

# Zum Anregungs- und Leuchtmechanismus von Edelgasen und Edelgasgemischen beim Beschuß mit schnellen Elektronen\*

Von WOLFGANG FRIEDL

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen  
(Z. Naturforschg. 15 a, 398—404 [1960]; eingegangen am 26. Februar 1960)

Um den Anregungs- und Leuchtmechanismus von Edelgasen und Edelgasgemischen beim Beschuß mit schnellen Elektronen zu studieren, wurden die Abklingzeiten der Lumineszenz und die Spektren in Abhängigkeit vom Gasdruck untersucht. Die Abklingzeit-Druck-Kurven der Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe besitzen ein Maximum. Das spricht für den gleichen Anregungsmechanismus. Die Druck-abhängigkeit bei He weicht hiervon ab, wahrscheinlich infolge des strengen Interkombinationsverbots. Die Maxima werden auf Stufenanregung über die metastabilen Niveaus zurückgeführt.

Durch Beimengung von O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> werden die Konzentrationen der metastabilen Edelgasatome verringert, die Abklingzeiten beeinflußt und (insbesondere durch O<sub>2</sub>) die Kontinua geschwächt.

Bei Ne/Ar-Gemischen zeigt die Abklingzeit-Druck-Kurve, daß praktisch keine Anregung der Ar-Atome durch Stöße zweiter Art mit Ne-Atomen erfolgt, bei Ar/Xe hingegen, daß die Anregung von Xe durch Stöße zweiter Art mit metastabilen Ar-Atomen von Bedeutung ist. Die Spektren dieser Gemische enthalten zwei Banden, die vermutlich von Ar/Xe-Molekülen emittiert werden.

Beim Beschuß von Gasen und Gasgemischen mit schnellen Elektronen<sup>1-3</sup> zeigten die Abklingzeit-Druck-Kurven  $\tau(p)$  von Argon und Xenon ein Maximum, von Molekülgasen dagegen einen mit steigendem Gasdruck monotonen Abfall. Zur Klärung dieser Beobachtungen war eine systematische Untersuchung des Anregungs- und Leuchtmechanismus der reinen Edelgase und spezieller Edelgasgemische notwendig.

Diese Untersuchungen wurden wie bei den oben genannten Arbeiten, durch Messung der Abklingzeiten mit einem Phasenfluorometer<sup>4,5</sup> und spektroskopische Beobachtungen durchgeführt.

## A. Abklingzeiten und Spektren der Lumineszenz von Edelgasen

### Helium

Frühere Untersuchungen von SCHMIDT<sup>1</sup> die  $\tau(p)$ -Kurve des Heliums zu messen, führten zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen. Es ist anzunehmen, daß Verunreinigungen die zeitliche Änderung der gemessenen Werte verursacht haben. Deshalb wurde die Apparatur vor der Messung der  $\tau(p)$ -Kurve mehrmals mit Helium gespült und nach jedem einzelnen Meßpunkt die Gaskammer evakuiert und erneut mit Helium gefüllt. Außerdem wurde eine wirkungsvollere Kühlung an der Apparatur angebracht.

Für Drucke unter 20 Torr sind bei Helium die Phasendifferenzen größer als 90°. Diesen Phasendifferenzen kann man keine Abklingzeiten mehr zuordnen, vielmehr muß man schließen, daß Sekundärprozesse für den Anregungsmechanismus hier von entscheidender Bedeutung sind. Erst bei Drucken über 20 Torr liegen die Phasendifferenzen unter 90°. Die diesen entsprechenden Abklingzeiten sind der Abb. 1 zu entnehmen. Die Abklingzeit fällt mit steigendem Druck steil ab und erreicht bei 100 Torr einen Wert von  $8 \cdot 10^{-9}$  sec. Von 100 bis etwa 300 Torr bleibt sie nahezu konstant und nimmt bei höheren Drucken wieder zu.

Die  $\tau(p)$ -Kurve des Heliums unterscheidet sich wesentlich von denjenigen der anderen Edelgase. Das deutet auf einen von den übrigen Edelgasen etwas verschiedenen Anregungs- und Leuchtmechanismus bei Helium hin. Dies ist auch zu erwarten, da für das Helium-Atom wegen der reinen LS-Kopplung der Terme ein strenges Interkombinationsverbot gilt. Für die übrigen Edelgase trifft dies nicht mehr zu, da bei diesen, insbesondere für die höheren Niveaus, die jj-Kopplung überwiegt.

### Die Abklingzeit-Druck-Kurven der Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe

Die Messungen an reinem Krypton haben ergeben, daß dessen  $\tau(p)$ -Kurve, ähnlich wie diejenige

\* Auszug aus D 26.

<sup>1</sup> K. SCHMIDT, Z. Naturforschg. 11 a, 1023 [1956].

<sup>2</sup> W. HANLE u. K. SCHMIDT, Ann. Phys., Lpz. 20, 173 [1957].

<sup>3</sup> W. FRIEDL u. K. SCHMIDT, Z. Naturforschg. 13 a, 79 [1958].

<sup>4</sup> F. ROHDE, Z. Naturforschg. 8 a, 156 [1953].

<sup>5</sup> W. HANLE u. H. G. JANSEN, Z. Naturforschg. 9 a, 791 [1954].



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

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.

des reinen Xenons, ein Maximum besitzt, das jedoch bei weitem nicht so hoch ist wie dieses und bei etwa 350 Torr, also bei einem höheren Druck, liegt.

Ein Vergleich der  $\tau(p)$ -Kurven von Ne, Ar, Kr und Xe (Abb. 1) zeigt: Die  $\tau(p)$ -Kurven von Ar, Kr und Xe fallen im Bereich kleiner Drucke zunächst

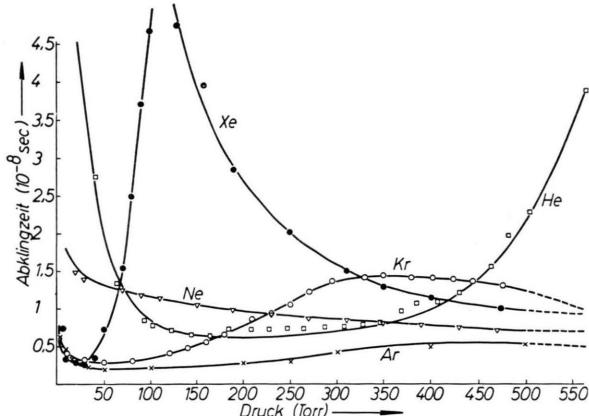


Abb. 1. Abklingzeiten von reinen Edelgasen.

ab und durchlaufen dann ein Maximum. Dieses ist umso höher und liegt bei umso kleineren Drucken, je größer die Ordnungszahl des Edelgases ist. Die Kurve für Ne besitzt zwar in dem untersuchten Druckbereich noch kein Maximum, zeigt aber einen Verlauf, der ein flaches Maximum bei Drucken über 500 Torr vermuten lässt.

Die Ähnlichkeit der  $\tau(p)$ -Kurven und die Tatsache, daß sich viele Eigenschaften der Edelgase monoton mit der Ordnungszahl ändern, berechtigt zu der Annahme, daß hier ein Mechanismus vorliegt, der für diese Edelgase im wesentlichen der gleiche ist.

Die Termschemata der Edelgase besitzen u. a. folgende gemeinsame charakteristische Merkmale (Abb. 2): Das tiefste angeregte Niveau eines Edelgases ist metastabil und liegt etwa 4 eV unterhalb der Ionisierungsgrenze. Alle übrigen Anregungsniveaus, wovon noch ein weiteres metastabil ist, liegen daher in dichter Folge über diesem metastabilen Niveau. Diese Termeigenschaften und die rasche Abnahme der Diffusionskonstanten der metastabilen Edelgasatome mit steigender Ordnungszahl – von Ne bis Xe um etwa eine Zehnerpotenz – legt für das Auftreten der Maxima in den  $\tau(p)$ -Kurven folgende Deutung nahe:

Die strahlungsfähigen Anregungsniveaus werden sowohl direkt als auch durch Stufenprozesse über

die metastabilen Zustände indirekt besetzt. Für die direkte Anregung in einem Edelgas kommen lediglich Elektronen in Frage, deren Energien größer

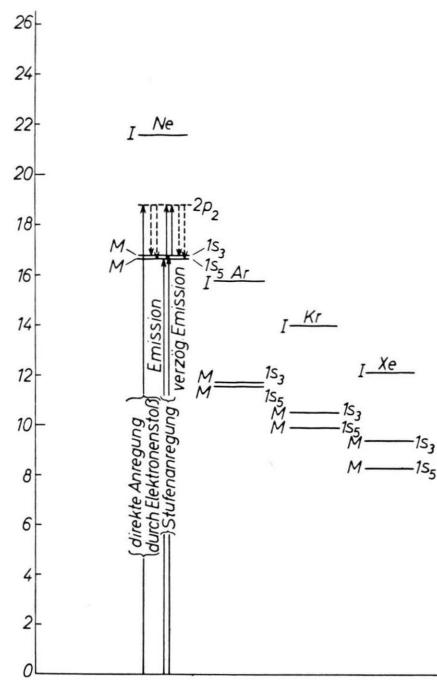


Abb. 2. Zum Anregungsmechanismus der Edelgase.

sind als die Anregungsenergie des tiefsten metastabilen Niveaus, also im wesentlichen Primärelektronen und relativ schnelle Sekundärelektronen. Elektronen kleinerer Energie werden solange elastisch an Atomen im Grundzustand gestreut, bis sie auf ein metastabiles Atom treffen, das sie in ein höheres, strahlungsfähiges Niveau überführen können. Diese Stufenanregung erleidet also gegenüber der direkten Anregung eine Verzögerung. Die Überlagerung von direkter und verzögerte Anregung führt unter Berücksichtigung der relativen Häufigkeiten dieser Prozesse, d. h. der entsprechenden relativen Emissionsintensitäten, zu einem Maximum in den  $\tau(p)$ -Kurven.

Stufenanregungen erfolgen praktisch nur über metastabile Atome, die man als ein Gas mit wesentlich kleineren Anregungsspannungen ( $< 5$  eV) betrachten kann. Die Konzentration der metastabilen Atome und ihre Abhängigkeit vom Druck ist von Bedeutung für den Mechanismus.

Unter der Voraussetzung, daß die metastabilen Atome nur durch Stöße mit anderen Teilchen und die Diffusion zur Wand verloren gehen, läßt sich der stationäre Zu-

stand durch die Differentialgleichung

$$R = -D_m \Delta n + Z n \quad (1)$$

beschreiben. Dabei deutet  $R$  die Anzahl der pro Zeiteinheit erzeugten metastabilen Atome,  $D_m$  die Diffusionskonstante derselben,  $n$  ihre Konzentration und  $Z$  die Stoßzahl, die zur Vernichtung von metastabilen Atomen im Gas führt.

Die Stoßzahl  $Z$  setzt sich aus mehreren Gliedern zusammen, die den verschiedenartigen Möglichkeiten der Vernichtung von metastabilen Atomen durch Stöße im Gas entsprechen. Es handelt sich um folgende Elementarprozesse (s. Abb. 3):

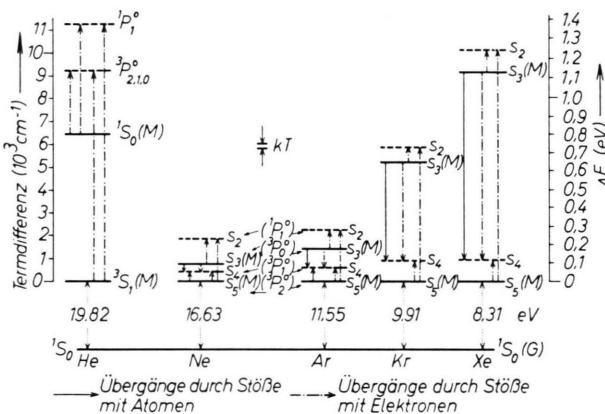


Abb. 3. Zur Vernichtung metastabiler Edelgasatome durch Stöße.

1. Zweierstöße mit neutralen Atomen im Grundzustand. Dabei können a) höherliegende strahlungsfähige Niveaus (inelastic collisions), b) tieferliegende strahlungsfähige Niveaus besetzt werden (superelastic collisions) und c) Strahlungsübergänge in den Grundzustand erzwungen werden.

2. Zweierstöße mit Ionen oder Elektronen. Dabei sind grundsätzlich die gleichen Übergänge möglich wie unter 1. Für Stöße mit Ionen scheiden die Fälle a) und b) jedoch praktisch aus, weil hierfür die Wirkungsquerschnitte wegen der relativ geringen Geschwindigkeiten zu klein sind.

3. Dreierstöße mit neutralen Atomen, Ionen, Elektronen. Dabei können angeregte Moleküle gebildet werden, die durch Ausstrahlung in den Grundzustand übergehen und anschließend dissoziieren können.

Die unter 1. und 2. angeführten Übergänge sind druckproportional. Für 2. muß man dabei voraussetzen, daß die Ladungsträgerdichte ebenfalls druckproportional ist. Die unter 3. angeführten Prozesse sind dagegen proportional mit  $p^2$ . Man erhält

$$Z = A p + B p^2. \quad (2)$$

Setzt man diesen Ausdruck sowie  $D_m = D_0/p$  in (1) ein, so folgt

$$R = -(D_0/p) \Delta n + p(A + B p) n. \quad (3)$$

$R$  ist im allgemeinen orts- und druckabhängig. Da die Funktion  $R$  nicht genau genug bekannt ist, soll die Differentialgleichung (3) hier nicht gelöst werden. Unter Vernachlässigung der Diffusion erhält man bei höheren Drucken

$$n = R/(A p + B p^2). \quad (4)$$

Die Konstanten  $A$  und  $B$  wurden für das He-Niveau  $^3S_1$  und die Niveaus  $^3P_2$  von Ne und Ar, also jeweils für das tiefere der beiden metastabilen Niveaus, von anderen Autoren gemessen, und zwar unter Bedingungen, bei denen Stöße zwischen metastabilen Atomen und Elektronen zu vernachlässigen sind<sup>6-8</sup>. Für diese metastabilen Niveaus hängt die Konstante  $A$  bei Zimmertemperatur wesentlich von der Energiedifferenz zum nächsthöheren strahlungsfähigen Niveau ab, da dieses thermisch besetzt werden muß. Für Ne kann man  $B p^2$  gegenüber  $A p$  bei Zimmertemperatur vernachlässigen. Für He und Ar sind diese Energiedifferenzen so groß, daß die Konstante  $B$  zu berücksichtigen ist. Für die entsprechenden metastabilen Niveaus von Kr und Xe liegen bisher noch keine Meßergebnisse vor.

Beim Beschuß mit schnellen Elektronen sind jedoch auch die Stöße zwischen metastabilen Atomen und Elektronen zu berücksichtigen, die den Faktor  $A$  vergrößern, da ja im Gegensatz zu den Atomen sehr viele Elektronen genügend Energie besitzen, um bei Stößen mit metastabilen Atomen höhere Niveaus zu besetzen.

Für den Anregungsmechanismus ist natürlich auch noch das zweite, höher gelegene metastabile Niveau in Betracht zu ziehen, das außer durch einen strahlungsfreien Übergang zu einem höher liegenden, instabilen Niveau auch noch durch einen Übergang zu dem tieferliegenden, instabilen Niveau entleert werden kann. Da hierfür keine kinetische Energie benötigt wird, ist ein solcher Übergang grundsätzlich bei jedem Stoß möglich. Es ist daher anzunehmen, daß jeweils für das höhere metastabile Niveau der Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe die Verluste durch Zweierstöße mit Atomen größer sind als für das tiefere, und hierfür somit das Glied  $B p^2$  (Dreierstöße) gegenüber  $A p$  (Zweierstöße) vernachlässigt werden kann. Beim He befindet sich zwischen den beiden metastabilen Niveaus jedoch kein instabiles Anregungsniveau, so daß bei einem Übergang zu dem tieferliegenden (metastabilen) Niveau die Gesamtzahl der metastabilen Atome unverändert bleibt.

Betrachtet man beide metastabilen Niveaus gemeinsam und setzt voraus, daß für die gesamte Besetzungsanzahl beider Niveaus die Dreierstöße gegenüber den Zweierstößen vernachlässigbar sind, so ergibt sich, daß die Konzentration der metastabilen Edelgasatome mit zunehmendem Gasdruck bis zu einem Maximalwert

$$n = C/A \quad (5)$$

ansteigt. Dabei wurde für die intensiv leuchtende Zone um die Einschussstelle der Elektronen  $R = C p$  gesetzt.

<sup>6</sup> F. A. GRANT u. A. H. FUTCH, Bull. Amer. Phys. Soc. **1**, 22 [1956].

<sup>7</sup> A. V. PHELPS u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **89**, 1202 [1953].

<sup>8</sup> A. H. FUTCH u. F. A. GRANT, Phys. Rev. **104**, 356 [1956].

Bei weiterer Druckzunahme wird die Konzentration der metastabilen Atome, bedingt durch Dreierstöße, wieder kleiner werden.

Die relative Lage der metastabilen Edelgasniveaus zu den benachbarten instabilen Niveaus und die verschiedenen Möglichkeiten für strahlungslose Übergänge zu diesen sind aus Abb. 3 zu ersehen.

Die Häufigkeit der Stufenanregungen und damit die Intensität der dadurch bedingten Emission ist *cet. par.* der Konzentration der metastabilen Atome proportional. Ihre Verzögerungen sind jedoch um so kleiner, je häufiger sie sind, d. h. je größer die Intensität der entsprechenden Emission ist. Da mit steigendem Gasdruck die Konzentration der metastabilen Atome größer wird, nimmt die Intensität der „verzögerten Emission“ zu, ihre Phasendifferenz gegenüber der direkt angeregten Emission dagegen ab. Gemessen wird die Phase der resultierenden Emission, die unter den angeführten Bedingungen ein Maximum durchlaufen muß.

Von der Bremsenergie des Primärelektrons tritt etwa die Hälfte zunächst als kinetische Energie der Sekundärelektronen in Erscheinung. Ihre Geschwindigkeitsverteilung entspricht wegen der hohen Energien der Primärelektronen im wesentlichen den optischen Übergangswahrscheinlichkeiten in das Ionisationskontinuum<sup>9, 10</sup>, d. h. die Anzahl der Sekundärelektronen nimmt mit ihrer Energie monoton ab. Daraus ist die Anzahl der langsameren Sekundärelektronen, die nur noch Stufenanregungen auslösen können, sehr groß, während die Anzahl der schnelleren Elektronen, die auch direkte Anregungsprozesse verursachen können, wesentlich geringer ist. Die langsamen Sekundärelektronen vermehren sich außerdem noch auf Kosten der schnelleren, da diese durch Anregungs- und Ionisierungsprozesse laufend Energie verlieren.

Neben der Stufenanregung ist auch die Rekombinationsstrahlung zu betrachten. Aus den  $\tau(p)$ -Kurven allein kann jedoch Stufenanregung und Strahlungsrekombination nicht voneinander trennen, da für beide Fälle ein ähnlicher Kurvenverlauf zu erwarten ist. Aus den Spektren kann man jedoch beurteilen, wann die Strahlungsrekombination für den Leuchtmechanismus ohne Bedeutung ist.

#### Die Spektren der reinen Edelgase

Die beim Beschuß von He und Ne mit schnellen Elektronen emittierten Spektren wurden bereits von SCHMIDT<sup>1</sup> untersucht. Das Spektrum von Ar ist nur unter extrem reinen Verhältnissen zu beobachten. Dies gilt auch für relativ hohe Ar-Drucke. (Beispielsweise beobachtet man

bei einem Ar-Druck von 500 Torr und einer N<sub>2</sub>-Beimengung von nur 1% lediglich Banden der 2. positiven Stickstoffgruppe.) Das Ar-Kontinuum tritt selbst bei einem Druck von 300 Torr nur in jenem Bereich in Erscheinung, in dem auch die Ionisierungsdichten sehr groß sind, nämlich im Zentrum des primären Elektronenbündels.

Die Spektren des Kr zeigen ein Kontinuum, das sich mit nahezu gleichmäßiger Intensität über den gesamten untersuchten Spektralbereich (ca. 4000 bis 6000 Å) erstreckt. Besonders intensiv ist das Xe-Kontinuum. Aber auch dieses wurde – was für die Deutung der  $\tau(p)$ -Kurven sehr wesentlich ist – erst bei einem Druck von 200 Torr beobachtet.

Die kontinuierliche Strahlung ist erst bei höheren Drucken von Bedeutung und besitzt einen Einfluß auf die  $\tau(p)$ -Kurven. Für das Maximum in der  $\tau(p)$ -Kurve von Xe ist das Kontinuum jedoch praktisch ohne Einfluß, da dieses erst bei einem Druck (200 Torr) in Erscheinung trat, bei dem das Maximum der  $\tau(p)$ -Kurve, das bei etwa 100 Torr liegt, bereits überschritten ist. Das Xe-Maximum ist also offenbar vorwiegend auf die Stufenanregung zurückzuführen.

#### B. Abklingzeiten und Spektren der Lumineszenz von Edelgasgemischen

Die ausgeprägten Maxima der  $\tau(p)$ -Kurven des reinen Kryptons und des reinen Xenons legten es nahe, die Abklingzeiten dieser Gase auch in Gegenwart von Fremdgasen zu untersuchen.

Da die Wirkungsquerschnitte für die Vernichtung von metastabilen Edelgasatomen durch Stöße mit Molekülgasen im allgemeinen wesentlich größer sind als bei Stößen mit einatomigen Gasen, wurden den Edelgasen Krypton und Xenon in geringen Mengen Stickstoff bzw. Sauerstoff beigemengt und die Abklingzeiten und die Spektren dieser Gemische untersucht.

#### Kr/O<sub>2</sub>- und Kr/N<sub>2</sub>-Gemische

Zunächst wurde die  $\tau(p)$ -Kurve für Gemische aus 20 Torr O<sub>2</sub> + Kr gemessen; der O<sub>2</sub>-Druck blieb also konstant, während der Partialdruck des Kryptons variiert wurde. Abb. 4 zeigt die Kurve für diese Gemische im Vergleich zur  $\tau(p)$ -Kurve des reinen Kryptons. Durch die Beimengung des Sauerstoffs

<sup>9</sup> E. FERMI, Z. Phys. **29**, 315 [1924].

<sup>10</sup> A. E. GRÜN, Z. Naturforsch. **9a**, 55 [1954].

ist die Abklingzeit bei 50 Torr Kr bereits kleiner als  $10^{-9}$  sec und steigt mit zunehmendem Kr-Partialdruck nur sehr langsam wieder an.

Die Spektren dieser Gemische zeigen, daß das von reinem Kr bei höheren Drucken emittierte Kontinuum durch den Sauerstoff gelöscht wird. Die Lö-

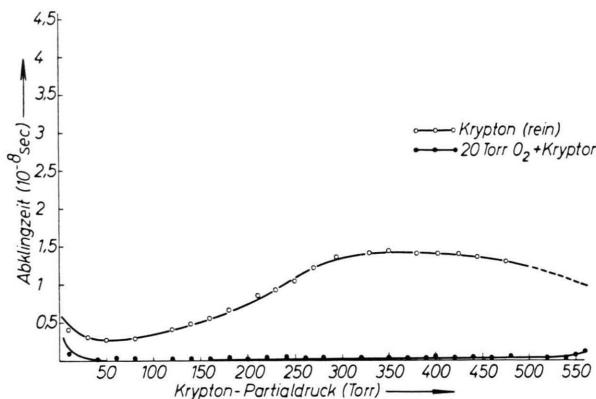


Abb. 4. Abklingzeiten von Krypton/Sauerstoff-Gemischen.

schung des Kr-Kontinuums könnte auf das Einfangen von Elektronen durch den Sauerstoff zurückzuführen sein. Sauerstoff-Banden wurden nicht beobachtet.

Da beim Krypton das Maximum der  $\tau(p)$ -Kurve erst bei einem Druck beobachtet wurde, bei dem das Kontinuum bereits sehr intensiv ist und durch die Beimengung von Sauerstoff sowohl das Maximum der  $\tau(p)$ -Kurve als auch das Kr-Kontinuum verschwindet, konnte auch durch diese Versuche nicht entschieden werden, ob das Maximum der  $\tau(p)$ -Kurve auf das Kontinuum oder auf die Stufenanregung zurückzuführen ist. Wahrscheinlich werden beide Umstände gemeinsam dazu beitragen. Die Beimengung von Stickstoff zum Krypton hat das Auftreten von  $N_2^+$ -Banden und eine geringfügige Intensitätsabnahme des Kr-Kontinuums zur Folge.  $N_2$ -Banden wurden nicht beobachtet.

In reinem Stickstoff treten dagegen neben den  $N_2^+$ -Banden auch  $N_2$ -Banden auf, wovon die 2. positive Gruppe besonders intensiv ist. Dieses Bandensystem kann aber durch schnelle Primärelektronen kaum angeregt werden, da es zum Triplet-System gehört, während der Grundzustand des neutralen  $N_2$ -Moleküls ein Singulett-Term ist. Für die Anregung kommen daher in erster Linie Sekundärelektronen in Frage. Die hierfür notwendige Mindestenergie beträgt etwa 11 eV. Sekundärelektronen mit Energien über 11 eV werden aber in Kr/ $N_2$ -Gemischen mit geringen Stickstoff-Gehalten in der Regel durch unelastische Stöße mit Kr-Atomen schon Energie verloren haben, bevor sie einem Stickstoff-

Molekül begegnen. In Ne/ $N_2$ -Gemischen wurden hingegen von SCHMIDT<sup>1</sup> neben den  $N_2^+$ -Banden auch  $N_2$ -Banden der 2. positiven Gruppe beobachtet. Dies ist verständlich, da die tiefste Anregungsenergie des Ne-Atoms 16,6 eV beträgt und somit Sekundärelektronen kleinerer Energie mit den Ne-Atomen im Grundzustand nur elastisch stoßen können. Daher stehen die Sekundärelektronen mit Energien zwischen 11 und 16,6 eV in diesem Falle für die Anregung der 2. positiven Stickstoffgruppe zur Verfügung.

#### Xe/ $O_2$ - und Xe/ $N_2$ -Gemische

Die Abklingzeit von reinem Xenon beträgt bei einem Druck von 100 Torr etwa  $5 \cdot 10^{-8}$  sec. Bei einem  $O_2$ -Gehalt von nur 1% ist sie schon auf  $7 \cdot 10^{-9}$  sec gesunken; bei 10%  $O_2$  ist sie bereits kleiner als  $1 \cdot 10^{-9}$  sec (Abb. 5).

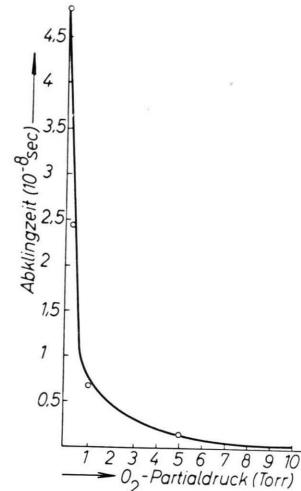


Abb. 5. Abklingzeiten von Xenon/Sauerstoff-Gemischen konstanter Totaldrückes ( $p_{\text{tot}} = 100$  Torr).

Die Spektren von Xe/ $O_2$ -Gemischen mit 20 Torr Xe und  $O_2$ -Partialdrucken zwischen 1 und 200 Torr zeigen lediglich Bogen- und Funkenlinien des Xenons und keinerlei Banden oder Kontinua (Abb. 6 \*\*). Bemerkenswert ist jedoch, daß durch die Beimengung des Sauerstoffs verschiedene Xe-Linien stark geschwächt werden. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf eine Entleerung spezieller Anregungsniveaus zurückzuführen. Bei einem Xenondruck von etwa 200 Torr beobachtet man zwischen 5200 und 5600 Å Banden (Abb. 7). Außerdem wird die bei 200 Torr bereits wahrnehmbare kontinuierliche Emission des Xenons durch den Sauerstoff gelöscht.

Diese Banden werden von Sauerstoff-Xenon-Molekülen emittiert. Sie sind bereits von anderen Auto-

\*\* Abb. 6, 7 auf Tafel S. 404 a.

ren<sup>11, 12</sup> unter physikalisch ähnlichen Bedingungen in Gasentladungen durch Xenon mit geringen Mengen Sauerstoff beobachtet worden, die sie dem Elektronenübergang  $O(^1S_0)Xe(^1S_0) \rightarrow O(^1D_2)Xe(^1S_0)$  zuordnen,

Dieser Übergang stimmt annähernd mit dem des ungestörten O-Atoms überein, der ein Quadrupolübergang ist; hierbei wird die bekannte grüne Nordlicht-Linie 5577 Å emittiert. Diese Linie ist im Laboratorium jedoch nur dann zu beobachten, wenn man durch einen Kunstgriff für eine große Besetzungszahl des Ausgangsniveaus  $^1S_0$  sorgt, indem man einem Edelgas sehr geringe Mengen von Sauerstoff zusetzt. Durch das Edelgas wird die Diffusion der metastabilen Sauerstoffatome  $^1S_0$  zur Wand verlangsamt und deren Vernichtung durch Stöße mit Sauerstoff-Molekülen verringert. Dabei werden aber auch Sauerstoff-Edelgas-Moleküle gebildet, so daß in künstlichen Lichtquellen in der Regel gleichzeitig mit den Nordlicht-Linien des Sauerstoffs die entsprechenden Sauerstoff-Edelgas-Banden beobachtet werden<sup>13-15</sup>.

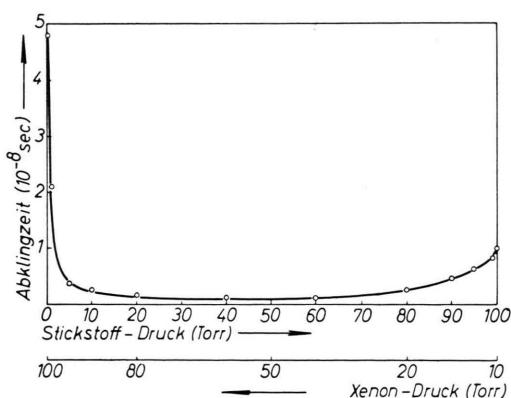


Abb. 8. Abklingzeiten von Xenon/Stickstoff-Gemischen konstanter Totaldrucks ( $p_{tot} = 100$  Torr).

Abklingzeiten von  $Xe/N_2$ -Gemischen wurden bereits von HANLE und SCHMIDT<sup>2</sup> gemessen. Abb. 8 zeigt eine  $\tau(p)$ -Kurve von  $Xe/N_2$ -Gemischen konstanter Totaldrucks (100 Torr). Wie ersichtlich, wird die Abklingzeit von Xe bereits durch geringe  $N_2$ -Beimengungen, ähnlich wie bei  $O_2$ , erheblich verkürzt. Dieser Effekt ist bei  $N_2$  jedoch kleiner als bei  $O_2$ . Der Unterschied zwischen  $O_2$  und  $N_2$  ist offen-

bar darauf zurückzuführen, daß der Sauerstoff negative Ionen ( $O^-$  und  $O_2^-$ ) bildet. Dadurch kann ein merklicher Bruchteil langsamer Sekundärelektronen von diesem eingefangen werden und für die Stufenanregung verloren gehen.

Bei höheren Stickstoffbeimengungen steigt die Abklingzeit monoton bis zu dem Wert für reinen Stickstoff ( $10^{-8}$  sec) an. Im Spektrum beobachtet man bei sehr kleinen Stickstoff-Konzentrationen neben den Xe-Linien nur Banden der 1. positiven Stickstoffgruppe (Anregungsenergie  $> 7$  eV), während die Banden der 2. positiven Stickstoffgruppe (Anregungsenergie  $> 11$  eV) wegen der Konkurrenz der Xe-Atome durch Sekundärelektronen kaum noch angeregt werden können.

#### Ne/Ar-Gemische

Untersuchungen der Edelgasgemische  $He/Ne$ ,  $He/N_2$  und  $Ar/N_2$ , die von SCHMIDT<sup>1</sup> und von HANLE und SCHMIDT<sup>2</sup> durchgeführt wurden, haben ergeben, daß die  $\tau(p)$ -Kurven dieser Gemische jeweils ein Maximum besitzen. Das deutet auf eine verzögerte Anregung durch Stöße zweiter Art hin. Für  $He/Ne$ -Gemische konnte dies inzwischen von FRIEDL und HAGEN<sup>16</sup> auf Grund spektroskopischer Untersuchungen an einer kapazitiven Hochfrequenzentladung bestätigt werden.

Stöße zweiter Art zwischen den beiden Partnern sind bei den oben genannten Gemischen zu erwarten, da die Gaskomponenten mit den kleineren Ionisierungsspannungen Anregungsniveaus besitzen, die speziellen Anregungsniveaus – insbesondere auch metastabilen Niveaus – der anderen Gaskomponente benachbart sind.

In diesem Zusammenhang wurden Gemische zweier Edelgase untersucht, bei denen eine Anregung der leichter ionisierbaren Gaskomponente durch Stöße zweiter Art praktisch ausgeschlossen ist. Dies ist der Fall, wenn sich die Ionisierungsenergien der beiden Gaskomponenten um größere Beträge unterscheiden. Die Termschemata der Edelgase (Abb. 2) zeigen, daß die Edelgase Ne und Ar diese Forderung erfüllen. Das tiefste Anregungsniveau des neutralen Ne-Atoms liegt nämlich bereits um 0,9 eV über der Ionisierungsenergie des Argons,

<sup>11</sup> C. D. COOPER u. M. LICHTENSTEIN, Phys. Rev. **109**, 2026 [1958].  
<sup>12</sup> C. KENTY, J. O. AICHER, E. B. NOEL, A. PORITSKY u. V. PAOLINO, Phys. Rev. **69**, 36 [1946].

<sup>13</sup> L. VEGARD u. G. KVIFTE, Nature, Lond. **162**, 967 [1948].

<sup>14</sup> H. G. JENKINS, J. N. BOWTELL u. R. W. STRONG, Nature, Lond. **163**, 401 [1949].

<sup>15</sup> R. HERMAN, CH. WENIGER u. L. HERMAN, Phys. Rev. **82**, 751 [1951].

<sup>16</sup> W. FRIEDL u. S. HAGEN, Optik **15**, 686 [1958].

so daß die Wirkungsquerschnitte für Anregungen durch Stöße zweiter Art zwischen den Atomen sehr klein sind.

Die  $\tau(p)$ -Kurven für die untersuchten Ne/Ar-Gemische im Vergleich zur  $\tau(p)$ -Kurve des reinen Neons zeigt Abb. 9. Es wurde zunächst die  $\tau(p)$ -

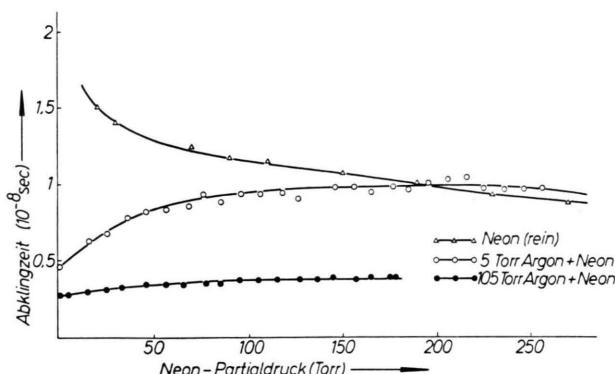


Abb. 9. Abklingzeiten von Neon/Argon-Gemischen.

Kurve für Gemische, aus 5 Torr Ar + Ne gemessen. Die Abklingzeiten dieser Gemische nehmen mit steigendem Ne-Druck monoton zu. Bei höheren Ne-Drucken nähert sich die  $\tau(p)$ -Kurve der Gemische der Kurve des reinen Neons. Dieser Verlauf erklärt sich einfach aus der Überlagerung der Ar- und Ne-Lumineszenz und zeigt, daß praktisch keine Wechselwirkung zwischen angeregten Ne-Atomen und der Ar-Lumineszenz vorhanden ist. Außerdem kommt in dem Kurvenverlauf auch die Tatsache zum Ausdruck, daß die Lichtausbeute des Argons beträchtlich größer ist als diejenige des Neons<sup>17</sup>, da anderenfalls für die  $\tau(p)$ -Kurve der Gemische ein wesentlich steilerer Anstieg zu erwarten wäre. Der Einfluß der relativ großen Lichtausbeute des Argons auf die Abklingzeit der Gesamtemission der Gemische tritt bei der unteren  $\tau(p)$ -Kurve noch auffallender in Erscheinung. Hier hat die Beimengung von Neon kaum noch einen Einfluß auf die Abklingzeit.

#### Ar/Xe-Gemische

Die Termschemata des Ar-Atoms und des Xe-Atoms (vgl. auch Abb. 2) zeigen, daß den beiden metastabilen Ar-Niveaus mehrere Anregungsniveaus des Xe-Atoms benachbart sind, womit eine notwen-

dige Voraussetzung für eine nachweisbare Anregung der Xe-Atome durch Stöße zweiter Art mit metastabilen Ar-Atomen erfüllt ist. Um zu entscheiden, ob derartige Stöße in Ar/Xe-Gemischen von Bedeutung sind, wurden die  $\tau(p)$ -Kurven solcher Gemische aufgenommen.

Die  $\tau(p)$ -Kurve für Gemische aus 20 Torr Ar + Xe (Abb. 10) besitzt zwei Maxima: Das eine liegt bei einem Xe-Druck von etwa 20 Torr, das zweite bei etwa 150 Torr Xe. Hierfür wird folgende Deutung versucht: Mit zunehmendem Xe-Druck wird die Energieübertragung der metastabilen Ar-Atome auf

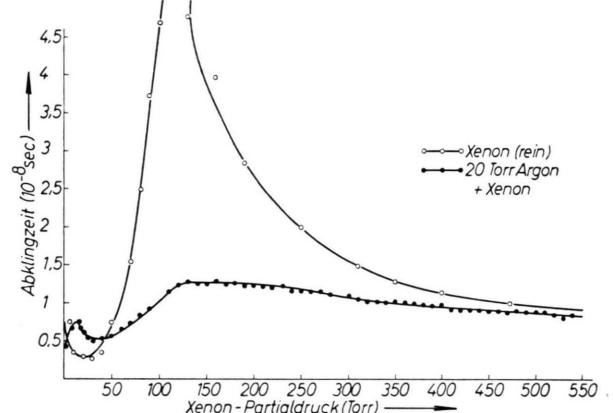


Abb. 10. Abklingzeiten von Xenon/Argon-Gemischen.

Xe-Atome häufiger, ihre Verzögerung damit aber kleiner, so daß die Abklingzeit ein Maximum durchlaufen muß. Der zweite Anstieg der Abklingzeit dürfte auf die Stufenanregung der Xe-Atome zurückzuführen sein.

Die Spektren von Ar/Xe-Gemischen zeigen zwei Banden, die weder in reinem Argon noch in reinem Xenon in Erscheinung treten<sup>18</sup>. Sie wurden von JONGERIUS, KOEVERINGE und OSKAM<sup>19</sup> im Glimmsaum des negativen Glimmlichtes entdeckt und werden vermutlich von ArXe-Molekülen emittiert.

Herrn Prof. Dr. W. HANLE, Herrn Prof. Dr. A. SCHMILLEN und Herrn Priv.-Doz. Dr. A. SCHARMANN danke ich für wertvolle Anregungen und Diskussionsbeiträge, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums und die Überlassung von Geräten, der Fa. Schunk und Ebe für eine Geldspende und der Fa. Arthur Pfeifer für Vakuum-Pumpen.

<sup>17</sup> J. A. NORTHRUP u. J. C. GURSKI, Nuclear Instrum. **3**, 207 [1958].

<sup>18</sup> W. FRIEDEL, Z. Naturforsch. **14a**, 848 [1959].

<sup>19</sup> H. M. JONGERIUS, J. L. VAN KOEVERINGE u. H. J. OSKAM, Physica **25**, 406 [1959].

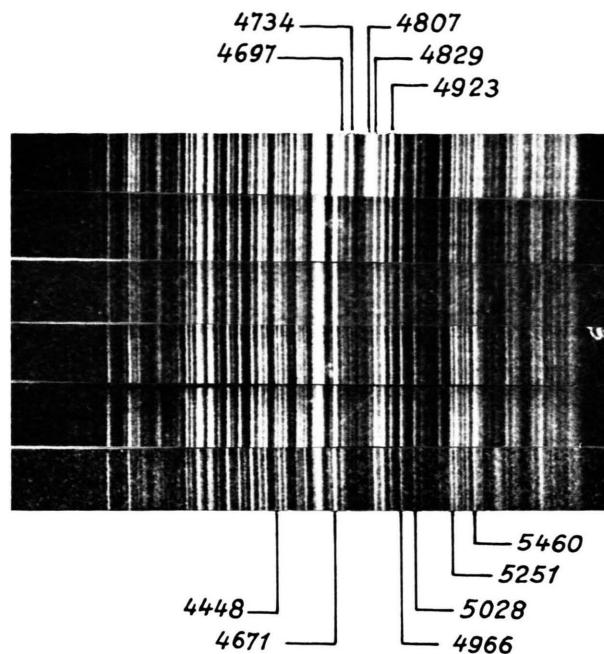


Abb. 6. Spektren von Xenon/Sauerstoff-Gemischen  
( $p_{Xe} = 20$  Torr).

|                                    |                                      |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| 20 Torr Xe                         | 20 Torr Xe + 10 Torr O <sub>2</sub>  |
| 20 Torr Xe + 1 Torr O <sub>2</sub> | 20 Torr Xe + 20 Torr O <sub>2</sub>  |
| 20 Torr Xe + 5 Torr O <sub>2</sub> | 20 Torr Xe + 200 Torr O <sub>2</sub> |

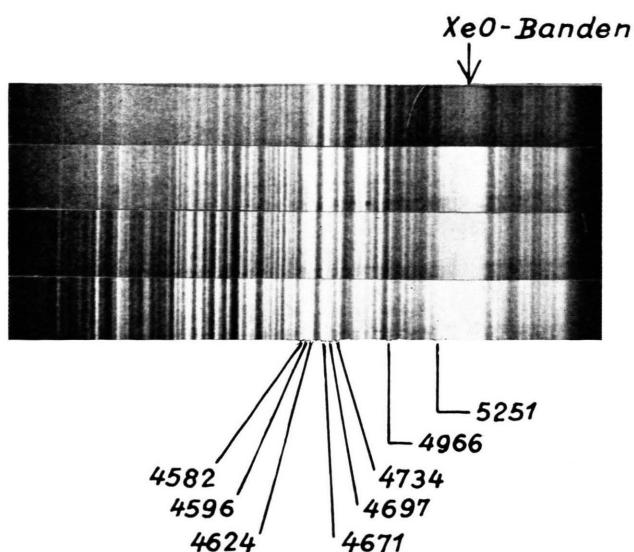


Abb. 7. Spektren von Xenon/Sauerstoff-Gemischen  
( $p_{Xe} = 200$  Torr).

|                                     |                                      |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 200 Torr Xe                         | 200 Torr Xe + 6 Torr O <sub>2</sub>  |
| 200 Torr Xe + 2 Torr O <sub>2</sub> | 200 Torr Xe + 20 Torr O <sub>2</sub> |

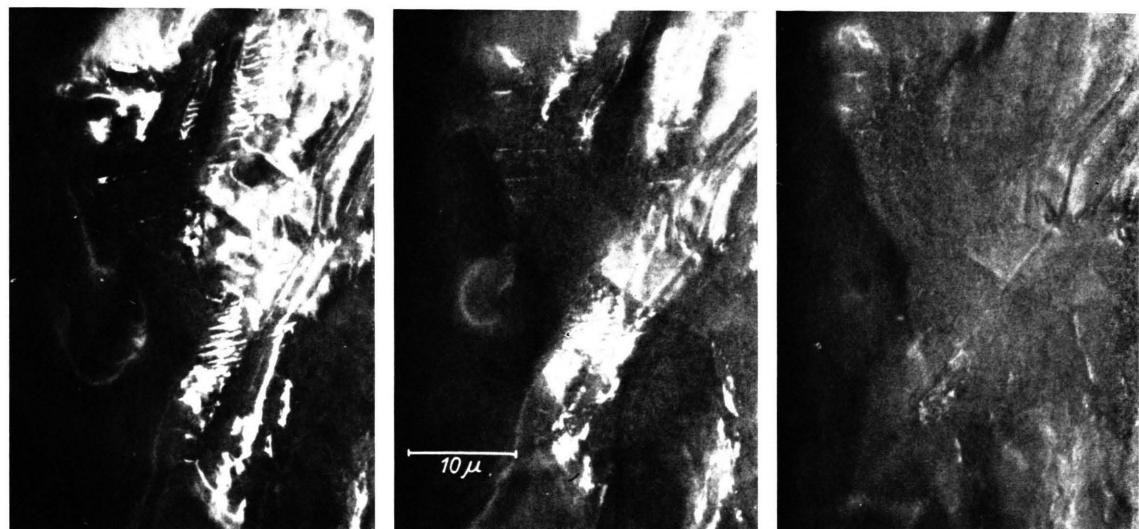


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Dunkelfeldaufnahme von Paraffinschichten im Lichte höherer Beugungsreflexe nach verschiedenen Bestrahlungsdosen: a)  $0.5 \cdot 10^{-4}$  Asec/cm<sup>2</sup>, 10 sec nach Bestrahlungsbeginn, b)  $2 \cdot 10^{-4}$  Asec/cm<sup>2</sup>, 40 sec und c)  $4 \cdot 10^{-4}$  Asec/cm<sup>2</sup>, 80 sec. Die Bestrahlungsintensität betrug  $5 \cdot 10^{-6}$  A cm<sup>2</sup>. Belichtungszeit pro Aufnahme 1 sec.

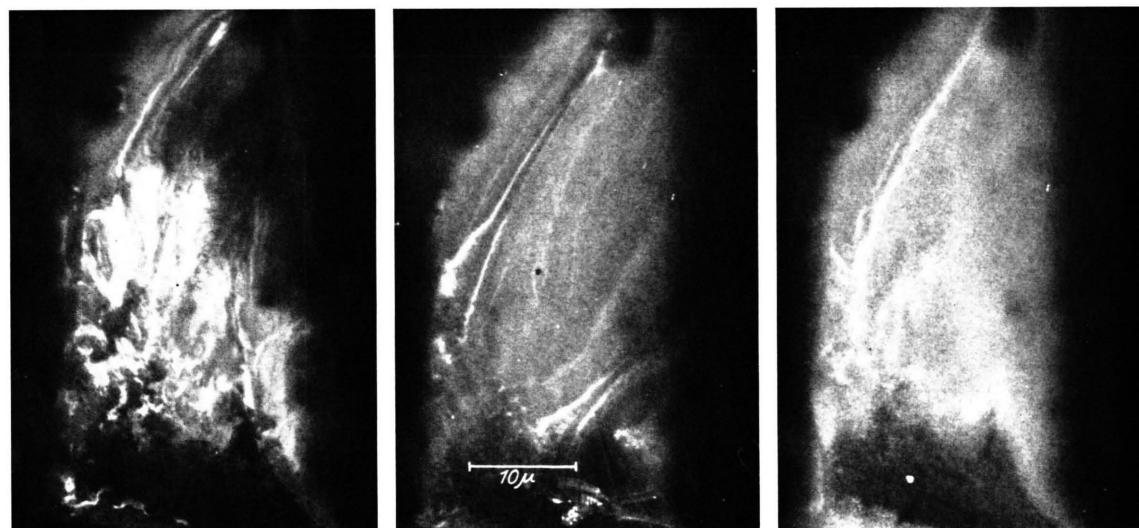


Abb. 2. Wie Abb. 1 mit den gleichen Bestrahlungsdosen a) – c) aber einer 10-mal geringeren Bestrahlungsintensität von  $5 \cdot 10^{-7}$  Asec/cm<sup>2</sup> und daher a) 100 sec, b) 400 sec und c) 800 sec nach Bestrahlungsbeginn. Belichtungszeit pro Aufnahme 10 sec.