

Messung der Absorptionsoszillatorenstärken von NI-Multipletts am Kaskadenlichtbogen im Wellenlängenbereich zwischen 1000 und 1800 Å*

FRANZ LABUHN

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforsch. 20 a, 998—1010 [1965]; eingegangen am 22. April 1965)

The absorption oscillator strengths of 35 NI-multiplets between 1000 and 1800 Å are measured in emission. The light source is a wall-stabilized cascade arc burning in definite argon-nitrogen mixtures. Normal-intensities are produced by the same source. The evaluation of particle densities is carried out without assuming constancy of mixture ratio and knowledge of any transition probability.

I. Übersicht

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der Absorptionsoszillatorenstärken von NI-Linien bzw. -Multipletts im Wellenlängenbereich zwischen 1000 und 1800 Å. Die Bestimmung erfolgt auf spektroskopischem Wege durch Emissionsmessungen, wobei als Lichtquelle ein in definierten Argon-Stickstoff-Gemischen brennender Kaskadenlichtbogen verwendet wird, der von MAECKER¹ zuerst beschrieben und von BOLDT² für spektroskopische Messungen im Vakuum-UV-Bereich weiterentwickelt wurde. Das von einem solchen Lichtbogen erzeugte Plasma ist nach BATES, KINGSTON und McWHIRTER³ thermisch.

Unter der Voraussetzung, daß die Emission der NI-Linien aus optisch dünner Schicht erfolgt, sind zur Bestimmung der Absorptionsoszillatorenstärken absolute Intensitäts- und Teilchendichtemessungen erforderlich. Die für die absoluten Intensitätsmessungen benötigten Normalintensitäten werden mit Hilfe derselben Lichtquelle in Form von Schwarzstrahlung erzeugt, so daß der Vergleich der NI-Linien-Intensitäten mit der Normalstrahlung direkt zu den „Äquivalentbreiten“ dieser Linien führt.

Für die Größe der Intensität, gemessen in Einheiten der Schwarzstrahlung, ist — wie weiter unten noch erläutert werden wird — die Besetzung des unteren Zustandes der Spektrallinie maßgebend. Aus der Tatsache, daß bei den NI-Linien des betrachteten Spektralbereiches der untere Zustand der

Grundzustand oder ein energetisch tief liegender Zustand ist, ergeben sich folgende Aufgaben.

Da die im Lichtbogenplasma vorhandenen Stickstoffverunreinigungen bereits so groß sind, daß sie im Vakuum-UV-Bereich in undefinierter Weise eine nicht mehr zu vernachlässigende NI-Strahlung liefern, ist zunächst eine hinreichende Reduzierung der Stickstoffverunreinigung des Lichtbogenplasmas unerlässlich. Außerdem muß geprüft werden, ob die von den zur Messung der Äquivalentbreiten definiert zugesetzten Stickstoffmengen hervorgerufene NI-Strahlung aus optisch dünner Schicht emittiert wird.

Das Problem, ein weitgehend stickstofffreies Lichtbogenplasma zu erzeugen, wird durch Bindung des im Spezial-Argon (Reinheitsgrad 99,99%) noch vorhandenen Stickstoffs an glühenden Titanschwamm in Verbindung mit einer speziellen Betriebstechnik, die das Eindringen von atmosphärischem Stickstoff in die Lichtbogenanlage verhindert, gelöst.

Zur Kontrolle, ob die Emission der NI-Linien aus optisch dünner Schicht erfolgt, werden durch Variation der Stickstoffzusätze zum Argonplasma die „Wachstumskurven“ der einzelnen NI-Linien aufgenommen.

Die Bestimmung der NI-Teilchendichte wird nach einem von BOLDT⁴ angegebenen Verfahren vorgenommen, ohne die Annahme konstanter Mischungsverhältnisse zu machen oder die Kenntnis irgendwelcher Übergangswahrscheinlichkeiten vorauszusetzen.

* Dissertation der Fakultät für Maschinenwesen und Elektrotechnik der Technischen Hochschule München 1965.

¹ H. MAECKER, Z. Naturforsch. 11 a, 457 [1956].

² G. BOLDT, Proc. 5th Intern. Conf. on Ionization Phenomena in Gases 1, 925 [1961].

³ D. R. BATES, A. E. KINGSTON u. R. W. P. McWHIRTER, Proc. Roy. Soc. Lond. 270 A, 155 [1962].

⁴ G. BOLDT, Z. Naturforsch. 18 a, 1107 [1963].



II. Theoretische Grundlagen

Die Intensität der Strahlung in x -Richtung in einem Plasma gehorcht im allgemeinen Fall der Differentialgleichung

$$dI_\lambda(x)/dx = \varepsilon_\lambda - \tau_\lambda I_\lambda(x). \quad (1)$$

Darin ist I_λ die Strahlungsenergie pro Wellenlängen-, Raumwinkel-, Zeit- und Flächeneinheit, ε_λ der Emissionskoeffizient für die Wellenlänge λ pro Längeneinheit an der Stelle x , τ_λ der Absorptionskoeffizient für die Wellenlänge λ (mit Berücksichtigung der erzwungenen Emission) pro Längeneinheit an der Stelle x .

Für ein thermisches Plasma gilt

$$\varepsilon_\lambda(T) = \tau_\lambda(T) B_\lambda(T), \quad (2)$$

worin

$$B_\lambda(T) = (2 \cdot h \cdot c^2 / \lambda^5) \cdot (e^{hc/\lambda kT} - 1)^{-1} \quad (3)$$

die KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion (Intensität der Schwarzstrahlung) ist. Damit erhält man

$$dI_\lambda(x)/dx = \tau_\lambda(T) \{ B_\lambda(T) - I_\lambda(x) \}. \quad (4)$$

Betrachtet man eine homogene Plasmaschicht mit $T = \text{const}$ und $\tau_\lambda = \text{const}$, so liefert die Integration über die Schichtlänge L mit der Randbedingung $I_\lambda(0) = 0$

$$I_\lambda(L) = B_\lambda(T) \{ 1 - \exp[-\tau_\lambda(T)L] \}. \quad (5)$$

Im folgenden soll vorausgesetzt werden, daß der kontinuierliche Anteil des Absorptionskoeffizienten τ_λ in der Umgebung der betrachteten Spektrallinien gegen den auf die Linien entfallenden Anteil zu vernachlässigen ist. Integriert man Gl. (5) unter dieser Voraussetzung über den Wellenlängenbereich einer Spektrallinie, so erhält man nach Division der Gleichung durch $B_\lambda(T)$ die „Äquivalentbreite“ W_λ der betrachteten Linie als Funktion des zugehörigen Absorptionskoeffizienten $\tau_\lambda(T)$

$$W_\lambda = \frac{1}{B_\lambda(T)} \int I_\lambda d\lambda = \int \{ 1 - \exp[-\tau_\lambda(T)L] \} d\lambda. \quad (6)$$

Erfolgt die Emission der Linie aus optisch dünner Schicht, $\tau_\lambda(T)L < 1$, so geht Gl. (6) über in

$$W_\lambda = \frac{1}{B_\lambda(T)} \int I_\lambda d\lambda = L \int \tau_\lambda(T) d\lambda. \quad (7)$$

Andererseits besteht zwischen dem Integral des Absorptionskoeffizienten $\tau_\lambda(T)$ über den Wellenlängenbereich einer Spektrallinie, der Absorptionsoszillatorenstärke f_{mn} und der Besetzungszahl des zu dieser

Linie gehörenden unteren Zustandes $n_n(T)$ die Beziehung

$$\int \tau_\lambda(T) d\lambda = \frac{\pi e^2}{m c^2} \lambda^2 (1 - e^{-hc/\lambda kT}) f_{mn} n_n(T). \quad (8)$$

λ ist darin die mittlere Wellenlänge der Spektrallinie. Aus den Gl. (7) und (8) ergibt sich dann der für die Emission aus optisch dünner Schicht geltende einfache Zusammenhang zwischen Äquivalentbreite, Absorptionsoszillatorenstärke und Besetzungszahl des unteren Zustandes

$$W_\lambda = \frac{1}{B_\lambda(T)} \int I_\lambda d\lambda = \frac{\pi e^2}{m c^2} \lambda^2 (1 - e^{-hc/\lambda kT}) f_{mn} n_n(T) L, \quad (9)$$

der zur Bestimmung der NI-Absorptionsoszillatorenstärken benutzt werden soll.

Dazu werden die Äquivalentbreiten der zu untersuchenden NI-Linien für verschiedene definierte Stickstoffzusätze zum Argonplasma gemessen und die den Stickstoffzusätzen entsprechenden Besetzungszahlen ermittelt. Die doppellogarithmische Darstellung der Äquivalentbreiten W_λ als Funktion der Besetzungszahlen n_n ergibt für jede NI-Linie gemäß den Gl. (6) und (8) eine „Wachstumskurve“, die, wenn sie weit genug nach kleinen Stickstoffzusätzen hin festgelegt werden kann, in ihrem der Gl. (9) entsprechenden linearen Teil Wertepaare $W_\lambda; n_n$ liefert, aus denen die Absorptionsoszillatorenstärken f_{mn} berechnet werden können.

III. Die Apparatur

1. Die Lichtquelle

Die für die Bestimmung der NI-Absorptionsoszillatorenstärken nach Gl. (9) erforderlichen spektroskopischen Messungen werden an einem Kaskadenlichtbogen ausgeführt, dessen Aufbau und Wirkungsweise an Hand der in Abb. 1 gegebenen schematischen Darstellung erläutert werden soll:

Der Bogenkanal wird von 13 wassergekühlten, 8 mm starken, durchbohrten Kupferscheiben gebildet und hat einen Durchmesser von 7 mm, der in einem kurzen Bereich auf 2 mm verengt ist. Die einzelnen Kupferscheiben sind durch 1,5 mm starke Teflon- und Glimmerringe voneinander isoliert. Die beiden Elektroden bestehen aus Graphit und sind durchbohrt.

Die Zündung des Bogens erfolgt mittels eines etwa 5/100 mm starken Kupferdrähtchens, welches zwischen Anode und Kathode eingeführt und durch Anlegen der Bogenspannung zur Explosion gebracht wird. Die Stromstärke des reinen Argonbogens beträgt 98 A.

Durch die mit 1, 2 und 3 bezeichneten Gaseinführungen strömen je 40 Ncm³/sec Ar in den Bogenkanal ein,

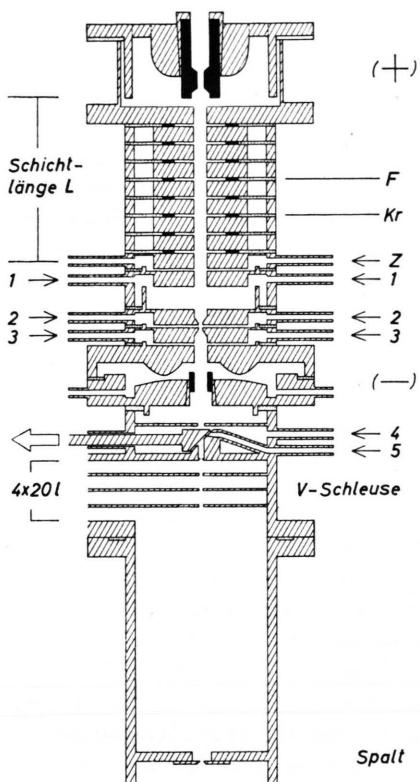


Abb. 1. Kaskadenlichtbogen zur Herstellung des Plasmas und Vakuumschleuse zum Anschluß des Lichtbogens an die Vakuumapparatur.

so daß von der Kanalverengung, der „Düse“, nach beiden Seiten hin eine axiale Argonplasmaströmung ausgeht. Das zu untersuchende Gas – im vorliegenden Fall Stickstoff – wird durch die mit Z bezeichnete Gaseinführung in den Bogenkanal gebracht. Das axiale Strömungsfeld verhindert die Diffusion des Zusatzgases zur Düse hin, so daß nur der Teil der Bogensäule zwischen der Gaseinführung Z und der Anode Stickstoff enthält, in welchem die Temperaturverteilung in axialer Richtung konstant ist.

Der Temperaturverlauf in der Bogensäule des reinen Argonbogens sowie der Verlauf der relativen Intensität der NI-Linie bei $\lambda = 4935 \text{ \AA}$ sind in abszissenmäßig richtiger Zuordnung zum Bogenkanal in Abb. 2 dargestellt.

Die Temperatur in der Achse des reinen Argonbogens erhält man — wie weiter unten näher erläutert werden wird — über die end-on gemessene Halbwertsbreite der Wasserstofflinie H_{β} . Durch Anschluß der von BOLDT² durch side-on-Messung der Absolutintensität des Argonkontinuums bei $\lambda=4560$ Å für diesen Bogentyp ermittelten „relativen“ Temperaturverteilung an die im vorliegenden Experiment gemessene Temperatur in der Bogenachse ergibt sich die in Abb. 2 oben dargestellte axiale und radiale Temperaturverteilung in der Säule des reinen Argonbogens.

Zur Bestimmung der Verteilung des Zusatzgases in der Bogenachse wird die Gesamtintensität der NI-Linie bei $\lambda = 4935 \text{ \AA}$ bei einem Stickstoffzusatz von $10 \text{ Ncm}^3 \text{ pro sec N}_2$ längs der Bogenachse gemessen. Dazu werden zwischen die Bogenscheiben Fenster gesetzt, die die side-on-Beobachtung der Bogensäule über ihren ganzen Durchmesser erlauben. Die Auswertung der Messungen mit Hilfe der ABELSchen Integralgleichung ergibt den in Abb. 2 unten dargestellten relativen Intensitätsverlauf der NI-Linie in der Bogenachse, aus dem zunächst zu ersehen ist, daß der dem Argonplasma zugesetzte Stickstoff im anodenseitigen Teil der Bogenäule gehalten wird.

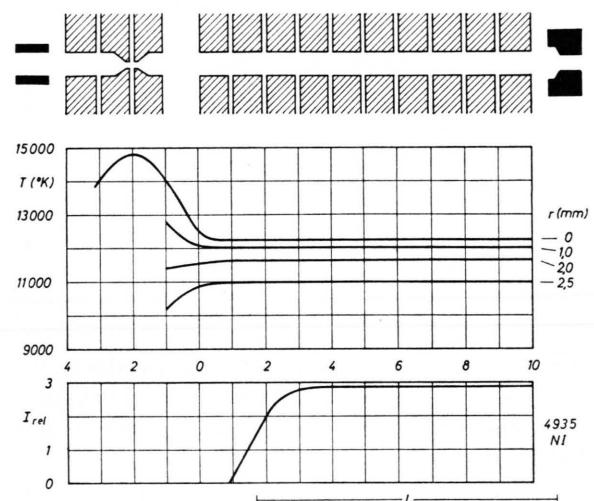


Abb. 2. Oben: Axialer Temperaturverlauf in der Bogensäule des reinen Argonbogens (kein Zusatz) in verschiedenen Abständen von der Bogenachse. Unten: Axialer Verlauf der Gesamtintensität der NI-Linie bei $\lambda = 4935 \text{ \AA}$ in der Bogenachse, gemessen beim Zusatz $Z = 10 \text{ Ncm}^3/\text{s N}_2$.

Da die Plasmatemperatur in der Umgebung der Bogenachse — wie die noch zu beschreibenden Temperaturmessungen zeigen werden — auch durch größere Stickstoffzusätze zum Argonplasma nur unwesentlich verändert wird, ist der gemessene Verlauf der NI-Linienintensität dem Verlauf der NI-Teilchendichte in der Bogenachse nahezu proportional. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die in die Gl. (9) eingehende Stickstoffschichtlänge L zu bestimmen, die praktisch unabhängig von der Größe des N₂-Zusatzes sein sollte.

Aus dem Temperaturverlauf und der Verteilung des Stickstoffs in der Bogensäule ist ersichtlich, daß die Möglichkeit besteht, end-on durch die durchbohrte Kathode hindurch das Stickstoffspektrum aus einer homogenen Plasmashicht ungestört durch Selbstabsorption bis herab zur Absorptionskante des Argon-Resonanzkontinuums — mit Ausnahme der Wellenlängenbereiche, in denen Argon-Resonanzlinien liegen — zu beobachten.

2. Anschluß des Lichtbogens an den Vakuumspektrographen

Der Anschluß des Lichtbogens an den Vakuumspektrographen erfolgt fensterlos über eine Vakuumschleuse. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, besteht diese aus vier hintereinandergesetzten Kammern, die durch Lochblenden miteinander in Verbindung stehen. Jede Kammer ist mit einem Puffervolumen von 20 l und einem Pumpstand verbunden. Über ein Feindosierventil strömt Argon in die erste Schleusenkammer ein und wird laufend über die vier Pumpstände abgepumpt. Die Drucke in den einzelnen Kammern werden durch Einregulierung des Argonstroms so eingestellt, daß die ersten beiden Kammern während des Betriebs nur mit Vorpumpen, die beiden anderen Kammern nur mit Diffusionspumpen evakuiert werden. Zum Lichtbogen hin ist die Vakuumschleuse durch einen Stempelverschluß licht- und vakuumbdicht verschlossen. Durch Gaseinführung 4 eingeleitetes Argon schützt den Verschluß vor Beschädigungen durch das Bogenplasma, während durch Gaseinführung 5 bei geöffnetem Stempelverschluß der Argonbedarf der Schleuse geliefert wird, so daß der Lichtbogen durch das Öffnen der Schleuse nicht beeinflußt wird. Der Druckanstieg in den Schleusenkammern bei geöffnetem Verschluß erlaubt Belichtungszeiten bis zu 10 sec. Der Druck im Vakuumspektrographen von einigen 10^{-5} Torr ändert sich während der Belichtungszeit nicht. Die Regenerationszeit der Schleuse beträgt etwa 3 min.

Die Ausblendung eines hinreichend temperaturkonstanten Bereichs aus der näheren Umgebung der Bogenachse erfolgt durch ein Blendensystem, das von der Eintrittsöffnung (0,9 mm Durchmesser) zur ersten Schleusenkammer und dem auf 1 mm Höhe begrenzten Spektrographenspalt gebildet wird. Die übrigen Lochblenden zwischen den Kammern der Vakuumschleuse sind optisch unwirksam, da ihr Durchmesser 1,3 mm beträgt.

Für die Messungen im Vakuum-UV-Bereich wird ein 1 m-Gitterspektrograph mit senkrechtem Einfall (Typ VF 1 der Firma Optica, Mailand) verwendet. Zur Aufnahme der Spektren dienen Ilford-Q 1-Platten. Entwickelt wird 2 min in Agfa-Rodinal 1 : 20. Die Auswertung der Platten erfolgt mit Hilfe eines automatisch registrierenden Mikrodensitometers (Modell MK III B der Firma Joyce & Loeb, Gateshead).

3. Herstellung eines weitgehend stickstofffreien Lichtbogenplasmas

Die Bestimmung der NI-Absorptionsoszillatorenstärken im Vakuum-UV-Bereich ist entscheidend davon abhängig, inwieweit es gelingt, den linearen Teil der Wachstumskurven für die einzelnen Linien bzw. Multipletts festzulegen.

Da die kleinsten zur Festlegung der Wachstumskurven erforderlichen Stickstoffzusätze — wie die Erfahrung zeigt — von der Größenordnung der im Argonplasma bereits vorhandenen Stickstoffverunreinigungen sind, muß das Argonplasma zunächst weitgehend von

diesen Verunreinigungen befreit werden, damit kleine Stickstoffmengen definiert zugesetzt werden können. Der bei normalem Betrieb des Lichtbogens vorhandene Stickstoffgehalt des Argonplasmas muß wenigstens um den Faktor 10 verkleinert werden.

Die im Argonplasma vorhandenen Stickstoffverunreinigungen (0,01 – 0,02%) sind durch den Stickstoffgehalt des als Bogengas verwendeten Spezial-Argons (99,99% Ar) und durch den von außen in die Lichtbogenanlage eindringenden atmosphärischen Stickstoff bedingt. Argon mit größerem Reinheitsgrad ist im Handel in den für den Betrieb des Lichtbogens erforderlichen Mengen (etwa 20 l/min) nicht erhältlich. Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, das Spezial-Argon einem Nachreinigungsprozeß zu unterwerfen und außerdem die gesamte Lichtbogenanlage gegen den atmosphärischen Stickstoff sorgfältig abzuschließen.

Von den in Frage kommenden Möglichkeiten, Stickstoff aus einem Argon-Stickstoff-Gemisch kontinuierlich zu entfernen, erweist sich die chemische Bindung des Stickstoffs an Titan nach DOMBROWSKI⁵ als geeignet.

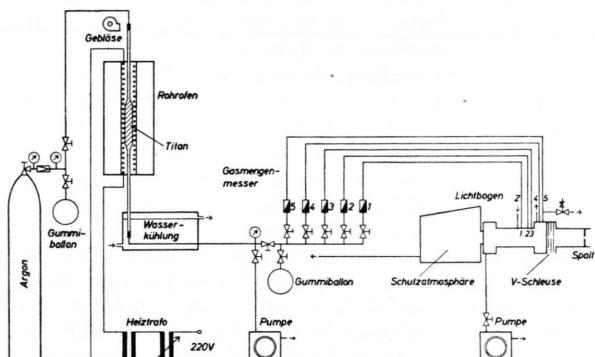


Abb. 3. Gasversorgung des Lichtbogens.

Die verwendete Reinigungsanlage (Abb. 3) besteht aus einem senkrecht angeordneten Rohrofen von 75 cm Länge und 4 cm Innendurchmesser. Die Heizwicklung ist aus einer eisenfreien Chrom-Nickel-Legierung hergestellt und erlaubt bei einer Heizleistung von 2 kW das Aufheizen des Ofens von Raumtemperatur auf 1000 °C in etwa einer Stunde.

In den Ofen ist ein pipettenförmiges Quarzrohr eingeführt, dessen 35 cm langer aufgeweiteter Teil, der den Ofenquerschnitt gerade ausfüllt, eine Füllung von etwa 200 g Titanmetall in Schwammform enthält. Das zu reinigende Argon wird in kontinuierlichem Strom von etwa 20 l/min von oben nach unten durch den Ofen geleitet. Die Lage des Reaktionsrohres relativ zum Ofen wird so gewählt, daß sich die Titanfüllung in dem Teil des Ofens befindet, dessen Temperatur während des Betriebs zwischen 1000 und 1100 °C liegt. Zur Überwachung der Ofentemperatur sind zwei NiCrNi-Thermoelemente in den Ofen eingeführt, deren heiße Lötstellen sich am Anfang und am Ende des aufgeweiteten Teils des Reaktionsrohres befinden. Die Relation

⁵ H. S. DOMBROWSKI, *Analyt. Chem.* **26**, 526 [1954].

zwischen der außerhalb des Rohres gemessenen Temperatur und der Temperatur innerhalb der Titanmasse ist durch vorher durchgeführte Vergleichsmessungen festgelegt. Die untere Temperaturgrenze von etwa 1000 °C ist durch die für einen ausreichenden Reinigungseffekt notwendige Reaktionsrate bestimmt. Die obere Grenze ist auf 1100 °C festgelegt, um die Heizwicklung zu schonen und ein Zusammensintern von Titanmetall und Quarzglas zu vermeiden. Der Übergang zwischen Metall und Quarz an den Enden des Reaktionsrohres wird durch temperaturbeständige Viton-Schläuche hergestellt. Die Verbindung am Ausgang des Ofens bedarf intensiver Wasserkühlung, während die Verbindungsstelle am Eingang durch ein Gebläse ausreichend gekühlt wird.

Der im Ofen gereinigte und anschließend abgekühlte Argonstrom wird in einem Ventilblock in fünf Teilströme aufgespalten und über je einen Gasmengenmesser den Gaseinführungen des Lichtbogens zugeleitet. Der Teilstrom 5, der im allgemeinen in die Atmosphäre entweicht, wird bei der Aufnahme durch Öffnen des Stempelverschlusses und Schließen des Magnetventils in die Vakuumschleuse umgeleitet, um den Argonbedarf der Schleuse zu decken.

Zur Aufrechterhaltung des benötigten Gesamtstromes von 20 l/min ist wegen des relativ großen Strömungswiderstandes der Anlage am Eingang des Ofens ein Argonüberdruck von etwa 1,5 atm erforderlich.

Neben der kontinuierlichen Reinigung der für den Betrieb des Lichtbogens benötigten Argonmengen muß das Eindringen von atmosphärischem Stickstoff in die Lichtbogenanlage verhindert werden. Dazu wird die gesamte Anlage von der Argonflasche bis zum Lichtbogen soweit abgedichtet, daß nach Schließen der anodenseitigen Öffnung des Lichtbogenkanals und der Auspuffleitungen über längere Zeit ein Argonüberdruck von 0,01–0,1 atm aufrechterhalten werden kann, der das Eindringen von atmosphärischem Stickstoff weitgehend verhindert. Damit der Überdruck infolge der vorhandenen Leckrate, die ohne erheblichen Aufwand nicht mehr verringert werden kann, nicht zu schnell absinkt, werden zwei Gummiballons zur Vergrößerung des Volumens mit der Anlage verbunden. Die mit Argon gefüllten Ballons liefern außerdem beim Öffnen der Anlage, was z. B. beim Wechseln der Argonflasche notwendig wird, einen Argonstrom, der das Eindringen von Luft weitgehend verhindert. Vor Inbetriebnahme des Lichtbogens wird die gesamte Anlage mit gereinigtem Argon gespült.

Es zeigt sich, daß der Reinigungseffekt unmittelbar nach Einschalten des aufgeheizten Titanschwamms in den Argonstrom wirksam wird und die Intensität der Stickstofflinien gegenüber den bei Betrieb des Lichtbogens mit ungereinigtem Argon beobachteten Intensitäten wesentlich abnimmt. Der größte mit der vorliegenden Anlage zu erzielende Reinheitsgrad des Lichtbogenplasmas wird jedoch erst nach zwei bis drei Betriebsstunden asymptotisch erreicht.

Die zur Erzielung des größtmöglichen Reinheitsgrades benötigte Zeit kann auf 10 bis 20 min verringert werden, wenn die Anlage mehrmals abwechselnd mit

Argon gefüllt und bis auf etwa 1 Torr evakuiert wird. Dabei muß unmittelbar nach Erreichen des Endvakuums wieder mit Argon aufgefüllt werden, da sonst wegen des Druckunterschiedes durch die Undichtigkeiten der Anlage von außen neuer Stickstoff eindringt.

Nach Beendigung des Spülvorganges werden die Gasströme 1 bis 5 und die Drucke in den Schleusenkammern auf ihre Sollwerte eingeregelt und der Lichtbogen gezündet.

Um den einmal erreichten Reinheitsgrad aufrechtzuerhalten, strömt das Bogengas aus der Anodenöffnung des Lichtbogens zunächst durch einen mit dem Lichtbogen dicht verbundenen Aluminiumkasten und tritt erst am Ende einer Auspuffleitung von etwa 1 m Länge und 4 mm Innendurchmesser in die Atmosphäre aus. Dadurch wird vor der Anodenöffnung eine Argonatmosphäre geschaffen, die das Hineindiffundieren von atmosphärischem Stickstoff in den Bogenkanal während der Aufnahme und besonders zwischen den Aufnahmen, wenn der Bogen zur Schonung der Kohleelektroden abgeschaltet ist, verhindert. Mit Hilfe langer Gummihandschuhe, die mit dem Aluminiumkasten dicht verbunden sind, ist das Einführen des Zünddrähtchens in den Bogenkanal möglich, ohne die Argonatmosphäre vor der Anode zu beseitigen.

Mit der beschriebenen Reinigungsanlage läßt sich der Stickstoffgehalt des Lichtbogenplasmas um ein bis zwei Zehnerpotenzen reduzieren.

IV. Absolutmessung der Gesamtintensitäten

1. Herstellung der Normalintensitäten

Erfolgt die Emission einer Spektrallinie aus optisch dicker Schicht, $\tau_\lambda(T)L > 1$, so ist die Intensität in ihrem Kern – wie sich aus Gl. (5) ergibt – gleich der durch die KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion $B_\lambda(T)$ gegebenen Intensität der Schwarzstrahlung, die bei vorgegebener Wellenlänge λ allein durch die Plasmatemperatur T bestimmt ist.

Zur Herstellung der für die Absolutmessung der Gesamtintensität erforderlichen Normalintensitäten wird deshalb der Stickstoffzusatz zum Argonplasma soweit gesteigert, bis eine Anzahl von NI-Linien in ihrem Kern die Intensität der Schwarzstrahlung erreicht. Damit durch Faltung von Linioprofil und Apparateprofil keine Erniedrigung der zur Messung gelangenden Maximalintensität verursacht wird, müssen die zur Herstellung der Normalintensitäten verwendeten Linien in ihrem optisch dicken Kern breiter als das Apparateprofil sein. Diese Forderung bedingt eine weitere Steigerung des Stickstoffzusatzes. Da bei der Messung der Gesamtintensitäten zur Vermeidung von merklichen Fehlern infolge des EBERHARD-Effektes mit einer Spektrographenspalte

breite von $5/100$ mm gearbeitet wird, ist der relativ große Stickstoffzusatz von $10 \text{ Ncm}^3/\text{sec N}_2$ erforderlich, um im Wellenlängenbereich zwischen 1000 und 1800 Å eine ausreichende Zahl von Normalintensitäten zu erzeugen. Die NI-Linien bzw. -Multipletts bei $\lambda = 1097, 1135, 1169, 1200, 1243, 1320, 1493$ und 1743 Å

erweisen sich als hierfür geeignet.

Es bleibt noch zu prüfen, ob durch die Maximalintensität der ausgewählten Linien tatsächlich die KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion geliefert wird, die zur Temperatur des nur mit kleinen Stickstoffzusätzen versehenen Argonplasmas gehört, das bei der Messung der Gesamtintensitäten vorliegt. Dazu betrachtet man die Linien, die schon bei kleinen Stickstoffzusätzen in ihrem Kern die Intensität der Schwarzstrahlung erreichen. Es zeigt sich, daß die Maximalintensität dieser Linien um weniger als 10% schwankt, wenn man von kleinen Zusätzen, die noch keine Temperaturänderung des Plasmas verursachen, zum größten Zusatz von $10 \text{ Ncm}^3/\text{sec N}_2$ übergeht. Die weitgehende Konstanz der gemessenen Intensitäten ist darauf zurückzuführen, daß im zusatzhaltigen Teil der Bogensäule, in dem die Temperatur bei großen Stickstoffzusätzen absinkt, ein Strahlungsuntergrund in Form der zur verringerten Temperatur gehörenden Schwarzstrahlung entsteht, der im Anlaufgebiet der Stickstoffkonzentration, in dem die Temperatur wieder auf ihren ursprünglichen Wert ansteigt, derart ergänzt wird, daß die beobachtete Intensität gerade der Schwarzstrahlung entspricht, die zur Temperatur des reinen Argonplasmas gehört.

Die zur Auswertung erforderlichen Intensitätsstufen werden durch Variation der Belichtungszeit t in den Grenzen $0,3 \text{ sec} \leq t \leq 10 \text{ sec}$ hergestellt. Man erhält so Schwärzungsstufen, denen die Intensitätswerte

$$I_\lambda(t) = (t/t_0) B_\lambda(T) \quad (10)$$

zugeordnet werden. t_0 ist darin die bei der Messung der Gesamtintensitäten verwendete Belichtungszeit.

Bei dieser Zuordnung ist der SCHWARZSCHILD-Exponent gleich 1 gesetzt, was sicher nicht ganz korrekt ist. Auf Grund von Messungen des SCHWARZSCHILD-Exponenten der benutzten Ilford-Q1-Platte⁴ für Belichtungszeiten $0,5 \text{ sec} \leq t \leq 10 \text{ sec} = t_0$ im Spektralbereich zwischen 3600 und 5000 Å, die unabhängig von der Wellenlänge den Wert 0,97 ergeben, darf man jedoch vermuten, daß auch im

Vakuum-UV-Bereich der Wert des Exponenten nicht wesentlich von 1 abweicht.

Die Schwärzungsstufen für die Wellenlängen, die zwischen den zur Herstellung der Schwarzstrahlung geeigneten Linien liegen, erhält man durch Interpolation. Die Interpolation ist zulässig, weil sich für die von den Normalintensitäten verursachten Schwärzungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge ein glatter Verlauf ergibt.

2. Messung der Äquivalentbreiten

Zur Messung der Gesamtintensitäten werden dem weitgehend stickstofffreien Argonplasma nacheinander die Stickstoffzusätze

$$Z = 0,003 \quad 0,01 \quad 0,03 \quad 0,1 \quad 0,3 \quad 1,5 \\ \text{und } 3,5 \text{ Ncm}^3/\text{sec N}_2$$

beigemischt. Die kleinen Zusätze bis $0,3 \text{ Ncm}^3/\text{sec N}_2$ werden in Form von Stickstoff-Argon-Gemischen durch eine Injektionsspritze, deren Kolben durch einen Synchronmotor mit einer „Geschwindigkeit“ von $0,3 \text{ Ncm}^3/\text{sec}$ vorwärts bewegt wird, in den Bogen eingeführt. Die Verluste infolge der unvollkommenen Koltendichtung sind dabei kleiner als 1%. Die größeren Stickstoffzusätze werden dem Bogen über einen Gasmengenmesser zugeführt.

Die Auswertung der erhaltenen Spektren mit Hilfe des Mikrodensitometers liefert für jede NI-Linie mehrere Schwärzungsprofile, die unter Benutzung der nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren hergestellten Schwärzungsstufen in Intensitätsprofile umgezeichnet werden. Die zu bestimmenden Gesamtintensitäten erhält man durch Integration dieser Profile. Da als Intensitätseinheit die KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion $B_\lambda(T)$ verwendet wird, liefert die Auswertung direkt die zur Konstruktion der Wachstumskurven benötigten Äquivalentbreiten.

V. Bestimmung der absoluten Besetzungszahlen

Neben der Schichtlänge L und den Äquivalentbreiten W_λ müssen zur Berechnung der Absorptionsoszillatorenstärken f_{mn} nach Gl. (9) die Besetzungszahlen n_n bestimmt werden. Wegen des im Lichtbogenplasma vorhandenen thermischen Gleichgewichtes können die Besetzungszahlen n_n mit Hilfe der BOLTZMANN-Verteilung

$$n_n = n_N (g_n/u_N) e^{-E_n/kT} \quad (11)$$

ermittelt werden, wenn die NI-Teilchendichte n_N und die Plasmatemperatur T gemessen werden können. Das statistische Gewicht g_n und die Anregungsenergie E_n des zu der betrachteten Spektrallinie gehörenden unteren Zustandes sowie die Zustandssumme des neutralen Stickstoffatoms u_N können als bekannt angenommen werden. Die Aufgabe, die Besetzungszahlen n_n zu ermitteln, ist damit auf die Bestimmung von n_N und T zurückgeführt, wobei die Bestimmung der Plasmatemperatur T – wie die folgenden Ausführungen zeigen werden – bereits in der Bestimmung der NI-Teilchendichte enthalten ist.

1. Das Verfahren zur Bestimmung der NI-Teilchendichte

Ein thermisches Argon-Stickstoff-Plasma, dessen Gesamtdruck praktisch 1 atm beträgt und dessen Temperatur bei 12 000 °K liegt, in dem also einerseits die Dissoziation des Stickstoffs bereits vollständig ist und andererseits mehrfache Ionisationen noch zu vernachlässigen sind, besteht aus neutralen Atomen, einfach positiv geladenen Ionen und Elektronen. Für die Bestimmung der Plasmazusammensetzung, insbesondere für die Bestimmung der NI-Teilchendichte n_N , stehen die folgenden Gleichungen zur Verfügung:

Das DALTONSche Gesetz

$$\frac{p}{k T} = n_{\text{Ar}} + n_{\text{Ar}}^+ + n_N + n_N^+ + n_e, \quad (12)$$

die Quasineutralitätsgleichung

$$n_e = n_{\text{Ar}}^+ + n_N^+ \quad (13)$$

und die beiden SAHA-Gleichungen

$$\frac{n_e n_{\text{Ar}}^+}{n_{\text{Ar}}} = S_{\text{Ar}}(T) = \frac{2(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{u_{\text{Ar}}^+(T)}{u_{\text{Ar}}(T)} e^{-(\chi_{\text{Ar}} - \Delta\chi)/kT}, \quad (14)$$

$$\frac{n_e n_N^+}{n_N} = S_N(T) = \frac{2(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{u_N^+(T)}{u_N(T)} e^{-(\chi_N - \Delta\chi)/kT}. \quad (15)$$

χ_{Ar} und χ_N sind darin die Ionisierungsenergien von Argon und Stickstoff. $\Delta\chi$ ist die nach UNSÖLD⁶ ge-mäßig

$$\Delta\chi = 5,6 \cdot 10^{-3} h c n_e^{1/3} \text{ erg} \quad (16)$$

berechnete Erniedrigung der Ionisierungsenergie.

⁶ A. UNSÖLD, Z. Astrophys. **24**, 355 [1948].

⁷ W. FRIE u. H. MAECKER, Z. Phys. **162**, 69 [1961].

⁸ H. MAECKER, Ann. Phys., Lpz. (6) **18**, 441 [1956].

⁹ F. MASTRUP u. W. WIESE, Z. Astrophys. **44**, 259 [1958].

Setzt man voraus, daß es möglich ist, den Gesamtdruck p und die Temperatur T des Plasmas zu messen, so ist die NI-Teilchendichte n_N bereits bestimmt, wenn sie unter Benutzung der vorhandenen Gln. (12) bis (15) als Funktion von p und T dargestellt werden kann.

Da jedoch zur Berechnung der fünf Teilchendichten n_{Ar} , n_{Ar}^+ , n_N , n_N^+ und n_e nur vier Gleichungen zur Verfügung stehen, das Gleichungssystem also nicht vollständig ist, kann n_N als Funktion von p und T nur dann erhalten werden, wenn das Gleichungssystem durch eine weitere Gleichung vervollständigt wird.

Eine fünfte Gleichung könnte mit Hilfe des lokalen Mischungsverhältnisses zwischen den Konstituenten Argon und Stickstoff formuliert werden. Da dieses Verhältnis jedoch infolge von Entmischungseffekten, die auf Grund theoretischer Überlegungen zu erwarten sind und in Lichtbogenplasmen wiederholt beobachtet wurden⁷⁻¹⁰, im allgemeinen nicht mit dem von außen einstellbaren und allein bekannten Mischungsverhältnis-Mittelwert identisch ist, kann auf diese Weise keine verwendbare neue Gleichung gewonnen werden.

Eine andere Möglichkeit, das Gleichungssystem zu vervollständigen, ergibt sich, wenn man voraussetzt, daß es möglich sein wird, die Elektronendichte n_e im Argon-Stickstoff-Plasma über die Halbwertsbreite $\Delta\lambda(H_\beta)$ der Wasserstofflinie H_β zu bestimmen, ohne daß dabei das Argon-Stickstoff-Plasma zu einem Argon-Stickstoff-Wasserstoff-Plasma erweitert wird. (Über die Ausführung dieser Messung wird weiter unten berichtet.) Als zusätzliche Gleichung ergibt sich dann

$$n_e = \beta [\Delta\lambda(H_\beta)]^{3/2}, \quad (17)$$

worin nach GRIEM, KOLB und SHEN¹¹

$$\beta = 3,40 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ Å}^{-3/2} \text{ ist.}$$

Die Fehlerabschätzung für den aus dem so vervollständigten Gleichungssystem berechenbaren n_N -Wert zeigt jedoch, daß die NI-Teilchendichte auf diesem Wege nur sehr ungenau erhalten werden kann, da die Fehler der in das Ergebnis eingehenden Konstanten und Meßgrößen einen sehr großen Gesamtfehler verursachen.

¹⁰ J. RICHTER, Z. Astrophys. **53**, 262 [1961].

¹¹ H. GRIEM, A. C. KOLB u. K. Y. SHEN, Phys. Rev. **116**, 4 [1959].

Eine dritte Möglichkeit, ein vollständiges Gleichungssystem zu erhalten, besteht darin, durch Messung der Gesamtintensität einer geeigneten optisch dünnen Spektrallinie eine der unbekannten Teilchendichten zu bestimmen.

Während solche Intensitätsmessungen im sichtbaren Spektralbereich mit hinreichender Genauigkeit ausgeführt werden können, sind die außerdem erforderlichen Übergangswahrscheinlichkeiten der in Frage kommenden Linien nicht genau genug bekannt. Die Übergangswahrscheinlichkeit der auszuwählenden Linie muß deshalb als Unbekannte behandelt werden, so daß die Differenz zwischen der Anzahl der Unbekannten und der zur Verfügung stehenden Gleichungen zunächst nicht verändert wird.

Wenn man jedoch ein Hilfsplasma heranzieht, das dieselben Konstituenten wie das zu untersuchende Argon-Stickstoff-Plasma enthält, und die Intensitätsmessung in beiden Plasmen ausführt, dann erhält man für die Bestimmung der Zusammensetzung beider Plasmen ein vollständiges Gleichungssystem, aus welchem jede Komponente beider Plasmen als Funktion der beiden Plasmatemperaturen und Gesamtdrucke berechnet werden kann. Der Zusammenhang zwischen den für die einzelnen Plasmen zu formulierenden Gleichungssystemen wird durch die in beiden Systemen auftretende Übergangswahrscheinlichkeit hergestellt, die als Atomkonstante unabhängig von der Beschaffenheit des jeweiligen Plasmas ist.

Wird zusätzlich in beiden Plasmen die Elektronendichte in der oben angedeuteten Weise über die Halbwertsbreite der Wasserstofflinie H_β bestimmt, so kann ein überbestimmtes Gleichungssystem formuliert werden und die Auflösung nach n_N so vorgenommen werden, daß die Fehler der in das Ergebnis eingehenden Konstanten und Meßgrößen mit möglichst kleinen Gewichtsfaktoren behaftet sind. Dieses von BOLDT⁴ in allgemeiner Form behandelte Verfahren besteht – auf das vorliegende Problem angewendet – in folgendem:

Man betrachtet neben dem Argon-Stickstoff-Plasma noch das reine Argonplasma¹² und erhält analog den Gln. (12) bis (15) die zusätzlichen Gleichungen

$$\frac{p_2}{k T_2} = n_{Ar_2} + n_{Ar_2^+} + n_{e_2}, \quad (18)$$

$$n_{e_2} = n_{Ar_2^+}, \quad (19)$$

$$\frac{n_{e_2} n_{Ar_2^+}}{n_{Ar_2}} = S_{Ar}(T_2). \quad (20)$$

p_2 und T_2 werden wie p_1 und T_1 als meßbar angenommen. Als zusätzliche Unbekannte kommen somit hinzu n_{Ar_2} , $n_{Ar_2^+}$ und n_{e_2} . Wenn in beiden Plasmen die Elektronendichte über die Halbwertsbreite der Wasserstofflinie H_β bestimmt werden kann, ergeben sich die Gleichungen

$$n_{e_1} = \beta [\Delta\lambda(H_\beta)]_1^{3/2} \quad \text{und} \quad (21)$$

$$n_{e_2} = \beta [\Delta\lambda(H_\beta)]_2^{3/2}. \quad (22)$$

Mißt man in beiden Plasmen die Gesamtintensität I_{Ar} einer geeigneten Argonlinie, so erhält man

$$n_{Ar_1} = (1/A_{Ar}) f_{Ar}(T_1) I_{Ar_1} \quad \text{und} \quad (23)$$

$$n_{Ar_2} = (1/A_{Ar}) f_{Ar}(T_2) I_{Ar_2} \quad (24)$$

$$\text{mit } f_{Ar}(T) = \frac{4\pi}{h c} \lambda_{Ar} \frac{u_{Ar}(T)}{g_{mAr}} e^{E_{mAr}/kT}.$$

A_{Ar} ist die Übergangswahrscheinlichkeit der ausgewählten Argonlinie und kommt als neue Unbekannte hinzu. Wellenlänge λ_{Ar} , statistisches Gewicht des zu der Linie gehörenden oberen Zustandes g_{mAr} , Anregungsenergie E_{mAr} dieses Zustandes und die Zustandssumme u_{Ar} werden als bekannt angenommen. Damit stehen 11 Gleichungen für 9 Unbekannte zur Verfügung. Für die Bestimmung der NI-Teilchendichte n_{N1} erscheinen die im folgenden aufgeführten Lösungen des Gleichungssystems diskutabel.

Aus dem überbestimmten System erhält man: Ohne Berücksichtigung der DALTONSchen Gesetze (12) und (18)

$$n_{N1} = \frac{n_{e_1^2}}{S_N(T_1)} - \frac{n_{e_2^2} S_{Ar}(T_1) f_{Ar}(T_1) I_{Ar_1}}{S_N(T_1) S_{Ar}(T_2) f_{Ar}(T_2) I_{Ar_2}}, \quad (25)$$

ohne Berücksichtigung der Quasineutralitätsgleichungen (13) und (19)

$$n_{N1} = \frac{n_{e_1} p_1/k T_1 - n_{e_1^2}}{n_{e_1} + S_N(T_1)} - \frac{n_{e_2^2} [n_{e_1} + S_{Ar}(T_1)] f_{Ar}(T_1) I_{Ar_1}}{S_{Ar}(T_2) [n_{e_1} + S_N(T_1)] f_{Ar}(T_2) I_{Ar_2}}, \quad (26)$$

ohne Berücksichtigung der SAHA-Gleichungen (14), (15) und (20)

$$n_{N1} = \left(\frac{p_1}{k T_1} - 2 n_{e_1} \right) - \left(\frac{p_2}{k T_2} - 2 n_{e_2} \right) \frac{f_{Ar}(T_1) I_{Ar_1}}{f_{Ar}(T_2) I_{Ar_2}}. \quad (27)$$

2. Messungen zur Bestimmung der NI-Teilchendichte

Die Bestimmung der NI-Teilchendichte n_{N1} unter Benutzung der Gln. (25) bis (27) erfordert die Messung der Elektronendichte n_e , der Temperatur T und der Gesamtintensität I_{Ar} in beiden Plasmen.

¹² Für das Argon-Stickstoff-Plasma wird im folgenden der Index 1, für das reine Argonplasma der Index 2 verwendet.

Der außerdem in die Gleichungen eingehende Gesamtdruck p ist in beiden Plasmen praktisch 1 atm, da der Lichtbogen anodenseitig offen ist. Die Messungen werden am reinen Argonplasma und an fünf Argon-Stickstoff-Plasmen mit den Zusätzen

$Z = 2,5 \quad 5 \quad 7,5 \quad 10$ und $12,5 \text{ Ncm}^3/\text{sec N}_2$ ausgeführt. Für jedes Plasma wird der Quotient

$$\frac{n_{N1} + n_{N1}^+}{Z} = \left\{ 1 + \frac{S_N(T_1)}{n_{e1}} \right\} \frac{n_{N1}}{Z} \quad (28)$$

bestimmt und als Funktion von Z dargestellt. Die Extrapolation nach $Z=0$ liefert die Umrechnungsfaktoren, mit denen die dem Argonplasma zur Messung der Äquivalentbreiten beigemengten Stickstoffzusätze in NI-Teilchendichten umgerechnet werden können.

Da zur Messung der Äquivalentbreiten nur die NI-Strahlung aus der temperaturkonstanten näheren Umgebung der Bogenachse registriert wird, interessiert auch bei den im folgenden zu beschreibenden Messungen nur die Umgebung der Bogenachse bis zu einem Radius von etwa 0,5 mm.

a) Elektronendichte n_e

Die Elektronendichte n_e wird unter Verwendung der Gln. (21) und (22) durch Messung der Halbwertsbreite der Wasserstofflinie H_β bestimmt. Dazu wird jedes Plasma nacheinander mit den Wasserstoffzusätzen

$$Z' = 2,5 \quad 5 \quad 7,5 \quad 10 \quad \text{und} \quad 12,5 \text{ Ncm}^3/\text{sec H}_2$$

versehen. Beobachtet wird end-on durch die Anode hindurch. Der zusatzhaltige Teil der Bogensäule wird vergrößert auf den 0,01 mm breiten Spalt eines Zeiss-Drei-Prismen-Spektrographen abgebildet. Durch Begrenzung der Spalthöhe und der Öffnung der abbildenden Linse gelangt nur die Strahlung aus der näheren Umgebung der Bogenachse zur Registrierung. Der in Verbindung mit einem Kompen-sations-Linienschreiber zur Registrierung verwendete Multiplier befindet sich hinter einem in der Schärfenebene des Spektrographen angebrachten Spalt. Multiplier und Spalt können durch einen Synchronmotor über das Spektrum bewegt werden.

Mit Hilfe dieser Registriereinrichtung werden die Profile der Wasserstofflinie H_β aufgenommen und die benötigten Halbwertsbreiten gemessen. Extrapolation zum Wasserstoffzusatz $Z'=0$ liefert die zu bestimmenden $\Delta\lambda$ -Werte. Die Meßwerte sind in Abb. 4 in Form des Verhältnisses $(\Delta\lambda)_1/(\Delta\lambda)_2$ dar-

gestellt. Es zeigt sich, daß die Halbwertsbreite der Wasserstofflinie H_β und damit die Elektronendichte n_e durch die nicht unerheblichen Stickstoffzusätze zum Argonplasma nur wenig verändert wird.

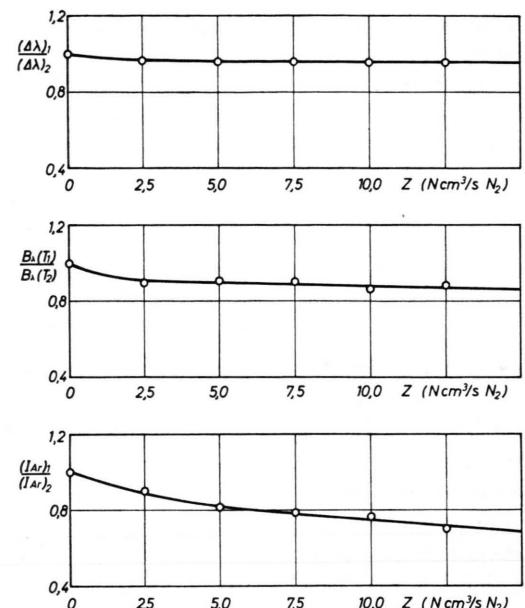


Abb. 4. Relativwerte der Halbwertsbreite der Wasserstofflinie H_β , der Maximalintensität der optisch dicken Kri-Linie bei $\lambda=1236 \text{ \AA}$ und der Gesamtintensität der ArI-Linie bei $\lambda=4159 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit vom Stickstoffzusatz.

b) Temperatur T_2 des reinen Argonplasmas

Die Bestimmung der Temperatur T_2 des reinen Argonplasmas erfolgt über die Elektronendichte n_{e2} , die nach Gl. (22) aus der bereits gemessenen Halbwertsbreite $(\Delta\lambda)_2$ ermittelt werden kann.

Dazu betrachtet man das DALTONSche Gesetz (18), die Quasineutralitätsgleichung (19) und die SAHA-Gleichung (20) für das reine Argonplasma. Da der Gesamtdruck ($p_2 = 1 \text{ atm}$) bekannt ist, ergibt sich aus diesem Gleichungssystem n_{e2} als Funktion von T_2 . Aus der graphischen Darstellung der für den interessierenden Temperaturbereich berechneten Elektronendichte kann dann die zu der gemessenen Elektronendichte gehörende Temperatur entnommen werden. Man erhält $T_2 = 12240 \text{ }^\circ\text{K}$.

c) Temperatur T_1 der Argon-Stickstoff-Plasmen

Wird dem reinen Argonplasma und den verschiedenen Argon-Stickstoff-Plasmen in gleicher Weise ein Gas zugesetzt, welches im Vakuum-UV-Bereich eine optisch dicke Spektrallinie emittiert, so kann

die Temperatur T_1 der Argon-Stickstoff-Plasmen durch Relativmessung der Intensität im Kern dieser Linie bestimmt werden, wenn das Zusatzgas die Eigenschaften der Plasmen nicht merklich verändert.

Die Intensität im Kern einer optisch dicken Spektrallinie ist im allgemeinen Fall durch die KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion $B_\lambda(T)$ [vgl. (3)] gegeben. Für den betrachteten Wellenlängenbereich $1000 \text{ \AA} < \lambda < 1800 \text{ \AA}$ ist bei einer Plasmatemperatur von etwa 12000°K

$$B_\lambda(T) = (2 \cdot h \cdot c^2 / \lambda^5) \cdot e^{-hc/\lambda kT}. \quad (29)$$

Daraus ergibt sich die zur Bestimmung der Temperatur T_1 benutzte Gleichung

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{\lambda k T_2}{h c} \ln \frac{B_\lambda(T_1)}{B_\lambda(T_2)}, \quad (30)$$

die wegen der starken Temperaturabhängigkeit der KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion eine sehr genaue Bestimmung des Temperaturverhältnisses T_2/T_1 erlaubt, woraus dann unter Benutzung der absolut gemessenen Temperatur T_2 die Temperatur T_1 berechnet werden kann.

Für diese Messungen erweist sich die KrI-Linie bei $\lambda = 1236 \text{ \AA}$ als geeignet. Dem reinen Argonplasma sowie den Argon-Stickstoff-Plasmen werden jeweils $5 \text{ Ncm}^3/\text{sec Kr}$ an der in Abb. 1 mit Kr bezeichneten Stelle des Bogenkanals zugeführt. Die ausgewählte Kryptonlinie erreicht bei diesem Zusatz in ihrem Kern die Intensität der Schwarzstrahlung. Die Eigenschaften der zu untersuchenden Plasmen werden durch den Kryptonzusatz wegen der Ähnlichkeit von Argon und Krypton (beides einatomige Gase mit vergleichbaren Ionisierungsenergien) nicht merklich verändert. Die Zuführung des Kryptons an einer Stelle der Bogensäule, wo die Stickstoffkonzentration in der Bogenachse bereits ihren Maximalwert erreicht hat (vgl. Abb. 2 unten), gewährleistet, daß durch die Maximalintensität der Kryptonlinie die Temperatur des homogenen zusatzhaltigen Teils der Bogensäule angezeigt wird.

Die gemessenen Verhältnisse $B_\lambda(T_1)/B_\lambda(T_2)$, aus denen nach Gl. (30) die Temperatur T_1 berechnet wird, sind in Abb. 4 als Funktion von Z dargestellt.

d) Gesamtintensität I_{Ar}

Zur Messung der Gesamtintensität I_{Ar} wird die ArI-Linie bei $\lambda = 4159 \text{ \AA}$ side-on durch ein Fenster, das zu diesem Zweck an der in Abb. 1 mit F bezeichneten Stelle zwischen zwei Kupferscheiben eingesetzt wird, beobachtet. Ein Teil der zusatzhaltigen Bogen-

säule wird vergrößert auf den $0,3 \text{ mm}$ breiten Eingangsspalten des Zeiss-Drei-Prismen-Spektrographen abgebildet. Die abbildende Linse kann durch einen Synchronmotor in vertikaler Richtung kontinuierlich verschoben werden. Dadurch ist es bei begrenzter Linsenöffnung und begrenzter Spektrographenspalthöhe möglich, den Verlauf der Maximalintensität der ausgewählten ArI-Linie und des Kontinuums in der unmittelbaren Umgebung der Linie quer zur Bogensäule zu registrieren. Durch Lösen der ABELschen Integralgleichung erhält man aus den gemessenen Querverteilungen die Intensitätswerte der Linienmitte und des Kontinuums in der Bogenachse. Da bei der verwendeten Spektrographenspaltpreite von $0,3 \text{ mm}$ die Breite des Spaltbildes in der Schärfenebene des Spektrographen größer als die Linienbreite ist, ist die Intensitätsdifferenz zwischen Linienmitte und Kontinuum proportional zur Gesamtintensität der Linie. In Abb. 4 sind die auf diese Weise erhaltenen Verhältnisse der Gesamtintensitäten $I_{\text{Ar}1}/I_{\text{Ar}2}$ als Funktion von Z dargestellt.

Bei der Auswertung der Messungen ergibt sich, daß in die zur Bestimmung der NI-Teilchendichte vorgesehenen Gl. (25) bis (27) an Meßwerten neben dem Absolutwert der Halbwertsbreite $(\Delta\lambda)_2$ nur die Relativwerte $(\Delta\lambda)_1/(\Delta\lambda)_2$, $B_\lambda(T_1)/B_\lambda(T_2)$ und $I_{\text{Ar}1}/I_{\text{Ar}2}$ eingehen. Ein wesentlicher systematischer Fehler kann deshalb von den Meßwerten her nur durch die Unsicherheit von $(\Delta\lambda)_2$ entstehen. Dazu kommen systematische Fehler durch die Unsicherheit der Konstanten β in den Gl. (21) und (22) sowie durch die Unsicherheit der nach Gl. (16) berechneten Erniedrigung der Ionisierungsenergie $\Delta\chi$. Die Fehlerabschätzung für die verschiedenen $n_{\text{N}1}$ -Werte, die unter Benutzung der Gl. (25) bis (27) aus den Meßwerten und den aus der Theorie entnommenen Größen berechnet werden können, ergibt je einen Gesamtfehler $dn_{\text{N}1}/n_{\text{N}1}$, der sich additiv aus den mit Gewichtsfaktoren behafteten Einzelfehlern der oben angeführten Größen zusammensetzt. Da die Unsicherheit des sich aus Gl. (26) ergebenden $n_{\text{N}1}$ -Wertes infolge der bei den Einzelfehlern auftretenden Gewichtsfaktoren relativ groß ist, werden zur Bestimmung der NI-Teilchendichte nur die Gl. (25) und (27) herangezogen, aus denen sich $n_{\text{N}1}$ mit einer Unsicherheit von etwa 15% ergibt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 5 in Form des Quotienten $(n_{\text{N}1} + n_{\text{N}1}^+)/Z$, der sich unter Benutzung der Gl. (28) aus den $n_{\text{N}1}$ -Werten ergibt, als Funktion des Stickstoffzusatzes Z dargestellt.

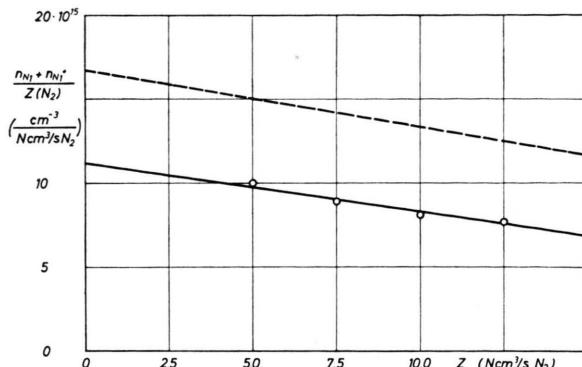


Abb. 5. Stickstoffteilchendichte pro N_2 -Zusatzeinheit $(n_{N1} + n_{N1}^+)/Z(N_2)$ in Abhängigkeit vom N_2 -Zusatz. —— Unter Annahme der Konstanz der Mischungsverhältnisse berechnet, — aus den Meßwerten ermittelt.

3. Entmischungseffekt

Setzt man, wie früher üblich, die Konstanz der von außen eingestellten Mischungsverhältnisse zwischen Argon und Stickstoff über den Radius der Bogensäule voraus, so kann der Quotient $(n_{N1} + n_{N1}^+)/Z$ nach

$$\frac{n_{N1} + n_{N1}^+}{Z} = \frac{p_1/k T_1 - n_{e1}}{A/2 + Z} \quad (31)$$

berechnet werden. Darin ist A die durch den Querschnitt des zusatzhaltigen Bogenteils strömende Argonmenge in Ncm^3/sec . Auf Grund von Druckmessungen, die bei brennender Bogenentladung einen zur Düse symmetrischen Druckabfall nach beiden Seiten ergeben, darf man annehmen, daß sich die durch die Düse in den Bogenkanal einströmende Argonmenge gleichmäßig nach beiden Seiten hin verteilt. Demzufolge ist $A = 60 \text{ Ncm}^3/\text{sec Ar}$. Aus Gl. (31) ergeben sich damit Werte für $(n_{N1} + n_{N1}^+)/Z$, die in Abb. 5 durch die gestrichelt gezeichnete Gerade dargestellt sind. Der Vergleich der so berechneten mit den gemessenen Werten zeigt, daß das lokale Stickstoff-Argon-Mischungsverhältnis in der Umgebung der Bogenachse nur 60 – 70% des Mischungsverhältnis-Mittelwertes erreicht.

VI. Konstruktion der Wachstumskurven

Gemäß den Ausführungen in Abschnitt II soll der als Wachstumskurve bekannte Zusammenhang zwischen Äquivalentbreite W_λ und Besetzungszahl n_n zur Gewinnung von Äquivalentbreiten optisch dünner Linien verwendet werden.

Man erhält die Wachstumskurven der einzelnen NI-Linien und -Multipletts durch doppeltlogarithmi-

sche Darstellung der für verschiedene Stickstoffzusätze Z gemessenen Äquivalentbreiten W_λ als Funktion der den Stickstoffzusätzen entsprechenden Besetzungszahlen n_n . Die Besetzungszahlen ergeben sich unter Benutzung der BOLTZMANN-Verteilung (11) aus der absolut gemessenen NI-Teildichthe n_{N1} .

Die Bestimmung der NI-Teildichthe für die kleinen bei der Messung der Äquivalentbreiten verwendeten Stickstoffzusätze erfolgt mit Hilfe der Umrechnungsfaktoren n_{N1}/Z , die durch Extrapolation der in Abb. 5 dargestellten Meßwerte $(n_{N1} + n_{N1}^+)/Z$ nach $Z = 0$ und Anwendung der Gl. (28) ermittelt werden. Damit ist die Möglichkeit gegeben, aus den vorhandenen Meßwerten die Wachstumskurven zu konstruieren. Im linearen Teil der Kurven stehen dann Wertepaare $W_\lambda; n_n$ zur Verfügung, aus denen in Verbindung mit der früher bestimmten Schichtlänge L nach Gl. (9) die Absorptionsoszillatorenstärken f_{mn} berechnet werden können.

Insgesamt können im Wellenlängenbereich zwischen 1000 und 1800 Å die Wachstumskurven von 35 Einzellinien und Multipletts bestimmt werden. Zwei typische Beispiele sind in Abb. 6 dargestellt.

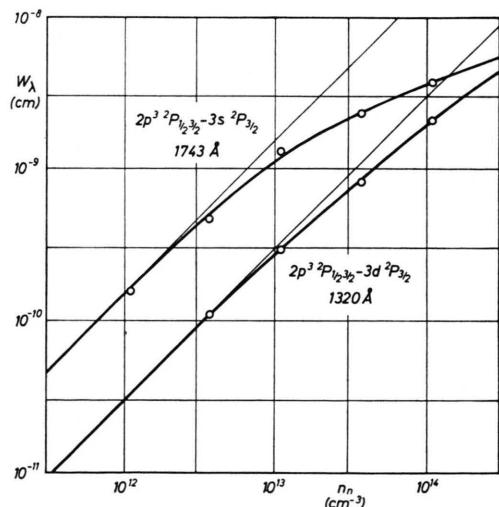


Abb. 6. Gemessene Wachstumskurven der NI-Multipletts bei $\lambda = 1743 \text{ \AA}$ und $\lambda = 1320 \text{ \AA}$.

Die Genauigkeit, mit der der lineare Teil der Wachstumskurven festgelegt werden kann, ist davon abhängig, wie weit nach kleinen Zusätzen hin Äquivalentbreiten für definierte Stickstoffzusätze gemessen werden können. Die untere Grenze ist durch die Plattenempfindlichkeit und durch den Reinheitsgrad des Argonplasmas bestimmt. Die Auswertung der

λ (Å)	Unterer Term (n)	Oberer Term (m)	E_n/hc cm ⁻¹	g_n	f_{mn}	$g_m A_{nm}$ sec ⁻¹
1096—1099	$2p^3 2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$4d^2 D_{\frac{5}{2}}$ $4d^2 D_{\frac{3}{2}}$ $4d^4 P_{\frac{5}{2}}$ $4d^2 F_{\frac{5}{2}}$ $4d^2 F_{\frac{3}{2}}$ $4d^4 D_{\frac{5}{2}}$ $4d^4 F_{\frac{5}{2}}$	19223/19231	10	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^9$
1100,4 1101,3	$2p^3 2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$5s^2 P_{\frac{3}{2}}$ $5s^2 P_{\frac{1}{2}}$	19223/19231	10	$2,3 \cdot 10^{-3}$ $1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^8$ $7,8 \cdot 10^7$
1134,2/1134,4 1135,0	$2p^3 4S_{\frac{1}{2}}$	$2p^4 4P_{\frac{5}{2}}$ $2p^4 4P_{\frac{3}{2}}$	0	4	$7,4 \cdot 10^{-2}$ $6,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^9$ $1,3 \cdot 10^9$
1163,9/1164,3	$2p^3 2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$3d^2 D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}$	19223/19231	10	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^8$
1165,6	$2p^3 2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$3d^4 D_{\frac{5}{2}}$	19223/19231	10	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^7$
1167,4 1168,3/1168,5	$2p^3 2D_{\frac{3}{2}}$ $2p^3 2D_{\frac{5}{2}}$	$3d^2 F_{\frac{5}{2}}$ $3d^2 F_{\frac{3}{2}}$	19223/19231	10	$1,8 \cdot 10^{-2}$ $1,8 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^8$ $8,6 \cdot 10^8$
1169,7	$2p^3 2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$3d^4 F_{\frac{5}{2}}$	19223/19231	10	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^7$
1170,3 bzw. 1171,1 bzw.	$2p^3 2P_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$ $2p^3 2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$ $2p^3 2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ $2p^3 2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$6d^2 D_{\frac{5}{2}}$ $3d^4 F_{\frac{5}{2}}$ $6d^2 D_{\frac{3}{2}}$ $3d^2 P_{\frac{3}{2}}$	28840 19223/19231 28840 19223/19231	6 10 6 10	$2,6 \cdot 10^{-3}$ $5,0 \cdot 10^{-4}$ $1,4 \cdot 10^{-3}$ $2,8 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^7$ $2,4 \cdot 10^7$ $4,1 \cdot 10^7$ $1,3 \cdot 10^7$
1176,5/1176,6 1177,7	$2p^3 2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$4s^2 P_{\frac{3}{2}}$ $4s^2 P_{\frac{1}{2}}$	19223/19231	10	$8,7 \cdot 10^{-3}$ $5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^8$ $2,6 \cdot 10^8$
1199,6 1200,2 1200,7	$2p^3 4S_{\frac{1}{2}}$	$3s^4 P_{\frac{5}{2}}$ $3s^4 P_{\frac{3}{2}}$ $3s^4 P_{\frac{1}{2}}$	0	4	$1,8 \cdot 10^{-1}$ $1,1 \cdot 10^{-1}$ $6,2 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^9$ $2,1 \cdot 10^9$ $1,1 \cdot 10^9$
1225—1229	$2p^3 2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$	$4d^2 D_{\frac{5}{2}}$ $4d^2 D_{\frac{3}{2}}$ $4d^4 P_{\frac{5}{2}}$ $4d^4 P_{\frac{3}{2}}$ $4d^4 D_{\frac{5}{2}}$ $4d^2 P_{\frac{3}{2}}$ $4d^2 P_{\frac{1}{2}}$ $4d^4 D_{\frac{3}{2}}$	28840	6	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^8$
1231,6	$2p^3 2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$	$5s^2 P_{\frac{1}{2}}$	28840	6	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^6$
1243,2/1243,3	$2p^3 2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$3s' 2D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}$	19223/19231	10	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^9$
1310,6/1311,0	$2p^3 2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$	$3d^2 D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}$	28840	6	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^9$
1313,1 1315,5 1316,3 1319,0 1319,7 1326,6 1328,0	$2p^3 2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$	$3d^4 D_{\frac{5}{2}}$ $3d^4 P_{\frac{3}{2}}$ $3d^2 F_{\frac{5}{2}}$ $3d^2 F_{\frac{3}{2}}$ $3d^2 P_{\frac{3}{2}}$ $4s^2 P_{\frac{3}{2}}$ $4s^2 P_{\frac{1}{2}}$	28840	6	$1,8 \cdot 10^{-4}$ $2,5 \cdot 10^{-4}$ $6,4 \cdot 10^{-4}$ $1,1 \cdot 10^{-2}$ $2,3 \cdot 10^{-2}$ $3,1 \cdot 10^{-3}$ $2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^6$ $5,7 \cdot 10^6$ $1,5 \cdot 10^7$ $2,5 \cdot 10^8$ $5,1 \cdot 10^8$ $7,1 \cdot 10^7$ $5,0 \cdot 10^7$
1411,9	$2p^3 2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$	$3s' 2D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}$	28840	6	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^8$
1492,6/1492,8 1494,7	$2p^3 2D_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$3s^2 P_{\frac{3}{2}}$ $3s^2 P_{\frac{1}{2}}$	19223/19231	10	$7,7 \cdot 10^{-2}$ $3,4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^9$ $1,0 \cdot 10^9$
1742,7 1745,3	$2p^3 2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$	$3s^2 P_{\frac{3}{2}}$ $3s^2 P_{\frac{1}{2}}$	28840	6	$6,4 \cdot 10^{-2}$ $2,9 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^8$ $3,8 \cdot 10^8$

Tab. 1. Absorptionsoszillatorenstärken f_{mn} und Übergangswahrscheinlichkeiten $g_m A_{nm}$ von NI-Linien bzw. -Multipletts im Wellenlängenbereich zwischen 1000 und 1800 Å.

Messungen zeigt, daß für die meisten Linien – besonders im kurzweligen Teil des betrachteten Spektralbereichs – die Plattenempfindlichkeit die Genauigkeit begrenzt. Daraus ergibt sich nachträglich, daß der nach dem beschriebenen Reinigungsverfahren erzielte Reinheitsgrad des Argonplasmas für das vorliegende Meßproblem ausreichend ist.

VII. Ergebnisse

Die aus den Meßwerten nach Gl. (9) berechneten Werte der Absorptionsoszillatorenstärken f_{mn} der NI-Multipletts im Wellenlängenbereich zwischen 1000 und 1800 Å sind in Tab. 1 zusammengestellt.

In den Fällen, in denen mehrere Multipletts so nahe beieinander liegen, daß eine Trennung nicht möglich ist, wird für die Gesamtheit dieser Multipletts eine Absorptionsoszillatorenstärke angegeben.

Außer den Absorptionsoszillatorenstärken f_{mn} werden die mit dem statistischen Gewicht des oberen Terms multiplizierten Emissionsübergangswahrscheinlichkeiten $g_m A_{nm}$ angegeben, die sich nach

$$g_m A_{nm} = \frac{8 \pi^2 e^2}{m c} \frac{1}{\lambda^2} g_n f_{mn} \quad (32)$$

aus den f_{mn} -Werten berechnen lassen. λ ist darin die mittlere Wellenlänge des Multipletts.

Zur Identifizierung der Übergänge werden die Tabellen von MOORE¹³, EKEFORS¹⁴ und KELLY¹⁵ benutzt. Für die Multipletts bei $\lambda = 1170,3$ Å und $\lambda = 1171,1$ Å werden jeweils zwei f_{mn} - und $g_m A_{nm}$ -Werte angegeben, da die zur Identifizierung dieser Multipletts verwendete Tabelle von EKEFORS zwei verschiedene, mit der gemessenen Wellenlänge zu vereinbarende Übergänge enthält.

Die den Multipletts bei $\lambda = 1313,1$ Å und $\lambda = 1316,3$ Å zugeordneten Terme sind mit den von EKEFORS angegebenen Wellenlängen vereinbar. Da jedoch diese Zuordnung nicht ganz sicher ist, gelten die angegebenen f_{mn} - und $g_m A_{nm}$ -Werte nur mit dem Vorbehalt, daß sich der angenommene untere Term als richtig erweist.

¹³ C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circ. 467 [1949] und Ultraviolet Multiplet Table, Nat. Bur. Stand. Circ. 488 [1950].

Tab. 2 enthält zwei Multipletts, die nach den Messungen von EKEFORS wahrscheinlich NI-Multipletts sind. Da jedoch die zu diesen Linien gehörenden Übergänge nicht bekannt sind, kann an Stelle der Absorptionsoszillatorenstärke nur die Größe

$$g_n f_{mn} \exp \{ -1,175 \cdot 10^{-4} E_n / h c \}$$

angegeben werden.

λ (Å)	$g_n f_{mn} \exp \{ -1,175 \cdot 10^{-4} E_n / h c \}$	$g_m A_{nm} \exp \{ -1,175 \cdot 10^{-4} E_n / h c \}$
1093,3	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^6$
1143,6	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^7$

Tab. 2. Absorptionsoszillatorenstärken und Übergangswahrscheinlichkeiten nicht identifizierter NI-Linien.

VIII. Fehlerabschätzung

Der Gesamtfehler der nach Gl. (9) berechneten Absorptionsoszillatorenstärken f_{mn} setzt sich additiv aus den Einzelfehlern der Meßwerte W_λ , n_n und L zusammen.

Auf Grund der Unsicherheit bei der Festlegung der Wachstumskurven wird für die W_λ -Werte der Multipletts bei

$\lambda = 1093, 1096 - 1099, 1100, 1101, 1134, 1135, 1144$ und 1200 Å

ein Fehler von etwa 20%, für alle übrigen Multipletts ein Fehler von etwa 10% angenommen.

Für die Besetzungszahlen n_n ergibt die Fehlerabschätzung eine Unsicherheit von etwa 15%, wenn man für β und $(\Delta\lambda)_2$ Fehler von je 5%, für die Relativwerte $(\Delta\lambda)_1/(\Delta\lambda)_2$, $B_\lambda(T_1)/B_\lambda(T_2)$, I_{Ar1}/I_{Ar2} Fehler von je 1% und für $\Delta\chi$ den Unsicherheitsfaktor 4 annimmt.

Die Stickstoffschichtlänge L kann auf etwa 5% genau festgelegt werden.

Die angegebenen f_{mn} - und $g_m A_{nm}$ -Werte dürften demnach für die oben aufgeführten Multipletts auf etwa 40%, für alle übrigen Multipletts auf etwa 30% genau sein.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für die wertvolle Unterstützung bei ihrer Durchführung möchte ich Herrn Dr. G. BOLDT an dieser Stelle besonders herzlich danken. Herrn Prof. Dr. W. HEISENBERG und Herrn Dr. G. v. GIERKE danke ich für die Möglichkeit, die Arbeit im Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik anzufertigen.

¹⁴ E. EKEFORS, Z. Phys. 63, 437 [1930].

¹⁵ R. L. KELLY, Table of emission lines in the vacuum ultraviolet for all elements, UCRL 5612.