

stände sind in Abb. 3 auch eingetragen; sie liegen etwas unterhalb unserer Werte. Unser Rein-Selen würde nach der Plessnerschen Kurve²⁰ einem Gehalt von etwa 10^{-3} Gew.-Proz. Jod im Selen entsprechen. Die Hall-Messungen von Plessner ergaben bis etwa 0,05 Gew.-Proz. Jod eine Störstellendichte von einigen $10^6/\text{cm}^3$, die *unabhängig* vom Jodgehalt ist. Bei höheren Jodgehalten zeigt die Störstellendichte abnehmende Tendenz, deren Größenordnung mit unserer HF-Widerstandszunahme verträglich ist. Aus den Plessnerschen Hall-Messungen und unseren HF-Leitfähigkeiten folgt, daß die Beweglichkeit der Defektelektronen *unabhängig* von der Jodkonzentration ist. Die bei Plessner unter Verwendung der Gleichstromdaten gezogene und schwer verständliche Folgerung, wonach die Löcherbeweglichkeit mit wachsender Jodkonzentration *zunimmt*, braucht demnach nicht für die Leitfähigkeit innerhalb der Körner zu gelten.

Unverständlich ist uns der schnellere Anstieg der mit Gleichstrom gemessenen Umwandlungskurven nach dem Widerstandsminimum. Man sollte annehmen, daß im Zuge des wachsenden Ordnungszustandes der Selen-Körner die Hindernisse auch für den Gleichstrom abgebaut würden. Zweifellos kön-

nen hier aber kleine Risse, die bei der Rekristallisation zwischen den Körnern entstehen und die auch des öfteren auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen sind, für den schnelleren Anstieg verantwortlich sein. Ob unsere Hochfrequenzmessung bereits frei von dieser möglichen Störung ist, kann nur durch Messung derselben Kurven bei noch höheren Frequenzen entschieden werden²¹.

Schließlich sei noch erwähnt, daß aus den komplexen Leitfähigkeiten der Selen-Proben auch der Verlauf der DK mit der Temperatur ausgerechnet wurde. Sämtliche Proben beginnen bei einer DK von etwa 8 und steigen beim Widerstandsminimum auf etwa 14 an. Der anschließende Abfall vom Maximum auf den Ausgangswert erfolgt bei den jodhaltigen Proben schneller als bei Rein-Selen. Die Genauigkeit der Meßwerte ist im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsmessungen nicht sehr groß, weshalb auf die Wiedergabe der Kurven verzichtet werden soll. —

Zum Schluß möchten wir nicht versäumen, den Herren Dr. Klein und Dr. Lauckner vom Selen-Laboratorium der Süddeutschen Apparate-Fabrik, Nürnberg für die Bereitstellung der Selen-Proben und mannigfache Diskussionen herzlich zu danken. Herrn Prof. C. von Fragstein (Universität Köln) danken wir für die Herstellung der elektronenmikroskopischen Abdrucke.

²⁰ l. c.³, Abb. 3.

²¹ Zumal einige Widerstandswerte für Reinselen bei

400 MHz (vgl. Abb. 2) noch nicht mit den Werten bei 730 MHz zusammenfallen.

Die Fluoreszenz von Gasen bei der Abbremsung schneller Teilchen Spektroskopische Untersuchungen

Von A. E. GRÜN

Aus dem Hochspannungslaboratorium Hechingen und dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart.

(Z. Naturforschg. 9a, 55—63 [1954]; eingegangen am 18. September 1953)

In Fortführung früherer Versuche wurde die Fluoreszenz von Gasen bei der Abbremsung schneller Teilchen spektroskopisch und photoelektrisch untersucht. Bei den in der vorliegenden Arbeit dargestellten spektroskopischen Untersuchungen wurde zur Anregung eine „dynamische Druckstufenstrecke“ verwendet. Die Ergebnisse bei den Gasen N_2 , O_2 , H_2 , CO , Ar , $\text{Ar} + \text{N}_2$, $\text{Xe} + \text{N}_2$ werden mitgeteilt und diskutiert. Auf Grund dieser Ergebnisse und unserer sonstigen Kenntnisse über die Vorgänge bei der Bremsung schneller Teilchen werden allgemeine Aussagen gemacht über den Anregungsmechanismus und seinen Einfluß auf die Lichtausbeute. Unsere Ergebnisse geben auch die Grundlage für die Deutung der Ausbeutemessungen, die in einer folgenden Arbeit* beschrieben werden.

Man kann die korpuskular erregte Fluoreszenz von Gasen unter verschiedenen, in mancher Hinsicht entgegengesetzten Bedingungen untersuchen:

* A. E. Grün u. E. Schopper, Z. Naturforschg. 9a [1954], im Druck.

1. Bei kleinen Drucken und kleinen Geschwindigkeiten des anregenden Teilchens, also unter Bedingungen, wie sie bei den klassischen Elektronenstoßversuchen herrschen. Die beobachtete Fluoreszenz ist dann eine unmittelbare Folge von direkten Wechselwirkungsprozessen zwischen dem anregen-



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.

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.

This work has been digitalized 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.

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.

den Teilchen und den Gasmolekülen und gibt mit ihrer Stärke ein Maß für die Wirkungsquerschnitte dieser Wechselwirkungen; dies wird z. B. bei der Messung von Anregungsfunktionen ausgenützt.

2. Bei hohen Gasdrücken und dadurch bedingten hohen Teilchengeschwindigkeiten, bei denen die beobachtete Fluoreszenz entscheidend von Sekundärprozessen im Gas beeinflusst wird, während die primären Wechselwirkungsprozesse des anregenden Teilchens mit den Gasmolekülen in ihrer Bedeutung zurücktreten. Aus der beobachteten Fluoreszenz lassen sich dann Rückschlüsse auf die Sekundärprozesse ziehen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Fluoreszenz unter Bedingungen, wie sie an zweiter Stelle genannt sind. Sie nahm ihren Ausgang von der Beobachtung¹, daß die Lichtausbeute von Gasen bei der Anregung durch Po- α -Teilchen sehr klein ist, etwa im Vergleich zur Lichtausbeute in der positiven Säule der Gasentladung. Es wurden daher die Anregungs- und Ausstrahlungsbedingungen bei der Anregung durch schnelle Teilchen näher untersucht; dabei werden unter „schnellen“ Teilchen solche Teilchen verstanden, deren kinetische Energie groß ist gegenüber der Bindungsenergie der Hüllenelektronen des durchquerten Gases.

Diese Untersuchung wurde mit zwei Methoden geführt, die sich gegenseitig ergänzen:

1. durch spektroskopische Beobachtung der Fluoreszenz. Diese Versuche sind in der vorliegenden Arbeit dargestellt;
2. durch photoelektrische Messungen der Fluoreszenz. Diese Versuche werden in einer folgenden Arbeit dargestellt.

Ältere Versuche zu diesem Thema knüpfen an die Beobachtung an, daß starke α -Präparate die umgebende Luft zu einem sichtbaren Leuchten anregen. Dieses Leuchten wurde in Luft und anderen Gasen unter Verwendung von Farbfiltern photographisch registriert und beim Stickstoff auch spektroskopisch untersucht. Eine zusammenfassende Darstellung der Arbeiten bis 1907 wurde von Pohl² veröffentlicht. Sie enthält als wesentliches Ergebnis die Feststellung, daß die Lichtausbeute in Stickstoff weitaus am größten ist von allen Gasen, und

daß elektrische Felder die Emission nicht beeinflussen. Dies wurde durch unsere eigenen Vorversuche¹ bestätigt. Spätere Arbeiten mit photographischem Nachweis^{3,4} bringen keine wesentlich neuen Gesichtspunkte. In neuerer Zeit wurde das von Po- α -Strahlen in Luft erzeugte Spektrum erneut untersucht und beschrieben⁵.

Die Untersuchungen des Fluoreszenzspektrums von Gasen bei Anregung durch Kathoden- und Kanalstrahlen sind zahlreich. Sie wurden aber alle bei kleineren Gasdrücken gemacht mit dem Ziel, etwas über die direkten Wechselwirkungsprozesse der Stoßteilchen mit den Gasmolekülen zu erfahren.

Für das Spektrum und für die Lichtausbeute der korpuskular erregten Fluoreszenz ist es wesentlich, ob die Beschleunigung der Teilchen im Gasraum selbst erfolgt oder nicht. Der erste Fall liegt in allen Gasentladungen vor; die charakteristischen Eigenschaften dieser Art der Anregung sind am deutlichsten in der positiven Säule ausgeprägt („positives Spektrum“). Zum Unterschied davon ist die Anregung bei der Abbremsung schneller Teilchen dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen und insbesondere die von ihnen gebildeten Sekundärelektronen bereits mit einer gewissen Anfangsgeschwindigkeit in das Gas eintreten und dort im feldfreien Raum abgebremst werden. In der gewöhnlichen Gasentladung ist es die Zone des negativen Glimmlichts, in der die Anregungsbedingungen den hier vorliegenden am nächsten kommen. Man wird daher erwarten, und die Erfahrung bestätigt dies, daß die bei der Abbremsung schneller Teilchen beobachteten Spektren den im negativen Glimmlicht beobachteten ähnlich sind. Ähnliches gilt für die Lichtausbeute: Von Gasen, die in der Entladung ein helles negatives Glimmlicht ausbilden, kann man erwarten, daß sie auch bei der Abbremsung schneller Teilchen eine gute Lichtausbeute liefern. Während aber in der Entladung die Ausbildung des negativen Glimmlichts nicht allein vom Gas abhängt, sondern auch von Einflüssen der speziellen Anordnung (Elektrodenmaterial und -Form, elektrische Bedingungen), ist das Spektrum bei Anregung durch schnelle Teilchen nur abhängig von der Gasart und daher für diese charakteristisch. Man kann es deshalb mit einiger Berechtigung als Idealform des „negativen Spektrums“ bezeichnen

¹ A. E. Grün u. E. Schopper, Z. Naturforschg. **6a**, 698 [1951].

² R. Pohl, Jb. Radioakt. Elektronik **4**, 100 [1907].

³ H. Greinacher, Z. Physik **47**, 344 [1928].

⁴ E. Kara Michailova, Wiener Ber. **143**, 15 [1934].

⁵ G. Ortner u. S. Salim, Nature [London] **169**, 1060 [1952].

und als solches dem „positiven Spektrum“ gegenüberstellen. Dies wird im folgenden öfters getan.

I. Der Anregungsmechanismus

Aus den später beschriebenen spektralen und photoelektrischen Messungen lassen sich allgemeine Aussagen über den Anregungsmechanismus machen. Sie werden hier vorwegnehmend dargestellt und mit unseren bisherigen Kenntnissen über die Vorgänge bei der Abbremsung schneller Teilchen in Zusammenhang gebracht. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich dann an Hand dieser Darstellung diskutieren.

Tritt ein schnelles Teilchen (im folgenden Primärteilchen genannt) in ein Gas ein, so wird es durch Wechselwirkungsprozesse mit den Gasmolekülen abgebremst. Alle diese unmittelbaren Wechselwirkungsprozesse seien als „direkte Primärprozesse“ bezeichnet. Zu ihnen gehören alle Arten von unelastischen Stößen, elastische Stöße, Emission von Brems- und evt. auch Cerenkov-Strahlung. Die Energie, die auf diese Weise dem Gas zugeführt wird, sei als „Bremsenergie“ bezeichnet.

Eine wichtige Rolle spielen die bei der Ionisation entstehenden Sekundärelektronen. Sie reagieren mit dem Gas ähnlich wie das Primärteilchen; die Prozesse, durch die sie abgebremst werden, seien als „indirekte Primärprozesse“ bezeichnet. Die direkten und die indirekten Primärprozesse benötigen zu ihrem Ablauf eine unmeßbare kurze Zeit und sind unabhängig vom Gaszustand.

Die Primärprozesse lösen im Gas eine Folge von Sekundärprozessen aus, deren Wirkung letzten Endes darin besteht, daß sie die Bremsenergie in Form von Wärme an die Umgebung abführen und damit den ursprünglichen Gleichgewichtszustand wieder herstellen. Einige der ersten Zwischenstufen, über die diese Dissipation der Bremsenergie vor sich gehen kann, sind von besonderer Bedeutung:

1. Zerfall in Ionenpaare. Die daraus folgende Ionisierung läßt sich experimentell leicht fassen und ist daher eingehend untersucht.
2. Bildung von Dissoziationsprodukten und Radikalen; daran knüpfen sich chemische Reaktionen, mit denen sich in neuerer Zeit die Radiochemie befaßt⁶.

3. Emission von Fluoreszenzstrahlung; mit ihr befaßt sich die vorliegende Arbeit.

Die hier eingeführte Unterscheidung zwischen Primär- und Sekundärprozessen deckt sich nicht mit der analogen Unterscheidung in der Photochemie; sie ist aber für eine konsequente Beschreibung der physikalischen Einzelprozesse besser geeignet.

Aussagen über die direkten Primärprozesse werden von der „Theorie des Durchgangs schneller Korpustikelstrahlen durch Gase“ von Bethe⁷ gemacht. Die quantitative Behandlung der Primärprozesse läßt sich nur für atomares Wasserstoffgas streng durchführen. Bei komplizierteren Gasen läßt sich die integrale Bremsung gut darstellen unter Zuhilfenahme einer empirischen Größe, der „mittleren Anregungsspannung“ E des Moleküls⁸. Hier interessieren aber die primären Einzel-Prozesse, d. h. also die Beiträge, die die einzelnen Übergänge der Gasmoleküle zum Bremsvermögen des Gases leisten. Diese lassen sich natürlich durch den einen Parameter E nicht erfassen. Trotzdem lassen sich die grundlegenden Aussagen der Theorie wenigstens qualitativ auch auf kompliziertere Gase anwenden. Dies wird im folgenden getan, wobei nur die unelastischen Stöße des Primärteilchens berücksichtigt werden, weil sie den Hauptbeitrag zur Bremsung leisten und im Zusammenhang mit dieser Arbeit allein interessieren.

Die Bethesche Theorie sagt zunächst aus, daß von den verschiedenen Parametern, durch welche die Eigenschaften des Primärteilchens beschrieben werden, im wesentlichen nur zwei maßgebend sind für die Wirkungsquerschnitte der unelastischen Primärprozesse, nämlich die Ladung ze und die Geschwindigkeit v des Primärteilchens. Die relativen Häufigkeiten der einzelnen Primärprozesse untereinander sind auch davon abhängig; sie hängen nur von der Gasart ab. Daraus folgt: Solange der Verlauf der Sekundärprozesse unabhängig ist von der Anregungsdichte (und dies kann nach den in einer folgenden Arbeit besprochenen Messungen angenommen werden), sind die Sekundärprozesse und damit auch die Fluoreszenz unabhängig von der Art und der Geschwindigkeit des Primärteilchens, solange es nur „schnell“ ist.

Es ist nun zweckmäßig, die unelastischen Stöße des Primärteilchens schematisch vereinfachend in zwei Gruppen einzuteilen:

⁶ F. S. Dainton, Research 1, 486 [1948].

⁷ H. Bethe, Ann. Physik 5, 325 [1930].

⁸ M. S. Livingston u. H. A. Bethe, Rev. mod. Physics 9, 245 [1937].

Erstens in solche, bei denen die an die Elektronenhülle abgegebene Energie so groß ist, daß ein Sekundärelektron ausgelöst wird, dessen kinetische Energie größer ist als die Ionisierungsenergie E_i der Gasmoleküle. In der klassischen Beschreibung sind dies die „nahezu zentralen“ Stöße, bei denen man die Hüllenelektronen als nahezu frei betrachten kann. Rund die Hälfte der Bremsenergie wird so zur Erzeugung „schneller Sekundärelektronen“ verwendet.

Zweitens in solche, bei denen die an die Elektronenhülle abgegebene Energie nur so groß ist, daß sie zur Anregung diskreter Niveaus oder zur Bildung eines „langsamen Sekundärelektrons“ ausreicht, wobei ein Sekundärelektron dann als langsam bezeichnet werden soll, wenn seine kinetische Energie kleiner ist als die Ionisierungsenergie E_i der Gasmoleküle. In der klassischen Beschreibung sind dies die „streifenden Stöße“. Sie sind etwa um den Faktor 20 häufiger als die zuerst genannten. Bei ihnen besteht die Wirkung des Primärteilchens auf die Gasmoleküle darin, daß es dieselben einem zeitlich rasch veränderlichen elektrischen Feld aussetzt, dessen Fourier-Spektrum bis zu einer gewissen, unter anderem von der Teilchengeschwindigkeit abhängenden Grenzfrequenz konstante Intensitätsverteilung hat⁹. Das Gasmolekül reagiert darauf wie auf die Einstrahlung eines kontinuierlichen elektromagnetischen Spektrums konstanter Intensität, d. h. seine einzelnen Anregungszustände werden gemäß ihrer optischen Übergangswahrscheinlichkeiten angeregt. Die Verteilung desjenigen Teils der Bremsenergie, der in streifenden Stößen umgesetzt wird, auf die einzelnen Niveaus der Gasmoleküle erhält man demnach aus dem optischen Absorptionsspektrum derselben. Insbesondere folgt daraus, daß die Energieverteilung der langsamen Sekundärelektronen der optischen Übergangswahrscheinlichkeit ins Ionisationskontinuum parallel läuft.

Zur Erläuterung dieser Aussagen diene Abb. 1. In Abb. 1 A ist der Verlauf der optischen Übergangswahrscheinlichkeit in Absorption für ein zweiatomiges Molekül schematisch über der Quantenenergie aufgetragen. Von den in Wirklichkeit sehr zahlreichen Absorptionsbanden sind nur drei eingezeichnet, die zu den Elektronen-Anregungszuständen 1, 2 und 3 gehören sollen. E_i ist die Ionisierungsenergie, k das Ionisationskontinuum. In Abb. 1 B ist die

Energieverteilung der Sekundärelektronen dargestellt (Kurve a). Man erkennt die große Zahl der langsamen und die kleine Zahl der schnellen Sekundärelektronen.

Die Anregung durch Sekundärelektronen spielt eine wichtige Rolle, weil rund die Hälfte der Bremsenergie zunächst in kinetische Energie von Sekundärelektronen übergeht und weil die Sekundärelektronen auch die optisch verbotenen Interkombinationsübergänge anregen können, was durch direkte Primärprozesse nicht möglich ist.

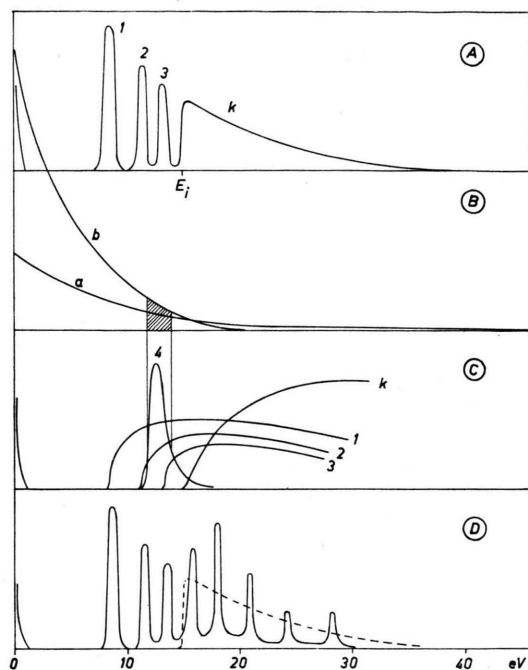
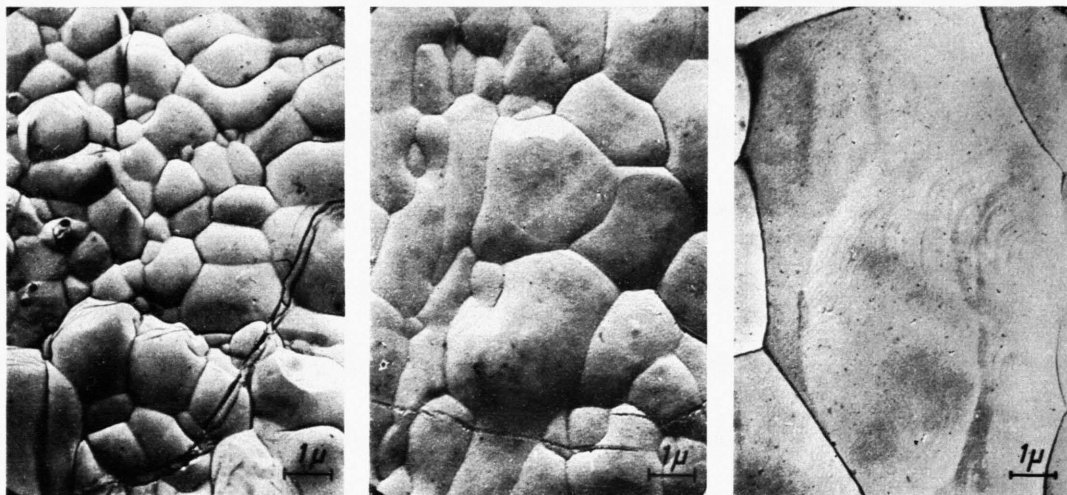


Abb. 1. Zur Anregung durch Sekundärelektronen.

Die Beteiligung der einzelnen Anregungsstufen der Gasmoleküle an der Abbremsung der Sekundärelektronen muß verschieden betrachtet werden, je nach der Geschwindigkeit der Sekundärelektronen: Die schnellen Sekundärelektronen werden näherungsweise wie das Primärteilchen abgebremst. Dabei lösen sie in einer Art Kaskadenprozeß Tertiär- usw. Elektronen aus, so daß die Zahl der langsamen Sekundärelektronen um das 3–4fache erhöht wird (Kurve b in Abb. 1 B). Bei den langsamen Sekundärelektronen ist die Beteiligung der einzelnen Anregungszustände an der Bremsung nicht mehr unabhängig von der Geschwindigkeit; sie muß vielmehr an Hand der Anregungsfunktionen der Zu-

⁹ E. Fermi, Z. Physik **29**, 315 [1924].



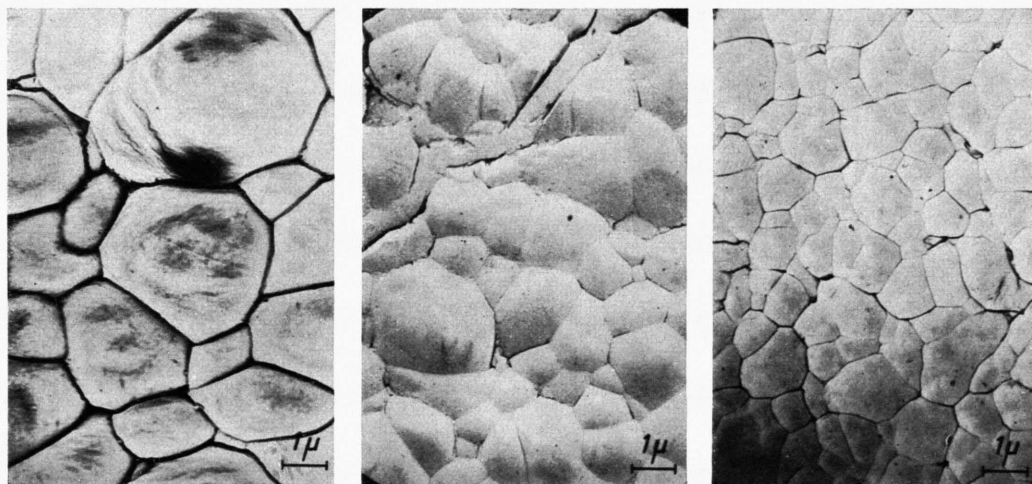
Temperzeit: 10 min

30 min

300 min

Material: Aufgedampftes Selen mit 0,004 % Jod

Abb. 5. Elektronenmikroskopische Abdrucke verschieden lange getemperter Selenproben.



Reinselen

Temperzeit: 60 min

Selen + 0,01 % Jod

20 min

Selen + 0,05 % Jod

10 min

Abb. 6. Elektronenmikroskopische Abdrucke verschieden dotierter Selenproben im Widerstands-Minimum.

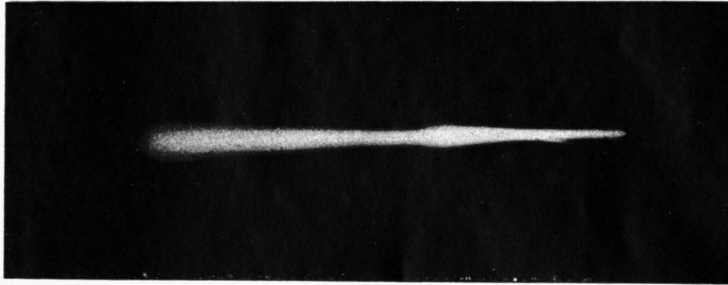


Abb. 2. Ionenbündel, bestehend aus H^+ und H_2^+ , in N_2 . Anfangsenergie 600 kV.

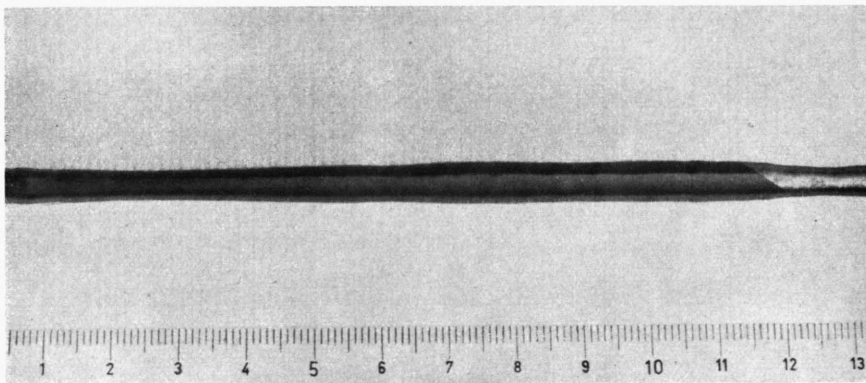
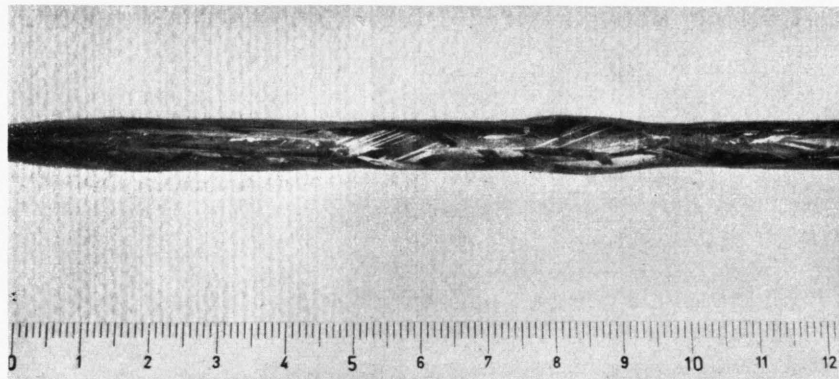


Abb. 2. Siliciumstäbe in einer senkrechten tiegelfreien Anordnung gezogen. Zur Sichtbarmachung der Korngrenzen sind die Stäbe oberflächlich geätzt. Oben: grobkristalliner Stab; unten: Einkristall, mit Zwillingsbildung am rechten Ende.

stände beurteilt werden. In Abb. 1 C sind deshalb die Anregungsfunktionen der Zustände 1, 2 und 3, sowie die Ionisierungsfunktion schematisch angedeutet. Außerdem ist angenommen, daß noch ein weiterer Zustand 4 existiert, der vom Grundzustand aus nur durch einen Interkombinationsübergang erreicht werden kann und deshalb im optischen Absorptionsspektrum nicht erscheint. Seine Anregungsfunktion hat nur in einem relativ engen Energiebereich große Werte.

Die Beteiligung der einzelnen Übergänge an der Bremsung der Sekundärelektronen läßt sich nicht so einfach angeben, wie dies für das Primärteilchen möglich war, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Anregungsprozesse sind nicht unabhängig voneinander, weil die Energieverteilung der Sekundärelektronen und die Häufigkeiten der einzelnen Anregungsprozesse wechselseitig voneinander abhängen. Dies hat z. B. folgende Wirkung: Wenn sich die Anregungsfunktionen eines strahlenden und eines nicht strahlenden Zustandes überlappen, so kann die indirekte Anregung des strahlenden Zustandes dadurch unterdrückt werden, daß der nicht strahlende Zustand dem anderen die Elektronen des passenden Energiebereichs „wegfängt“.

2. Die höher gelegenen, nicht strahlenden Zustände sowie insbesondere ihre Anregungsfunktionen sind nicht genügend bekannt. Für die Beurteilung der Fluoreszenz sind sie aber ebenso wichtig wie die strahlenden Zustände.

Wichtig ist nun die Frage, wie ein bestimmter Energiebereich der Sekundärelektronen „besetzt“ wird; es sei z. B. der in Abb. 1 C schraffierte Energiebereich herausgegriffen. Dieser Bereich ist dadurch ausgezeichnet, daß die ihm angehörenden Sekundärelektronen den Interkombinationsübergang 4 anregen können. In der positiven Säule sind die Anregungsbedingungen für diesen Übergang relativ günstig: Dort werden die Elektronen von kleinen Geschwindigkeiten an beschleunigt; sie durchlaufen die Geschwindigkeitsbereiche von unten her kontinuierlich, so daß ein großer Teil von ihnen systematisch in den kritischen Geschwindigkeitsbereich geführt wird (jedenfalls wenn der Zustand 4 nicht zu hoch liegt). Anders dagegen hier: Hier haben die Elektronen bereits im Augenblick ihrer Entstehung eine bestimmte Energieverteilung; sie werden dann diskontinuierlich verzögert, und zur Anregung des Übergangs 4 stehen nur diejenigen von ihnen zur Verfügung, die entweder bei ihrer Entstehung oder

bei ihrer schrittweisen Verzögerung zufällig in den kritischen Energiebereich fallen.

Die Bedingungen für die Anregung von Interkombinationsübergängen sind hier also sehr ungünstig im Vergleich zu den optisch erlaubten Übergängen, deren Anregungsfunktionen sich über einen großen Energiebereich erstrecken. Diese Benachteiligung der Interkombinationsübergänge kann auch durch große Anregungsquerschnitte nicht ganz wettgemacht werden.

Über die zu erwartende Lichtausbeute läßt sich allgemein folgendes aussagen: Bei Molekülen sind strahlende Übergänge im allgemeinen um so seltener, je größer der energetische Abstand der Ausgangsterme von der Dissoziationsenergie des Grundzustandes ist. An deren Stelle treten strahlungslose Prozesse, die zur Dissoziation des Moleküls oder zu seinem Zerfall in ionisierte Bruchstücke führen. Im Spektralbereich von 2000–7000 Å sind es im allgemeinen nur wenige Elektronenzustände, von denen strahlende Übergänge größerer Intensität ausgehen. Bei den zweiatomigen Molekülen sind dies zudem häufig solche Zustände, die nur durch Interkombinationsübergänge erreicht werden können.

Diesen Tatsachen steht gegenüber der Anregungsmechanismus bei der Anregung durch schnelle Teilchen, der höhere Zustände bevorzugt und Interkombinationsübergänge benachteiligt im Vergleich zur Anregung in der Gasentladung. Beide Tatsachen wirken einer guten Lichtausbeute entgegen.

Von entscheidender Bedeutung für die Lichtausbeute und das emittierte Spektrum ist nun noch folgender Umstand: Bei vielen Molekülen sind doppelt angeregte Zustände, deren Gesamtenergie über der ersten Ionisierungsgrenze liegt, häufig. Sie führen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit zu strahlungslosen Zerfallsprozessen, wobei das Molekül in angeregte oder ionisierte Bruchstücke zerfällt. Die große Wahrscheinlichkeit, mit der diese Zustände im allgemeinen angeregt werden, führt dazu, daß ein großer Teil des f -Wertes, der sonst dem Ionisationskontinuum zukommen würde, auf sie konzentriert wird, so daß im Absorptionsspektrum an Stelle des Ionisationskontinuums unscharfe Banden erscheinen (Abb. 1 D). Dieser Mechanismus verhindert die Entstehung langsamer Sekundärelektronen, so daß die Bedingungen für indirekte Anregung, insbesondere also die Bedingungen für die Anregung von Interkombinationsübergängen, wesentlich verschlechtert werden.

II. Die Verwendung der dynamischen Druckstufenstrecke zur Anregung von Gasen

Zur einigermaßen lichtstarken Anregung von Gasen ist es erforderlich, Korpuskularstrahlbündel genügender Stromdichte zu verwenden. Derartige Strahlenbündel verändern aber in ihrem Bereich sowohl den Zustand als auch die Zusammensetzung des Gases. Sie verlaufen also nicht im ungestörten Gas, sondern in einem Gemisch aus normalen, angeregten, ionisierten und dissoziierten Molekülen, das u. U. hohe Temperaturen annehmen kann. Die Stromdichte läßt sich aber so wählen, daß einerseits die Anregung lichtstark genug ist, andererseits die nachträgliche Anregung von Dissoziations- oder Ionisationsprodukten vernachlässigbar ist.

Die Erzeugung von Korpuskularstrahlen hoher Stromdichte in Gasen höheren Drucks wird durch die „dynamische Druckstufenstrecke“ ermöglicht^{10,11}. Diese erlaubt es, einen im Vakuum erzeugten und gebündelten Korpuskularstrahl durch eine freie Öffnung in einen Raum höheren Gasdrucks einzuschließen. Es wurden damit Spektren bei Anregung durch schnelle Elektronen und schnelle Protonen aufgenommen. Dazu wurde der Korpuskularstrahl in ein Quarzrohr eingeschossen, in dem das Gas enthalten war. Der leuchtende Bereich wurde auf den Spektrographenspalt abgebildet.

Bei der Beurteilung der Intensitätsverhältnisse in so aufgenommenen Spektren ist folgendes zu beachten: Strahlung, die durch direkte Primärprozesse angeregt wird, wird nur im Bereich des Primärbündels emittiert. Strahlung, die durch Sekundärelektronen oder Sekundärprozesse angeregt wird, wird auch noch in der Umgebung des Primärbündels emittiert. Bei gleicher Gesamtintensität ist also die räumliche Strahlungsdichte und damit die Schwärzung auf der Photoplatte im ersten Fall größer als im zweiten (jedenfalls solange der Durchmesser des Primärbündels ein gewisses Maß nicht überschreitet). Man kann diesen Effekt dazu benutzen, zu entscheiden, ob eine Linie oder Bande vorwiegend auf die erste oder die zweite Art angeregt wird. Erniedrigt man nämlich den Gasdruck, so bleibt im ersten Fall die Strahlungsdichte konstant oder wird (wegen der geringeren Streuung des Primärbündels) eher größer, während im zweiten Fall die Strahlungsdichte wegen der vergrößerten Reichweite der Sekundärelektronen kleiner wird.

Für die Anregung durch schnelle Elektronen wurde die zwei-stufige Druckstufenstrecke¹¹ verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 50 kV, der Gasdruck etwa 10 Torr. Der Durchmesser des Primärbündels betrug beim Eintritt in den Gasraum 0,3 mm; die Stromstärke war 0,2 mA, daraus folgt eine Stromdichte von 0,3 A/cm². Die Stromdichte nimmt mit zunehmen der Wegstrecke des Primärbündels im Gas wegen der Streuung ab. Das Primärbündel wurde in der Nähe der Eintrittsstelle so auf den Spalt abgebildet, daß seine Achse mit dem Spalt zusammenfiel, so daß auf den Spektrogrammen die Intensitätsabnahme der Linien und Banden mit abnehmender Stromdichte verfolgt werden konnte.

Für die Anregung durch schnelle Protonen wurde die drei-stufige Druckstufenstrecke¹¹, zusammen mit der Beschleunigungsanlage des Hochspannungslaboratoriums Hechingen, verwendet. Die Ionenquelle lieferte ein Gemisch aus Protonen und Wasserstoff-Molekülonen; die Beschleunigungsspannung betrug 600 kV; der Durchmesser des Ionenbündels war beim Eintritt in den Gasraum 0,3 mm, die Stärke des Ionenstroms etwa 10⁻⁷ A. Abb. 2* zeigt das Ionenbündel in N₂. Man erkennt die zwei verschieden großen Reichweiten der Protonen und der Molekülonen. Die keulenförmige Verbreiterung der Leuchterscheinung rührt z. Tl. von der Vielfachstreuung des Primärbündels, z. Tl. auch von der gegen das Bahnende vergrößerten Sekundärelektronendichte her.

Das Ionenbündel wurde so auf den Spalt abgebildet, daß die Bündelachse mit dem Spalt zusammenfiel und das Bahnende der Molekülonen auf der Spaltmitte lag. Der Gasdruck wurde so eingestellt, daß die Reichweite der Protonen etwa 2 cm betrug (in N₂: 350 Torr).

III. Ergebnisse

Die Spektren umfassen den Spektralbereich 2000 bis 6800 Å. An Spektrographen wurden verwendet: Im Sichtbaren der Universal-Spektrograph GH von Steinheil mit 3 Glasprismen, Kamera-Brennweite 64 cm, Lichtstärke 1:10; im Ultraviolett ein älterer Quarzspektrograph von Hilger, Lichtstärke etwa 1:17.

Die Gase wurden in größtmöglicher Reinheit in Stahlflaschen bezogen. Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Spektren ist bei der hier vorliegenden Art der Anregung wesentlich geringer als in der Gasentladung. Die durch die Druckstufe abgesaugten Gasgemengen wurden ständig nachgefüllt, so daß die Messungen im langsam strömenden Gas erfolgten. Von jedem Gas wurde zum Vergleich ein Spektrum bei Anregung in der positiven Säule aufgenommen.

Zu den beobachteten Spektren ist zunächst allgemein folgendes zu bemerken: Die durch Elektronen, Protonen und H₂⁺-Ionen angeregten Spektren zeigen, wie erwartet, keine Unterschiede. Bei allen Gasen wurden (außer den Linien bzw. Banden des

¹⁰ E. Schopper u. B. Schumacher, Z. Naturforschg. **6a**, 700 [1951].

¹¹ B. Schumacher, Optik **10**, 116 [1953].

* Abb. 2 auf Tafel S. 58b.

neutralen Atoms bzw. Moleküls) Funkenlinien bzw. Funkenbanden und Linien von neutralen oder ionisierten Dissoziationsprodukten beobachtet. Es ist anzunehmen, daß sie nicht durch nachträgliche Anregung bereits vorhandener Ionen oder Atome entstehen, sondern gleichzeitig mit der Ionisation bzw. Dissoziation angeregt werden. Dafür sprechen folgende Argumente:

1. Die Anregungsdichte dieser Übergänge müßte, wenn die Anregung in zwei oder mehr Stufen erfolgt, mit der Stromdichte stärker ansteigen als die Anregungsdichte der Banden des neutralen Moleküls. Dies wurde aber nicht beobachtet.

2. Eine Abschätzung der Ionendichte im Strahlkern ergibt, daß eine Anregung in zwei Schritten sehr unwahrscheinlich ist.

Im einzelnen wurde beobachtet:

Stickstoff N_2 : Das Elektronen-Termschema des N_2 -Moleküls ist in Abb. 3 vereinfacht dargestellt. Das N_2 -Molekül hat ein Singulett- und ein Triplet-Term-system, die nicht oder nur sehr schwach miteinander kombinieren. Seine Elektronenhülle hat einen hohen Grad von Abgeschlossenheit; dies und die Symmetrie des Kerngerüsts mit den daraus folgenden Übergangsverboten bewirkt, daß sich der N_2 in mancher Hinsicht edelgasartig verhält. Die Dissoziationsenergie ist hoch; dissoziierende Zustände sind nur wenige vorhanden. Diese Stabilität begünstigt die Ausbildung eines ausgeprägten Ionisationskontinuums mit zugehörigen Rydberg-Folgen¹² sowie das Auftreten von starken Funkenbanden. Im Singulett-System, das mit dem Grundzustand kombiniert, ist der Übergang zur ersten Elektronen-Anregungsstufe $a^1\Pi_g$ ein Quadrupolübergang¹³ und wird daher nur schwach angeregt. Alle diese Eigenschaften begünstigen die Lichtausbeute.

Der verwendete N_2 enthielt an Verunreinigungen: $<10^{-4}\%$ oxydierende, $<10^{-3}\%$ reduzierende Bestandteile, 0,1–0,2% Edelgas. In Abb. 3 sind die beiden fast ausschließlich beobachteten Übergänge durch ausgezogene Pfeile angedeutet.

Die 2. positive Gruppe stellt den Hauptteil der beobachteten Lichtemission. Aus der Tatsache, daß zu ihrem Ausgangsterm ein Interkombinationsübergang führt, ist zu schließen, daß sie vorwiegend durch langsame Sekundärelektronen (oder evtl. auch durch andere Sekundärprozesse) angeregt wird. Dies wurde durch Druckvariation bestätigt.

Der Stickstoff ist das einzige Gas, bei dem ein Interkombinationsübergang mit nennenswerter Intensität angeregt wurde. Man kann dies dadurch erklären, daß 1. der Stickstoff mit seinem ausgeprägten Ionisationskontinuum eine gute Sekundär-

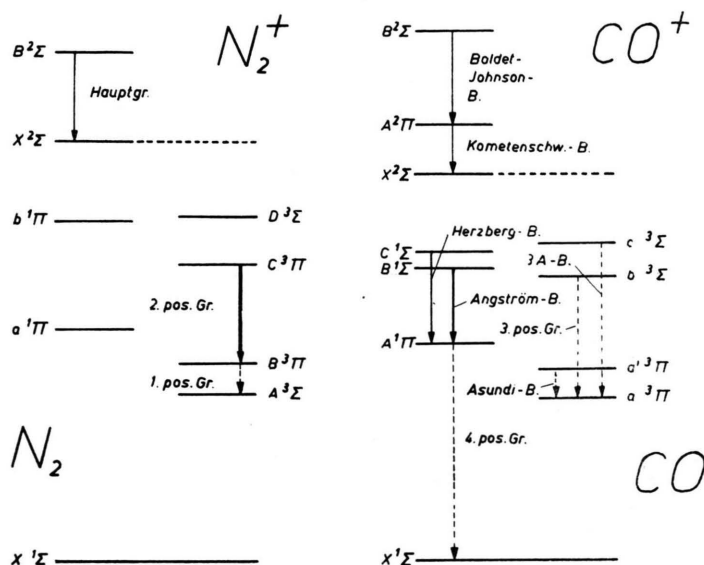


Abb. 3. Vereinfachte Elektronen-Termschemata von N_2 und CO . Ausgezogene Pfeile: Beobachtete Übergänge; gestrichelte Pfeile: Nichtbeobachtete Übergänge.

elektronen-Ausbeute hat und 2. der Anregungsquerschnitt der 2. positiven Gruppe groß ist.

Von der Hauptgruppe des N_2^+ („negative Gruppe“ des N_2) ist anzunehmen, daß sie gleichzeitig mit der Ionisation angeregt wird, zumal da sie auch im optischen Absorptionsspektrum erscheint¹².

Außer diesen Bandengruppen wurde eine schwächere, von Gaydon¹⁴ beschriebene Bandengruppe im grünen Spektralgebiet (Gaydons Green System) beobachtet, deren relative Intensität mit dem Gasdruck zunahm. Der zugehörige Übergang ist unbekannt und daher in Abb. 3 nicht eingezeichnet.

¹² G. L. Weißler, Po Lee u. E. I. Mohr, J. opt. Soc. America **42**, 84 [1952].

¹³ G. Herzberg, Physic. Rev. **69**, 362 [1946].

¹⁴ A. G. Gaydon, Proc. physic. Soc. **56**, 85 [1944].

Nicht beobachtet wurde die 1. positive Gruppe, die in der positiven Säule stark angeregt wird. Sie wird ebenfalls durch einen Interkombinationsübergang angeregt; das Maximum der Anregungsfunktion liegt bei 13,5 Volt.

Dazu ist folgendes zu bemerken:

1. Die 1. positive Gruppe wird in der positiven Säule stark bevorzugt, da sie die kleinste Anregungsspannung aller strahlenden Übergänge hat.

2. Im vorliegenden Fall könnte sie nur indirekt angeregt werden. Es ist nun möglich, daß die Anregungsfunktion der 1. positiven Gruppe von der Anregungsfunktion eines (im erfaßten Spektralbereich oder überhaupt) nicht strahlenden Zustandes überlagert wird. Daß ein solcher Zustand mit beträchtlichem Anregungsquerschnitt existiert, ist aus Messungen der Energieverluste schneller Elektronen nach Stößen mit N_2 -Molekülen^{15, 16, 17} zu schließen; Energieverluste in der Umgebung von 13 V sind sehr häufig; sie müssen der Anregung eines Singulett-Terms zugeschrieben werden.

Es bleibt allerdings immer noch die Frage offen, warum die Emission der 1. positiven Gruppe nicht im Anschluß an die Emission der 2. positiven Gruppe beobachtet wurde. Der Grund könnte sein, daß die Hauptintensität der 1. positiven Gruppe, wenn sie im Anschluß an die 2. positive Gruppe emittiert wird, im ultraroten Teil der Bandengruppe liegt und dadurch der Beobachtung entgangen ist.

Der Stickstoff ist, wie schon erwähnt, das einzige Gas, bei dem ein Interkombinationsübergang mit nennenswerter Intensität angeregt wurde. Man kann dies durch die besonderen Eigenschaften des N_2 -Moleküls erklären, wie es im vorstehenden getan wurde. In diesem Zusammenhang muß aber noch auf eine andere Besonderheit des N_2 -Moleküls hingewiesen werden: Die Anregungsspannungen der 1. und 2. positiven Gruppe werden bei Elektronenstoßversuchen durchweg um etwa 2 V höher gefunden als man nach der spektroskopischen Einordnung der Triplett-Terme erwarten sollte^{18, 19, 20}. Es wurde daher schon die Vermutung ausgesprochen²¹, daß die Ausgangsterme dieser Übergänge nicht unmittelbar angeregt werden, sondern auf dem Umweg über höher gelegene Zustände, von denen aus sie dann durch Stoß erreicht werden. Wenn diese höher gelegenen Zustände dem Singulett-System angehören, könnte man die große Intensität

der 2. positiven Gruppe auch durch diesen Anregungsmechanismus erklären. Bei kleinen Drucken widerspricht ihm allerdings der Verlauf der Anregungsfunktion, der die für Interkombinationsübergänge typische Gestalt hat²⁰.

Kohlenmonoxyd CO: Die Elektronen-Konfiguration des CO-Moleküls ist im Grundzustand dieselbe wie die des N_2 -Moleküls. Demgemäß haben auch die Termschemata beider Moleküle unterhalb der Ionisierungsgrenze einige Ähnlichkeit miteinander (s. Abb. 3). Dagegen sind die Übergangswahrscheinlichkeiten wegen der fehlenden Symmetrie des CO-Moleküls verschieden von denen des N_2 . Insbesondere besitzt das CO-Molekül zahlreiche dissoziierende Zustände und kein Ionisationskontinuum²². Diese Eigenschaften wirken alle einer guten Lichtausbeute entgegen.

In Abb. 3 sind die beobachteten Übergänge eingezeichnet. Übergänge im Triplett-System wurden nicht beobachtet entsprechend der Tatsache, daß die Ausbeute an langsamen Sekundärelektronen beim CO-Molekül klein ist. Die Ionisierung erfolgt in CO wahrscheinlich überwiegend durch Zerfall in Atomionen. Die Bevorzugung der höheren Niveaus ist im Singulett-System deutlich ausgeprägt; in der positiven Säule wurden die Herzberg-Banden weniger stark, dafür die 4. positive Gruppe stärker angeregt.

Die geringe Stabilität des CO-Moleküls (im Vergleich zum N_2 -Molekül) machte sich in starken radiochemischen Wirkungen der anregenden Strahlung bemerkbar, und zwar wurden die C_2 -Hochdruckbanden mit großer Intensität beobachtet; sie werden bei der Bildung von C_2 -Molekülen aus C-Atomen angeregt. Außerdem wurden einige C^{II} -Linien beobachtet.

Sauerstoff O_2 : Starke strahlende Übergänge treten beim O_2 -Molekül nicht auf. Ein Ionisationskontinuum im Anschluß an die erste Ionisierungsgrenze fehlt²³. Dissoziierende Zustände sind dagegen häufig. Demgemäß waren die radiochemischen Wirkungen beim O_2 stark. Sie äußerten sich in einer raschen Zersetzung organischer Substanzen im Anregungsgefäß.

¹⁵ E. Rudberg, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **129**, 628 [1930]; **130**, 182 [1931].

¹⁶ M. Renninger, Ann. Physik **9**, 295 [1931].

¹⁷ G. Möllenstedt, Z. Naturforschg. **7a**, 465 [1952].

¹⁸ H. Sponer, Z. Physik **34**, 622 [1925].

¹⁹ H. O. Kneser, Ann. Physik **79**, 597 [1926].

²⁰ B. Rypdal u. L. Vegard, Geofysiske Publ. **12**, Nr. 12 [1940].

²¹ G. Herzberg u. H. Sponer, Z. physik. Chem., Abt. B **26**, 1 [1934].

²² H. J. Henning, Ann. Physik **13**, 599 [1932].

²³ G. L. Weißler u. Po Lee, J. opt. Soc. America **42**, 200 [1952].

Im Spektrum wurden nur einige O^H -Linien beobachtet, herrührend vom Zerfall des O_2 in angeregte Ionen.

Wasserstoff H_2 : Das H_2 -Molekül hat Singulett- und Triplett-Zustände. Im Absorptionsspektrum scheint kein Ionisationskontinuum aufzutreten²⁴. Die Fluoreszenz in H_2 ist sehr schwach; das Spektrogramm zeigt einige der stärksten Linien des Vielinienspektrums, außerdem H_α , H_β und H_γ . Das H_2 -Kontinuum, das durch einen Interkombinationsübergang angeregt und in der positiven Säule stark emittiert wird, konnte auch bei breitem Spalt nicht nachgewiesen werden.

Argon Ar: Das verwendete Argon enthielt an Verunreinigungen: $<0,01\%$ O_2 , $<0,01\%$ N_2 , $<0,001\%$ H_2 und Kohlenwasserstoffe sowie Spuren von Kr und Xe. Im Spektrum wurden mit überwiegender Intensität Funkenlinien beobachtet. Vom Bogenspektrum wurden nur einige der stärksten Linien beobachtet. Dieses starke Überwiegen der Funkenlinien hat einmal seinen Grund darin, daß das Bogenspektrum teilweise zu weit im UV liegt, zum anderen erklärt es sich aus folgenden Tatsachen:

1. Bei den Edelgasen ist das Verhältnis des f -Wertes des diskreten Termspektrums unterhalb der ersten Ionisierungsgrenze zum f -Wert der oberhalb derselben gelegenen Terme kleiner als bei den übrigen Gasen²⁵. Das bedeutet, daß in direkten Primärprozessen hauptsächlich Funkenlinien angeregt werden.

2. Der energetische Abstand der ersten Ionisierungsgrenze von den Termen der Bogenlinien ist beim Ar klein. Das bedeutet, daß in diesen Energiebereich nur wenig Sekundärelektronen fallen.

²⁴ W. Finkelburg, *Kontinuierliche Spektren*, Verlag Julius Springer, Berlin 1938.

²⁵ U. Fano, *Physic. Rev.* **70**, 44 [1946].

Im Hinblick auf die Untersuchungen einer folgenden Arbeit sind die im weiteren aufgeführten Mischungen des Stickstoffs mit Edelgasen von besonderem Interesse.

Argon-Stickstoff: Untersucht wurde eine Mischung mit 8% N_2 . Das Spektrum dieser Mischung ist dadurch ausgezeichnet, daß die 2. positive Gruppe des N_2 sehr stark hervortritt; ihre Anregung wird durch den Ar-Zusatz verstärkt. Demgegenüber wird die Emission der Hauptgruppe des N_2^+ durch den Ar-Zusatz geschwächt. Dies deutet darauf hin, daß an der Anregung und Ausstrahlung der 2. positiven Gruppe des N_2 indirekte Primärprozesse oder Sekundärprozesse beteiligt sind. Näheres hierüber in einer folgenden Arbeit. Im übrigen erschienen im Spektrum des Gemischs die Ar-Funkenlinien fast in gleicher Stärke wie im reinen Ar. In der positiven Säule erscheint fast nur das N_2 -Spektrum; einige Ar-Bogenlinien sind nur schwach angedeutet.

Xenon-Stickstoff: Es wurde eine Mischung mit 1% N_2 im Spektralbereich von 4000–6800 Å untersucht. Der vom N_2 herrührende Teil des Spektrums stammt hauptsächlich von der Hauptgruppe des N_2^+ ; die 2. positive Gruppe des N_2 ist im Gegensatz zum Ar- N_2 -Gemisch stark geschwächt. Der vom Xe stammende Teil des Spektrums zeigt Bogen-, Funken- und solche Linien, deren Zuordnung zum Bogen- oder Funkenspektrum unbekannt ist.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für ihre wirksame Förderung habe ich Herrn Prof. E. Schopper zu danken. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. B. Schumacher, der seine Elektronenstrahl-Apparatur zur Verfügung stellte und mit dem ich einen Teil der Spektren gemeinsam aufgenommen habe. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise unterstützt, ferner von den Firmen Osram und BASF durch die Überlassung gereinigter Gase, wofür ich ihnen ebenfalls meinen Dank ausspreche.