

## Zur Dissoziationsenergie des Fluor-Moleküls

W. STRICKER

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abteilung Spektroskopie,  
Stuttgart-Vaihingen

(Z. Naturforsch. 22 a, 1137–1138 [1967]; eingegangen am 24. Mai 1967)

Im Gegensatz zu den anderen Halogenen Chlor, Brom und Jod beobachtet man bei Fluor im sichtbaren oder nahen ultravioletten Spektralbereich kein diskretes Bandenspektrum in Absorption, sondern nur ein Absorptionskontinuum mit dem Absorptionsmaximum bei 2845 Å<sup>1</sup>. Die Extrapolation einer Konvergenzgrenze für das Fluormolekül aus dem beobachteten Abstand Konvergenzgrenze – Absorptionsmaximum der übrigen Halogene, wie sie von WARTENBERG und Mitarbeitern<sup>2</sup> mit Vorbehalt durchgeführt wurde, ist nicht sinnvoll, da der Abstand Konvergenzgrenze – Absorptionsmaximum für Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> (diskretes Spektrum: <sup>3</sup>I<sub>o</sub><sup>+</sup>u ← <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>; Kontinuum: <sup>1</sup>I<sub>u</sub> ← <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) eine grundsätzlich andere Größe ist als für J<sub>2</sub> (diskretes Spektrum und Kontinuum: <sup>3</sup>I<sub>o</sub><sup>+</sup>u ← <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>).

Zahlreiche Autoren versuchten mit Stoßwellenexperimenten<sup>3</sup>, der Effusionsmethode<sup>4,5</sup> und Druckmessungen<sup>6</sup> in teilweise dissoziiertem Fluor die Dissoziationswärme des Fluormoleküls zu bestimmen. Aus diesen Arbeiten resultieren jedoch sehr unterschiedliche Werte von 1,34 bis 1,82 eV.

Für den Spektralbereich  $\lambda < 1000 \text{ \AA}$  existieren bekanntlich keine Materialien, die optisch durchlässig, mechanisch stabil und, was hier entscheidend ist, fluorresistent sind. Folglich muß zur Aufnahme eines Fluor-Absorptionsspektrums der gesamte optische Weg von der Lichtquelle über die Absorptionszelle bis zum Spektrographen (3 m-Hilger; Dispersion 5,7 Å/mm; Auflösung 10 000 bei 1000 Å) ins Vakuum verlegt werden. Als Kontinuumstrahler wird eine Helium-Molekül-Lampe verwendet, die auf Grund ihrer Konstruktion eine vollständige Ausleuchtung des Gitters erlaubt. Um den hohen Druck von 100 Torr in der Lichtquelle auf  $< 10^{-3}$  Torr im Spektrographen zu reduzieren, wird ein kontinuierlich arbeitendes Druckstufensystem entwickelt. Der niedrige Druck im Spektrographen muß aus zwei Gründen gefordert werden:

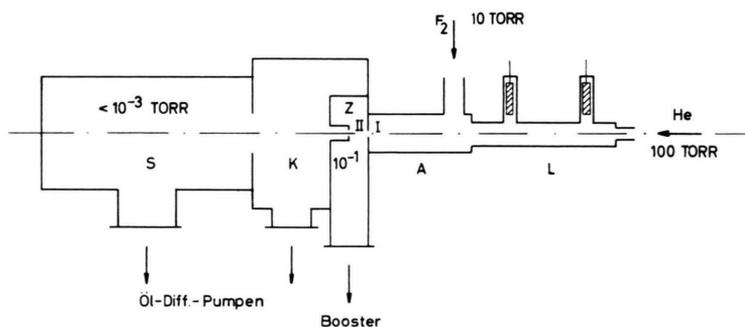
1. Der N<sub>2</sub>-Partialdruck sollte in diesem Wellenlängenbereich bei einem 6 m langen Lichtweg unter 10<sup>-4</sup> Torr gehalten werden, um störende Fremdabsorptionen zu vermeiden.
2. Das optische Gitter darf keiner schädlichen Fluoratmosphäre ausgesetzt werden.

Der schematische Versuchsaufbau ist aus Abb. 1 ersichtlich. Der optische Spalt des Spektrographen – hier aus Korrosionsgründen durch einen Rasierklingspalt ersetzt – wirkt mit seinem hohen Strömungswiderstand als Drosselstelle zwischen Hochdruck- (Lichtquelle und Absorptionszelle) und Niederdruckteil (Spektrogra-

Abb. 1.

Versuchsaufbau (schematisch):

L = Helium-Molekül-Lampe,  
A = Absorptionszelle,  
Z = Zwischenkammer,  
K = Kamera,  
S = Spektrographenkessel,  
I = optischer Spalt,  
II = Zwischenspalt.



Ein zuverlässigeres Ergebnis ist zu erwarten, wenn es gelingt, ein diskretes Bandenspektrum des Fluormoleküls zu beobachten und die Konvergenzgrenze eines Systems zu messen oder zu extrapolieren. In Analogie zu den Termen des angeregten Fluoratoms ist ein diskretes Bandenspektrum des Fluormoleküls im Wellenlängenbereich unterhalb 1000 Å zu erwarten. Eine erste Arbeit hierzu stammt von ICZKOWSKI und MARGRAVE<sup>7</sup>. Es erschien jedoch wünschenswert, ihre Ergebnisse durch eine spezielle Technik und damit höhere Meßgenauigkeit zu verbessern.

phenkessel und Kamera). Nach dem optischen Spalt folgt eine Zwischenkammer, die durch einen zweiten Spalt vom eigentlichen Spektrographengehäuse getrennt ist und durch eine Boosterpumpe (Treibmittel: Chlophen) auf 10<sup>-1</sup> Torr evakuiert wird. Wesentlich ist dabei, daß dieser zweite Spalt auf einem justierbaren Finger bis 15 mm an den optischen Spalt herangeführt werden kann. Dadurch können seine geometrischen Abmessungen klein gehalten werden, was bei völliger Gitterausleuchtung einen niedrigen vakuumtechnischen Leitwert bedeutet. Die geringen Fluor- und

<sup>1</sup> R. K. STEUNENBERG u. R. C. VOGEL, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 901 [1956].

<sup>2</sup> H. v. WARTENBERG, G. SPRENGER u. J. TAYLOR, Z. Phys. Chemie, BODENSTEIN-Festband, S. 61 [1931].

<sup>3</sup> K. L. WRAY u. D. F. HORNIC, J. Chem. Phys. **24**, 1271 [1956].

<sup>4</sup> H. WISE, J. Phys. Chem. **58**, 389 [1954].

<sup>5</sup> R. E. YATES, J. A. BLAUER, M. A. GREENBAUM u. M. FARBER, J. Chem. Phys. **44**, 498 [1966].

<sup>6</sup> J. G. STAMPER u. R. F. BARROW, Trans. Faraday Soc. **54**, 1592 [1958].

<sup>7</sup> R. P. ICZKOWSKI u. J. L. MARGRAVE, J. Chem. Phys. **30**, 403 [1959].

Heliummengen, die noch in den Spektrographen gelangen, werden von den Öldiffusionspumpen abgesaugt. In Abb. 2 ist der Druckverlauf im Spektrographen in Abhängigkeit vom Druck vor dem optischen Spalt bei kontinuierlichem Betrieb dargestellt.

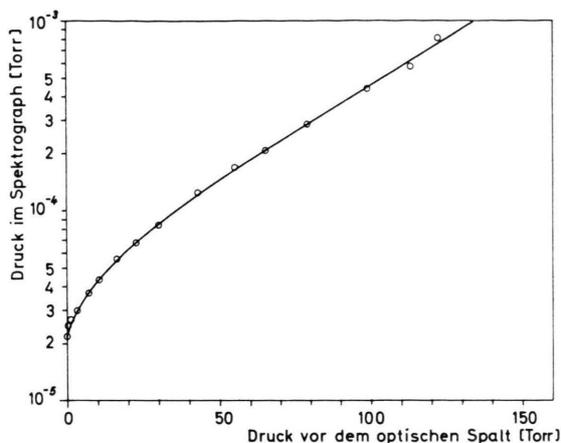


Abb. 2. Druckverlauf im Spektrographen in Abhängigkeit vom Druck vor dem optischen Spalt.

Im Wellenlängenbereich 880–850 Å wurde eine rasch konvergierende  $v'$ -Progression beobachtet, bestehend aus fünf rotabschattierten Banden, die mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2$  Å gemessen werden konnten

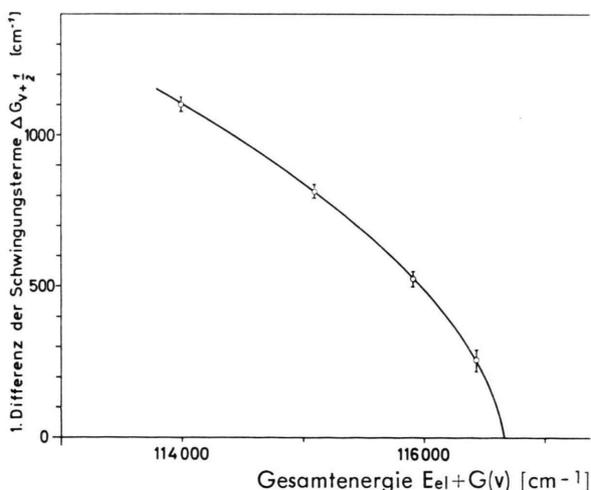


Abb. 3. BIRGE-SPÖNER-Extrapolation zur Bestimmung der Konvergenzgrenze.

(Tab. 1). Die Übergänge wurden als Banden des Fluormoleküls identifiziert, die das Schwingungsniveau  $v''=0$  des Grundzustandes gemeinsam haben.

| Int. | $\lambda_{\text{vak}} \text{ \AA}$ | $\nu_{\text{vak}} \text{ cm}^{-1}$ | $\Delta_1 G \text{ cm}^{-1}$ | $\Delta_2 G \text{ cm}^{-1}$ |
|------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 3    | 877,3                              | 113 986                            | 1102                         |                              |
| 3    | 868,9                              | 115 088                            | 814                          | 288                          |
| 3    | 862,8                              | 115 902                            | 526                          | 288                          |
| 2    | 858,9                              | 116 428                            | (258)                        | (268)                        |
| 1    | (857,0)                            | (116 686)                          |                              |                              |

Tab. 1.

Die Konvergenzgrenze dieses Systems ergibt sich aus einer BIRGE-SPÖNER-Extrapolation (Abb. 3) zu  $(116\,755 \pm 165) \text{ cm}^{-1}$ .

Aus der energetischen Lage des Spektrums folgt, daß, abgesehen von der Dublettaufspaltung, ein Fluoratom an der Dissoziationsgrenze im angeregten Zustand entsteht. Da man Singulett-Triplett-Übergänge im vorliegenden Fall (leichtes Molekül; geringe absorbierende Schichtdicke) sicher ausschließen darf, bleibt als einzige Atomkombination die Möglichkeit  $^2P_u + ^2P_g$ , woraus sich ein Molekülterm  $^1\Sigma$  oder  $^1\Pi$  ableiten läßt. Da beide Dissoziationsprodukte Dublettscharakter haben, gibt es vier Kombinationsmöglichkeiten für die Dissoziationsgrenze, die sich durch die Dublettaufspaltung der Einzelatome unterscheiden. Mit dieser zweiten Unsicherheit von  $\pm 365 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich somit die Dissoziationsenergie des Fluormoleküls im Grundzustand zu  $(11\,660 \pm 530) \text{ cm}^{-1} \cong (1,44 \pm 0,07) \text{ eV}$ .

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis  $(1,49 \pm 0,15) \text{ eV}$ , das sich aus dem Spektrum des Chlormonofluorids ClF und einem thermochemischen Kreisprozeß ableiten läßt<sup>8</sup>.

Die Identität des angeregten Terms der Vakuum-UV-Banden des  $F_2$  mit einem der oberen Zustände der sichtbaren Fluor-Emissionsbanden, wie sie von Iczkowski und Mitarbeitern<sup>7</sup> vorgeschlagen wurde, kann nicht bestätigt werden. Man muß vielmehr annehmen, daß der angeregte Term der Vakuum-UV-Banden nicht an den Übergängen im Sichtbaren beteiligt ist. Nach unseren Analysen der Emissionssysteme des Fluors liegt der obere Term der hier mitgeteilten Vakuum-UV-Banden ungefähr  $10\,000 \text{ cm}^{-1}$  tiefer als die oberen Zustände der Emissionsbanden. Für den Term des Vakuum-UV-Übergangs wird als Termcharakterisierung  $^1\Sigma_u^+$  oder  $^1\Pi_u$  angenommen.

<sup>8</sup> W. STRICKER, Deutsche Luft- und Raumfahrt. Forschungsbericht 66-04 [1966].