

in der Geschwindigkeitsmessung hervorgerufen sein. Gegenüber diesem Fehler wirken sich Ungenauigkeiten in den Messungen von p_1 , β und U_R unkritisch aus. Bei neuen in Vorbereitung befindlichen Experimenten ist dafür Sorge getragen, daß die primäre Frontgeschwindigkeit wesentlich genauer gemessen werden kann.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN und Herrn Doz. Dr. W. BÖTTCHER für zahlreiche interessante und klärende Diskussionen.

Außerdem sind wir dem Herrn Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung zu Dank verpflichtet, der dieses Vorhaben durch Personal- und Sachmittel förderte.

Spektroskopische Messungen am Membranstoßwellenrohr (Teil II) Absolutbestimmung der ξ -Faktoren neutraler Edelgasatome

O. E. BERGE, A. BÖHM und L. REHDER

Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

(Z. Naturforschg. **20 a**, 120—124 [1965]; eingegangen am 25. August 1964)

Durch photoelektrische Intensitätsmessungen an einem durch eine Membranstoßwelle aufgeheizten Plasma werden die kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten und damit die ξ -Faktoren der Neutralatome von Argon, Krypton und Xenon im sichtbaren Spektralgebiet absolut bestimmt. Die Zustandsgrößen des Plasmas werden aus den gemessenen Stoßwellengeschwindigkeiten und den Zustandsgrößen vor der Front berechnet.

I. Einführung

Die genaue Kenntnis kontinuierlicher Absorptionskoeffizienten von Gasen ist für die quantitative Spektroskopie heißer und dichter Plasmen von großem Interesse, da sich aus dem Verlauf und der Absoluthöhe des in weiten Bereichen stark temperaturabhängigen kontinuierlichen Spektrums Schlüsse auf die Parameter unbekannter Plasmen ziehen lassen.

Mit einer Membranstoßwelle ist es relativ leicht möglich, ein Plasma bekannter Zustandsgrößen zu erzeugen, wobei die in der vorhergehenden Arbeit¹ gemachten Einschränkungen beachtet werden müssen. Vorteilhaft für spektroskopische Untersuchungen wirkt sich bei der Stoßwellenaufheizung eines Gases aus, daß man Teilchendichte und Temperatur sehr weitgehend unabhängig voneinander wählen kann, so daß man einfach in das Gebiet der Zustandsgrößen gelangt, das für die jeweilige Untersuchung am günstigsten ist. In der vorliegenden Arbeit sollte ein Plasma erzeugt werden, das die kontinuierliche Strahlung neutraler Edelgasatome möglichst intensiv aus optisch dünner Schicht emittiert.

Die von uns zunächst im sichtbaren Spektralgebiet gemessenen Absorptionskoeffizienten der Edelgase

Argon, Krypton und Xenon werden mit quantenmechanischen Rechnungen verschiedener Autoren verglichen.

II. Theoretischer Teil

Das thermo- und hydrodynamische Gleichungssystem und damit das Rechenprogramm, das an der IBM 7090 durchgeführt wird, vereinfacht sich gegenüber den in Teil I¹ beschriebenen Rechnungen erheblich, da hier nur noch ein 3-Komponenten-Plasma vorliegt. Damit reduziert sich das Gleichungssystem, das die Plasmazusammensetzung als Funktionen von Druck und Temperatur liefert, auf

$$\text{die SAHA-Gleichung} \quad \frac{n^+}{n^0} n^e = S(T), \quad (1a)$$

$$\text{das DALTONSche Gesetz} \quad p = \sum_i n^i k T \quad (1b)$$

und die Quasineutralitätsbedingung

$$n^+ = n^e. \quad (1c)$$

(Zweifach ionisierte Atome fallen bei den erreichten Temperaturen noch nicht ins Gewicht.) Hierin sind n (cm^{-3}) die Teilchendichte, T ($^\circ\text{K}$) die absolute Temperatur, p (dyn cm^{-2}) der Druck, k (erg grad^{-1}) die BOLTZMANN-Konstante und S (cm^{-3}) eine bekannte Temperaturfunktion.

Die Berechnung der Gleichgewichts-Zustandsgrößen hinter der Stoßfront erfolgt wie in Teil I be-

¹ A. BÖHM u. L. REHDER, Z. Naturforschg. **20 a**, 114 [1965], voranstehende Arbeit.



schrieben mit Hilfe der RANKINE-HUGONIOT-Gleichungen und einiger Beziehungen der statistischen Thermodynamik.

Aus der gemessenen Strahlungsintensität und den berechneten Zustandsgrößen läßt sich nach

$$I_\nu = B_\nu [1 - \exp \{ -f_\nu \kappa_\nu n^0 l \}] \quad (2)$$

der atomare Absorptionskoeffizient κ_ν bestimmen. (Die kontinuierliche Strahlung zweifach ionisierter Atome kann ebenfalls vernachlässigt werden.)

In (2) ist I_ν ($\text{erg cm}^{-2} \text{ster}^{-1}$) die Strahlungsintensität, B_ν ($\text{erg cm}^{-2} \text{ster}^{-1}$) die KIRCHHOFF-PLANCKSCHE Funktion, $1 - \exp(-h\nu/kT) = f_\nu$ der Faktor zur Berücksichtigung erzwungener Emission, κ_ν (cm^2) der Absorptionskoeffizient/Atom und l (cm) die geometrische Schichtlänge.

Als Meßwert ist jedoch nicht direkt der Absorptionskoeffizient angegeben, sondern die im sichtbaren Spektralgebiet und bei den vorliegenden Temperaturen praktisch temperaturunabhängige Größe

$$\xi_\nu = \kappa_\nu / \kappa_\nu^{\text{KU}}, \quad (3)$$

wobei

$$\kappa_\nu^{\text{KU}} = 1,8 \cdot 10^{24} \frac{\gamma}{\sigma_0} \exp \left(-\frac{\chi_1}{kT} \right) \frac{T}{\nu^3} \exp \left(\frac{h\nu}{kT} \right) \quad (4)$$

der Absorptionskoeffizient nach der Theorie von KRAMERS-UNSÖLD² ist. Hierin ist γ das Verhältnis der statistischen Gewichte des betrachteten Ions zum analogen Wasserstoffion, σ_0 die Zustandssumme des Neutralatoms im Grundniveau und χ_1 (erg) die Energie zur Ionisierung aus dem Grundzustand.

III. Experimenteller Teil

Die experimentelle Anordnung, die Meßwertregistrierung und die Meßfehler sind die gleichen, wie sie in Teil I¹ der Arbeit beschrieben wurden. Typische Schmieraufnahmen und Oszillogramme reflektierter Stoßwellen in Argon, Krypton und Xenon zeigen die Abb. 1–3.

IV. Auswertung und Meßergebnisse

Die Ausgangsbedingungen und Stoßstärken werden so gewählt, daß die emittierte Strahlungsintensität hinreichend hoch, aber noch nicht optisch dick ist. Eine Ausnahme liegt bei den Versuchen in Xenon vor, bei dem zwar die Strahlung aus dem

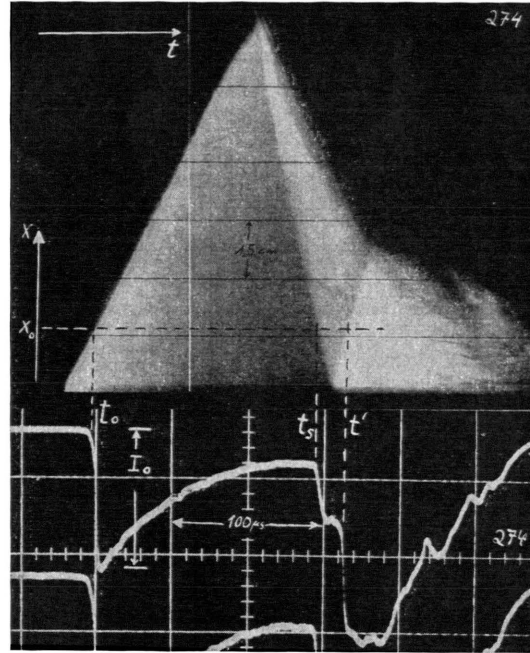


Abb. 1. Schmierphoto und Intensitätsoszillogramm einer reflektierten Stoßwelle in Argon. Daten: $p_1=12$ Torr, Platzdruck des Diaphragmas 78 atm, $U_p=3,10 \cdot 10^5$, $U_R=8,20 \cdot 10^4$, Abstand des Beobachtungsortes vom Rohrende 1,6 cm. Die beiden Bilder sind zeitlich korreliert. t_0 ist der Zeitpunkt des Durchgangs der reflektierten Stoßwelle durch den Beobachtungsort, t_s ist der Zeitpunkt, zu dem das Plasma durch die an der Mediengrenze reflektierte Stoßwelle gestört wird, t' ist der Zeitpunkt, zu dem die zweite Reflexion am Rohrende beobachtet wird. I_0 bedeutet die ausgewertete Intensität direkt hinter der Stoßfront.

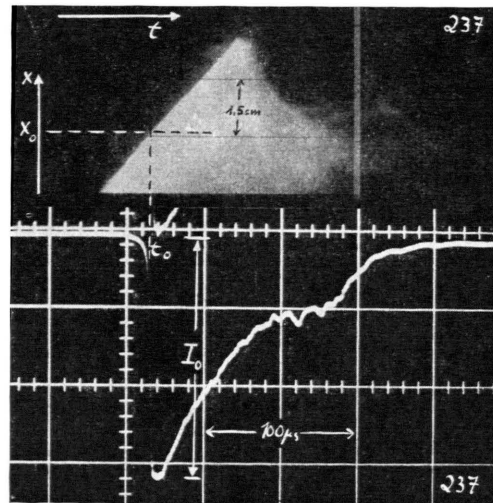


Abb. 2. Schmierphoto und Intensitätsoszillogramm einer reflektierten Stoßwelle in Krypton. Daten: $p_1=6$ Torr, Platzdruck des Diaphragmas 40 atm, $U_p=2,52 \cdot 10^5$, $U_R=4,52 \cdot 10^4$, Abstand des Beobachtungsortes vom Rohrende 1,6 cm.

² A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 173.

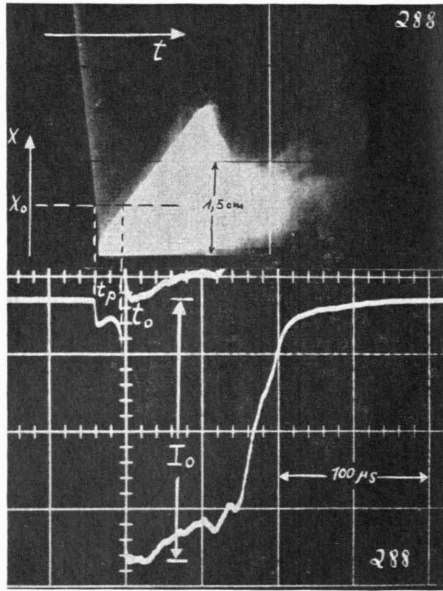


Abb. 3. Schmierphoto und Intensitätsoszillogramm einer reflektierten Stoßwelle in Xenon. Daten: $p_1=12$ Torr, Platzdruck des Diaphragmas 70 atm, $U_p=2,82 \cdot 10^5$, $U_R=3,10 \cdot 10^4$, Abstand des Beobachtungsortes vom Rohrende 0,8 cm. t_p ist der Zeitpunkt des Durchgangs der primären Stoßwelle durch den Beobachtungsort.

Gebiet hinter der primären Stoßwelle optisch dünn, aus dem Gebiet hinter der reflektierten Stoßwelle aber in jedem Fall optisch dick ist. Um dies zu vermeiden, hätte man den Anfangsdruck eine Zehnerpotenz niedriger wählen müssen. Damit wäre aber die Einstellung der Gleichgewichte in Frage gestellt.

Im folgenden sind die Ausgangsdaten sowie die sich aus den Rechnungen ergebenden Zustandsgrößen hinter den Fronten der primären und reflektierten Stoßwellen zusammengestellt³.

a) Argon

$p_1=6$ bzw. 12 Torr		$T_1=296$ °K	
$3,04 \cdot 10^5 < U_p < 3,14 \cdot 10^5$		$7,70 \cdot 10^4 < U_R < 8,42 \cdot 10^4$	
$0,91 \cdot 10^6 < p_2 < 1,92 \cdot 10^6$		$8,44 \cdot 10^3 < T_2 < 8,90 \cdot 10^3$	
$0,77 \cdot 10^{18} < n_2^0 < 1,55 \cdot 10^{18}$		$2,55 \cdot 10^{15} < n_2^+ = n_2^- < 6,61 \cdot 10^{15}$	
$4,21 \cdot 10^6 < p_5 < 9,26 \cdot 10^6$		$1,19 \cdot 10^4 < T_5 < 1,26 \cdot 10^4$	
$2,28 \cdot 10^{18} < n_5^0 < 4,67 \cdot 10^{18}$		$1,77 \cdot 10^{17} < n_5^+ = n_5^- < 3,32 \cdot 10^{17}$	

b) Krypton

$p_1=6$ bzw. 12 Torr		$T_1=296$ °K	
$2,32 \cdot 10^5 < U_p < 2,89 \cdot 10^5$		$4,31 \cdot 10^4 < U_R < 4,84 \cdot 10^4$	
$1,40 \cdot 10^6 < p_2 < 3,12 \cdot 10^6$		$0,93 \cdot 10^4 < T_2 < 1,07 \cdot 10^4$	
$0,96 \cdot 10^{18} < n_2^0 < 1,96 \cdot 10^{18}$		$0,32 \cdot 10^{17} < n_2^+ = n_2^- < 1,02 \cdot 10^{17}$	
$7,78 \cdot 10^6 < p_5 < 1,78 \cdot 10^7$		$1,23 \cdot 10^4 < T_5 < 1,34 \cdot 10^4$	
$3,30 \cdot 10^{18} < n_5^0 < 6,69 \cdot 10^{18}$		$6,02 \cdot 10^{17} < n_5^+ = n_5^- < 1,46 \cdot 10^{18}$	

³ Sämtliche Einheiten sind in CGS-Einheiten angegeben, sofern nicht anders vermerkt ist.

⁴ L. BIBERMAN, G. NORMAN u. K. ULYANOV, Opt. Spectr. USSR **10**, 297 [1961].

⁵ D. SCHLÜTER, private Mitteilung, erscheint in Z. Astrophys.

c) Xenon

$p_1=6$ bzw. 12 Torr		$T_1=296$ °K	
$2,24 \cdot 10^5 < U_p < 2,36 \cdot 10^5$		$2,78 \cdot 10^4 < U_R < 3,10 \cdot 10^4$	
$1,86 \cdot 10^6 < p_2 < 3,76 \cdot 10^6$		$0,98 \cdot 10^4 < T_2 < 1,02 \cdot 10^4$	
$1,12 \cdot 10^{18} < n_2^0 < 2,16 \cdot 10^{18}$		$1,26 \cdot 10^{17} < n_2^+ = n_2^- < 2,43 \cdot 10^{17}$	
$1,33 \cdot 10^7 < p_5 < 2,45 \cdot 10^7$		$1,27 \cdot 10^4 < T_5 < 1,30 \cdot 10^4$	
$4,08 \cdot 10^{18} < n_5^0 < 7,62 \cdot 10^{18}$		$1,76 \cdot 10^{18} < n_5^+ = n_5^- < 3,02 \cdot 10^{18}$	

Hierin bezeichnet U_p die Geschwindigkeit der primären und U_R die Geschwindigkeit der reflektierten Stoßwelle. Ferner bezieht sich der Index 1 auf das Gebiet vor der primären, der Index 2 auf das Gebiet hinter der primären und der Index 5 auf das Gebiet hinter der reflektierten Stoßwelle.

Mit diesen Größen lassen sich nach Gl. (2) die Absorptionskoeffizienten und damit nach (3) und (4) die ξ -Faktoren berechnen. Die Abb. 4–6 zeigen die gemessenen Werte für die untersuchten Edelgase. Zum Vergleich sind theoretische Kurven verschiedener Verfasser herangezogen^{4, 5}.

Die Meßwerte zeigen recht gute Übereinstimmung mit den theoretischen Kurven hinsichtlich der Absoluthöhe des ξ -Faktors, die vor allem beim Krypton sehr augenfällig ist. Der relative Verlauf der Meßwerte scheint am besten zu den Rechnungen von SCHLÜTER⁵ zu passen, die die Beiträge der Atomlinien unberücksichtigt lassen. Hierzu muß jedoch gesagt werden, daß die Meßwerte wegen der in Teil I¹ diskutierten Fehler noch nicht zuverlässig genug sind, um mit Sicherheit eine bestimmte Theorie bestätigen zu können. Die Messungen sollen daher demnächst mit erhöhter Genauigkeit wiederholt werden. Außerdem ist eine Erweiterung in das augenblicklich stark interessierende Ultraviolett-Gebiet geplant.

Hinsichtlich der Interpretation der gemessenen Xenon-Strahlung als fast reine Rekombinations-Emission soll erwähnt werden, daß Beobachtungen, wie sie von GLOERSEN⁶ mitgeteilt wurden, aus denen gefolgert worden war, daß die emittierte Intensität hauptsächlich auf die Strahlung von Xe_2 -Molekülen zurückzuführen sei, bei uns in keinem Falle gemacht werden konnten. Es ist vielmehr sowohl die optisch dünne Strahlung hinter der primären, wie die optisch dicke hinter der reflektierten Stoßwelle quantitativ durch frei-frei- und gebunden-frei-Strahlung des Atoms zu erklären^{6a}.

⁶ P. GLOERSEN, Phys. Fluids **3**, 857 [1960].

^{6a} Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit kürzlich publizierten Messungen von R. ALPHER u. D. WHITE, Phys. Fluids **7**, 1239 [1964].

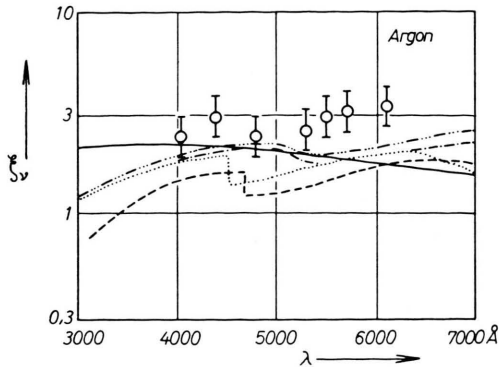


Abb. 4.

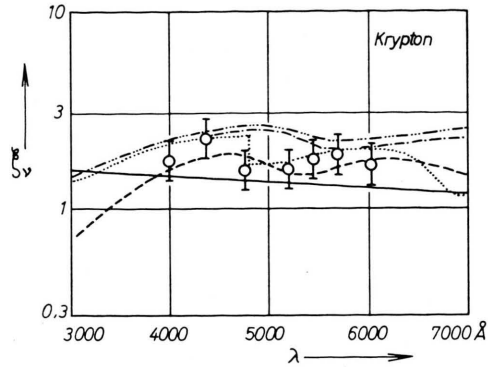


Abb. 5.

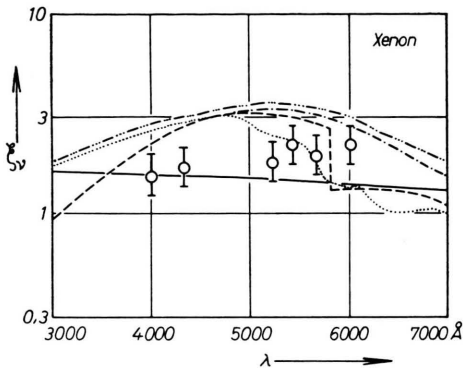


Abb. 6.

Die angegebenen Meßwerte für den ξ -Faktor von Xenon sind aus der Strahlung hinter der primären Stoßwelle gewonnen und geben recht gute Übereinstimmung mit den theoretischen Absolutwerten. Mit den so gewonnenen Absorptionskoeffizienten und den angegebenen Teilchenzahlen ist die Strahlung hinter der reflektierten Stoßwelle optisch dick ($3 < n^0 \lambda l < 5$) und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der schwarzen Strahlung der berechneten HUGONIOT-Temperatur überein.

V. Relaxationseffekte

Schmieraufnahmen der reflektierten Stoßwellen (Abb. 1–3) deuten darauf hin, daß relativ lange Zeiten für die Einstellung des Ionisationsgleichgewichts erforderlich sind. Die Aufnahmen zeigen, daß die reflektierte Stoßwelle scheinbar bereits startet, ehe die primäre Front am Rohrende angelangt ist.

Abb. 4–6. Meßwerte und theoretischer Verlauf der ξ_v -Faktoren von (4) Argon, (5) Krypton und (6) Xenon in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Es bedeuten:

- Rechnungen von BIBERMAN, etc.⁴,
- Rechnungen von SCHLÜTER⁵ unter Benutzung von Übergangsintegralen nach SEATON,
- Rechnungen von SCHLÜTER,
- - - - - Rechnungen von SCHLÜTER unter Berücksichtigung der Linienbeiträge für $n^e = 10^{17}$ und $T = 12\,000$ °K,
- Rechnungen von SCHLÜTER unter Berücksichtigung der Linienbeiträge und der frei-frei-Übergänge für n^e und T wie vorher.

Ferner sind die Meßwerte mit Fehlergrenzen eingetragen.

Offenbar läuft der eigentliche Dichtesprung vorweg und leuchtet zu schwach, um auf den Schmieraufnahmen registriert zu werden. Das Stoßwellenplasma wird erst sichtbar, nachdem sich das Ionisationsgleichgewicht eingestellt hat und das Plasma Rekombinationsstrahlung aussenden kann.

Die bei Edelgasen auftretenden langen Relaxationszeiten sind schon verschiedentlich beobachtet und in der Literatur in sowohl experimentellen wie theoretischen Abhandlungen beschrieben worden^{7–13}. Diese Relaxationseffekte sind darauf zurückzuführen, daß die Ionisierungsquerschnitte für Atom-Atom-Stöße und einige andere Ionisationsprozesse, an denen keine Elektronen beteiligt sind, sehr viel kleiner sind als der Querschnitt für Atom-Elektron-Stöße. Das heißt, wenn überhaupt erst einmal ein gewisser Ionisationsgrad durch andere als Elektronenstoßprozesse erreicht ist, erfolgt die Gleichgewichtseinstellung dann sehr schnell. Hierfür

⁷ H. PETSCHKE, P. ROSE, H. GLICK, A. KANE u. A. KANTROWITZ, J. Appl. Phys. **26**, 83 [1955].

⁸ S. LIN, E. RESLER u. A. KANTROWITZ, J. Appl. Phys. **26**, 95 [1955].

⁹ J. BOND, Phys. Rev. **105**, 1683 [1957].

¹⁰ H. PETSCHKE u. S. BYRON, Ann. Phys., N.Y. **1**, 270 [1957].

¹¹ R. ALPHER u. D. WHITE, Phys. Fluids **2**, 162 [1959].

¹² H. WEYMANN, Phys. Fluids **3**, 545 [1960].

¹³ K. HARWELL u. R. JAHN, Phys. Fluids **7**, 214 [1964].

spricht die aus den Schmieraufnahmen ersichtliche äußerst scharfe Struktur der Leuchtfrent.

Diese Annahme wird besonders plausibel im Hinblick auf die Schmieraufnahmen bei Xenon. Man sieht, daß hier sogar die reflektierte Stoßwelle nicht leuchtend bleibt, bis sie das Gebiet hinter der primären Stoßwelle erreicht, in dem eine bestimmte *kritische* Elektronendichte vorhanden ist. In diesem Moment erfolgt hinter der reflektierten Front sehr schnell die Einstellung des Ionisationsgleichgewichts und das bereits durchlaufene Gebiet leuchtet in einem durch die Trommelkamera nicht auflösbaren Zeitraum im Licht des Rekombinationskontinuums auf.

¹⁴ Unter den oben gemachten Einschränkungen ergeben sich für alle untersuchten Gase Relaxationszeiten von 5 bis 10 μsec Laborzeit bzw. 30 bis 100 μsec Teilchenzeit. Diese Zeiten stehen mit Werten anderer Verfasser ⁷⁻¹³ nicht im Widerspruch und befinden sich in größenordnungsmäßiger

Über die Länge der beobachteten Relaxationszeiten können wir noch keine genauen Aussagen machen, da diese Effekte im Gegensatz zu den schließlich erreichten Gleichgewichtswerten sehr stark vom Reinheitsgrad des verwendeten Gases abhängen, über den wir keine hinreichend exakten Angaben machen können ¹⁴. Es sind jedoch Versuche in Vorbereitung, die speziell der Aufklärung dieser Relaxationsphänomene dienen sollen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN und Herrn Doz. Dr. W. BÖTTCHER für die interessanten und klärenden Diskussionen, sowie dem Herrn Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, der dieses Vorhaben durch Personal- und Sachmittel förderte.

Übereinstimmung mit einer kürzlich erschienenen Theorie ¹⁵.

¹⁵ L. BIBERMAN u. I. YAKUBOV, Soviet Phys.-Tech. Phys. **8**, 1001 [1964].

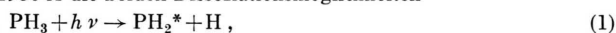
Untersuchung von Photodissoziationen des PH_3 im Quarz-UV durch absorptionsspektroskopische Blitzlichtphotolyse

D. KLEY und K. H. WELGE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **20 a**, 124—131 [1965]; eingegangen am 17. September 1964)

Mittels einer schnellen Blitzlichtphotolyseanordnung wurden Photodissoziationen des PH_3 im Quarz-UV durch absorptionsspektroskopischen Nachweis der PH - und PH_2 -Radikale untersucht. Das PH_3 -Molekül besitzt oberhalb 1950 Å die beiden Dissoziationsmöglichkeiten



Die Absorptionsintensitäten der Radikalspektren nehmen bei niedrigen PH_3 -Drucken (einige Zehntel Torr) innerhalb der ersten Mikrosekunden nach dem Photolyseblitz bei Zugabe von Fremdgasen (H_2 , N_2 , Ar, CO_2) mit dem Fremdgasdruck stark zu; die Zunahme ist beim PH -Spektrum von der Art der Zusatzgase abhängig. Diese Abhängigkeiten werden dadurch erklärt, daß die PH - und PH_2 -Radikale größtenteils (> 90% bzw. > 60%) primär entweder schwingungsangeregt in den Elektronengrundzuständen oder in angeregten metastabilen Elektronenzuständen entstehen. Die Desaktivierung der PH_2^* -Radikale durch die Fremdgase erfordert größenordnungsmäßig 10^5 Stöße, während zur Desaktivierung der PH^* -Radikale wesentlich mehr Stöße notwendig sind. Ohne Zusatzgase reagieren die angeregten Radikale, bevor sie in die Grundzustände gelangen.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde der Absorptionskoeffizient des PH_3 oberhalb 1950 Å gemessen und das PH_3 -Absorptionsspektrum untersucht.

Die Photolyse des PH_3 ist im Gegensatz zu der des isoelektronischen NH_3 nur wenig untersucht worden. Im Quarz-UV wurde die photochemische Zersetzung von MELVILLE ¹ mittels kontinuierlicher Bestrahlung und von OLDERSHAW und NORRISH ²

mittels absorptionsspektroskopischer Blitzlichtphotolyse durchgeführt. Im Vakuum-UV haben BECKER und WELGE ³ bei 1236 und 1470 Å durch Fluoreszenzuntersuchungen photochemische Primärprozesse nachgewiesen.

¹ H. W. MELVILLE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **138**, 374 [1932], **139**, 541 [1933].

² R. G. W. NORRISH u. G. A. OLDERSHAW, Proc. Roy. Soc., Lond. A **262**, 1 [1961].

³ K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **19 a**, 1006 [1964].