

dition (2), we have

$$\frac{d\epsilon_{nm}}{d\rho} = \frac{\epsilon_{nm}}{\rho} = \lambda \quad (17)$$

where λ is the binding energy per particle of the nuclear matter. By drawing graphs of ϵ_{nm}/ρ and $d\epsilon_{nm}/\rho$ against ρ , for integral values of n from 1 to 8 in the two-body potential (3), we find that these graphs intersect for values of ρ_0 ranging between 1.55 and 1.65 and of λ between 70 and 100 which are much too high to be reasonable values. This probably means that the two-body potential of Köhler and Wagnare is too soft.

If we now consider the contributions to a_1 and a_2 due to the Pauli and dispersion terms in the reaction matrix, we see that these contributions do not improve the situation. The contributions due to the Pauli terms are very small, and the contributions due to the dispersion term do not improve the situa-

tion very much. In fact, it is found that to get the correct values of $\rho_0 = 0.17$ and $\lambda = 16$ MeV we have to increase the value of a_2 by 3 a_2 . Hence it is very unlikely that one will get correct results by adding contributions from the Pauli and dispersion terms to the main term $(a_2)_L$, the long-range part of the interaction. Since the soft-core two-body potential used here does not give reasonable values for the equilibrium density (ρ_0) and the binding energy per particle in nuclear matter (λ), we think it unlikely to be of much use for further calculations for nuclear matter or finite nuclei.

Acknowledgement

We are grateful to Prof. K. J. LE COUTEUR of Australian National University for his suggestions on the problem. Our thanks are also due to Prof. P. C. BHATTACHARYA for his kind interest in the work.

Messungen des Anlagerungskoeffizienten von Elektronen in Sauerstoff*

R. GRÜNBERG

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1039—1048 [1969]; eingegangen am 29. März 1969)

The attachment coefficient η for the formation of negative ions in low energy electron swarms was measured over an E/p -range of 0.1...30 V/Torr cm by a new and accurate method. Thus earlier measurements up to 54 Torr of other authors could be extended to 880 Torr.

The shape of the minimum in the η/p -curves between the three-body process ($e + 2 O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$) and the dissociative process ($e + O_2 \rightarrow O^- + O$) and its shift to higher E/p with increasing pressure was measured. Behind the minimum a maximum at $E/p = 14$ was found. Between the minimum and this maximum the dissociative process is predominant but the three-body process is still of influence. For $E/p > 14$ the η/p -values are slowly decreasing with increasing E/p .

For the higher pressures above 44 Torr deviations from the relation η proportional to p^2 were found for the three-body process. These deviations are discussed.

Es wird die Bildung stabiler negativer Sauerstoffionen bei der Drift von Elektronen im homogenen elektrischen Feld untersucht. Durch die Verwendung einer neuen, genaueren Meßmethode werden die früheren Ergebnisse anderer Autoren¹⁻⁹ erweitert.

Der Anlagerungskoeffizient η ist definiert als die Anzahl von Anlagerungen, die ein Elektron eines

Elektronenschwarms im Mittel pro cm Driftweg erleidet. ηdx ist die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung auf der Strecke dx .

Nach CHANIN, PHELPS und BIONDI¹ treten beim Stoß von Elektronen mit Sauerstoffmolekülen zwei unterschiedliche Anlagerungsprozesse auf, in denen die beiden negativen Ionen O^- oder O_2^- gebildet

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. R. GRÜNBERG, Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 36, Jungiusstr. 9.

* Gekürzte Fassung des zweiten Teils der Dissertation, Universität Hamburg 1968.

¹ L. M. CHANIN, A. V. PHELPS u. M. A. BIONDI, Phys. Rev. **128**, 219 [1962].

² A. DOERING, Z. Naturforsch. **7 a**, 253 [1952].

³ J. A. REES, Austral. J. Phys. **18**, 41 [1965].

⁴ N. E. BRADBURY, Phys. Rev. **44**, 883 [1933].

⁵ E. KUFFEL, Proc. Phys. Soc. London **74**, 297 [1959].

⁶ P. HERRENG, Cahiers de Phys., Paris **38**, 7 [1952].

⁷ P. A. CHATTERTON u. J. D. CRAGGS, J. Electronics Control **11**, 425 [1961].

⁸ L. G. H. HUXLEY, Austral. J. Phys. **12**, 303 [1959].

⁹ A. N. PRASAD u. J. D. CRAGGS, Proc. Phys. Soc. London **77**, 385 [1961].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

werden.

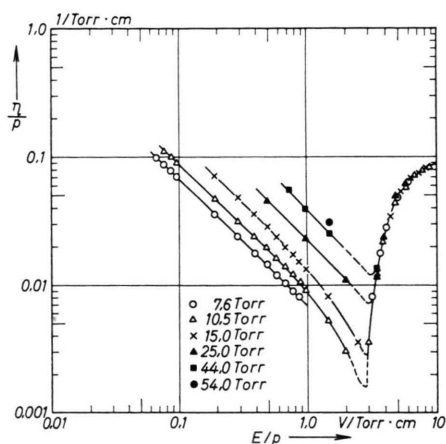
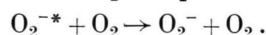


Abb. 1. Der Elektronenanlagerungskoeffizient nach CHANIN, PHELPS und BIONDI¹.

Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse nach¹ in ihrer Abhängigkeit von E/p und p . Das Minimum bei $E/p = 2,5$ zerteilt die Kurven in zwei E/p -Bereiche, in denen jeweils einer der beiden Prozesse vorherrscht.

Rechts vom Minimum herrscht der *dissoziative Prozeß* (1) vor. Er erfordert eine minimale Elektronenenergie, nämlich die um die Elektronenaffinität E_a des O^- verringerte Dissoziationsenergie E_d des O_2 , wenn O und O^- keine kinetische Energie mitnehmen.

Da nach¹⁰ und¹¹ $E_d = 5,1$ und $E_a = 1,5 - 2$ eV betragen, könnte der Prozeß frühestens bei 3 eV einsetzen. Der mit monochromatischen Elektronen bestimmte Wirkungsquerschnitt für die Anlagerung setzt bei 4,5 eV ein und erreicht sein Maximum bei 6,8 eV¹⁰. In den hier vorliegenden Schwarmexperimenten haben die Elektronen eine Energieverteilung, so daß schon bei $E/p = 2,5$ ein merklicher Bruchteil der Elektronen die vorgenannte Energieschwelle überschreitet.

Der *Dreierstoßprozeß* (2) findet für E/p -Werte links vom Minimum in Abb. 1 statt und ist exotherm. Die überschüssige Energie setzt sich aus der

Elektronenaffinität des O_2^- und der kinetischen Energie des ankommenden Elektrons zusammen und wird zunächst als Schwingungsenergie des O_2^- gespeichert. Dieses muß im Stoß mit einem dritten Stoßpartner, z. B. als Schwingungsenergie an das O_2 , abgegeben werden, wenn keine Autoionisation eintreten soll. Deshalb ist η proportional zu p^2 . Der Dreierstoß erreicht sein Maximum bei Energien um 0,1 eV und nimmt bis zum Einsatz des dissoziativen Prozesses stark ab. Eine genauere Erklärung des Dreierstoßprozesses erfolgt bei der Beschreibung der Ergebnisse und in der Diskussion der Ergebnisse.

Das Ziel dieser Arbeit liegt darin, eine neue Meßmethode zu benutzen, die es gestattet, die zum Teil nicht übereinstimmenden η -Messungen der Literatur zu überprüfen und auf den E/p -Bereich von 0,1 bis 30 und Drucke bis 880 Torr auszudehnen. Insbesondere sollen untersucht werden:

- a) der Bereich des Minimums um $E/p = 2,5$,
- b) die p -Abhängigkeit des Dreierstoßprozesses, insbesondere Abweichungen von der Gesetzmäßigkeit $\eta \sim p^2$,
- c) der Verlauf der η/p -Kurven bei hohen E/p -Werten (> 10).

1. Meßmethode

Es wird die in¹² geschilderte Methode zur Bestimmung der Driftgeschwindigkeit benutzt, die sich auch zur Bestimmung des Elektronenanlagerungskoeffizienten η eignet.

Zum Zeitnullpunkt werden n_0 Elektronen an der Kathode der Driftstrecke ausgelöst. Wegen der Anlagerung verarmt die driftende Elektronenwolke bis zum Zeitpunkt T_- (Driftzeit der Elektronen) gemäß

$$n(t) = n_0 e^{-v_a t} \quad t \leq T_- \quad (3a)$$

$$v_a = \eta v_-$$

an Elektronen.

Im Experiment bestimmt man eine Anlagerungsfrequenz, die für gewisse E/p -Bereiche (z. B. um $E/p = 2,5$) durch die Überlagerung der beiden vorgenannten Anlagerungsprozesse zustande kommt. Dann gilt insgesamt:

$$v_a = \beta n(O_2) + k_{O_2} n(O_2), \quad (3b)$$

$n(O_2)$ ist die Sauerstoffdichte, β der Zweierstoß- und k_{O_2} der Dreierstoßreaktionskoeffizient; v_- ist die Driftgeschwindigkeit der Elektronen.

¹⁰ G. J. SCHULZ, Phys. Rev. **128**, 178 [1962].

¹¹ R. K. ASUNDI, J. D. CRAGGS u. M. V. KUREPA, Proc. Phys. Soc. London **82**, 967 [1963].

¹² R. GRÜNBERG, Z. Naturforsch. **23 a**, 1994 [1968].

Die Anzahl der verlorengegangenen Elektronen ist gleich der Anzahl der entstehenden negativen Ionen. Da keine zusätzlichen Ladungsträger erzeugt oder vernichtet werden (E/p -Bereich unterhalb der Gasverstärkung), müssen spätestens nach der Zeit T_n (Driftzeit der negativen Ionen) alle n_0 ausgelösten Ladungsträger als Elektron oder als negatives Ion die Anode erreicht haben. Integriert man den Strom mit einer Zeitkonstanten $R_a \cdot C \gg T_n$ auf, so findet man zum Zeitpunkt T_- an C wie an R_a einen Spannungshub, der nur von den Elektronen herrührt, weil die Ionen sich bis dahin praktisch nicht bewegt haben (d = Elektrodenabstand).

$$U_{Ra}(T_-) = \frac{n_0 e_0}{C \eta d} (1 - e^{-\eta d}), \quad v_a T_- = \eta d. \quad (4a)$$

Für Zeiten $t > T_n$ findet man ein Plateau

$$U_{Ra}(\infty) = n_0 e_0 / C. \quad (4b)$$

Aus dem Quotienten q der beiden Spannungshube, die im Oszillogramm sehr deutlich zu erkennen sind, findet man

$$q = U_{Ra}(\infty) / U_{Ra}(T_-) = \eta d / (1 - e^{-\eta d}). \quad (5)$$

Für $\eta d > 5$ wird $e^{-\eta d} \ll 1$ und $q = \eta d$.

Die Abb. 2 zeigt zwei Spannungsozillogramme. Der senkrechte, deutlich erkennbare Anstieg rührt von der Elektronenbewegung (4a) her. Den anschließenden Anstieg mit geringerer Steigung rufen die viel langsamer driftenden Ionen hervor.

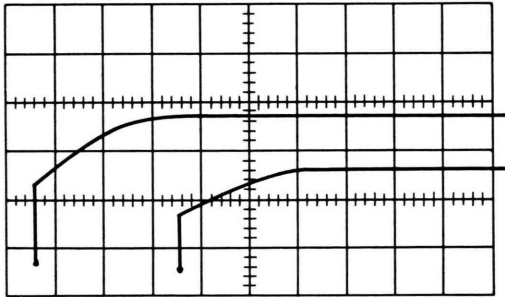


Abb. 2. Beispiele zweier Spannungsozillogramme für mittlere E/p -Werte, wie sie bei den meisten Meßpunkten der folgenden Kurven vorlagen. Der Elektronenhub erfolgte senkrecht, also in einer Zeit, die kurz gegen T_n ist. T_n liegt beim Übergang des langsamen Anstiegs ins Plateau (rechts oben). Nullpunkt und Höhe des Elektronenhubes sind deutlich zu erkennen.

Da sich q aus den Oszillogrammen sehr gut ablesen läßt und darüber hinaus nur noch der genau bestimmbare Abstand d bekannt sein muß, läßt sich η in einem weiten E/p -Bereich mit der Genauigkeit von 2–3% bestimmen (siehe Tab. 1).

Die Methode nutzt entscheidend aus, daß die negativen Ionen wegen ihrer 10^2 – 10^3 -fach kleineren Geschwindigkeit während der Anlagerungszeit praktisch stehen bleiben [Formel (4a)]. Es braucht deshalb auch nicht mehr gefordert zu werden, daß die Elektronen δ -förmig (d. h. kurz gegen T_-) ausgelöst werden. Formel (4a) gilt noch, solange die Summe von Auslösezeit und T_- kurz gegen T_n ist, auch wenn (4a) für δ -förmige Auslösung berechnet wurde. Bei großen η -Werten ist der Elektronenhub relativ zum Plateau sehr klein und würde bei Verwendung kurzer Lichtimpulse nicht mehr gut über dem Verstärkerrauschen liegen. Es können dann ohne Bedenken intensive Lichtimpulse mit langer Halbwertsbreite bis zu 50 nsec verwendet werden, wenn sie noch kurz gegen T_n sind.

Im Gegensatz zu allen anderen Methoden wird hier η direkt aus der Ladungsverschiebung der Elektronen in der Driftstrecke bestimmt.

Die hier benutzte Methode läßt sich mit hoher Genauigkeit nur dann anwenden, wenn man trotz der kleinen Eingangskapazität von 20 pF (Entlastestrecke und Verstärkereingang) eine Integrierzeitkonstante von 1 sec (d. h. groß gegen T_n) zur Verfügung hat. Dazu ist ein dynamischer Eingangswiderstand des Verstärkers von etwa $10^{11} \Omega$ erforderlich, der mit einem Kathodenfolger bei Verwendung eines Feldeffekttransistors erreicht werden konnte. Weitere Eigenschaften des Verstärkers: Verstärkung 0,875, untere Bandgrenze 0,01 Hz, obere Bandgrenze 132 MHz. Der Verstärker ist zusammen mit dem zur Messung verwendeten Oszillographen (Tektronix Typ 555) linear für Eingangsspannungen bis zu 300 mV. Abweichungen von der Linearität liegen unter 0,7%.

Fehlerbetrachtung

Die Auswertung von 4–6 der vorstehenden Oszillogramme pro Meßpunkt ergibt einen Auswertefehler für q von 2–3%, solange $1 < \eta d < 10$ ist. Die Druckmessung erfolgte mit einem Quarzspiralanometer (Fa. Texas Instruments) und hatte einen Fehler unter 1%. Nach den Ausführungen in ¹² beträgt der Fehler in der Spannungsmessung höchstens 0,4%, ist im allgemeinen aber erheblich kleiner, so daß der Fehler im E/p gegen den Auswertefehler zu vernachlässigen ist. Der Gesamtfehler für ηd bleibt somit 2–3% für die mittleren ηd -Werte.

Der Fehler steigt jedoch an für Oszillogramme, in denen der Elektronenhub etwa die Plateauhöhe erreicht ($\eta d \ll 1$), oder in denen er im Vergleich zur Plateauhöhe sehr klein wird ($\eta d > 10$). Im letzten Fall wer-

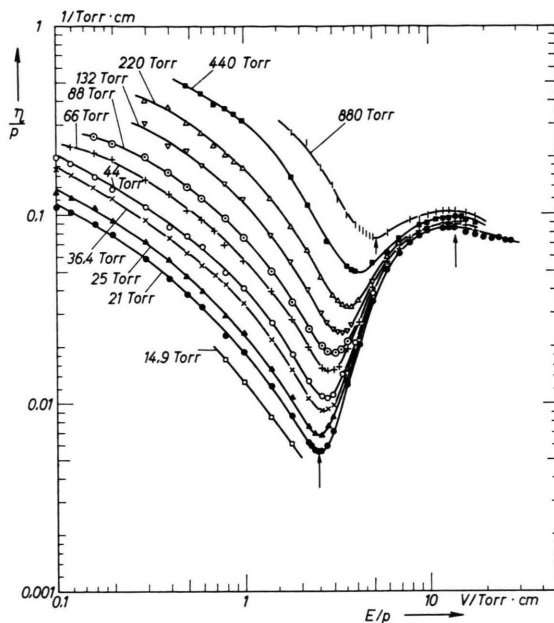
den Zweistrahloszillogramme angefertigt, um den Elektronenhub vergrößert abzubilden. Der Fehler wird jeweils bei den Messungen angegeben.

Bei hohen E/p -Werten schließlich ist der Elektronenhub nicht mehr so gut vom nachfolgenden Ionenanstieg zu trennen. Die Kante verwischt zunehmend. Das kann von einer kurz nach der Anlagerung erfolgenden Umladung des O^- -Ions auf ein langsames herrühren. Vielleicht liegt die Ursache darin, daß der Leuchtschwanz des Lichtimpulses nicht mehr kurz gegen T_n ist. Der Fehler steigt von 4% bei $E/p=18$ auf 10% bei $E/p=30$. Die Gasverstärkung verursacht bei diesem Verfahren im E/p -Bereich von 20–30 nur geringe Fehler, wie aus den Überlegungen im Anhang hervorgeht.

2. Meßergebnisse in Sauerstoff

Es wurde Sauerstoff mit einer Reinheit von 99,999% aus Flaschen mit 200 atü Fülldruck (Deutsche Edelgas GmbH.) benutzt. Der

Abb. 3. Die Messungen des Anlagerungskoeffizienten η/p für den Dreierstoßprozeß (links vom Minimum) und den dissoziativen Prozeß (rechts vom Minimum).



$\frac{E/p}{V}$ Torr · cm	14,9 Torr η/p	Δ %	21 Torr η/p	Δ %	25 Torr η/p	Δ %	29,75 Torr η/p	Δ %	36,4 Torr η/p	Δ %	44 Torr η/p	Δ %
0,1			0,110	3	0,136	3			0,178	3	0,202	5
0,12			0,103	3	0,122	3			0,165	3	0,186	5
0,16			0,090	3	0,107	3			0,140	3	0,160	4
0,2			0,079	3	0,092	3			0,124	3	0,136	3
0,3			0,058	2	0,072	3			0,094	3	0,110	3
0,4			0,046	2	0,058	2	0,061	3	0,074	3	0,086	3
0,5			0,037	2	0,047	2	0,053	3	0,063	3	0,077	3
0,6			0,032	2	0,039	2	0,045	2	0,053	3	0,067	3
0,8	0,0168	3	0,023	2	0,029	2	0,034	2	0,043	2	0,049	3
1,0	0,0128	3	0,018	2	0,023	2	0,027	2	0,034	2	0,041	2
1,4	0,0085	3	0,0121	3	0,015	2	0,0177	2	0,0217	2	0,0266	2
1,8	0,0060	3	0,0085	3	0,0105	3	0,0122	2	0,0150	2	0,0180	2
2,2			0,0061	4	0,0076	3			0,0107	2	0,0129	2
2,3			0,0059	4								
2,4			0,0056	4	0,0069	4						
2,5			0,0055	4								
2,6					0,0067	4			0,0091	2	0,0108	2
2,8			0,0059	4	0,0074	4			0,0092	2	0,0105	2
3,0			0,0070	4	0,0083	3			0,0097	2	0,0110	2
3,4											0,0140	2
3,6			0,0127	3	0,0131	2			0,0149	2		
4,2			0,0203	2	0,0221	2					0,0225	2
5,0			0,035	2	0,0355	2					0,037	2
6,0			0,0515	2	0,0518	3					0,053	3
7,0			0,063	2	0,0655	3					0,0658	3
8,0			0,072	3	0,075	3					0,075	3
9,0			0,078	3							0,082	3
10,0			0,084	3	0,084	3						
12,0			0,084	3	0,085	3					0,086	3
13,0			0,085	3	0,087	3					0,088	3
14,0			0,086	3	0,088	3					0,088	3
16,0			0,080	4	0,088	4					0,086	4
18,0			0,078	5							0,085	6

Tab. 1.

E/p V Torr · cm	66 Torr		88 Torr		132 Torr		220 Torr		440 Torr		880 Torr	
	η/p	Δ %	η/p	Δ %	η/p	Δ %	η/p	Δ %	η/p	Δ %	η/p	Δ %
0,12	0,232	6										
0,16	0,215	6	0,26	6								
0,2	0,200	5	0,235	6								
0,3	0,155	4	0,20	5	0,31	5	0,40	6				
0,4	0,129	3	0,165	4	0,23	5	0,37	6				
0,5	0,107	3	0,14	3	0,21	5	0,30	6	0,48	6		
0,6	0,093	3	0,12	3	0,183	4	0,27	5	0,44	6		
0,7	0,082	3					0,23	5	0,38	6		
0,8	0,070	2	0,95	3	0,146	3	0,21	4	0,36	5		
0,9							0,194	4	0,34	5		
1,0	0,057	2	0,075	3	0,120	3	0,177	4	0,31	5		
1,4	0,039	2	0,050	3	0,078	3	0,122	4				
1,8	0,027	2	0,034	3	0,056	3	0,087	4	0,16	5	0,28	6
2,2	0,0192	2	0,025	3	0,039	3	0,067	4	0,115	5	0,24	6
2,6	0,0154	2	0,0198	2	0,03	3	0,047	4	0,081	5	0,18	6
2,8	0,0150	2	0,0185	3	0,0265	3			0,072	4		
3,0	0,0150	2			0,0246	3	0,038	3			0,145	6
3,1			0,0184	3								
3,2	0,0156	2			0,0234	3	0,035	3			0,118	6
3,3			0,019	3								
3,4					0,0236	3	0,0333	3				
3,6	0,0195	2	0,0206	3	0,024	3	0,033	3	0,055	4	0,100	6
3,8					0,026	4	0,0324	3	0,052	4		
4,0									0,050	4	0,088	5
4,2	0,0271	2	0,0273	3	0,033	5	0,035	3			0,084	5
4,6											0,079	5
4,8											0,077	5
5,0	0,0415	3	0,0420	3	0,045	5	0,047	4	0,056	4	0,076	5
6,0	0,056	3	0,057	3	0,059	4	0,060	4	0,062	4	0,081	5
7,0	0,066	3	0,068	3	0,070	4	0,072	4	0,073	4		
8,0	0,072	3	0,074	3			0,075	4	0,077	4	0,093	5
9,0	0,080	3	0,083	3	0,090	3	0,086	4	0,089	4	0,095	5
10,0	0,086	3	0,087	3	0,094	3	0,088	4	0,091	4	0,099	5
11,0							0,090	4	0,093	4	0,102	5
12,0	0,090	3	0,093	3	0,096	5	0,095	4	0,094	4	0,104	5
13,0	0,091	3	0,094	3			0,096	4	0,096	4	0,104	5
14,0	0,091	3	0,093	3	0,096	5	0,097	4	0,098	4	0,105	5
15,0	0,090	4	0,093	4			0,094	4	0,098	4		
16,0	0,089	4	0,089	4			0,091	4	0,094	4	0,102	10
18,0	0,078	6	0,088	6	0,095	6	0,088	6	0,084	6	0,097	10

Tab. 1. Zusammenstellung der gemessenen Anlagerungskoeffizienten η/p [1/Torr·cm] in Sauerstoff; auf 20 °C normiert. Δ = relativer Fehler des Meßwertes.

Elektrodenabstand d betrug für Messungen bis 66 Torr 3 cm und für höhere Drücke 1 cm. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1 sowie in Abb. 3 und erstrecken sich auf einen Druckbereich von 14,9 bis 880 Torr und einen E/p -Bereich von 0,1 bis 30 V/Torr cm.

a) Bereich des Minimums um $E/p = 2,5$

Im Bereich des Minimums sind die Meßpunkte besonders dicht gelegt worden. Das Minimum kann in allen Kurven gut verfolgt werden und ist bis 880 Torr hin ausgeprägt. Es verschiebt sich mit steigendem Druck zu höheren E/p -Werten hin und

fällt für 25 und 44 Torr etwas tiefer als das in Abb. 1 linear extrapolierte aus.

b) Bereich des Dreierstoßprozesses

Im Bereich des Dreierstoßprozesses (links vom Minimum, $E/p < 2,5$) sollen die η/p -Kurven im Verhältnis der Drücke übereinander liegen, sofern η proportional p^2 gilt. Für Drücke bis 44 Torr (Abb. 3, untere Kurven) wird diese Bedingung von fast allen Meßpunkten innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt. Die Kurven liegen mit festem senkrechten Abstand übereinander. Mit steigendem Druck wird diese Gesetzmäßigkeit in einem zunehmenden E/p -Bereich — beginnend bei kleinen E/p -Werten —

nicht mehr erfüllt. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 4 die Größe η/p^2 über E/p aufgetragen worden. Solange $\eta \sim p^2$ gilt, sollten alle Kurven mit der obersten, dick ausgezogenen zusammenfallen, die für die Drucke 14,9 bis 36,4 Torr gilt. Für 66 Torr liegen die η/p -Werte, die zu E/p -Werten unter 0,6 gehören, tiefer als die dick ausgezogene Kurve. Für 88 Torr zieht sich diese Abweichung bis etwa $E/p = 1$ hin

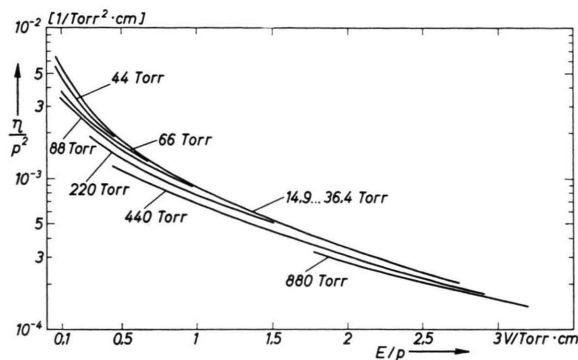


Abb. 4. Abweichungen des Dreierstoßprozesses von der Gesetzmäßigkeit $\eta \sim p^2$.

und für 220 Torr bis etwa $E/p = 1,5$. Es ist bemerkenswert, daß für 440 und 880 Torr auch die Meßpunkte oberhalb $E/p = 1,5$ etwa um 20% zu tief liegen, jedoch der obersten Kurve in Abb. 4 mit steigendem E/p näherkommen. Es muß zunächst die Frage offen bleiben, ob die Abweichungen bis 220 Torr einerseits und die Abweichungen bei 440 und 880 Torr andererseits auf die gleiche physikalische Ursache zurückzuführen sind oder nicht. Den Ablauf der Reaktion (2) stellt man sich so vor, daß der Zwischenzustand eine kurze Lebensdauer τ_3 hat und eine Stabilisierung nur dann erfolgt, wenn der dritte Stoßpartner die Anregungsenergie innerhalb der Lebensdauer übernimmt. Nur solange τ_3 — das energieabhängig sein kann — kurz gegen die Zeit bis zum ersten stabilisierenden Stoß τ_2 ist, liegt die Gesetzmäßigkeit $\eta \sim p^2$ vor. Nach den Überlegungen aus ¹ sollte τ_3 unter $3 \cdot 10^{-10}$ sec liegen, so daß man erst bei 440 und 880 Torr eine Abweichung in dem gefundenen Sinne erwartet, weil dann τ_3 nicht mehr kurz gegen τ_2 ist. Man setzt bei dieser Überlegung τ_2 etwa der gaskinetischen Stoßzeit gleich.

Andererseits muß beachtet werden, daß die η -Werte bei 440 und 880 Torr um einen Faktor 100 bzw. 400 über denen von 44 Torr liegen sollen, was bis auf 20–25% bestätigt werden konnte. Die aufgefundene Abweichung bei diesen Drucken geht nicht stark über die Fehlergrenzen hinaus.

Weiterhin soll darauf hingewiesen werden, daß ν_a im Bereich der Abweichungen größer als $10^7/\text{sec}$ ist, die Mehrzahl der Elektronen also innerhalb der ersten 100 nsec angelagert wird. Es bleibt zunächst die Frage offen, ob die sich bei der Anlagerung verändernde Energieverteilungsfunktion der Elektronen in einer Zeit, die kurz gegen 100 nsec ist, wiederhergestellt werden kann.

c) Bereich des dissoziativen Prozesses

Oberhalb $E/p = 2,5$ herrscht der dissoziative Prozeß vor. Im Anstieg hinter dem Minimum in Abb. 3 laufen die Kurven zwar aufeinander und auf die 21 Torr-Kurve zu, sie fallen jedoch nicht zusammen. Das kann mit dem Fortwirken des Dreierstoßprozesses im Bereich des dissoziativen Prozesses erklärt werden. Die Abb. 5 zeigt eine lineare Extrapolation

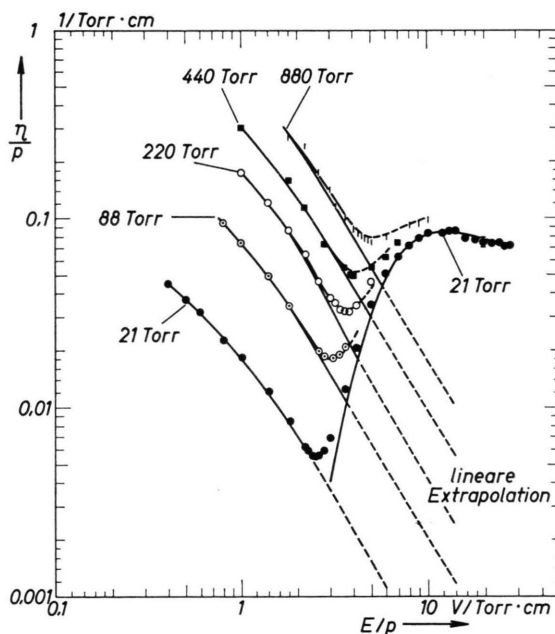


Abb. 5. Lineare Extrapolation des Dreierstoßprozesses in den E/p -Bereich des dissoziativen Prozesses. Die 21 Torr-Kurve gilt für den reinen dissoziativen Prozeß.

des Dreierstoßprozesses zu höheren E/p -Werten hin. Führt man die gleiche Extrapolation für die 21 Torr-Kurve aus, so ergibt sich, daß sie im Bereich des dissoziativen Prozesses einen zu vernachlässigenden Beitrag liefert. Die gemessene 21 Torr-Kurve stellt deshalb innerhalb der Fehlergrenzen die Kurve für den reinen dissoziativen Prozeß dar. Überlagert man die extrapolierten Kurven mit der 21 Torr-Kurve nach Formel (3 b), so ergibt sich sehr gut die ge-

gemessene Höhe und Verschiebung des Minimums, wie Abb. 5 zeigt.

Der Einsatz des dissoziativen Prozesses erfolgt bei $E/p \approx 2,5$ oder einer mittleren Energie von $1,4 \text{ eV}^1$. Ein merklicher Bruchteil der Elektronen überschreitet dann die früher erwähnte Schwelle von 3,5 bis 4,5 eV.

Die Aufspaltung der Kurven für den dissoziativen Prozeß setzt sich bis ins Maximum hinein bei $E/p = 14$ fort. Im Maximum fallen die Kurven bis 14 Torr zusammen, während für die höheren Drücke noch eine über die Fehlergrenzen hinausgehende Aufspaltung festzustellen ist. Die Abb. 6 zeigt die

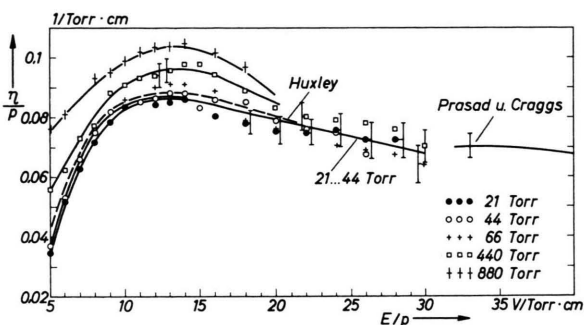


Abb. 6. Verlauf des dissoziativen Anlagerungsprozesses für E/p -Werte oberhalb 5 V/Torr cm .

Verhältnisse genauer. Bis etwa $E/p = 18$ liegen die Meßpunkte entsprechend den Drücken übereinander (bis 44 Torr innerhalb der Fehlergrenzen). Oberhalb $E/p = 18$ bis $E/p = 30$ nimmt der Fehler zu (siehe Fehlerbetrachtung), so daß die Meßpunkte ungeordnet liegen. Nur bei 440 Torr liegen die Meßpunkte auch hier noch eindeutig höher. Die η/p -Werte der 21 Torr-Kurve fallen in den genau auszuwertenden Bereich $1 < \eta d < 10$. Sie sind genauer als die η/p -Werte der höheren Drücke und deshalb in den Abb. 3 und 6 durchgezogen und in Abb. 6 mit Fehlergrenzen versehen worden. Die Meßpunkte für alle anderen Drücke streuen um diese Kurve herum. Eine Aufspaltung ist deshalb oberhalb $E/p = 18$ nicht mehr nachweisbar.

Bemerkenswert ist, daß die Meßpunkte hinter dem Maximum nicht mehr stark fallen, wie die 21 Torr-Kurve zeigt. Die Abnahme beträgt etwa 20%. Die Übereinstimmung mit HUXLEY⁸ (Diffusionsmethode, $p = 2 \text{ Torr}$), fortgesetzt durch PRASAD und CRAGGS⁹ ($p = 60 \text{ Torr}$) ist gut.

Es mag interessieren, daß man $v_a = \eta v_-$ noch auf einem anderen, nicht so genauen Wege bestimmen kann. Bei δ -förmiger Elektronenauslösung erfolgt der

schnelle Elektronenhub gemäß

$$\frac{n_0 e_0}{C \eta d} (1 - e^{-\eta v_- t}). \quad (6)$$

Bei halblogarithmischer Auftragung des Differenzenquotienten findet man eine Gerade mit der Steigung ηv_- . Zusammen mit den v_- -Werten von ¹ erhält man η/p -Werte, die mit den in Tab. 1 angegebenen in der Regel besser als auf 10% übereinstimmen. Die v_- -Werte von ¹ können somit bei der Umrechnung $v_a = \eta v_-$ herangezogen werden.

d) Vergleich mit anderen Autoren

Für Drücke bis 44 Torr liegen die vorn erwähnten Meßkurven von CHANIN, PHELPS und BIONDI¹ vor. Um den Vergleich führen zu können, sind in dieser Arbeit die gleichen Drücke von 15, 25 und 44 Torr benutzt worden. Im Bereich des Dreierstoßprozesses stimmen die Meßpunkte bis auf einige Prozent mit unseren überein. Die bei ¹ benutzte Methode war jedoch für kleine und große η -Werte nicht anwendbar, so daß der dort extrapolierte Verlauf des Minimums bei 10,5 und 15 Torr tiefer ausfällt als hier zu erwarten wäre. Für 7,6 und 10,5 Torr werden in der Nähe von $E/p = 0,1$ einige Meßpunkte angegeben, die erheblich höher liegen, als man nach unseren Messungen erwarten würde.

Im Bereich des dissoziativen Prozesses liegen unsere Werte um einige Prozent unter denen von ¹ und um einige Prozent über denen von DOERING². Die Übereinstimmung mit REES³ ist insgesamt schlechter.

Der Vergleich mit den zum Teil stark auseinanderfallenden Ergebnissen für den Bereich des dissoziativen Prozesses wird im nächsten Abschnitt fortgesetzt.

3. Diskussion der Ergebnisse

a) Bereich des Dreierstoßprozesses

Das bei ¹ entwickelte und durch diese Messungen im wesentlichen bestätigte Bild über den Ablauf des Dreierstoßprozesses soll quantitativ gefaßt werden: In der durch die Strecke driftenden Elektronenwolke nimmt die Zahl der freien Elektronen $n_1(t)$ mit der Zeit ab. Gleichzeitig entstehen mit der Frequenz ν_1 angeregte negative Ionen O_2^{-*} , die eine gegen T_- kurze Lebensdauer τ_3 haben. Die Menge der zum Zeitpunkt t vorhandenen angeregten (instabilen) negativen Ionen sei $n_2(t)$. Zerfallen diese Ionen spontan, so werden Elektronen in die Menge der freien

Elektronen zurückgeliefert, erleiden sie einen stabilisierenden Stoß, so werden sie zu stabilen negativen Ionen. Wie Abb. 7 zeigt, entleert sich die Menge $n_2(t)$ über zwei Kanäle:

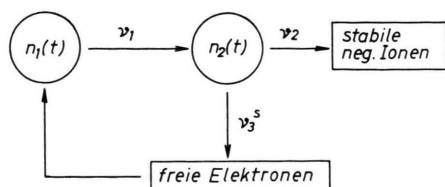


Abb. 7. Erläuterungen zum Ablauf des Dreierstoßprozesses.

1. Zerfall mit der Frequenz ν_3^s , die sich aus der spontanen Zerfallsfrequenz ν_3 und der Wahrscheinlichkeit q , daß ein gaskinetischer Stoß den Zerfall verursacht, zusammensetzt:

$$\nu_3^s = \nu_3 + q \nu_{\text{Stoß}}. \quad (7)$$

2. Mit der Frequenz ν_2 werden diejenigen Ionen stabilisiert, die innerhalb τ_3 einen stabilisierenden Stoß erleiden.

Es ist möglich¹⁰, daß es mehrere angeregte Zustände des O_2^* mit unterschiedlichem τ_3 gibt. Da die Elektronen eine Energieverteilung haben, stellt τ_3 dann einen Mittelwert dar, der von der mittleren Energie abhängt.

Die Berechnung des zeitlichen Verlaufs von $n_1(t)$ erfolgt im Anhang und ergibt für die mittlere Lebensdauer τ_a der Elektronen bis zu einer stabilen Anlagerung bzw. für die Anlagerungsfrequenz

$$\nu_a = \frac{1}{\tau_a} = \nu_1 \cdot \frac{\nu_2}{\nu_2 + \nu_3^s}; \quad \nu_1, \nu_2 \sim p. \quad (8)$$

Bei den Experimenten wurde jedoch das Produkt aus ν_a und T_- bestimmt:

$$\eta d = \nu_a T_- = \nu_1 \cdot \frac{\nu_2}{1 + \nu_2 \tau_3^s} \cdot T_-. \quad (9)$$

Mit steigendem Druck werden die Elektronen durch das Anlagern und den anschließenden Zerfall zunehmend verzögert, und es gilt:

$$T_- = T_-^0 (1 + \nu_1 \tau_3^s), \quad (10)$$

T_-^0 ist die Driftzeit für die niedrigen Drucke, wenn $\nu_1 \tau_3^s \ll 1$ ist.

Wir kommen jetzt zur Diskussion der bereits genannten Abweichungen von der Gesetzmäßigkeit $\eta \sim p^2$. Für Drucke bis 220 Torr liegt die Abweichung nur bei kleinen E/p -Werten vor und geht mit steigendem E/p wieder zurück, für 88 Torr reicht

sie z. B. bis $E/p = 0,8$. Es ist bekannt¹, daß ν_a bei $E/p = 0,1$, also bei der unteren Grenze unseres E/p -Bereiches, ein Maximum hat und dann abnimmt. Deshalb werden der Energieverteilung der Elektronen in dem untersuchten E/p -Bereich fortwährend langsame Elektronen entnommen. Nur wenn die Energieverteilung durch Stöße mit dem Gas schnell genug wiederhergestellt werden kann, wenn also die Energieaustauschfrequenz ν_u groß gegen ν_a ist, kann man die Gesetzmäßigkeit $\eta \sim p^2$ erwarten.

Nach¹³ fällt die ν_u -Kurve in O_2 gerade für E/p -Werte < 1 stark ab, für 88 Torr z. B. von $10^9/\text{sec}$ bei $E/p = 1$ auf $10^8/\text{sec}$ bei $E/p = 0,2$. Die Anlagerungsfrequenz sollte sich umgekehrt verhalten, ist aber wegen der Abweichung bei beiden E/p -Werten gleich und beträgt etwa $2 \cdot 10^7/\text{sec}$. Man sieht, daß ν_u bei $E/p = 0,2$ keineswegs groß gegen ν_a ist. Somit lassen sich die bei Drucken bis 220 Torr und kleinen E/p -Werten auftretenden Abweichungen durch eine Verarmung der Energieverteilung an langsamen Elektronen erklären.

Die bei 440 und 880 Torr auch bei den höheren E/p -Werten auftretenden Abweichungen lassen sich nicht wie vorstehend erklären, da für $E/p > 1,5$ ν_u groß gegen ν_a ist. Eine mögliche Erklärung gibt Formel (8). Wenn ν_2 nicht mehr klein gegen ν_3 ist, steigt der Anlagerungskoeffizient schwächer als proportional zum Quadrat des Drucks. Der größere Fehler bei diesen Drucken und die gerade erst einsetzende Abweichung lassen noch keine eindeutigen Rückschlüsse zu.

Um der Frage der Abweichung bei hohen Drucken mit höherer Genauigkeit nachgehen zu können, ist ein Experiment in einem Gemisch aus O_2 und CO_2 (3 Torr O_2 , starker Überschuß an CO_2) durchgeführt worden, und zwar bei $E/p = 1$ mit einem zunehmenden Überschuß an CO_2 . Dabei wird zweierlei ausgenutzt: Einmal thermalisiert das CO_2 die Elektronen bis $E/p = 3$ hin, so daß die ν_a -Werte groß bleiben, η aber wegen der viel höheren Driftgeschwindigkeit in CO_2 (bei $E/p = 1$) als in Sauerstoff bei $E/p = 0,1$ hinreichend klein bleibt. Kleine η -Werte ermöglichen aber genaue Messungen. Zum anderen ist die Energieaustauschfrequenz in CO_2 sehr viel größer als in O_2 und der Sauerstoffpartialdruck niedrig, so daß die Verteilungsfunktion der Elektronen während der Anlagerung erhalten bleibt.

Bei diesem Experiment ließ sich die Gesetzmäßigkeit $\eta \sim p^2$ bis zu einem CO_2 -Druck von 220 Torr streng nachweisen. Darüber setzten Abweichungen ein, was darauf zurückzuführen ist, daß ν_2 nicht mehr klein gegen ν_3^s ist. Da die Stabilisierungswahrscheinlichkeiten

¹³ R. D. HAKE u. A. V. PHELPS, Phys. Rev. **158**, 70 [1967].

von O_2 und CO_2 etwa gleich sind, liegt auch in Sauerstoff bei 440 und 880 Torr die Ursache der Abweichung darin, daß ν_2 nicht mehr klein gegen ν_3^s ist.

Setzt man für eine grobe Abschätzung ν_2 der gas-kinetischen Stoßfrequenz gleich und schätzt man $\nu_2 \cdot \tau_3^s = 0,1$ bei 880 Torr ab, so ergibt sich, daß τ_3^s unter 10^{-10} sec liegen muß.

b) Bereich des dissoziativen Prozesses

Im Bereich des dissoziativen Prozesses fallen die Ergebnisse verschiedener Autoren stark auseinander, wie Abb. 8 zeigt. Wichtig ist, daß unsere Kurve (repräsentativ ist die 21 Torr-Kurve) hinter dem Maximum nicht so stark fällt, wie die obigen Kur-

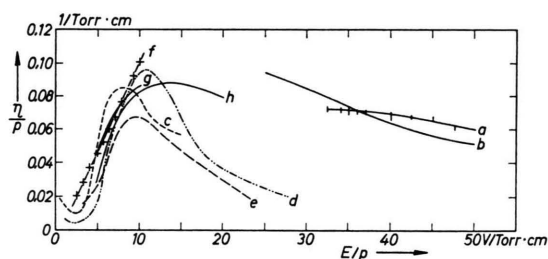


Abb. 8. Darstellung des Anlagerungskoeffizienten für den dissoziativen Prozeß nach 8.

ven c^4 , d^5 , e^6 und die nicht eingetragenen Werte von CHATTERTON und CRAGGS⁷. Die Übereinstimmung unserer Werte mit h^8 und a^9 ist gut. Nur im letzten Fall können die η/p -Messungen mit den Einzelstoßexperimenten von SCHULZ¹⁰ in Einklang gebracht werden, nach denen das Maximum für den Anlagerungsquerschnitt σ_a oberhalb $E/p = 30$ (bei 6,8 eV) liegt. Denn berechnet man ηv ¹⁵ nach der folgenden Formel (11), so steigt es bis $E/p = 30$ an,

$$\eta v_-/p = N_1 \int_0^\infty \bar{v}(E) \sigma_a(E) f(E, kT) \sqrt{E} dE, \quad (11)$$

($E = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$, $N_1 = 3,55 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$, f = Geschwindigkeitsverteilung)

weil der Wirkungsquerschnitt $\sigma_a(E)$ und die mittlere thermische Geschwindigkeit $\bar{v}(E)$ ebenfalls mit E/p ansteigen.

KUREPA¹⁴ wies auf die Diskrepanz hin, die entsteht, wenn man bei der Berechnung (11) die oberhalb $E/p = 14$ stark fallenden η/p -Werte von CHATTERTON und CRAGGS⁷ zugrunde legt. In der bei¹⁴ benutzten Formel erscheint $\bar{v}(E)$ allerdings nicht unter dem Integralzeichen.

Die Lebensdauer des O^- gegen Detachment ist mit mehr als $10 \mu\text{sec}$ (bei 21 Torr) bis $E/p = 30$ groß gegen T ¹⁵. Da bei dieser Methode alle nach Ablauf des Elektronenhubs ablaufenden Prozesse keinen Einfluß auf die Höhe des Plateaus haben, sollte das Detachment keinen Fehler verursachen.

Ein Fehler bei den eigenen Messungen könnte jedoch daher rühren, daß man die mit steigendem E/p einsetzende Gasverstärkung α nicht berücksichtigt und statt η tatsächlich $\eta - \alpha$ mißt. Die Berechnung des Quotienten q unter Berücksichtigung der Gasverstärkung führt auf folgenden Ausdruck (siehe Anhang):

$$q = \eta d \cdot \frac{1 - (\alpha d/\eta d) e^{-(\eta - \alpha)d}}{1 - e^{-(\eta - \alpha)d}}. \quad (12)$$

Der Faktor hinter ηd ist für $\alpha < \eta$ nur wenig größer als 1, weil die Exponentialfunktionen den Einfluß von α stark herabsetzen. Die Rechnung zeigt weiter, daß q erst für $\eta = \alpha$ um 1 zu groß wird, also den Wert $\eta d + 1$ annimmt. Als Beispiel soll ein gemessener mittlerer ηd -Wert von 10 herangezogen werden. Nimmt man αd mit 5 sehr ungünstig hoch an, so steigt q nur auf 10,05. Nach Angaben von¹⁵ ist α bis $E/p = 30$ noch immer wesentlich kleiner als η .

Der geringe fehlerhafte Einfluß von α auf das Meßergebnis läßt sich qualitativ einsehen: Der Elektronenhub fällt im Falle $\alpha \neq 0$ höher als im Falle $\alpha = 0$ aus. Wegen der zusätzlich gebildeten positiven und negativen Ionen fällt auch die Gesamthöhe des Impulses höher aus. Beide Effekte sind nun gerade so groß, daß sie sich bei der Bildung des Quotienten weitgehend kompensieren.

Mathematischer Anhang

a) Berechnung von $n_1(t)$ und τ_a

Der Ablauf des Dreierstoßprozesses führt auf die folgenden beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} dn_1(t)/dt &= -\nu_1 n_1 + \nu_3^s n_2, \\ dn_2(t)/dt &= \nu_1 n_1 - (\nu_2 + \nu_3^s) n_2. \end{aligned}$$

Eliminiert man n_2 , erhält man die bekannte lineare, homogene Differentialgleichung 2. Ordnung für n_1

$$\frac{d^2 n_1}{dt^2} + (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^s) \frac{dn_1}{dt} - \nu_1 \nu_2 n_1 = 0.$$

Die allgemeine Lösung lautet dann

$$n_1(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t}$$

¹⁴ M. V. KUREPA, VIII. Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Wien 1967, S. 22.

¹⁵ L. FROMMOLD, Fortschr. Phys. **12**, 597 [1964].

mit

$$\lambda_{1/2} = \frac{1}{2} (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^s) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^s)^2 - \nu_1 \nu_2}.$$

Mit den beiden Randbedingungen $n_1(0) = n_0$ und $n_2(0) = 0$ folgt

$$c_1 + c_2 = n_0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{dn_1}{dt} \right|_0 = -\nu_1 n_0 = c_1 \lambda_1 + c_2 \lambda_2,$$

$$n_1(t) = \frac{n_0}{\lambda_2 - \lambda_1} [(\nu_1 + \lambda_2) e^{\lambda_1 t} - (\nu_1 + \lambda_1) e^{\lambda_2 t}]. \quad (13)$$

Die mittlere Lebensdauer τ_a der Elektronen im freien Zustand berechnet sich zu

$$\tau_a = \int_0^\infty \left(t \frac{dn_1}{dt} \right) dt / \int_0^\infty \frac{dn_1}{dt} dt$$

$$= (1/n_0) [t n_1]_0^\infty - \int_0^\infty n_1 dt].$$

Da λ_1 und λ_2 negativ sind, geht $t \cdot n_1(t)$ für $t \rightarrow \infty$ gegen Null. Folglich ist

$$\tau_a = \int_0^\infty n_1 dt = \frac{n_0}{\lambda_1 - \lambda_2} \left[\frac{\nu_1 + \lambda_1}{\lambda_2} - \frac{\nu_1 + \lambda_2}{\lambda_1} \right],$$

$$\tau_a = (\nu_2 + \nu_3^s) / \nu_1 \cdot \nu_2. \quad (14)$$

Nach Gl. (13) wird die Anlagerung durch die Summe zweier e -Funktionen dargestellt. Die vorn in Gl. (3 a) angegebene Darstellung durch eine einzige e -Funktion gilt, solange $\lambda_2 \gg \lambda_1$ ist und die zweite e -Funktion damit zu vernachlässigen ist. Dann ist

$$\nu_a = -\lambda_1 = \frac{1}{2} (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^s)$$

$$+ \sqrt{\frac{1}{4} (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^s)^2 - \nu_1 \nu_2}$$

$$\approx \nu_1 \nu_2 / (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^s) \quad \text{für } \nu_1 \text{ oder } \nu_2 \ll \nu_3^s.$$

b) Berechnung des Amplitudenverhältnisses q unter Berücksichtigung der Gasverstärkung α

Anzahl der Elektronen am Ort x

$$n(x) = n_0 e^{(\alpha - \eta) x};$$

Anzahl der positiven Ionen pro dx

$$N(x) = \alpha n_0 e^{(\alpha - \eta) x} dx;$$

Anzahl der insgesamt gebildeten positiven Ionen

$$N_+ = [\alpha / (\alpha - \eta)] n_0 (e^{(\alpha - \eta) d} - 1);$$

die gesamte durch die Strecke verschobene Ladung ist

$$N_{\text{ges}} = n_0 + n_0 [\alpha / (\alpha - \eta)] (e^{(\alpha - \eta) d} - 1);$$

Spannungshub nach Verschiebung aller Ladungsträger

$$U_{Ra}(\infty) = N_{\text{ges}} e_0 / C.$$

Der Spannungshub der Elektronen zum Zeitpunkt T_- beträgt

$$U_{Ra}(T_-) = \frac{n_0 e_0}{C(\alpha - \eta) d} (e^{(\alpha - \eta) d} - 1)$$

$$q = \eta d \frac{1 - (\alpha d / \eta d) e^{(\alpha - \eta) d}}{1 - e^{(\alpha - \eta) d}}.$$

Ich danke Herrn Professor Dr. H. RAETHER für die stete Förderung der Arbeit; ferner danke ich Herrn Dr. H. SCHLUMBOHM und Herrn Dr. W. LEGLER für fördernde Diskussionen und Frau K. KEUCHEL und Frä. U. STRAATMANN für die Hilfe bei der Auswertung.