

gelkathoden größeren Durchmessers erreicht werden, kann in diesem Bereich also völlig durch das schnellere Verschwinden der Raumladung vor der Spitze erklärt werden. Für Temperatur-Feldemission ergibt sich in unseren Messungen noch kein Hinweis. In dem WEHNELT-Spannungsbereich, wo diese zu erwarten wäre, versagt das Zweiblendenverfahren.

Zum Schluß ein Anwendungsbeispiel für den gestrichelten Teil der Meßkurven. Die Ausleuchtung ist im Minimum der Meßkurve für $T = 2914^\circ\text{K}$ in Abb. 6 f sicher so schlecht, daß die Reihe b der Gln. (20) bis (26) Anwendung finden kann. Wir sind in diesem Falle berechtigt, für die Bestrahlungsapertur α in der zweiten Meßblende⁴⁰ nach (25) und (26 b) zu schreiben:

$$\alpha = \sqrt{I_{\text{mess}} / (\pi r_2)^2 i_{A0}}. \quad (28)$$

⁴⁰ Die Ebene dieser Blende entspricht etwa der Objektebene in einem Elektronenmikroskop; α kann also etwa mit der

Temperatur-Feldemission ist unter den angenommenen Betriebsbedingungen unweit vom Sperrpunkt noch nicht zu erwarten. Wir sind also zu der Annahme berechtigt, daß der (von uns nicht meßbare) Richtstrahlwert i_{A0} im vorliegenden Fall mit dem theoretischen Richtstrahlwert gleichgesetzt werden kann. Die rechte Seite von (28) enthält dann nur bekannte Daten. Diese Gleichung kann daher zur Bestimmung von α benutzt werden. Auf diese Weise erhält man für α Werte von etwa $2 \cdot 10^{-6} \text{ rad}$, die also großenordnungsmäßig mit den von SPEIDEL² angegebenen Werten übereinstimmen. Als Nebenergebnis ist es uns damit gelungen, auf eine unkonventionelle Art Aussagen über die sehr engen Aperaturen zu machen, die durch die verschwindenden Brennfleckgrößen von Spitzenkathoden hervorgerufen werden.

Objektbestrahlungsapertur im Elektronenmikroskop identifiziert werden.

Quantitative Ausmessung des Fluor-Affinitätskontinuums

HANNS-PETER POPP *

Elektrophysikalisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 22 a, 254—259 [1967]; eingegangen am 12. November 1966)

The radiation emitted from a cylindric arc burning in SF₆-gas at low currents shows the affinity-continuum of fluorine with a long wavelength threshold of 3646 Å. By means of spectroscopic temperature measurements and using KIRCHHOFF's law the total absorption coefficient for the continuum in the range from 6800 to 2600 Å is obtained. Isolating the F-affinity-continuum from the continuous background, the detachment cross section of the negative fluorine ion is obtained as a function of the photon energy.

In einer früheren Arbeit¹ wurde berichtet, daß im Spektrum eines mit SF₆-Gas betriebenen, zylindrischen Kaskadenlichtbogens das bei der Anlagerung von freien Elektronen an neutrale Fluoratome entstehende Affinitätskontinuum beobachtet werden konnte. Das F-Affinitätskontinuum beginnt bei einer langwelligen Grenze von 3646 ± 2 Å, entsprechend einer Elektronenaffinität von $3,400 \pm 0,002$ eV, und erstreckt sich weit in den ultravioletten Spektralbereich.

In Absorption wurde das Fluor-Affinitätskontinuum in Stoßwellen von BERRY² bei einer langwelli-

gen Grenze von 3595 Å, entsprechend einer Elektronenaffinität von $3,448 \pm 0,005$ eV gemessen. Der Unterschied ist noch nicht geklärt; eine Erniedrigung der Elektronenaffinität durch Mikrofelder entsprechend der Erniedrigung der Ionisationsenergie bei neutralen Atomen scheint nicht wahrscheinlich, da im Temperaturbereich von 7490°K bis 8780°K innerhalb der Meßgenauigkeit keine Verschiebung der langwelligen Grenze festgestellt werden konnte. Eine Erniedrigung der Elektronenaffinität in dieser Größe (0,048 eV) sollte auch zu einer Verwaschung der langwelligen Grenze führen. Dies ist jedoch nicht

* Auszug aus der von der Fakultät für Maschinenwesen und Elektrotechnik der Technischen Hochschule München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation. Tag der Promotion: 21. 7. 1966.

¹ H.-P. POPP, Z. Naturforschg. 20 a, 642 [1965].

² R. S. BERRY, J. Chem. Phys. 38, 1540 [1963].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

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

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der Fall. Abb. 1 zeigt die Photometerkurve der scharfen, langwelligen Grenze des Fluor-Affinitätskontinuums bei 3646 \AA , wie es aus einem SF_6 -Plasma und einem BF_3 -Plasma emittiert wird. Daneben erkennt man noch eine weitere scharfe Grenze bei 3595 \AA , welche durch die bekannte Aufspaltung³ des Grundniveaus des neutralen Fluoratoms entsteht. Innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 2 \text{ \AA}$ stimmt der Abstand der langwelligen Grenzen von 51 \AA mit der Aufspaltung der F-Grundniveaus überein.

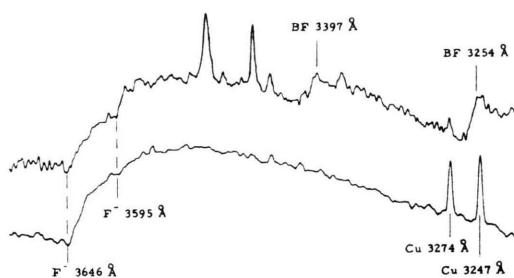


Abb. 1. Photometerkurven des F-Affinitätskontinuums im SF_6 -Lichtbogen (unten) und im BF_3 -Lichtbogen (oben).

Im folgenden wird über die quantitative Ausmessung des Fluor-Affinitätskontinuums und die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten pro negatives Fluorion als Funktion der Photonenergie berichtet. Hierzu ist einmal die Kenntnis des Intensitätsverlaufs des gesamten Kontinuums, zum anderen der Temperatur bei verschiedenen Stromstärken erforderlich. Denn die Intensität liefert mit Hilfe des KIRCHHOFFSchen Satzes, der die Temperatur enthält, den Verlauf des Absorptionskoeffizienten, der noch auf die von der Temperatur abhängige Teilchenzahl-dichte n_{F^-} bezogen werden muß.

1. Messungen

1.1 Apparatur

Wie bereits berichtet¹, wird der end-on beobachtete SF_6 -Lichtbogen in einem zylindrischen Kaskadenbogengefäß aus Kupfer von $4 \text{ mm } \phi$ und 9 cm Länge betrieben. Durch die verwendeten Kupferelektroden erhält man eine gewisse Verunreinigung von Kupfer in den Elektrodenräumen. Zur Gewährleistung eines sauberen SF_6 -Bogenplasmas im Bogengefäß selbst wird von der Kaskadenmitte her ständig ein schwacher SF_6 -Gasstrom (etwa $1 \text{ cm}^3/\text{sec}$) eingeleitet. Auch unmittelbar am

Quarzbeobachtungsfenster wird ein SF_6 -Gasstrom zugeführt, um die absorbierenden Zerfallsprodukte S_2 und F_2 aus dem Beobachtungskanal abzudrängen. SF_6 -Gas zeigt im betrachteten Wellenlängenintervall nach eigenen Absorptionsmessungen bei der im Beobachtungskanal auftretenden Schichtdicke keine Absorption.

Die end-on aus dem Kaskadenlichtbogen austretende Strahlung wird über einen kardanisch gelagerten Umlenkspiegel wahlweise auf einen Quarzspektrographen oder einen Glasspektrographen geleitet. Mit dem gleichen Spiegel kann auch das Strahlungsnormal auf die Spektrographenspalte abgebildet werden. Die Abbildung der SF_6 -Bogensäule und der Anode des als Strahlungsnormal verwendeten Graphitbogens erfolgt mit dem sehr kleinen Öffnungswinkel von $1 : 333$ in telezentrischer Anordnung durch eine kleine Blende im Brennpunkt der abbildenden Optik. Dadurch wird gewährleistet, daß nur achsenparallele Strahlenbündel zur Beobachtung gelangen.

1.2 Die Messung der kontinuierlichen Strahlung

Die Intensität der end-on aus dem SF_6 -Lichtbogen emittierten kontinuierlichen Strahlung wird durch Vergleich mit dem Strahlungsnormal in Abhängigkeit von der Wellenlänge absolut gemessen.

Als Strahlungsnormal diente der positive Krater des Graphit-Niederstrombogens nach EULER⁴, wobei zur Berechnung die neuen korrigierten Werte von MAGDEBURG⁵ verwendet werden. Die Anpassung der Intensität des Strahlungsnormals an die Intensität der Bogenstrahlung sowie die Herstellung der Schwärzungsstufen erfolgt mit Hilfe eines rotierenden Sektors. Die Bestimmung der Kontinuumsintensität bei einer bestimmten Wellenlänge wird mit der bekannten Methode über die Schwärzungskurve vorgenommen. Zur Ermittlung der Wellenlängenabhängigkeit werden die Kontinuumsintensitäten im sichtbaren Spektralgebiet in einem Abstand von etwa 50 \AA , im Anstieg des F-Affinitätskontinuums von etwa 7 \AA und ab 3400 \AA mit einem Abstand von etwa 30 \AA gemessen.

1.3 Die Messung der Temperatur

Um die Affinitätskontinua von den anderen auftretenden Kontinua zu unterscheiden, kann man sich der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit ihrer Absorptionskoeffizienten bedienen. Die dazu erforderliche Temperaturvariation erhält man entweder bei festgehaltener Bogenstromstärke durch die radiale Verteilung der Bogentemperatur, oder man

³ CH. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circ. 467 [1949].

⁴ J. EULER, Ann. Physik **11**, 203 [1953].

⁵ H. MAGDEBURG, Z. Naturforsch. **20 a**, 980 [1965].

variiert die Achsentemperatur des Bogens durch eine Veränderung der Stromstärke. Da bei den verwendeten kleinen Stromstärken im SF₆-Bogen nur ein dünner Kern ausgebildet wird, d. h. im Temperaturprofil sehr steile Flanken auftreten, wird den Messungen der Achsentemperatur der Vorzug gegeben.

Unter Voraussetzung thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt die Bestimmung der Achsentemperatur durch Messung der Absolutintensität der Fluorlinie 6240 Å und Umrechnung mit den bekannten Gleichungen. Die von MOTSCHMANN⁶ für die Linie F I 6240 Å berechnete Oszillatorenstärke $f = 0,1100$ dürfte durch vergleichende Temperaturmessungen am SF₆-Lichtbogen⁷ mit Hilfe verschiedener Fluor- und Schwefellinien zuverlässig sein. Als Strahlungsnormal für die Bestimmung der absoluten Linienintensität dient wieder der Graphit-Niederstrombogen.

Mit den so für vier verschiedene Stromstärken im Bereich von 3 bis 9 Ampere bestimmten Achsen-

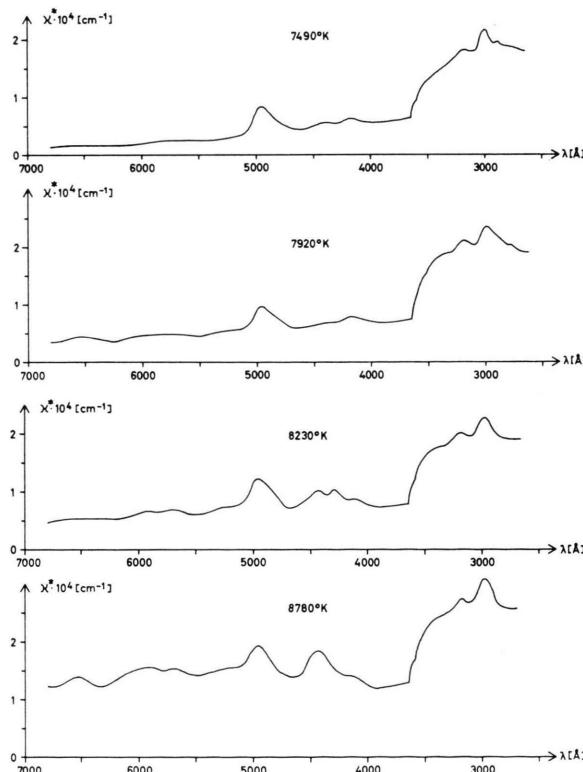


Abb. 2. Effektiver Gesamtabsorptionskoeffizient der im SF₆-Lichtbogen entstehenden kontinuierlichen Strahlung als Funktion der Wellenlänge.

⁶ H. MOTSCHMANN, private Mitteilung.

⁷ H. MOTSCHMANN, Z. Physik **191**, 10 [1966].

⁸ H. MAECKER u. TH. PETERS, Z. Physik **139**, 448 [1954].

temperaturen T und Intensitäten $I(\lambda, T)$ des SF₆-Lichtbogens lässt sich mit Hilfe des KIRCHHOFFSchen Satzes der spektrale Verlauf des effektiven Absorptionskoeffizienten $\alpha^*(\lambda, T)$ der gesamten kontinuierlichen Bogenstrahlung angeben. Unter der hier erfüllten Voraussetzung der Emission aus optisch dünner Schicht gilt:

$$\alpha^*(\lambda, T) = \frac{I(\lambda, T)}{B(\lambda, T) l (1 - \exp\{-h \nu/k T\})},$$

wobei $B(\lambda, T)$ die spektrale Strahldichte der Hohlraumstrahlung und l die Länge der Bogensäule ist. Der Ausdruck $1 - \exp\{-h \nu/k T\}$ berücksichtigt den Einfluß der induzierten Emission.

Abb. 2 zeigt das Ergebnis der am SF₆-Lichtbogen vorgenommenen Messungen als spektralen Verlauf des effektiven Absorptionskoeffizienten der gesamten Kontinuumsstrahlung im Wellenlängenbereich von 6800 bis 2700 Å für vier verschiedene Bogentemperaturen.

2. Auswertung

2.1 Die Trennung des F-Affinitätskontinuums vom Untergrund

Die in Abb. 2 dargestellten spektralen Verläufe des effektiven Absorptionskoeffizienten zeigen das sich deutlich vom Untergrund abhebende F-Affinitätskontinuum mit einem sich nur wenig mit der Temperatur ändernden Absorptionskoeffizienten. Der unter dem F-Affinitätskontinuum liegende Untergrund nimmt mit ansteigender Temperatur zu und wird vorerst als Seriengrenz- und frei-frei-Kontinuum interpretiert. Zur Trennung des F-Affinitätskontinuums vom Untergrund sollte dieser berechenbar oder zumindest abschätzbar sein.

Da Fluor verglichen mit Schwefel eine große Ionisierungsenergie besitzt, wird die elektrische Leitfähigkeit in einem SF₆-Lichtbogen bei kleinem Bogenstrom praktisch nur durch die vom Schwefel abgelösten Elektronen bewirkt. Damit ist der Untergrund als Seriengrenz- und frei-frei-Kontinuum des Schwefels zu interpretieren. Die Berechnung des Untergrundes kann angenähert nur für das Gesamtkontinuum (Rekombinations- plus frei-frei-Kontinuum im Grenzfall dichter Termfolge⁸) erfolgen, da die für Wasserstoff abgeleiteten Zusammenhänge der KRAMERS-UNSOЛЬDSchen Theorie^{9, 10} über die

⁹ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. **46**, 836 [1923].

¹⁰ A. UNSÖLD, Z. Astrophys. **8**, 32 [1934].

kurzwellige Grenze des Gesamtkontinuums hinaus für den Schwefel nicht angewendet werden können. Eine dichte Termfolge im Termschema des Schwefels ist bis zum Term 4p 5P gegeben, d. h. das Gesamtkontinuum des Schwefels ist nur bis zu einer kurzweligen Grenze bei etwa 5000 Å berechenbar. Damit entfällt die Möglichkeit, den unter dem F-Affinitätskontinuum liegenden Untergrund theoretisch abzuschätzen.

Der spektrale Verlauf des effektiven Absorptionskoeffizienten (Abb. 2) zeigt jedoch für alle Temperaturen von 6800 Å bis zur langwelligen F-Affinitätskontinuumsgrenze bei 3646 Å einen weitgehend linearen Anstieg in Richtung kürzerer Wellenlängen. Die lineare Extrapolation dieses Anstiegs bis zu einer Wellenlänge von 2700 Å liefert daher die einfachste Möglichkeit zur Trennung des F-Affinitätskontinuums vom Untergrund. Als Stützpunkte für die lineare Extrapolation werden im ultravioletten Spektralbereich der Wert des Absorptionskoeffizien-

ten kurz vor dem Anstieg des F-Affinitätskontinuums und im Roten der zwischen 6200 und 6300 Å liegende tiefste Punkt des Untergrundes gewählt. Die so ausgeführte lineare Extrapolation ist in Abb. 3 gestrichelt eingetragen, ebenso die sich ergebende Interpolation.

Die auf dem F-Affinitätskontinuum noch aufsitzenden verbreiterten Linien werden in der in Abb. 3 ebenfalls eingezeichneten Weise vom Affinitätskontinuum getrennt, wobei ein Zusammenlaufen der Linienflügel berücksichtigt werden muß. Durch Ähnlichkeitsbetrachtungen mit dem sehr gut ausgemessenen Sauerstoff-Anlagerungsquerschnitt¹¹ kann von dem als ungestört angesehenen Affinitätskontinuum bei 2700 Å ein Ansteigen dieses Kontinuums zu längeren Wellenlängen hin ausgeschlossen werden. Mit einem bei 2700 Å als nahezu konstant gewählten Verlauf von α_F^* in Richtung längerer Wellenlängen ergibt sich die Trennung in der in Abb. 3 eingezeichneten Form.

Um nun aus dem so gewonnenen effektiven Absorptionskoeffizienten $\alpha_F^*(\lambda, T)$ des F-Affinitätskontinuums den gewünschten atomaren Absorptionskoeffizienten berechnen zu können, wird die Teilchendichte der negativen Fluorionen benötigt.

2.2 Plazmazusammensetzung

Zur Bestimmung der Teilchendichten der negativen Fluorionen $n_{F^-}(T, p)$ bei gemessener Temperatur und bekanntem Druck wird unter Voraussetzung thermodynamischen Gleichgewichts das Teilchenditediagramm für SF₆-Gas berechnet. Oberhalb eines gewissen hier nicht interessierenden Temperaturbereichs besteht das SF₆-Plasma nur aus F- und S-Atomen, aus F⁺- und S⁺-Ionen, aus F⁻- und S⁻-Ionen und schließlich aus Elektronen. Die Berechnung der Teilchendichten erfolgt auf die übliche Weise mit Hilfe der SAHA-Gleichungen für die Ionisation von F und S, sowie F⁻ und S⁻, des DALTONSchen Gesetzes, der Quasineutralität und des stöchiometrischen Verhältnisses.

Die Elektronenaffinität des Fluors wurde mit 3,40 eV, die des Schwefels mit 2,06 eV (nach¹¹ korrigierter Wert von¹²) eingesetzt. Die Werte der Ionisationsenergien für F und S wurden aus³ entnommen und ihre Erniedrigung durch Mikrofelder nach UNSÖLD¹³ berücksichtigt. Der Gesamtdruck unter Versuchsbedingungen betrug 712 mm Hg. Das

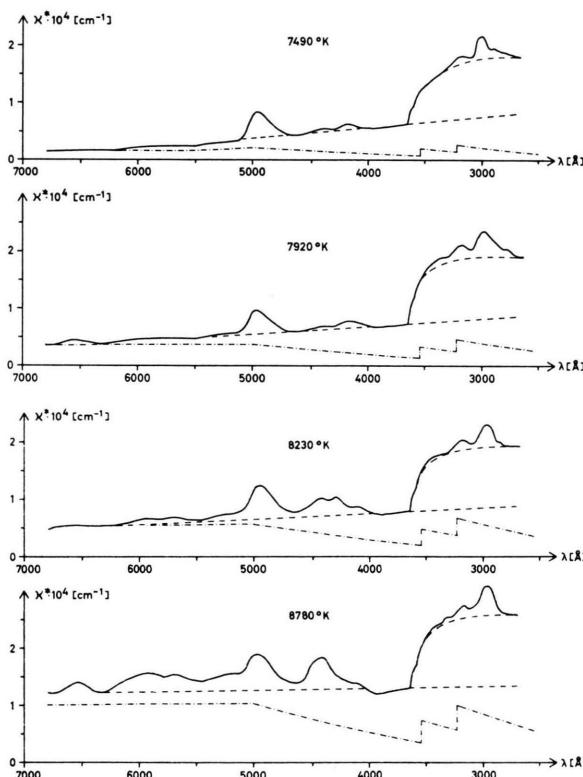


Abb. 3. Effektiver Gesamtabsorptionskoeffizient der SF₆-Kontinua mit Aufteilung der verschiedenen beteiligten Kontinua.

¹¹ L. M. BRANSCOMB, D. S. BURCH, S. J. SMITH u. S. GELTMAN, Phys. Rev. **111**, 504 [1958].

¹² L. M. BRANSCOMB u. S. J. SMITH, J. Chem. Phys. **25**, 598 [1956].

¹³ A. UNSÖLD, Z. Astrophys. **24**, 355 [1948].

Ergebnis der Berechnungen ist in einem Teilchendichtediagramm in Abb. 4 dargestellt und zeigt gute Übereinstimmung mit den Berechnungen von FRIE¹⁴. Die besonders interessierenden F^- - und S^- -Teilchendichten zeigen im betrachteten Temperaturintervall eine ausgesprochen geringe Temperaturabhängigkeit.

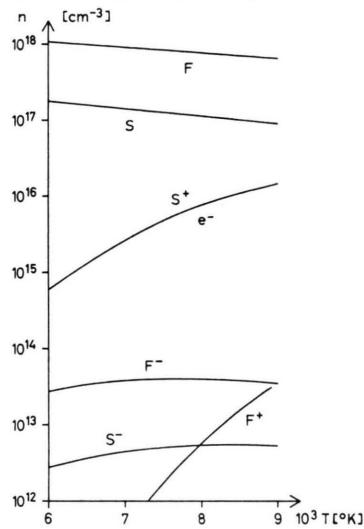


Abb. 4. Teilchendichtediagramm für SF_6 .

2.3 Der atomare Absorptionskoeffizient des F -Affinitätskontinuums

Der nach der Trennung vom Untergrund erhaltene Verlauf des zu dem F -Affinitätskontinuum gehörenden effektiven Absorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge wird durch die berechneten Teilchendichten der negativen Fluorionen dividiert. Der so erhaltene effektive, atomare Absorptionskoeffizient ist in Abb. 5 als Funktion der Energie der eingestrahlten Photonen dargestellt. Die Werte streuen etwa 20% um die übereinstimmenden und als richtig angenommenen Werte für 7920 und 8250°K . Innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit zeigt sich damit keine Temperaturabhängigkeit des atomaren Absorptionskoeffizienten, was jedoch eine kleine Temperaturabhängigkeit nicht prinzipiell ausschließt.

Die erste langwellige Grenze des F -Affinitätskontinuums entspricht einer Photonenergie von 3,400 eV, die zweite Grenze einer solchen von 3,448 eV. Unter Voraussetzung von RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung verhalten sich die zu den beiden Grenzen gehörenden Kontinua, entsprechend den sta-

¹⁴ W. FRIE, private Mitteilung, Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹⁵ E. P. WIGNER, Phys. Rev. 73, 1002 [1948].

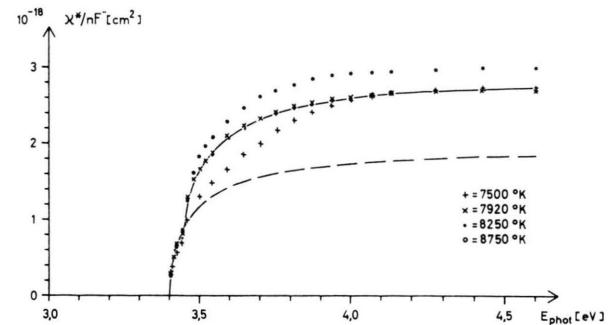


Abb. 5. Verlauf des effektiven, atomaren Absorptionskoeffizienten des F -Affinitätskontinuums als Funktion der Photonenergie.

tistischen Gewichten des F -Grundniveaus, wie 2 : 1, d. h. die beiden Kontinua werden durch die in Abb. 5 gestrichelt eingezeichnete Linie getrennt.

Der Verlauf des zu dem ersten Kontinuum [$\text{F}(\text{P}_{3/2}) \rightarrow \text{F}^-(\text{S}_0)$] gehörenden atomaren Absorptionskoeffizienten x_1^*/n_{F^-} als Funktion der Photonenergie lässt sich durch folgende empirische Funktion darstellen:

$$x_1^*/n_{\text{F}^-} = 1,53 \cdot 10^{-18} \sqrt{\text{arc tg } 6,0 \cdot \Delta E} [\text{cm}^2].$$

ΔE ist dabei die Photonenergie gerechnet ab der Grenze des F -Affinitätskontinuums in eV ($\Delta E = E_{\text{phot}} - 3,400$).

Die gefundene Funktion geht für kleine ΔE in das WIGNERSche Parabelgesetz¹⁵ über.

3. Spektrum des Untergrundes

Das Gesamtkontinuum des Schwefels im Grenzfall dichter Termfolge wird nach KRAMERS und UNSOŁD mit $Z_{\text{eff}} = 1$ bis zur kurzweligen Grenze bei 5000 Å berechnet und in den spektralen Verlauf des gesamten kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten eingetragen (Abb. 3, strichpunktiert). Im roten Spektralbereich ergibt sich bis auf die zur höchsten Temperatur gehörenden Darstellung eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Absorptionskoeffizienten. Nach der kurzweligen Grenze bei 5000 Å fällt das frei-frei-Kontinuum des Schwefels mit λ^3 zu kurzen Wellenlängen hin ab (Abb. 3, strichpunktiert) und wird bei den Wellenlängen 3545 und 3234 Å durch die Seriengrenzkontinua der Terme $4s\ ^3S$ und $4s\ ^5S$ überlagert (in Abb. 3 in willkürlicher Größe, da nicht berechenbar, strichpunktiert eingetragen).

Über dem eingezeichneten Rekombinations- und frei-frei-Kontinuum des Schwefels erkennt man

(Abb. 3) ab etwa 6200 Å ein weiteres Kontinuum, welches weitgehend temperaturunabhängig ist und in Richtung kürzerer Wellenlängen ansteigt. Dieses Verhalten, welches auf ein Affinitätskontinuum schließen lässt, legt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um das Schwefel-Affinitätskontinuum handelt. Eine Anlagerung von freien Elektronen an ein angeregtes S-Atom, wie sie in einem Ablösungsprozeß von BRANSCOMB¹⁶ bei dem dem Schwefel sehr ähnlichen Sauerstoff gefunden wurde, sollte ebenfalls berücksichtigt werden.

Der Grundzustand $3p^5 \ ^2P_0$ des S⁻-Ions entspricht dem des Chloratoms. Wird ein Elektron von S⁻-Ion abgelöst, so bleibt ein S-Atom im Grundzustand $3p^4 \ ^3P$ übrig. Der energetische Abstand Grundniveau – Ablösungsgrenze des S⁻-Ions entspricht der Elektronenaffinität des Schwefels von 2,06 eV (nach¹¹ korrigierter Wert von¹²). Die langwellige Grenze des S-Affinitätskontinuums ist somit bei einer Wellenlänge von 6020 Å zu erwarten. Berücksichtigt man die Aufspaltung des S⁻-Grundniveaus $3p^5 \ ^2P_0$ mit dem isoelektronisch extrapolierten Wert von 500 cm^{-1} , so wird die langwellige S-Affinitätskontinuumsgrenze durch eine weiter im Roten liegende langwellige Grenze ergänzt. Diese neue langwellige Grenze liegt bei 6200 Å und erklärt den experimentell gefundenen Anstieg bei dieser Wellenlänge.

Werden beim S⁻-Ion zwei Elektronen gleichzeitig angeregt, so bleibt nach Ablösung eines Elektrons ein einfach angeregtes S-Atom im $3p^4 \ ^1D$ -Zustand übrig. Der Übergang aus dem nun um 9239 cm^{-1} (vgl. Anm.³) zu größeren Energien hin verschobenen kontinuierlichen Energiebereich in den $3p^5 \ ^2P_0$ -Grundzustand des einfach angeregten S⁻-Ions ergibt ein Kontinuum beginnend bei 3870 Å. Bei diesem Übergang muß man jedoch die bei doppelt angeregten Atomen bekannten gleichzeitigen Übergänge der beiden Elektronen zulassen. Berücksichtigt man wieder eine Aufspaltung des S⁻-Grundniveaus um 500 cm^{-1} , so tritt zur langwirigen Kontinuumsgrenze bei 3870 Å eine weitere Kontinuumsgrenze bei 3950 Å hinzu.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen diese Anstiege bei 3950 und 3870 Å nur schwach angedeutet und nur bei Berücksichtigung des in diesem Spektralbereich zum Kurzwirigen hin abfallenden frei-frei-Kontinuums. Ein Kontinuum mit einer lang-

ligen Grenze bei 5500 Å, welches experimentell ebenfalls beobachtet werden kann, konnte bisher nicht interpretiert werden.

Die auf dem Gesamtkontinuum aufsitzenden stark verbreiterten Linien bei 5000, 3200 und 3000 Å, welche keine Temperaturabhängigkeit zeigen, konnten noch nicht erklärt werden. Die bei höheren Temperaturen auftretende Linie bei 4400 Å wird als nicht aufgelöstes SiF-Bandenspektrum identifiziert. Diese nur in den Elektrodenräumen auftretende Verschmutzung des SF₆-Lichtbogens durch Silicium kann nachträglich auf die verwendete Kupfersorte der Elektroden (Bronzekupfer) zurückgeführt werden.

Das neben dem abgeschätzten Kontinuum der Elektronen und positiven Schwefelionen sowie dem F-Affinitätskontinuum auftretende Restkontinuum im Spektrum des SF₆-Lichtbogens kann als Überlagerung mehrerer Affinitätskontinua gedeutet werden. Die zur Trennung des F-Affinitätskontinuums vom Untergrund angewandte lineare Extrapolation erhält dadurch eine gewisse Berechtigung.

4. Fehlerabschätzung

Für die Temperaturmessung ergibt sich mit der Unsicherheit des Strahlungsnormals von $\pm 10\%$, der Übergangswahrscheinlichkeit von $\pm 5\%$ und der Bogenlänge von $\pm 5\%$ eine Unsicherheit von $dT/T = \pm 1\%$.

Der in Abb. 2 dargestellte effektive Gesamtabsorptionskoeffizient ist bei einer Unsicherheit des Strahlungsnormals von $\pm 10\%$ der Bogenlänge von $\pm 5\%$ und der PLANCK-Funktion von $\pm 20\%$ (mit $dT/T = \pm 1\%$) mit einer Unsicherheit von $d\chi^*/\chi^* = \pm 25\%$ behaftet.

Die Unsicherheit, die bei der Trennung des F-Affinitätskontinuum vom Untergrund und von den Linien entsteht, ist nicht berechenbar und wird daher vorsichtig auf $\pm 15\%$ geschätzt. Damit und mit $d\chi_{\text{at}}^*/\chi_{\text{at}}^* = \pm 25\%$ sowie der Unsicherheit der Teilchendichten von $\pm 10\%$ erhält man für den effektiven atomaren Absorptionskoeffizienten des F-Affinitätskontinuums eine vorsichtig abgeschätzte Unsicherheit von $d\chi_{\text{at}}^*/\chi_{\text{at}}^* = \pm 30\%$.

Die langwelligen Grenzen des F-Affinitätskontinuums bei 3646 und 3595 Å konnten mit einer Unsicherheit von $\pm 2 \text{ \AA}$ gemessen werden. In Photonenenergien umgerechnet erhält man für die Grenzen die Werte 3,400 eV und 3,448 eV mit einer Unsicherheit von $\pm 0,002 \text{ eV}$.

Die Anregung zu dieser Arbeit ging von Herrn Professor H. MAECKER aus, hierfür und für die stetige Förderung möchte ich ihm besonders danken. Herrn Dr. H. MOTSCHMANN danke ich für die Mitteilung der bei den Temperaturmessungen verwendeten Oszillatorenstärke. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich zu großem Dank verpflichtet, da sie durch ein Stipendium und durch die Gewährung von Sachbeihilfen diese Arbeit ermöglichte.

¹⁶ L. M. BRANSCOMB, S. J. SMITH u. G. TISONE, J. Chem. Phys. 43, 2906 [1965].