

Resonanzeinfang langsamer Elektronen in Äthan und Propan

B. HUBER

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 578—584 [1969]; eingegangen am 30. Dezember 1968)

By means of a time-of-flight method the electron drift velocity v_- in ethane was measured at densities between $N = 1.5 \cdot 10^{19}$ and $1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($450 \text{ Torr} \leq p_{20} \leq 33390 \text{ Torr}$). Below $E/N = 10^{-18}$ and above $E/N = 10^{-16} \text{ Vcm}^2$ ($E/p_{20} < 0.03$ and > 3.3) v_- is independent of density N , in the intermediate region v_- decreases at a given E/N with increasing density. This means a violation of the similarity rule. As function of E/N at a given N the relative drift velocity $q = v_-(p)/v_-(450 \text{ Torr})$ shows a resonance curve with a minimum at $E/N = 6.5 \cdot 10^{-18}$ ($E/p_{20} = 0.2$). This effect can be described, assuming that the electron is attached to the C_2H_6 -molecule for a short time τ . The cross section for the electron attachment, Q_a , has a resonance maximum at electron energies of $\sim 80 \text{ meV}$. Q_a is shown to be $\leq 10^{-15} \text{ cm}^2$ and the life time to be $\geq 10^{-14} \text{ sec}$. — In propane a similar density-effect is found.

Für ein vorgegebenes Gas sollte, sofern die Ähnlichkeitgesetze erfüllt sind, die Elektronendriftgeschwindigkeit v_- nur von dem Verhältnis der elektrischen Feldstärke zur Teilchendichte des Gases, E/N , abhängen, nicht von der Dichte N . Kürzlich fand jedoch GRÜNBERG¹ bei Messungen in H_2 und N_2 im Bereich kleiner E/N -Werte eine Abnahme von v_- mit steigender Dichte. Um diese Abweichung genauer zu untersuchen, wurden Messungen von v_- in den Gasen Äthan und Propan durchgeführt. Eine vorläufige Mitteilung dieser Ergebnisse siehe².

1. Experimentelles

Eine nähere Beschreibung der Meßmethode befindet sich in¹. Der Abstand der verwendeten Elektroden (Rogowski-Profil, $\varnothing = 14 \text{ cm}$) betrug 3 cm, die angelegten Spannungen lagen zwischen 10 V und 150 kV. Im allgemeinen wurden bestimmte Dichten eingestellt, die mit Hilfe von pV -Werten³ und Gasgleichungen⁴ in die entsprechenden realen Drucke umgerechnet wurden. Die im weiteren Verlauf angegebenen Drucke sind stets die eines idealen Gases bei 20 °C, das dieselbe Dichte besitzt wie das eingestellte reale Gas. Die maximal verwendbaren Drucke bei Zimmertemperatur betragen beim Äthan 27 500 Torr real oder 46 000 Torr ideal, beim Propan 6300 Torr real entsprechend 7600 Torr ideal. Der Fehler der Dichteeinstellung betrug 0,3—1,5%. Zusammen mit dem Spannungsfehler von 0,3% und dem Auswertefehler der Oszillogramme ergibt sich für die Driftgeschwindigkeitswerte eine Genauigkeit von 2—3%.

¹ R. GRÜNBERG, Z. Naturforsch. **23 a**, 1994 [1968].

² B. HUBER, Z. Naturforsch. **23 a**, 1228 [1968].

³ J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Verlag Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1967.

Es wurden Gase mit der Reinheit von 99,95% von der Firma Deutsche L'Air Liquide verwendet, ohne eine weitere Reinigung mit Kühlfallen durchzuführen. Zusätzliche Messungen von v_- in Äthan bei einem Zusatz von 0,1% CH_4 als Verunreinigung zeigten keine meßbare Änderung der Driftgeschwindigkeit.

2. Ergebnisse in Äthan

a) Meßergebnisse

Die Driftgeschwindigkeit v_- in Äthan wurde bei Dichten von $1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bis $1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt, das entspricht Drucken von 450 Torr bis zu 33390 Torr. Die Werte sind für einige Dichten in Tab. 1 angegeben. Eine Wiederholung der Messung ergab für die Reproduzierbarkeit der v_- -Werte 2—3%.

Ein Vergleich der Werte zeigt, daß oberhalb $E/N = 10^{-16}$ und unterhalb $E/N = 10^{-18}$ die v_- -Werte innerhalb der Fehlergrenzen für die verschiedenen Dichten übereinstimmen. In dem dazwischenliegenden Bereich wird die Driftgeschwindigkeit mit steigender Dichte kleiner.

Die gemessenen Niederdruckwerte ($N = 1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) liegen etwas oberhalb der Literaturwerte von BOWMAN und GORDON⁵, dagegen unterhalb der Werte von COTTERELL und WALKER⁶; sie stimmen jedoch mit beiden innerhalb der angegebenen Fehler überein.

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Band 4, Teil 4, Verlag Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1967.

⁵ C. R. BOWMAN u. D. E. GORDON, J. Chem. Phys. **46**, 1878 [1967].

⁶ T. COTTERELL u. I. WALKER, Trans. Faraday Soc. **61**, 1585 [1965].



$E/N \cdot 10^{18}$ V cm ⁻²	E/p_{20} V cm Torr	$N \cdot 10^{-19} = 1,5$ [cm ⁻³] $p_{20} = 455$ [Torr]	15	40	70	110	Niederdruck- werte nach * *** 6
0,3	0,01	1,025	1,03	1,04	—	—	
0,5	0,017	1,73	1,74	1,73	—	—	
0,7	0,023	2,52	2,50	2,50	—	—	2,5
1,0	0,033	3,65	3,66	3,60	3,49	—	3,6
2,0	0,066	7,70	7,70	7,30	6,85	—	7,5
3,0	0,099	12,1	11,9	11,2	10,4	9,45	11,5 12,6
5,0	0,165	20,2	19,5	18,2	16,7	15,5	19,2 20,7
7,0	0,231	27,2	26,0	24,6	22,2	20,6	26,3 27,5
10	0,33	34,2	33,3	31,5	28,9	26,5	33,2 34,8
20	0,66	45,5	44,6	42,7	41,0	37,1	44,0 46,5
30	0,99	50,0	49,3	47,5	45,5	43,7	48,5 51,0
50	1,65	52,6	52,6	51,0	49,5	47,5	52,5 53,5
70	2,31	53,5	53,5	52,7	51,0	—	53,5 55,0
100	3,3	53,5	53,2	53,5	52,5	—	53,5 54,5
200	6,6	52,2	52,0	—	—	—	52,0 52,6
300	9,9	50,5	50,0	—	—	—	50,0 51,1
Fehler:		2%	2%	2%	2,5%	3%	6% > 4%

* Die Werte wurden erhalten durch Interpolation von Meßpunkten.

** Meßdruck: 12–200 Torr; entspricht $N = (0,5–7) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Tab. 1. Elektronendriftgeschwindigkeit $v_- \cdot 10^{-5} \text{ cm/sec}$ in Äthan bei verschiedener Gasdichte; $T = 295^\circ\text{K}$.

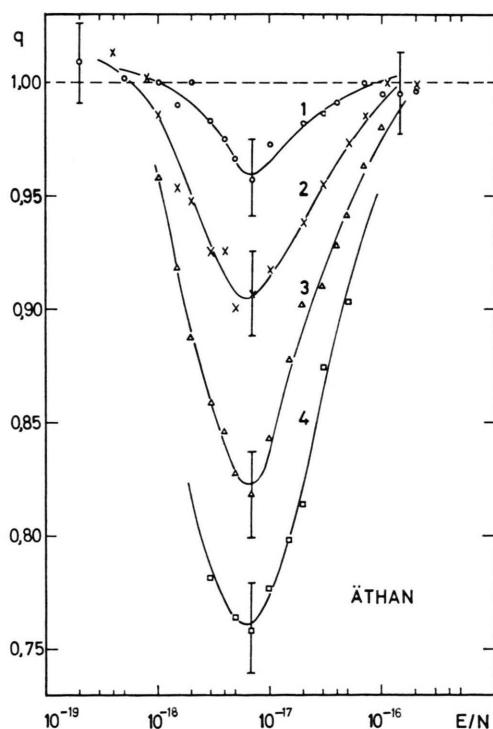


Abb. 1. Relative Driftgeschwindigkeit $q = v_-(p)/v_-(450 \text{ Torr})$ in Abhängigkeit von E/N mit der Dichte N als Parameter (gemessen bei $T = 295^\circ\text{C}$).

Kurve 1: $N = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $p = 455 \text{ Torr}$;

Kurve 2: $N = 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $p = 12143 \text{ Torr}$;

Kurve 3: $N = 7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $p = 21251 \text{ Torr}$;

Kurve 4: $N = 1,1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$; $p = 33394 \text{ Torr}$.

In Abb. 1 wurde das Verhältnis $q = v_-(p)/v_-(450 \text{ Torr})$ über E/N aufgetragen². Für eine feste Dichte zeigt q eine Abnahme mit fallendem E/N , es durchläuft ein Minimum und erreicht bei noch kleineren Werten von $E/N (< 10^{-18})$ wieder den Wert eins. Die Kurven zeigen also ein resonanzartiges Verhalten. Für einen festen E/N -Wert erhält man im Bereich $10^{-18} \leq E/N \leq 10^{-16}$ eine Abnahme von q mit größerer Dichte. Um diese Dichteabhängigkeit von v_- genauer zu bestimmen, wurde die Größe $1/q = v_-(450 \text{ Torr})/v_-(p)$ über dem Druck in Abb. 2 aufgetragen. Die Kurven zeigen ein lineares Ansteigen der reziproken Driftgeschwindigkeit mit wachsendem Druck.

b) Diskussion

Eine solche lineare Abhängigkeit kann man erklären, wenn man annimmt, daß das Elektron für eine kurze Zeit τ von dem C_2H_6 -Molekül eingefangen wird. Während dieser Zeit bleibt das Elektron praktisch am Ort stehen und sorgt somit für eine größere Driftzeit T_- . Die Driftzeit der Elektronen ohne anlagernde Stöße, T_{-0} , wird um die Zeit verlängert, in welcher das Elektron angelagert ist. Man erhält für den Fall, daß $1/\nu$ und τ klein sind gegen die Flugzeit T_- , die Formel^{2,7}

$$T_- = T_{-0}(1 + \nu \tau)$$

⁷ R. H. RITCHIE u. J. E. TURNER, Z. Phys. **200**, 259 [1967].

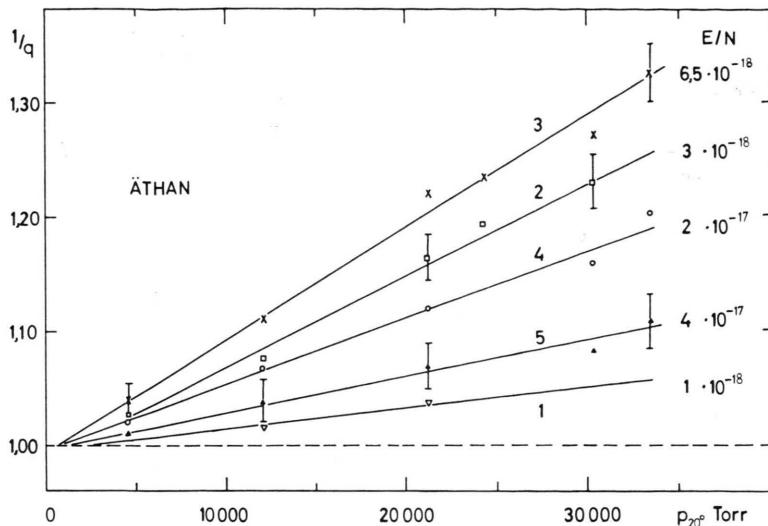


Abb. 2. Lineare Abhängigkeit der reziproken relativen Driftgeschwindigkeit vom Druck p für verschiedene E/N -Werte. Die Steigung der Geraden als $f(E/N)$ verläuft in der Reihenfolge der angegebenen Zahlen (Resonanzverhalten).

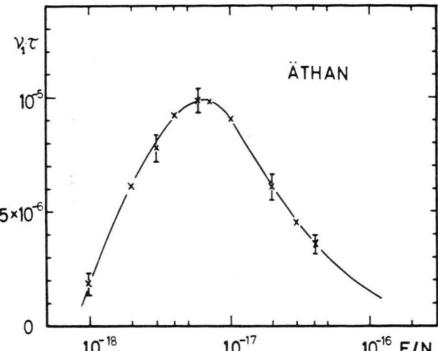


Abb. 3. Die Größe $v_1 \tau$ in Abhängigkeit von E/N .

und damit

$$\frac{1}{v_{-(p)}} = \frac{1 + \nu \tau}{v_{-(p_0)}} = \frac{1 + v_1 \tau p}{v_{-(p_0)}}$$

Hierbei bedeutet ν die reziproke Flugzeit zwischen zwei anlagernden Stößen und $v_{-(p_0)}$ die Driftgeschwindigkeit ohne anlagernde Stöße ($v_{-(p_0)} \approx v_{-} (450 \text{ Torr})$). Es wird angenommen, daß die Lebensdauer unabhängig vom Druck ist, daß jedoch $\nu = v_1 \cdot p$ gilt.

In diesem Modell muß die Größe $v_1 \tau$ das resonanzartige Verhalten der Kurven in Abb. 1 verursachen. Aus der Steigung der Geraden in Abb. 2 ergibt sich $v_1 \tau$ in Abhängigkeit von E/N . Wie Abb. 3 zeigt, durchläuft $v_1 \tau$ ein Maximum bei

$$E/N = 6,5 \cdot 10^{-18} \text{ Vcm}^2 (E/p_{20} = 0,2)$$

mit einem Wert von 10^{-5} Torr $^{-1}$. Da der Größe E/N eine bestimmte mittlere Elektronenenergie entspricht, bedeutet dies, daß die Wahrscheinlichkeit für einen anlagernden Stoß und deshalb auch ν bei dieser Elektronenenergie ein Maximum hat. Die Beziehung zwischen E/N und der mittleren Elektronenenergie erhält man aus den Townsend-Energiefaktoren k_T , welche definiert sind als das Verhältnis der Elektronentemperatur zur Gasttemperatur⁸. Bei Verwendung der k_T -Werte von COTTRELL

und WALKER⁹ (siehe Tab. 2) erhält man $v_1 \tau$ in Abhängigkeit von der charakteristischen Elektronenenergie $k T$, siehe Abb. 4. Die Größe $v_1 \tau$ erreicht

E/p V/cm · Torr	E/N Vcm 2	Äthan		Propan	
		k_T	$k T$ meV	k_T	$k T$ meV
0,3	$9,09 \cdot 10^{-18}$	2,3	58,5		
0,4	$1,21 \cdot 10^{-17}$	2,8	71,2		
0,5	1,52	3,5	88,9	2,3	58,5
0,6	1,82	3,8	96,6		
0,8	2,42	4,7	119,5		
1,0	3,03	5,6	142,2	3,9	99,2
1,5	4,55	7,8	198,2	5,4	137,2
2,0	6,06	9,8	249	6,4	163
2,5	7,58	11,8	300	7,8	198
3,0	9,09	14,0	356	9,2	234
4,0	$1,21 \cdot 10^{-16}$	18,5	470	11,8	300
5,0	1,52			14,5	369

Tab. 2. Townsend-Energiefaktoren k_T in Äthan und Propan nach⁶.

bei einem kT von ~ 55 meV ein Maximum, das heißt bei einer mittleren Elektronenenergie von $\frac{3}{2} k T_{\max} \cong 80$ meV. Die Elektronen im Schwarmexperiment sind nicht monoenergetisch, sondern sie besitzen eine Energieverteilung, durch welche die Form der experimentellen Kurve in Abb. 4 mit-

⁸ R. H. HEALEY u. J. W. REED, The Behaviour of Slow Electrons in Gases, Sydney 1941.

⁹ Wir danken den Verfassern für die Mitteilung unveröffentlichter k_T -Werte in Äthan und Propan.

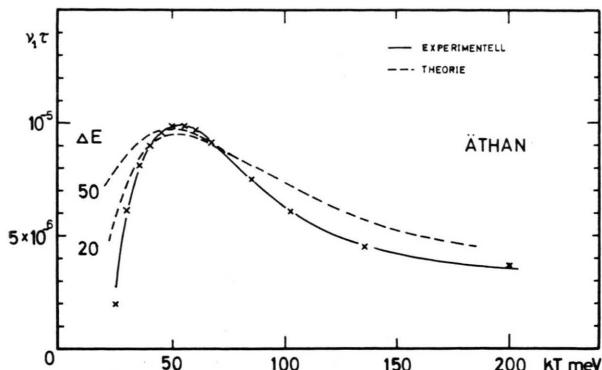


Abb. 4. Die Größe $\nu_1 \tau$ in Abhängigkeit von der charakteristischen Elektronenenergie kT . Durchgezogene Kurve: experimentell; unterbrochene Kurven: berechnet mit ΔE -Werten von 20 bzw. 50 meV.

bestimmt wird. Wegen der geringen Elektronenenergien kann die Energieverteilung als eine Maxwellverteilung angesehen werden. Nimmt man für die Anlagerungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Elektronenenergie eine Resonanzkurve an (Breit-Wigner-Formel) und faltet man diese mit der Maxwell-Verteilung der Elektronen, so erhält man eine theoretische Kurve für $\nu_1 \tau$. Durch Anpassung der theoretischen Kurve an die experimentelle können die Parameter der Resonanzkurve, Resonanzenergie E_{res} und Halbwertsbreite ΔE , festgelegt werden. Man erhält als Resonanzenergie für die Elektronen anlagerung $E_{\text{res}} = 80$ meV. Für $\Delta E \leq 40$ meV erzielt man einigermaßen gute Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Kurve; ein unterer Grenzwert für ΔE kann der Anpassung nicht entnommen werden.

Mit dem abgeschätzten ΔE lassen sich Grenzwerte für τ und einen mittleren Wirkungsquerschnitt für anlagernde Stöße, Q_a , bestimmen. Mit der Gleichung $\Delta E \cdot \tau \approx \hbar$ erhält man aus der maximalen Halbwertsbreite eine Lebensdauer des eingefangenen Elektrons von $\tau \geq 10^{-14}$ sec. Eine Gleichung für Q_a bekommt man aus den Beziehungen

$$N Q_a = 1/\lambda_a = v/c,$$

woraus folgt $Q_a = \nu_1 \tau / (c \tau N_1)$.

Hierbei sind c = Geschwindigkeit des Elektrons, λ_a = Wegstrecke zwischen zwei anlagernden Stößen und $N_1 = N/p = 3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ Torr}^{-1}$. Für den mittleren Anlagerungswirkungsquerschnitt erhält man im Maximum einen Wert von $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2$.

c) Dichteefekt im $C_2H_6 - CO_2$ -Gemisch

Nach dem oben beschriebenen Modell der Elektronen anlagerung sollte der Dichteefekt von der Elektronenenergie abhängen und in Äthan bei 80 meV ein Maximum erreichen. Um diese Energie-abhängigkeit deutlich zu machen, wurde v_- in Mischungen von C_2H_6 und CO_2 bei unterschiedlicher Dichte bestimmt.

Im Gemisch wird die Beziehung zwischen E/N und der mittleren Elektronenenergie durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Zusatzgas im allgemeinen verändert. Bei CO_2 -Zusatz in Äthan führt dies dazu, daß die Elektronen bei gleichem E/N im Gemisch eine kleinere mittlere Energie besitzen als in reinem Äthan. Es ist deshalb ein größeres E/N notwendig, um die Resonanzenergie für die Anlagerung zu erreichen. Das Resonanzminimum von q muß somit im Gemisch bei einem höheren E/N liegen als in reinem Äthan. Es wurde der Dichteefekt in einer Mischung von C_2H_6 und 5% CO_2 untersucht.

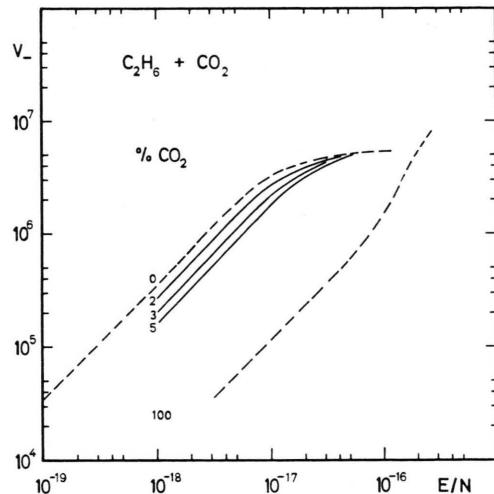


Abb. 5. Driftgeschwindigkeit v_- in Gemischen von C_2H_6 und CO_2 . Gemessen bei $N = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $T = 295^\circ\text{K}$.

Abb. 5 zeigt die Änderung der Driftgeschwindigkeit mit unterschiedlichem CO_2 -Zusatz. Sind die Elektronen in reinem Äthan unterhalb von $E/N \approx 10^{-18}$ im thermischen Gleichgewicht mit dem Gas — das entspricht einer mittleren Elektronenenergie von 39 meV —, so bleiben sie im Gemisch mit wachsendem CO_2 -Zusatz bis zu einem höheren E/N hin thermisch, und zwar bei 5% CO_2 ungefähr bis $E/N = 8 \cdot 10^{-18}$. Das Resonanzmaximum muß deshalb in der Mischung oberhalb $\sim 10^{-17}$ liegen.

In Abb. 6 ist die relative Driftgeschwindigkeit für reines Äthan und für die Mischung bei einer Dichte von 1,5 bzw. $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ aufgetragen. Es zeigt sich eine deutliche Verschiebung des Resonanzminimums in der Mischung zu einem E/N von $2 \cdot 10^{-17} \text{ Vcm}^2$. Dieses Ergebnis zeigt deutlich die Abhängigkeit des zugrunde liegenden Prozesses von der mittleren Elektronenenergie.

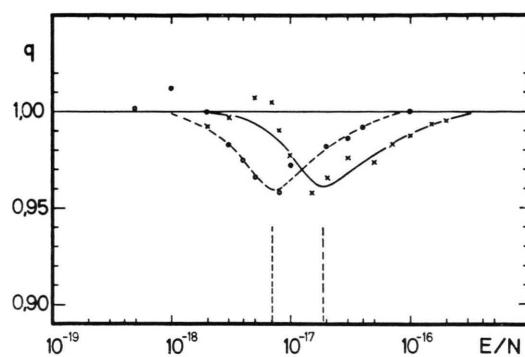


Abb. 6. Relative Driftgeschwindigkeit q in reinem C_2H_6 und bei einem Zusatz von 5% CO_2 . —— \times — Mischung, $N = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; -·—○— reines C_2H_6 , $N = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Da bei dieser Messung die Dichte nur $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ betrug, und deshalb der CO_2 -Anteil nur 10^{19} cm^{-3} , sollten nach Messungen von ¹⁰ die CO_2 -Moleküle selbst noch keinen Dichte-Effekt bewirken und somit auch für die Größe des gemessenen Effektes noch keine Rolle spielen.

Im Zusammenhang mit der Resonanz im Äthan könnte möglicherweise die Anregung der Rotation der CH_3 -Gruppen um die C—C-Achse stehen, die eine Energie von 119 meV erfordert. In ähnlicher Weise wurden GRÜNBERGS Ergebnisse in H_2 und N_2 ¹¹ von FROMMHOLD¹¹ durch Annahme von Rotations-Resonanzen gedeutet.

3. Ergebnisse in Propan

In Propan wurde die Elektronendriftgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur bis zu Dichten von $2,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ gemessen, das entspricht ungefähr 7600 Torr. Die gemessenen Werte sind in Tab. 3 angegeben. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, daß unterhalb $E/N = 10^{-16}$ die Driftgeschwindigkeit stark mit steigender Dichte abnimmt. Bei 7600 Torr erhält man bereits Abweichungen bis zu 15% gegenüber den Niederdruckwerten. Vergleichswerte aus der Literatur, die bei geringen Dichten gemessen wurden, sind in der letzten Spalte von Tab. 3 angegeben.

Die Auftragung der relativen Driftgeschwindigkeit q über E/N zeigt Abb. 7. Wie beim Äthan hat q oberhalb $E/N = 10^{-16}$ für sämtliche Dichten den Wert eins. In diesem E/N -Bereich ist also kein Dichte-Effekt festzustellen. Zu kleinen E/N -Werten hin nimmt q ab, durchläuft jedoch kein Minimum wie beim C_2H_6 , sondern wird unterhalb $E/N = 5 \cdot 10^{-18}$ konstant (ähnliches Verhalten wie bei H_2 ,

$E/N \cdot 10^{18}$ Vcm^2	E/p_{20} V cm Torr	$N \cdot 10^{-19} = 1,5$ [cm^{-3}] $p_{20} = 455$ [Torr]	8,0	15,0	20,0	25,0	Nieder- druck- werte nach ⁶
0,4	0,013	0,66	0,633	0,595	0,57	0,55	
0,6	0,02	0,99	0,95	0,895	0,86	0,825	
0,8	0,026	1,31	1,26	1,18	1,14	1,11	
1,0	0,033	1,64	1,59	1,48	1,43	1,37	
2,0	0,066	3,34	3,20	3,03	2,92	2,81	
4,0	0,132	7,05	6,80	6,35	6,05	5,89	7,30
7,0	0,231	12,8	12,3	11,6	11,1	10,75	13,2
10	0,33	18,0	17,3	16,3	16,0	15,4	18,8
20	0,66	29,7	29,0	27,5	26,8	26,4	30,7
40	1,32	39,1	38,8	37,5	36,9	36,5	40,8
70	2,31	44,2	44,0	43,2	42,8	42,3	46,3
100	3,3	46,5	46,3	45,6	45,7	45,0	48,2
200	6,6	48,4	47,9	48,5	48,1	47,7	50,0
400	13,2	50,5	50,5	50,5	50,0	50,2	51,0
Fehler:		2%	2%	2%	2%	2%	> 4%

Tab. 3. Elektronendriftgeschwindigkeit $v_- \cdot 10^{-5} \text{ cm/sec}$ in Propan bei verschiedener Dichte; $T = 295^\circ\text{K}$.

¹⁰ H. LEHNING, Phys. Letters **28a**, 103 [1968].

¹¹ L. FROMMHOLD, Phys. Rev. **172**, 118 [1968].

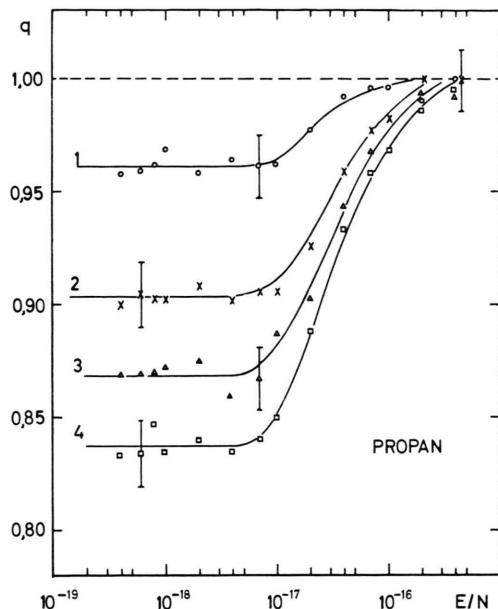


Abb. 7. Relative Driftgeschwindigkeit $q = v_-(p)/v_-$ (450 Torr) in Abhängigkeit von E/N ($T = 295^\circ\text{K}$).

Kurve 1: $N = 8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; $p = 2429 \text{ Torr}$;
 Kurve 2: $N = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $p = 4554 \text{ Torr}$;
 Kurve 3: $N = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $p = 6072 \text{ Torr}$;
 Kurve 4: $N = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $p = 7592 \text{ Torr}$.

N_2 , CO_2 ^{1,10}). Dabei ist q um so kleiner, je größer die Gasdichte ist. Auch beim Propan ergibt die Auftragung der reziproken relativen Driftgeschwindigkeit $1/q$ über dem Druck p Geraden, wie in den Gasen H_2 , N_2 und C_2H_6 , jedoch im Gegensatz zum CO_2 ¹⁰. Abb. 8 zeigt, daß $1/q$ für $p = 0$ kleiner als 1 ist; das bedeutet offenbar, daß v_- (450 Torr) nicht genau mit $v_-(p_0)$ übereinstimmt, sondern schon durch den Anlagerungseffekt um maximal 1% verkleinert ist.

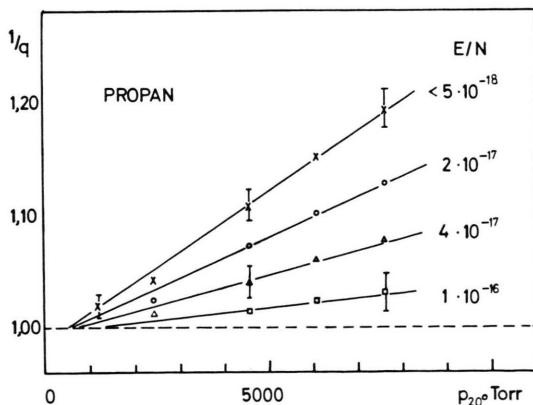


Abb. 8. Reziproke relative Driftgeschwindigkeit $1/q$ in Abhängigkeit von p mit dem Parameter E/N .

Die lineare Druckabhängigkeit kann man wieder mit dem Modell der kurzzeitigen Elektronenanlagerung verstehen, darüber hinaus ist jedoch auch das Konstantwerden von q erklärbar. Nach Berechnungen von⁶ und nach eigenen Abschätzungen sind die Elektronen in Propan unterhalb $E/N = 5 \cdot 10^{-18}$ im thermischen Gleichgewicht mit dem Gas, und haben deshalb eine konstante mittlere Energie von 39 meV. Da der Anlagerungsprozeß von der Energie der Elektronen abhängt, muß der Dichteefekt und damit q für $E/N \leq 5 \cdot 10^{-18}$ konstant werden. Daß q kein Minimum durchläuft wie im Äthan, deutet darauf hin, daß die maximale Anlagerung im Propan unterhalb der thermischen Energie der Elektronen erfolgt.

Mit Townsend-Energiefaktoren von⁶ erhält man $v_1\tau$ in Abhängigkeit von der charakteristischen Elektronenenergie kT in Abb. 9. Man sieht, daß das Maximum von $v_1\tau$ bei einer Energie von $kT \leq 25$ meV liegt, daß also die Anlagerungswahrscheinlichkeit bei mittleren Elektronenenergien ≤ 40 meV maximal wird.

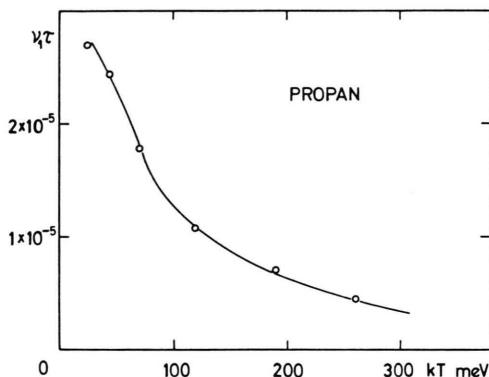


Abb. 9. Die Größe $v_1\tau$ in Abhängigkeit von der charakteristischen Elektronenenergie kT ; berechnet mit kT -Werten nach⁶.

Im Vergleich zum Äthan ist das Produkt $v_1\tau$ wesentlich größer, wodurch der Effekt schon bei relativ kleinen Dichten sichtbar wird.

4. Zusammenfassung

Die in beiden Gasen aufgetretenen Abweichungen von den Ähnlichkeitsgesetzen, wonach die Driftgeschwindigkeit v_- nur eine Funktion von E/N sein sollte, können durch die Annahme eines Elektroneneinfangprozesses in der Driftstrecke erklärt werden. Der Elektroneneinfang durch das anlagernde Mole-

kül soll kurzzeitig sein und nicht zu stabilen negativen Ionen führen. Infolgedessen wird die Driftzeit verlängert und damit die Driftgeschwindigkeit verkleinert. Die zusätzliche Abhängigkeit des Effektes von der Größe E/N und damit von der mittleren Elektronenenergie ist bei diesem Modell verständlich, da der Anlagerungswirkungsquerschnitt von der Elektronenenergie abhängt. In Äthan hat Q_a

bei 80 meV ein Resonanzmaximum, in Propan scheint dieses bei Energien ≤ 40 meV zu liegen. Insgesamt erscheint das Modell der kurzzeitigen Elektronenanlagerung zur Beschreibung des experimentellen Tatbestandes gut geeignet.

Der Verfasser dankt Professor H. RAETHER für die Anregung und Unterstützung der Arbeit sowie Dr. R. GRÜNBURG für zahlreiche Diskussionen.

Zerstörung der Fernordnung in festem Sauerstoff durch Fremdatome

O. BOSTANJOGLO und C. GOERTZ

I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 24 a, 584–586 [1969]; eingegangen am 13. Dezember 1968)

The hexagonal lattice constants a, c of β -O₂ and Ar/ β -O₂ mixtures were measured in the range 32 … 4 °K by electron diffraction. A sharp maximum of c accompanied with a sudden decrease of the mean crystal size by more than an order of magnitude at 18 °K was found for impure β -O₂. The transformation β -O₂ → „amorphous“ O₂ which takes place on electron-irradiation of β -O₂ below 17 °K may therefore be simply a breaking up of the impure O₂-crystals into tiny pure crystals caused by mechanical stress due to built in foreign molecules.

Fester Sauerstoff tritt im kompakten Material in drei kristallinen Modifikationen auf: Der monoklinen α -Phase^{1, 2, 3}, der hexagonalen β -Phase^{4, 5} und der kubischen γ -Phase^{6, 7}. In Abb. 1a sind die Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Modifikationen beim Abkühlen und nachfolgendem Erwärmen dargestellt. Fester Sauerstoff, in dünnen Schichten kondensiert (Dicke < 1000 Å), zeigt demgegenüber Abweichungen (Abb. 1b). Die Kondensation erfolgte auf eine Trägerfolie aus Al₂O₃ oder Formvar. Die Schichten wurden durch Elektronenbeugung mit einem tiefkühlbaren Präparathalter⁸ untersucht. Als Eichsubstanz war Magnesiumoxid auf der dem Sauerstoff entgegengesetzten Seite der Folie aufgerautzt.

Bei Kondensation oberhalb 24 °K entsteht β -O₂^{4, 8, 9}. Bei langsamer Abkühlung geht diese Modifikation unterhalb 24 °K teilweise in α -O₂ über, wie im kompakten Material. Daß dieser Über-

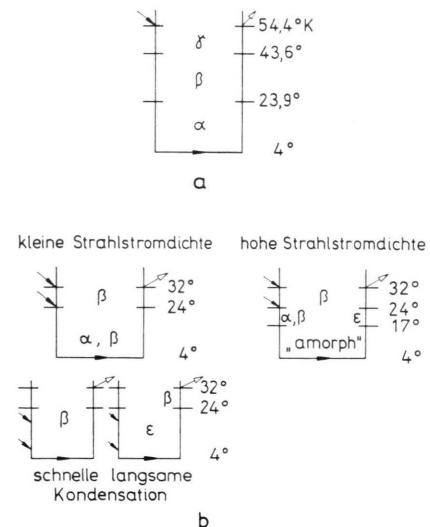


Abb. 1. Phasentransformationen im festen Sauerstoff; a) kompaktes Material, b) dünne Schichten. ↗ Erstarren bzw. Kondensation, ↘ Schmelzen bzw. Sublimation.

- ¹ M. F. COLLINS, Proc. Phys. Soc. **89**, 415 [1966].
- ² R. A. ALIKHANOV, Soviet Phys.-JETP Letters **5**, 349 [1967].
- ³ C. S. BARRETT u. L. MEYER, Phys. Rev. **160**, 694 [1967]. — C. S. BARRETT, L. MEYER u. J. WASSERMANN, J. Chem. Phys. **47**, 592 [1967].
- ⁴ E. M. HÖRL, Acta Cryst. **15**, 845 [1962]. — Bei der hier und in ⁸ mit α bezeichneten Phase handelt es sich um eine neuartige, bisher nur in dünnen Schichten bekannte ε -Phase.
- ⁵ R. A. ALIKHANOV, Soviet Phys.-JETP **18**, 556 [1964].
- ⁶ L. VEGARD, Z. Phys. **98**, 1 [1935]. — W. H. KEESOM u. K. W. TACONIS, Leiden Comm. **240d** [1936].
- ⁷ T. H. JORDAN, W. E. STREIB, H. W. SMITH u. W. N. LIPSCOMB, Acta Cryst. **17**, 777 [1964]. — T. H. JORDAN, W. E. STREIB u. W. N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys. **41**, 760 [1964].
- ⁸ O. BOSTANJOGLO u. B. LISCHKE, Z. Naturforsch. **22a**, 1620 [1967].
- ⁹ A. E. CURZON u. A. T. PAWLOWICS, Proc. Phys. Soc. London **85**, 375 [1965].