

Ähnlich wie LOWKE finden CROMPTON et al.¹⁸ bei 77 °K in D₂ für E/N-Werte unterhalb 3,985 · 10⁻¹⁸ für Drucke von 10...500 Torr ebenfalls eine Abnahme von v_- mit steigendem Druck, die wieder stärker ist, als es durch die Diffusion erklärbar wäre. Der Effekt ist zehnmal größer als man auf Grund der Diffusion erwarten würde.

Eine genaue Erklärung des Druckeffektes¹⁹, insbesondere über Größe und Richtung, wird erst mög-

lich sein, wenn mehr experimentelles Material, auch für andere Gase, vorliegt, insbesondere, wenn Messungen zu kleineren E/p-Werten hin ausgedehnt werden, was mit dieser Apparatur bei kleinen Drucken nicht möglich war.

Ich danke Herrn Professor Dr. H. RAETHER für die Themenstellung und für die Förderung der Arbeit; ferner danke ich Herrn Privatdozent Dr. H. SCHLUMBOHM für Diskussionen.

¹⁸ R. W. CROMPTON, M. T. ELFORD u. A. J. MCINTOSH, Aust. J. Phys. **21**, 43 [1968].

¹⁹ Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Arbeit von L. FROMMHOLD, Phys. Rev. **172**, 118 [1968], in der versucht wird, die unter b) und c) genannten Abweichungen vom Ähnlichkeitsgesetz durch die Einführung von Rotationsresonanzzuständen zu erklären.

Lichtemission im Vakuumultraviolet durch Elektronenstoßanregung in Gasen *

Teil A: Untersuchungen in Sauerstoff

W. SROKA

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

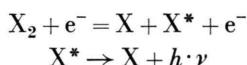
(Z. Naturforsch. **23 a**, 2004—2013 [1968]; eingegangen am 9. September 1968)

A nearly monochromatic electron beam of low energy (0—200 eV) interacts with molecules of a gas (O₂, N₂ etc.). The radiation emitted in this collision process is observed with a vacuum-monochromator. The registered wave-length can be attributed to known transitions. The excitation-functions and the appearance potentials of these processes are measured. It is found that the electrons dissociate the molecules in a single collision into excited atoms or ions which emit a radiation in the vacuum-ultraviolet. Furthermore it is shown that the above mentioned processes also appear in low-current corona-discharges and in non-self-sustaining discharges in the homogeneous electric field. The origin of the so-called gas-ionizing radiation is found to be a dissociation process combined with an excitation of the dissociation products.

I.

1.1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden Anregungsprozesse von Gasen durch langsame Elektronen (0—200 eV) untersucht, die zu einer Strahlungsemision im Vakuumultraviolet führen. Hierbei werden die Gasmoleküle (O₂, N₂, CO etc.) in einem Einfachstoß in angeregte Bruchstücke — Atome oder Ionen — dissoziert, die dann ihrerseits ein extrem kurzwelliges Licht aussenden, z. B.:



oder: $X_2 + e^- = X + X^{+*} + 2 e^-$
 $X^{+*} \rightarrow X^+ + h \cdot \nu$.

Die Absolutwerte der Anregungsfunktionen liegen zwischen 10⁻¹⁷ und 10⁻¹⁹ cm². Für den Einsatz der dissoziativen Anregungsprozesse ist eine Mindestenergie erforderlich, die gleich der Summe aus Anregungs-, Dissoziations- und u. U. der Ionisationsenergie ist. Aus dem Einsatzpotential kann in vielen Fällen auf den Energiezustand des zweiten Dissoziationsproduktes geschlossen werden. Eine vorläufige Mitteilung über diese Ergebnisse ist in ¹ zu finden.

Es hat sich gezeigt, daß diese dissoziativen Anregungsprozesse auch in unselbständigen Entladungen im homogenen elektrischen Feld und instromschwachen Koronaentladungen auftreten. Dabei werden u. a. solche Linien angeregt, deren Wellenlängen kürzer als die Ionisierungswellenlänge des Ausgangs

* Kürzeste Fassung einer Dissertation, Universität Hamburg 1968.

¹ W. SROKA, Physics Letters **25 A**, 770 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

moleküls sind. In einer Reihe früherer Arbeiten²⁻⁵ ist diese sog. gasionisierende Strahlung behandelt worden. Der Entstehungsmechanismus dieser Strahlung kann nun als ein dissoziativer Anregungsprozeß verstanden werden¹. In den erwähnten Arbeiten wurden die verschiedenen Anteile der gasionisierenden Strahlung durch die jeweiligen Absorptionskoeffizienten charakterisiert. Diesen Komponenten können jetzt die entsprechenden Wellenlängen zugeordnet werden. Ferner lassen sich die dazugehörigen Übergänge in die bekannten Termschemata einordnen.

Das Meßprogramm umfaßt die Ermittlung der Wellenlängen der Strahlungskomponenten, die bei dem Stoßprozeß auftreten sowie deren Anregungsfunktionen. Im Hinblick auf die Untersuchung der gasionisierenden Strahlung müssen die Spektren der oben erwähnten Entladungstypen sowie die Absorptionskoeffizienten der einzelnen Linien gemessen werden.

1.2. Das Meßprinzip

Zur Messung der Anregungsfunktionen wird ein Elektronenstrahl variabler Energie in eine mit dem zu untersuchenden Gas gefüllte Stoßzelle geleitet. Dabei wird der Druck in der Stoßzelle so gering gehalten ($p < 10^{-3}$ Torr), daß Mehrfachstöße ausgeschlossen werden können. Die leuchtende Gassäule am Ort des Elektronenstrahles wird mit einem Vakuummonochromator untersucht. Als Detektor dient ein offener Multiplizier. Ein Schreiber registriert direkt die Intensität der jeweiligen Strahlungskomponente als Funktion der Energie der stoßenden Elektronen. Andererseits kann bei konstanter Elektronenenergie die spektrale Intensitätsverteilung der Strahlung ermittelt werden. Die Einstellung der Wellenlänge am Monochromator erfolgt durch Drehung des Gitters, die mit dem Papiervorschub des Schreibers gekoppelt ist.

Die Stoßzelle am Spektrographeneingang kann ersetzt werden durch einen Stoßraum, in dem wahlweise eine stromschwache Koronaentladung oder eine unselbständige Entladung im homogenen elektrischen Feld betrieben wird ähnlich denen, die in⁴ und³ benutzt wurden. Mit der so umgebauten Apparatur kann das Spektrum der jeweiligen Entladung gemessen werden. Außerdem können die Absorptionskoeffizienten der einzelnen Strahlungskomponenten ermittelt werden. Dazu wird bei konstanten Entladungsbedingungen in der Lichtquelle der Druck im Spektrographen variiert. Aus dem Verlauf der Intensität in Abhängigkeit vom Druck im Absorptionsraum kann der Absorptionskoeffizient bestimmt werden.

² H. RAETHER, Z. Physik **110**, 611 [1938] und Electron Avalanches and Breakdown in Gases, Butterworths, London 1964.

³ T. H. TEICH, Z. Physik **199**, 378 [1967].

1.3. Die Stoßapparatur und der Vakuum-monochromator

Abb. 1 zeigt eine Skizze der Stoßapparatur. Der Elektronenstrahl wird in einer Pierce-Kanone erzeugt und hat einen Querschnitt von $0,04 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$. Es wird eine indirekt geheizte Nickelsinterkathode⁶ benutzt, die relativ unempfindlich gegenüber Sauerstoff ist. An der Elektrode E_4 erfolgt die Strahlbegrenzung. Die Spannung an der Elektrode E_5 liegt annähernd auf Kathodenpotential, damit die an den vorangehenden Elektroden ausgelösten Sekundärelektronen von der Stoßzelle ferngehalten werden. Die Blendenquerschnitte der übrigen Elektroden sind größer als die von E_4 . Der Ein- und Austritt des Elektronenstrahles in die bzw. aus der Stoßzelle erfolgt über Druckstufen. Um die am Auffänger ausgelösten Sekundärelektronen zurückzuhalten, liegt die Elektrode E_9 ebenfalls auf Kathodenpotential. Die Spannungen an E_6 und E_8 werden so eingestellt, daß der Strom am Auffänger (max. $150 \mu\text{A}$) bei Veränderung der Stoßzellenspannung konstant bleibt. Der Strahl wird in Längsrichtung durch ein homogenes Magnetfeld (100–400 Gauß) zusammengehalten. Während des Betriebes wird das Elektroden-system auf einer Temperatur von ca. 250°C gehalten, um die Verschmutzung der Blenden zu verringern.

Abb. 2 zeigt eine Skizze der Stoßapparatur im Querschnitt. Die Strahlung – am Ort des Elektronenstrahles erzeugt – gelangt über eine Druckstufe auf das Gitter des Monochromators (Typ Seya-Namioka). Das Gitter besteht aus Platin und hat 1200 Linien/mm. Am Monochromatorausgang wurde eine Spaltweite von 0,4 mm gewählt. Das Signal des Multipliers (Bendix M 306) wird über einen Verstärker und ein damit gekoppeltes Zählratenmeßgerät auf die Y-Koordinate eines Zweikanalschreibers gegeben. An den X-Kanal wird die Spannung der Stoßzelle gelegt. Der Einsatz des Ionenstromes kann mit einer Sonde und einem nachgeschalteten Gleichspannungsverstärker gemessen werden.

Das Wellenlängenauflösungsvermögen der Stoßapparatur beträgt nur ca. 12 \AA , da die leuchtende Gassäule wegen der geringen Intensität direkt (ohne Eintrittsspalt) auf den Austrittsspalt abgebildet wird.

Die Eichung der Energieskala der stoßenden Elektronen erfolgt durch Messung des Einsatzpotentials der He-Resonanzlinie ($2p \ ^1P \rightarrow 1s \ ^1S$) bei 584 \AA , das bei $21,2 \text{ eV}$ liegt. Dem zu untersuchenden Gas werden etwa $10-20\%$ He zugesetzt. Das Verfahren wird am Beispiel der Abb. 3 für eine Sauerstofflinie ($\lambda = 833 \text{ \AA}$) erläutert. Zunächst wird die Anregungsfunktion der He-Linie gemessen, anschließend die der Sauerstofflinie. Zur Kontrolle wird danach noch einmal die Anregungsfunktion der He-Linie aufgenommen. Das Einsatzpotential der He-Linie markiert den Energiewert $21,2 \text{ eV}$. Die Energieskala kann – allerdings mit geringerer Ge-

⁴ A. PRZYBYLSKI, Z. Physik **151**, 264 [1958].

⁵ A. PRZYBYLSKI, Z. Naturforsch. **16a**, 703 [1961] und Z. Physik **168**, 504 [1962].

⁶ R. T. LYNCH u. N. B. HANNAY, J. Appl. Phys. **24**, 1335 [1953].

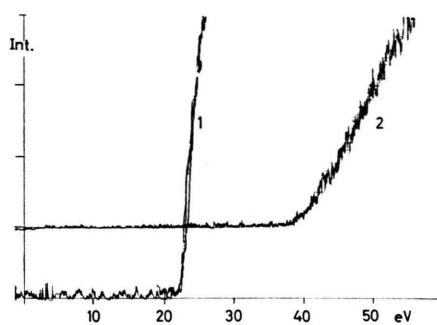
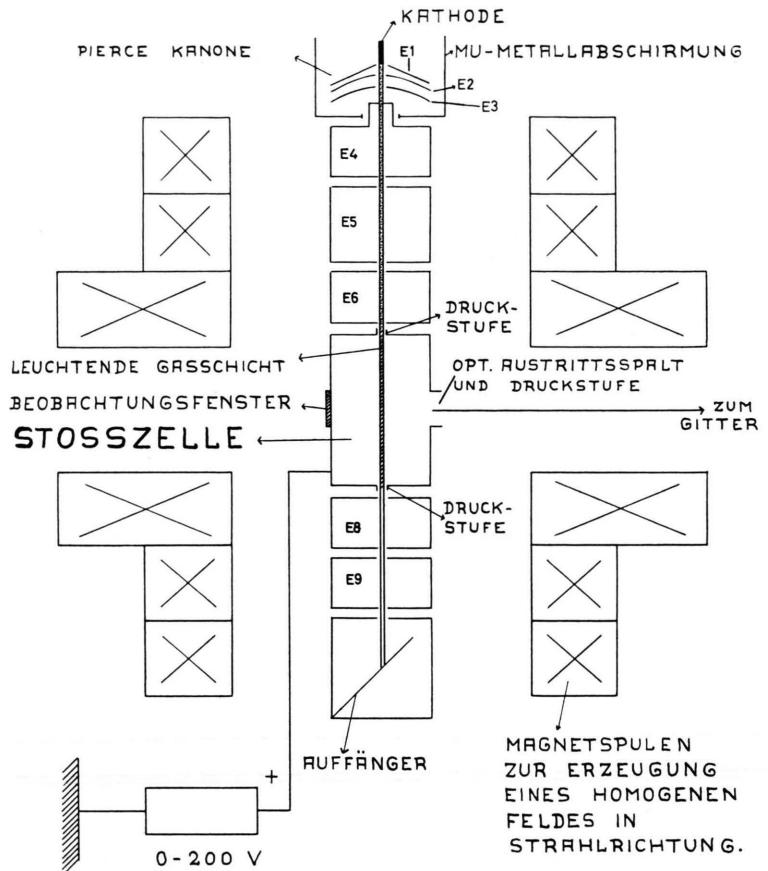


Abb. 3. Die Kurven 1 und 2 zeigen die Anregungsfunktionen einer He-Linie ($\lambda=584 \text{ \AA}$) und einer Sauerstofflinie ($\lambda=833 \text{ \AA}$). Die Anregungsfunktion der He-Linie wurde für Kontrollzwecke zweimal durchfahren. Die Einsatzspannung der He-Linie liegt bei 21,2 eV. Durch diesen Wert wird die Energieskala geeicht. Aus der Messung ergibt sich für die O II-Linie ein Einsatzpotential von 37,5 eV. Dabei ist zu beachten, daß diese Anregungsfunktion mit einer Krümmung einsetzt.

Abb. 1. Die Stoßapparatur im Längsschnitt.

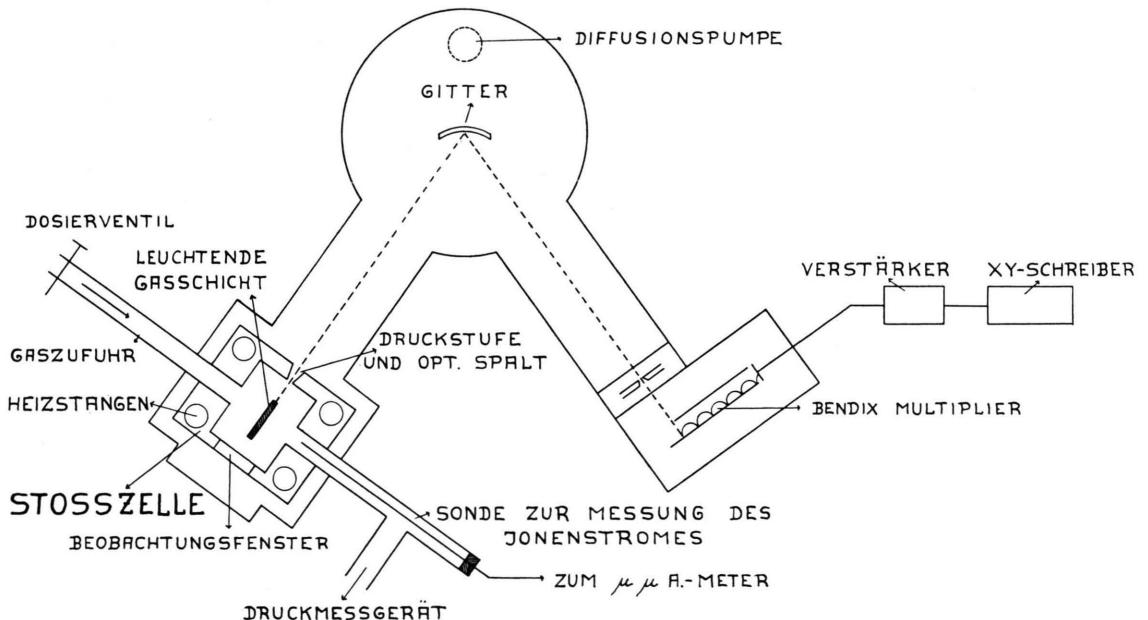


Abb. 2. Die Stoßapparatur im Querschnitt.

nauigkeit — auch durch Messung des Ionenstromeintapses (s. Abb. 2) kalibriert werden. Die Meßgenauigkeit der Einsatzpotentiale beträgt — je nach Intensität der betrachteten Linie — maximal etwa $\pm 0,8$ eV.

1.4. Die Ermittlung der Absolutwerte der Anregungsfunktionen

Zur Bestimmung der Absolutwerte für die Anregungsfunktionen wird dem Probegas ein Heliumzusatz beigemischt. Es wird dann die Intensität der jeweiligen Linie mit der einer Heliumlinie (584 Å) bei gleichen Anregungsbedingungen verglichen. Der Absolutwert der Anregungsfunktion der He-Linie kann mit Hilfe von Literaturdaten^{7, 8} ermittelt werden. Als Korrekturgrößen müssen die Wellenlängenabhängigkeit der Gitterreflexion^{9, 10} und die Quantenausbeute der Multiplikerkathode (Wolfram) berücksichtigt werden. Das Reflexionsvermögen des Gitters und die Quantenausbeute der Phototkathode können u. U. durch Fremdschichten beeinflußt sein. Ferner ist es möglich, daß sich in der Stoßzelle eine etwas andere Gasmischung einstellt als in dem Vorratsbehälter. Die Kalibrierung der Intensitätsskala kann daher nur eine vorläufige Näherung für die Absolutwerte der Anregungsfunktionen ergeben. Die Fehler in den Intensitätsverhältnissen benachbarter Linien (Wellenlängenabstand $\Delta\lambda < 200$ Å) werden klein sein (unter 10%). Es können jedoch größere Fehler bei den Absolutwerten und den Intensitätsverhältnissen weit voneinander entfernter Linien auftreten.

1.5. Messung der Spektren von Koronaentladungen

Zur Ermittlung der Spektren von Koronaentladungen wird am Spektrographeneingang eine Entladungsstrecke angebracht. Sie besteht aus einem zylindrischen Rohr, in dessen Mitte an einem koaxial verlaufenden Innenleiter ($50 \mu - 300 \mu \text{ } \phi$) eine Koronaentladung brennt. Die Stromstärke kann je nach dem Druckbereich zwischen ca. $0,5 \mu\text{A}$ und $30 \mu\text{A}$ gewählt werden. Dabei bezieht sich die Angabe des Stromes auf den Teil der Entladungsstrecke, von dem aus Photonen auf das Gitter gelangen. Über einen Spalt — der zugleich als Druckstufe wirkt — erreicht die Strahlung den Monochromator. Es wurde dabei sowohl eine positive als auch eine negative Polarität des Innenleiters verwendet.

Der Druck im Entladungsraum kann — je nach Spaltweite ($70 \mu - 300 \mu$) — bis zu 15 Torr betragen, ohne daß der Druck im Monochromator über 10^{-3} Torr ansteigt. Die Gaszufuhr in den Entladungsraum erfolgt über ein Nadelventil. Um Verschmutzungseffekte zu vermeiden, wird der Innenleiter während des Betriebes auf schwache Rotglut erhitzt.

Die Wellenlängenskala wird durch Messung bekannter Linien von He oder Ar geeicht. Man erhält bei dieser Anordnung eine Meßgenauigkeit der Wellenlänge von ca. $1 - 2$ Å. Das Auflösungsvermögen beträgt hier etwa $5 - 8$ Å. Beide Größen werden durch die Spaltöffnungen (Austrittsspaltbreite gleich Eintrittsspaltweite) bestimmt, deren Wahl wiederum von der Strahlungsintensität abhängt.

1.6. Die Messung der Absorptionskoeffizienten

Um die Absorptionskoeffizienten der einzelnen Strahlungskomponenten zu ermitteln, werden die Entladungsparameter (Druck, X/p , und Strom) konstant gehalten, und es wird der Druck im Monochromator variiert. Dazu wird die Saugleistung der Pumpe gedrosselt und außerdem über ein zweites Nadelventil Gas in den Monochromator eingelassen (Durchströmverfahren). Der Druck im Monochromator ($10^{-3} - 10^{-1}$ Torr) wird mit einem McLeod-Manometer gemessen (Meßgenauigkeit ca. 5%). Ferner muß bei dieser Messung wegen des hohen Druckes im Monochromator der offene Multiplikator durch einen geschlossenen ersetzt werden (Typ EMI 9502 S), dessen Stirnseite eine Natriumsalicylatschicht als Strahlungskonverter trägt. Zur Verringerung des Dunkelstromes wird der thermisch isolierte Multiplikator auf einer Temperatur von etwa -60°C gehalten.

1.7. Die Messung des Spektrums einer unselbständigen Entladung im homogenen elektrischen Feld

Für die Untersuchung der Strahlungsemision einer unselbständigen Entladung im homogenen elektrischen Feld wird die Entladungsstrecke (90° Rogowski-Profil; Plattenabstand max. 3 cm) so am Spektrographeneingang angebracht, daß der Eintrittsspalt in der Anode liegt.

Der innere Teil der Kathode besteht aus einer Quarzplatte, auf die ein etwa 300 Å dicker Pd-Film aufgedampft worden ist¹¹. Durch eine Blitzlampe werden an der Kathode Primärelektronen ausgelöst, und es bildet sich eine zur Anode laufende Elektronenlawine, welche eine extrem kurzwellige Strahlung emittiert. Da die Intensität bei diesem Experiment (max. 3 Impulse/Blitz) in der gleichen Größenordnung liegt wie der Dunkelstrom des Multiplikers, wird zwischen SEV und Zählratenmeßgerät eine lineare Torschaltung angebracht. Das Tor wird durch einen Triggerimpuls der Blitzlampe für die Zeit geöffnet, während der in der Entladungsstrecke Photonen emittiert werden.

⁷ J. D. JOBE u. R. M. ST. JOHN, Phys. Rev. **164**, 117 [1967].
⁸ A. H. GABRIEL u. D. W. O. HEDDLE, Proc. Roy. Soc. London **258 A**, 124 [1960].

⁹ J. R. SAMSON, J. Opt. Soc. Am. **52**, 525 [1962].

¹⁰ R. P. MADDEN u. L. R. CANFIELD, J. Opt. Soc. Am. **51**, 833 [1961].

¹¹ J. L. MORUZZI, Rev. Sci. Instrum. **38**, 1284 [1967].

II.

2.1. Meßergebnisse aus dem Stoßexperiment

Durch Wechselwirkung von langsamen Elektronen ($E_{\text{Kin}} < 200 \text{ eV}$) mit Sauerstoffmolekülen entsteht im extremen Ultravioletten ($\lambda < 1100 \text{ \AA}$) eine Strahlung. Abb. 4 a zeigt ein Spektrum, das mit der in 1.3 erläuterten Apparatur aufgenommen wurde. Die Energie der stoßenden Elektronen betrug 60 eV. Die Wellenlängen der einzelnen Komponenten sind in numerierter Reihenfolge in Tab. 1 vermerkt worden. In Abb. 5 sind die Anregungsfunktionen der Linien dargestellt, die mit der in 1.3 beschriebenen Anordnung gemessen wurden. Die Einsatzpotentiale und die nach 1.4 bestimmten Näherungen für die Absolutwerte der Anregungsfunktionen bei 100 eV sind ebenfalls in Tab. 1 zu finden. Wegen der geringen Intensitäten konnten nicht von allen Linien die Anregungsfunktionen bestimmt werden.

2.2. Diskussion des Anregungsprozesses

Die in den Spektren der Abb. 4 a auftretenden Linien können durch Vergleich mit spektroskopischen Daten aus¹²⁻¹⁶ eindeutig als O I- und O II-Linien gedeutet werden. Molekülstrahlung tritt in diesem Wellenlängenbereich bei O₂ nicht auf, was überdies durch die relativ hohen Einsatzpotentiale bestätigt wird. In Tab. 1 sind die zugehörigen Übergänge aufgeführt. Wegen des geringen Druckes in der Stoßzelle ($p < 10^{-3} \text{ Torr}$) kann die Anregung dieser Atom- bzw. Ionenstrahlung nur in einem Prozeß erfolgen, bei dem ein Elektron das O₂-Molekül in einem Einfachstoß in angeregte Bruchstücke dissoziert. Eines der Bruchstücke – ein Atom oder ein Ion – wird dabei angeregt und emittiert Licht im Bereich des Vakuumultravioletts.

Die Anregungsfunktionen (Abb. 5) stellen nicht allein den Wirkungsquerschnitt für direkte Anregung der Niveaus dar, von denen aus die Emission erfolgt, sondern sie können implizit die Anregungsquerschnitte höherer Niveaus enthalten, die dann – je nach Übergangswahrscheinlichkeit – zur Bevölkerung des beobachteten beitragen.

¹² R. L. KELLY, A Table of Emission Lines in the Vacuum Ultraviolet for all Elements, Stanford Research Institute Menlo Park, California.

¹³ R. FRERICHS, Phys. Rev. **36**, 399 [1930].

¹⁴ CH. MOORE, Atomic Energy Levels Vol. 1, Circular of the National Bureau of Standards 467, Washington.

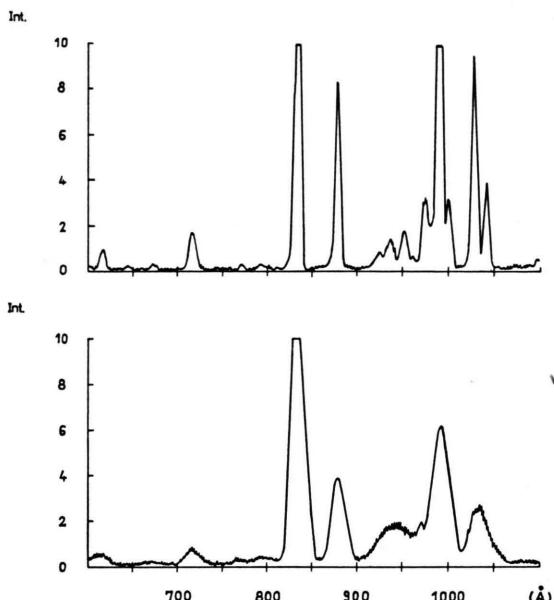


Abb. 4 a (unten). Spektrum von Sauerstoff, das durch annähernd monoenergetische Elektronen mit der Energie 60 eV angeregt wird.

Abb. 4 b (oben). Spektrum einer Koronaentladung, ebenfalls in Sauerstoff. Das Auflösungsvermögen ist in Abb. 4 a aus Intensitätsgründen geringer als in Abb. 4 b.

Der Einsatz der Anregungsfunktionen erfolgt linear (Abb. 5); lediglich die Linie bei 833 Å zeigt unmittelbar am Schwellwert einen positiv gekrümmten Verlauf.

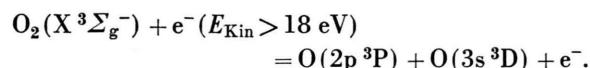
Es fällt auf, daß die Anregungsfunktion der Komponente mit $\lambda = 990 \text{ \AA}$ bei etwas höheren Energien einen erneuten Anstieg zeigt. In der Umgebung von $\lambda = 990 \text{ \AA}$ liegen mehrere O I-Linien, die durch den Monochromator nicht aufgelöst werden können. Möglicherweise ist der Wiederanstieg darauf zurückzuführen, daß bei größeren Energien eine dieser Linien stärker angeregt wird. Denkbar wäre auch, daß die Linie $\lambda = 990 \text{ \AA}$ durch mehrere konkurrierende Dissoziationsprozesse entsteht, von denen einer erst bei höheren Energien wirksam wird.

Die zur Anregung einer O I-Linie erforderliche Minimalenergie ist gleich der Summe aus Anregungs- und Dissoziationsenergie (5,1 eV). Bei der Anregung von O II-Linien muß außerdem noch die Ioni-

¹⁵ B. EDLÉN, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala, Ser. 4, Vol. 9, No. 6.

¹⁶ H. E. WHITE, Introduction to Atomic Spectra, McGraw-Hill, New York 1934.

sationsenergie (13,6 eV) aufgebracht werden. Deshalb kann an Hand der gemessenen Einsatzpotentiale – unter Berücksichtigung der Meßunsicherheit für die Einsatzspannungen ($\pm 0,8$ eV) – ausgesagt werden, daß das zweite Dissoziationsprodukt bei den Linien der Nummern 5 (879 Å), 9 (990 Å) und 11 (1028 Å) ein O-Atom im Grundzustand ($2p^4\ ^3P$) ist. So ergibt sich z. B. der dissoziative Anregungsprozeß für die Linie 9 zu:



Der Übergang $O(3s\ ^3D) \rightarrow O(2p\ ^3P)$ ergibt eine Strahlung mit $\lambda = 990 \text{ \AA}$ (12,5 eV).

Im Bereich von 17 eV bis 20 eV – also dort, wo die Einsatzpotentiale liegen – zeigt das Absorptionsspektrum von O_2 eine starke Struktur. Die Absorptionslinien sind noch nicht klassifiziert worden¹⁷. Ebenso zeigt sich im Elektronenverlustspektrum von O_2 eine Struktur¹⁸. Es wäre daher denkbar, daß die Anregung über eine Zwischenstufe erfolgt, d. h.

es wird primär ein hoch angeregter Molekülzustand gebildet, der seinerseits in angeregte Atome dissoziert. Es sind zwar – bis auf den Gesamtdrehimpuls – die quantenmechanischen Zustände der Dissoziationsprodukte bekannt, doch daraus können keine eindeutigen Schlüsse auf den Zwischenzustand – falls er gebildet wird – gezogen werden¹⁹.

Bei der Linie 4 (833 Å) liegt das gemessene Einsatzpotential ca. 4,1 eV über dem errechneten Minimalwert. Die Überschußenergie kann ganz oder teilweise in Form von kinetischer Energie an die Dissoziationspartner abgegeben werden. In²⁰ ist gezeigt worden, daß bei Dissoziationsprozessen in O_2 Bruchstücke mit kinetischen Energien bis zu 10 eV und darüber auftreten können. Ferner wäre es energetisch möglich, daß das zweite Dissoziationsprodukt ein metastabiles O-Atom im $2p\ ^1S$ - oder $2p\ ^1D$ -Zustand (4,2 eV bzw. 1,9 eV über dem Grundzustand) ist. Im Grotian-Diagramm von O II²¹ sind keine Kaskadenübergänge in das $2p^4\ ^4P$ -Niveau von O II verzeichnet. Deshalb kann hier die Möglichkeit einer

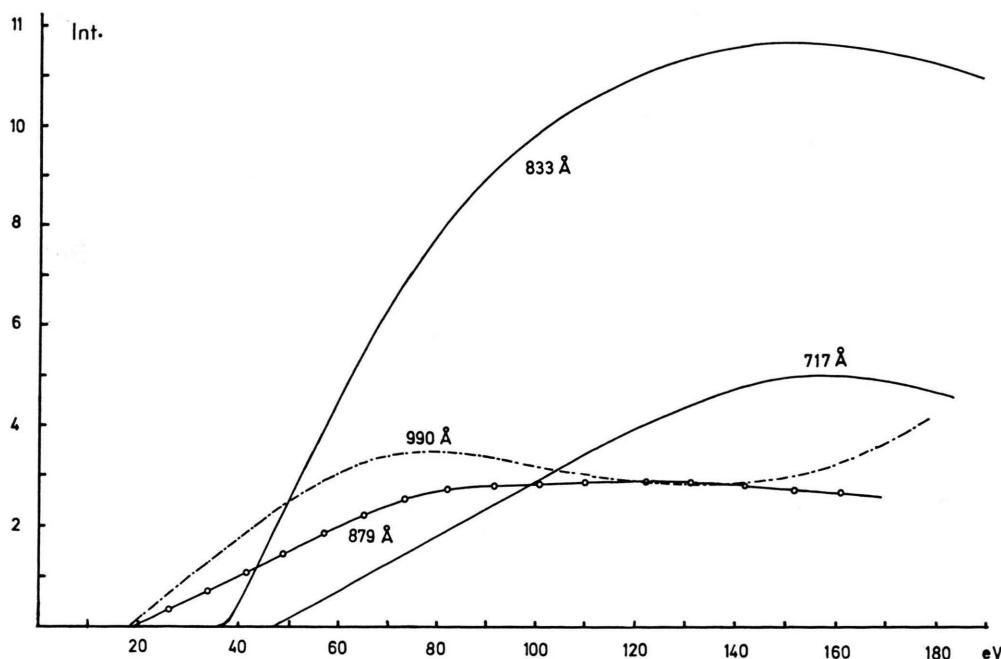


Abb. 5. Anregungsfunktionen in Sauerstoff. Die Ordinate ist in willkürliche Einheiten unterteilt. Absolutwerte für die Anregungsfunktionen können aus Tab. I entnommen werden.

¹⁷ F. R. GILMORE, J. Quant. Spectr. Rad. Transf. **5**, 369 [1965].

¹⁸ E. N. LASSETRE, S. M. SILVERMANN u. M. E. KRASNOW, J. Chem. Phys. **40**, 1261 [1965].

¹⁹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, D. van Nostrand Company, New York 1950.

²⁰ D. RAPP, P. ENGLANDER-GOLDEN u. D. D. BRIGLIA, J. Chem. Phys. **42**, 4081 [1965].

²¹ P. W. Merrill Carnegie Institution of Washington Publication 610.

primären Anregung höherer O II-Niveaus (maximal 4,1 eV über $2p^4\ ^4P$) und anschließender Kaskadenprozesse von dort in den $2p^4\ ^4P$ -Zustand ausgeschlossen werden.

Die Überschußenergie der Strahlungskomponente 3 (717 Å) beträgt ca. 8,3 eV. Hier kann das zweite Dissoziationsprodukt ein angeregtes O-Atom sein. Ferner könnte primär ein höher angeregtes O II-Ion gebildet werden, das durch Kaskadenübergänge das $2p'\ ^2D$ -Niveau bevölkert. Schließlich kann die Überschußenergie als kinetische Energie an die Dissoziationspartner abgegeben werden, wenn bei dem Primärprozeß ein Elektronensprung in eine stark abstoßende Potentialekurve von O_2^+ erfolgt.

III.

3.1. Ergebnisse über die gasionisierende Strahlung aus früheren Schwarmexperimenten

Die gasionisierende Strahlung ist dadurch ausgezeichnet, daß sie das Muttergas zu ionisieren vermag; die Wellenlänge ist also kürzer als die Ionisierungswellenlänge (bei O_2 ist $\lambda_i = 1027$ Å). In einer Reihe von Arbeiten (siehe ²⁻⁵ und die dort zitierte Literatur) ist gezeigt worden, daß in Sauerstoff eine gasionisierende Strahlung existiert. Diese Strahlung tritt sowohl in Koronaentladungen als auch in unselbständigen Entladungen im homogenen elektrischen Feld auf. Es wurden drei Strahlungskomponenten in O_2 mit den Absorptionskoeffizienten $\mu_1 = 38$ cm, $\mu_2 = 250$ cm⁻¹ und $\mu_3 = 500$ cm⁻¹ nachgewiesen. Für die zwei ersten Komponenten konnte in ³ die Zahl der Photonen pro Ionisierungsakt (ω/α) als Funktion von X/p (Feldstärke/Druck) gemessen werden; außerdem wurden die Löschdrücke ermittelt. Es konnte gezeigt werden, daß die Intensität der gasionisierenden Strahlung in allen untersuchten Fällen streng proportional zur Entladungsstromdichte ist. Der Absorptionskoeffizient $\mu_1 = 38$ cm⁻¹ erwies sich als druckunabhängig. Jedoch blieb der Ursprung der gasionisierenden Strahlung ungeklärt, da man über deren spektrale Intensitätsverteilung nichts aussagen konnte.

3.2. Der Anregungsmechanismus der gasionisierenden Strahlung

Wie Abb. 4 b zeigt, treten in einer Koronaentladung (Schwarmexperiment, vgl. 1.5) die gleichen

Strahlungskomponenten wie bei dem Stoßexperiment (Abb. 4 a) auf. Die Wellenlängen der Linien können hier wegen der größeren Intensitäten mit einem günstigeren Auflösungsvermögen und einer größeren Genauigkeit gemessen werden. Mit Hilfe dieser Messungen wurde Tab. 1 vervollständigt. Das in Abb. 4 b dargestellte Spektrum wurde bei einem Betriebsdruck von $p = 0,6$ Torr aufgenommen. Bei weiterer Druckminderung wird die Koronaentladung instabil. Die Stromstärke betrug hier 29 μ A. Doch können die intensiven Strahlungskomponenten noch bei Strömen von weniger als 1 μ A beobachtet werden. Arbeitet man bei höheren Drucken, so erreichen nur noch die schwach absorbierbaren Komponenten den Eintrittsspalt des Monochromators. Außerdem beeinflußt eine Druckerhöhung durch die Stoßlöschung und den veränderten Wert von X/p die Intensität der Entladung.

Eine Fortsetzung des Spektrums zu längeren Wellen hin – auf dessen Wiedergabe hier verzichtet werden soll – zeigt noch weitere O I-Linien. Diese Strahlungskomponenten sind ebenfalls in Tab. 1 vermerkt worden.

Ausschnitte aus dem Spektrum einer Sauerstoffladung im homogenen elektrischen Feld zeigt Abb. 6. Es wurde mit der im Abschnitt 1.7 beschriebenen Apparatur bei $X/p \approx 250$ Volt/Torr·cm aufgenommen. Wegen der niedrigen Intensität – max. 3 Impulse/Blitz am Multiplerausgang – wurde das Spektrum sehr langsam mit einer großen Integrationszeitkonstanten durchfahren. Die Linien können daher in Abb. 6 nur einzeln dargestellt werden.

Die Untersuchungen zeigen, daß eine unselbständige Entladung im homogenen Feld die gleichen Strahlungskomponenten wie eine Koronaentladung emittiert. Nach 2.2 können die Linien in einem einstufigen Dissoziationsprozeß angeregt werden. Da nach 3.1 die Intensität bei den Schwarmexperimenten streng linear proportional zur Entladungsstromdichte ist, muß die Anregung hier ebenfalls einstufig und zwar durch den in Abschnitt II behandelten Dissoziationsprozeß erfolgen. Wie die Spektren zeigen, werden dabei auch solche Linien emittiert, deren Wellenlängen kürzer als die Ionisierungswellenlängen des Sauerstoffmoleküls sind. Der Ursprung der gasionisierenden Strahlung kann somit atomphysikalisch als ein dissoziativer Anregungsprozeß verstanden werden.

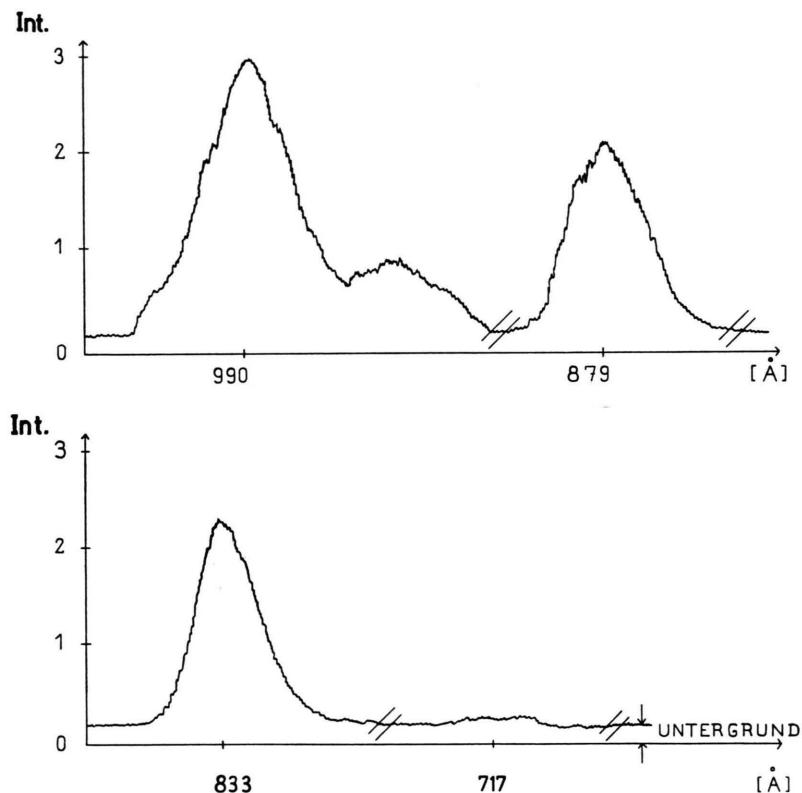


Abb. 6. Ausschnitte aus dem Spektrum einer unselbständigen Entladung im homogenen elektrischen Feld. Wegen der großen Integrationszeitkonstanten wurden die Linien einzeln von kleineren zu größeren Wellenlängen hin durchfahren. Das Nebenmaximum rechts von der Strahlungskomponente bei $\lambda=990\text{ \AA}$ stellt die Linie 10 (999,5 \AA) dar. Die Linie bei 717 \AA deutet sich nur durch eine schwache Erhebung im Untergrund an.

3.3. Bemerkungen zu den Untersuchungen im homogenen Feld

Aus Abb. 6 geht hervor, daß das Signal-Untergrundverhältnis ausreicht, um die Intensität einzelner Linien in Abhängigkeit von den Entladungsparametern zu untersuchen. Daraus könnte man, da die Absorptionskoeffizienten und die Anregungsfunktionen bekannt sind, Schlüsse auf die Löschdrucke und die Energieverteilung der schnellen Elektronen ziehen.

3.4. Die Absorptionskoeffizienten der gasionisierenden Strahlung und der Vergleich mit früheren Untersuchungen

Die einzelnen Komponenten der gasionisierenden Strahlung sind in ³ und ⁴ durch die Absorptions-

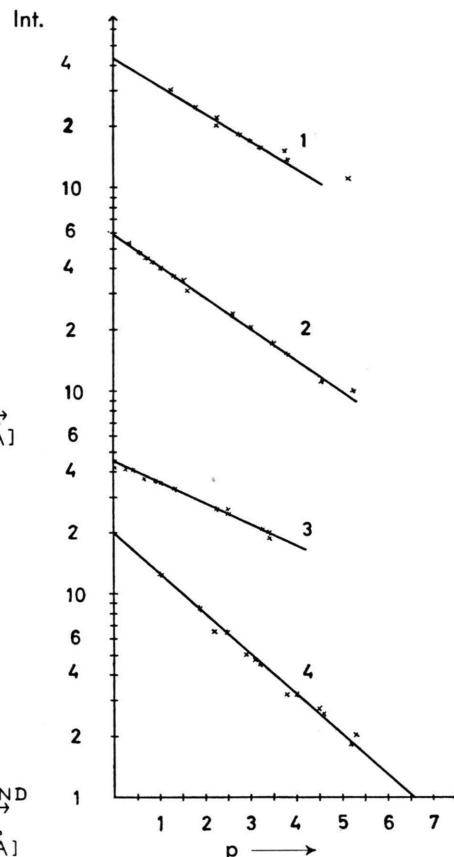


Abb. 7. Es ist die Intensität von einigen Sauerstofflinien halb-logarithmisch gegen den Druck im Absorptionsraum aufgetragen worden. 1. $\lambda=999,5\text{ \AA}$; 2. $\lambda=833\text{ \AA}$; 3. $\lambda=880\text{ \AA}$; 4. $\lambda=990\text{ \AA}$. Als Abszissenheit wurde für die Geraden 1 und 4 der Wert 10^{-1} Torr gewählt, bei 2 und 3 dagegen 10^{-2} Torr .

koeffizienten unterschieden worden. In dieser Arbeit wurden die Wellenlängen der gasionisierenden Strahlung ermittelt. Mißt man zusätzlich die Absorptionskoeffizienten der einzelnen Linien, so können den Strahlungskomponenten, die in ³ und ⁴ untersucht worden sind, die entsprechenden Wellenlängen zugeordnet werden. Die Aussagen aus ³ über die Löschdrucke und das Verhalten von ω/α in Abhängigkeit von X/p können mit den Ergebnissen dieser Arbeit verknüpft werden.

Die Absorptionskoeffizienten der gasionisierenden Strahlung in O_2 werden nach dem in 1.6 genannten Verfahren ermittelt. Als Beispiel ist in Abb. 7 die Intensität von vier Linien halblogarithmisch gegen den Druck im Rezipienten aufgetragen wor-

Laufende Nr. der Linie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Gemessene Wellenlänge (Å)	536,8	615,6	717,3	833	879	936,8	951,8	974,2	990,6	999,5	1027,8	1041	1152,5	1217,5	1302,5
Literaturwert d. Wellenlänge (Å)	537,8	616,4	718,5	833,3	878,9	936,6	950,7	973,9	990,8	999,5	1027,4	1040,9	1152,1	1217,6	1302,2
Klassifizierung d. Überganges	2 p' 2P 2 p 2D 0 II	3 s 2P 2 p 2D 0 II	2 p' 2D 2 p ³ 2D 0 II	2 p ⁴ 4P 2 p ³ 4S 0 II	3 s 3P 2 p 3P 0 I	6 d 3D 2 p 3P 0 I	5 d 3D 2 p 3P 0 I	4 d 3D 2 p 3P 0 I	3S 3D 2 p 3P 0 I	3 s 1P 2 p 1D 0 I	3 d 3D 2 p 3P 0 I	4 s 3S 2 p 3P 0 I	3 s 1D 2 p 1D 0 I	3 s'' 1P 2 p ⁴ 1S 0 I	3 s 3S 2 p ⁴ 3P 0 I
Einsatzpotent. (eV)				47,6	37,7	19,3				18,0			18,1		
Errechnete Minimalenergie (eV)				39,3	33,6	19,2				17,6			17,2		19,5 14,6
Absolutwert d. Anregungsfunkt. bei 100 eV $\sigma \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$				2	7,6	2,4				3,7					
Zustand des 2. Dissoziations- produktes				angeregt. 0 I oder/ und kinet. Energie	metast. 0 I oder/ und kinet. Energie	0(2 p 3P)			0(2p 3P)			0(2 p 3P)			
Absorptions- koeffizient $\mu (\text{cm}^{-1})$	520	500	310	270				170	41	28	35	21			

Tab. 1. Ergebnisse der Untersuchungen in Sauerstoff. Die Strahlungskomponenten wurden durchlaufend nummeriert. In die Tabelle wurden die Literaturwerte für die O I- und O II-Linien aufgenommen, die den hier gemessenen Wellenlängen am nächsten liegen.

den. In dieser Darstellung fällt die Intensität linear mit dem Druck ab. Für jede Strahlungskomponente wurden mehrere solcher Geraden gemessen. Aus den gemittelten Steigungen ergibt sich der Absorptionskoeffizient μ . Die so erhaltenen Werte sind in Tab. 1 eingetragen worden. Bei der Auswertung wurde der Multiplieruntergrund berücksichtigt. Der Meßfehler der Absorptionskoeffizienten dürfte bei 8–10% liegen.

Die Ionisierungswellenlänge von O_2 liegt bei 1027 Å. Deshalb kann die Linie 12 bei 1041 Å ($\mu = 21 \text{ cm}^{-1}$) das O_2 -Molekül nicht ionisieren. Die Ionisationswirkung der Linie 11 bei 1027 Å ($\mu = 35 \text{ cm}^{-1}$) wird gering sein.

Der durch $\mu = 38 \text{ cm}^{-1}$ in ³ und ⁴ gekennzeichneten Strahlungskomponente kann man die Linien der Nummern 9 und 10 bei 990,6 Å ($\mu = 41 \text{ cm}^{-1}$) und 999,5 Å ($\mu = 28 \text{ cm}^{-1}$) zuordnen. Dabei überwiegt der Einfluß der Linie 9, da deren Intensität wesentlich größer als die der Linie 10 ist (vgl. Abb. 4 b). Nach ³ kann man der Linie 9 den Löschdruck 2,5 Torr und die ω/α -Werte der dort durch $\mu = 38 \text{ cm}^{-1}$ charakterisierten Strahlungskomponente zuordnen.

In der Komponente mit $\mu = 250 \text{ cm}^{-1}$ aus ³ sind die Linien 4 bei 833 Å ($\mu = 310 \text{ cm}^{-1}$), 5 bei 879 Å ($\mu = 270 \text{ cm}^{-1}$) und 8 bei 974 Å ($\mu = 170 \text{ cm}^{-1}$) enthalten. Die Überlagerung der Strahlungs-

anteile der Nummern 4, 5 und 8 wird durch den Löschdruck 0,5 Torr und die ω/α -Werte der in ² durch $\mu = 250 \text{ cm}^{-1}$ gekennzeichneten Komponente beschrieben.

Der stark absorbierbare Strahlungsanteil mit $\mu = 550 \text{ cm}^{-1}$ (nach ³ und ⁴) stammt von den Komponenten 1 und 3 bei 536,8 Å ($\mu = 520 \text{ cm}^{-1}$) und 717,3 Å ($\mu = 500 \text{ cm}^{-1}$).

Die Linie der Nummer 2 bei 615,2 Å hat eine geringe Intensität und wird außerdem sehr stark absorbiert (μ eventuell größer als 1000 cm^{-1}).

Abschließend ist zu sagen, daß die vorliegenden Resultate über die Vakuumultraviolett-Emission von Gasen in Elektronenschwärmeln in guter Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen über die gasionisierende Strahlung in Koronaentladungen und in unselbständigen Entladungen im homogenen elektrischen Feld sind. Sie haben durch die hier mitgeteilten Ergebnisse im Strahlexperiment eine befriedigende Erklärung erhalten.

Herrn Professor Dr. H. RAETHER möchte ich für die Themenstellung und die ständige Förderung der Arbeit herzlich danken. Mein Dank gilt ferner den Herren Dr. W. LEGLER und Dr. T. H. TEICH für viele wertvolle Diskussionsbeiträge und Herrn cand. phys. H. HERTZ für seine Mitarbeit bei den Untersuchungen im homogenen elektrischen Feld. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.