

Abklingung und Mechanismus der Lumineszenz von Gasen bei Anregung durch schnelle Elektronen

Von KURT SCHMIDT

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen
(Z. Naturforschg. 11 a, 1023—1030 [1956]; eingegangen am 10. Oktober 1956)

In mit schnellen Elektronen (50 keV) beschossenen Gasen (N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 , Ne, Xe, Ar/ N_2 , He/Ne und Mischungen aller Gase mit N_2) von hohem Druck (bis 700 Torr) wird der Leucht- und Löschmechanismus untersucht. In erster Linie werden Abklingzeiten und Spektren gemessen. Bei den meisten Gasen, wie H_2 , O_2 , CO_2 und Ne, ergibt sich für die Abklingzeit als Funktion des Drucks entsprechend der Löschung durch Stöße zweiter Art: $\tau(p) = \tau_0 / (1 + p/p')$. Dabei ist τ_0 die Abklingzeit des ungestörten angeregten Zustands. Bei einigen Gasen, wie N_2 und Xe, liegt kein solch einfacher Zusammenhang zwischen Abklingzeit und Druck vor. Dies wird durch Bevorzugung einzelner Übergänge in verschiedenen Druckbereichen erklärt.

Bei Gasmischungen läßt sich aus dem Verlauf der Abklingzeit der Energieübertragungsmechanismus erklären. So wird bei einer He/ N_2 -Mischung das N_2 durch metastabile He-Atome angeregt, bei Ne/ N_2 das N_2 durch Energieübertragung aus hochangeregten Ne-Zuständen. Komplizierter sind die Verhältnisse in einer Ne-He-Mischung. Hier tritt Anregung des Ne durch metastabile He-Atome und durch Stöße mit He-Atomen auf, die sich nach ihrer Ausstrahlung im Sichtbaren in 2 p-Zuständen befinden. H_2 , O_2 und CO_2 löschen die N_2 -Lumineszenz im wesentlichen nur durch Stoß.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Klärung des Anregungsmechanismus, wenn schnelle Elektronen plötzlich in ein Gas von hohem Druck eintreten.

Bei *niedrigem* Gasdruck, unter einem Torr, wird die Lumineszenz durch direkte Wechselwirkungen der schnellen Primärelektronen mit den Gasmolekülen verursacht: Untersuchungen solcher Art sind zahlreich unternommen worden. Sie dienten u. a. zur Messung von Anregungsfunktionen. Durch den geringen Gasdruck bedingt, konnte dabei mit relativ kleiner Anregungsenergie gearbeitet werden.

Bei *hohem* Gasdruck, hier bis zu 700 Torr, sind an dem Zustandekommen der Lumineszenz in steigendem Maße Sekundärprozesse beteiligt. Die Primärelektronen können dann nicht in dem Gasraum selbst erzeugt werden. Sie würden durch ständige Stöße mit den Gasmolekülen an Geschwindigkeit verlieren und könnten im angelegten Feld immer nur geringe Energien aufnehmen. Die Energie der anregenden Teilchen muß aber groß sein. Deshalb wurden Gasraum und Beschleunigungsraum getrennt. Die Teilchen durchlaufen eine Spannung von 50 kV, treten mit hoher Energie durch ein LENARD-Fenster in den feldfreien Meßraum ein und geben dort als Folge von Wechselwirkungsprozessen mit dem Gas ihre Energie ab. Hier interessieren die Prozesse, welche zur Lichtaussendung führen.

I. Anregung und Löschung

Die verschiedenen Arten der *Anregung* durch schnelle Elektronen wurden bei GRÜN¹ ausführlich diskutiert. Zur Aufklärung der zum Teil verwickelten Anregungsbedingungen muß man die Versuchsbedingungen verändern. Dies geschieht hier durch Variation des Gasdrucks bzw. der Gaszusammensetzung bei Mischungen. Aus der daraus folgenden Veränderung der Lichtaussendung können weitgehende Schlüsse auf den Anregungsmechanismus gezogen werden.

Messen kann man nun die Einwirkung dieser Variationen auf das Spektrum, die Lichtausbeute und die Abklingzeit der Lumineszenz. Spektroskopische Untersuchungen wurden schon von GRÜN¹ unternommen. Die Lichtausbeute wurde bei Anregung mit α -Teilchen von GRÜN und SCHOPPER² untersucht und Energieaustausch- und Löschprozesse in Gasen und Mischungen eingehend behandelt.

Intensitätsmessungen allein lassen u. U. noch verschiedene Deutungsmöglichkeiten offen. Viele Beobachtungen werden aber sehr zwanglos durch die Kenntnis der Abklingzeit des Emissionsleuchtens erklärt. Durch eine von ROHDE³ entwickelte und von HANLE und JANSEN⁴ verbesserte Methode war es möglich, bei dieser Arbeit Messungen sehr kurzer Abklingzeiten durchzuführen. Zur weiteren Orientie-

¹ A. E. GRÜN, Z. Naturforschg. 9 a, 55 [1954].

² A. E. GRÜN u. E. SCHOPPER, Z. Naturforschg. 9 a, 134 [1954].

³ F. ROHDE, Z. Naturforschg. 8 a, 156 [1953].

⁴ W. HANLE u. H. G. JANSEN, Z. Naturforschg. 9 a, 791 [1954].



rung wurden noch spektroskopische Untersuchungen unternommen, die u. a. die Ergebnisse von GRÜN bestätigen.

Mit wachsendem Druck nimmt die Lichtausbeute in Gasen ab. Es ist nun naheliegend, diese *Löschung* einfach gaskinetisch durch Stöße zweiter Art zu erklären. Betrachtet man die Löschprozesse als bimolekular und läßt nur einen strahlenden Übergang zu, so gilt für die gesamte Lichtausbeute als Funktion des Drucks (normaler Löschverlauf)⁵:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \alpha p}; \quad \alpha = \frac{\tau_0}{p_0 \tau_L}; \quad (1)$$

η = Lichtausbeute, η_0 = Lichtausbeute bei $p = p_0$, τ_0 = Abklingzeit des ungestörten Übergangs, τ_L = mittlere Lebensdauer des angeregten Moleküls. Bei den Versuchen wird aber nicht das gesamte Leuchten erfaßt, sondern nur ein kleines Teilvolumen direkt vor dem LENARD-Fenster. Daraus ergibt sich die gemessene Strahlungsleistung zu²:

$$\varphi = \varphi_0 \frac{p}{1 + \alpha p}, \quad (2)$$

φ = Strahlungsleistung in Watt/cm³. Sie steigt also bei kleinen Drucken etwa linear an. Bei höheren Drucken ist sie weitgehend konstant und strebt gegen den Wert φ_0/α .

Für den Verlauf der Abklingzeit gilt allgemein:

$$\tau(p) = \frac{\tau_0}{1 + p/p'}, \quad (3)$$

τ_0 = Abklingzeit des ungestörten Moleküls, p' = Halbwertsdruck. Aus dem analogen Aufbau der beiden Ausdrücke (1) und (3) ist zu ersehen, daß bei reiner Stoßlöschung der Verlauf von η bzw. φ/p und τ qualitativ gleich sein muß.

Bei der hier benutzten Anregungsart sind aber die tatsächlich auftretenden Verhältnisse komplizierter. In der Mehrzahl der Fälle wird die Lumineszenzintensität durch mehrere Elektronenübergänge, deren Intensität in verschiedener Weise vom Druck abhängt, hervorgerufen. Die Lumineszenz wird hier nahezu sinusförmig erregt, so daß die Hauptintensität auf die zur Messung verwendete Grundschiwingung fällt. Bei der Abklingzeit wird dann eine Überlagerung von Übergängen mit verschiedener Intensität gemessen. Betrachtet man zwei voneinander unabhängige Übergänge im gleichen Spektralgebiet, so ergibt sich für die gemessene Abklingzeit in erster Näherung:

$$\tau_G = \frac{i_1 \tau_1 + i_2 \tau_2}{i_1 + i_2} \quad (4)$$

$\tau_{1,2}$ = Abklingzeiten der einzelnen Übergänge (Funktionen von der Form (3)), $i_{1,2}$ = Amplituden der Grundschiwingung des Lumineszenzlichtes. Wegen der Abhängigkeit der Amplituden i von der Abklingzeit gilt (4) nur für $\tau < 10^{-7}$ sec.

II. Messung der Abklingzeit

Für die Abklingzeitmessungen wird die oben erwähnte^{3,4} Anordnung verwendet.

Der anregende Elektronenstrahl wird sinusförmig intensitätsmoduliert und erzeugt dadurch eine modulierte, gegenüber der Anregungsintensität phasenverschobene Lumineszenzstrahlung. Die Phasenlage der Gaslumineszenz wird mit Hilfe einer Phasenanzeigeröhre (EQ 80) mit der Phase der stark gelöschten Luftlumineszenz verglichen und daraus auf die Abklingzeit geschlossen. Es gilt⁶:

$$\tau = 1/\omega \cdot \operatorname{tg} \varphi. \quad (5)$$

Die absolute Meßgenauigkeit beträgt für den Phasenwinkel $\pm 2^\circ$. Aus (5) ergibt sich damit der relative Fehler für die Abklingzeit. Er ist für einen Phasenwinkel von 45° am kleinsten und steigt nach kleineren und größeren Phasenwinkeln an. Die Anzeigempfindlichkeit der Apparatur beträgt $2 \cdot 10^{-10}$ sec.

Bei den zur Untersuchung verwendeten Gasen handelt es sich vorwiegend um reinste Gase aus Glasflaschen.

III. Ergebnisse

In den Tab. 1 und 2 sind die Gase bezüglich ihres verschiedenen Verhaltens bei Anregung und Löschung in drei Gruppen unterteilt.

1. Normale Löschung

Normalerweise gilt bei Gasen, deren Lumineszenzintensität durch reine Stoßlöschung vermindert wird, für die Abklingzeit als Funktion des Druckes Gl. (3). Sie sind in der ersten Spalte der Tab. 1 aufgeführt. In den Spalten zwei und drei sind die aus den Meßwerten errechneten Abklingzeiten der ungestörten Lumineszenz bei kleinen Drucken und die Halbwertsdrucke, bei denen die Abklingzeit auf die Hälfte abgesunken ist, angegeben.

Die kleinen Halbwertsdrucke bei *Kohlendioxyd* und *Sauerstoff* zeigen, daß diese Gase eine außerordentlich große *Eigenlöschung* aufweisen. Die Lichtausbeute ist besonders bei Sauerstoff sehr klein. Von der Löschung abgesehen, kann dies noch daher rüh-

⁵ O. STERN u. M. VOLMER, Phys. Z. **20**, 183 [1919].

⁶ F. DUSCHINSKY, Z. Phys. **81**, 7, 23 [1933].

Normaler Löschverlauf nach Gl. (3) Stoßlöschung			Komplexer Löschverlauf Bevorzugung verschiedener Übergänge bei der Anregung			
Gas	$10^{-9} \tau_0$ sec	p' Torr	Gas	Druckbereich Torr	$10^{-9} \tau_0$ sec	p' Torr
CO ₂	17	3,5	N ₂	$0 < p < 10$	34	4,6
O ₂	8,3	9		$10 < p < 100$ $p > 100$	— 24	— 90
(N ₂) _{100 Torr} + H ₂	11	5	H ₂	$0 < p < 30$	6,2	11
(N ₂) _{100 Torr} + O ₂	11	6		$p > 30$	2,1	120
(N ₂) _{100 Torr} + CO ₂	11	7	Ne	$p > 50$	14	485
				$p < 50$	—	—
			Xe	Anm. ¹	—	—

Tab. 1.

¹ $p < 60$ Torr reine Linienemission, $p > 60$ Torr: gleichzeitig Linien und Kontinuum.

Energieübertragung in Gemischen durch Stoß mit:	
metastabilen Atomen	Atomen in strahlungsfähigem Zustand
He/N ₂ He/Ne Ar/N ₂ He/Verunreinigungen	Ne/N ₂ He/Ne

Tab. 2.

ren, daß bei den meisten Molekülgasen im sichtbaren Spektralgebiet kaum stark strahlende Übergänge und bei der Anregung sehr leicht Dissoziationen auftreten. (So fand GRÜN¹ im Spektrum von O₂ nur einige O^{II}-Linien.)

Bei den *Mischungen* sieht man an den kleinen Halbwertsdrucken (Tab. 1), daß H₂, O₂ und CO₂ die N₂-Lumineszenz sehr stark löschen. [Bei diesen Versuchen wurde der Stickstoffdruck konstant gehalten (100 Torr).]

In der *Stickstoff-Sauerstoff-Mischung* überwiegt selbst bei sehr großem O₂-Gehalt (600 Torr) die Emission des N₂. Durch steigenden O₂-Zusatz wird dabei im wesentlichen nur die Ausstrahlung der 2. positiven Gruppe geschwächt. Bei hohen O₂-Drucken müßte dann die Abklingzeit gleich derjenigen der 1. negativen Gruppe des N₂⁺-Moleküls bei 100 Torr sein, vorausgesetzt, daß diese durch den O₂-Zusatz

nicht gelöscht wird. Die Abklingzeit des reinen N₂⁺-Übergangs bei 100 Torr kann aber wegen der zusätzlichen Ausstrahlung der 2. positiven Gruppe nicht gemessen werden. Eine Berechnung aus den bei N₂⁺ gefundenen Konstanten der Löschfunktion (Tab. 1) ist relativ ungenau. Sie liegt aber in der gleichen Größenordnung wie die Abklingzeit der Mischung. Wenn trotzdem noch eine Beeinflussung der N₂⁺-Lumineszenz durch O₂ vorliegt, kann dies aber nur über direkte Wechselwirkungen gehen. Ein Abfangen von Sekundärelektronen (SE) durch O₂ kann keinen Einfluß haben, denn die negative Gruppe des N₂ wird vorwiegend durch schnelle Primärelektronen angeregt.

Die Anregung der 2. positiven Gruppe geschieht, wie unten ausgeführt, dagegen durch langsame SE. Für die Intensitätsabnahme dieser Bandengruppe können zwei Möglichkeiten in Frage kommen:

- Abfangen der SE durch das Zusatzgas. Das käme einer Verminderung der Anregungsdichte für den betreffenden Übergang gleich.
- Desaktivierung des durch SE angeregten C^{3II}-Terms des N₂-Moleküls durch Stöße mit dem Zusatzgas.

GRÜN und SCHOPPER schlossen aus ihren Intensitätsmessungen auf eine Beeinflussung im wesentlichen durch Abfangen der SE. Nach den Abklingzeitmessungen kommt dieser Prozeß aber für die Deutung nicht in Frage, denn dann müßte die Abklingzeit

weitgehend konstant bleiben. Daraus und aus dem gleichen Verlauf von Lichtausbeute² und Abklingzeit erkennt man als Ursache der Löschwirkung des O_2 : Desaktivierung angeregter N_2 -Moleküle durch Stoß mit dem Sauerstoff.

Auch H_2 und CO_2 beeinflussen durch Stoßlöschung im wesentlichen nur die Ausstrahlung der 2. positiven Gruppe des N_2 , während die 1. negative Gruppe fast keine Intensitätsabnahme erleidet. Dies ist wohl durch die energetisch hohe Lage der Ausgangsniveaus der negativen Bandengruppe zu erklären.

2. Komplexe Löschung

Bei Stickstoff, Wasserstoff und Xenon werden in verschiedenen Druckbereichen bestimmte Übergänge bevorzugt. Daher ist bei diesen Gasen der Löschverlauf nur teilweise normal. Halbwertsdrucke und Abklingzeiten der ungestörten Lumineszenz in den verschiedenen Bereichen sind soweit wie möglich in Tab. 1 angegeben.

Bei *Stickstoffdrucken* unterhalb von 10 Torr wird der Hauptanteil der Lumineszenzintensität durch die Ausstrahlung der 1. negativen Bandengruppe des N_2^+ -Moleküls erzeugt. Wie auch schon von GRÜN berichtet wurde⁷, wird sie gleichzeitig mit der Ionisation durch schnelle Primärelektronen angeregt. Mit wachsendem Druck, über 10 Torr, tritt im Spektrum neben der 1. negativen Gruppe mit wachsender Intensität die 2. positive, entsprechend dem Übergang $C^3\Pi - B^3\Pi$ des N_2 -Moleküls, hervor. Bei Drucken über 100 Torr überwiegt dann der Anteil der Lumineszenz der 2. positiven Gruppe.

Dieses Verhalten wird zum Teil durch den bekannten Verlauf der Anregungsfunktionen der beiden Übergänge⁸ erklärt. Während für die Anregung des Triplettübergangs im wesentlichen nur langsame SE eines kleinen Energiebereichs in Frage kommen, besteht für die Anregung des N_2^+ auch durch schnelle Primärelektronen eine rel. große Wahrscheinlichkeit. Das Überwiegen der 2. positiven Gruppe bei hohen Drucken kommt einmal durch die mit dem Druck steigende SE-Ausbeute und zum andern durch die starke Löschung der 1. negativen Gruppe zustande.

Zwischen 0 und 10 Torr fällt die Löschkurve sehr steil ab; s. Abb. 1. Sie gibt in erster Näherung den Abklingzeitverlauf der 1. negativen Bandengruppe wieder, denn Gl. (4) vereinfacht sich in diesem

Druckbereich zu $\tau_G = \tau_1$, es ist nämlich $i_2 \ll i_1$. Aus den Meßwerten ermitteln sich die Konstanten der Funktion zu $\tau_0 = 3,4 \cdot 10^{-8}$ sec und $p' = 4,6$ Torr. τ_0 ist die Abklingzeit des ungestörten N_2^+ -Ions. Dieser Wert ist relativ ungenau, da die Messungen bei niedrigen Drucken durch Glaswandfluoreszenz etwas verfälscht wurden.

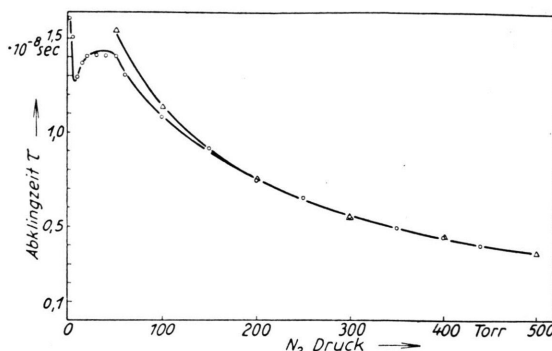


Abb. 1. Abklingzeit der Lumineszenz von N_2 ; —○— gemessen, —△— theoretisch.

Das Maximum zwischen 10 und 100 Torr kommt dadurch zustande, daß etwa ab 10 Torr die Anregung der 2. positiven Gruppe merklich wird und daß dann i_2 nicht mehr gegen i_1 vernachlässigbar ist. Über 100 Torr überwiegt zwar die Ausstrahlung der positiven Gruppe, aber i_1 kann auch hier nicht gegen i_2 vernachlässigt werden. Trotzdem genügen die gemessenen Werte sehr gut der Gl. (3) mit $\tau_0 = 2,4 \cdot 10^{-8}$ sec und $p' = 90$ Torr. Dies erklärt sich daraus, daß die Intensität der 1. negativen Gruppe in diesem Druckbereich entsprechend Gl. (2) konstant verläuft. Deshalb kann man über die Abklingzeit der Lumineszenz des ungestörten N_2 -Moleküls nichts aussagen.

Beim *Xenon* sind die Anregungsverhältnisse noch komplizierter. Schon wegen einer Änderung des spektralen Charakters des Leuchtens ist kein einfacher Zusammenhang nach Gl. (3) zu erwarten.

Die Lumineszenzintensität ist bei der Anregung von Xe sehr groß. Im sichtbaren Bereich werden bei niedrigen Drucken eine große Anzahl von Bogen- und Funkenlinien und eine Reihe unbekannter Linien emittiert. Etwa ab 60 Torr erscheint daneben noch eine kontinuierliche Strahlung, deren Intensität mit wachsendem Druck zunimmt; gleichzeitig wird ein Teil der Linien verwaschen. Zwei besonders ausgeprägte kontinuierliche Bereiche erscheinen in

⁷ A. E. GRÜN, Z. Naturforschg. **9a**, 833 [1954].

⁸ O. THIEME, Z. Phys. **78**, 412 [1932].

Emission: der eine reicht von 4900 Å bis in das UV-Gebiet, der andere von 5500 Å bis 5000 Å.

Aus dem Abfall der Abklingzeit zwischen 10 und 30 Torr kann man auf vorwiegende Stoßlöschung schließen (es ist nur Linienemission zu beobachten, Abb. 2).

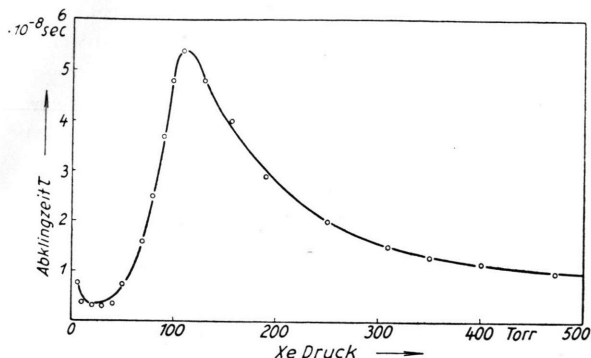


Abb. 2. Abklingzeit der Lumineszenz von Xe.

Obgleich erst bei Drucken über 60 Torr die kontinuierliche Ausstrahlung in Erscheinung tritt, steigt die Abklingzeit zwischen 30 und 60 Torr rasch an. Hier macht sich offenbar schon der Prozeß, welcher für das Zustandekommen der kontinuierlichen Strahlung verantwortlich ist, bemerkbar. Zur Deutung des Mechanismus der Emission des Kontinuums kann man grundsätzlich drei Möglichkeiten heranziehen⁹⁻¹²:

- Emission bei Abbremsung von Elektronen im Felde von Atomionen (Elektronenbremsstrahlung).
- Emission bei Rekombination (Seriengrenzkontinua).
- Emission bei Wechselwirkung angeregter und unangeregter Atome (Molekülkontinua).

Aus den vorliegenden Messungen kann nicht eindeutig auf die Art der Entstehung der kontinuierlichen Strahlung geschlossen werden. Insbesondere kann nichts über einen Unterschied in der Anregung der oben erwähnten beiden kontinuierlichen Bereiche ausgesagt werden.

Gegen eine überwiegende Molekülemission spricht, daß die Abklingzeit schon in einem Druckbereich wieder ansteigt, in dem noch kein Kontinuum zu beobachten ist. Die hohe Ionenkonzentra-

tion, welche durch die große Zahl der Funkenlinien angezeigt wird, begünstigt vielmehr das Auftreten von Rekombinationsstrahlung. Untersuchungen zur weiteren Klärung der kontinuierlichen Strahlung sind im Gange.

Bei *Wasserstoff* und *Neon* zerfällt der Lumineszenzverlauf in zwei normale Teile, s. Tab. 1. Es ist zu vermuten, daß auch hier in verschiedenen Druckbereichen mehrere Übergänge bevorzugt werden.

Bei *Wasserstoff* war ähnlich wie bei *O₂* die Lumineszenzintensität für spektroskopische Untersuchungen zu gering. GRÜN dagegen konnte im Spektrum einige der stärksten Linien des Viellinienspektrums, außerdem *H_α*-, *H_β*- und *H_γ*-Linien finden. Bei der Anregung von *Neon* ist hingegen die Lichtausbeute schon bei Drucken um 1 Torr außerordentlich groß. In Emission erscheint mit überwiegender Intensität die rote Liniengruppe der Multipllettübergänge 3s – 3p des Bogenspektrums. Über 50 Torr treten noch eine Reihe von Funkenlinien und einige Linien und Banden von Verunreinigungen auf. Trotz der zahlreichen Übergänge zeigt die Löschfunktion (Abb. 4) einen normalen Verlauf bei geringer Eigenlöschung. Unterhalb von 50 Torr fällt die Abklingzeit stärker ab. Im Spektrum erscheint hier nur die rote Liniengruppe des Bogenspektrums.

3. Energieübertragung in Mischungen

In *Gasmischungen* gibt es neben den normalen Anregungs- und Löschprozessen noch verschiedene Möglichkeiten der Energieübertragung zwischen den einzelnen Komponenten. Bei den Versuchen wurde im wesentlichen nur Energieübertragung durch Stoß mit metastabilen Atomen oder mit Atomen in strahlungsfähigen Zuständen gefunden. In Tab. 2 sind die untersuchten Mischungen nach diesen beiden Gesichtspunkten geordnet aufgeführt (der energieübertragende Partner ist immer an erster Stelle genannt).

Die Abklingzeit der Lumineszenz von *Helium* ist wegen der hohen Energie und langen Abklingzeit der metastabilen Zustände 2¹s und 2³s sehr stark von Verunreinigungen abhängig. Mit der hier verwendeten Meßanordnung lassen sich keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielen. Dazu müßten Unter-

⁹ W. FINKELNBURG, Phys. Z. **34**, 529 [1933]; Z. Phys. **88**, 297, 768 [1934]; Z. Phys. **39**, 201 [1935]; Naturwiss. **30**, 468 [1942].

¹⁰ P. SCHULZ, Ann. Phys., Lpz. **46**, 95 [1947]; Z. Naturforsch. **2a**, 583 [1947].

¹¹ F. RÖSSLER, Z. Phys. **133**, 80 [1952]; Z. Phys. **137**, 617 [1954].

¹² B. VOGEL, Ann. Phys., Lpz. **41**, 196 [1942].

suchungen bei strömendem Gas unter zusätzlicher Reinigung unternommen werden.

Die große Empfindlichkeit des He gegenüber Verunreinigungen äußert sich darin, daß schon sehr geringe N_2 -Zusätze eine Ausstrahlung der 1. negativen Gruppe zur Folge haben. Bei den Messungen bleibt der He-Druck von 30 Torr bei steigendem N_2 -Zusatz konstant. Die Spektren der einzelnen Mischungen zeigen bei ganz geringem N_2 -Gehalt ($5 \cdot 10^{-1}$ Torr) neben den Heliumlinien einige starke Banden des N_2^+ -Moleküls und viel schwächere Banden der 2. positiven Gruppe. Mit wachsendem N_2 -Partialdruck verstärkt sich dann die Emission der 2. positiven Gruppe. Bei 60 Torr ist die Emission der He-Linien fast vollständig verschwunden. Die Vermutung einer Anregung des N_2 -Moleküls durch das Helium wird durch die große Intensität, mit der die N_2^+ -Banden erscheinen, erhärtet. Denn bei direkter Anregung des reinen N_2 durch schnelle Primärelektronen ist die Lumineszenzintensität in dem in Frage kommenden Druckbereich um Größenordnungen kleiner.

Dies wird nun durch Abklingzeitmessungen bestätigt. Abb. 3 zeigt den Verlauf der Abklingzeit als Funktion des N_2 -Partialdrucks (logarithmisch aufgetragen). Die Abklingzeit im Maximum beträgt $5,5 \cdot 10^{-8}$ sec, entsprechend einem Phasenwinkel von 74° . Bei großen N_2 -Drucken verläuft die Abklingzeit nicht so wie in reinem N_2 ; sie strebt einem Grenzwert bei $0,8 \cdot 10^{-8}$ sec zu, dem Wert der Abklingzeit des reinen Heliums von 30 Torr Druck. Die He-Lumineszenz ist aber dann schon vollständig verschwunden, gibt also keinen Beitrag zur Abklingzeit.

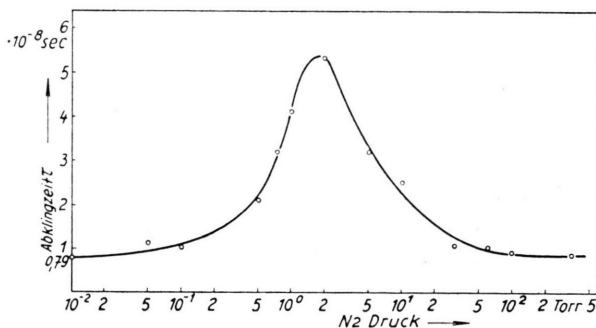


Abb. 3. Abklingzeit der Lumineszenz eines He/ N_2 -Gemisches.

Für die Energieübertragung von He auf N_2 gibt es eine Reihe von Möglichkeiten, nämlich Übertragung durch SE, Strahlung und Stoß. Zuerst betrachten wir die Anregung der 1. negativen Gruppe des

N_2^+ -Moleküls bei 2 Torr N_2 -Partialdruck. Die Anregungsspannung des Ausgangsterms dieser Strahlung liegt bei 19 eV, die Ionisierungsspannung des N_2 ist 15,8 Volt. Bei einer Energieübertragung durch Strahlung von Helium auf N_2 müßte die Abklingzeit sehr viel größer sein als der gemessenen Summe der einzelnen Phasenwinkel entspricht. ($\Delta\varphi$ ist etwa 80° , bzw. $\tau = 9 \cdot 10^{-8}$ sec.) Ebenso wenig kommt Anregung durch schnelle SE in Frage, denn dann müßte die Abklingzeit gleich der von reinem N_2 bei 2 Torr sein. Aus demselben Grunde scheidet auch die Möglichkeit der Energieübertragung aus einem strahlungsfähigen Zustand aus. Zur Erklärung bleibt noch die Übertragung durch metastabile He-Atome. Die in Frage kommenden Terme unterscheiden sich um 1,5 bzw. 0,7 eV von den resonanzfähigen Ausgangstermen der N_2^+ -Emission. Beim Zusammenstoß kann das N_2 -Molekül ionisiert und gleichzeitig, unter Übertragung von Schwingungsenergie, das A' -Niveau angeregt werden.

Aus dem Spektrum mit N_2 -Zusatz (2 Torr) erkennt man, daß neben den Stickstoffbanden noch einige He-Linien relativ stark in Emission erscheinen, so daß nicht wie bei der Ar/ N_2 -Mischung die Lebensdauer der metastabilen He-Atome bestimmt werden kann.

Die sehr schwache Emission der 2. positiven Gruppe bei kleinen N_2 -Partialdrucken ist durch Anregung durch langsame SE, die bei der Ionisation von He und N_2 erzeugt werden, zu erklären.

Über die Anregung der oben erwähnten Argon-Stickstoff-Mischung wurde bereits in einer früheren Arbeit¹³ berichtet.

Die Anregungsbedingungen in einem Helium-Neon-Gemisch sind noch verwickelter, weil hier verschiedene Arten der Energieübertragung zusammenwirken.

Aus den spektroskopischen Untersuchungen kann man folgendes entnehmen:

- Bei weniger als 1% Ne-Zusatz zu Helium werden schon Linien des Ne-Multipletts $3s-3p$ sehr stark emittiert. Daneben erscheinen noch bei kleinen Ne-Drucken relativ stark eine Reihe von Linien, die bei reinem Ne nicht oder nur ganz schwach auftreten. Ihre Anregungsenergie liegt mit 21 eV verhältnismäßig hoch.
- Die He-Lumineszenz wird durch geringen Zusatz von Neon nicht beeinflusst. Erst bei hohem Par-

¹³ W. HANLE, Phys. Verh. 5, 157 [1954]; Phys. Bl. 10, 565 [1954].

tialdruck verschwindet allmählich die He-Lumineszenz.

Zu diesen Ergebnissen läßt sich folgendes sagen:
 Zu a) Die Anregung der roten Multiplettübergänge von Ne geschieht bei sehr niedrigen Ne-Drucken in erster Linie durch Energieübertragung von metastabilen He-Atomen aus den Zuständen 1S_0 und 3S_0 ; bei höheren Drucken kann dann noch eine direkte Anregung durch Primärelektronen stattfinden. Die metastabilen Zustände des He entstehen im wesentlichen durch Übergänge aus dem Endterm $2p$ fast aller beobachteten sichtbaren He-Linien; die dabei emittierte Strahlung liegt allerdings für die Beobachtung zu weit im Roten. Im Sichtbaren werden nur die Übergänge $2^1s - 3^1p$ (5015 Å) und $2^3s - 3^3p$ (3888 Å) beobachtet. Die Zustände 1S_0 und 3S_0 müßten demnach sehr stark angereichert sein. Von den Ausgangstermen $2p$ findet aber eine Energieübertragung auf hohe Neonterme statt. Dabei werden diejenigen Ne-Linien ausgestrahlt, welche in reinem Ne nicht auftreten. Ihre Emission geschieht also erst im Anschluß an die sichtbare He-Lumineszenz. Die Übergänge in metastabile Zustände müssen demnach sehr stark geschwächt werden.

Zu b) Die gegenseitige Termlage ist so beschaffen, daß die He-Terme wenig oberhalb der Ne-Terme liegen, so daß nur eine Beeinflussung des Ne durch das He möglich ist.

Bei überwiegendem Ne-Druck wird nahezu die gesamte Energie der Primärelektronen vom Neon aufgenommen und die He-Ausstrahlung dadurch sehr stark vermindert.

Diese Überlegungen werden durch die Ergebnisse der *Abklingzeitmessungen* bestätigt.

Nach Gl. (4) liegt bei der Ausstrahlung zweier *unabhängiger* Übergänge die gemessene Abklingzeit nur in dem Intervall (τ_1, τ_2) . Zum Beispiel ergibt sich bei gleicher Intensität der Übergänge ein $\tau_G = (\tau_1 + \tau_2)/2$. Bei der Anregung durch Stoß mit einem Atom, das vorher emittiert hat, sich aber noch in einem angeregten strahlungsfähigen Zustand befindet, addieren sich nun bei der Messung die Phasenwinkel der beiden Emissionen. Deshalb mißt man eine Gesamt-*abklingzeit*, die länger ist als die längste der Einzelübergänge.

Wie man aus Abb. 4 sieht, beginnt die „Lösch-Kurve“ mit der Abklingzeit des reinen He von $1,06 \cdot 10^{-8}$ sec, steigt dann relativ rasch zu Werten, die schon bei 10 Torr Ne-Partialdruck über der Abklingzeit des reinen Ne liegen, durchläuft ein flaches

Maximum zwischen 10 und 30 Torr und geht dann für Drücke über 70 Torr in den Verlauf für reines Ne über.

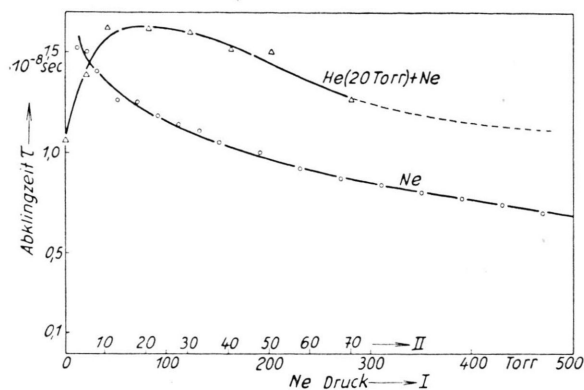


Abb. 4. Abklingzeit der Lumineszenz von Ne und He(20 Torr)+Ne; —○— Ne Skala I, —△— He(20 Torr)+Ne Skala II.

Läge keine Beeinflussung der Ne-Lumineszenz durch das He vor, müßte die Abklingzeit bei niedrigen Ne-Drucken immer unterhalb der Werte für reines Ne liegen, denn dann gilt Gl. (4), da die Intensität der He-Übergänge in diesem Druckbereich nicht gegen die Ne-Emission zu vernachlässigen ist.

Hätten wir aber den Typ der Energieübertragung durch ein Atom im Anschluß an seine Ausstrahlung, wie oben geschildert wurde, allein vorliegen, müßte wiederum die gemessene Abklingzeit sehr viel größer sein, denn eine Addition der Phasenwinkel der Lumineszenz von He und 10 Torr Ne ergibt einen Wert von etwa 79° . Dem entspricht eine Abklingzeit von $7,7 \cdot 10^{-8}$ sec. Gemessen wurde aber ein Phasenwinkel von nur 47° entsprechend $1,6 \cdot 10^{-8}$ sec. Hierbei muß allerdings angenommen werden, daß die Abklingzeit der durch Stoß 2. Art angeregten Ne-Übergänge in derselben Größenordnung liegt, wie die der Lumineszenz bei direkter Anregung von reinem Neon.

Aus der Größe der gemessenen Abklingzeit sieht man nun, daß eine Überlagerung von Anregung durch Energieübertragung und direkter Anregung des Ne auftritt.

Bei einer *Neon-Stickstoff-Mischung* konnten aus äußeren Gründen nur spektroskopische Untersuchungen gemacht werden.

Bei weniger als 1 Torr N_2 -Partialdruck werden schon sehr stark einige Banden des N_2^+ -Moleküls angeregt. Daneben erscheinen schwach einige Ban-

den der 2. positiven Gruppe. Hier findet eine Energieübertragung aus hoch angeregten Zuständen des Ne statt. Die metastabilen Zustände des Ne liegen für eine solche Anregung zu tief. Dementsprechend werden auch in dem Ne-Leuchten die hohen Übergänge sehr stark unterdrückt, während die niedrigen Multiplettübergänge praktisch ungeschwächt erscheinen.

Mit steigendem N_2 -Zusatz tritt wie bei reinem N_2 schließlich auch die 2. positive Gruppe stark in

Emission auf. Die Anregung kann auf die gleiche Weise wie bei reinem N_2 erklärt werden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. HANLE für die Anregung und stetige Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. SCHARMANN und Dr. SCHMILLEN für zahlreiche anregende Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Pfeiffer, Wetzlar, für Überlassung von Apparaten sowie den Firmen Badische Anilin- und Soda-Fabrik und Linde für die zur Verfügung gestellten Gase.

Zwei Meßverfahren zur Untersuchung von Fluoreszenzabklingvorgängen

VON FRIEDRICH GLÄSER

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **11 a**, 1030—1036 [1956]; eingegangen am 8. Oktober 1956)

Zwei neue Verfahren zur Messung von Abklingzeiten bis 10^{-9} sec werden beschrieben. Das eine benutzt Anregung durch Kathodenstrahlen und steht in Analogie zu den stroboskopischen Methoden. Der Kurvenverlauf wird durch Abtasten punktweise aufgenommen oder zeitlich gedehnt dargestellt. Eine Anordnung wird beschrieben, deren Meßteil eine obere Frequenzgrenze von 100 MHz besitzt. Mit diesem Verfahren ist es möglich, den Abklingverlauf ohne Voraussetzung exponentieller Abklingung zu untersuchen.

Bei der zweiten Methode wird statt des zeitlichen Verlaufs des Abklingens das Amplitudenspektrum der Abklingkurven gemessen. Dieses Verfahren gestattet die Messung von Abklingzeiten bei Anregung durch schnelle Teilchen oder energiereiche Quanten.

Einige neuere Arbeiten über das Abklingen der Lumineszenz organischer Substanzen geben Hinweise darauf, daß das Abklingen nicht immer exponentiell verläuft. Am System Naphthalin—Anthracen wurde von HANLE und JANSSEN¹ experimentell gezeigt, daß ein komplizierterer Abklingprozeß vorliegt. Auch bei der Anregung durch schwere ionisierende Teilchen soll nach den Vorstellungen von WRIGHT² kein rein exponentielles Abklingen vorliegen. Da die meisten der Verfahren zur Messung von Abklingzeiten um 10^{-8} sec exponentielles Abklingen voraussetzen, schien es wünschenswert, die Möglichkeiten zu untersuchen, die eine Bestimmung des Abklingverlaufes ohne weitere Voraussetzungen gestatten.

Der direkteste Weg hierzu ist die Untersuchung mit Photosekundärelektronenvervielfacher (PSEV) und einem geeigneten Kathodenstrahloszillographen. Hierbei nehmen die Schwierigkeiten mit wachsender Bandbreite rasch zu, da Verstärkungsfaktor und Ausgangsamplitude beim Verstärker sowie Ablenkempfindlichkeit und Schreibgeschwindigkeit bei der

Kathodenstrahlröhre immer größere Schwierigkeiten bereiten. (Vgl. LEWIS-WELLS³.) Anordnungen wurden von POST⁴ sowie PHILLIPS und SWANK⁵ angegeben. Hierbei wird auf einen Verstärker verzichtet. POST erzielt die erforderliche Verstärkung durch Betrieb des Multiplier mit hoher Spannung, PHILLIPS und SWANK benutzen dazu einen PSEV mit großer Dynodenzahl.

Eine weitere Möglichkeit der Messung von Abklingzeiten stellt die Verwendung eines Abtastverfahrens dar, in Analogie zur stroboskopischen Beobachtung, wie es für langsames Abklingen bereits von BEQUERELL⁶ benutzt und für allgemeine Hochfrequenzmessungen von JANNSEN⁷ vorgeschlagen wurde. Eine solche Anordnung wird im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben.

Eine dritte Möglichkeit der Untersuchung des Abklingens besteht darin, statt des zeitlichen Verlaufes des Vorganges sein FOURIER-Spektrum zu untersuchen. Dies wird im zweiten Teil der Arbeit diskutiert.

¹ W. HANLE u. H. G. JANSSEN, Z. Naturforschg. **9 a**, 791 [1954].

² G. T. WRIGHT, Phys. Rev. **91**, 1282 [1953].

³ I. A. D. LEWIS und F. H. WELLS, Millimicrosecond Pulse Techniques, Pergamon Press, London 1954.

⁴ R. F. POST, Nucleonics **10**, 5, 45 [1952].

⁵ H. B. PHILLIPS u. R. K. SWANK, Rev. Sci. Instrum. **24**, 611 [1953].

⁶ E. BEQUERELL, Ann. Chim. Phys. **55**, 5; **57**, 40 [1859]; **62**, 5 [1861].

⁷ J. M. L. JANNSEN, Philips Techn. Rundschau **12**, 52 und 73 [1950].