

strahl-Standardkammer übereinstimmende Ergebnisse liefert, daß sie aber darüber hinaus für die Untersuchung spezieller Probleme der Standard-dosimetrie sehr geeignet ist.

Unserem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. B. Rajewsky, danken wir herzlich für die Veranlassung dieser Messungen und seine entscheidende Förderung

der Arbeit. Ihm sowie auch Herrn Oberregierungsrat Dr. R. Jaeger als Gast von der Physikalisch Technischen Bundesanstalt und Herrn Dr. M. Dorneich verdanken wir wertvolle Ratschläge. Bei den ausgedehnten Meßreihen half uns Herr Dr. Langlotz. Alle Werkstattarbeiten führte Herr Möller mit großem Geschick aus. Für den einen von uns ermöglichte die Deutsche Forschungsgemeinschaft die Beteiligung an dieser Arbeit. Allen unseren besten Dank.

Die Untersuchung von Energieaustausch- und Löschprozessen in Gasen durch Anregung mit schnellen Teilchen (Ergebnisse in N_2 und N_2 -haltigen Gasmischungen)

Von A. E. GRÜN und E. SCHOPPER

Aus dem Hochspannungslaboratorium Hechingen (Abt. des Max-Planck-Instituts Weißenau)

(Z. Naturforsch. 9a, 134–147 [1954]; eingegangen am 18. September 1953)

Herrn Prof. Otto Hahn zum 75. Geburtstag gewidmet

Es wurde die Abhängigkeit der Lichtausbeute von N_2 und N_2 -haltigen Gasmischungen vom Gaszustand bei Anregung durch α -Teilchen photoelektrisch untersucht. Daraus werden quantitative Aussagen abgeleitet über Löschprozesse in N_2 und über Energieaustauschprozesse in den untersuchten Gasmischungen, insbesondere über den Energieaustausch durch Sekundärelektronen. Die Arbeit schließt sich an Untersuchungen von Grün¹ an, deren spektroskopische Ergebnisse zur Deutung der Ausbeutemessungen verwendet werden.

I. Problemstellung

Bei den klassischen Elektronenstoßversuchen, wie sie etwa zur Ermittlung von Anregungsfunktionen angestellt werden, wird angestrebt, daß die beobachtete Fluoreszenz eine unmittelbare Folge direkter Wechselwirkungsprozesse zwischen dem anregenden Teilchen und den Gasmolekülen ist. Sie werden deshalb bei möglichst niedrigen Gasdrücken durchgeführt. Bei höheren Gasdrücken sind an der beobachteten Fluoreszenz in zunehmendem Maße Sekundärprozesse beteiligt. Im wesentlichen handelt es sich dabei um bimolekulare Reaktionen — z. Tl. allerdings nicht im üblichen Sinn, z. B. bei der Energieübertragung durch Sekundärelektronen (s. unten) —, die mit dem monomolekularen Prozeß der Ausstrahlung konkurrieren. Mit der Untersuchung dieser Sekundärprozesse befaßt sich die vorliegende Arbeit.

Um die Natur dieser Prozesse und ihren quantitativen Einfluß auf die Fluoreszenz kennenzulernen, muß man die Bedingungen abändern, unter denen sie ablaufen. Dies geschieht durch Variation

des Gaszustandes und bei Gasmischungen durch Variation der Zusammensetzung. Gemessen wird der Einfluß dieser Variationen auf die Lichtausbeute. Solche Untersuchungen sind möglich, wenn man zur Anregung des Gases Bündel schneller Teilchen benutzt, die im Gegensatz zu anderen Anregungsverfahren, bei denen die Trägererzeugung im Gas selbst erfolgt, definierte und quantitativ erfaßbare Anregungsbedingungen liefern. In einer vorangehenden Arbeit hat der eine von uns¹ diese Anregungsbedingungen spektroskopisch untersucht und im einzelnen diskutiert, wobei zur lichtstarken Anregung intensive Bündel schneller Elektronen und Protonen verwendet wurden.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden zur Anregung α -Teilchen aus radioaktiven Quellen benutzt. Die dabei angewandten Methoden sind neu und werden im folgenden beschrieben. Die Strahlungsmessung erfolgt photoelektrisch mit Hilfe von Photoelektronen-Vervielfachern.

Der Nachweis der von α -Teilchen in Gasen erzeugten Fluoreszenz mit dem Photoelektronen-Vervielfacher wurde zuerst in Vorversuchen zu dieser Arbeit²

¹ A. E. Grün, Z. Naturforsch. 9a, 55 [1954].

² A. E. Grün u. E. Schopper, Z. Naturforsch. 6a, 698 [1951].



geführt. Später wurde auch von anderer Seite³ über Beobachtungen der Fluoreszenz von Luft mit dem PEV berichtet. Über Messungen der Druckabhängigkeit der Lichtemission im ultravioletten Spektralbereich bei Anregung durch α -Teilchen ist ein kurzer Sitzungsbericht bekannt⁴.

II. Messung der Lichtausbeute als Funktion des Gaszustandes bei Anregung durch α -Teilchen

Es interessiert die Abhängigkeit der „inneren Lichtausbeute“ vom Gaszustand; letzterer sei gekennzeichnet durch die Dichte N [Moleküle/cm³] und die Temperatur T ; bei Gasmischungen mit 2 Komponenten tritt dazu noch die Konzentration c einer der Komponenten.

Zur Messung der Lichtausbeute läßt man einen zeitlich konstanten Teilchenstrom — z. B. von einem radioaktiven Präparat — ein bestimmtes Meßvolumen V durchsetzen. Die Geschwindigkeit, mit der die Teilchen in das Meßvolumen eintreten, sei v . Dieser primäre Teilchenstrom gibt die Bremsleistung $\varepsilon(N, c, v)$ [Watt/cm³] an das Gas ab; sie wird teilweise in Fluoreszenzstrahlung umgesetzt und erzeugt die Strahlungsleistung $\varphi(N, T, c, v)$ [Watt/cm³].

Als Lichtausbeute wird definiert das Verhältnis

$$\Phi(N, T, c, v) = \frac{\varphi}{\varepsilon}. \quad (1)$$

Im allgemeinsten Fall ist Φ von v abhängig. Diese Abhängigkeit verschwindet jedoch unter besonderen, praktisch weitgehend erfüllten Bedingungen (s. Abschnitt IV).

Wegen der statistischen Natur des Anregungsprozesses sind die Größen φ und ε als Mittelwerte über genügend lange Zeiten aufzufassen.

Die Strahlungsleistung φ wird photoelektrisch gemessen. Aus dem gemessenen Photostrom i läßt sich die Lichtausbeute Φ ableiten, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Das Meßvolumen V muß unabhängig sein von der Zustandsgröße, die variiert wird. Dann ist i proportional zu φ .

2. Die Bremsleistung $\varepsilon(N, c, v)$ muß in ihrer Abhängigkeit von der variierten Zustandsgröße bekannt sein. Dann läßt sich das Verhältnis φ/ε bilden; es ist proportional zur äußeren Lichtausbeute.

3. Die emittierte Strahlung darf vom Gas selbst nicht absorbiert werden. Dann ist die äußere Ausbeute gleich der inneren.

4. Die spektrale Zusammensetzung der Strahlung darf sich wegen der selektiven Empfindlichkeit der Photokathode nicht ändern.

Die Bedingungen 1 und 2 lassen sich durch passende Wahl der Versuchsbedingungen einhalten. Die Bedingung 3 bedeutet eine Einschränkung, die bei allen Ausbeutemessungen an fluoreszierenden Stoffen vorhanden ist.

Die Bedingung 4 fällt zusammen mit einer anderen Forderung, die im Hinblick auf die Deutung der Messungen gestellt werden muß: Wenn aus den beobachteten Ausbeutekurven auf die zugrunde liegenden Elementarprozesse geschlossen werden soll, sollte die beobachtete Strahlung möglichst nur von einem einzigen Übergang des Gasmoleküls herühren. Das bedeutet, daß man im allgemeinen aus dem Fluoreszenzlicht bestimmte Spektralbereiche aussondern muß.

Das hier beschriebene Verfahren zur Messung der Fluoreszenzausbeute hat gegenüber anderen Verfahren die Vorteile, daß die Stärke der Anregung bequem konstant gehalten werden kann und in ihrer Abhängigkeit vom Gaszustand bekannt ist. Es hat dagegen die Nachteile, daß die Anregung nicht selektiv ist und daß die zu messenden Strahlungsleistungen sehr klein sind.

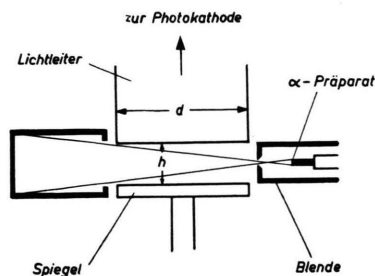


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Lichtausbeute als Funktion des Drucks.

Zur Messung der Lichtausbeute als Funktion des Drucks dient die in Abb. 1 dargestellte Versuchsanordnung. Das Meßvolumen V hat die Form eines flachen Kreiszylinders mit dem Durchmesser d und der Höhe h , dessen eine Endfläche durch das ebene Ende eines Lichtleiters (z. B. eines Plexiglasstabes)

³ J. B. Birks u. J. W. King, Proc. phys. Soc., Sect. B 66, 81 [1953].

⁴ R. Audubert u. Mme. Lormeau, J. Chim. physique 47, 587 [1950].

und dessen andere Endfläche durch einen ebenen Spiegel gebildet wird. Der Lichtleiter führt das Fluoreszenzlicht einer Photokathode zu. Die anregenden α -Teilchen entstammen einem radioaktiven Präparat; durch eine Blende ist dafür gesorgt, daß sie innerhalb des Meßvolumens nirgends auf eine feste Wand treffen.

Der Druckbereich, innerhalb dessen gemessen werden kann, wird begrenzt: nach oben durch die oben genannte Bedingung 1, die in diesem Fall verlangt, daß die Reichweite der α -Teilchen nicht kleiner werden darf als die Länge der Meßstrecke d ; nach unten durch die Bedingung, daß die Bremsleistung ganz innerhalb des Meßvolumens umgesetzt werden muß. Bei kleinen Drucken wird nämlich ein merklicher Teil der Bremsleistung durch Sekundärelektronen, Strahlung und Diffusion an die Gefäßwände abgegeben. Man kann abschätzen, daß dies für h = einige mm und N_2 -Füllung unterhalb von etwa 10 Torr eine Rolle zu spielen beginnt (sofern keine langlebigen metastabilen Zustände beteiligt sind). Für Po- α -Teilchen in N_2 ergibt sich so für $d = 20$ mm und $h = 6$ mm der Druckbereich von etwa 10–1000 Torr.

Bei kleinen Drucken, bei denen der Geschwindigkeitsverlust der α -Teilchen zwischen dem Präparat und dem Ende der Meßstrecke vernachlässigbar ist, ist die Bremsleistung einfach

$$\varepsilon \sim N$$

und bei $T = \text{const}$: $\varepsilon \sim p$. (2)

Bei größeren Drucken muß man berücksichtigen, daß die α -Teilchen vor dem Eintritt in die Meßstrecke und beim Durchlaufen derselben abgebremst werden. Dies geschieht formal durch Einführung eines druckabhängigen Korrekturfaktors $k(p)$ derart, daß gilt:

$$\varepsilon \sim p \cdot k(p). \quad (3)$$

$k(p)$ kann aus der Bragg'schen Kurve (differentielle Ionisierung eines α -Teilchens längs seiner Bahn) durch graphische Integration ermittelt werden, da man annehmen kann, daß die differentielle Ionisierung proportional zu ε ist. Die Meßergebnisse werden im folgenden nicht durch die unmittelbar gemessene Funktion $\varphi(p)$ dargestellt, sondern durch die „korrigierte“ Funktion

$$\varphi_k(p) = \frac{\varphi(p)}{k(p)}, \quad (4)$$

so daß also gilt

$$\Phi(p) \sim \frac{\varphi_k(p)}{p}. \quad (5)$$

Damit wird die Darstellung der Meßergebnisse unabhängig von der speziellen Meßanordnung.

Bei den in Abschn. III beschriebenen Messungen wurde eine Anordnung nach Abb. 1 mit $d = 20$ mm verwendet; der Lichtleiter war ein Plexiglasstab. Als Strahlungsmessgerät diente ein Photoelektronen-Vervielfacher mit Li-Sb-Kathode*. Die spektrale Empfindlichkeit dieser Kathode ist der zu messenden Strahlung gut angepaßt.

Um den Störabstand des elektrischen Teils der Meßanordnung genügend groß zu halten, wurde der Photostrom i nicht gleichstrommäßig, sondern durch Aufnahme des Impulshöhenspektrums am Ausgang des Vervielfachers gemessen und die Photokathode mit Trockeneis gekühlt. Die Aufnahme des Impulshöhenspektrums geschah in der üblichen Weise mit Hilfe eines Verstärkers, Diskriminators und Untersetzers. Beim Stickstoff war die mittlere Zahl der Photoelektronen, die der Lichtblitz eines α -Teilchens aus der Kathode auslöste, bei der größten vorkommenden Lichtausbeute noch so klein, daß sich das Impulshöhenspektrum der Fluoreszenz nicht merklich vom Impulshöhenspektrum bei schwacher Bestrahlung der Kathode mit Glühlicht unterschied. Es genügte daher beim N_2 die Impulzzählung bei einem fest eingestellten Diskriminatorpegel. Beim Argon-Stickstoff-Gemisch war die Ausbeute größer, so daß die Lichtblitze einzelner α -Teilchen innerhalb der Auflösungszeit der Meßanordnung mehrere Photoelektronen auslösten; daher mußte hier das Impulshöhenspektrum ganz aufgenommen werden.

Der Nulleffekt wurde während jeder Meßreihe mehrmals bestimmt, und zwar durch Auspumpen der Meßkammer auf $< 10^{-2}$ Torr. Die Meßreihe wurde nur dann akzeptiert, wenn die Schwankungen des Nulleffekts nicht größer waren als die statistisch zu erwartenden.

Als α -Quelle diente ein Po-Präparat, das durch Aufdampfen von Po im H_2 -Strom auf die Endfläche eines Silberdrahtes hergestellt wurde⁵.

Zur Messung der Lichtausbeute als Funktion der Temperatur und Konzentration könnte die eben beschriebene Meßanordnung ebenfalls verwendet werden. Dies wäre jedoch experimentell unbequem, insbesondere deswegen, weil die zu messenden Strahlungsleistungen wegen der notwendigen engen Ausblendung des α -Bündels sehr klein sind. Es wurde daher eine andere Anordnung gewählt (Abb. 2): Das Gas befindet sich samt einem α -Präparat von $5\mu\text{C}$ Stärke in einem Kolben aus Glas, das bis 3000\AA durchlässig ist. Die Gasdichte wird so gewählt, daß die Bahnen der α -Teilchen im Gas enden. Das Fluoreszenzlicht wird durch einen Lichtleiter einer

* Hergestellt von Dr. Schaetti, E. T. H. Zürich.

⁵ I. Curie u. F. M. Joliot, J. Chim. physique 28, 201 [1931].

Photokathode zugeführt. Als Lichtleiter wurde ein Glasrohr verwendet, das innen mit einem aufgedampften Al-Belag versehen war*. Zwischen dem Kolben und der Lichtleitung befindet sich ein flacher Schieber, der als optischer Verschluss dient. Der Kolben ist außen mit einer reflektierenden Al-Folie bedeckt. Zur Einstellung der Gastemperatur dient ein Flüssigkeitsbad, in das der Kolben eintaucht. Die Verwendung des Lichtleiters gestattet es, die Photokathode vom Meßgefäß thermisch zu isolieren.

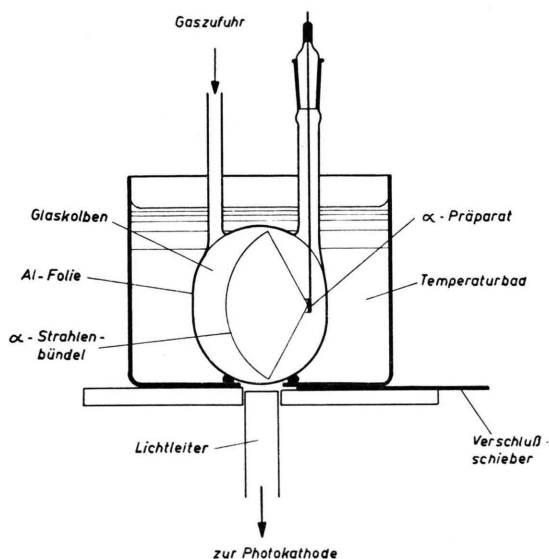


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Messung der Lichtausbeute als Funktion der Temperatur und Konzentration.

Das Meßvolumen V ist hier gegeben durch dasjenige Gasvolumen, das vom α -Bündel durchsetzt wird. Es hängt von der Gasdichte N und vom Bremsvermögen B des Gases ab. Es genügt zur Einhaltung der oben genannten Bedingungen 1 und 2, die Reichweite der α -Teilchen konstant zu halten. Dies geschieht folgendermaßen:

Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit genügt es, durch entsprechende Druckvariation die Dichte N konstant zu halten. Bei der Messung der Konzentrationsabhängigkeit müssen Änderungen des Bremsvermögens B der Mischung mit der Konzentration c durch entsprechende Druckänderungen kompensiert werden, so daß das Produkt NB konstant bleibt. Enthält die Mischung die Komponente

1 in der Konzentration c und beträgt der Druck bei der Messung in der reinen Komponente 1 (d. h. bei $c = 1$) p_0 , so muß der Gesamtdruck p der Mischung so eingestellt werden, daß gilt

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{\beta - c(\beta - 1)} \quad (6)$$

Hierin ist $\beta = R_1/R_2$ das Verhältnis der Reichweiten der α -Teilchen in den reinen Komponenten 1 und 2. Diese Beziehung ist abgeleitet unter der Bedingung, daß für die Bremsvermögen der Komponenten als Funktion der Teilchengeschwindigkeit v gilt $B_2(v) = \beta B_1(v)$. Dies wird im allgemeinen nicht genau zutreffen, so daß (6) nur eine Näherung darstellt, die aber hier ausreicht.

Die außeraxiale Anordnung des α -Präparats hat gegenüber der Anordnung auf der Symmetrieachse, wie sie bei den Vorversuchen verwendet wurde², den Vorteil, daß die Messung durch fluoreszierende Verunreinigungen auf der Präparatoberfläche oder durch dort adsorbierte Gase kaum gestört werden kann; dagegen wurde beobachtet, daß die statistischen Schwankungen des Photostroms bei dieser Anordnung größer sind als bei der symmetrischen. Dies hat seine Ursache darin, daß bei der außeraxialen Anordnung die einzelnen Emissionsrichtungen vom Lichtsammlungssystem sehr verschieden bewertet werden.

Zur Strahlungsmessung wurde ein Photoelektronen-Vervielfacher 1 P 28 verwendet, dessen Anodenstrom mit einem Gleichstromverstärker** gemessen wurde. Vor und nach jeder Ablesung wurde durch Schließen des Verschlusses der Nulleffekt bestimmt.

III. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Lichtausbeute bei N_2 und Ar- N_2 -Mischungen

Frühere Versuche² hatten gezeigt, daß in N_2 und N_2 -haltigen Gasmischungen die Lichtausbeute bei Anregung durch α -Teilchen genügend groß ist, so daß quantitative Untersuchungen an ihnen gemacht werden konnten. Absolut genommen ist die Ausbeute allerdings immer noch sehr klein, etwa im Vergleich zu festen Luminophoren, so daß zur quantitativen Messung die Empfindlichkeit der Meßanordnungen bis zur äußersten Grenze getrieben werden mußte.

Die Ausbeutemessungen werden ergänzt durch die früher beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen¹. Aus ihnen ist folgendes bekannt:

* Die Herstellung des Lichtleiters verdanken wir Herrn Dr. Breitling vom Institut für Röntgentechnik an der T. H. Stuttgart.

** Entworfen und gebaut von B. Schumacher.

Beim Stickstoff rührt die gemessene Strahlung zum überwiegenden Teil von der 2. positiven Gruppe des N_2 her; diese Bandengruppe wird emittiert bei dem Übergang $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$. Zu ihrer Anregung ist ein Interkombinationsübergang notwendig. Im folgenden wird angenommen, daß dieser nur durch Sekundärelektronen angeregt wird, obwohl die Anregung durch andere Sekundärprozesse nicht völlig ausgeschlossen ist⁶. Daneben werden die Hauptgruppe des N_2^+ („negative Gruppe“ des N_2) und einige weitere schwache Banden emittiert. Wegen des starken Überwiegens der 2. positiven Gruppe ist die in Abschnitt II aufgestellte Forderung, daß die beobachtete Strahlung möglichst nur von einem einzigen Übergang stammen soll, weitgehend erfüllt, auch wenn das Fluoreszenzlicht vor der Messung nicht spektral zerlegt wird.

Beim Argon-Stickstoff-Gemisch rührt die gemessene Strahlung (mit Ausnahme sehr kleiner N_2 -Konzentrationen) ebenfalls fast nur von der 2. positiven Gruppe des N_2 her. Daneben werden noch Funkenlinien des Argons und die Hauptgruppe des N_2^+ emittiert.

Die für die Messung verwendeten Gase sind dieselben, wie sie für die spektroskopischen Untersuchungen verwendet wurden. Sie mußten vor dem Eintritt in die Meßgefäße eine auf -75°C gehaltene Kühlfalle passieren. Diese Maßnahme erwies sich bei den Ar- N_2 -Mischungen als notwendig zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse; im reinen N_2 hatte sie keinen Einfluß auf das Meßergebnis.

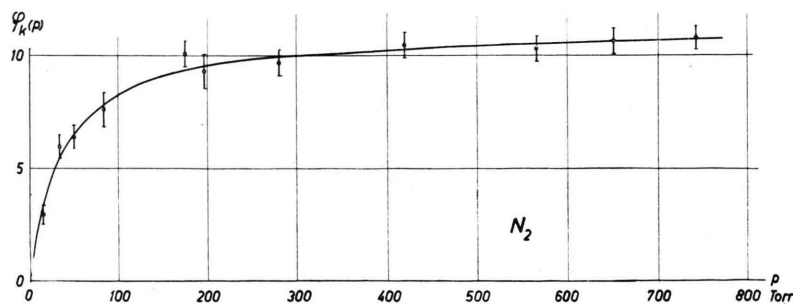


Abb. 3. Druckabhängigkeit der Strahlungsleistung in N_2 , gemessen bei 20°C

Abb. 3 zeigt die Druckabhängigkeit der Strahlungsleistung für Stickstoff, gemessen bei 20°C . Aufgetragen ist auf der Abszisse der Druck p , auf der Ordinate die bei einem festen Diskriminatorpegel gemessene Impulszahl, dividiert durch den Korrekturfaktor $k(p)$, so daß nach (4) die Ordinaten

proportional zur Strahlungsleistung $\varphi_k(p)$ sind. (Der Korrekturfaktor $k(p)$ erreicht maximal etwa 20% des Meßwertes.) Die eingetragenen Fehlergrenzen bezeichnen den statistischen Meßfehler.

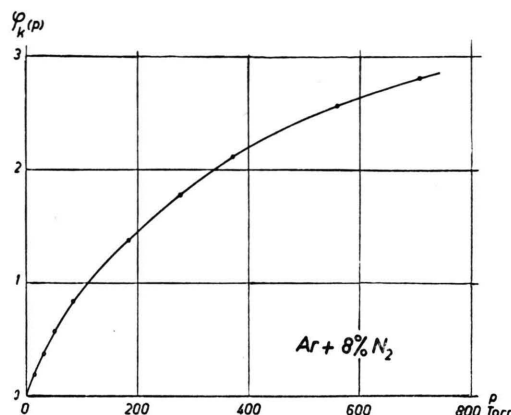


Abb. 4. Druckabhängigkeit der Strahlungsleistung im Gemisch Ar + 8% N_2 , gemessen bei 20°C .

Abb. 4 zeigt die Druckabhängigkeit der Strahlungsleistung für eine Mischung aus Ar + 8% N_2 . Die einzelnen Meßwerte sind hier durch graphische Integration der integralen Impulshöhenverteilung gewonnen. Die Genauigkeit der Ordinatenwerte wird zu etwa 5% abgeschätzt.

Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Lichtausbeute für N_2 und ein Gemisch aus Ar + 8% N_2 . Aufgetragen ist auf der Abszisse die Temperatur T , auf der Ordinate die Lichtausbeute $\Phi(T)$ in willkürlichen Einheiten. Der Gasdruck betrug bei 293°K 585 Torr. Die eingetragenen Fehlergrenzen umfassen die Unsicherheit der Anzeige des Meßinstruments, hervorgerufen im wesentlichen durch die Statistik des Anregungsprozesses und durch kurzperiodische Nullpunktsschwankungen des Gleichstromverstärkers.

Man kann annehmen, daß die Bedingung 4 von Abschn. II bei Druck- und Temperaturvariationen genügend genau erfüllt ist, d. h. daß Änderungen des gemessenen Photostroms nicht auf Änderungen des emittierten Spektrums zurückzuführen sind.

IV. Diskussion der Meßergebnisse beim N_2

Infolge der anregenden Teilchenstrahlung bildet sich im Gas ein stationärer Bestand von n angereg-

⁶ G. Herzberg u. H. Sponer, Z. physik. Chem., Abt. B 26, 1 [1934].

ten Molekülen pro cm^3 aus. Man kann mit guter Näherung voraussetzen, daß die beobachtete Strahlungsleistung nur von einem einzigen Übergang mit der natürlichen Lebensdauer τ_0 ausgeht. Die Anzahl Moleküle, die pro cm^3 und sec angeregt werden, sei v . Wenn, wie hier angenommen wird, die Anregung nur durch Primärprozesse erfolgt, kann man

$$v \sim \varepsilon(N, v) \quad (7)$$

setzen. Die n angeregten Moleküle/ cm^3 erzeugen die Strahlungsleistung

$$\varphi \sim \gamma_0 n; \quad \gamma_0 = \frac{1}{\tau_0}. \quad (8)$$

Mit dieser Ausstrahlung treten in Konkurrenz die Löschprozesse; zu ihnen gehören alle diejenigen Prozesse, die bewirken, daß das Molekül einen anderen als den beobachteten Übergang macht.

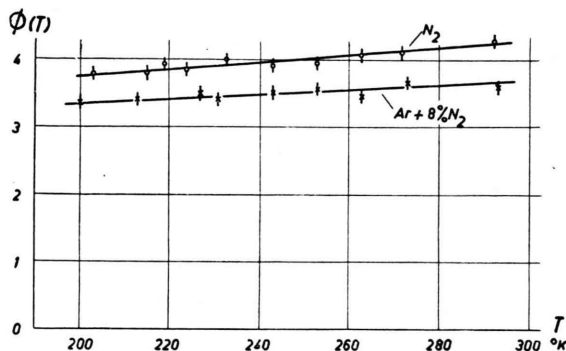


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Lichtausbeute in N_2 und im Gemisch $\text{Ar} + 8\% \text{N}_2$, gemessen bei konstanter Dichte.

In kinetischer Hinsicht ist die einfachste und durch die bisherige Erfahrung nahegelegte Annahme über die Natur der Löschprozesse die, daß es sich bei ihnen um bimolekulare Prozesse zwischen den angeregten und den übrigen Molekülen handelt. Dann ist die Zahl der pro cm^3 und sec stattfindenden Löschprozesse gegeben durch

$$\lambda = \delta n(N - n) \approx \delta nN, \quad (9)$$

wo δ die „Löschgeschwindigkeit“ bedeutet. Sie kann in der Form

$$\delta = \delta(T) = u(T) \cdot \sigma_L(T)$$

dargestellt werden. Hierin ist $u(T)$ die mittlere Relativgeschwindigkeit der Gasmoleküle, $\sigma_L(T)$ der temperaturabhängige Löschquerschnitt.

Da hier immer $n \ll N$ vorausgesetzt wird, verhält sich die Löschung kinetisch wie eine Reaktion 1. Ordnung.

Zwischen den Prozessen (7), (8) und (9) besteht ein dynamisches Gleichgewicht; aus der Gleichgewichtsbedingung folgt für die Strahlungsleistung

$$\varphi(N, T, v) \sim \frac{\varepsilon(N, v)}{1 + \frac{\delta(T) \cdot N}{\gamma_0}} \quad (10)$$

und für die Lichtausbeute nach (1)

$$\Phi(N, T) = \frac{\Phi_0}{1 + \frac{\delta(T) \cdot N}{\gamma_0}} \quad (11)$$

Φ_0 ist die Ausbeute für den Grenzfall $N=0$, d. h. die Maximalausbeute. Sie ist unabhängig von der Temperatur.

Es interessiert nun die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Gasdruck bei konstant gehaltener Temperatur. Führt man in (11) an Stelle der Dichte N den Druck ein durch die Beziehung $N = N_0 p / p_0$ ($T = T_1 = \text{const}$), so folgt für die Lichtausbeute

$$\Phi(p) = \frac{\Phi_0}{1 + p/p'} \quad (12)$$

mit
$$p' = p'(T_1) = \frac{p_0 \gamma_0}{\delta(T_1) N_0} = p_0 \frac{\tau_L}{\tau_0}, \quad (13)$$

worin $\tau_L = 1/\delta N_0$ die mittlere Lebensdauer des angeregten Moleküls bezüglich Löschung bedeutet.

Im Hinblick auf die experimentelle Bestimmung von $\Phi(p)$ ist die Druckabhängigkeit der Strahlungsleistung $\varphi(p)$ von Interesse. Für eine Anordnung, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist, folgt aus (12) mit (5) für die Strahlungsleistung

$$\varphi_k(p) \sim \frac{p}{1 + p/p'} \quad (14)$$

Die in Abb. 3 eingezeichnete Kurve ist diese Funktion mit $p' = p'_{\text{N}_2} = 35$ Torr. Sie gibt die Ergebnisse innerhalb der Meßgenauigkeit wieder. Aus dem gemessenen Halbwertsdruck ergibt sich für das Verhältnis τ_L/τ_0 bei 760 Torr und 20°C der Wert 0,05. Daraus läßt sich die mittlere Lebensdauer τ_L des $\text{C}^3\Pi_u$ -Zustandes des N_2 -Moleküls bezüglich Löschung der 2. positiven Gruppe abschätzen: Mit $\tau_0 \approx 10^{-8}$ sec ergibt sich $\tau_L \approx 5 \cdot 10^{-10}$ sec. Unter denselben Bedingungen ist die mittlere gaskinetische Flugzeit $2 \cdot 10^{-10}$ sec. Daraus folgt, daß der Löschquerschnitt σ_L etwa um den Faktor 1/2,5 kleiner ist als der gaskinetische Querschnitt des N_2 -Moleküls.

Unter den bisher gemachten Voraussetzungen hat die Temperaturabhängigkeit der Lichtausbeute ihre Ursache darin, daß die Löschung temperaturabhängig ist. Aus der bei $N = N_0 = \text{const}$ gemessene

nen Temperaturabhängigkeit der Lichtausbeute $\Phi(N_0 T)$ läßt sich nach (11) die Temperaturabhängigkeit der Löschgeschwindigkeit $\delta(T)$ berechnen. Die so erhaltene Funktion $\delta(T)$ ist in Abb. 6 dargestellt; der Absolutwert der Ordinaten ist berechnet unter der Annahme $\gamma_0 = 10^8 \text{ sec}^{-1}$. Es zeigt sich, daß die Löschgeschwindigkeit $\delta = u \cdot \sigma_L$ mit der Temperatur abnimmt. Da die mittlere Relativgeschwindigkeit u mit \sqrt{T} zunimmt, folgt daraus,

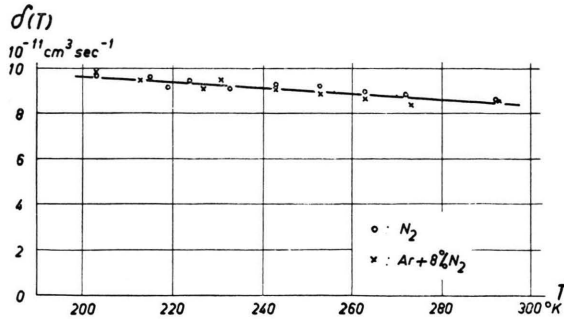


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Löschgeschwindigkeit in N_2 und im Gemisch $Ar + 8\% N_2$.

daß der Löschquerschnitt σ_L mit steigender Temperatur abnimmt. Das bedeutet jedenfalls, daß der Löschprozeß zu seinem Zustandekommen keiner Aktivierungsenergie im chemischen Sinne bedarf. Im übrigen ist über die Temperaturabhängigkeit von Löschquerschnitten in Gasen sehr wenig bekannt, so daß Vergleichsmöglichkeiten fehlen. Messungen des Wirkungsquerschnitts für Löschung der Na-Resonanzstrahlung durch Joddampf bei verschiedenen Geschwindigkeiten der Na-Atome⁷ ergaben ebenfalls, daß der Wirkungsquerschnitt mit steigender Geschwindigkeit abnimmt.

V. Energieaustausch in Gasmischungen

In Gasmischungen sind die Verhältnisse komplizierter als in reinen Gasen, weil zwischen den einzelnen Komponenten Energieaustauschprozesse stattfinden können. Es sei angenommen, daß die Mischung aus zwei Komponenten bestehe mit den Dichten N_1 und N_2 . Durch direkte Primärprozesse wird auf die Komponente 1 die Bremsleistung ε_1 , auf die Komponente 2 die Bremsleistung ε_2 übertragen. Für kleine und näherungsweise auch für größere Schichtdicken gilt bei gegebenem v unabhängig vom Gaszustand

⁷ S. Terenin u. L. Prileschawaja, Z. physik. Chem., Abt. B 13, 72 [1931].

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{B_1 N_1}{B_2 N_2}, \quad (16)$$

wo B_1/B_2 das Verhältnis der Bremsvermögen der beiden Komponenten für das Primärteilchen bedeutet.

Für die Kinetik der Löschprozesse interessieren nun aber nicht die Größen ε_1 und ε_2 , sondern die Zahlen ν_1 und ν_2 der Moleküle, die pro cm^3 und sec in bestimmte Anregungszustände versetzt werden. In reinen Gasen konnte ν unabhängig vom Gaszustand einfach proportional zur Bremsleistung ε gesetzt werden (7); die entsprechende Beziehung $\nu_1 \sim \varepsilon_1$, $\nu_2 \sim \varepsilon_2$ gilt hier aber im allgemeinen nicht, da ν_1 und ν_2 von Energieaustauschprozessen und damit im allgemeinen auch vom Gaszustand abhängen.

Außer dem Energieaustausch durch Stoß 2. Art und durch Strahlung ist bei der Anregung durch schnelle Teilchen auch ein Energieaustausch durch Sekundärelektronen möglich. Zur Erläuterung diene Abb. 7. Die auf die Komponente 1 (2) übertragene Bremsleistung ε_1 (ε_2) wird zu einem Bruchteil η_1 (η_2) in kinetische Energie von Sekundärelektronen verwandelt [dargestellt durch E_1 (E_2)].

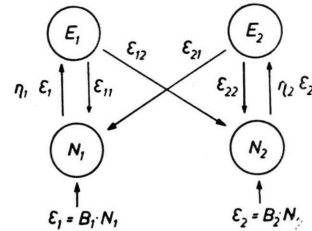


Abb. 7. Zum Energieaustausch durch Sekundärelektronen.

η liegt in der Größenordnung $1/2$. Die Sekundärelektronen werden abgebremst und verteilen ihre Energie auf die Komponenten; ein Teil dieser Energie wird zur Erzeugung von Tertiärelektronen verwendet, für die dasselbe wie für die Sekundärelektronen gilt usw. Auf diese Weise wird die Bremsleistung ε_1 (ε_2) in einer Art Kaskadenprozeß auf die Komponenten verteilt. Die Vorgänge sind im einzelnen verwickelt; sie führen im Endeffekt zu einem Energiefluß von E_1 (E_2) auf die Komponenten 1 und 2, dargestellt durch ε_{11} und ε_{12} (ε_{22} und ε_{21}). Man kann für ε_{11} und ε_{12} eine zu (16) analoge Beziehung

$$\frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11}} = \frac{b_{12} N_2}{b_{11} N_1} \quad (17)$$

(entsprechend für $\varepsilon_{21}/\varepsilon_{22}$) ansetzen; man kann jedoch im allgemeinen nicht erwarten, daß das Verhältnis b_{12}/b_{11} unabhängig ist von der Konzentration. Das ist nur der Fall, wenn man die Wirkung der Tertiär- und weiteren Elektronen vernach-

lässtigt, d. h. wenn man nur die „1. Generation“ der Kaskade betrachtet. In diesem Fall bedeutet b_{12} das Bremsvermögen der Komponente 2 für Sekundärelektronen der Komponente 1, b_{11} das Bremsvermögen der Komponente 1 für ihre eigenen Sekundärelektronen. Mit dieser Näherung wird im folgenden immer gearbeitet.

Bei Betrachtungen über die Lichtausbeute ist es nun zweckmäßig, die Größen b und η nicht in ihrer oben angeführten, integralen Bedeutung aufzufassen; von Bedeutung ist vielmehr der Beitrag, den einzelne Übergänge der Moleküle zum Bremsvermögen leisten bzw. die Ausbeute für Sekundärelektronen bestimmter Geschwindigkeitsbereiche. Diese Einschränkung der Bedeutung von b und η ist möglich, solange die oben angeführte Näherung ausreicht.

Zu diesem Energieaustausch durch Sekundärelektronen sei noch folgendes bemerkt: ε_{11} beschreibe die indirekte Anregung eines Zustandes Σ_1 der Komponente 1. Eine notwendige Bedingung dafür, daß die Komponente 2 löschend auf den Zustand Σ_1 wirkt, d. h. daß auf Kosten von ε_{11} ein Energieübergang ε_{12} von E_1 auf einen Zustand Σ_2 der Komponente 2 stattfindet, ist die, daß die Anregungsfunktionen beider Zustände sich überlappen. Dies entspricht dem „Resonanzprinzip“ bei der Energieübertragung durch Stoß 2. Art.

Für die Deutung von Ausbeutemessungen in Gasmischungen ist noch wichtig, daß der Energieaustausch durch Sekundärelektronen in weiten Grenzen unabhängig ist vom Gaszustand.

Bei der starken Anregung, wie sie schnelle Teilchen verursachen, entsteht im Gas auch kurzwellige UV- und langwellige Röntgenstrahlung. Diese Strahlung verteilt ebenfalls ihre Energie auf die Komponenten, im wesentlichen auf dem Umweg über Photoelektronen. Der Energieaustausch durch Strahlung verhält sich ähnlich wie der durch Sekundärelektronen; insbesondere ist er auch unabhängig vom Gaszustand.

VI. Diskussion der Meßergebnisse bei Ar-N₂-Mischungen

Unter gewissen vereinfachenden Annahmen lassen sich für die Lichtausbeute von Gasmischungen als Funktion des Gaszustandes ähnliche Beziehungen wie für reine Gase ableiten. Diese Annahmen sind:

1. Die Mischung besteht aus 2 Komponenten.
2. Die beobachtete Strahlung stammt von einem einzigen Übergang vom Zustand Σ einer der beiden Komponenten.

3. An der Löschung sind nur Moleküle der strahlenden Komponente beteiligt (es liegt nur Konzentrationslöschung vor).

4. Der Energieaustausch ist unabhängig vom Gaszustand.

Unter diesen Bedingungen wirkt die nicht strahlende Komponente einfach wie ein bezüglich der Löschung inaktives Trägergas für die strahlende Komponente. Sie ist nur insofern an der Fluoreszenz beteiligt, als sie von der Primärstrahlung Energie aufnehmen und an die strahlende Komponente weiterleiten kann.

Nach den spektroskopischen Untersuchungen¹ ist die Annahme 2 für Ar-N₂-Mischungen mit guter Näherung erfüllt; die strahlende Komponente ist N₂. Es zeigt sich nun, daß die Ergebnisse der Ausbeutemessungen quantitativ gedeutet werden können, wenn man annimmt, daß auch die Annahmen 3 und 4 wenigstens angenähert zutreffen.

Die Konzentration der strahlenden Komponente sei mit c bezeichnet. Man erhält die Formeln für die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Gaszustand aus den entsprechenden des Abschnitts IV, wenn man folgende Modifikationen anbringt:

1. An Stelle von (7) ist zu setzen

$$v \sim \varepsilon(N, c, v) \cdot f(c). \quad (18)$$

Der dimensionslose Faktor $f(c)$ berücksichtigt die Abhängigkeit des Energieaustauschs vom Mischungsverhältnis.

2. In (9) ist N durch cN zu ersetzen. Damit erhält man analog zu Gl. (11)

$$\Phi(N, T, c) = \frac{\Phi_0(c)}{1 + \frac{\delta(T) c N}{\gamma_0}}. \quad (19)$$

Für die Druckabhängigkeit der Strahlungsleistung (bei $T = T_1 = \text{const}$ und $c = c_1 = \text{const}$) ergibt sich wieder die Funktion (14), jedoch ist p' zu ersetzen durch

$$p'_m = p'_m(T_1, c_1) = \frac{p_0 \gamma_0}{\delta(T_1) c_1 N_0} = \frac{1}{c_1} p'. \quad (20)$$

Die Funktionen $\Phi(p)$ und $\varphi_k(p)$ haben denselben Verlauf wie in der reinen strahlenden Komponente; der Halbwertsdruck p'_m ist jedoch um den Faktor $1/c_1$ größer als bei der Fluoreszenz der strahlenden Komponente allein.

Dieses Ergebnis ist mit der experimentellen Kurve $\varphi_k(p)$ zu vergleichen. Dazu zieht man den Anteil der Ar-Funkenlinien von der gemessenen Kurve ab. Er beträgt bei 585 Torr etwa 10% (s. Abschnitt

VII) und kann bei nicht zu kleinen Drucken näherungsweise als druckunabhängig betrachtet werden. [Dies ist berechtigt, wenn man für die Druckabhängigkeit der Strahlungsleistung der Ar-Funkenlinien ebenfalls eine Funktion der Form (14) annimmt.] Die so erhaltene Kurve müßte sich dann durch eine Funktion der Form (14) mit $p'_m = p'_{N_2}/0,08 = 440$ Torr darstellen lassen. Dies ist innerhalb der Fehlergrenzen und im Druckbereich zwischen 100 und 760 Torr tatsächlich der Fall. Die Abweichungen der gemessenen Kurve von dem nach (23) zu erwartenden Verlauf, die unterhalb 100 Torr merklich werden, gehen in die Richtung, die man erwartet, wenn für die Ar-Funkenlinien auch eine Gleichung der Form (14) gilt.

Aus der gemessenen Funktion $\Phi(T)$ läßt sich nach (19) die Temperaturabhängigkeit der Löschgeschwindigkeit $\delta(T)$ berechnen. Das Ergebnis ist in Abb. 6 eingetragen. Innerhalb der Fehlergrenzen nimmt $\delta(T)$ im reinen N_2 und im Ar- N_2 -Gemisch denselben Verlauf. Dies ist mit den oben gemachten Annahmen 3 und 4 im Einklang; insbesondere folgt daraus, daß der Energieaustausch im Ar- N_2 -Gemisch nicht oder nur wenig temperaturabhängig ist.

VII. Konzentrationsabhängigkeit der Lichtausbeute im Ar- N_2 -Gemisch

Es wurde die in Abb. 2 dargestellte Meßanordnung verwendet. Die Reichweiten von Po- α -Teilchen in Ar und N_2 unterscheiden sich nur um 7%, so daß von der Druckvariation (Gl. 6) abgesehen werden konnte. (Änderungen der Reichweite haben in gewissen Grenzen nur geringen Einfluß auf die Meßwerte, wie experimentell festgestellt wurde.)

Abb. 8* zeigt das Meßergebnis.

Aus den spektroskopischen Untersuchungen¹ ist bekannt: In reinem Ar, d. h. bei $c=0$, rührt die gemessene Strahlungsleistung von Ar-Funkenlinien her. Sie werden bei der Ionisierung angeregt. In reinem N_2 ($c=1$) überwiegt die 2. positive Gruppe des N_2 , daneben treten schwächer Funkenbanden des N_2 (Hauptgruppe des N_2^+) auf. Die Ausbeute-steigerung bei dazwischen liegenden N_2 -Konzentrationen stammt von einer bevorzugten Ausstrahlung der 2. positiven Gruppe des N_2 . Da die Ausbeuteerhöhung schon bei sehr kleinen Konzentrationen eintritt, ist anzunehmen, daß sie durch Energieübertragung zustande kommt, indem ein Teil der

vom Ar aufgenommenen Bremsleistung auf den N_2 übertragen wird. Dies wird auch dadurch nahegelegt, daß der $C^3\Pi_u$ -Zustand des N_2 -Moleküls nicht direkt vom Primärteilchen angeregt werden kann. Näheres über die Art der Energieübertragung siehe Abschnitt VIII.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Lichtausbeute dieser Gasmischung rührt von der Konzentrationsabhängigkeit der Energieübertragung [$\Phi_0(c)$ in (19)] und von der Konzentrationsabhängigkeit der Löschung [Nenner in Gl. (19)] her. Den Anteil der übertragenen Energie an der gemessenen Kurve erhält man folgendermaßen: Man zieht zunächst den Anteil der Ar-Funkenlinien von der gemessenen Ausbeutekurve ab. Die Konzentrationsabhängigkeit dieses Anteils ist zwar nicht bekannt; man kann ihn aber näherungsweise als proportional zur Ar-Konzentration ansetzen. Sodann zieht man denjenigen Teil der 2. positiven Gruppe des N_2 ab, der nicht durch Energieübertragung angeregt wird. Dies ist möglich, wenn man die Energieübertragung vom N_2 auf das Ar vernachlässigt, was nach dem Ergebnis der folgenden Überlegungen zulässig ist. Im übrigen kommt es bei diesen Abzügen nicht auf große Genauigkeit an, da sie selbst klein sind und ihr Gang mit c entgegengesetzt ist. Man erhält so die in Abb. 9 dargestellte Kurve $\Phi(c)$. Um auch noch den Einfluß der Konzentrationslöschung zu eliminieren, wurde daraus nach (19) $\Phi_0(c)$ berechnet und ebenfalls in Abb. 9 eingetragen. $\Phi_0(c)$ ist also proportional zur Zahl ν der N_2 -Moleküle, die pro cm^3 und sec durch Energieübertragung in den $C^3\Pi_u$ -Zustand versetzt werden.

Der Verlauf der Kurve $\Phi(c)$ kommt demnach folgendermaßen zustande: In reinem Ar ist die Lichtausbeute klein, da die aufgenommene Bremsleistung nur zu einem geringen Teil in beobachtbare Strahlung umgesetzt wird. Mischt man nun wachsende Mengen N_2 zu, so wird ein rasch wachsender Teil der vom Ar aufgenommenen Bremsleistung an den N_2 weitergegeben und dort in beobachtbare Strahlung umgesetzt. Der steile Anstieg der Ausbeutekurve $\Phi(c)$ schon bei kleinen c -Werten bedeutet, daß der Energieübertragungsprozeß mit großem Wirkungsquerschnitt vor sich geht. Mit weiter steigendem c strebt die übertragene Energie [Kurve $\Phi_0(c)$] allmählich einem Größtwert zu und fällt wegen der Verringerung der Ar-Konzentration wieder ab; gleichzeitig tritt aber auch die Konzentrationslöschung des N_2 ins Spiel und bewirkt, daß sich die Kurven $\Phi(c)$ und $\Phi_0(c)$ voneinander tren-

* Abb. 8—11 auf S. 143.

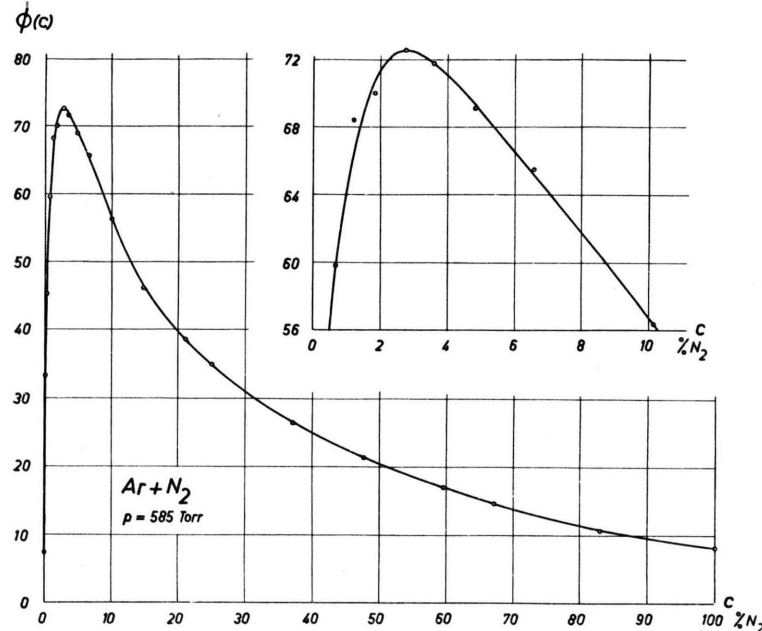


Abb. 8. Lichtausbeute $\Phi(c)$ (willkürliche Einheiten) im Ar-N₂-Gemisch als Funktion der molaren N₂-Konzentration, gemessen bei 585 Torr und 20°C.

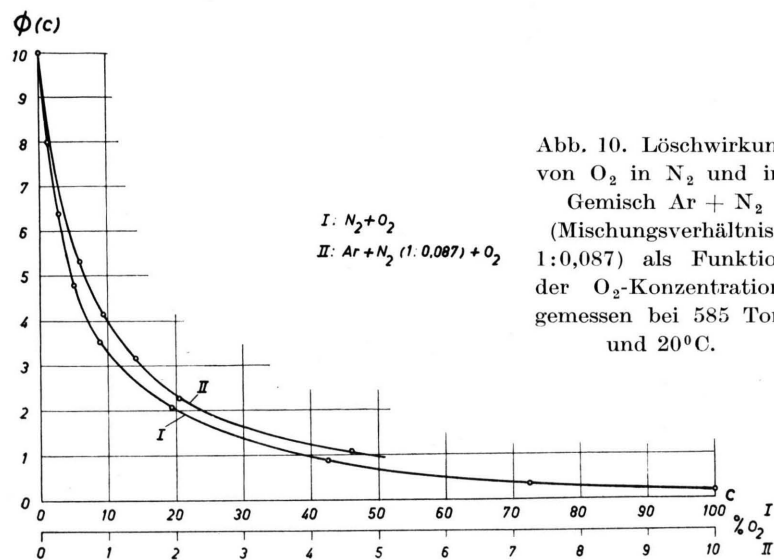


Abb. 10. Löschwirkung von O₂ in N₂ und im Gemisch Ar + N₂ (Mischungsverhältnis 1:0,087) als Funktion der O₂-Konzentration, gemessen bei 585 Torr und 20°C.

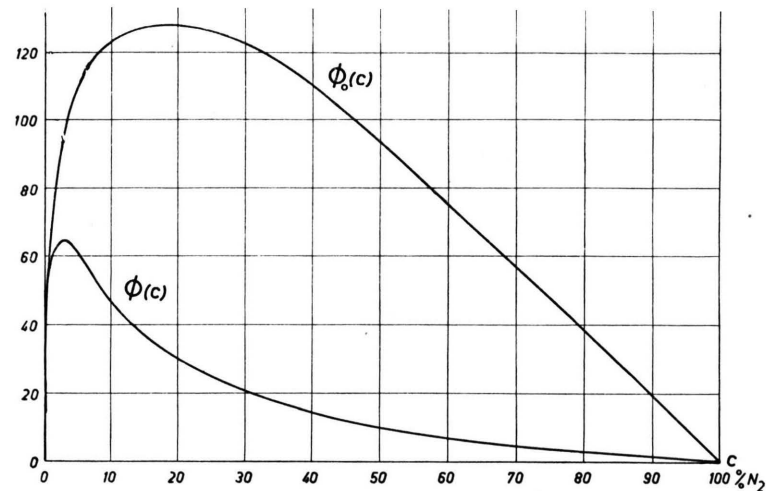


Abb. 9. Zur Energieübertragung und Löschung im Ar-N₂-Gemisch.

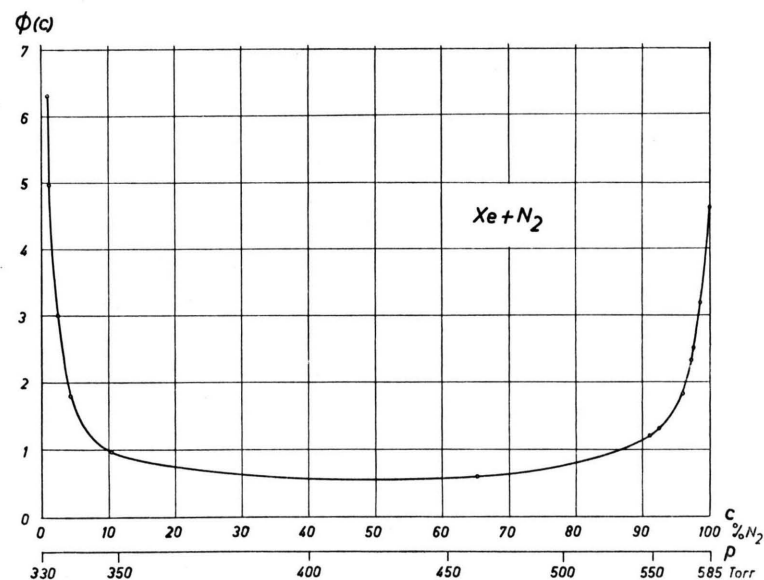


Abb. 11. Lichtausbeute $\Phi(c)$ (willkürliche Einheiten) im Xe-N₂-Gemisch als Funktion der molaren N₂-Konzentration, gemessen bei 20°C und konstanter Reichweite der α -Teilchen.

nen. Diese beiden Effekte verlangsamen den Anstieg der Ausbeutekurve $\Phi(c)$, so daß sie schließlich nach Durchlaufen eines Maximums wieder abfällt.

Der Verlauf der Kurve $\Phi(c)$ hat große Ähnlichkeit mit den von Kallmann und Furst⁸ gefundenen Ausbeutekurven organischer Lösungen, welche die Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von der Konzentration des fluoreszierenden Stoffes geben.

Es erhebt sich nun die Frage, welcher Art der Energieübertragungsprozeß in der Ar-N₂-Mischung ist. Für bzw. gegen die in Abschnitt VI aufgeführten Möglichkeiten lassen sich folgende Argumente anführen:

1. Energieübertragung durch *Sekundärelektronen*. Für diesen Prozeß spricht vor allem die Tatsache, daß die in Abschnitt VI aufgeführten Annahmen und insbesondere die Annahme, daß die Energieübertragung unabhängig ist vom Gaszustand, im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen sind. Auch ist es eine allgemeine Erfahrung, daß sich die 2. positive Gruppe des N₂ durch langsame Elektronen leicht anregen läßt.

2. *Stöße 2. Art*: Die Anregung des C³I_u-Zustandes des N₂ durch Argon-Atome in angeregten, evtl. metastabilen Triplettzuständen wäre sowohl energetisch als auch nach dem Wignerschen Spin-Erhaltungssatz möglich. Im Spektrum des Gemischs wurde kein deutliches Anzeichen für diese Art der Energieübertragung gefunden; sie wird dadurch jedoch nicht ausgeschlossen, denn es ist möglich, daß bei diesen Stößen 2. Art das Franck-Condon-Prinzip gültig ist⁹.

3. *Strahlung*. Der C³I_u-Zustand des N₂-Moleküls kann vom Grundzustand aus nur durch Interkombination erreicht werden; der entsprechende Übergang fehlt daher im optischen Absorptionsspektrum; wenn deshalb eine Strahlung an der Energieübertragung beteiligt wäre, so könnte sie den C³I_u-Zustand des N₂ nur auf dem Umweg über Photoelektronen anregen (es sei denn, man nimmt an, daß der oben erwähnte 2-stufige Anregungsmechanismus vorliegt, was aber im folgenden nicht getan wird). Daß der N₂ durch die harte UV-Strahlung eines Funkens zur Fluoreszenz angeregt werden kann, wurde schon mehrfach beobachtet^{10,11}.

Durch Beobachtung der räumlichen Ausbreitung des Gasleuchtens bei Anregung durch ein konzen-

triertes Elektronenbündel¹ wurde mit Hilfe eines Magnetfelds festgestellt, daß die Reichweite einer derartigen Strahlung nicht wesentlich größer sein kann als die der Sekundärelektronen. Danach und nach dem in Abschnitt V Gesagten ist es experimentell nicht ohne weiteres möglich, diese beiden Arten der Energieübertragung voneinander zu trennen.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen: Nach den vorliegenden Messungen ist es wahrscheinlich, daß die Energieübertragung vom Ar auf den N₂ vorwiegend durch Sekundärelektronen geschieht. Wenn daneben auch eine Energieübertragung durch Stoß 2. Art oder durch Strahlung stattfindet, so spielt sie demgegenüber jedenfalls eine geringere Rolle.

VIII. Energieübertragung durch Sekundärelektronen im Ar-N₂-Gemisch

Im folgenden wird angenommen, daß die Energieübertragung vom Ar auf den N₂ nur durch Sekundärelektronen erfolgt. In der Darstellung des Abschnitts V bedeutet dies, daß die gemessene Strahlungsleistung vorwiegend durch den Energiefluß ε_{21} angeregt wird (Komp. 1 = N₂, Komp. 2 = Ar). Demgegenüber spielen ε_{22} und ε_{12} keine Rolle; der Anteil von ε_{11} ist in der Kurve $\Phi(c)$ von Abb. 9 nicht mehr enthalten.

Auf Grund der Messungen lassen sich dann über diese Energieübertragung quantitative Angaben machen, und zwar wird im folgenden untersucht, wie ε_{21} von der Konzentration c abhängt. Dabei wird immer von der in Abschnitt V beschriebenen Näherung Gebrauch gemacht.

Von der Bremsleistung ε wird der Teil

$$\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{B_1}{B_2} \frac{c}{1-c}} \quad (21)$$

an das Ar abgegeben. Hierin bedeuten B_1 und B_2 die Bremsvermögen des N₂ und des Ar. Ein Bruchteil η_2 davon wird in kinetische Energie von solchen Sekundärelektronen umgewandelt, die zur Anregung des C³I_u-Zustandes fähig sind. Von diesen wird der Bruchteil

$$q = \frac{1}{1 + \frac{b_2}{b_1} \frac{1-c}{c}} \quad (22)$$

seine Energie an den N₂ abgeben und den C³I_u-Zustand anregen. Hierin bedeutet b_2 bzw. b_1 ein

⁸ H. Kallmann u. M. Furst, Physic. Rev. **79**, 857 [1950].

⁹ O. Oldenberg, Physic. Rev. **87**, 786 [1952].

¹⁰ C. F. Meyer u. R. W. Wood, Philos. Mag. **30**, 449 [1915].

¹¹ O. Oldenberg, Z. Physik **38**, 370 [1926].

bestimmtes mittleres Bremsvermögen des Ar bzw. des N_2 für Elektronen desjenigen Geschwindigkeitsbereichs, der sie zur Anregung des $C^3\Pi_u$ -Zustandes befähigt. Aus dem Verlauf der gemessenen Ausbeutekurve ist zu schließen, daß $b_2 \ll b_1$ ist. Insgesamt wird also von der Bremsleistung ε der Teil $\varepsilon_{21} = \varepsilon_2 \eta_2 q$ vom Ar auf den N_2 übertragen. Die Zahl ν der pro cm^3 und sec durch Ar-Sekundärelektronen angeregten N_2 -Moleküle ergibt sich somit für $B_1 \approx B_2$, $b_2/b_1 \ll 1$ und festes ε zu

$$\nu \sim \varepsilon_{21} \sim \frac{c(1-c)}{c + b_2/b_1}. \quad (23)$$

Nach dem in Abschnitt VII Gesagten ist $\Phi_0(c) \sim \nu$, d. h. die Kurve $\Phi_0(c)$ in Abb. 9 müßte sich durch die Funktion (23) darstellen lassen. Dies ist näherungsweise der Fall: Die Gl. (23) gibt mit $b_2/b_1 = 0,045$ die gemessene Funktion $\Phi_0(c)$ für $c > 0,08$ mit einer Genauigkeit von 3% wieder. Unterhalb $c = 0,08$ treten größere Abweichungen auf, und zwar gibt die Funktion (23) bei kleinen Konzentrationen einen flacheren Anstieg, als er gemessen wurde. Dies dürfte hauptsächlich auf die Vernachlässigung der Wirkung der Tertiär- und weiteren -Elektronen zurückzuführen sein.

Das aus diesen Messungen folgende Verhältnis $b_2/b_1 = 0,045$ bedeutet, daß bei Anregung durch Sekundärelektronen der Anregungsquerschnitt der 2. positiven Gruppe des N_2 , gemittelt über einen gewissen Geschwindigkeitsbereich (der durch die Anregungsfunktion der 2. positiven Gruppe gegeben ist), etwa 22-mal größer ist als der Bremsquerschnitt des Ar für denselben Geschwindigkeitsbereich. In diesem Zusammenhang ist ein Ergebnis von Messungen der Ionisation in Ar- N_2 - und anderen Gasgemischungen¹² interessant. Aus diesen Messungen leiten die Autoren für eine zum Verhältnis b_2/b_1 analoge Größe, die jedoch über einen etwas anderen Geschwindigkeitsbereich gemittelt ist, einen Wert ab, der, wie die Autoren bemerken, wegen seiner Kleinheit aus den Meßwerten für die anderen Gasgemischungen herausfällt.

IX. Kritik der Voraussetzungen

Bisher war angenommen worden, daß die angeregten mit den übrigen Molekülen ein homogenes Gemisch bilden. In Wirklichkeit ist das aber nicht der Fall: Ein α -Teilchen erzeugt längs seiner Bahn

eine große Dichte angeregter Moleküle, die sich anschließend durch Diffusion ausgleicht. Alle bisher erwähnten Prozesse spielen sich also nicht in einem homogenen Gemisch ab, sondern in einem Gemisch, dessen Zusammensetzung sich in kleinen Bereichen mit der Zeit ändert. Diese Tatsache hat auf die bisher abgeleiteten Beziehungen solange keinen Einfluß, als (a) Reaktionen „getroffener“ Moleküle (d. h. solcher Moleküle, deren Zustand durch Primär- oder Sekundärprozesse irgendwie verändert ist) untereinander keine Rolle spielen oder (b) der Einfluß dieser Reaktionen auf die Lichtausbeute unabhängig ist vom Gaszustand. Die Voraussetzung (a) ist bei der Behandlung der Löschprozesse äquivalent der Annahme, daß nur Reaktionen zwischen angeregten und nicht angeregten Molekülen vorkommen und daß $n \ll N$ ist [Gl. (9)]. Wenn der Fall (b) zutrifft, dann gelten die bisher gezogenen Schlußfolgerungen nur für den zustandsabhängigen Teil der Reaktionen.

Bei der Anregung organischer Kristalle durch α -Teilchen nimmt man zum Teil an¹³, daß vom α -Teilchen selbst erzeugte „beschädigte“ Moleküle löschend wirken, so daß in diesem Fall die Voraussetzung nicht erfüllt wäre. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß in Gasen, wo die Moleküle vollkommen frei diffundieren können, dieser Effekt eine Rolle spielt. Jedenfalls erfordern die besprochenen Messungen in Gasen nirgends diese Annahme.

Dasselbe, was über die Inhomogenität der Anregungsdichte gesagt wurde, gilt auch für die Inhomogenität der Temperatur. Ein Teil der Bremsleistung wird in der Nähe der Bahn des Primärteilchens in Wärme umgesetzt, so daß die Folgeprozesse zum Teil in Gebieten höherer Temperatur ablaufen. Es wird jedoch ähnlich wie oben angenommen, daß diese Inhomogenitäten keine wesentliche Rolle spielen.

X. Meßergebnisse bei anderen N_2 -haltigen Gasgemischungen

Außer dem Ar wurden noch verschiedene andere Gase dem N_2 beigemischt und ihr Einfluß auf die Lichtausbeute untersucht: Xe, O_2 , H_2 , CO, CO_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , verschiedene organische Dämpfe. In allen Fällen wurde festgestellt, daß das Zusatzgas löschend wirkt. Diese Löschwirkung beruht wahrscheinlich zum größten Teil darauf, daß die

¹² W. Haeberli, P. Huber u. E. Baldinger, *Helv. physica Acta* **26**, 145 [1953].

¹³ J. B. Birks, *Proc. phys. Soc., Sect. B* **64**, 874 [1952].

Zusatzgase Sekundärelektronen abfangen und dabei vorwiegend in solche Anregungszustände versetzt werden, von denen aus sie strahlungslose Übergänge machen. Desaktivierung angeregter N_2 -Moleküle durch Stoß spielt wohl erst in zweiter Linie eine Rolle.

Im folgenden werden einige Beispiele für die Konzentrationsabhängigkeit der Lichtausbeute gezeigt:

In Abb. 10 ist die Konzentrationsabhängigkeit $\Phi(c)$ der Lichtausbeute einer N_2 - O_2 -Mischung dargestellt. Aufgetragen ist auf der Abszisse die Konzentration c des O_2 in Molprozenten, auf der Ordinate $\Phi(c)$ in willkürlichen Einheiten. Da sich die Reichweiten der α -Teilchen in N_2 und O_2 nur um 7% unterscheiden, wurde bei konstanter Dichte gemessen (585 Torr und 20°C).

Aus den spektroskopischen Untersuchungen¹ ist bekannt, daß die in reinem O_2 gemessene Strahlungsleistung von O^H -Linien herrührt, die offenbar beim Zerfall des O_2 -Moleküls in Ionen angeregt werden.

In derselben Abb. 10 ist dargestellt, wie die Lichtausbeute eines Ar - N_2 -Gemisches (Mischungsverhältnis 1:0,087) abnimmt, wenn kleine Mengen O_2 (Konzentration c , bezogen auf die Ar - N_2 -Mischung) zugesetzt werden (untere Abszissenskala). Man erkennt, daß die Löschwirkung des O_2 in dieser Mischung rund 10-mal stärker ist als in reinem N_2 , entsprechend der Tatsache, daß in der Mischung die Energie rund 10-mal länger „unterwegs“ ist, bis sie zur Ausstrahlung gelangt. Überhaupt wurde bei allen Messungen beobachtet, daß die Lichtausbeute des Ar - N_2 -Gemisches sehr viel empfindlicher gegen Verunreinigungen ist als die des reinen N_2 .

In Abb. 11 ist die Konzentrationsabhängigkeit $\Phi(c)$ der Lichtausbeute eines Xe - N_2 -Gemisches dargestellt. Da sich die Bremsvermögen des Xe und N_2 stark unterscheiden, mußte mit der Konzentration auch der Druck gemäß (6) variiert werden. Der zur jeweils eingestellten Konzentration gehörende Meßdruck p ist unter der Abszissenskala angegeben. Das verwendete Xe enthielt 1% N_2 , weshalb die Kurve erst bei $c = 0,01$ beginnt.

Aus den spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß die im reinen Xe gemessene Strahlungsleistung von Bogen- und Funkenlinien des Xe stammt.

Der Verlauf der Ausbeutekurve $\Phi(c)$ kommt offenbar durch die Überlagerung zweier Löschkurven vom Typ der Abb. 10 zustande. Es wirkt also sowohl das Xe auf die N_2 -Fluoreszenz als auch der

N_2 auf die Xe -Fluoreszenz löschend. Sofern der Energieaustausch vorwiegend durch Sekundärelektronen erfolgt, würde dies in der Darstellung des Abschnitts VI bedeuten, daß ε_{21} und ε_{12} vergleichbare Größen haben, im Gegensatz zum Ar - N_2 -Gemisch, wo ε_{21} stark überwog. Die Tatsache, daß das Xe auf die N_2 -Fluoreszenz löschend wirkt, während dies beim Ar nicht der Fall war, ist in Übereinstimmung mit der in Abschnitt V angeführten Überlegung: Die Anregungsfunktion des $C^3\Pi_u$ -Zustandes des N_2 hat ihr Maximum bei 15 Volt; die tiefsten Ionisierungsgrenzen des Xe bzw. des Ar liegen bei 12,13 bzw. 15,76 Volt. Die Anregungsquerschnitte der diskreten Zustände der Edelgasatome sind klein im Vergleich zu den Ionisierungsquerschnitten. Beim Xe überlappt sich nun die Anregungsfunktion des $C^3\Pi_u$ -Zustandes des N_2 mit der Ionisierungsfunktion, beim Ar dagegen nur mit den Anregungsfunktionen der diskreten Zustände.

Über die Löschwirkung des N_2 auf die Xe -Fluoreszenz kann auf Grund dieser Messungen allein nichts Genaueres ausgesagt werden.

XI. Abklingdauer der Fluoreszenz

Eine einfache Erweiterung der Anordnung von Abb. 1 erlaubt es, den zeitlichen Verlauf der Strahlungsleistung nach dem Durchgang eines einzelnen α -Teilchens zu verfolgen; s. Abb. 12. Die α -Teilchen

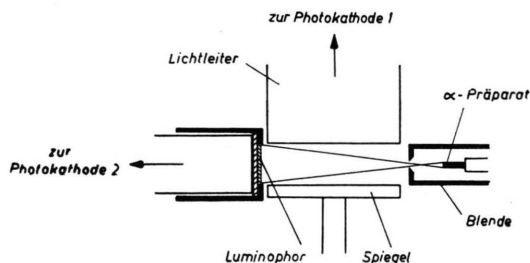


Abb. 12. Versuchsanordnung zur Messung des zeitlichen Verlaufs der Gasfluoreszenz.

treffen nach dem Durchlaufen der Meßstrecke auf einen festen Luminophor, so daß der Zeitpunkt ihres Durchgangs mit einem zweiten Photoelektronen-Vervielfacher registriert werden kann. Da die Lichtausbeute im Gas gering ist, kann der Abklingvorgang nicht direkt oszillographisch registriert werden, sondern er muß aus einer großen Zahl von Einzelprozessen erschlossen werden, z. B. durch die Registrierung verzögerter Koinzidenzen. Die kürzeste Abklingdauer, die mit dieser Anordnung prin-

zipiell gemessen werden kann, ist gegeben durch die endliche Laufzeit der α -Teilchen auf der Meßstrecke und beträgt für Po- α -Teilchen etwa $5 \cdot 10^{-9}$ sec.

Es wurde eine derartige Anordnung gebaut und erprobt. Als Luminophor wurde ein ZnS-Leuchtschirm verwendet. Damit der Zeitpunkt der Ankunft des α -Teilchens experimentell möglichst genau definiert ist, muß das Verhältnis Ausbeute/Abklingdauer des Luminophors möglichst groß sein. In dieser Hinsicht ist ZnS am günstigsten. Um zu verhindern, daß Licht vom Leuchtschirm auf die Photokathode 1 gelangt, wurde der Leuchtschirm mit einem Kollodiumhäutchen überzogen, das mit Al bedampft wurde.

Bei ersten Versuchen wurden die von den beiden Photokathoden aufgenommenen Szintillationen auf einem Zweistrahloszillographen visuell beobachtet. Als Gasfüllung wurde N_2 und ein Gemisch von

Ar + 8% N_2 bei 100 Torr verwendet. Nach den Ausbeutemessungen ist unter diesen Bedingungen eine Abklingzeit von etwa $3 \cdot 10^{-9}$ sec. bzw. 10^{-8} sec zu erwarten. Die Auflösungszeit des elektrischen Teils dieser ersten Anordnung betrug nur 10^{-7} sec; dementsprechend wurde kein merklicher Zeitunterschied zwischen dem Durchgang des α -Teilchens und dem Gasleuchten beobachtet. Dies schließt allerdings nicht aus, daß ein kleiner Teil der Strahlungsleistung mit größerer Abklingzeit als 10^{-7} sec abgestrahlt wird, da ein solcher bei visueller Beobachtung im Nulleffekt verschwindet.

Der Firma Osram und der BASF danken wir für die Überlassung gereinigter Gase.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch Gewährung von Sachmitteln die Arbeit in dankenswerter Weise unterstützt.

Elektronenstrahl-Interferenzen an Einkristallen

Von H. RICHTER und H. KNÖDLER

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 9a, 147—164 [1954]; eingegangen am 4. September 1953)

Durch Elektrolyse sowie durch Abätzen und kurzzeitiges Aufschmelzen von Metallfolien wurden brauchbare Einkristalle für die Untersuchung mittels Elektronenstrahlen hergestellt. Es wird ein vom Gittertypus unabhängiges Verfahren angegeben, um Beugungsbilder mit Punkt-Interferenzen auszuwerten. Hierbei ergab sich, daß die beobachteten Reflexe Einkristallen mit Raumgitterstruktur zuzuordnen sind; Punkt-Interferenzen an einer einzelnen Netzebene wurden nicht erhalten. Weiter wird gezeigt, daß die mittels der Gleichungen für das Flächengitter umgezeichneten Punkt-Diagramme bezüglich ihrer Entstehung als Projektionsvorgang im Atomgitter aufgefaßt werden können. Abschließend werden die an einem Haufwerk gleichartiger Flächengitter (Flächengitterpulver) und an gerichteten Kohlenwasserstoffen erhaltenen Beugungsdiagramme diskutiert.

Im Rahmen einer umfangreichen Untersuchung* über den Aufbau dünner Schichten mittels Elektronenstrahlen wurden mitunter Punkt-Interferenzen an Einkristallen¹ erhalten. Die hier wiedergegebenen Beugungsdiagramme² zeichnen sich durch die Schärfe ihrer punktförmigen Reflexe aus. Es hat ganz den Anschein, als ob es sich dabei um einzelne Einkristalle mit Mosaikstruktur handelt und nicht

um ein bloßes geordnetes Kristallhaufwerk, das man sich durch die gleichartige Orientierung sehr vieler kleiner Kriställchen aufgebaut zu denken hat.

In diesem Zusammenhange werden auch die Beugungsdiagramme einer Reihe von geätzten Metallfolien besprochen, die sich durch das Auftreten von nur wenigen Debye-Scherrer-Ringen auszeichnen.

* I. c. 4.

¹ Vgl. auch: W. L. Bragg u. F. Kirchner, Nature [London] 127, 738 [1931]; G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 133, 1 [1931]; J. J. Trillat u. Th. v. Hirsch, Z. Physik 75, 784 [1932]; F. Kirchner u. H. Raether, Physik. Z. 33, 510 [1932]; H. Raether, Z. Physik 78, 527 [1932]; F. Kirchner, Ann. Physik 13, 38 [1932]; Ergebn. exakt. Naturwiss.

Bd. XI [1932]; H. Lassen, Physik Z. 35, 172 [1934]; L. Brück, Ann. Physik 26, 233 [1936]; O. Rüdiger, Ann. Physik 30, 505 [1937]; E. Fues, Handb. d. Exp.-Phys., Erg. Bd. II, Akad. Verlagsges., Leipzig 1935.

² Sämtliche Aufnahmen wurden mit einem Elektronen-Beugungsrohr von Dr. Seemann, Konstanz, gemacht.