

Die Kapillarfunkenstrecke als Lichtquelle für Photoionisationsuntersuchungen*

Von F. J. COMES und H. G. SÄLZER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. 18 a, 594—600 [1963]; eingegangen am 8. März 1963)

In einer Quarzkapillare von 1,5 mm Innendurchmesser entsteht durch die Entladung eines Kondensators, dessen gespeicherte Energie maximal 10 Joule beträgt, in weniger als einer Mikrosekunde ein hochionisiertes Plasma. Die Entladung ist selbstzündend und wird mit einer Wiederholungsfrequenz von 50 Hz betrieben. Das ausgesandte Emissionskontinuum, dessen Entstehungsmechanismus untersucht wurde, ist von einem Linienspektrum überlagert und entspricht der Strahlung eines schwarzen Körpers von $15\ 000\ ^\circ\text{K}$. Die Beobachtung des Gesamtspektrums in einem Gittermonochromator zeigt, daß dieses aus den Funkenlinien ein- und mehrfach ionisierter Atome und einem Kontinuum mit einem Intensitätsmaximum bei $1500\ \text{\AA}$ besteht. Die zeitliche Auflösung der Lichtemission gibt deutlich die für die Erzeugung des Kontinuums notwendige Wandverdampfung wieder. Unter geeigneten Versuchsbedingungen von Verdampfungsrate und Pumpgeschwindigkeit brennt die Entladung ohne äußere Gaszufuhr, wodurch der mittlere Druck in der Kapillare um ein bis zwei Größenordnungen erniedrigt wird. Hierbei tritt ein Mechanismus auf, der die Zündspannung stabilisiert. Sie selbst kann durch Veränderung der Parallelkapazität noch variiert werden.

In früheren Arbeiten wurden intensitätsstarke Lichtquellen beschrieben¹, die für photochemische Untersuchungen im Vakuum-UV geeignet sind. Lichtquellen zur Messung der Photoionisation müssen jedoch andere Bedingungen erfüllen. Sie sollen ein intensitätsstarkes Emissionskontinuum von genügender Stabilität abstrahlen. Außerdem muß ihre Lebensdauer groß genug und die Lichtabstrahlung entweder kontinuierlich oder von einer solchen Wiederholungsfrequenz sein, daß sie groß gegen die Ansprechzeit der Meßinstrumente ist. Da für die Untersuchung von Ionisierungskurven einfacher Gase Photonenenergien zwischen 10 und 20 eV benötigt werden, darf die Lichtquelle nicht mehr mit einem Fenster versehen sein. Aus vakuumtechnischen Gründen ist es deshalb erwünscht, den Gasdruck in der Lichtquelle möglichst gering zu halten. Strahlungsquellen, die mit niedrigem Druck oder gar im Hochvakuum arbeiten, sind aus diesem Grunde und wegen der verminderten Selbstabsorption vorzuziehen.

Strahlungsquellen, die die genannten Bedingungen wenigstens zum Teil erfüllen, werden durch drei verschiedene Typen repräsentiert. Es sind dies der LYMAN-Funke, die schwachkondensierte Heliumentladung bei hohem Druck und Elektronenbeschleu-

niger (Synchrotronstrahlung). Da letztere nur in Ausnahmefällen zur Verfügung stehen, entschieden wir uns für die Verwendung eines LYMAN-Funkens als Strahlungsquelle. Die Funkenentladung eines Kondensators in einem Kapillarrohr benötigt einen geringeren Gasdruck, und es ist zu erwarten, daß die bei einer einzelnen Entladung im fernen UV emittierte Intensität größer ist als die des Heliumkontinuums.

Da alle bisher aus der Literatur bekannt gewordenen Funkenlichtquellen, soweit sie ein kontinuierliches Spektrum abstrahlen, mit einer kleinen Wiederholungsfrequenz ($< 5\ \text{Hz}$) betrieben werden, und weil bei den verwendeten hohen Entladungsenergien die Kapillaren nur eine geringe Lebensdauer besitzen (10^3 bis 10^4 Funkendurchgänge), mußten bei veränderten Konstruktionselementen andere Betriebsbedingungen gewählt werden. Dazu wurde die Wiederholungsfrequenz durch Verringern der Energie pro Entladung erhöht. Das kann zu einem zusätzlichen Intensitätsgewinn führen, da bei hohen Kondensatorladungen die Selbstabsorption im Funkenplasma von wachsendem Einfluß ist.

Die Strahlungsintensität des Gesamtkontinuums eines hochionisierten Plasmas, frei-frei-Strahlung und Grenzkontinua, läßt sich durch den Emissions-

* Vorgetragen auf der Tagung der DPG in Stuttgart, September 1962.

¹ F. J. COMES u. E. W. SCHLAG, Z. phys. Chem., N.F. **21**, 212 [1959]. — E. W. SCHLAG u. F. J. COMES, J. Opt. Soc. Amer. **50**, 866 [1960]. — F. J. COMES, Z. Instrumentenkd. **68**, 69 [1960].



koeffizienten ε_ν der von KRAMERS und UNSÖLD entwickelten Theorie beschreiben². Unterhalb einer Grenzfrequenz ν_g gilt für ε_ν :

$$\varepsilon_\nu = c \overline{(Z+s)^2} \frac{N_e N_i}{(k T)^{1/2}} \left[\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \text{ sec} \text{ d}\nu \text{ ster}} \right].$$

Ist diese Theorie auf das Spektrum eines kondensierten Funkens anwendbar, was aus den Messungen verschiedener Autoren hervorgeht³, so kann hieraus unter der Annahme plausibler Werte für Ionisierungsgrad und Temperatur die Ionendichte N_i zu etwa $10^{18}/\text{cm}^3$ errechnet werden, damit eine für die geplante Anwendung der Lichtquelle brauchbare Strahlungsintensität erzielt werden kann. Oberhalb der Grenzfrequenz nimmt der Emissionskoeffizient ε_ν ab. Es werden also in diesem Spektralgebiet noch höhere Temperaturen und Ionendichten gefordert. Somit wird mindestens ein Druck von 40 Torr in der Kapillare benötigt. Wird die Funkenstrecke mit einer Wechselspannung von 50 Hz gezündet, so erhöht sich der Druck infolge des Ansteigens der mittleren Temperatur in der Kapillare auf über 100 Torr. Da diese Drucke aus verschiedenen Gründen unerwünscht sind, wäre für die Entladung ein Mechanismus erstrebenswert, durch den nur für die Dauer des Funkens der notwendige Druck zustande kommt. Das lässt sich erreichen, wenn die durch die Entladung entstehende Wärme ausreicht, um eine genügende Verdampfung der Elektrode oder Kapillarwand herbeizuführen. Ein solcher Mechanismus ist bei dem Betrieb von LYMAN-Funkenstrecken beobachtet worden⁴.

Die Verdampfungsrate während eines Funken durchgangs wird nicht allein durch die Größe des Verhältnisses von verbrauchter Energie E zur Kapillarwand F (E/F), sondern ebenfalls durch die Entladungszeit bestimmt. Da wegen der erstrebten hohen Zündfolge von 50 Hz der Energiebetrag E pro Entladung begrenzt ist, wird es günstig sein, die Wandoberfläche klein und die Entladungszeit kurz zu machen. Der Verdampfungsprozess während des Funkendurchgangs führt zu sehr niedrigen Gesamtdrucken in der Kapillare und zu einer kleinen Gasdiffusionsrate aus der Lichtquelle, da im Zeitmittel die Gasproduktion durch die kurze Entladungsdauer

($< 1 \mu\text{sec}$) gering ist und die in der Gasphase sich befindenden Atome zum Teil rekombinieren und sich niederschlagen.

Meßanordnung

Die Meßanordnung bestand aus einem Konkavgitter-monochromator mit senkrechtem Einfall, der sowohl für photographische als auch für photoelektrische Registrierung mit einem Photomultiplier eingerichtet war. Das Gitter mit einer Vorzugsrichtung für 800 Å hat einen Radius von 1 m und eine Furchenzahl von 1200/mm. Mit Hilfe einer Drehdurchführung kann das Gitter gedreht und damit das Spektrum an einem festen Austrittsspalt vorbeigeführt werden.

Für die spektrographischen Aufnahmen wurde ein mit Natriumsalizylat sensibilisierter normalempfindlicher Film (17/10 DIN) benutzt. Für die photometrische Auswertung konnten durch senkrechte Verschiebung des Plattenhalters sechs Aufnahmen mit verschiedener Belichtungszeit unter sonst gleichen Bedingungen auf einem Film aufgenommen werden.

Zur spektroskopischen Untersuchung des Niederdruckfunkens mit hoher zeitlicher Auflösung war auf dem Plattenhalter ein Austrittsspalt montiert, hinter dem ein mit einer Natriumsalizylatschicht versehener Multiplier aufgebaut war. Da das Fluoreszenzlicht des Sensibilisators nach einer Messung von THURNAU⁵ bei 4000 Å liegt, wurde der RCA-Multiplier 931A benutzt, dessen größte Empfindlichkeit bei 4000 Å liegt. Der gemessene Dunkelstrom des Multipliers war eine Zehnerpotenz größer als das durch die Kontinuumsintensität zu erwartende Signal. Deshalb wurde der Multiplier mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Halterung der Meßröhre mit der Kühlung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Nach etwa einstündiger Kühlung verringerte sich der Dunkelstrom um vier bis fünf Zehnerpotenzen und war damit klein gegen das zu messende Signal. Ein allmähliches Auskondensieren von Gasen aus der Apparatur (zur Hauptsache Wasser) auf der sensibilisierten Oberfläche des Multipliers hätte zur völligen Undurchlässigkeit für das kurzwellige UV-Licht geführt. Deshalb wurde die gekühlte Multipliererfassung mit einem Spalt versehen, vor dem im Abstand von 1 mm in einer Kupferfassung ein 10 mm großes Glasscheibchen ohne Wandkontakt gestellt war, das den Sensibilisator trug. Durch die Wärmeableitung des Kupfers war die sensibilisierte Fläche nahezu auf Zimmertemperatur. Diese Glasscheibe war größer als der offene Spalt und bedeckte diesen. Es konnten also keine Gasmoleküle in den Spalt gelangen, ohne vorher auf die gekühlte Wand zu treffen. Dabei werden die auskondensierbaren Gase mit großer Wahrscheinlichkeit an der Oberfläche festgehalten.

² H. A. KRAMERS, Phil. Mag. **46**, 836 [1923]. — A. UNSÖLD, Ann. Phys., Lpz. **33**, 607 [1938].

³ E. M. REEVES u. W. H. PARKINSON, Proc. 5th. Int. Conf. on Ionization Phenomena in Gases, Munich 1961, I 1017. — O. TH. HAHN u. W. FINKELNBURG, Z. Phys. **122**, 36 [1944]. — W. FINKELNBURG, Z. Phys. **88**, 297, 763 u. 768 [1934].

⁴ K. WELTNER, Z. Phys. **136**, 631 [1954]. — H. J. KOPP, Diplomarbeit und Dissertation, FU Berlin 1954 und 1956. — G. JAKOBS, Diplomarbeit, FU Berlin 1960.

⁵ D. H. THURNAU, J. Opt. Soc. Amer. **46**, 346 [1956].

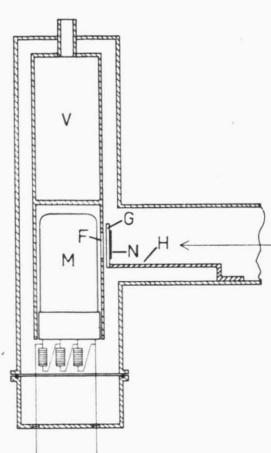


Abb. 1. Halterung und Kühlvorrichtung des Photomultipliers. M Photomultiplier; F spaltförmige Öffnung ($3 \times 10 \text{ mm}^2$); H Kupferbügel; G Glasplatte ($10 \times 15 \text{ mm}^2$); N Natriumsalizylat; V Volumen für Kühlmittel.

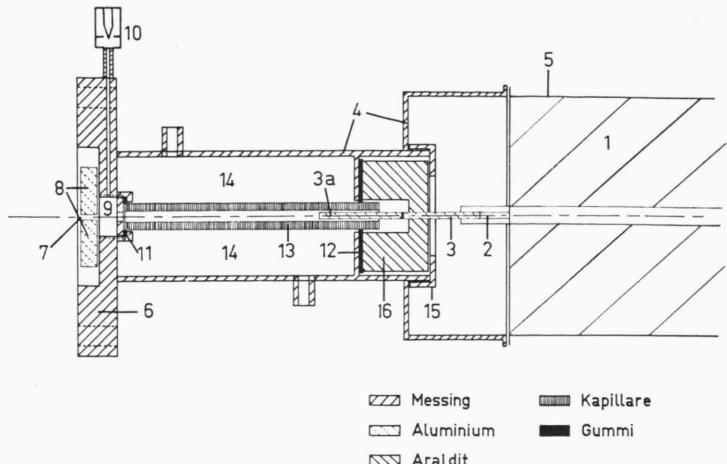


Abb. 2. Lichtquelle. 1 Kondensator; 2 Hochspannungsklemme; 3 und 3a Elektrode; 4 Rückleitung; 5 Geerdetes Gehäuse des Kondensators; 6 Lichtquellenflansch; 7 Vorspalt; 8 Spaltbacken; 9 Gaseinlaß; 10 Regelventil; 11 Gummiring; 12 Flachgummischeibe; 13 Kapillare; 14 Wasserkühlung; 15 Gewindering; 16 Aralditkörper.

Abb. 2 zeigt die wassergekühlte Kapillarfunkensstrecke. Sie ist zur leichteren Auswechselbarkeit der Kapillare mit Gummiringen und -scheiben gegen den äußeren Luftdruck abgedichtet. Um ein Eindringen von Wasser in den Monochromator bei einem eventuellen Bruch der Kapillare zu verhindern, ist sie selbst mit einem in der Abb. 2 der Übersicht halber nicht eingezeichneten Messingröhren überzogen. Die Quarzkapillare ist 5 cm lang und hat einen inneren Durchmesser von 1,5 mm. Zur Verringerung der Selbstinduktion des Ladekreises ist der Kondensator ($0,5 \mu\text{F}$, Bosch) koaxial an die Lichtquelle angeschlossen. Weitere Einzelheiten sind in der Abb. 2 angegeben.

Diskussion der Meßergebnisse

Für eine Entladung mit äußerer Gaszufuhr ergibt sich nach der KRAMERSSchen Theorie für ein Emissionskontinuum mit ausreichender Intensität im Wellenlängengebiet unter 1000 Å ein ungünstig hoher Druck. Da der Pincheffekt für eine Druckerhöhung während der Entladung hier nur wenig beiträgt, wurde versucht, den für eine brauchbare Kontinuumsintensität notwendigen Druck durch Wandabbau beim Funkendurchgang zu erzeugen. Daß dieses nicht nur möglich ist, sondern auch sehr günstige Werte für die Stabilität der Entladung sowie den mittleren Druck in der Kapillare ergibt, soll an Hand der Versuchsergebnisse gezeigt werden.

Die erreichbare Stärke der Wandverdampfung ist für eine vorgegebene Kapillare eine Funktion der

Wandbelastung E/F (Energie pro Fläche) und der Funkendauer. Aus den Dimensionen der Quarzkapillare und der Wärmeleitfähigkeit des Materials ergibt sich die höchstzulässige Energie, mit der die Kapillare bei einem Funken belastet werden kann, zu

$$E_0 \approx 80 \text{ J/f [Joule]}$$

mit der Länge l der Kapillare und der Zündfrequenz f . Den Einfluß der zugeführten Energie auf die Wandverdampfung zeigt Abb. 3. Bei steigender Kondensatorspannung wächst die Konzentration des Siliciums gegenüber der zugelassenen Gase stark an, was durch die Intensität der Linien von Si^{IV} bzw. N^{IV} angezeigt wird. Den Einfluß der Entladungszeit auf die Wandverdampfung zeigt die Tatsache, daß bei der vorliegenden Funkendauer von $< 10^{-6} \text{ sec}$ schon für 1 Joule/cm^2 die kontinuierliche Strahlung recht intensiv ist. Aus der Literatur bekannt gewordene Lichtquellen mit kontinuierlichem Emissionspektrum, die fast alle mit größeren Entladungszeiten arbeiten, weisen E/F -Werte auf, die im allgemeinen um 2 bis 3 Größenordnungen höher liegen. Die benutzte hohe Zündfolge von 50 Hz wird für den niedrigen Wert von E/F ebenfalls von Einfluß sein.

Bei niedrigen Kondensatorenergien ($0,5 \text{ Joule}$) tritt keine merkliche Wandverdampfung auf. Die Entladung zündet nur bei Einlaß von Gas. Der Gasverbrauch, das heißt die sekundlich aus der

Lichtquelle ausströmende Gasmenge, beträgt dann etwa 10^{-2} Torr l/sec. Es ist wünschenswert, den Gasverbrauch möglichst gering zu halten. Dieser sinkt bei zunehmender Wandverdampfung, bis schließlich ein Wert erreicht wird, bei dem die äußere Gaszufuhr vollkommen unterbrochen werden kann. Der Gasverbrauch füllt für diesen Fall um 1 bis 2 Zehnerpotenzen. Der kleinste gemessene Wert betrug 2×10^{-4} Torr l/sec.

Bei der Wandverdampfung wird zunächst Silicium und Sauerstoff frei. Nach dem Funkendurchgang kühlt die Kapillare wieder ab. Hierbei wird aber nicht alles verdampfte Material wieder kondensieren, sondern es bleibt ein Teil des Sauerstoffs in der Gasphase. Ist bei vorgegebenem Strömungswiderstand des Lichtquellenspaltes die O_2 -Produktion so hoch, daß bis zum Beginn eines neuen Funkens genügend O_2 in der Kapillare vorhanden ist, so kann dieser Funke im verbliebenen Sauerstoff wieder zünden. Der Funke brennt dann ohne Gaszufuhr. Es tritt aber außerdem noch eine Stabilisierung der Zündspannung ein, die während des Betriebs sehr langsam ansteigt, wie weiter unten erklärt wird.

Im U_z - ϱ -Diagramm wird durch das PASCHEN-Gesetz bei festem Elektrodenabstand die Zündspannung U_z mit der Dichte ϱ des Gases in Beziehung gesetzt. In diesem Diagramm ist diejenige Kurve K eingetragen, die für einen festen Kapazitätswert den unmittelbar vor einem Funkendurchgang vorhandenen Restgasdruck und damit ein Maß für die Wandverdampfung angibt (Abb. 4). Vermittels dieser

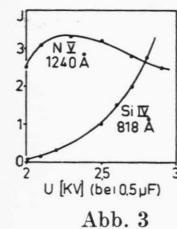


Abb. 3

Abb. 3. Lichtintensität I bei beginnender Wandverdampfung (willkürliche Einheiten) als Funktion der Kondensatorspannung U .

Abb. 4. Stabilisierung der Zündspannung U_z bei Wandverdampfung für den Fall, daß der Betrag der Steigung der Kurve K größer ist als der der PASCHEN-Kurve P.

zweifachen Abhängigkeit zwischen U_z und ϱ wird die ohne äußere Gaszufuhr brennende Entladung auf einen festen Spannungswert U_z , den Schnittpunkt

der beiden Kurven, stabilisiert, wenn dort der Betrag der Steigung der Kurve K größer ist als der der PASCHEN-Kurve. Unterscheiden sich die Steigungen der beiden Kurven im Vorzeichen, so wird die Folge der Spannungswerte U_z alternierend durchlaufen (Pfeilrichtung), bis der stabile Endwert erreicht ist (Abb. 4). Für den Fall, daß die Steigungen gleich groß sind, nimmt die Zündspannung abwechselnd den Wert $U_z + \Delta U_z$ und $U_z - \Delta U_z$ an, wie oszillographische Messungen zeigten.

Wie schon erwähnt, steigt die Spannung U_z beim Betrieb der Lichtquelle sehr langsam an. Dieses führt von der allmählich sich vergrößernden Rauigkeit der Kapillaroberfläche her. Während der Dauer des Stromdurchgangs dringt die entstehende Temperaturwelle etwa 10^{-4} cm tief in die Wand ein. Alle durch den Wandabbau entstandenen Unebenheiten, die größer als diese Eindringtiefe sind, wirken sich für die Entladung als Oberflächenvergrößerung aus. Dadurch sinkt die Wandtemperatur, wodurch ein Anstieg der Kurve K erfolgt. Infolgedessen wandert der Schnittpunkt auf der PASCHEN-Kurve. Im Nahdurchschlaggebiet der PASCHEN-Kurve ergibt das ein Ansteigen der Zündspannung U_z .

Die Spannung ist im Falle der Wandverdampfung für eine feste Lichtquelle zunächst nicht regelbar. Die Zündspannung U_z wird nur durch die Größe der Wandverdampfung festgelegt. Aber gerade diese läßt sich durch die Größe der Parallelkapazität variieren. Abb. 5 zeigt das Ergebnis. Bei Vergröße-

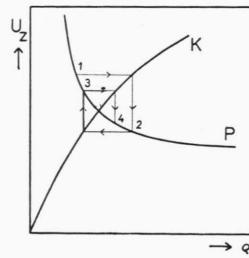
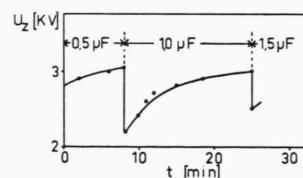


Abb. 4

Abb. 5. Zündspannung U_z bei verschiedenen Kapazitäten.

zung der Kapazität wird die Steigung von K und damit U_z verkleinert. Da die Zündspannung durch den angegebenen Mechanismus beim Betrieb langsam ansteigt, kann diesem Effekt durch eine Kapazitätserhöhung entgegengearbeitet werden. Die Lichtintensität bleibt dabei konstant. Durch diese Maßnahme wird erst nach einer entsprechend längeren Zeit der maximale Wert von U_z erreicht, bei dem für die vorgegebene Kapazität die Steigung der PASCHEN-Kurve größer wird als die der Kurve K, so daß kein stabiles Brennen der Entladung mehr gewährleistet ist. Die maximale Brenndauer mit einer

Quarzkapillare und einer Parallelkapazität von $0,5 \mu\text{F}$ betrug 30 min. Während Pyrexkapillaren eine längere Lebensdauer besitzen, sind sie oft der großen thermischen Beanspruchung nicht gewachsen. Mit einer Quarzkapillare lassen sich dann nach 30 min mit beginnendem Gaseinlaß noch etwa 2 Stunden Brenndauer mit etwas verminderter Kontinuumsintensität erreichen.

Damit die Wandverdampfung groß wird, muß die elektrische Energie des Kondensators in möglichst kurzer Zeit verbraucht werden. Durch geeignete Wahl von R , C und L des elektrischen Kreises kann die Entladung entweder gedämpft periodisch oder auch exponentiell abklingend verlaufen. Damit die

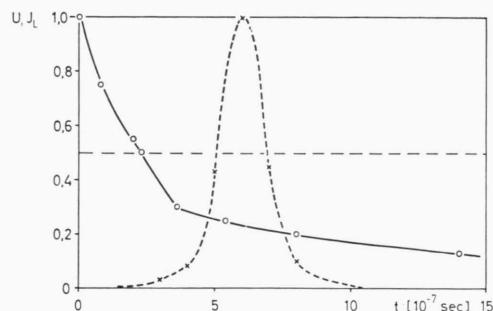


Abb. 6. Zeitlicher Verlauf der Spannung am Kondensator U_z (—) und der Lichtintensität I_L des Kontinuums (----) während eines Funkens (willkürliche Einheiten).

elektrische Energie in einem Funkendurchgang verbraucht wird, muß die Beziehung $4L < R^2C$ erfüllt sein. Wie gut dies erfüllt ist, zeigt Abb. 6. Es sind der Spannungsverlauf am Kondensator und die

Lichtintensität des Kontinuums als Funktion der Zeit aufgetragen. Der nicht immer identifizierbare Knick im Spannungsverlauf könnte auf die beginnende Wandverdampfung hinweisen. Das zugehörige Gesamtspektrum ist in Abb. 7 wiedergegeben. Es ist die Photometerkurve einer Aufnahme von 36 sec Belichtungszeit. Die experimentellen Daten sind: Kapillardurchmesser 1,5 mm, $C = 0,5 \mu\text{F}$, $U_z = 3,65 \text{ kV}$, Eintrittsspalt des Monochromators 5/100 mm und Spalt des Mikrophotometers 2/100 mm. Das darin enthaltene Kontinuum zeigt Abb. 8 in linearem Maßstab. Die Quantenangaben wurden aus einer Eichung des Photomultipliers mit einer Photozelle mit Nickelkathode gewonnen. Die Intensitätsverteilung entspricht zwischen 600 und 1500 Å der eines schwarzen Strahlers von ca. $15\,000 \text{ }^\circ\text{K}$ ⁶. Das Linienspektrum enthält fast alle tabellierten Werte der einfach bis z. Tl. fünffach ionisierten Atome von O, N, C und Si. Es treten keine Linien des Bogenspektrums auf, was darauf hindeutet, daß das Plasma kurze Zeit nach der Zündung vollständig ionisiert ist.

Die Vermessung des Spektrums mit zeitlicher Auflösung durch den Photomultiplier ergibt einen interessanten Aufschluß über den Mechanismus beim Aufheizen des Plasmas (Abb. 9). Während die niedrigste Ionisierungsstufe (z. B. N^{II}) zu Anfang und Ende der Entladung durchlaufen wird, rücken die Maxima der höheren Ionisierungsstufen näher aufeinander zu, bis sie schließlich bei der höchsten vorkommenden Ionisierungsstufe (N^{V}) in einem Maximum zusammenfallen. Diesem Maximum entspricht etwa die höchste Energiedichte des Plasmas.

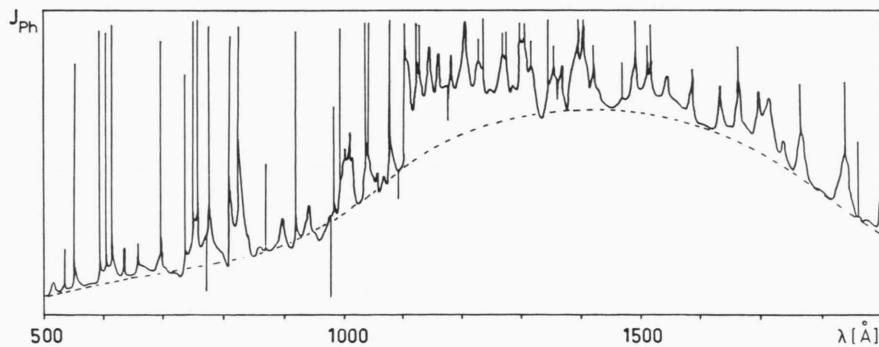


Abb. 7. Photometerkurve des Gesamtspektrums der Entladung einer auf $3,65 \text{ kV}$ aufgeladenen Kapazität von $0,5 \mu\text{F}$ durch eine Quarzkapillare von $1,5 \text{ mm}$ Innendurchmesser. Spaltbreiten von Monochromator und Mikrophotometer: $5/100$ bzw. $2/100 \text{ mm}$. Belichtungszeit: 36 sec .

⁶ Angaben über die Temperaturmessung am Plasma werden an anderer Stelle gemacht werden.

Kurze Zeit nach Erreichen dieses Maximums treten maximale Wandverdampfung und damit die Si-Linien auf. Erst dann erscheint das Kontinuum. Wegen der bestehenden hohen Energiedichte werden die Ionisierungsstufen des Siliciums so schnell durch-

Maxima auftreten, sind nur wenig abhängig von der angelegten Spannung.

Die Beobachtungen lassen das folgende Bild über die bei der kondensierten Kapillarfunkentladung ablaufenden Vorgänge erkennen: Bei der Zündspannung U_z beginnt der Kondensator sich über den geringen Widerstand der Funkenstrecke zu entladen. Die in kurzer Zeit stark aufgeheizten Elektronen übertragen durch Stöße ihre Energie auf die Atome und Ionen des Plasmas und führen zur Erzeugung neuer Ladungsträger und angeregter Teilchen. Durch das schnelle Ablaufen dieser Vorgänge befindet sich das Plasma in einem vom thermischen Gleichgewicht weit entfernten Zustand. Durch die abgestrahlte Energie und durch Stöße mit der Wand wird diese so stark erhitzt, daß das Material verdampft. Wenn das Plasma nach etwa 4×10^{-7} sec den größten Teil der Kondensatorenergie aufgenommen hat, wird die Wandverdampfung so stark, daß ein schnelles Abkühlen des Plasmas durch das neu hinzutretende Gas erfolgt, welches einen erheblichen Energiebetrag aufnehmen muß, wie man an dem raschen Auftreten der Si^{IV}-Linien sieht. Durch die Vergrößerung der Dichte und die Abkühlung des Plasmas steigt der Widerstand der Funkenstrecke, wie der Knick im Spannungsabfall am Kondensator andeutet. Wenn das von der Wand abgedampfte Gas genügend Energie aus dem Plasma aufgenommen hat, ist die Ionen- und Elektronendichte so groß, daß die Emission eines Kontinuums einsetzt. Das geschieht 6×10^{-7} sec nach dem Beginn der Entladung, einem Zeitpunkt, in dem der Kondensator weitgehend entladen ist. Darauf kühlt das Plasma stark ab, da die Energieverluste durch die Nachlieferung von elektrischer Energie nicht mehr kompensiert werden können. Es treten wieder die Linien der verschiedenen Ionen auf. Nach 10^{-6} sec ist die Lichtemission beendet.

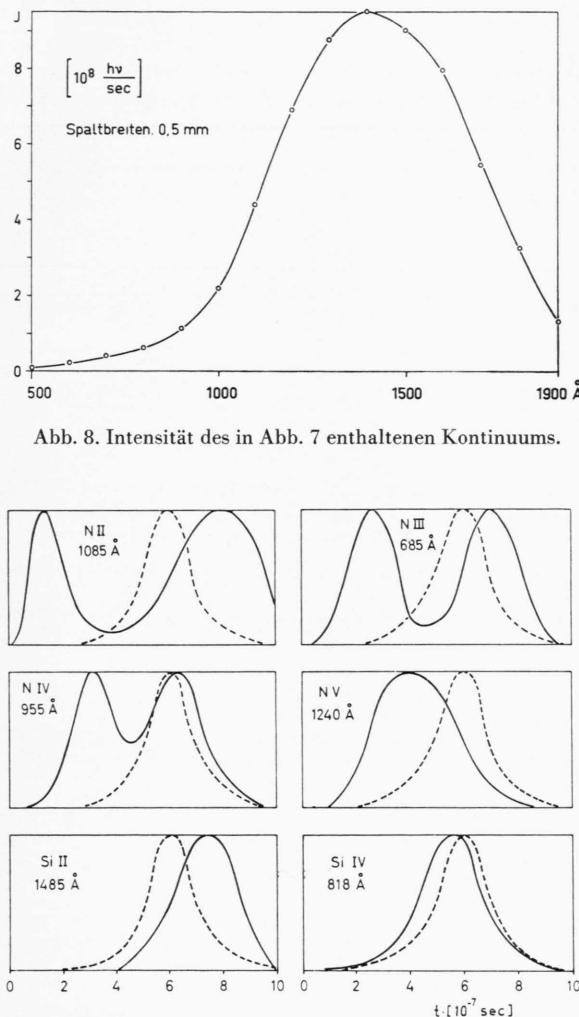


Abb. 8. Intensität des in Abb. 7 enthaltenen Kontinuums.

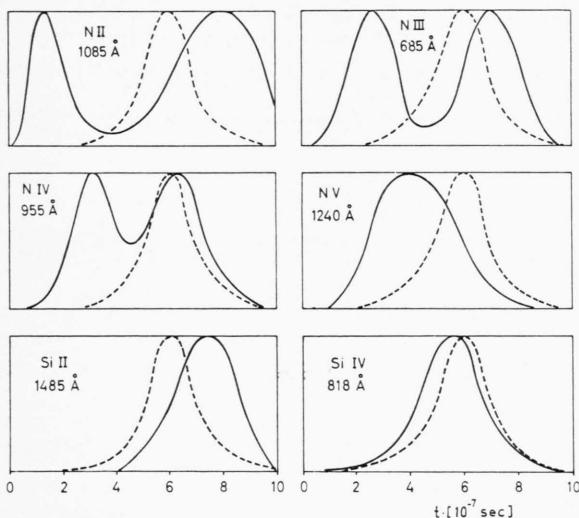


Abb. 9. Zeitlicher Verlauf verschiedener Funkenlinien (—) und des Kontinuums (---).

laufen, daß praktisch sofort das hochionisierte Atom (Si^{IV}) und erst beim Abkühlen des Plasmas das Maximum des einfach ionisierten Atoms auftritt. Deswegen haben die Si-Linien nur ein Maximum. Die beiden Maxima, die zu den übrigen Linien gehören, hängen in verschiedener Weise von der Zündspannung ab. Meist gibt es eine Spannung, bei der sie gleiche Höhe haben. Die Zeiten, zu denen die

bisherigen Beobachtungen an einer Kapillarfunkentladung zeigen, daß sie als Lichtquelle für die Messung der Photoionisation geeignet ist. Die Intensität des emittierten Kontinuums ist in dem interessierenden Gebiet zwischen 500 und 1000 Å vergleichbar mit der anderer UV-Quellen. Das z. Tl. störende Linienspektrum kann durch Messungen mit zeitlicher Auflösung teilweise unterdrückt werden. Durch eine Erhöhung der Temperatur, die der kontinuierlichen Strahlung entspricht, auf 30 000 bis 40 000 °K, läßt sich die Kontinuumsintensität bei 500 Å um eine Größenordnung steigern unter gleichzeitiger Verminderung der Linienstrahlung. Eine

wesentliche Begrenzung für die Anwendung der Lichtquelle stellt zur Zeit die verhältnismäßig kleine Lebensdauer der Kapillare (2–3 Stunden maximal) dar.

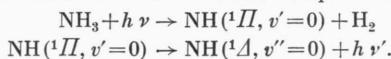
Wir danken Herrn Prof. Dr. W. GROTH für die ständige Förderung unserer Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der USAF unter Grant No. AF-EOAR-63-94 für die Bereitstellung von Mitteln für ihre Durchführung.

Fluoreszenz von NH-Radikalen bei der Photodissoziation des NH₃ im Vakuum-UV

Von K. H. BECKER und K. H. WELGE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. 18 a, 600–603 [1963]; eingegangen am 16. Februar 1963)

Es wurden photochemische Primärprozesse bei der Photodissoziation des NH₃-Moleküls im Vakuum-Ultraviolet durch Fluoreszenzuntersuchungen im Spektralbereich von etwa 2500–4500 Å analysiert. Die Bestrahlung erfolgte mit den Resonanzlinien des Kryptons (1165 und 1236 Å) und des Xenons (1295 und 1470 Å). Bei den drei kurzweligen Linien trat in Fluoreszenz die (0,0)-Bande des Überganges $^1\Pi \rightarrow ^1\Delta$ des NH-Radikals auf. Dem entspricht die Dissoziation



Der genaue Wert der Einsatzenergie ist bisher nicht bekannt, u. a. weil die Energie des $^1\Pi$ -Zustandes nicht festliegt. Aus dem Vergleich der Intensitäten der eingestrahlten Linien und den Fluoreszenzintensitäten ergibt sich, daß der Zerfall bei der 1470 Å-Linie noch nicht erfolgt.

Der $^1\Pi \rightarrow ^1\Delta$ -Übergang erscheint bei etwa 0,3 Torr mit maximaler Intensität und war noch bei weniger als 10^{-3} Torr NH₃ beobachtbar.

Der energetisch ebenfalls mögliche und früher vermutete Zerfall unter Bildung eines NH-Radikals im $^3\Pi$ -Zustand



ist sehr unwahrscheinlich, da der erlaubte Übergang $\text{NH} (^3\Pi) \rightarrow \text{NH} (^3\Sigma^-)$ nicht auftrat.

Das NH₃-Molekül zerfällt bei der Photodissoziation zwischen 2200 Å und etwa 1650 Å in ein NH₂-Radikal und ein H-Atom¹:



Unterhalb 1630 Å kann das NH₂ nach NEUIMIN und TERENIN² auch elektronisch angeregt entstehen und in Fluoreszenz seine α -Banden ausstrahlen:

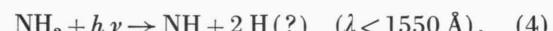


DRESSLER und SCHNEPP fanden bei der Bestrahlung von NH₃ in fester Phase bei 4,2 °K, daß unterhalb 1550 Å zusätzlich die primäre Bildung des NH-Radikals erfolgt³. Auch in der Gasphase konnte das NH von BAYES, BECKER und WELGE⁴ und von STUHL und

WELGE⁵ als Primärprodukt, und zwar zum Teil mit Schwingungsenergie, nachgewiesen werden. Bei der NH-Bildung werden, wie DRESSLER und SCHNEPP vermuteten und neuerdings McNESBY, TANAKA und OKABE⁶ festgestellt haben, die Wasserstoffatome wenigstens teilweise als Molekül abgespalten:



Ob auch eine Abspaltung von H-Atomen, d. h. der Prozeß



möglich ist, ist bisher nicht bekannt.

Bei der Photodissoziation ist die Quantenenergie – wie z. B. beim Zerfall (3) – oft wesentlich größer als die Dissoziationsenergie. Da die Dissoziationsenergie $D(\text{NH} - \text{H}_2) = 3,5 \text{ eV}$ beträgt⁷, ver-

¹ G. HERZBERG u. D. A. RAMSEY, Disc. Faraday Soc. **14**, 6 [1953].

² H. NEUIMIN u. A. TERENIN, Acta Physicochimica U.R.S.S. **5**, 465 [1936].

³ O. DRESSLER u. H. SCHNEPP, J. Chem. Phys. **32**, 1682 [1960].

⁴ K. D. BAYES, K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. **17 a**, 676 [1962].

⁵ F. STUHL u. K. H. WELGE, in Vorbereitung.

⁶ J. R. McNESBY, I. TANAKA u. H. OKABE, J. Chem. Phys. **36**, 605 [1962].

⁷ M. SZWARC, J. Chem. Phys. **17**, 505 [1949]. — A. G. GAYDON, Nature, Lond. **153**, 407 [1944].