

Untersuchung der Ionenumladung bei Gasentladungen in N₂—O₂-Gemischen

HORST RÖMLING

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 393—398 [1969]; eingegangen am 30. November 1968)

Ionic Charge Exchange in Gas Discharges in N₂—O₂-Mixtures. — The charge exchange reaction $N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$ influences the ion current of pulsed Townsend discharges in N₂—O₂-mixtures. This influence is investigated in mixtures with 1...20% oxygen at reduced electric fields from 100 to 500 V/cm Torr in a range of total pressure from 1 to 10 Torr. A least squares fit of the theoretical ion currents to the experimental ones allows to determine drift velocities of O₂⁺-ions in the mixtures and rate constants of the charge exchange reaction.

In Stickstoff mit einem geringen Zusatz von Sauerstoff haben O₂⁺-Ionen eine erheblich größere Driftgeschwindigkeit als N₂⁺-Ionen, da der Ladungsaustausch mit den Muttermolekülen bei den N₂⁺-Ionen wesentlich häufiger auftritt als bei den O₂⁺-Ionen. Daher muß die Umladungsreaktion



den Stromverlauf einer unselbständigen Gasentladung in einem solchen Gasgemisch stark beeinflussen, da hierbei langsame N₂⁺-Ionen durch schnellere O₂⁺-Ionen ersetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird dieser Stromverlauf in einer planparallelen Entladungsstrecke im E/p-Bereich von 100 bis 500 V/cm Torr und bei Drucken bis zu 10 Torr oszillographisch untersucht, um die Reaktionskonstante der Umladung (1) und die Driftgeschwindigkeit der O₂⁺-Ionen zu ermitteln*. Dafür muß die mittlere Lebensdauer der N₂⁺-Ionen von der gleichen Größenordnung sein wie die Driftzeit der Ionen durch die Entladungsstrecke. Das ist bei Sauerstoffpartialdrucken von einigen Zehntel Torr der Fall. Außerdem muß vorausgesetzt werden, daß das Auftreten von anderen Ionen als N₂⁺ und O₂⁺ ausgeschlossen ist. In reinem Stickstoff können unter den vorliegenden Bedingungen noch die Ionen N⁺, N₃⁺ und N₄⁺ auftreten. McAfee und Edelson¹ zeigten aber, daß bei Townsend-Entladungen im E/p-

Bereich über 100 V/cm Torr der Anteil von N₄⁺ sehr viel geringer ist als der von N₂⁺-Ionen, und daß N₃⁺-Ionen über 125 V/cm Torr seltener als N⁺-Ionen sind. Bei den im untersuchten E/p-Bereich auftretenden Elektronenenergien ist nach Kieffer und Dunn² der Ionisationsquerschnitt für N⁺ aus N₂ sehr viel kleiner als für N₂⁺, so daß auch die N⁺- und N₃⁺-Ionen vernachlässigt werden können. Aus dem gleichen Grunde kann in den Gemischen mit O₂ die Erzeugung von O⁺-Ionen unberücksichtigt bleiben.

Das Auftreten von negativen Sauerstoffionen ist bei kleinen Sauerstoffanteilen am Gemisch bei den vorliegenden E/p-Werten als unwesentlich anzusehen³. Die Umladungsreaktion N₂⁺ + O₂ → NO⁺ + NO kann auf Grund der gegenüber der Reaktion (1) um den Faktor 3·10³ kleineren Reaktionskonstanten ausgeschlossen werden⁴.

Im angegebenen E/p-Bereich erfolgt eine Aufheizung der driftenden Ionen im Feld zu mittleren Energien von 0,1 bis 0,4 eV. Hier liegen zum Vergleich Werte der Reaktionskonstanten der Umladung (1) von Golden et al.⁵ vor. Für thermische Energien war die Reaktionskonstante aus Afterglow-Messungen^{6–8} und den Massenspektrometer-Messungen von Warneck⁴ sowie für Energien größer als 4 eV der Wirkungsquerschnitt aus Experimenten mit gekreuzten Strahlen bekannt⁹.

* Die vorliegende Untersuchung der Reaktion (1) unter diesen Bedingungen erfolgte auf Grund von Beobachtungen bei der Messung der Lebensdauer von metastabilen N₂-Molekülen in N₂—O₂-Gemischen, s. H. Krisch, Z. Phys. **208**, 322 [1968].

¹ K. B. McAfee u. D. Edelson, C. R. VI^e Conf. Intern. Phénomènes d'Ionisation dans le Gaz, Paris 1963, Tome I, 299.

² L. J. KIEFFER u. G. H. DUNN, Rev. Mod. Phys. **38**, 1 [1966].

³ L. FROMMHOLD, Fortschr. Phys. **12**, 597 [1964].

⁴ P. WARNECK, J. Chem. Phys. **46**, 502 [1967].

⁵ D. E. GOLDEN, G. SINOTT u. R. N. VARNEY, Phys. Rev. Letters **20**, 239 [1968].

⁶ W. L. FITE, J. A. RUTHERFORD, W. R. SNOW u. V. A. J. VAN LINT, Discussions Faraday Soc. **33**, 264 [1962].

⁷ P. D. GOLDAN, A. L. SCHMELTEKOPF, F. C. FEHSENFELD, H. I. SCHIFF u. E. E. FERGUSON, J. Chem. Phys. **44**, 4095 [1966].

⁸ F. C. FEHSENFELD, A. L. SCHMELTEKOPF u. E. E. FERGUSON, Planetary Space Sci. **13**, 219 [1965].

⁹ R. F. STEBBINGS, B. R. TURNER u. J. A. RUTHERFORD, J. Geophys. Res. **71**, 771 [1966].



I. Meßmethode

a) *Apparatur:* Es wurde eine UHV-Glasapparatur mit einem Enddruck von einigen 10^{-9} Torr benutzt. Die Leckrate war so gering, daß die Verunreinigungen am Ende jeder Messung insgesamt kleiner als 10^{-6} Torr waren. Auch die Reinheit der Gasgemische (Qualität „reinst“ der Firma Linde) war so hoch, daß Stöße der N_2^+ -Ionen mit anderen als N_2 - oder O_2 -Molekülen nicht in Betracht gezogen zu werden brauchten. Die Entladungsstrecke bestand aus zwei planparallelen Nickelelektroden mit dem festen Abstand 1 cm und 4 cm Durchmesser, wovon ein Zentralbereich mit 5 bis 7 mm Durchmesser für die Entladung benutzt wurde. Die Auslösung der primären Elektronen erfolgte durch einen UV-Lichtblitz von der Halbwertsbreite 20 ns. Der von den im Feld driftenden Ionen im Außenkreis der Elektroden erzeugte Strom wurde oszillographisch registriert. Alle Drücke wurden auf 0°C reduziert.

b) *Stromverlauf:* Die durch den UV-Blitz ausgelösten Primärelektronen erzeugen auf ihrem Weg zur Anode durch Stoßionisation einen Schwarm von N_2^+ - und O_2^+ -Ionen, deren Dichte exponentiell zur Anode hin zunimmt. Die beiden Ionensorten driften mit Geschwindigkeiten v_1 bzw. v_2 unter dem Einfluß des angelegten Feldes zur Kathode zurück. Die kinetische Temperatur der Ionen ist durch das Verhältnis Feldstärke zu Druck (E/p) bestimmt. Die Dichte n_1 der N_2^+ -Ionen nimmt auf dem Weg zur Kathode durch Umladung mit O_2 -Molekülen, deren Dichte n_2 sei, ab. Für diese binäre Reaktion gilt

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -k n_1(t) n_2(t), \quad (2)$$

wobei k die Reaktionskonstante ist. Da stets $n_2 \gg n_1$ ist, kann n_2 als konstant angesehen werden. Bezeichnet man $1/k n_2 = \tau$ als Umladungszeitkonstante, so folgt durch Integration von (2)

$$n_1(t) = n_1(0) e^{-t/\tau}. \quad (3)$$

Danach wird eine N_2^+ -Ionenwolke der Gesamtzahl N_1 , die von der Elektronenlawine erzeugt wurde, bei Umladung auf O_2^+ -Ionen im Außenkreis der Strecke den Strom

$$I(t) = \frac{e_0 N_1}{d} [v_1 e^{-t/\tau} + v_2 (1 - e^{-t/\tau})] \quad (4)$$

(e_0 ist die Elementarladung und d die Länge der Entladungsstrecke) verursachen. Stellt man die Entladung der Ionen bei Erreichen der Kathode in Rechnung, so geht (4) über in

$$I(t) = \frac{e_0 N_1}{d} \left[v_1 (1 - e^{-z(d-v_1 t)}) e^{-t/\tau} + v_2 \left(\{A - e^{-t/\tau}\} - \frac{e^{-z(d-v_2 t)}}{1+z(v_2-v_1)\tau} \{B - e^{-(1+z(v_2-v_1)t)\cdot t/\tau}\} \right) \right] \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } A &= B = 1 \text{ für } 0 \leq t \leq v_2/d; \\ A &= e^{-(v_2 t - d)/(v_2 - v_1) \tau} \text{ und} \\ B &= e^{-[(v_2 t - d)/(v_2 - v_1) \tau] \cdot [1+z(v_2 - v_1) \tau]} \\ &\text{für } v_2/d \leq t \leq v_1/d. \end{aligned}$$

Abb. 1 zeigt das Prinzip der Veränderung im Stromverlauf gegenüber einer Entladung, an der nur eine Ionensorte beteiligt ist: Anstatt aus einem Plateau abzufallen, steigt der Strom (5) zunächst an, fällt dann jedoch steil ab und erscheint dadurch verkürzt.

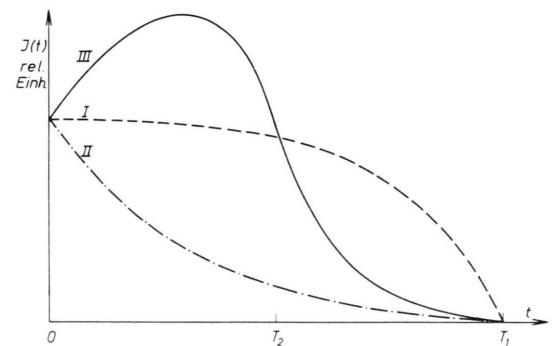


Abb. 1. Schematische Darstellung des Stromverlaufs, der durch die primär erzeugten N_2^+ -Ionen hervorgerufen wird. I: Ionstromverlauf ohne Umladung. II: Strom der bei Umladung abnehmenden N_2^+ -Ionen. III: Gesamtstrom (N_2^+ -Ionen und durch Umladung erzeugte O_2^+ -Ionen). (Laufzeit der N_2^+ -Ionen T_1 , der O_2^+ -Ionen $T_2 = \frac{1}{2} T_1$, Umladungszeitkonstante $\tau = 0,3 T_1$, Gasverstärkung $e^{ad} = 100$.)

Die ausführliche Ableitung der Gl. (5) und die Berechnung des Einflusses der durch die Elektronenlawine bereits gebildeten primären Sauerstoffionen sowie die Korrektur des Stromverlaufs bei Berücksichtigung der Nachlieferung von Elektronen durch Aufprall von Sauerstoffionen auf die Kathode soll hier nicht wiedergegeben werden.

c) *Auswertung der Oszillogramme:* Es zeigte sich, daß allein aus charakteristischen Punkten des durch (5) dargestellten Stromverlaufs eine Bestimmung der unbekannten Größen v_2 und τ praktisch nicht möglich ist. Deshalb wurden die theoretischen Stromverläufe den gemessenen nach der Gaußschen Methode der kleinsten Fehlerquadrate¹⁰ durch Variation von v_2 , τ und der Absoluthöhe angepaßt. — Die Rechnungen wurden auf der TR4 des Rechenzentrums der Universität Hamburg ausgeführt.

Die in das Anpaßverfahren einzusetzenden Parameter wurden entweder gemessen oder errechnet:

¹⁰ R. ZURMÜHL, Praktische Mathematik, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1965.

v_1 , die Stickstoffionendriftgeschwindigkeit, wurde in reinem Stickstoff gemessen. Vergleiche mit anderen Autoren^{11, 12} ergaben gute Übereinstimmung. Bei der Ermittlung der Driftgeschwindigkeit von Stickstoffionen im N₂—O₂-Gemisch bei einem bestimmten E/p ist für p der Partialdruck des Stickstoffs einzusetzen, da — wie sich später ergeben wird — der Umladungsquerschnitt für die Reaktion (1) nicht wesentlich kleiner als der gaskinetische Stoßquerschnitt ist, und damit fast jeder Stoß eines Stickstoffions auf ein Sauerstoffmolekül die Umladung zur Folge hat. Darum wird die Driftgeschwindigkeit nur durch Stöße mit N₂-Molekülen bestimmt.

αd , der Exponent der Gasverstärkung, wurde aus der Elektronenkomponente des Entladungsstromes bestimmt.

α_1/α_2 , das Verhältnis der durch die Elektronenlawine gebildeten Stickstoff- und Sauerstoffionen, wurde berechnet unter der Annahme einer Maxwell-Verteilung der Energie der Elektronen in der Lawine. Nach Messungen von SCHLUMBOHM¹³ ist hier im betrachteten E/p -Bereich die mittlere Diffusionsenergie der Elektronen in Stickstoff und Sauerstoff etwa gleich, so daß sich im Gemisch auch ungefähr die gleiche mittlere Energie einstellen wird. Durch Faltung der Energieverteilung mit den Ionisierungswirkungsquerschnitten (es wurden die Werte von RAPP und GOLDEN¹⁴ benutzt) ergibt sich α_1/α_2 .

γ_2 , der Nachlieferungskoeffizient für Sauerstoffionen an der Kathode, wurde durch graphischen Vergleich von berechneten mit den gemessenen Ionenstromverläufen in reinem Sauerstoff grob abgeschätzt. Messungen von DE BITETTO und FISHER¹⁵ ergaben ähnliche Werte. Eine genaue Ermittlung war nicht nötig, da γ_2 nur Korrekturgröße ist.

Zur Auswertung wurden von jedem aufgenommenen Oszillogramm mindestens 10 Punkte $I(t_i)$ bestimmt, meistens in äquidistanten Schritten von 0,25 μs oder 0,5 μs . Um besonders bei kleinen Strömen das den Verläufen überlagerte Rauschen des Verstärkereingangskreises herauszumitteln, wurden je etwa 10 Oszillogramme bei denselben Bedingungen photographiert und die daraus gewonnenen $I(t_i)$ arithmetisch gemittelt.

Zur Demonstration der Güte der Anpassung und der verschiedenen möglichen Formen des Stromverlaufs gibt Abb. 2 einige der typischen Oszillogramme und die dazu errechneten Anpassungen mit den ermittelten Parametern wieder.

d) Die Grenzen dieser Auswertemethode sind dann erreicht, wenn einer der Parameter sehr wenig Einfluß auf die Form des Stromverlaufs hat. Das ist für die Bewertung der ermittelten Umladungszeitkonstanten von Bedeutung, da der Partialdruck

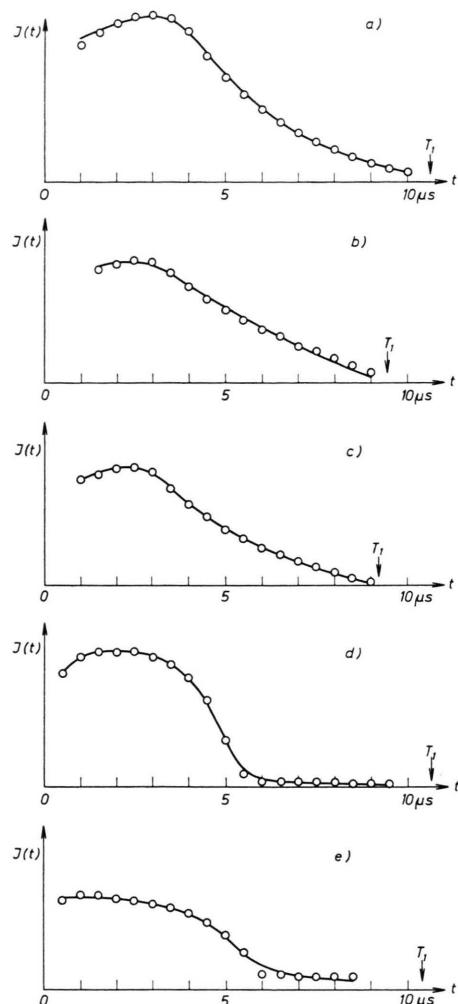


Abb. 2. Einige typische Stromoszillogramme (ausgezogene Linie) und dazu errechnete Anpassungen (Kreise). Ordinaten in relativen Einheiten.

Diagramm	a	b	c	d	e	
O ₂ -Anteil	1	2	5	10	20	%
p_0	9,65	5,41	3,66	10,9	9,1	Torr
E/p_0	113	142	143,5	102,4	95,6	V/cm Torr
αd	5,25	5,7	4,51	5,7	4,4	
γ_2	2	2	2	1	10	$\cdot 10^{-4}$
τ	5,4	7,19	5,87	0,55	0,33	μs
v_2	2,54	2,91	2,85	1,96	1,6	$\cdot 10^5 \text{ cm/s}$

des Sauerstoffs zwischen 0,01 Torr (1% O₂, 1 Torr Gesamtdruck) und 2 Torr (20% O₂, 10 Torr Gesamtdruck) variiert wurde, womit auch eine entspre-

¹⁴ D. RAPP u. P. ENGLANDER-GOLDEN, J. Chem. Phys. **43**, 1464 [1965].

¹⁵ D. J. DE BITETTO u. L. H. FISHER, Phys. Rev. **104**, 1213 [1956]; **111**, 390 [1958].

¹¹ R. N. VARNEY, Phys. Rev. **89**, 708 [1953].

¹² S.-B. WOO, J. Chem. Phys. **42**, 1251 [1965].

¹³ H. SCHLUMBOHM, Z. Physik **184**, 492 [1965].

chend große Variation in τ verbunden ist (siehe unten). Zur Auswertung zur Verfügung steht etwa die Zeitspanne $0,2 v_1/d \leq t \leq v_1/d$, da der erste Teil des Ionenstromverlaufs durch den Strom der primären Elektronenlawine, der ihm überlagert ist, verfälscht ist. Berücksichtigt wurden nur Umladungszeitkonstanten der Größe $0,15 v_1/d < \tau < 3 v_1/d$. In diesen Fällen war sichergestellt, daß während der ausgewerteten Zeitspanne mehr als 30% der N_2^+ -Ionen umgeladen wurden. Für die Bestimmung von v_2 wurden jedoch auch Oszillogramme herangezogen, bei denen die Auswertung ein sehr kleines τ ergab, denn im Grenzfall $\tau = 0$ errechnet sich ein reiner Sauerstoffionenstrom aus (5), aus dem dann gerade v_2 sehr genau zu ermitteln ist. Das Verhältnis v_2/v_1 ist im gesamten betrachteten E/p -Bereich $1,5 \dots 2$, so daß dabei Extremfälle nicht zu betrachten sind.

II. Ergebnisse und Diskussion

a) *Sauerstoffionendriftgeschwindigkeit.* Die sich ergebenden Driftgeschwindigkeiten der O_2^+ -Ionen sind in Abb. 3 in Abhängigkeit von E/p_0 dargestellt. Symbolmäßig unterschieden sind sie nach dem Mischungsverhältnis O_2/N_2 der Gasprobe, in der sie

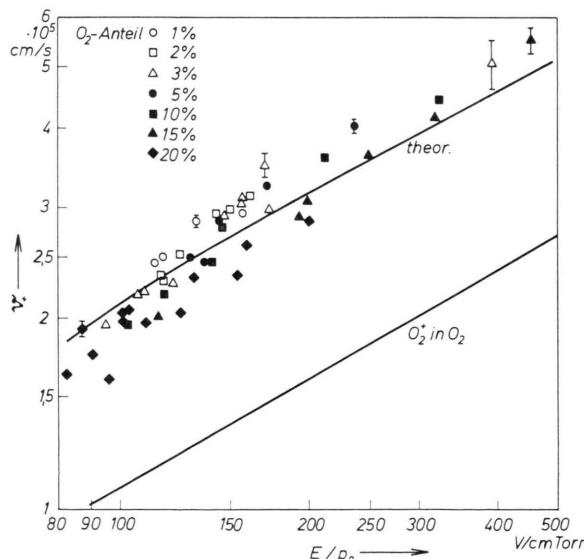


Abb. 3. Driftgeschwindigkeit von Sauerstoffionen (O_2^+) in Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen. Die eingezeichneten Fehlergrenzen sind aus der Fehlerquadratsumme der Anpassungsrechnung bestimmt. Driftgeschwindigkeit von O_2^+ in O_2 nach VARNEY¹¹.

gemessen wurden. Die schwach gekrümmte Kurve gibt den Verlauf der Driftgeschwindigkeit, die sich aus der von ALLIS¹⁶ angegebenen, von LANGEVIN¹⁷ und HASSE¹⁸ errechneten Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke unter der Annahme eines Stoßquerschnitts von 20 \AA^2 ergibt. Langevin und Hasse errechneten den Verlauf $v_+ (E/p)$ für den Übergang des Bereichs, in dem die Driftgeschwindigkeit durch Polarisation der Moleküle im Feld der Ionen bestimmt wird, in denjenigen, in dem im wesentlichen elastische Stöße harter Kugeln als Modell zu dienen haben.

Im Diagramm deutlich zu erkennen ist, daß die Driftgeschwindigkeit der Sauerstoffionen im Gemisch mit steigendem Sauerstoffanteil sinkt. Dieser Effekt ist zu erwarten, da bei größer werdendem Anteil der Stöße der O_2^+ -Ionen mit O_2 -Molekülen der Einfluß der Umladung $O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2^+$ merkbar die Driftgeschwindigkeit verkleinert. Die von VARNEY¹¹ gemessene Driftgeschwindigkeit von O_2^+ in O_2 ist unten in Abb. 3 als Gerade eingetragen.

b) *Umladungszeitkonstante:* Wie oben bereits beschrieben, ist $\tau = 1/k n_2$, es ist also τp_0 bis auf den Faktor $3,54 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ Torr}^{-1}$ die reziproke Reaktionskonstante. Aus diesem Grund ist in Abb. 4 τp_0 gegen E/p_0 aufgetragen.

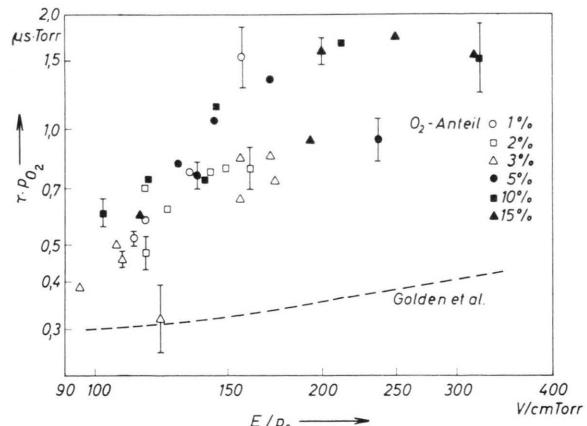


Abb. 4. Reduzierte Zeitkonstante τp_0 der Umladung $N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$. Eingezeichnete Fehlergrenzen sind aus der Fehlerquadratsumme der Anpassungsrechnung bestimmt. Zusammenhang zwischen E/p_0 und Gesamtdruck p_0 (siehe Text):

E/p [V/cmTorr]	p_0 [Torr]
100 ... 120	10 ... 5
120 ... 200	5 ... 2
200 ... 350	2 ... 1

¹⁶ W. P. ALLIS, in Hdb. d. Physik, Bd. XXI, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1956, S. 383.

¹⁷ P. LANGEVIN, Ann. Chim. Phys. 5, 245 [1905].

¹⁸ H. R. HASSE, Phil. Mag. 1, 139 [1926].

In Übereinstimmung mit STEBBINGS et al.⁹ werde ein Umladungsquerschnitt angenommen, der im Bereich kleiner Energien (Relativgeschwindigkeit $v_r < 10^6 \text{ cm/s}$) proportional zu v_r^{-1} verläuft. Berücksichtigt man, daß die von VARNEY¹⁹ und WARNECK⁴ ermittelte Aufheizung der Ionen durch das angelegte Feld zu Ion-Molekül-Relativgeschwindigkeiten führt, die durch

$$v_r^2 \sim T_{\text{gas}} + A \cdot E/p \quad (6)$$

mit $A \approx 11 \text{ }^{\circ}\text{K} \cdot \text{cmTorr/V}$ beschrieben werden kann, so findet man für den Einfluß der Feldstärke auf die Reaktionskonstante k eine etwas schwächere Abhängigkeit als $k \sim (E/p)^{-1/2}$. Dieses Verhalten wurde vor kurzem von GOLDEN et al.⁵ durch massenspektrometrische Untersuchung der Reaktion (1) für den Bereich $100 \leq E/p \leq 500 \text{ V/cm} \cdot \text{Torr}$ etwa bestätigt. Diese Werte, umgerechnet auf τp_{O_2} , sind als schwach gekrümmte Kurve in Abb. 4 eingezeichnet. Die Klärung der scheinbar starken E/p -Abhängigkeit der bei der vorliegenden Untersuchung gefundenen τp_{O_2} -Werte konnte nicht erbracht werden, da eine Abstandsveränderung der Elektroden in der vorhandenen Apparatur nicht möglich war. Die E/p -Variation bei einem eingestellten Druck ist dadurch sehr begrenzt und damit die Änderung von Gesamtdruck und E/p nur in sehr kleinen Bereichen zu trennen. Es besteht die Möglichkeit, daß ein Einfluß des Gesamtdrucks auf die Messung der Umladungszeitkonstanten vorliegt, etwa über die Abregung von N₂⁺-Ionen durch Stöße zu Niveaus hin, von denen aus die Umladung wahrscheinlicher ist. Der Unterschied in den Absolutwerten zwischen den hier vorliegenden Messungen und denen von GOLDEN et al. ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die dort zur Messung gekommenen Ionen mit 50 eV-Elektronen erzeugt wurden, während die hier umgeladenen Ionen mit Elektronen erzeugt wurden, deren Energie einige eV über der Ionisationsgrenze des Stickstoffmoleküls lag. Nach Angaben von STEBBINGS et al.⁹ ist der Umladungsquerschnitt für die Reaktion (1) für niedrige Energien der erzeugenden Elektronen stark von diesen abhängig. Der Umladungsquerschnitt für Ionen der Energie 20 eV wächst bei Erhöhung der Erzeugungsenergie von 20 auf 40 eV um den Faktor 2. Etwa so groß ist auch der Unterschied zwischen den bei der hier vorliegenden Untersuchung gewonnenen Werten und denen von GOLDEN et al.

c) Vergleich verschiedener Meßergebnisse: Um einen Vergleich mit den von Stebbings et al. angegebenen Wirkungsquerschnitten für die Reaktion (1) zu ermöglichen, wurden die Reaktionskonstanten in Wirkungsquerschnitte umgerechnet und über der Relativgeschwindigkeit v_r der Stoßpartner aufgetragen (Abb. 5). Ebenso wie bei Golden et al.

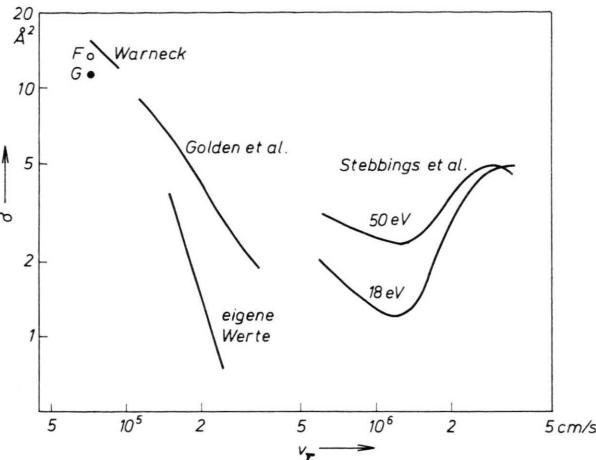


Abb. 5. Wirkungsquerschnitt der Reaktion N₂⁺ + O₂ → N₂ + O₂⁺. Die Werte von STEBBINGS et al.⁹ sind an gekreuzten Strahlen direkt gemessen (Parameter: Elektronenenergie bei der Erzeugung der N₂⁺-Ionen). Die Werte von GOLDEN et al. (G)⁷, FEHSENFELD et al. (F)⁸ (beides Afterglow-Messungen), WARNECK⁴ (Photoionisations-Massenspektrometer), GOLDEN et al.⁵ (Drift-Röhre) sowie die eigenen Werte sind nach $\sigma = k/v_r$ umgerechnet.

wurde angenommen, daß sich die Beziehung zwischen Wirkungsquerschnitt $\sigma(v_r)$ und Reaktionskonstante k ,

$$k = \int_0^\infty v_r \sigma(v_r) f(v_r) dv_r \quad (7)$$

[$f(v_r)$ ist die Verteilung der Relativgeschwindigkeiten], wegen geringer Energieabhängigkeit von k ersetzen läßt durch

$$\sigma = k/v_r. \quad (8)$$

Die Relativgeschwindigkeit wurde ermittelt, indem wie bei Golden et al. die kinetische Energie ϵ im Schwerpunktsystem der Reaktionspartner nach WANNIER²⁰ bestimmt wurde. Hieraus wurde nach $m_{\text{red}} v_r^2 = 2 \epsilon$ (m_{red} ist die reduzierte Masse der Reaktionspartner) v_r gewonnen. Die Voraussetzung der schwachen Energieabhängigkeit von k ist nicht sehr gut erfüllt, so daß Rückschlüsse auf den exakten Verlauf $\sigma(v_r)$ kaum möglich sind. Abb. 5 zeigt, daß

¹⁹ R. N. VARNEY, J. Chem. Phys. **31**, 1314 [1959].

²⁰ G. H. WANNIER, Phys. Rev. **83**, 281 [1951]; **87**, 795 [1952].

die bei thermischen Energien gewonnenen Ergebnisse von GOLDEN et al.⁷, FEHSENFELD et al.⁸ und WARNECK⁴ untereinander gut übereinstimmen. Es können sowohl die Messungen von GOLDEN et al.⁵ als auch die eigenen als Fortsetzung der thermischen Werte nach höheren Energien gedacht werden, untereinander stimmen sie jedoch, wie oben bereits ausgeführt, nicht gut überein. Die Werte von STEBBINGS et al.⁹ liegen zwar in der gleichen Größen-

ordnung, lassen sich jedoch über den bisher noch nicht untersuchten Geschwindigkeitsbereich nicht stetig anschließen.

Dem Leiter des Instituts für Angewandte Physik der Universität Hamburg, Herrn Prof. Dr. H. RAETHER, danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Für die Betreuung habe ich Herrn Dr. W. LEGLER sehr zu danken. — Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für wissenschaftliche Forschung gefördert.

Lichtemission im Vakuumultraviolet durch Elektronenstoßanregung in Gasen *

Teil B: Untersuchungen in Stickstoff

W. SROKA

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 398—403 [1969]; eingegangen am 30. November 1968)

Nearly monochromatic electrons of low energy (0—200 eV) which pass through nitrogen of small pressure dissociate the N₂ molecule in a single collision into excited atoms or ions which emit a radiation in the extreme ultraviolet. The registered wavelengths can be attributed to known transitions. The excitation functions and appearance potentials of these dissociation processes are measured. In some cases the electron configuration of the second dissociation product can be determined from the appearance potentials. Furthermore it is shown that the gas-ionizing radiation of N₂ is due to these dissociation processes.

Im Teil A¹ wurde eine Stoßapparatur beschrieben, die eine Untersuchung von Anregungsprozessen im Vakuumultraviolet gestattet. Dabei wird ein Elektronenstrahl variabler Energie in eine mit dem Probegas gefüllte Stoßzelle geleitet. Die leuchtende Gassäule am Ort des Elektronenstrahles wird mit einem Vakuummonochromator untersucht. Die Stoßapparatur kann durch eine Koronaentladung als Lichtquelle ersetzt werden. Mit der so umgebauten Apparatur können die Spektren von Koronaentladungen ermittelt und außerdem die Absorptionskoeffizienten einzelner Linien gemessen werden. In dem Teil A wurden dissoziative Anregungsprozesse in Sauerstoff untersucht. Als Fortsetzung wird im Teil B über ähnliche Untersuchungen in Stickstoff berichtet.

1. Vorbemerkung

Es ist zu erwarten, daß das Stickstoffmolekül ebenso wie das O₂-Molekül in einem Einstufenprozeß

durch langsame Elektronen in angeregte Bruchstücke (N I und N II) dissoziert werden kann, und daß die Bruchstücke im Bereich des Vakuumultravioletts eine Strahlung emittieren. Dies wird durch die Untersuchungen von PRZYBYLSKI² nahegelegt, der zeigen konnte, daß es in Stickstoff eine gasionisierende Strahlung gibt. Im Spektrum von Stickstoff werden im fernen UV neben Linien von N I und N II auch Strahlungskomponenten des Moleküls auftreten³. Die Ionisierungswellenlänge von N₂ liegt bei 796 Å, die von N I bei 853 Å. Deshalb werden unter 796 Å nur N II-Linien auftreten. Zwischen 796 Å und 853 Å können Strahlungskomponenten von N₂ und N II liegen, während oberhalb von 853 Å Anteile von N I, N II und N₂ zu erwarten sind. Damit die Strahlung in einem Einstufenprozeß angeregt werden kann, muß für die N I-Linien neben der Anregungsenergie noch die Dissoziationsenergie (9,76 eV) und für die N II-Linien noch zusätzlich die Ionisationsenergie (14,54 eV) von N I aufgebracht werden.

* Gekürzte Fassung einer Dissertation, Universität Hamburg 1968.

¹ W. SROKA, Z. Naturforsch. **23 a**, 2004 [1968] (im folgenden als Teil A zitiert) und Physics Letters **25 A**, 770 [1967].

² A. PRZYBYLSKI, Z. Naturforsch. **16 a**, 1232 [1961].

³ W. W. WATSON u. P. G. KOONTZ, Phys. Rev. **46**, 32 [1934].