

π -Bahnenergien $\alpha + m_0 \beta$ der ungepaarten Elektronen zurückzuführen sein. Mit m_0 (p-Benzosemichion-Anion) $\approx -0,3$ ²², m_0 (Alkylradikale) ≈ 0 und $\beta \approx -3$ eV²⁰ läßt sich $E_{\pi}^{\text{ox}} - E_{\pi}^{\text{Cl}}$ zu etwa 0,9 eV $\pm 7 \cdot 10^3$ cm⁻¹ abschätzen, was überraschend gut den experimentellen Befund wiedergibt.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER sind wir für sein förderndes Interesse und für seine stete Kritik zu großem Dank verpflichtet. K. M. und K. H. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Meßgeräten.

²² A. J. STONE, Mol. Phys. 6, 510 [1963].

Quantitative Ausmessung des Chlor-Affinitätskontinuums

GÜNTHER MÜCK und HANNS-PETER POPP

Elektrophysikalisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 23 a, 1213—1220 [1968]; eingegangen am 22. Mai 1968)

The radiation emitted from the axis of a low current cylindric arc in chlorine was quantitatively recorded. In the UV-region appears the affinity-continuum of chlorine which begins at a longwave threshold of 3428 Å yielding an electron-affinity for Cl of 3.616 eV. With spectroscopic temperature measurements and by means of Kirchhoff's law, the absorption coefficient of the affinity-continuum is obtained after separation from the background with a linear extrapolation. Thereby the detachment cross section of the negative chlorine-ion is calculated as a function of photon energy. Deviations from thermodynamic equilibrium are accounted for.

Bei der Anlagerung freier Elektronen an neutrale Atome mit positiver Elektronenaffinität wird der frei werdende Energiebetrag vorwiegend in Form eines Affinitätskontinuums abgestrahlt. Die entstehenden negativen Ionen und ihr Spektrum sind für die Atom- und Astrophysik von Interesse. Ähnlich wie das Wasserstoff-Affinitätskontinuum an der spektralen Verteilung des Sonnenlichtes wesentlich beteiligt ist¹, vermutet man für die Spektren kalter Sterne eine Beteiligung des Chlor-Affinitätskontinuums^{2, 3}.

Qualitativ wurde das Chlor-Affinitätskontinuum im Stoßrohr von BERRY^{4, 5} und PIETSCH⁶ sowie im Lichtbogen von MÜCK und POPP⁷ nachgewiesen und aus der langwelligen Kontinuumsgränze die Elektronenaffinität des Chlors bestimmt. Es zeigte sich, daß das Halogen Chlor die größte Elektronenaffinität aller Elemente besitzt.

Ein Versuch zur quantitativen Messung des „Minus“-Kontinuums von Chlor (Affinitäts- und freifrei-Kontinuum der Elektronen und Chloratome) wurde von HENNING⁸ mit Hilfe eines in Chlorgas bei Atmosphärendruck betriebenen zylindersymmetrischen Hochstrombogens unternommen. Ein Affini-

tätskontinuum konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die quantitative Messung des Fluor-Affinitätskontinuums von POPP⁹ zeigt jedoch eine einfache und relativ gute Möglichkeit zur Messung von Affinitätskontinua auf. Dazu wird ein zylindersymmetrischer Lichtbogen in dem zu untersuchenden Gas bei Atmosphärendruck und Stromstärken unter 10 Ampère betrieben, um bei den dabei auftretenden niederen Temperaturen ein möglichst großes Verhältnis von Affinitätskontinuum zum Untergrund zu erhalten. Diese Methode wird hier zur quantitativen Messung des Chlor-Affinitätskontinuums ebenfalls angewendet und der Einfluß der bei Niederstrom-Lichtbögen auftretenden Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht berücksichtigt.

1. Messungen

1.1 Der Chlor-Lichtbogen

Da das Halogen Chlor im Gegensatz zu Fluor Quarzglas nicht angreift, kann das Lichtbogenegefäß im wesentlichen aus einem wassergekühlten Quarzrohr hergestellt werden. Um die Strahlung des Bogenkerns be-

¹ R. WILDT, Astrophys. J. 89, 295 [1939].

² R. WILDT, Astrophys. J. 89, 611 [1939].

³ R. KANDEL, C. R. Acad. Sci. Paris 262 B, 309 [1966].

⁴ R. S. BERRY, C. W. REIMANN u. G. N. SPOKES, J. Chem. Phys. 37, 2278 [1962].

⁵ R. S. BERRY u. C. W. DAVID, Atomic Collision Processes, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1964, S. 453.

⁶ G. PIETSCH, Z. Naturforsch. 22 a, 2127 [1967].

⁷ H.-P. POPP, 8. Intern. Conf. Phenomena Ionized Gases, Springer, Wien 1967, S. 448.

⁸ H. HENNING, Z. Phys. 169, 467 [1962].

⁹ H.-P. POPP, Z. Naturforsch. 22 a, 254 [1967].



obachten zu können, muß die im UV-Spektralbereich besonders starke kontinuierliche Absorption der kalten Cl_2 -Schichten verhindert werden. Bei end-on-Beobachtung kann dies einfach durch die Ablösung der Enden des Cl-Bogens durch Edelgasbögen erfolgen. Das Prinzip ist in der schematischen Darstellung des verwendeten Lichtbogenegefäßes Abb. 1 zu erkennen. In der Mitte des Lichtbogenegefäßes wird Chlor und bei den Elektroden Argon in jeweils kleinen Mengen (1 cm^3 pro sec) eingeleitet. Zwei zwischen diesen Einstromöffnungen angebrachte Austrittsöffnungen, bei denen der Gefäßquerschnitt etwas verengt ist, gewährleisten eine gute Trennung der Chlorbogensäule von den beiden Argonteilbögen an den Enden. Da die seitlich versetzten Wolframelektroden in Argon betrieben werden, wird gleichzeitig ein Verbrennen der heißen Elektroden in Chlor verhindert.

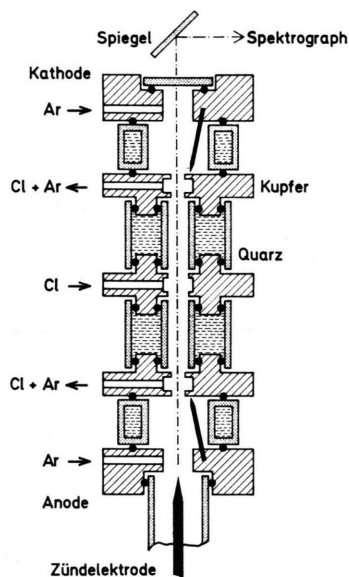


Abb. 1. Schematische Darstellung des Cl-Lichtbogenegefäßes.

Der Durchmesser des Chlor-Lichtbogenegefäßes beträgt 8 mm, die Länge der Chlorbogensäule 9,6 cm. Die Elektrodenhalterungen sowie die Gas-Ein- und Auslässe sind aus Kupfer gefertigt, die Dichtungen zu den Quarzrohren bestehen aus O-Ringen. Die Zündung des Lichtbogens erfolgt in reinem Argon durch Berührung mit Hilfe einer beweglichen Zündelektrode.

1.2 Registrierung der Spektren

Der Kern des Chlor-Lichtbogens wird end-on über einen Umlenkspiegel telezentrisch mit kleinem Öffnungswinkel (1 : 200) auf den 1 mm hohen Eintrittspalt eines subtraktiv arbeitenden Quarz-Doppelmonochromators abgebildet. Durch gleichförmige Verschiebung des Monochromator-Mittelspaltes liefert der am

Austrittsspalt angebrachte Photomultiplier (EMI 9661 B) ein der Strahlungsintensität proportionales Signal, welches mit einem synchron laufenden Schreiber als Funktion der Zeit bzw. der Wellenlänge aufgezeichnet werden kann. Über den Umlenkspiegel kann zur absoluten Eichung der Registriereinrichtung eine Normallichtquelle (Graphitniederstrombogen nach EULER¹⁰) eingeblendet werden. Die Grenzen des ausmeßbaren Spektralbereiches sind in Richtung langer Wellen durch die zu geringe Dispersion des Monochromators und in Richtung kurzer Wellen durch die dort auftretende Unsicherheit des Strahlungsnormals, sowie durch den begrenzten Spektralbereich des Photomultipliers zu 4600 Å bzw. 2400 Å gegeben.

Die im ultravioletten Spektralbereich ausgeführten spektralen Registrierungen der Strahlung aus der Cl-Lichtbogenachse zeigen ein in der Intensität dominierendes Chlor-Affinitätskontinuum, welches frei von störenden Spektrallinien ist (Abb. 2). Die kurzen Argonbogensichten zwischen den Gasauslässen und den Elektroden liefern nur einen vernachlässigbaren Anteil am Spektrum, da sogar die stärksten Argonlinien kaum wahrnehmbar auftreten.

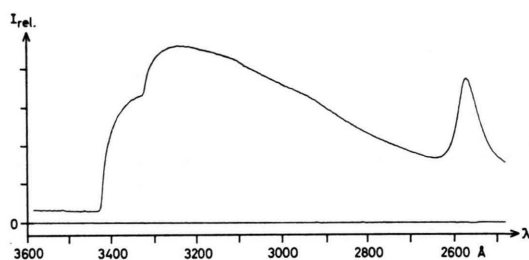


Abb. 2. Originalregistrierung des Cl-Affinitätskontinuums.

Im sichtbaren Spektralbereich läßt sich die Temperatur des Cl-Lichtbogens aus den spektralen Registrierungen der Absolutintensität der Cl-I-Linie 4526,2 Å bestimmen. Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der auftretenden Kontinua werden alle Messungen bei fünf verschiedenen Stromstärken im Bereich von 1,8 bis 8,1 Ampere durchgeführt. Bemerkenswert ist die gute Stabilität des Chlorlichtbogens; Intensitätsschwankungen liegen wesentlich unter 1%.

1.3 Charakteristikkmessungen

Zur Abschätzung des thermodynamischen Gleichgewichtes im Chlor-Niederstrombogen benötigt man neben den entsprechenden Stoßquerschnitten der Plasmateilchen die Feldstärke-Stromstärke-Charakteristik des Lichtbogens. Eine Feldstärkemessung an der Cl-Lichtbogensäule selbst ist nicht möglich, da eine metallische Sonde (z.B. Chlor-Einlaß in der Mitte des Lichtbogens), ähnlich wie beim SF_6 -Lichtbogen¹¹, keinen Kontakt mit der Bogensäule bekommt. Dieser Kontakt kann jedoch in der Mischzone von Chlor und Argon an

¹⁰ J. EULER, Ann. Phys. Leipzig **11**, 203 [1953].

¹¹ D. W. GEORGE, P. H. RICHARDS u. D. T. SWIFT-HOOK, wie 7, S. 234.

den beiden Gasauslässen erhalten werden. Die so zwischen den beiden Gasauslässen liegende und statisch meßbare Spannung entspricht weitgehend der Feldstärke des gesamten Chlorbogens. Die gemessene Charakteristik ist in Abb. 3 dargestellt.

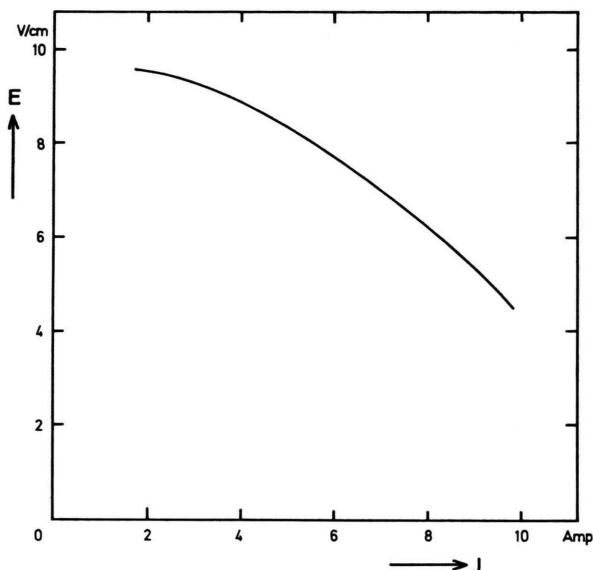


Abb. 3. Feldstärke-Stromstärke-Charakteristik des Cl-Lichtbogens bei 8 mm Gefäßdurchmesser.

2. Auswertung

2.1 Die langwelligen Grenzen des Affinitätskontinuums

Entsprechend der Aufspaltung des Grundniveaus der Chloratome in die beiden Zustände $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ treten zwei benachbarte langwellige Grenzen des Affinitätskontinuums auf (Abb. 2), die etwa bei den von BERRY^{4,5} und PIETSCHE⁶ gemessenen Wellenlängen liegen. Theoretisch sollten die ungestörten langwelligen Grenzen mit dem Untergrund eine scharfe Kante bilden, sie zeigen jedoch mit zunehmender Temperatur eine sich vergrößernde Verschmierung, die trotz der geringen Dispersion und Auflösung des verwendeten Doppelmonochromators noch deutlich zu erkennen ist. Sie ist für die erste langwellige Grenze bei der niedrigsten und höchsten gemessenen Temperatur in Abb. 4 dargestellt. Wegen der vermutlich durch Mikrofelder verursachten Verschmierung der Kontinuums Grenzen hängt die genaue Bestimmung der Grenzwellenlänge etwas von der verwendeten Extrapolationsmethode ab. In Abb. 4 ist eine von Berry angewendete Methode einge-

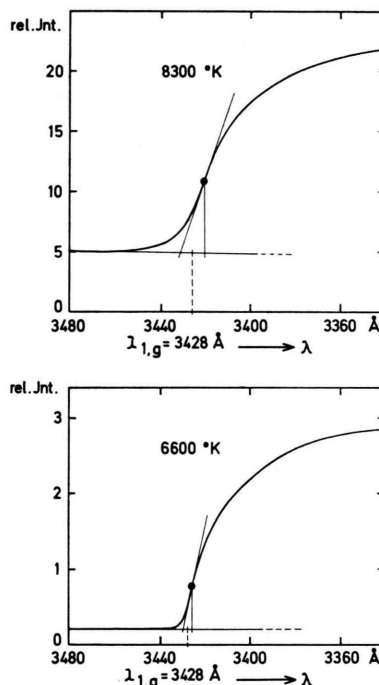


Abb. 4. Verschmierung der ersten langwelligen Grenze des Cl-Affinitätskontinuums.

zeichnet, bei der die Tangente im Wendepunkt des Kontinuumanstieges mit dem extrapolierten Untergrund zum Schnitt gebracht und das Lot vom Wendepunkt auf den Untergrund gefällt wird. Die Mitte des so begrenzten Wellenlängenintervalles wird als Grenzwellenlänge festgelegt. Für die beiden in Abb. 4 dargestellten Kontinuums kanten erhält man mit dieser Methode übereinstimmende Grenzwellenlängen von 3428 Å und nach der Umrechnung in Energien eine Elektronenaffinität von 3,616 eV. Die von Berry in Absorption und Emission gefundene Grenzwellenlänge von 3424 Å⁴ und 3427 Å⁵ sowie die von Pietsch nach der Methode von Berry ermittelte von 3430 Å⁶ stimmt innerhalb der angegebenen Unsicherheiten mit dem hier gefundenen Wert überein.

Für die zweite langwellige Grenze des Affinitätskontinuums wird mit der oben beschriebenen Methode ein Wert von 3326,5 Å gefunden. Die sich ergebende Energiedifferenz zwischen erster und zweiter Kante entspricht mit 887 cm⁻¹ innerhalb der Ungenauigkeit von ± 3 Å dem bekannten Wert der Grundniveaufspaltung des Chloratoms von 881 cm⁻¹¹².

¹² CH. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circular 467 [1949].

Die Intensitäten der zu den beiden Kanten gehörenden Anteile des Affinitätskontinuums zeigen weitgehend das gleiche Verhältnis wie die statistischen Gewichte der Cl-Grundniveaus von 2 : 1. Die genaue Ausmessung der Kantenverschmierung mit Hilfe eines Spektrographen großer Dispersion und Auflösung soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

2.2 Plasmazusammensetzung

Zur Berechnung der Achsentemperaturen aus den gemessenen Absolutintensitäten einer Cl-I-Linie wird die Neutralteilchendichte n_{Cl} und zur Abschätzung des Untergrundes die Dichte der Elektronen n_e und positiven Ionen n_{Cl^+} benötigt. Ferner ist die Kenntnis der Teilchendichte der negativen Ionen n_{Cl^-} erforderlich, um nach der Trennung des Affinitätskontinuums vom Untergrund den atomaren Absorptionskoeffizienten angeben zu können.

Die Berechnung der Teilchendichten erfolgt durch die Lösung des bekannten Gleichungssystems, bestehend aus:

Saha-Gleichungen:

$$S_{\text{Cl}}(T) = \frac{n_e n_{\text{Cl}^+}}{n_{\text{Cl}}} ; \quad S_{\text{Cl}^-}(T) = \frac{n_e n_{\text{Cl}}}{n_{\text{Cl}^-}} ;$$

Daltonsches Gesetz:

$$p = (n_{\text{Cl}} + n_{\text{Cl}^+} + n_{\text{Cl}^-} + n_e) k T$$

und

Quasineutralitätsbeziehung:

$$n_e + n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Cl}^+} .$$

Bei den Saha-Gleichungen $S(T)$ wird die Erniedrigung der Ionisierungsspannung des Chlors von 13,01 eV¹² nach UNSÖLD¹³ berücksichtigt und für die Elektronenaffinität der gefundene Wert von 3,62 eV verwendet. Das sich ergebende Teilchendichtediagramm ist in Abb. 5 dargestellt, es gilt für den bei den Experimenten herrschenden Atmosphärendruck von $p = 715$ mm Hg.

2.3 Temperaturbestimmung

Mit der Messung der Absolutintensität der Cl-I-Linie 4526,2 Å (Übergang $4s^2P_{3/2} \rightarrow 5p^2P_{3/2}^0$) und der Länge der Chlorbogensäule, sowie der Bestimmung der Neutralteilchendichte sind zusammen mit der von FOSTER¹⁴ angegebenen Übergangswahrscheinlichkeit $A_n^m = 4,07 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1} \pm 2\%$ alle Größen zur Bestimmung der Temperatur bekannt. Für

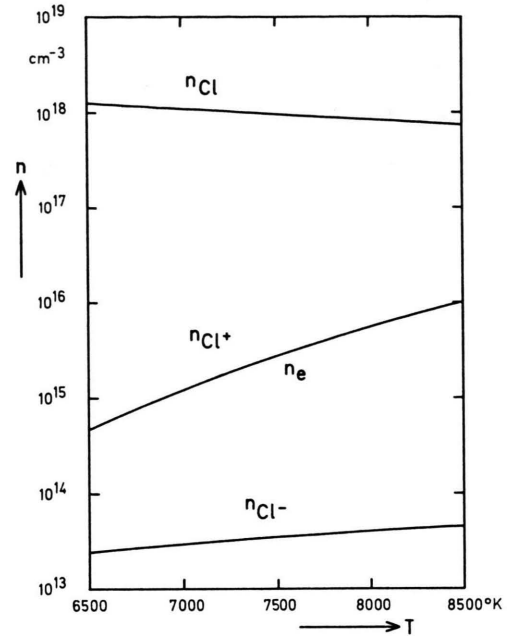


Abb. 5. Teilchendichtediagramm des Chlorplasmas für $p = 715$ mm Hg.

die Bogenstromstärken von 1,8, 4,8 und 8,1 Ampere erhält man Achsentemperaturen von 6612, 7615 und 8285 °K, welche auf 6600, 7600 und 8300 °K gerundet werden.

2.4 Der Absorptionskoeffizient der kontinuierlichen Strahlung

Die gemessene Intensität der Kontinua $I(\lambda, T)$ wird nach Division durch die Länge der Chlorbogensäule l mit Hilfe des Kirchhoffschen Gesetzes

$$I(\lambda, T)/l = \kappa(\lambda, T) B(\lambda, T)$$

und der ausgeführten Temperaturbestimmungen in den Absorptionskoeffizienten $\kappa(\lambda, T)$ umgerechnet. Dies erfolgt unter der Berücksichtigung der induzierten Emission und für Wellenlängenabstände zwischen 5 bis 10 Å. Abb. 6 zeigt den so gewonnenen Absorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge für drei verschiedene Temperaturen.

Bemerkenswert an dem Verlauf der Absorptionskoeffizienten ist das große Verhältnis von Affinitätskontinuum zu Untergrund, welches den Fehler bei der Trennung der beiden Kontinua klein hält. Betrachtet man speziell das Verhältnis V des Affinitätskontinuums bei 3000 Å zum Untergrund bei 3500 Å

¹² A. UNSÖLD, Z. Astrophys. **24**, 355 [1948].

¹⁴ E. W. FOSTER, Proc. Phys. Soc. London **80**, 882 [1962].

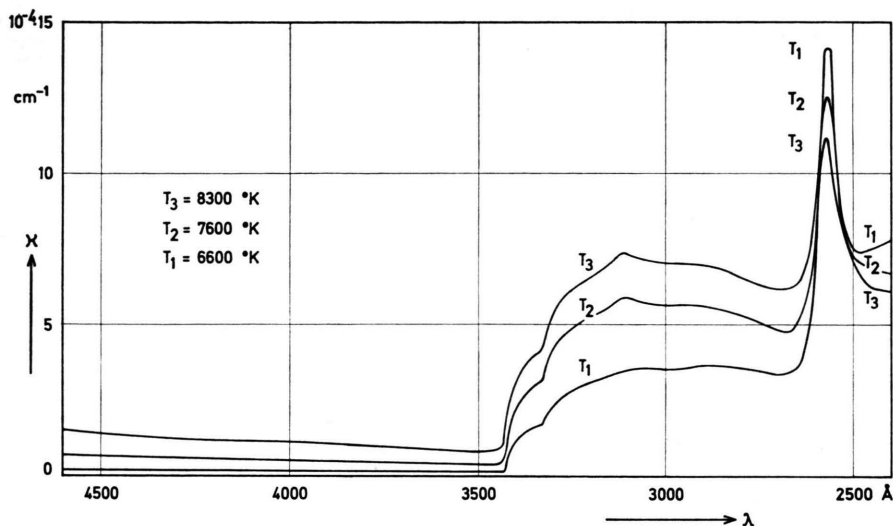


Abb. 6. Absorptionskoeffizient der gesamten kontinuierlichen Strahlung als Funktion der Wellenlänge für drei verschiedene Temperaturen.

als Funktion der Temperatur in Abb. 7, so erkennt man bei ca. 7000 °K ein Maximum mit dem Wert $V = 29$. In Richtung höherer Temperaturen nimmt V schnell ab, da die Rekombinationskontinua der Elektronen und positiven Chlorionen bedeutend stärker als das Affinitätskontinuum zunehmen. Die Abnahme von V in Richtung niedriger Temperaturen ist zunächst unerwartet und kann nur mit dem Auftreten eines bei der Trennung der Kontinua zu diskutierenden frei-frei-Kontinuums der Elektronen im Feld der Chloratome oder eines Molekülkontinuums erklärt werden.

Auf dem Affinitätskontinuum erscheint (Abb. 6) bei 2570 Å eine breite „Linie“, die nicht, wie ur-

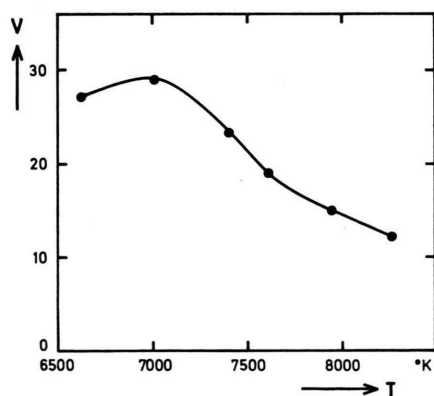


Abb. 7. Verhältnis V von Affinitätskontinuum bei 3000 Å zum Untergrund bei 3500 Å als Funktion der Bogentemperatur.

sprünglich angenommen wurde⁷, durch eine verbreiterte Linie des negativen Chlorions erklärt werden kann. Vielmehr läßt schon die starke Abnahme dieser „Linie“ mit steigender Temperatur auf eine Bande des Chlormoleküls schließen. Messungen mit einem hochauflösenden 2 m-Gitterspektrographen zeigen in der Tat feine Strukturen in dieser „Linie“, die sich eindeutig als Bandenköpfe einer bekannten, äußerst diffusen Chlormolekülbände^{15, 16} identifizieren lassen.

Das Affinitätskontinuum des Fluors zeigte bei 3025 Å eine breite „Linie“ mit kleiner Intensität⁷, deren Temperaturabhängigkeit die Interpretation als eine durch Autoionisation verbreitete Linie des negativen Fluorions zuließ. Erklären ließ sich diese Linie als Übergang von einem im Kontinuum liegenden „compound state“ (shape-Resonanz) in den Grundzustand des negativen Ions. In Analogie dazu zeigt sich auf dem Chloraffinitätskontinuum (Abb. 6) bei 3100 Å eine weitere breite „Linie“, deren Temperaturgang, Halbwertsbreite und Übergangswahrscheinlichkeit eine Deutung als Linie des negativen Chlorions erlaubt.

2.5 Die Trennung des Affinitätskontinuums vom Untergrund

Um das Affinitätskontinuum genau vom Untergrund trennen zu können, sollte der Untergrund theoretisch gut bekannt sein. Interpretiert man den

¹⁵ W. H. B. CAMERON u. A. ELLIOTT, Proc. Roy. Soc. London **169 A**, 463 [1939].

¹⁶ P. VENKATESWARLU, Proc. Indian Acad. Sci. **26 A**, 22 [1947].

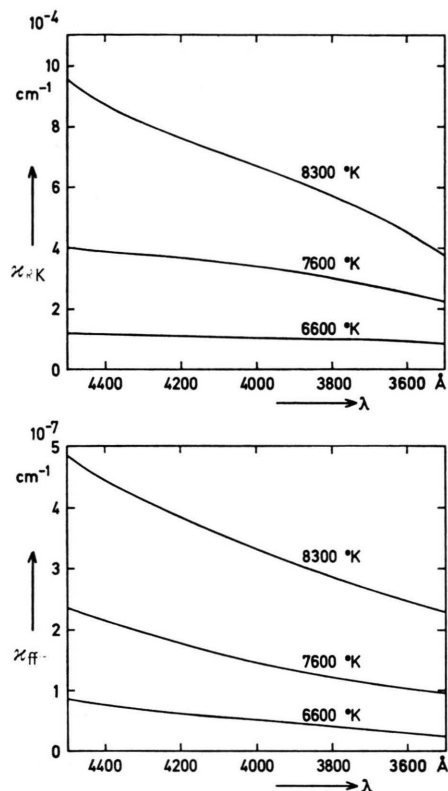


Abb. 8. Absorptionskoeffizient des Restkontinuums als Funktion der Wellenlänge.

Abb. 9. Absorptionskoeffizient des frei-frei-Kontinuums der Elektronen im Feld der Chloratome nach KANDEL¹⁹.

Untergrund als Rekombinations- und frei-frei-Kontinuum der Elektronen und positiven Ionen, so kann er nach KRAMERS und UNSÖLD¹⁷ wasserstoffähnlich abgeschätzt werden. Mit $Z_{\text{eff}} = 1$ erhält man für die gemessenen Temperaturen Werte, die weit unter den am Untergrund gemessenen liegen. Ein größerer Wert für Z_{eff} oder die Einführung eines ξ -Faktors etwa nach BIBERMAN und NORMAN¹⁸ bringen ebenfalls keine Übereinstimmung, da der Temperaturgang des gemessenen Untergrundes von der Kramers-Unsöld'schen Theorie stark abweicht. So liegt für die Temperatur von 6600 °K das Kramers-Unsöld-Kontinuum bei 4000 Å um den Faktor 11,5 unter dem gemessenen Kontinuum. Für $T = 7600$ °K bzw. $T = 8300$ °K beträgt dieser Faktor nur noch 3,8 bzw. 1,6.

¹⁷ A. UNSÖLD, Z. Astrophys. **8**, 32 [1934].

¹⁸ L. M. BIBERMAN u. G. E. NORMAN, Opt. Spectry. **8**, 230 [1966].

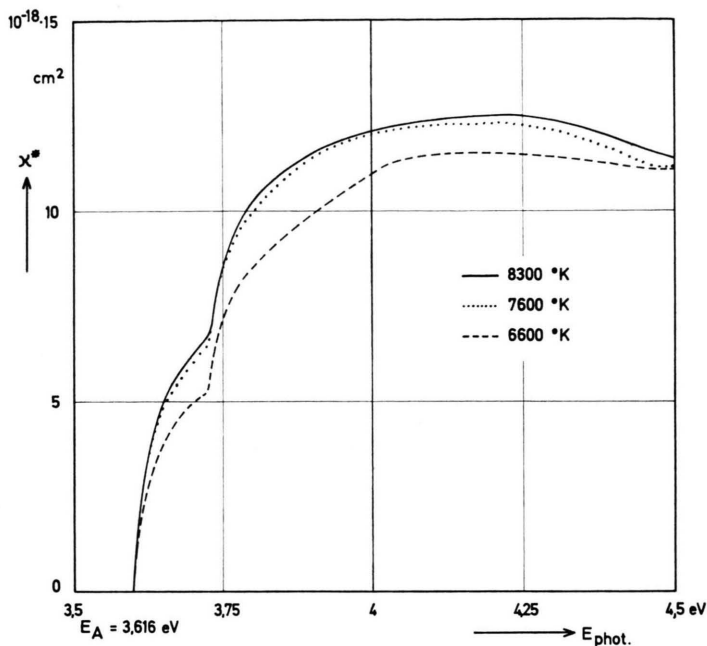


Abb. 10. Atomarer Absorptionskoeffizient des negativen Chlorions als Funktion der Photonenenergie.

Da der experimentell gefundene Temperaturgang des Untergrundes von der Kramers-Unsöld'schen Theorie nicht wiedergegeben werden kann, muß neben dem Rekombinations- und frei-frei-Kontinuum noch ein weiteres Kontinuum (Restkontinuum) auftreten, dessen Temperatur- und Wellenlängenverlauf durch Subtraktion des abgeschätzten Rekombinations- und frei-frei-Kontinuums vom gemessenen Kontinuum erhalten werden kann. Der Absorptionskoeffizient dieses Restkontinuums κ_{RK} ist in Abb. 8 als Funktion der Wellenlänge für die drei genannten Temperaturen aufgezeichnet. Bemerkenswert ist der Anstieg dieses Restkontinuums mit der Temperatur und in Richtung größerer Wellenlängen, der dem von KANDEL¹⁹ theoretisch gefundenen Verlauf des frei-frei-Kontinuums der Elektronen und neutralen Chloratome (frei-frei-Minus Kontinuum) weitgehend entspricht. Der Absorptionskoeffizient κ_{ff} des Chlor frei-frei-Minus Kontinuums nach Kandel und sein Verlauf mit der Wellenlänge und Temperatur ist in Abb. 9 gezeigt. Der Unterschied in den Absolutbeträgen zwischen κ_{RK} und κ_{ff} von mehr als zwei Zehnerpotenzen ist jedoch zu groß, um das gefundene

¹⁹ R. KANDEL, C. R. Acad. Sci. Paris **262 B**, 373 [1966].

Restkontinuum als frei-frei-Minus Kontinuum interpretieren zu können. Zur Erklärung würde man noch Messungen bis in den infraroten Spektralbereich hinein benötigen, die jedoch ebenfalls einer späteren Arbeit vorbehalten sein sollen.

Mit den oben besprochenen Tatsachen ist eine theoretische Erklärung des vor dem Affinitätskontinuum liegenden Untergrundes nicht möglich, so daß die Trennung der Kontinua durch eine lineare Extrapolation des Untergrundes in Richtung kürzerer Wellenlängen erfolgen muß. Wie bereits angedeutet, ist der Fehler bei dieser Trennmethode relativ klein, da das Verhältnis von Affinitätskontinuum zum Untergrund sehr günstig ist (Abb. 7) und der Untergrund einen mit der Wellenlänge weitgehend linearen Verlauf zeigt (Abb. 6).

2.6 Atomarer Absorptionskoeffizient

Der nach der Trennung vom spektralen Untergrund resultierende Absorptionskoeffizient des Affinitätskontinuums κ_{AK} wird noch von der aufstehenden Linie (3110 Å) durch Unterlaufen derselben befreit und durch die entsprechende Teilchendichte der negativen Chlorionen n_{Cl^-} dividiert. Nach Umrechnung der Wellenlängen in die entsprechenden Photonenenergien E_{phot} erhält man den in Abb. 10 gezeigten atomaren Absorptionskoeffizienten

$$\kappa^* = \kappa_{AK}/n_{Cl^-}$$

des negativen Chlorions als Funktion dieser Photonenenergien. Da zwischen dem Grundzustand des negativen Chlorions und seiner Ablösungsgrenze (Grundzustand des Chloratoms) kein diskreter Energiezustand existiert, sollte der gefundene atomare Absorptionskoeffizient von der Temperatur unabhängig sein. Aus Abb. 10 ist jedoch ersichtlich, daß für die niedrigste Temperatur von 6600 °K eine Abweichung vorliegt. Die Erklärung hierfür ist in einer Abweichung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei der kleinen Bogenstromstärke von 1,8 Ampere zu suchen.

2.7 Gleichgewichtsbetrachtungen

Die Einstellung einer einheitlichen Temperatur im Lichtbogen erfordert hinreichend viele Stöße zwischen den Elektronen, die ihre Energie aus der Bogenfeldstärke aufnehmen, und den schweren Teilchen. Da der Wirkungsquerschnitt von Neutralteilchen gegenüber Elektronen relativ klein ist, kann sich bei kleinen Elektronen- und Ionendichten

($< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), d. h. bei niederen Temperaturen ($< 7000 \text{ °K}$) oder Bogenstromstärken ($< 3 \text{ Amp.}$) keine einheitliche Temperatur einstellen. Hinzu kommt ein Anwachsen der Bogenfeldstärke bei kleinen Bogenströmen (Abb. 3), so daß die Elektronen bis zum nächsten Stoß eine relativ große Energie aufnehmen können. Die Temperatur der Elektronen wird deshalb über der Gastemperatur (Temperatur der schweren Teilchen) liegen.

Kennt man die Stoßquerschnitte der schweren Teilchen gegenüber Elektronen sowie die Lichtbogencharakteristik, so läßt sich das Verhältnis von Elektronen- zu Gastemperatur mit einer von MENTEL²⁰ angegebenen Formel in guter Näherung berechnen. Mit der in Abb. 3 gezeigten Lichtbogencharakteristik und den vorsichtig abgeschätzten Stoßquerschnitten von Chloratom-Elektron mit $6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und von positivem Chlorion-Elektron mit $3,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ (7600 °K) wurde das Verhältnis von Elektronen zu Gastemperatur berechnet und in Abb. 11 als

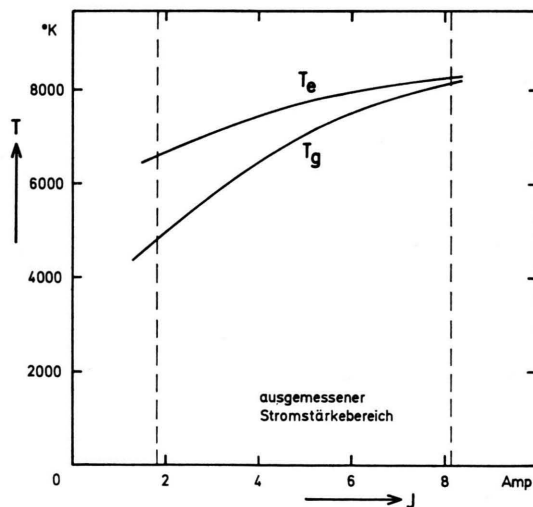


Abb. 11. Berechnete Abweichung vom Temperaturgleichgewicht als Funktion der Bogenstromstärke.

Funktion der Bogenstromstärke dargestellt. Es zeigt sich, daß für die größte verwendete Bogenstromstärke von 8,1 Amp. eine einheitliche Temperatur von 8300 °K gewährleistet ist, während für die kleinste Bogenstromstärke von 1,8 Amp. eine Abweichung von 30% auftritt. Die praktische Übereinstimmung der atomaren Absorptionskoeffizienten

²⁰ K. BEHRINGER, W. KOLLMAR u. J. MENTEL, Messung der Wärmeleitfähigkeit von H₂ bis 7000 °K, erscheint demnächst in Z. Phys.

für 8300 und 7600 °K (Abb. 10) zeigt ebenfalls an, daß der ausgezogen eingezeichnete Verlauf für 8300 °K sicher dem temperaturunabhängigen Verlauf des atomaren Absorptionskoeffizienten entspricht und kein Fehler von der Seite des Nichtgleichgewichtes zu erwarten ist.

3. Fehlerabschätzung

Mit einer Unsicherheit des verwendeten Strahlungsnormals von $\pm 10\%$, der Übergangswahrscheinlichkeit von $\pm 2\%$ und der Bogenlänge von $\pm 5\%$ ergibt sich eine Unsicherheit in der Temperaturbestimmung von $dT/T = \pm 1\%$.

Mit den Unsicherheiten des Strahlungsnormals und der Bogenlänge sowie der Planck-Funktion von $\pm 20\%$ (mit $dT/T = \pm 1\%$) ist der Gesamtabsorptionskoeffizient

der Kontinua mit einer Unsicherheit von $d\kappa/\kappa = \pm 23\%$ behaftet.

Für die Trennung des Affinitätskontinuums vom Untergrund und von aufsitzenden Banden oder Linien wird ein Fehler von $\pm 5\%$ angenommen. Damit und mit der Unsicherheit der Teilchendichten von $\pm 10\%$ erhält man für den atomaren Absorptionskoeffizienten des negativen Chlorions eine Unsicherheit von

$$d\kappa^*/\kappa^* = \pm 25\%.$$

Die langwelligen Grenzen des Affinitätskontinuums bei 3428 und 3326,5 Å sind infolge der Kantenverschmierung nicht genauer als ± 3 Å angebbbar. In Photonenenergien umgerechnet erhält man die Werte 3,616 und 3,727 eV $\pm 0,003$ eV.

Die Verfasser danken Herrn Professor H. MAECKER für die Förderung dieser Arbeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die bereitgestellten Mittel.