität  $E_B$  des Halogens  $B$  nach der Gleichung

$$D_I = D_{AB} + I_A - E_B. \quad (4)$$

Für die In- und Ga-Halogenide erhalten wir die in Tabelle 4 zusammengestellten Zahlenwerte.

Tabelle 4.

*Dissoziations- und Ionisierungsarbeiten der In- und Ga-Halogenide*

	$D_{AB}(\text{eV})$ 1)	$D_I(\text{eV})$	$\lambda_g(\text{AE})$	$\lambda_{\text{max}}(\text{AE})$ beob.
InJ	$3,0 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,5$	$2200 \pm 220$	2040
InBr	$3,8 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,6$	$2090 \pm 240$	1950
InCl	$4,5 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,5$	$1920 \pm 170$	$1720 \pm 20$
GaJ	$3,3 \pm 0,7$	$6,1 \pm 0,8$	$2020 \pm 300$	1950
GaBr	$4,1 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,6$	$1930 \pm 190$	$1800 \pm 20$
GaCl	$4,9 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,4$	$1760 \pm 100$	ca. 1700

Den Berechnungen der Ionisierungsarbeiten der Moleküle sind folgende Daten zugrunde gelegt:

$$I_{\text{In}} = 5,76 \text{ eV}, I_{\text{Ga}} = 5,97 \text{ eV}$$

$$E_J = 3,15 \pm 0,07 \text{ eV}, E_{\text{Br}} = 3,66 \pm 0,17 \text{ eV}, E_{\text{Cl}} = 3,84 \pm 0,17 \text{ eV.}^2)$$

Kolonne 4 enthält die aus den Ionisierungsarbeiten  $D_I$  errechneten Grenzwellenlängen  $\lambda_g$  ( $\lambda_g = \frac{hc}{D_I}$ ), welche auch in den Fig. 5 und 6 als Pfeile angegeben sind. Die Grenzenergie für GaJ ist dabei wohl zu gross, entsprechend des beträchtlichen Fehlers, mit welchem die Dissoziationsenergie dieses Moleküls behaftet ist.

Die Kurven der Fig. 5 zeigen, dass bei niederen Temperaturen der Dämpfe der Ionenstrom schon bei kleineren Wellenlängen als  $\lambda_g$  Null wird. Die Messungen an überhitztem InBr-Dampf (vgl. Fig. 6) ergeben bei höchsten Dampftemperaturen eine Verbreiterung des anregenden Spektralbereichs nach längeren Wellen, die Grenze  $\lambda_g$  wird aber auch hier nicht überschritten. Das Maximum der Anregung liegt in jedem Fall bei einer kürzeren Wellenlänge  $\lambda_{\text{max}}$  (Kolonne 4 in Tabelle 4), d. h. die Molekuleteile erhalten bei ihrer Trennung noch kinetische Energie. Beim Übergang von Jodid zu Bromid und Chlorid verschiebt sich  $\lambda_g$  systematisch zu kürzeren Wellenlängen, was eine analoge Verschiebung von  $\lambda_{\text{max}}$  zur Folge hat.

Schon WEHRLI und MIESCHER, l. c. vermuteten, dass die Halogenide des In und Ga Atommolekule seien. Dies wird nun durch das Auffinden der Photoionisation bestätigt, falls man die Existenz

<sup>1)</sup> M. WEHRLI und E. MIESCHER, E. MIESCHER und M. WEHRLI, l. c.

<sup>2)</sup> J. E. MAYER, ZS. f. Phys. **61**, 798 (1930); L. HELMHOLZ und J. E. MAYER, J. chem. Phys. **2**, 245 (1934); P. P. SUTTON und J. E. MAYER, J. chem. Phys. **3**, 20 (1935).



nur *einer* zu einem bestimmten Molekül gehörenden Ionenkurve annimmt. Bis jetzt ist aber noch kein Molekül bekannt, welches dieser Annahme widersprechen würde. Über die Lage der Ionenkurve in bezug auf die übrigen Molekülzustände ist noch wenig bekannt. Die Kenntnis dieser gegenseitigen Beziehungen wäre aber nützlich zur Klärung der Frage nach dem Auftreten von Spektren, welche mit der Ionenkurve im Zusammenhang stehen würden.

Es wird daher versucht diese Potentialfunktion  $U$  als Funktion des Kernabstandes  $r$  darzustellen. Der Ansatz ist so gewählt worden, dass seine Konstanten durch die experimentell ermittelten Grössen bestimmt werden können. Von der Kurve sind drei Punkte bekannt:

1. für  $r \rightarrow \infty$  wird  $U = D_I$
2. für  $r = r_1$  muss die Ionenkurve ein Minimum besitzen;  $U'(r_1) = 0$
3. für  $r = r_0$  wird  $U = U_0$ ; wo  $r_0$  den Gleichgewichtsabstand des Molekülgrundzustandes und  $U_0$  die der aktivsten Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  (vgl. Tabelle 4) entsprechende Energie bedeutet.

Als Ansatz dient folgender Ausdruck mit drei Konstanten:

$$U = -\frac{e^2}{r} + \frac{A}{r^n} + B. \quad (5)$$

Der erste Summand muss als Coulombsche Anziehung besonders bei grossen Kernabständen wirksam werden, während der zweite den Verlauf des Potentials in Kernnähe wiedergibt.

Aus den Randbedingungen ergeben sich für  $n$ ,  $A$  und  $B$  die Bestimmungsgleichungen:

$$\log n + n \log \frac{r_0}{r_1} = \log \frac{e^2}{f r_1} \quad (6)$$

$$A = \frac{e^2 r_1^{n-1}}{n} \quad (7)$$

$$B = D_I \quad (8)$$

wobei 
$$f = U_0 - D_I + \frac{e^2}{r_0} \quad (9)$$

als Abkürzung gesetzt ist. Als Gleichgewichtsabstand  $r_1$  der Ionenkurve setzen wir die Summe der Ionenradien der Molekülbestandteile. Es wird dabei die Annahme gemacht, dass diese aus Messungen an Kristallen bekannten Grössen, auch auf den Dampf übertragen werden dürfen.



Für InJ ergeben die Elektronenbeugungsversuche von BRODE<sup>1)</sup> ein  $r_0 = 2,86 \pm 0,02$  AE; ferner wird  $r_1 = r(\text{In}^+) + r(\text{J}^-) = 1,65 + 2,20 = 3,85$  AE. Damit erhält man:

$$U = -\frac{e^2}{r} + \frac{5,3 \cdot 10^{-75}}{r^{8,4}} + 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (10)$$

Die so errechnete Ionenkurve ist in Fig. 7 eingezeichnet. Wie die Anregungsfunktionen der Fig. 5 zeigen, ist der Energiebereich, für welchen ein Übergang vom Grundzustand in die Ionenkurve in Frage kommt, sehr begrenzt. Obwohl die Ionenkurve für  $r = r_0$  ziemlich steil verläuft, führt ein Auffüllen der Schwingungsniveaus im Ausgangszustand zu keiner wesentlichen Verbreiterung des wirksamen Energiebereiches, da die Schwingungsniveaus im Grundzustand nahe beieinander liegen.

### 9. Wirkungsquerschnitt.

Die Messungen der Intensitäten der Funkenlinien mit der Thermosäule erlauben eine Abschätzung der Zahl der Lichtquanten, welche pro Sekunde in den Absorptionsraum eingestrahlt werden. Es sind dabei die Eichdaten der Säule durch die Herstellerfirma verwendet worden. Demnach entsteht bei Bestrahlung der ganzen Thermoelementoberfläche mit  $1 \text{ erg s}^{-1}$  eine Thermokraft von  $3,2 \cdot 10^{-8}$  Volt. Aus dem Absolutwert des Photostromes kann man ferner die Zahl der bei der Lichtabsorption in einer Sekunde gebildeten Ionenpaare ermitteln. Da für die Bildung jedes solchen Paares genau ein Lichtquant notwendig ist, gibt die Gesamtzahl der gebildeten Ionenpaare gerade die Zahl der beim Durchgang durch den Dampf absorbierten Quanten an. Für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  findet man, gemäss seiner Definition

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \frac{n}{n_0} = -\frac{1}{x} \ln \frac{\text{Zahl der Quanten} - \text{Zahl der Ionenpaare}}{\text{Zahl der Quanten}} \text{ cm}^{-1} \quad (11)$$

dabei bedeutet  $x$  die Länge der absorbierenden Schicht,  $n_0$  die Zahl der eintretenden und  $n$  die Zahl der austretenden Quanten. Hieraus errechnet sich dann der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  durch Division durch die im  $\text{cm}^3$  enthaltene Teilchenzahl  $N$ .

$$\sigma = \frac{\alpha}{N} \text{ cm}^2 \quad (12)$$

<sup>1)</sup> H. BRODE, Ann. d. Phys. **37**, 344 (1940).

der entsprechende Wirkungsradius  $\varrho$  wird

$$\varrho = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \quad (13)$$

Für InJ ergibt sich in der Nähe des Anregungsmaximums bei der Zn-Linie 2025 AE:

$$\begin{aligned} \text{Anzahl der pro Sekunde eingestrahnten Quanten} &= 4 \cdot 10^{11} \\ \text{Zahl der pro Sekunde gebildeten Ionenpaare} &= 2,5 \cdot 10^{11} \\ N = 1,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad x = 5 \text{ cm} \quad \alpha = 0,2 \text{ cm}^{-1} \quad \sigma = 10^{-17} \text{ cm}^2 \\ \varrho &= 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \end{aligned}$$

Die Verwendung des Absorptionsrohres mit zwei Quarzfenstern (vgl. Fig. 1) ermöglichte nach Anbringen eines Fluoreszenzschirms den Nachweis des durch die Schicht  $x$  hindurchgegangenen, also nicht absorbierten, Bruchteils der eingestrahnten Energie. Bei der Messung der Absolutintensität wurde von der Linie etwa die Hälfte der Oberfläche der Thermosäule beleuchtet. Zur Einstrahlung in den Absorptionsraum steht das Doppelte dieser Energie zur Verfügung. Die Zahlenangaben von  $\alpha$ ,  $\sigma$  und  $\varrho$  sind daher nur bis auf einen Faktor 2 richtig. Bei der Abschätzung wurde ferner angenommen, dass neben der Absorption in die Ionenkurve keine weiteren Absorptionen stattfinden. Diese Annahme rechtfertigt sich aus der Übereinstimmung der Zahl der eingestrahnten Quanten mit der Zahl der gebildeten Ionenpaare. Der gefundene Wirkungsquerschnitt ist etwas grösser als derjenige der Photoionisation von Natriumdampf in Atom plus Elektron, welchen MOHLER, FOOTE und CHENAULT<sup>1)</sup> aus den experimentellen Daten von HARRISON und SLATER<sup>2)</sup> zu  $10^{-18} \text{ cm}^2$  abschätzen. Im weiteren ergibt sich aus den Angaben von LADENBURG, VAN VOORHIS und BOYCE<sup>3)</sup> für die kontinuierliche Absorption des O<sub>2</sub>-Moleküls bei 1400 AE ein Wirkungsquerschnitt von  $1,8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Dieses Kontinuum ist nach FINKELNBURG „Kontinuierliche Spektren“ als Absorptionskontinuum Fall II zu bezeichnen und entspricht dem erlaubten Übergang  $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$ . Im oberen Zustand dissoziiert das O<sub>2</sub>-Molekül in ein <sup>3</sup>P- und ein <sup>1</sup>D-Atom. Die Lagebeziehungen der Potentialkurven der beiden Zustände sind analog wie diejenigen zwischen Ionenkurve und Grundzustand der In- und Ga-Halogenide.

<sup>1)</sup> F. L. MOHLER, P. D. FOOTE und R. L. CHENAULT, Phys. Rev. **27**, 37 (1926).

<sup>2)</sup> G. R. HARRISON, Phys. Rev. **24**, 474 (1924); G. R. HARRISON und J. C. SLATER, Phys. Rev. **26**, 176 (1925).

<sup>3)</sup> R. LADENBURG, C. C. VAN VOORHIS und J. C. BOYCE, Phys. Rev. **40**, 1018 (1932).

### 10. Ionenkurve und Fluoreszenzkurve.

Bei der Beschreibung des Ionisierungsvorganges stellt sich nun die Frage nach dem Charakter eines solchen Überganges vom Grundzustand in die Ionenkurve. Entweder ist ein direkter optischer Übergang erlaubt, oder die Ionenkurve kann nur durch Vermittlung einer weiteren Potentialkurve unter Zuhilfenahme einer Kreuzungsstelle erreicht werden. Da man bis heute bei den oben untersuchten Molekülen weder in Emission noch in Absorption Spektren gefunden hat, zu deren Erklärung die Existenz einer Ionenkurve angenommen werden musste, ist man zunächst geneigt, die zweite Möglichkeit vorzuziehen. Als Zwischenterm käme dabei für InJ nur die abstossende Kurve bei  $51800\text{ cm}^{-1}$  in Betracht (vgl. Fig. 7). Diese Kurve führt nach WEHRLI und MIESCHER, l. c., zu einem Zerfall des Moleküls in ein angeregtes Indiumatom und ein unangeregtes Jodatomb. Beim Übergang des Indiumatoms vom  $^2S_{1/2}$ -Zustand in den metastabilen  $^2P_{3/2}$ -Zustand wird eine starke, blaue Atomfluoreszenz beobachtet (4511 E). Die entsprechende Potentialkurve des InJ-Moleküls wird im folgenden als Fluoreszenzkurve bezeichnet. Die Anregungsenergie für das Maximum dieser Fluoreszenz ist nun nur sehr wenig grösser als diejenige für das Maximum der Ionisation. Im kritischen Energiebereich findet eine Überschneidung der beiden Molekülzustände statt. Es ist daher denkbar, dass das Molekül zuerst, als Folge der optischen Einstrahlung, auf die Fluoreszenzkurve gelangt und nachher durch einen weiteren Prozess auf die Ionenkurve übergeht.

Der grosse Wert des Ausbeutekoeffizienten  $k$  bei der Ionisation

$$\left( k = \frac{\text{Zahl der Ionenpaare pro sek.}}{\text{Zahl der Quanten pro sek.}} \right),$$

wonach beinahe alle eingestrahltten Quanten auch zu einer Ionisation des Moleküls führen, spricht nun eher für einen direkten optischen Übergang. Die Aufrechterhaltung der Schnittpunktstheorie würde nämlich verlangen, dass alle Moleküle beim Kreuzungspunkt von Fluoreszenzkurve und Ionenkurve auf die letztere übergehen msstten. Eine solche Annahme ist aber sehr unbefriedigend. Ausserdem zeigen die Messungen des Ausbeutekoeffizienten der Fluoreszenzanregung an TIJ von J. M. FRANK<sup>1)</sup> ebenfalls eine Übereinstimmung der Zahl der absorbierten mit derjenigen der durch die Fluoreszenz emittierten Quanten. Hier führen also alle eingestrahltten Quanten zu einer Fluoreszenz. Man kann nun nicht gut an-

<sup>1)</sup> J. M. FRANK, Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 319 (1932).

nehmen, dass beim verwandten Molekül  $\text{InJ}$  ein total anderes Verhalten vorliegen soll.

Zur weiteren Aufklärung wird an einem mit  $\text{InJ}$  gefüllten Rohr sowohl die Ionisation als auch die Fluoreszenz in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge gemessen. Leider ist das Fluoreszenzlicht zu schwach, als dass es innerhalb der durch die Messung des Ionenstromes bedingten kurzen Zeit mit einem Spektrographen photographierbar wäre. Dagegen kann das Licht mit einem Handspektroskop gut beobachtet und seine Intensität abgeschätzt werden. In Fig. 7a sind die Anregungskurven der Fluoreszenz und der Ionisation zusammengestellt. Aus den Messungen geht eindeutig hervor, dass bei Einstrahlenergien unterhalb der Dissoziationsenergie  $D$  ( $A^* + B$ ) der Fluoreszenzkurve noch ein wesentlicher Ionenstrom gefunden wird, die Fluoreszenz aber völlig fehlt. Dies ist der Beweis dafür, dass bei der Absorption des Quantes  $h\nu$  nach Gleichung (1) ein direkter, erlaubter Übergang aus dem Grundzustand in den Ionenzustand stattfindet.

Herzlichen Dank schulde ich den Herren Prof. Dr. M. WEHRLI, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist; Prof. Dr. E. MIESCHER und P.D. Dr. M. FIERZ, deren wertvolle experimentelle und theoretische Ratschläge mir beim Fortgang der Untersuchungen sehr nützlich waren.

Den Herren Prof. Dr. A. HAGENBACH und Prof. Dr. P. HUBER danke ich an dieser Stelle ebenfalls recht herzlich für die Bereitstellung und Überlassung der Institutsmittel.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

---