

Optische Anregung beim Ladungsaustausch von Edelgasionen für Stoßenergien von 5 bis 300 eV

H. SCHLUMBOHM

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 23 a, 970—978 [1968]; eingegangen am 3. April 1968)

Measurements of the photoemission caused by collisions of ground level He^+ - and Ne^+ -ions with Ar- and Kr-atoms have shown several multiplets of Ar II and Kr II within the investigated wavelength range of 3500 to 5500 Å. At a high rate the charge transfer processes occur into excited states of Ar^+ and Kr^+ . The reactions are endothermic with a deficit of internal energy between 6 and 19 eV.

The cross sections measured for several chosen transitions start at characteristic threshold energies between 10 and 25 eV. Above the threshold the cross sections rise slowly with increasing energy when Ne^+ is the colliding ion and very fast for He^+ . Above 50 to 100 eV the cross sections show nearly constant values. — The minimum kinetic energy values are calculated, which can just fill up the deficits of internal energy, and are shown to be equal to the measured threshold energies. Thus it follows that the pseudo-crossing of the potential energy curves of the quasimolecules occurs at an energy value equal to the asymptotic level of the above curve.

Die bisherigen Experimente zum Ladungsaustausch bei niedrigen Energien zwischen 10 und 300 eV geben durchweg keine Auskunft über die Elektronenzustände der Stoßpartner nach dem Stoß, so daß die Energiebilanzen der Prozesse unbekannt bleiben. Angeregte Zustände werden allgemein insbesondere dann ausgeschlossen, wenn durch deren Auftreten die Reaktionen endotherm werden. Nach dem MASSEYSchen adiabatischen Kriterium¹ sollte nämlich keine wirksame Übertragung von kinetischer in innere Energie unterhalb des keV-Bereiches stattfinden. An Messungen von He^+ -Ionen mit Edelgasen ist in^{2,3} gezeigt worden, daß jedoch entgegen dieser Voraussage Ladungsaustausch in angeregte Zustände mit Übertragung von kinetischer in innere Energie auch bei kleinen Stoßenergien möglich ist. Demnach ist die physikalische Grundlage des MASSEYSchen Kriteriums für diesen Energiebereich nicht adäquat. Die ablaufenden Reaktionen sollten eher aus dem Studium des während des Stoßes gebildeten Quasimoleküls zu verstehen sein.

Erstes Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, die beim Stoß von He^+ - und Ne^+ -Ionen mit Ar und Kr auftretenden optischen Anregungen bei Stoßenergien zwischen 10 und 300 eV auszumessen und aus den Anregungsniveaus die Energiebilanzen zu

ermitteln. Das weitere Ziel war es dann, den Wirkungsquerschnitt für einzelne Anregungsniveaus bis zu kleinsten Stoßenergien von wenigen eV zu messen. Aus dessen Einsatz und der Energieabhängigkeit sollte versucht werden, Aufschlüsse über die Art der stattfindenden Stöße zu erhalten⁴.

Apparatur

Zur Durchführung der Untersuchungen wurde eine Apparatur aufgebaut, die einen Strahl unangeregter positiver Edelgasionen variabler kinetischer Energie mit geringer Energiestreuung lieferte.

Die Ionen wurden in einer Elektronenstoßquelle erzeugt, die bei Drucken von etwa 10 mTorr und zur Vermeidung der Ionisierung bereits angeregter Atome mit durchströmendem Gas betrieben wurde. Die Energien der Elektronen wurden zwischen dem 1. Ionisierungsniveau des Atoms und dem 1. Anregungsniveau des Ions eingestellt, um sicherzustellen, daß die erzeugten positiven Ionen sich im Grundzustand befinden.

Mittels eines durch eine Bohrung von 0,3 mm Durchmesser in die Ionenquelle greifenden elektrostatischen Feldes wurden Ionen über eine Druckstufe in ein System elektrostatischer Linsen abgesaugt und zum Strahl fokussiert. Nach Durchlaufen der Absaugstrecke gelang das divergente Bündel in eine Immersionslinse, die es als Parallelbündel mit 70 bis 100 eV Energie wieder verläßt⁵.

¹ H. S. W. MASSEY, Rep. Progr. Phys. 12, 248 [1949].

² M. LIPELES, R. NOVICK u. N. TOLK, Phys. Rev. Letters 15, 815 [1965].

³ D. JAECKS, F. J. DE HEER u. A. SALOP, Physica 36, 606 [1967].

⁴ Eine Notiz über die Ergebnisse erschien in Z. Naturforsch. 23 a, 776 [1968].

⁵ Dieser Aufbau ist bei N. G. UTTERBACK u. G. H. MILLER (Rev. Sci. Instr. 32, 1101 [1961]) beschrieben, wo er zur Herstellung eines Neutralstrahles durch Umladung benutzt wurde.



Anschließend durchläuft der Strahl eine Beschleunigungs-Abbremslinse, eine Bündelbegrenzungsblende, eine weitere Abbremslinse und eine Elektronenauffangselektrode, die in den Ionenstrahl gelangte Elektronen entfernt. Die letzte Linse wird nur benutzt, wenn die Strahlenergie auf Werte unterhalb etwa 30 eV verringert werden sollte. — Durch geeignete Wahl der Spannungen konnte mit dieser Anordnung die Energie des Strahles im Bereich von etwa 3 eV bis maximal 500 eV beliebig eingestellt werden. Der Durchmesser des Ionenstrahls betrug 3 mm.

Anschließend an dieses Linsensystem durchläuft der Ionenstrahl eine äquipotentiale Stoßkammer von 5 cm Länge und 4 cm Durchmesser und wird hinter dieser in einem Faraday-Käfig aufgefangen. In die Stoßkammer strömt durch ein Feindosierventil das Gas, mit dem der Stoßprozeß untersucht werden soll. Es tritt durch die beiden die Kammer begrenzenden axialen Blenden aus dieser wieder aus und wird abgepumpt, um es vom Linsensystem fernzuhalten. Der Druck wird mit 10^{-4} bis 10^{-3} Torr so eingestellt, daß Einzelstoßbedingungen in der Stoßkammer vorliegen.

Zum Nachweis und zur spektralen Zerlegung des emittierten Lichtes, das von den in der Kammer ablaufenden Stoßprozessen herrührt, wurde die Bahn des Ionenstrahls auf den Eingangsspalt eines Monochromators (der Firma Bausch & Lomb) abgebildet und der Ausgang des Monochromators auf die Kathode eines Photomultipliers EMI 6256 S. Statt des Monochromators wurden wahlweise Interferenzfilter verwendet.

Der maximal erreichbare Ionenstrom betrug 10^{-8} Ampere. Die Energiebreite lag bei Stoßenergien von 10 bis 500 eV bei 0,7 eV und stieg bei Stoßenergien unterhalb 10 eV auf 1 eV an.

Meßergebnisse

Es wurde die Photonenemission untersucht, die als Folge des Stoßes von He^+ - und Ne^+ -Ionen mit Ar- und Kr-Atomen auftritt. Zu Beginn wurde die über den gesamten Wellenlängenbereich von 2500 bis 6000 Å emittierte Strahlung in ihrer Intensität bei gleichen Stoßenergien von 200 eV ausgemessen. Es zeigte sich, daß die bei Ar als Stoßpartner auftretenden Intensitäten merklich unter denen liegen, die mit Kr beobachtet werden.

Zwei Arten von Messungen wurden dann angestellt: Es wurde das emittierte Licht spektral zerlegt ausgemessen, und es wurde die Photonenemission innerhalb enger Spektralbereiche in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der stoßenden Ionen bis zu wenigen eV herab untersucht.

1. Spektrale Zerlegung der Strahlung

Wesentliches Ergebnis dieser Messungen ist es, daß die Intensitätsmaxima der Spektren bei gleichen

Wellenlängen liegen, wenn nur das Gas im Stoßraum das gleiche ist. Abb. 1 und 2 zeigen jeweils zwei Spektren. Abb. 1 wurde erhalten, wenn auf Ar wahlweise He^+ - und Ne^+ -Ionen auftreffen, Abb. 2 wurde erhalten, wenn statt Ar als Target Kr verwendet wurde. Bei Abb. 2 liegt die Auflösung mit $\Delta\lambda \approx 13$ Å und 26 Å wegen der günstigeren Intensitätsverhältnisse höher als bei Abb. 1.

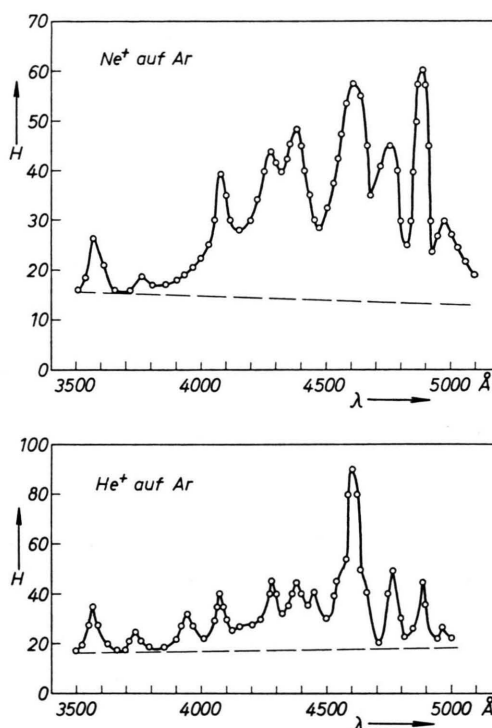


Abb. 1. Gemessene Spektren beim Stoß von Ar mit He^+ - und Ne^+ -Ionen. Die Auflösung beträgt 30 bzw. 45 Å, die Stoßenergie 200 eV.

Zur Deutung der Strahlung ergibt sich hieraus, daß die Photonen vom gestoßenen Atom oder dessen Ion emittiert werden und nicht aus Anregungszuständen, in die die primären Ionen während des Stoßes gelangt sein könnten. Die gestoßenen Atome müssen demnach entweder direkt angeregt oder im Ladungsaustausch ionisiert werden und dabei zusätzlich Anregungsenergie aufnehmen. Die Analyse der gemessenen Spektren zeigt, daß dieser zweite Prozeß auftritt.

Diese Messungen wurden bei einer Stoßenergie von 200 eV durchgeführt, da die Energieabhängigkeit der Ausbeute in diesem Bereich nur schwach ist, wie die Messungen in 2. zeigen.

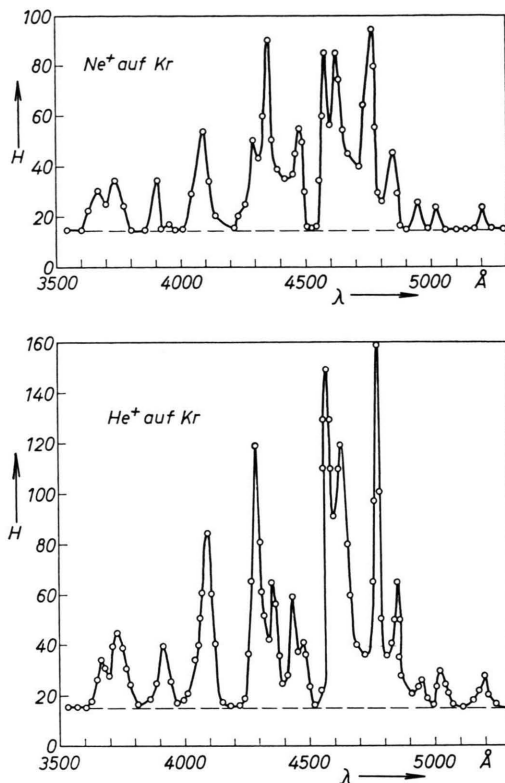
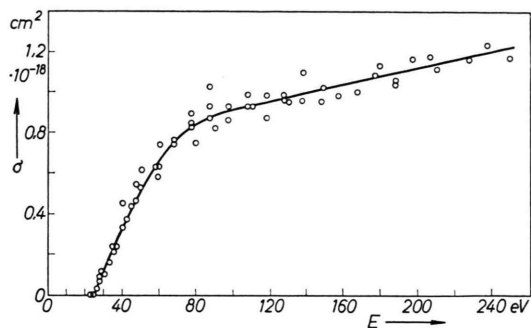


Abb. 2. Gemessene Spektren beim Stoß von Kr mit He^+ - und Ne^+ -Ionen. Die Auflösung beträgt 13 bzw. 26 Å, die Stoßenergie 200 eV.

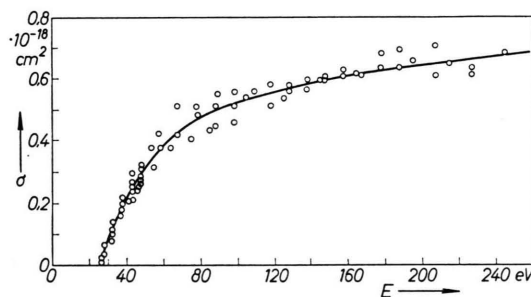
2. Messung der Energieabhängigkeit der Photonenemission

Es wurde die Photonenemission (der Photostrom) innerhalb enger Spektralbereiche wahlweise mit Hilfe des Spektrographen und mit Interferenzfiltern in Abhängigkeit von der Stoßenergie der Ionen gemessen. Die Verwendung von Interferenzfiltern bot den Vorteil größerer Intensität, da eine günstigere Raumwinkelausnutzung möglich war. Nachteilig dagegen war die relativ hohe Breite des Durchlässigkeitsbereiches der Filter mit 60 und 80 Å. Bei geeigneter Wahl war es jedoch möglich, überwiegend die Strahlung auszusondern, die zu einem einzigen Elektronenübergang gehört.

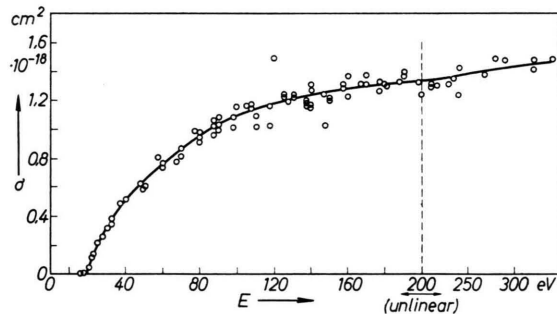
Die Ergebnisse dieser Messungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß die *Form* der Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Energie bereits durch die beiden Stoßpartner unabhängig vom speziellen Übergang weitgehend bestimmt ist. Abb. 3 a bis c zeigen Beispiele für den Ne^+/Ar -Stoß. Gemeinsam ist ein relativ langsames Ansteigen der



a



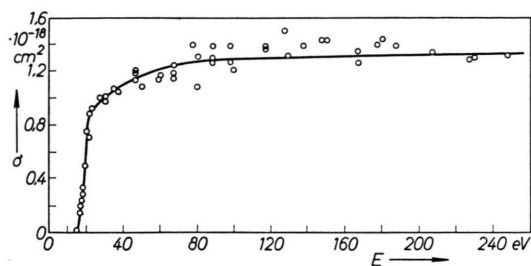
b



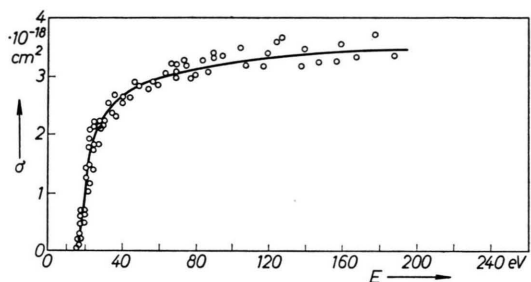
c

Abb. 3. Wirkungsquerschnitt für Anregung von Strahlung beim Stoß von Ne^+ -Ionen mit Ar, gemessen mit Interferenzfiltern. Maximale Transmission und Halbwerte bei a) 3550 Å, ± 30 Å; b) 4080 Å, ± 40 Å; c) 4370 Å, ± 40 Å.

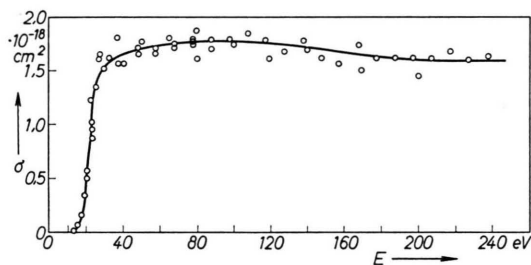
Wirkungsquerschnitte oberhalb einer bestimmten Energieschwelle. Die Messungen für den He^+/Ar -Stoß, Abb. 4 a bis c, zeigen dagegen einen sehr viel steileren Anstieg innerhalb etwa 10 eV oberhalb einer Schwelle, und anschließend daran bleiben die Werte praktisch konstant. Abb. 5 und 6 zeigen schließlich Beispiele für Messungen an den Systemen Ne^+/Kr und He^+/Kr .



a



b



c

Abb. 4. Wirkungsquerschnitt für Anregung von Strahlung beim Stoß von He^+ -Ionen mit Ar, gemessen mit Interferenzfiltern. Maximale Transmission und Halbwerte bei a) 3550 Å, ± 30 Å; b) 4080 Å, ± 40 Å; c) 4370 Å, ± 40 Å.

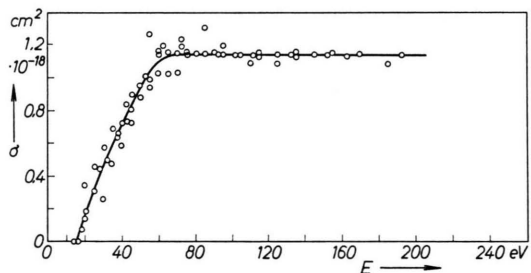


Abb. 5. Wirkungsquerschnitt für Anregung von Strahlung beim Stoß von Ne^+ -Ionen mit Kr. Maximale Transmission 3635 Å, Halbwerte ± 40 Å.

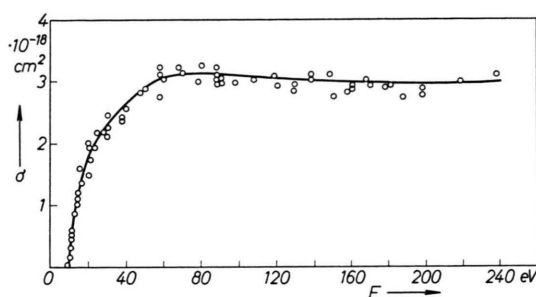


Abb. 6. Wirkungsquerschnitt für Anregung von Strahlung beim Stoß von He^+ -Ionen mit Kr. Maximale Transmission 3635 Å, Halbwerte ± 40 Å.

Diskussion der Meßergebnisse

Deutung der Spektren

Da die Lage der Intensitätsmaxima der gemessenen Spektren nur von der Wahl des gestoßenen Atoms und nicht vom stoßenden Ion abhängt, muß die Lichtemission vom gestoßenen Atom oder dessen Ion herrühren.

Wir haben daher die Wellenlängen gemessener Intensitätsmaxima versuchsweise einzelnen Übergängen von Ar und Ar^+ bzw. Kr und Kr^+ zugeordnet. Geling dies, haben wir anschließend untersucht, ob jeweils auch andere Linien der zugehörigen Multipletts in den gemessenen Spektren auftreten. Nach diesem Verfahren gelang eine praktisch vollständige Zuordnung der gemessenen Spektren zu mehreren Multipletts des angeregten Ar^+ - bzw. Kr^+ -Ions. In Abb. 7 und 8 sind schematisch die Übergänge eingezeichnet, denen die beobachteten Intensitätsmaxima zuzuordnen sind. Es entfallen hiernach auf einige breitere Intensitätsbereiche die Linien mehrerer Übergänge, die wegen der zu geringen Intensität nicht getrennt aufgelöst werden konnten. Durch Vergleich mit Spektren⁶, die mit 2 keV He^+ -Ionen und einer Auflösung von wenigen Å gemessen wurden, werden die in Abb. 7 und 8 getroffenen Zuordnungen bestätigt. — Die identifizierten Übergänge sind in den benutzten Spektrentabellen⁷ durchweg als intensitätsstark gekennzeichnet.

Aus dieser Zuordnung ergibt sich, daß die vorliegenden Stoßprozesse Ladungsaustauschreaktionen

⁶ Für die freundliche Überlassung dieser unveröffentlichten Messungen danke ich Herrn Dr. F. J. DE HEER vom FOM-Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica, Amsterdam.

⁷ Für Ar II: L. MINNHAGEN, Arkiv Fysik **25**, 203 [1963]; T. L. DE BRUIN, Z. Phys. **51**, 108 [1928], **61**, 307 [1930];

C. J. BAKKER, T. L. DE BRUIN u. P. ZEEMAN, Z. Phys. **51**, 114 [1928]; T. L. DE BRUIN, Z. Phys. **48**, 62 [1928]. Für Kr II: T. L. DE BRUIN, L. J. HUMPHREYS u. W. F. MEGGERS, J. Res. Nat. Bur. Stand. **11**, 409 [1933]; C. J. BAKKER u. T. L. DE BRUIN, Z. Phys. **69**, 36 [1931].

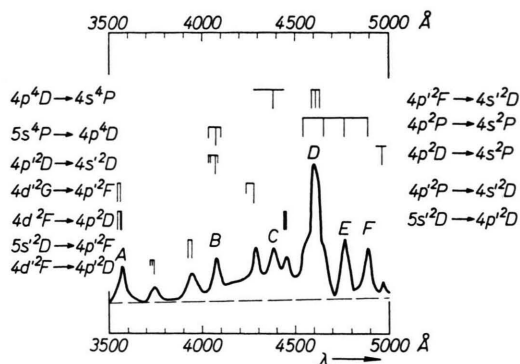
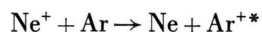
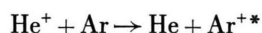


Abb. 7. Beim He^+/Ar -Stoß gemessenes Spektrum und zugeordnete Übergänge von Ar II.

sind, bei denen die entstehenden Ionen in verschiedenen angeregten Zuständen gebildet werden:



und ebenso

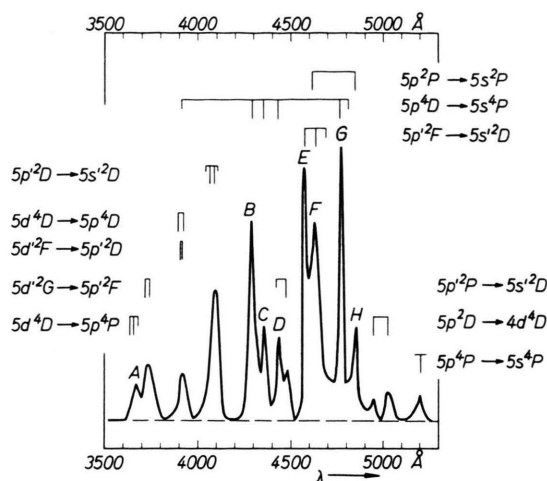
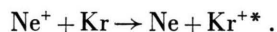


Abb. 8. Beim He^+/Kr -Stoß gemessenes Spektrum und zugeordnete Übergänge von Kr II.

Energiebilanzen

Die Aufstellung der Energiebilanzen zeigt, daß die beobachteten Umladungsreaktionen endotherm verlaufen, demnach also ein Teil der kinetischen

Inten- sitäts- maximum	in Abb.	Kennzeichnung der Übergänge		Zugehörige Wellen- länge (Å)	E_a (eV) nach ⁸	Stoßendes Ion He^+ $-(\Delta E)_i$ (eV)	Ne^+ $-(\Delta E)_i$ (eV)	$\sigma(E)$ in Abb.
A	7	ArII	$4d^2F_{2,1/2} \rightarrow 4p^2D_{1,1/2}$	3546	23,27	14,44	17,46	3 a, 4 a
			$4d^2F_{3,1/2} \rightarrow 4p^2D_{2,1/2}$	3559	23,20	14,37	17,39	
			$4d'^2G_{3,1/2} \rightarrow 4p'^2F_{2,1/2}$	3546	24,60	15,77	18,79	
			$4d'^2G_{4,1/2} \rightarrow 4p'^2F_{3,1/2}$	3561	24,60	15,77	18,79	
			$4d'^2G_{3,1/2} \rightarrow 4p'^2F_{3,1/2}$	3562	24,60	15,77	18,79	
B	7	ArII	$4p'^2D_{2,1/2} \rightarrow 4s'^2D_{2,1/2}$	4072	21,50	12,67	15,69	3 b, 4 b
			$4p'^2D_{1,1/2} \rightarrow 4s'^2D_{2,1/2}$	4080	21,50	12,67	15,69	
			$5s^4P_{1,1/2} \rightarrow 4p^4D_{2,1/2}$	4072	22,60	13,77	16,79	
			$5s^4P_{1/2} \rightarrow 4p^4D_{1/2}$	4077	22,68	13,85	16,87	
			$5s^4P_{2,1/2} \rightarrow 4p^4D_{3,1/2}$	4104	22,50	13,67	16,69	
C	7	ArII	$4p^4D_{1/2} \rightarrow 4s^4P_{1/2}$	4379	19,65	10,82	13,84	3 c, 4 c
D	7	ArII	$4p'^2F_{2,1/2} \rightarrow 4s'^2D_{1,1/2}$	4590	21,14	12,31	15,33	
E	7	ArII	$4p^2P_{1,1/2} \rightarrow 4s^2P_{1/2}$	4767	19,88	11,05	14,07	5, 6
F	7	ArII	$4p^2P_{1/2} \rightarrow 4s^2P_{1/2}$	4889	19,80	10,97	13,99	
A	8	KrII	$5d^4D_{3,1/2} \rightarrow 5p^4P_{2,1/2}$	3654	19,96	9,37	12,39	
B	8	KrII	$5p^4D_{1,1/2} \rightarrow 5s^4P_{1,1/2}$	4293	17,14	6,55	9,57	
C	8	KrII	$5p^4D_{3,1/2} \rightarrow 5s^4P_{2,1/2}$	4355	16,82	6,23	9,27	
D	8	KrII	$5p^4D_{1/2} \rightarrow 5s^4P_{1/2}$	4431	17,35	6,76	9,78	
		KrII	$5p'^2P_{1,1/2} \rightarrow 5s'^2D_{1,1/2}$	4423	18,62	8,03	11,05	
E	8	KrII	$5p'^2F_{3,1/2} \rightarrow 5s'^2D_{2,1/2}$	4577	18,56	7,97	10,99	
F	8	KrII	$5p'^2F_{2,1/2} \rightarrow 5s'^2D_{2,1/2}$	4634	18,49	7,90	10,82	
G	8	KrII	$5p^4D_{2,1/2} \rightarrow 5s^4P_{1,1/2}$	4765	16,85	6,26	9,28	
H	8	KrII	$5p^2P_{1/2} \rightarrow 5s^2P_{1,1/2}$	4846	17,23	6,64	9,66	

Tab. 1. Energiebilanzen der identifizierten Anregungen und Kennzeichnung der Übergänge.

Energie der stoßenden Ionen in innere Energie übertragen wird.

Beim Ladungsaustausch zwischen dem Ion X^+ und dem Atom Y wird die Ionisierungsenergie $E_i(X)$ frei, und die Ionisierungsenergie von Y $E_i(Y)$ wird benötigt. Entsteht das Ion Y^+ im angeregten Zustand, muß zusätzlich die Anregungsenergie $E_a(Y^+)$ aufgebracht werden. Die Änderung der inneren Energie beträgt demnach

$$(\Delta E)_i = E_i(X) - \{E_i(Y) + E_a(Y^+)\}.$$

Ergibt $(\Delta E)_i$ einen negativen Wert, ist ein Defizit an innerer Energie vorhanden (endothermer Prozeß), das nur aus der kinetischen Energie des stoßenden Ions als einzig verfügbarer Energiequelle gedeckt werden kann.

In Tab. 1 sind die Energiebilanzen für einige der ermittelten Anregungsniveaus angegeben. Für diese und sämtliche anderen beobachteten ergeben sich negative Werte $(\Delta E)_i$; also tritt stets ein Defizit an innerer Energie auf.

Außerdem sind in der Tabelle die erforderlichen Anregungsenergien, bezogen auf den Ionengrundzustand, angegeben und in Tab. 2 jeweils die Differenzen der Ionisierungsenergien. Man entnimmt, daß ein Überschuß an innerer Energie vorhanden wäre, falls der Ladungsaustausch in den Grundzustand von Y^+ erfolgte. Alle diese Reaktionen würden dann exotherm verlaufen.

Interessant ist es nun, die Wirkungsquerschnitte des Gesamt-Ladungsaustausches (also mit *und* ohne

Gestoßenes Atom	Stoßendes Ion He^+ + $(\Delta E)_i$	Stoßendes Ion Ne^+ + $(\Delta E)_i$
Ar	8,83 eV	5,81 eV
Kr	10,59 eV	7,57 eV

Tab. 2. Überschuß an innerer Energie beim Ladungsaustausch von unangeregten He^+ - und Ne^+ -Ionen in unangeregte Ar^+ - und Kr^+ -Ionen.

Anregung *zusammen*) mit denen für den Ladungsaustausch mit Anregung zu vergleichen, da sich hieraus entnehmen läßt, wie häufig die endotherme Reaktion auftritt. In Tab. 3 sind die Wirkungsquerschnitte für die Reaktionen mit Anregung, die durch Integration über die spektralen Verteilungen ermittelt wurden⁹, angegeben und dazu Literaturwerte für den Gesamtladungsaustausch. Die Werte liegen in der gleichen Größenordnung. Demnach erfolgen die Ladungsaustauschprozesse mindestens zu einigen 10% mit optischer Anregung, also als endotherme Reaktionen. Ein genauer quantitativer Vergleich ist nicht möglich, da die der Literatur entnommenen Gesamtwerte erheblich voneinander abweichen (s. Tab. 3), und zum anderen die eigenen Werte für den Prozeß mit Anregung sich nur auf die Anregungsstufen beziehen, deren Photonen gerade in den Meßbereich der benutzten Anordnung fallen. Niedrigere Anregungsstufen bleiben unberücksichtigt, da die aus ihnen emittierten Photonen jenseits unserer Nachweisgrenze im UV- und Vakuum-UV-Bereich liegen.

System	$\sigma_{opt, total}$ (cm ²)	λ -Bereich (Å)	σ (Gesamtlad. Austausch) (cm ²)
Ne ⁺ auf Ar	$2,2 \cdot 10^{-17}$	3500–5700	$2,2 \cdot 10^{-17}$ (a); $5,7 \cdot 10^{-17}$ (b)
Ne ⁺ auf Kr	$7,1 \cdot 10^{-17}$	3500–5200	—
He ⁺ auf Ar	$2,5 \cdot 10^{-17}$	3500–5000	$6,0 \cdot 10^{-17}$ (c); $16 \cdot 10^{-17}$ (d)
He ⁺ auf Kr	$9,2 \cdot 10^{-17}$	3500–5200	$6,0 \cdot 10^{-17}$ (c); $25 \cdot 10^{-17}$ (d)

Tab. 3. Wirkungsquerschnitt für Ladungsaustausch mit optischer Anregung und Wirkungsquerschnitt für Gesamtladungsaustausch. Die Stoßenergien betragen 200 eV im Laborsystem. — Die starken Diskrepanzen zwischen den zum Vergleich herangezogenen Werten aus ^c und ^d könnten ihre Ursache darin haben, daß ein Teil der stoßenden Ionen in ^a sich in angeregten Zuständen befand. Eigene Messungen hierzu befinden sich in Vorbereitung. — ^a J. B. HASTED, Proc. Roy. Soc. London A **205**, 421 [1951]. ^b H. B. GILBODY u. J. B. HASTED, Proc. Roy. Soc. London A **238**, 334 [1957]. ^c J. B. H. STEDEFORD u. J. B. HASTED, Proc. Roy. Soc. London A **227**, 466 [1955]. ^d D. W. KOOPMANN, Phys. Rev. **154**, 79 [1967].

⁸ CH. MOORE, Atomic Energy Levels, Vol. I, II. National Bureau of Standards, Washington 1949, 1952.

⁹ Zur Eichung der Anordnung wurde die durch Elektronenstoß erzielte Anregung von N_2^+ -Banden ausgemessen. Mit dem nach ¹⁰ bekannten Wirkungsquerschnitt konnte somit die Empfindlichkeit bestimmt werden. Wir glauben, daß diese Eichung höchstens auf 30 bis 40% relativ zu den Vergleichswerten unsicher sein dürfte. Ausführlichere Beschreibung erfolgt in einer weiteren Arbeit. — *Anm. bei*

der Korrektur: Nach einer neueren Messung (J. F. AARTS, F. J. DE HEER u. D. A. VROOM, zur Veröffentlichung in Physica vorgesehen) scheint es möglich, daß der zur Eichung aus ¹⁰ benutzte Wirkungsquerschnitt zu niedrig ist. Sollte sich dies bestätigen, müßten die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Wirkungsquerschnitte um den Faktor 2,5 vergrößert werden.

¹⁰ D. T. STEWART, Proc. Phys. Soc. London **69**, 437 [1956].

Schwellenenergie der Wirkungsquerschnitte

Die Meßkurven der Photonenabsorptions für enge Spektralbereiche in Abhängigkeit von der Stoßenergie (Abb. 3 bis 6) zeigen, daß die Wirkungsquerschnitte bei charakteristischen Energiewerten zwischen 10 und 30 eV einsetzen und unterhalb dieser Schwellen Null sind. Es hat sich nun gezeigt, daß sich diese Schwellenenergien aus dem jeweiligen Defizit der inneren Energie elementar berechnen lassen.

Von der kinetischen Energie $E_k^{(1)}$ des Ions kann beim Stoß mit dem ruhenden Atom in innere Energie maximal der Anteil

$$\Delta E = E_k^{(1)} \cdot m_{\text{Atom}} / (m_{\text{Atom}} + m_{\text{Ion}})$$

übertragen werden, wenn der Stoß zentral erfolgt. Da in diesem Fall die relative kinetische Energie der Stoßpartner vollständig in innere Energie übergeführt wird, bewegen sich nach dem Stoß beide Teilchen mit gleicher Geschwindigkeit in Stoßrichtung fort. Faßt man nun ΔE als das Defizit an innerer Energie auf, das zum Ablauf einer Reaktion benötigt wird, kann diese Reaktion nur dann erfolgen, wenn die kinetische Energie des stoßenden Teilchens

$$E_k^{(1)} \geq E_k^{(1)\min} = (\Delta E) \cdot \frac{m_{\text{Ion}} + m_{\text{Atom}}}{m_{\text{Atom}}}$$

ist.

Für die Anregungsniveaus, deren gemessene Wirkungsquerschnittverläufe in Abb. 3 bis 6 gezeigt sind, wurden die Werte $E_k^{(1)\min}$ berechnet und in der Tab. 4 den experimentellen Werten der Schwellenenergien gegenübergestellt. Berechnete und gemessene Werte stimmen innerhalb der experimentellen Unsicherheit von etwa 1 eV überein. Hiernach erscheint das Auftreten der Schwellenenergie als un-

mittelbare Folge des vorhandenen Defizits an innerer Energie. Besonders bemerkenswert ist es, daß für die untersuchten Reaktionen die Übertragung von kinetischer in innere Energie bereits bei der geringsten Stoßenergie erfolgt, bei der dies nach den Erhaltungssätzen überhaupt möglich ist.

Die erhaltene Deutung der Schwellenenergien stützt und bestätigt die getroffene Zuordnung der gemessenen Wellenlängen zu den angegebenen Niveaus. Hätten sich experimentell bereits endliche Wirkungsquerschnitte unterhalb der berechneten Schwellenenergien ergeben, müßte die getroffene Zuordnung verworfen werden, da sie damit nämlich im Widerspruch zum Energiesatz stünde.

Zum Mechanismus der Energieübertragung

Diskutiert man den Stoßprozeß an Hand der Potentialkurven des aus dem Ion und dem Atom während des Stoßes gebildeten Quasimoleküls, ist die Übertragung von kinetischer in innere Energie leicht einzusehen.

Bei Annäherung des Ions X^+ an das Atom Y erfolgt eine kontinuierliche Änderung der kinetischen Energie entsprechend dem Potentialverlauf, den das

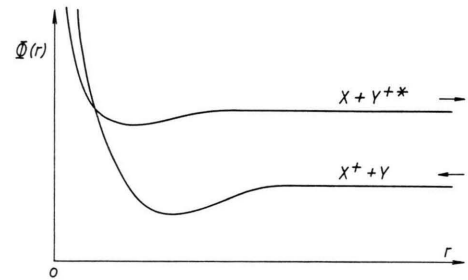


Abb. 9. Schematische Darstellung der beteiligten Potentialkurven. Die flachen Minima entstehen durch die Polarisationsanziehung.

Stoß. Ion	Gestoß. Atom	$\sigma(E)$ -Messung λ (Å)	Abb.	Angeregtes Niveau	Beobachteter Über- gang nach	Defizit an inn. En. (eV)	Schwellenenergie ber. (eV) exp. (eV)
He ⁺	Ar	3550	4a	ArII 4d ² F _{3/2}	ArII 4p ² D _{2/2}	14,37	15,8 15,5
Ne ⁺	Ar	3550	3a	ArII 4d ² F _{3/2}	ArII 4p ² D _{2/2}	17,39	26,1 25,0
He ⁺	Ar	4080	4b	ArII 5s ⁴ P _{2/2}	ArII 4p ⁴ D _{3/2}	13,67	15,1 15,0
Ne ⁺	Ar	4080	3b	ArII 5s ⁴ P _{2/2}	ArII 4p ⁴ D _{3/2}	16,69	25,0 25,0
He ⁺	Ar	4370	4c	ArII 4p ⁴ D _{1/2}	ArII 4s ⁴ P _{1/2}	10,82	11,9 13,0
Ne ⁺	Ar	4370	3c	ArII 4p ⁴ D _{1/2}	ArII 4s ⁴ P _{1/2}	13,84	20,8 19,0
He ⁺	Kr	3635	6	KrII 5d ⁴ D _{3/2}	KrII 5p ⁴ P _{2/2}	9,37	9,8 9,5
Ne ⁺	Kr	3635	5	KrII 5d ⁴ D _{3/2}	KrII 5p ⁴ P _{2/2}	12,39	14,7 15,0

Tab. 4. Experimentelle und berechnete Werte der Schwellenenergien.

Ion X^+ bei der Annäherung vorfindet, siehe die untere schematische Kurve in Abb. 9. Im Abstoßungsbereich erhöht sich die potentielle Energie, während die kinetische in gleichem Maße abnimmt. Findet ein elastischer Stoß statt, laufen die Teilchen nach dem Stoß auf der gleichen Potentialkurve wieder auseinander, die potentielle Energie wird in kinetische zurückverwandelt.

Ist nun aber eine zweite Potentialkurve vorhanden, die die erste überkreuzt oder berührt, können die Teilchen auf dieser zweiten zurücklaufen, falls sie während ihrer Annäherung den Kreuzungspunkt erreichen. In diesem Fall ändert sich durch den Stoß im allgemeinen die innere Energie des Systems. Sie wird erhöht, falls die zweite Kurve wie in Abb. 9 asymptotisch höher liegt, oder erniedrigt, falls diese asymptotisch tiefer liegt.

Die experimentelle Beobachtung endothermer Reaktionen ist von diesem Standpunkt aus nicht überraschend, denn es besteht hiernach kein grundsätzlicher Unterschied zur exothermen Reaktion.

Für die untersuchten Stoßprozesse ergibt sich, daß der Kreuzungspunkt in *gleicher* Höhe wie der asymptotische Teil der für das Auseinanderlaufen der Stoßpartner maßgebenden Potentialkurve liegt, wie es in Abb. 9 schematisch dargestellt ist. Er kann nämlich nicht oberhalb des Energieniveaus liegen, das man erhält, wenn man die an der Schwelle der Wirkungsquerschnitte vorhandene relative kinetische Energie zum asymptotischen Potential der Eingangskurve hinzuzählt. Andererseits kann er aber auch nicht unterhalb des oberen asymptotischen Potentials liegen. In beiden Fällen wäre nämlich das Auseinanderlaufen der Teilchen auf der oberen Kurve nicht möglich.

Dieses Ergebnis läßt sich versuchsweise mittels der Polarisation des Atoms im Feld des positiven Ions deuten, wenn man die Tatsache heranzieht, daß die Polarisation in der Reihe der Edelgasatome mit zunehmender Ordnungszahl ansteigt. Für die untersuchten Systeme ist daher bei Annäherung der Stoßpartner stets die Polarisation stärker als während der Trennung nach erfolgtem Ladungsaustausch. Je höher die Polarisation ist, um so stärker wird das Atom deformiert. Nimmt man an, daß mit zunehmender Deformation auch das Potential weitreichender ist, ergäbe sich hieraus die gesuchte Erklärung.

Drehimpulsbilanzen

Bildet man die Bilanzen der Drehimpulse der Stoßpartner vor und nach dem Stoß und bezieht diese dabei jeweils auf die einzelnen Atome, so daß die Rotation der Quasimoleküle außer acht gelassen wird, findet man für einige Anregungsniveaus einen Verstoß gegen den Drehimpulserhaltungssatz. Demnach muß also eine Drehimpulsübertragung aus der Rotation des Moleküls auf die Elektronenhüllen stattfinden. Berechnet man den Drehimpuls der Rotation des Quasimoleküls für He^+ als stoßendes Ion, erhält man schon bei 10 eV Stoßenergie für den äußerst niedrigen Stoßparameter von 0,1 Å einen Wert, der größer als $10 \hbar$ ist. Für größere Stoßparameter und höhere Stoßenergien sind die Drehimpulse entsprechend größer. Bei diesen hohen Drehimpulsen ist eine merkliche Störung der Zustände des Quasimoleküls zu erwarten. Die allgemeine Tendenz der Entkopplung der Hüllendrehimpulse von der Molekülachse mit zunehmender Rotation des Moleküls führt dazu, daß die einzelnen Hüllendrehimpulse sich direkt mit dem Drehimpuls des Moleküls um seine Achse zum Gesamtdrehimpuls zusammensetzen¹¹. Dieser bleibt erhalten, Änderungen der Hüllendrehimpulse sind dagegen möglich. Die primär gebildeten Molekülzustände $^2\Sigma$ (bei He^+) und $^2\Sigma$, $^2\Pi$ (bei Ne^+) gehen daher leicht in andere über, aus denen das Quasimolekül dann wieder zerfällt. Hieraus wird die Vielzahl der beobachteten Ausgangsniveaus verständlich.

Eigenschaften der Stoßprozesse an Hand der Wirkungsquerschnitte

Der Verlauf der Wirkungsquerschnitte mit der Energie kann Aufschlüsse über die Eigenarten der jeweiligen Stoßprozesse geben. Benutzt man zur Charakterisierung die Stoßparameterbeschreibung, interessiert man sich für die Reaktionswahrscheinlichkeit $P(E, b)$ in ihrer Abhängigkeit vom Stoßparameter b und der Stoßenergie E .

a) Schwellenbereich

Während bei zentralem Stoß ($b = 0$) die gesamte relative kinetische Energie im Schwerpunktsystem in innere Energie übertragen werden kann, ist dies beim nichtzentralen Stoß ($b > 0$) nicht möglich, da ein Teil als Rotationsenergie auftritt, die auf Grund der Erhaltung des Drehimpulses beim Stoß selbst

¹¹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Comp., Inc., New York 1955.

erhalten bleibt. Ist der Stoßparameter b , kann dann maximal in innere Energie der Anteil

$$(\Delta E) = E_k^{(1)} \cdot \frac{m_{\text{Atom}}}{m_{\text{Atom}} + m_{\text{Ion}}} \left(1 - \frac{b^2}{r_0^2}\right)$$

übertragen werden, wenn mit r_0 der Abstand der Stoßpartner bei dichtester Annäherung bezeichnet wird. Faßt man r_0 als den Abstand auf, bei dem die Überkreuzung der Potentialkurven stattfindet, gibt b gerade den maximalen Stoßparameter an, bis zu dem die Energie (ΔE) noch übertragen werden kann. Nimmt man $P(E, b)$ konstant an und bezeichnet diesen Wert als P_0 , erhält man für den Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der kinetischen Energie die einfache Relation $\sigma = \pi b^2 \cdot P_0$, also

$$\sigma(E) = P_0 \cdot \pi r_0^2 \cdot \left(1 - \frac{(\Delta E) (m_{\text{Atom}} + m_{\text{Ion}})}{E_k^{(1)} \cdot m_{\text{Atom}}}\right).$$

Es hat sich gezeigt, daß sich dieser Verlauf an die für die Systeme Ne^+/Ar und Ne^+/Kr gemessenen Wirkungsquerschnitt-Kurven im Bereich nahe oberhalb der Schwellenenergie innerhalb etwa 20% anpassen läßt. Abb. 10 zeigt hierfür ein Beispiel. Aus dieser bis $b \approx 0,8 r_0$ überraschend guten Übereinstimmung folgt demnach, daß die Energieabhängigkeit von σ sich nach diesem einfachen Modell deuten

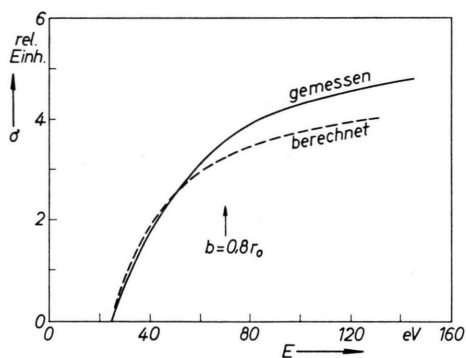


Abb. 10. Vergleich von gemessenem mit berechnetem Wirkungsquerschnittverlauf in Schwellennähe. Die gemessene Kurve zeigt die Anregung beim Stoß von Ne^+ mit Ar bei 4080 Å.

läßt und $P(E, b)$ bis $b \approx 0,8 r_0$ in diesem Energiebereich nicht stark von E und b abhängen kann.

Oberhalb des Schwellenbereiches liegt die berechnete Kurve niedriger als die gemessene. Demnach nimmt die Wahrscheinlichkeit P mit zunehmendem b zu. Der tangentielle Stoß ist bei höheren Energien also bevorzugt.

Die Messungen mit He^+ als stoßendem Ion zeigen unmittelbar oberhalb der Schwellenenergie einen sehr steilen Anstieg des Wirkungsquerschnittes. Um diesen zu deuten, muß man annehmen, daß die Wahrscheinlichkeit $P(E, b)$ schnell ansteigt, wenn b von Null aus langsam zunimmt.

Dieser Unterschied im Verhalten von $P(E, b)$ für He^+ und Ne^+ als stoßendes Ion kann versuchsweise darin gesehen werden, daß das mit He^+ gebildete Quasimolekül nur im Σ -Zustand möglich ist, während mit Ne^+ Σ - und Π -Zustände auftreten können.

b) Der Bereich oberhalb etwa 100 eV

Oberhalb etwa 100 eV bis zur Grenze des Meßbereiches sind die Wirkungsquerschnitte annähernd konstant oder nur schwach ansteigend. Diese Beobachtung besagt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit $P(E, b)$ weitgehend davon unabhängig ist, mit welcher Geschwindigkeit die Stoßpartner den Kreuzungspunkt der Potentialkurven durchlaufen.

Es sei hier angemerkt, daß dieses Ergebnis im Widerspruch zur Grundlage der Landau-Zener-Formel¹² steht, weshalb diese auch die beobachteten Wirkungsquerschnittverläufe nicht richtig beschreibt. Zu deren Ableitung wird nämlich eine Geschwindigkeitsabhängigkeit des Überganges von einer Potentialkurve auf die andere angenommen. Dadurch zeigt der Wirkungsquerschnittsverlauf gegen die Energie ein Maximum, an das sich ein Abfall mit zunehmender Stoßenergie anschließt.

Herrn Professor Dr. H. RAETHER danke ich für die Überlassung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen.

¹² Siehe die Diskussion und Zitate in J. B. HASTED, Physics of Atomic Collisions, Butterworths, London 1964.