

Photoionisationsuntersuchungen an Atomstrahlen

II. Der Ionisierungsquerschnitt des atomaren Sauerstoffs

F. J. COMES, F. SPEIER und A. ELZER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **23 a**, 125–133 [1968] ; eingegangen am 5. Juli 1967)

An experiment to determine the absolute value of the photoionization cross section of atomic oxygen is described. The atoms are produced in an electrical discharge in oxygen gas with 1% hydrogen added. In order to prevent recombination a crossed beam technique is employed. The ions formed are detected by a time-of-flight mass spectrometer. The concentration of oxygen atoms in the beam is 57%.

The measured photoionization cross section of atomic oxygen is compared with theoretical data. The results show the participation of autoionization processes in ionization. The cross section at the autoionizing levels detected is considerably higher than the absorption due to the unperturbed continuum. Except for wavelengths where autoionization occurs the measured ionization cross section is in fair agreement with theory. This holds up to 550 Å whereas for shorter wavelengths the theoretical values are much higher.

In zwei vorausgegangenen Arbeiten wurde eine Methode beschrieben, die es erlaubt, photoelektrische Ausbeuten absolut zu bestimmen^{1,2}. Das Verfahren benutzt die Photoionisation eines Wasserstoffatomstrahls, der die Ionenquelle eines geeigneten Massenspektrometers durchläuft. Da der Wirkungsquerschnitt des Wasserstoffatoms exakt berechenbar ist, kann mit dem gemessenen Protonenstrom eine absolute Photonen-zählung vorgenommen werden. In der gleichen Atomstrahlapparatur wurde ein Sauerstoffatomstrahl erzeugt und der Photoionisationsquerschnitt gemessen.

Der Sauerstoff ist in molekularer und atomarer Form ein wichtiger Bestandteil der Erdatmosphäre. Während der Sauerstoff in niedrigen Höhen nur molekular auftritt, kommt er z. B. in den mittleren und höheren Bereichen der Ionosphäre überwiegend oder sogar ausschließlich in atomarer Form vor. Oberhalb etwa 200 km ist der atomare Sauerstoff verglichen mit anderen Gasen am häufigsten. Erst ab einer Höhe von etwa 500 km tritt er gegenüber Helium und später atomarem Wasserstoff zurück.

Das Ausmaß der Ionisierung wird durch die Teilchendichte und zwei weitere Faktoren bestimmt: Die spektrale Verteilung der Primärstrahlung und die Energieabhängigkeit des Ionisierungsquerschnitts. Das Spektrum des in den Bereich der Ionosphäre einfallenden Sonnenlichts ist auf einer Reihe von

Satellitenflügen und Flügen mit Höhenforschungsraketen vermessen worden. Der Wirkungsquerschnitt des Sauerstoffatoms wurde von mehreren Autoren berechnet^{3,4,5}. Die Abweichungen der einzelnen Rechnungen voneinander sind erheblich. Eine Messung der Photoionisation des Sauerstoffatoms liegt bis jetzt noch nicht vor. Es wurde lediglich eine Absorptionsmessung in „aktivem“ Sauerstoff mit dem Hintergrund eines Linienspektrums vorgenommen⁶. Dazu durchströmte das aus einer Mikrowellenentladung kommende Gas (ein Sauerstoff-Helium-Gemisch) eine Absorptionskammer. Der Meßbereich lag zwischen 900 und 500 Å.

Experimentelles

Die Apparatur (Abb. 1) ist bereits ausführlich beschrieben worden². Sie besteht aus UV-Monochromator in Seya-Anordnung, Massenspektrometer und Atomstrahlanordnung. Eine Kapillarfunkentrecke diente als Lichtquelle. Die Bandbreite des Lichtbündels am Austrittspalt des Monochromators betrug 2,5 Å. Zum Nachweis der Ionen wurde ein Flugzeit-Massenspektrometer benutzt. Die Dissoziation des Sauerstoffs wurde in einer elektrischen Entladung vorgenommen. Bei der Messung des Sauerstoffwirkungsquerschnitts wurde die Absoluteichung einer Goldphotokathode nach der Wasserstoffatomstrahlmethode benutzt, deren photoelektrische Ausbeute in Abb. 2 wiedergegeben ist.

¹ F. J. COMES u. U. WENNING, Phys. Lett. **23**, 537 [1966].

² F. J. COMES, A. ELZER u. F. SPEIER, Z. Naturforsch. **23 a**, 114 [1968], voranstehende Arbeit.

³ D. R. BATES u. M. J. SEATON, Mon. Not. Roy. Astr. Soc. **109**, 698 [1949].

⁴ A. DALGARNO u. D. PARKINSON, J. Atmos. Terr. Phys. **18**, 335 [1960].

⁵ A. DALGARNO, R. J. W. HENRY u. A. L. STEWART, Planet. Space Sci. **12**, 235 [1964].

⁶ R. B. CAIRNS u. J. A. R. SAMSON, Phys. Rev. **139 A**, 1403 [1965].



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 digitalized 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.

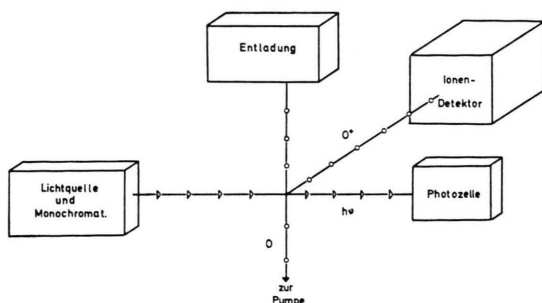


Abb. 1. Schematische Zeichnung der Strahlenanordnung.

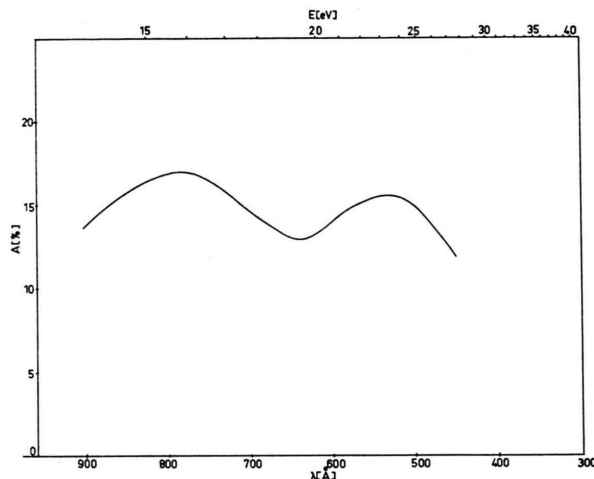
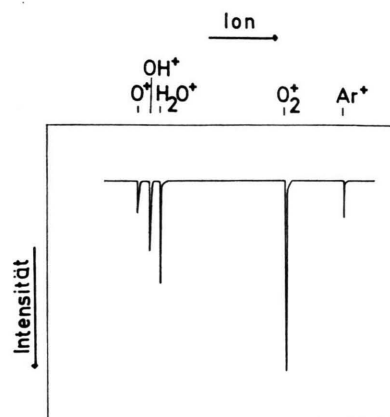
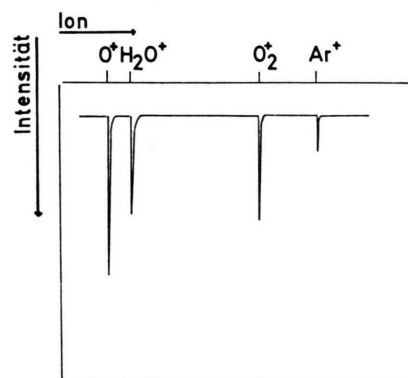


Abb. 2. Photoelektrische Ausbeute der verwendeten Goldkathode.

Dem eingelassenen Sauerstoff waren 1% H_2 und 8% Argon zugesetzt. Die maximal erreichte Konzentration an Sauerstoffatomen im Strahl war 57%. In Abb. 3 sind zwei Massenspektren des Sauerstoffs aufgezeichnet. Abb. 3a repräsentiert ein Spektrum ohne Entladung bei der Wellenlänge 610 Å. Die Energie der UV-Strahlung reicht zur Erzeugung der dissoziativen Ionisation des Sauerstoffmoleküls aus. Die zweite Abbildung (Abb. 3b) gibt ein Spektrum wieder, das von Licht der Wellenlänge 670 Å bei laufender Entladung, d.h. laufender O-Produktion, aufgenommen wurde. Da die Energie zur OH^+ -Bildung nicht ausreicht, sind nur die Ionenpeaks des Sauerstoffatoms und des Wassermoleküls unterhalb der Masse 20 erkennbar.

Die benutzte Lichtquelle war aus Intensitätsgründen eine Kapillarfunktenstrecke. Eine solche Lichtquelle sendet unter bestimmten Versuchsbedingungen ein intensives Linienspektrum aus. Im Wellenlängenbereich zwischen 910 Å — dem Ionisierungspotential des Sauerstoffatoms — und 449 Å konnten 35 Linien zur Messung des Sauerstoffquerschnitts ausgenutzt werden. Da der Linienabstand im gesamten Spektrum fast gleichmäßig war, bedeutet das, daß etwa eine Linie pro 14 Å für die Messung zur Verfügung stand. Die Einzellinien des Lichtquellenspektrums waren nicht immer voll aufgelöst. Man kann sich jedoch einen Überblick über die Einzellinien durch Spektraltabellen verschaffen, da bekannt ist, daß der überwiegende Teil der Emissionslinien Sauerstoff-, Stickstoff- und Argonlinien sind.

Abb. 3a). Massenspektrum für die eingestrahlte Wellenlänge 610 Å ohne Entladung. O^+ entsteht nur durch dissoziative Ionisation.Abb. 3b). Massenspektrum für die eingestrahlte Wellenlänge 670 Å mit Entladung. O^+ entsteht nur durch Photoionisation des Sauerstoffatoms.

Durchführung der Messungen und Meßergebnisse

Die Messung des O-Ionisierungsquerschnitts setzt sich formal aus zwei Schritten zusammen: 1. der Messung des Wirkungsquerschnitts als Funktion der Wellenlänge des Lichtes in relativen Einheiten und 2. der Messung des Wirkungsquerschnitts in absoluten Einheiten bei einer Wellenlänge λ_0 . Für den zweiten Schritt existieren zwei brauchbare Wege. Einmal kann der absolute Wirkungsquerschnitt aus einer reinen O^+ -Messung gewonnen werden. Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(O^+, O)$ für die Photoionisation des Sauerstoffatoms als Funktion der Wellenlänge λ ist dann gegeben durch

$$\sigma(O^+, O) = \frac{I(O^+) A(\lambda)}{I_{phe} V_m T_m A_m Z g t} \quad (1)$$

Es sind:

$A(\lambda)$	photoelektrische Ausbeute der Goldkathode bei der Wellenlänge λ ,
I_{phe}	Photoelektronenstrom,
$I(\text{O}^+)$	Multipliersignal des O^+ -Ionenstroms,
V_m	Verstärkungsfaktor des Multipliers,
T_m	Transmission des Massenspektrometers für O^+ -Ionen,
A_m	Sekundärelektronenausbeute der Multiplirkathode für O^+ -Ionen,
Z	Zahl der O-Atome pro sec, die den Austrittsspalt der Atomstrahlanordnung verlassen,
t	Laufzeit der Teilchen im Schnittvolumen von Atom- und Photonenstrahl,
g	Geometriefaktor.

Für die Bestimmung des absoluten Wirkungsquerschnitts nach (1) müssen außer den gemessenen Strömen $I(\text{O}^+)$, I_{phe} und der Ausbeute $A(\lambda)$ die Größen V_m , T_m , A_m , Z , g und t bekannt sein. Eine solche Messung ist wegen der geringen O^+ -Ionenströme sehr schwierig.

Man kann aber einen zweiten Weg der Absolutbestimmung gehen, der zu einem wesentlich genaueren Wert von $\sigma(\text{O}^+, \text{O})$ führt und hier ausgeführt wurde. Dazu wurde zunächst die Ionenquelle des Massenspektrometers durch eine Ionisationskammer ersetzt² und in einer Anordnung bekannter Geometrie der in O_2 gebildete Ionenstrom $I(\text{O}_2^+)$ für eine geeignete Wellenlänge λ_0 bestimmt. Da die Ausbeute der Photokathode bekannt ist, ergibt sich aus einer Druck- und zwei Strommessungen der Wirkungsquerschnitt für die O_2^+ -Erzeugung $\sigma(\text{O}_2^+, \text{O}_2)$. Durch die Verwendung eines geeichten Elektrometerversärkers gibt der Ionenstrom die sekundliche Ionenzahl an. Stellt man für $\sigma(\text{O}_2^+, \text{O}_2)$ eine der Gl. (1) entsprechende Gleichung auf, so läßt sich für die gleiche Wellenlänge λ_0 die Beziehung (2) gewinnen.

$$\sigma(\text{O}^+, \text{O}) = \sigma(\text{O}_2^+, \text{O}_2) \frac{I(\text{O}^+) A_m(\text{O}_2^+)}{I(\text{O}_2^+) A_m(\text{O}^+)} \cdot \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (2)$$

Außerdem müssen zur Berechnung von $\sigma(\text{O}^+, \text{O})$ für eine bestimmte Atomkonzentration α mit dem Massenspektrometer das Ionenstromverhältnis $I(\text{O}^+)/I(\text{O}_2^+)$ sowie das Verhältnis der Sekundärelektronenausbeuten $A_m(\text{O}_2^+)/A_m(\text{O}^+)$ für O_2^+ - und O^+ -Ionen bestimmt werden. Letzteres geschieht durch die Aufnahme eines Impulshöhenspektrums am Ausgang des Multipliers für beide Ionenarten O_2^+ und O^+ . Das Verhältnis ergibt sich aus der mittleren Impulshöhe der von beiden hervorgerufenen Poissonverteilungen. Damit ist der Ioni-

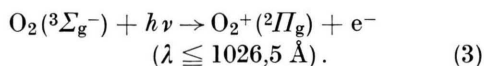
sierungsquerschnitt des Sauerstoffatoms für eine feste Wellenlänge λ_0 absolut bestimmt. Durch Anpassen der Relativwerte an diesen Punkt ergibt sich der absolute Wirkungsquerschnitt für den gesamten Wellenlängenbereich. Zur Durchführung der Messungen wurden die Sauerstoffatome in einer Gleichstromentladung in Sauerstoff mit Zusätzen von Wasserstoff und Argon erzeugt. Die Dissoziation des Sauerstoffs in einer elektrischen Entladung hat viele Vorteile gegenüber einer thermischen Zersetzung im Hinblick auf das durchzuführende Experiment. Wie KAUFMAN und KELSO⁷ feststellten, reichen geringe Wasserstoffzusätze aus, um den Dissoziationsgrad stark zu erhöhen. Einen ähnlichen, aber geringen Einfluß hatten nach diesen Autoren Zusätze von N_2O , N_2 und NO . Dagegen waren He, CO_2 und Ar ohne Einfluß auf die Dissoziation. Wir wählten darum eine Beimischung von 1% H_2 -Gas. Die Beimischung von 8% Argon diente zur Messung der Teilchentemperatur im Atomstrahl. Sie betrug $100 \pm 25^\circ\text{C}$.

Die Messung des Dissoziationsgrades bzw. der Atomkonzentration α geschah ausschließlich durch eine O_2^+ -Bestimmung. Dazu wurde der Ionenstrahl der Molekülionen mit und ohne Entladung bestimmt. Bei Berücksichtigung der Erwärmung durch die Entladung ist dieses Verhältnis ein direktes Maß für die Dissoziation. Ionen, Elektronen und Neutralteilchen haben aber keine einheitliche Temperatur. In der vorliegenden Anordnung müssen jedoch die gebildeten Sauerstoffatome vor Erreichen des Spaltes der Atomstrahlanordnung noch ein Puffervolumen durchlaufen, in dem sie eine Anzahl von Wand- und Gasstößen erfahren. Diese Stoßprozesse führen zu einer weitgehenden Thermalisierung der Partikel und Deaktivierung angeregter Zustände. Man kann darum in guter Näherung aus der Änderung der Intensität der Argonionen auf die Dichteänderung im Atomstrahl durch die erhöhte Temperatur schließen.

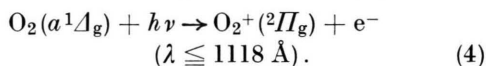
Für die Messung der O^+ -Bildung aus Sauerstoffatomen im elektronischen Grundzustand ist die Kenntnis des Komponentengemisches im Atomstrahl erforderlich. Aus Messungen anderer Autoren ist bekannt, daß die Entladung metastabile Sauerstoffatome als auch -moleküle enthält. Da metastabile Moleküle durch ihre niedrige Ionisierungsenergie im gesamten Meßbereich ($\lambda \leq 910 \text{ \AA}$) ioni-

⁷ F. KAUFMAN u. J. R. KELSO, J. Chem. Phys. **32**, 301 [1960].

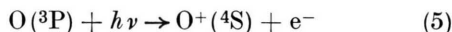
siert werden können, ist ihr Anteil an der Gesamtionenbildung vorher zu bestimmen. Als metastabile Moleküle in Sauerstoffentladungen werden vorwiegend O_2 -Moleküle im $a^1\Delta_g$ -Zustand und mit geringer Konzentration im $b^1\Sigma_g^+$ -Zustand genannt⁸. Metastabile Zustände des Sauerstoffatoms sind der $1D$ - und der $1S$ -Zustand. Die Anwesenheit metastabil angeregter Teilchen im Strahl läßt sich sehr genau mit der Photoionisationsmethode nachweisen. Dem Ionisierungspotential des Sauerstoffmoleküls entspricht die Wellenlänge 1026,5 Å.



O_2 -Moleküle im tiefsten metastabilen Zustand haben ein um etwa 1 eV niedrigeres Ionisierungspotential.

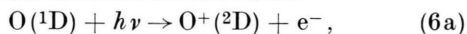


Zur Prüfung der Anwesenheit metastabiler Molekülzustände wurde deshalb die Ionenbildung bei 1086 Å geprüft. Es wurden keine O_2^+ -Ionen gefunden. Da die Ionisierungsquerschnitte metastabiler Sauerstoffmoleküle nicht bekannt sind, kann aus der Meßempfindlichkeit der Apparatur nicht auf die obere Grenze der Partikeldichte metastabiler Teilchen im Strahl geschlossen werden. Es kann aber, was für die Messung der Ionisierungswahrscheinlichkeit nach Gl. (5)



von alleiniger Bedeutung ist, der maximale Anteil metastabiler Moleküle am gemessenen O_2^+ -Strom geprüft werden. Dieser Anteil ist < 3% der Ionen im Grundzustand.

Die metastabilen Zustände des O-Atoms sind der $1D$ - und der $1S$ -Zustand. Aus diesen Zuständen sind Übergänge in den Ionengrundzustand optisch verboten. Die niedrigsten Ionisierungspotentiale für einen Übergang aus diesen metastabilen Atomzuständen ins Ionisationskontinuum



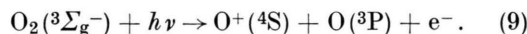
entsprechen den Wellenlängen 828,0 und 858,3 Å. Beide Ionisierungspotentiale liegen im Ionisations-

kontinuum des nicht angeregten Atoms. Die Deaktivierung von $O(1D)$ und auch $O(1S)$ im Stoß mit O_2 -Molekülen ist so schnell⁹, daß unter den vorgegebenen experimentellen Bedingungen eine verschwindende Wahrscheinlichkeit für die Existenz metastabiler Atome im Strahl besteht. Diese Schlußfolgerungen stehen auch in guter Übereinstimmung mit Elektronenstoßexperimenten^{8,10} bei denen ebenfalls keine angeregten O-Atome gefunden wurden.

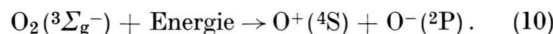
Die Erzeugung von Sauerstoffatomen in der hier geschilderten Anordnung liefert innerhalb der angegebenen Grenzen nur Teilchen im Grundzustand. Damit sind zwei wesentliche Störquellen für die Messung des O-Ionisierungsquerschnitts ausgeschaltet. Weitere mögliche Störquellen sind die dissoziative Ionisation aus H_2O und O_2 , die zur Bevölkung der Masse 16 führt.



Während O^+ -Ionen nach (7) nicht gefunden wurden, traten O^+ -Ionen nach (8) in meßbarer Konzentration auf. Aus diesem Grunde wurde der Wirkungsquerschnitt der O^+ -Bildung $\sigma(O^+, O_2)$ nach Gl. (8) gemessen. In Abb. 4 ist die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes nach der Gl. (8) wiedergegeben für die bei der Messung der Photoionisation des Sauerstoffatoms verwendeten Emissionslinien der Lichtquelle. Der meßbare Ionenstrom setzt im Wellenlängenbereich zwischen 660 und 644 Å ein. Diese Energie entspricht dem Prozeß



Die berechnete Schwellenenergie für diesen Ionisierungsvorgang beträgt 18,72 eV ($\cong 662 \text{ Å}$)¹¹. Elektronenstoßwerte für den Prozeß (9) sind jeweils 19,2 und 18,9 eV $\pm 0,2 \text{ eV}$ ^{8,12,13}. Bei der Dissoziation des O_2 -Moleküls in ein negatives und ein positives Ion entsteht ebenfalls O^+ nach der Gleichung



Die Autoren geben hierfür Werte zwischen 16,9 und 17,2 eV an. Der berechnete Wert liegt bei 17,27 eV

⁸ J. T. HERRON u. H. I. SCHIFF, Can. J. Chem. **36**, 1159 [1958].

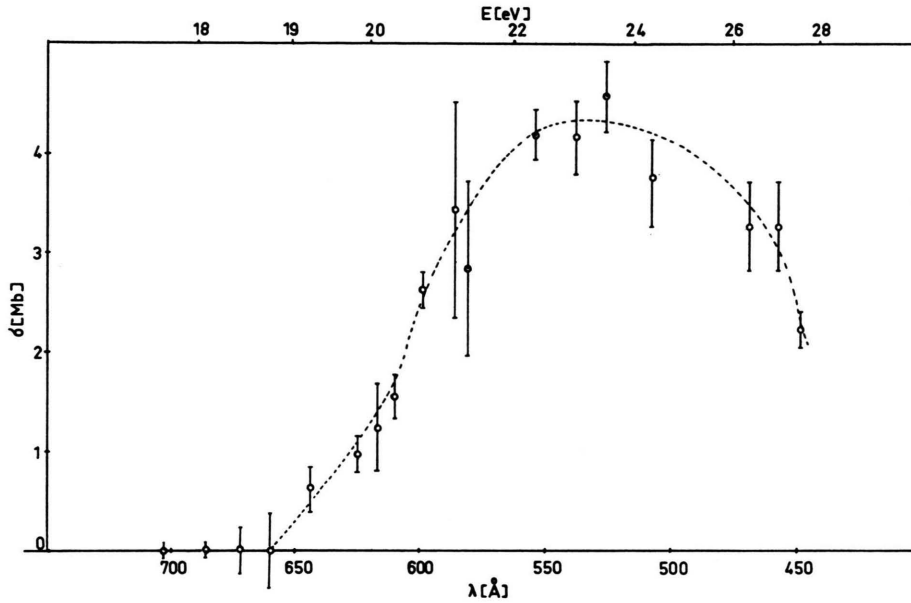
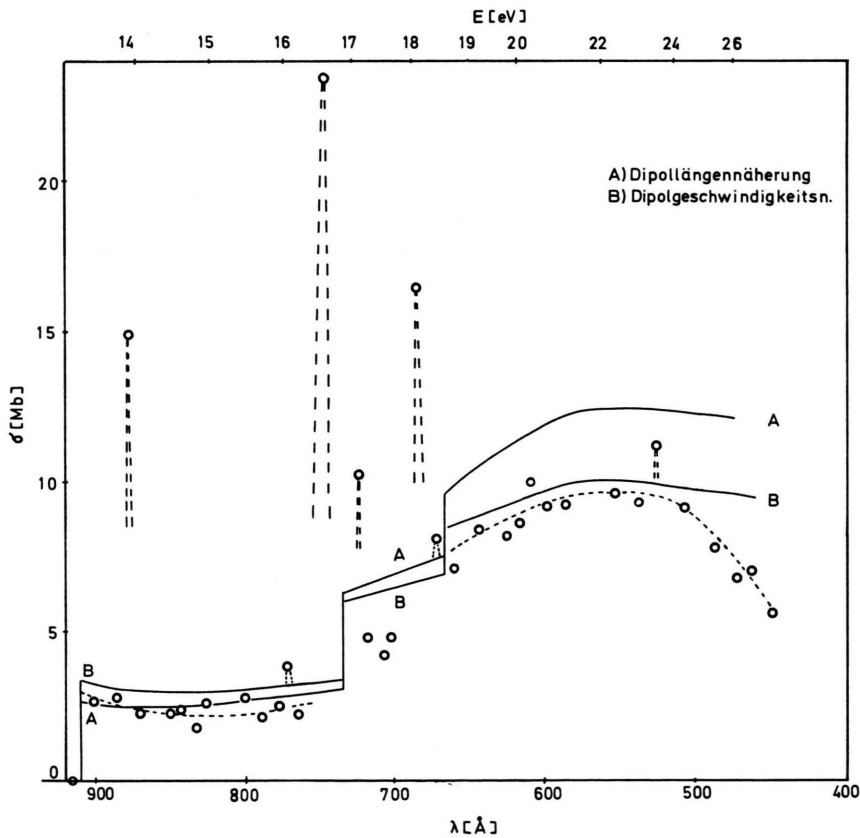
⁹ R. A. YOUNG, priv. Mitteilung; — R. A. YOUNG u. G. BLACK, J. Chem. Phys. **44**, 3741 [1966].

¹⁰ W. L. FITE u. R. T. BRACKMANN, Phys. Rev. **113**, 815 [1959].

¹¹ F. R. GILMORE, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **5**, 369 [1965].

¹² R. THORBURN, Applied Mass Spectrometry, The Institut of Petroleum, London 1955, S. 185.

¹³ H. D. HUGSTRUM, Rev. Mod. Phys. **23**, 185 [1951].


 Abb. 4. Wirkungsquerschnitt für die Bildung von O^+ durch dissoziative Ionisation.

 Abb. 5. Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation des Sauerstoffatoms im Grundzustand. Vergleich mit den von DALGARNO u. Mitarb.⁵ berechneten Wirkungsquerschnitten nach der Dipollängen- und Dipolgeschwindigkeitsformel.

($\cong 718 \text{ \AA}$). Obwohl eine Absorption von Licht, die zur Dissoziation gemäß (10) führen soll, einem optisch erlaubten Übergang entspricht, wird für diese Quantenenergien kein O^+ -Ionenstrom gefunden. Der Wirkungsquerschnitt muß darum sehr klein sein. Der für die Linie 660 \AA gemessene Ionenstrom ist innerhalb der in Abb. 4 eingezeichneten Fehlergrenzen gleich null. Das bedeutet, daß im vorliegenden Experiment für die Energie $18,77 \text{ eV}$ keine O^+ -Bildung mehr gemessen wurde.

Nach Berücksichtigung der O^+ -Bildung durch dissoziative Ionisation des Sauerstoffmoleküls berechnen sich die in Abb. 5 gezeigten Werte für den Ionisationsquerschnitt des Sauerstoffatoms. Die eingezeichneten Meßwerte sind Mittelwerte aus zehn unabhängigen Messungen. Der Fehler $\Delta\sigma(O^+, O)$ des in Abb. 5 angegebenen Wirkungsquerschnitts für eine bestimmte Wellenlänge λ setzt sich zusammen aus dem Fehler der Relativ- und Absolutmessung und demjenigen der Anpassung an die Absolutskala. Der Fehler des relativen Wirkungsquerschnitts $\sigma(O^+, O)$ ist für einzelne günstige Wellenlängen nicht größer als 3%, im Mittel beträgt er 7%. In den Gesamtfehler der Absolutwerte gehen außer den Fehlern der Relativwerte wesentlich der Fehler der Druckmessung in der Ionisationskammer, der Fehler der photoelektrischen Ausbeute, der Fehler bei der Bestimmung des Dissoziationsgrades und des Ionenstromverhältnisses sowie der Fehler bei der Anpassung der Relativwerte an die Absolutbestimmung ein. Daraus berechnet sich ein mittlerer quadratischer Fehler für die in Abb. 5 eingezeichneten Meßpunkte von 10%.

Diskussion der Meßergebnisse

Der in Abb. 5 dargestellte Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation des Sauerstoffatoms enthält die Meßpunkte sowie eine mittlere Kurve (— — —), die am besten die Meßpunkte miteinander verbindet. Im Bereich mittlerer Energien wurde diese Kurve nicht eingezeichnet. Stärker aus der mittleren Kurve herausfallende Werte sind als Maxima angedeutet. Weiterhin sind die Ergebnisse zweier Berechnungen des Wirkungsquerschnittes nach DALGARNO, HENRY und STEWART⁵ eingezeichnet. Kurve A wurde nach der Dipollängennäherung berechnet, Kurve B nach

der Dipolgeschwindigkeitsnäherung. Die Rechnungen repräsentieren nur den Wirkungsquerschnitt aufgrund direkter Übergänge ins Ionisationskontinuum. Übergänge zu quasistationären Zuständen oberhalb der Ionisierungsgrenze sind nicht berücksichtigt. Diese letztgenannten Übergänge, die beim Sauerstoffatom zum überwiegenden Teil zur Autoionisation führen, bewirken aber eine starke Struktur des Wirkungsquerschnittes. Da die vorliegenden Messungen mit dem Hintergrund eines Linienspektrums ausgeführt wurden, wird die volle Struktur nur dann beobachtet, wenn zufällig die Energie einer Emissionslinie der Lichtquelle mit derjenigen eines autoionisierenden Zustands übereinstimmt. Sind die autoionisierenden Zustände stark verbreitert, wie es bei den Edelgasen im Bereich zwischen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ der Fall ist, dann ist die Chance einer solchen Koinzidenz relativ groß. Sind die Linien jedoch infolge langer Lebensdauer der Zustände schmal, dann wird man nur selten eine solche Übereinstimmung treffen. Im letzten Fall können aber die autoionisierenden Zustände einer Rydbergserie als isolierte Terme betrachtet werden: Das zwischen ihnen liegende Kontinuum wird dann durch die Autoionisation nicht oder nur wenig gestört. Man wird in diesem Falle erwarten, daß bei einem Versuchsaufbau wie dem vorliegenden Maximum oder unter Umständen auch Minima des Ionisationsquerschnittes nur selten im Experiment angezeigt werden und die Meßpunkte in den meisten Fällen entweder den Wirkungsquerschnitt für das ungestörte Kontinuum oder Werte für die Autoionisation in der Nähe der Resonanz liefern.

Aus neuesten Messungen des Absorptionsverhaltens von atomarem Sauerstoff ist aber bekannt, daß die autoionisierenden Terme des Sauerstoffatoms im Bereich der ($^4S^0$)- und ($^2D^0$)-Zustände des O^+ -Ions sehr wenig verbreitert sind^{14, *}. Es tritt also genau das besprochene Phänomen quasiisolierter Terme auf. Die Meßpunkte fallen im ($^4S^0$)-Kontinuum mit drei Ausnahmen nicht mit autoionisierenden Termen zusammen. Sie repräsentieren darum im wesentlichen das von DALGARNO und Mitarb.⁵ berechnete Ionisationskontinuum. Man kann dann aus dem Vergleich von Messung und Theorie folgern, daß innerhalb der Fehlergrenzen beide übereinstimmen. Der mittlere Wert des gemessenen

¹⁴ R. E. HUFFMAN, J. C. LARRABEE u. Y. TANAKA, J. Chem. Phys. **46**, 2213 [1917].

* Das Symbol 0 soll in der ganzen Arbeit die Parität ungerade bezeichnen.

Wirkungsquerschnittes liegt jedoch etwas niedriger als die theoretische Kurve nach der Dipollängen-näherung.

Das Sauerstoffion hat eine $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$ -Konfiguration. Daraus resultieren die Zustände $4S^0_{3/2}$, $2D^0_{5/2,3/2}$ und $2P^0_{3/2,1/2}$. Zu diesen niedrigsten Ionisierungszuständen des O-Atoms konvergieren neun Serien optisch erlaubter Übergänge:

$$1) \quad 2p^3(4S^0) n s \ 3S^0, \quad (11)$$

$$2p^3(4S^0) n d \ 3D^0. \quad (12)$$

(11) und (12) sind hier für die Diskussion des Ionisierungsquerschnittes ohne Interesse, da die Terme unterhalb der niedrigsten Ionisierungsgrenze liegen.

$$2) \quad 2p^3(2D^0) n s' \ 3D^0, \quad (13)$$

$$2p^3(2D^0) n d' \begin{cases} 3S^0, \\ 3P^0, \\ 3D^0. \end{cases} \quad (14a-c)$$

Von diesen Serien sind nach den Auswahlregeln für die Autoionisation die Übergänge aus $3P^0$ (14b) verboten. Diese werden darum in Emission beobachtet. Die Linien der autoionisierenden Serien sind wenig diffus.

$$3) \quad 2p^3(2P^0) n s'' \ 3P^0, \quad (15)$$

$$2p^3(2P^0) n d'' \begin{cases} 3P^0, \\ 3D^0. \end{cases} \quad (16a, b)$$

Während die Terme von (15) und (16a) nur in das Kontinuum zu $nd'3P^0$ zerfallen können, ist eine Autoionisation der Terme von (16b) in mehrere Kontinua möglich.

Eine Untersuchung der Meßpunkte der Abb. 5 im $4S^0$ -Kontinuum ergibt, daß für die Positionen 879, 772 und 747 Å die Meßpunkte von der mittleren Kurve deutlich abweichen. Die Emissionslinien der Lichtquelle sind in den meisten Fällen Gruppen von Linien, und die angegebenen Wellenlängen entsprechen nur dem Schwerpunkt dieser Liniengruppen. Durch Absorption der Linie bei 879 Å können keine optisch erlaubten Übergänge angeregt werden, deren Zerfall durch Autoionisation in das $4S^0$ -Kontinuum nach den Auswahlregeln erlaubt ist¹⁵. Es ist jedoch die Absorption in den Zustand $2p^3(2P^0) 3s''3P^0$ optisch erlaubt, der energetisch der Position einer Emissionslinie entspricht. Dieser Zustand kann jedoch wegen der Forderung nach Erhaltung

des Drehimpulses nicht in das niedrigste Ionisationskontinuum zerfallen. Für die Absorption der Wellenlänge bei 772 Å sind folgende Übergänge mit nachfolgender Autoionisation ins $4S^0$ -Kontinuum möglich:

$$2p^3(2D^0) 4d' \begin{cases} 3S^0, \\ 3D^0. \end{cases}$$

Entsprechendes gilt für die Absorption der Linie bei 747 Å:

$$2p^3(2D^0) 6d' \begin{cases} 3S^0, \\ 3D^0. \end{cases}$$

Im Bereich des zweiten Ionisationskontinuums $2D^0$ liegen ebenfalls 3 Meßwerte deutlich höher als die übrigen, nämlich bei 724 Å, 686 Å und 672 Å. Für alle drei Linien sind Absorptionsterme mit erlaubten Übergängen ins Ionisationskontinuum vorhanden. Zur Interpretation des Meßwertes bei der Wellenlänge 724 Å existieren die Übergänge

$$2p^3(2P^0) 3d'' \begin{cases} 3P^0, \\ 3D^0. \end{cases}$$

Für die Absorption bei der Wellenlänge 686 Å sind die Übergänge

$$2p^3(2P^0) 5d'' \begin{cases} 3P^0, \\ 3D^0. \end{cases}$$

und für diejenige bei 672 Å die Übergänge

$$2p^3(2P^0) n s'' \ 3P^0,$$

und

$$2p^3(2P^0) n d'' \begin{cases} 3P^0, \\ 3D^0. \end{cases}$$

mit $n=9, 10, 11$ verantwortlich. Dem als Peak angedeuteten Meßwert bei der Wellenlänge 526 Å kann kein bekannter Zustand des O-Atoms zugeordnet werden, da die Lage von Termen unterhalb 665 Å nicht bekannt ist.

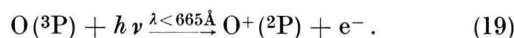
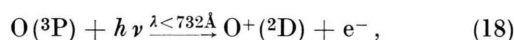
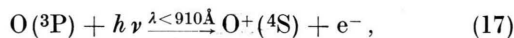
Zwischen 731 und 665 Å wurde in Abb. 5 kein mittlerer Wirkungsquerschnitt angegeben. Zu den drei niedrig liegenden Meßpunkten existieren keine Übergänge, die zur Autoionisation führen können. Es ist zu erwarten, daß die Lage dieser Punkte der Lage des Kontinuums $2D^0$ entspricht. Eine Abweichung dieser Punkte vom Wert für die kontinuierliche Absorption wäre dann möglich, wenn eine deutliche Verbreiterung der Autoionisationsterme in diesem Bereich vorhanden wäre. Ein solcher Effekt tritt für die autoionisierenden Linien in diesem Wellenlängenbereich ein¹⁴. Es kann aber

¹⁵ G. HERZBERG, Atomic Spectra and Atomic Structure. Dover Publications, New York 1944.

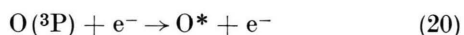
trotz allem geschlossen werden, daß der Wirkungsquerschnitt im Bereich des $2P^0$ -Kontinuums niedriger liegen wird, als der von DALGARNO und Mitarb.⁵ berechnete. Die Meßpunkte oberhalb des $2D^0$ -Zustandes des O^+ -Ions passen sich bis 550 Å gut dem von DALGARNO nach der Dipolgeschwindigkeitsformel berechneten Wirkungsquerschnitt an. Erst unterhalb 550 Å fällt der gemessene Wirkungsquerschnitt stark mit kleiner werdender Wellenlänge ab. Die in der Dipolgeschwindigkeitsnäherung berechneten Werte werden auch von den Autoren als die wahrscheinlich besseren angegeben.

Da der Sauerstoff wichtigster Bestandteil der hohen Ionosphäre ist, ist sein Wirkungsquerschnitt von großer Bedeutung für die Berechnung von Ladungsträgerdichten und Teilchentemperaturen. Messungen an Radarechos haben gezeigt, daß am Tage in Höhen oberhalb 300 km die Temperatur der positiven Ionen höher als diejenige der Neutralteilchen ist¹⁶. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen, wenn man die Aufheizung der ionischen Komponente durch elastische Stöße mit den heißen Elektronen und ihre Abkühlung durch elastische und unelastische Stöße mit den Neutralteilchen annimmt^{17,18}. Da die bei der Photoionisation entstehenden Elektronen die primären Energieträger darstellen, ist die Kenntnis ihrer primären Energieverteilung von besonderem Interesse. Diese Verteilung kann aber aus dem Spektrum der ionisierenden Strahlung und dem Wirkungsquerschnitt der zur Ionisation gelangenden Teilchen abgeschätzt werden.

Für die Photoionisation des O-Atoms in der hohen Ionosphäre ist vor allem die Absorption aus dem Grundzustand des Atoms von Bedeutung



Es müssen aber auch anregende Stöße durch Elektronen



berücksichtigt werden, die zur Bildung angeregter Atome führen. Dabei kann O^* ein $1D$ -Zustand sein. Wie SAGALYN und Mitarb.¹⁹ gefunden haben, treten für eine kurze Zeit nach Sonnenaufgang in der Höhe von 250 km hohe Werte der Elektronentemperatur auf. Eine Abkühlung der Elektronen durch Stöße mit neutralen Sauerstoffatomen gemäß (20) wird wichtig. Gleichzeitig mit den hohen Werten der Elektronentemperatur wurde die Emission der roten Sauerstofflinien aus dem verbotenen Übergang $1D-3P$ beobachtet. Die hohen Temperaturen des Elektronengases sind aber nur für kurze Zeit nach Sonnenaufgang vorhanden, so daß die Wahrscheinlichkeit für den Prozeß (20) rasch kleiner wird.

Da der O-Ionisierungsquerschnitt mit einem Linienspektrum vermessen wurde, ist ein Vergleich des Sonnenspektrums mit den Emissionslinien der Lichtquelle interessant. Die Intensität des Lichtquellenspektrums ist im niederenergetischen Bereich des Sauerstoffionisationskontinuums besonders hoch und fällt erst unterhalb 680 Å mit Mittel auf $1/10$ des Wertes ab. Zwischen 800 und 910 Å hat das Sonnenspektrum ein verhältnismäßig intensives Emissionskontinuum, das bei 834 Å von starken Sauerstofflinien überlagert ist^{20,21}. Diese Sauerstofflinien werden aber von der Lichtquelle stark emittiert. Des weiteren treten bis herunter zu 450 Å noch eine Reihe von Sauerstoff- und Stickstofflinien im Sonnenspektrum auf, die alle im Lichtquellenspektrum vorhanden sind, da dieses vorzugsweise aus den bekannten Sauerstoff-, Stickstoff- und Argonlinien zusammengesetzt ist. Das bedeutet aber, daß die mit der Linienlichtquelle gemessenen Wirkungsquerschnitte des Sauerstoffatoms für eine ganze Reihe der eingezeichneten Positionen direkt für die Berechnung der ionisierenden Wirkung der Sonnenstrahlung benutzt werden können. Unterhalb 630 Å treten im Sonnenspektrum noch einige starke Linien des Heliums, Neons, Magnesiums und Siliziums zusätzlich auf. In diesem Bereich ist der vermessene Wirkungsquerschnitt aber annähernd strukturlos, so daß gut zwischen den Meßpunkten interpoliert werden kann. Von Bedeutung für die Ionisation des Sauerstoffatoms ist besonders noch das

¹⁶ J. V. EVANS, *Planet. Space Sci.* **13**, 1031 [1965].

¹⁷ A. DALGARNO u. I. C. G. WALKER, *Planet. Space Sci.* **15**, 200 [1967].

¹⁸ A. DALGARNO, M. B. McELROY u. I. C. G. WALKER, *Planet. Space Sci.* **15**, 331 [1967].

¹⁹ R. C. SAGALYN, M. SMIDDY u. Y. N. BHARGAVA, *Space Research V*, Ed. King-Hele, Muller, Righini, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1965.

²⁰ L. A. HALL, K. R. DAMON u. H. E. HINTEREGGER, *Space Research III*, Ed. Priester, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1963.

²¹ H. E. HINTEREGGER, L. A. HALL u. G. SCHMIDTKE, *Space Research V*, Ed. King-Hele, Muller, Righini, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1965.

erwähnte Kontinuum des Sonnenlichtes zwischen 910 und etwa 800 Å. Hier hat der Ionisierungsquerschnitt eine starke Struktur durch eine Reihe von Autoionisationsvorgängen. Der gemessene Wirkungsquerschnitt für die Autoionisation im Bereich des $^4S^0$ -Kontinuums kann den 10fachen Wert des ungestörten Ionisationskontinuums annehmen, wie der Meßpunkt für die Wellenlänge 747 Å zeigt. Es steht aber nicht fest, ob der aufgenommene Meßwert dem Maximum der autoionisierenden Termgruppe entspricht. Es ist sogar anzunehmen, daß die Absorption im Bereich der autoionisierenden Terme wesentlich höher ist. Selbst wenn die Koinzidenz eines Sauerstoffterms und einer der in dem Linienpaket bei 747 Å enthaltenen Linien exakt sein sollte, so ist ihre Intensität nur ein Bruchteil der für die Berechnung des Wirkungsquerschnittes in Rechnung gesetzten Intensität der ganzen Liniengruppe. Unterhalb 800 Å sind die autoionisierenden Terme des Sauerstoffatoms von geringerer Bedeutung für die Sauerstoffionisation durch die Strahlung

der Sonne, da in diesem Wellenlängenbereich nur eine geringe Koinzidenz zwischen den Emissionslinien des Sonnenspektrums und den autoionisierenden Termen des Sauerstoffs besteht. Unter Umständen ist eine solche Koinzidenz in der Nähe von 770 Å vorhanden. Mit Hilfe der Intensitätsangabe des Sonnenspektrums und des gemessenen Wirkungsquerschnittes des Sauerstoffatoms läßt sich eine Abschätzung des Ausmaßes der Sauerstoffionisation durchführen. Dieses soll jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geschehen und auf einen späteren Zeitpunkt zurückgestellt werden, bis die geplante Vermessung des Ionisierungsquerschnittes mit dem Hintergrund eines Kontinuums erfolgt ist. Eine solche Messung wird eine genauere Abschätzung über den Beitrag der autoionisierenden Terme zur Ionisierung des Sauerstoffatoms liefern.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung dieser Arbeit.

Photoionisationsuntersuchungen an Atomstrahlen

III. Der Ionisierungsquerschnitt des atomaren Stickstoffs

F. J. COMES und A. ELZER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **23 a**, 133—136 [1968] ; eingegangen am 23. September 1967)

The photoionization cross section of atomic nitrogen has been measured between the ionization limit and 432 Å. The experimental values are well fitted by those from a calculation of HENRY due to the dipole velocity approximation. A Rydberg series converging to the 5S -state of the ion is clearly identified from the ionization measurements and is shown to ionize.

In neuerer Zeit sind in mehreren Veröffentlichungen Berechnungen des Photoionierungsquerschnittes von atomarem Sauerstoff und atomarem Stickstoff dargestellt worden. Sauerstoff und Stickstoff sind beide in atomarer Form instabil. Absorptionsuntersuchungen an diesen Systemen wurden aus diesem Grunde überwiegend an der „aktiven“ Form, d. h. an dem Teilchengemisch, das eine elektrische Ladung verläßt, vorgenommen. Diese Gemische bestehen in der Hauptsache aus den jeweiligen Atomen und nichtdissoziierten Molekülen, die teilweise angeregt sind. Eine Messung von Ionisierungsquerschnitten muß aber zweckmäßigerweise an den reinen Komponenten erfolgen. Dafür sind Teilchen-

strahlen erforderlich, die die jeweiligen Atome in definierten Atomzuständen enthalten. Solche Experimente sind zuerst an Wasserstoff- und Sauerstoffatomstrahlen durchgeführt worden^{1,2}. In dieser Arbeit soll über die Photoionisation des Stickstoffatoms im Grundzustand berichtet werden.

Aufbau der Apparatur

Die experimentelle Anordnung zur Messung der Photoionisation an Atomstrahlen ist schon an anderer Stelle beschrieben worden¹. Die Meßapparatur bestand aus einem Monochromator in Seya-Anordnung und einem Flugzeitmassenspektrometer. Atom- und Photonenstrahl kreuzen sich senkrecht im Ionisationsraum des Massenspektro-

¹ F. J. COMES, A. ELZER u. F. SPEIER, Z. Naturforsch. **23 a**, 114 [1968].

² F. J. COMES, F. SPEIER u. A. ELZER, Z. Naturforsch. **23 a**, 125 [1968].