

Die Bildung unsymmetrischer Excimerer zwischen Pyren und 4,5-Iminophenanthren

H. STEIDL und G. HOFFMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart
(Z. Naturforsch. 27 a, 871—873 [1972]; eingegangen am 10. April 1972)

Pyrene and 4,5-iminophenanthrene form unsymmetrical excimers in cyclohexane solutions

Aromaten bilden mit einigen ihrer Derivate unsymmetrische Excimere¹. Ob unsymmetrische Excimere auch zwischen dem aromatischen Pyren (I) und dem heteroaromatischen, zu Pyren isoelektronischen 4,5-Iminophenanthren (II) gebildet werden, soll hier untersucht werden. Da beide Moleküle nahezu gleiche Elektronenanregungszustände haben², jeweils symmetrische Excimere bilden^{1,3} und (II)⁴ ebenfalls wie (I) ein planares Molekül ist, erscheint es naheliegend, die Bildung unsymmetrischer Excimerer zwischen (I) und (II) zu erwarten. Abbildung 1 zeigt die Strukturformeln beider Moleküle.

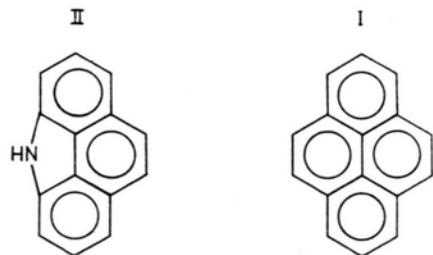


Abb. 1.

Die zusätzliche Bildung von unsymmetrischen fluoreszierenden Excimeren in einer Mischlösung der beiden Verbindungen [gleiche Konzentration c von (I) und (II)] muß sich in einem vergrößerten Verhältnis der Quantenausbeute von Excimeren- und Monomerenfluoreszenz äußern, verglichen mit dem Verhältnis der Summe der Quantenausbeuten von Excimeren- und Monomerenfluoreszenz der Einzellösungen von (I) und (II) mit der Konzentration c :

$$\frac{\Phi_{D,I,II}(c)}{\Phi_{M,I,II}(c)} > \frac{\Phi_{D,I}(c) + \Phi_{D,II}(c)}{\Phi_{M,I}(c) + \Phi_{M,II}(c)}. \quad (1)$$

Φ_M , Φ_D Quantenausbeute der Monomeren- bzw. Excimerenfluoreszenz.

Die Beziehung (1) wurde in Abhängigkeit von der Konzentration c der gelösten Stoffe (I) und (II) in Cyclohexan bei Zimmertemperatur untersucht. Alle Lösungen waren im Vakuum ($\leq 10^{-5}$ Torr) mehrfach ausgefroren und entgast und in Meßküvetten vakuumdicht abgeschmolzen. Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Fluorispec SF 1 mit nachfolgendem Multipliplier 1 P 28 aufgenommen. Als Beispiel zeigt Abb. 2

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. STEIDL, Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Wiederholdstr. 15.

charakteristische Fluoreszenzspektren mit gut unterscheidbarem strukturierten Monomeren- und unstrukturiertem Excimerenanteil verschieden konzentrierter Mischlösungen von (I) und (II) in Cyclohexan. Die Spektren sind auf gleiche Intensität des Monomerenspektrums bei der Wellenlänge $\lambda = 385$ nm normiert. Als Anregungswellenlänge wurde $\lambda = 310$ nm gewählt, bei der beide Verbindungen nahezu gleich absorbieren.

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wird jeweils das aus Monomeren- und Excimerenanteil bestehende Gesamtspektrum der (I)-, (II)- und Mischlösung (I, II) unter gleichen Anregungsbedingungen aufgenommen und durch Subtraktion eines zugehörigen reinen Monomerenspektrums (aufgenommen bei $2 \cdot 10^{-6}$ molarer Lösung) in die beiden Anteile zerlegt. Diese Teilspektren werden quantenproportional korrigiert und nach Auftragung gegen $\bar{\nu}$ planimetriert. Das Verhältnis der so erhaltenen Flächen unter dem Excimeren- und Monomerenteilspektrum entspricht dem Verhältnis ihrer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_D/Φ_M . Diese in Abhängigkeit von der Konzentration c gemessenen Verhältnisse sind in Abb. 3 für (I), (II), und die Mischlösung (I, II) aufgetragen [Abb. 3 (A), (B), (D)].

Mit dem bekannten Wert der absoluten Quantenausbeute von (I)⁵ können aus dem gemessenen Verhältnis $\Phi_D^{I,I}/\Phi_M^{I,I}$ die einzelnen Quantenausbeuten $\Phi_D^{I,I}$ und $\Phi_M^{I,I}$ ermittelt werden; die Quantenausbeuten $\Phi_D^{II,II}$ und $\Phi_M^{II,II}$ werden aus dem gemessenen Verhältnis $\Phi_D^{II,II}/\Phi_M^{II,II}$ durch Normierung auf (I) als Standard gewonnen; davon unabhängige Quantenausbeutenbestimmungen⁶ ergaben gleiche Werte. Damit kann der Quotient auf der rechten Seite der Beziehung (1) angegeben werden; er ist in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration c eingezeichnet [Abb. 3 (C)].

Im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich ist das für die Mischlösung gemessene Verhältnis $\Phi_D^{I,II}/\Phi_M^{I,II}$ [Abb. 3 (D)] größer als der unter der Annahme fehlender Wechselwirkung zwischen (I) und (II) bestimmte Quotient $(\Phi_D^{I,I} + \Phi_D^{II,II})/(\Phi_M^{I,I} + \Phi_M^{II,II})$ [Abb. 3 (C)]; Beziehung (1) ist also für das vorliegende System erfüllt.

Die in der Kurve (C) von Abb. 3 zum Ausdruck kommende nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit des Quotienten $(\Phi_D^{I,I} + \Phi_D^{II,II})/(\Phi_M^{I,I} + \Phi_M^{II,II})$ wird unter Verwendung von

$$\Phi_D^{(i)}/\Phi_M^{(i)} = k^{(i)} c \quad (2)$$

durch

$$\frac{\Phi_D^{I,I} + \Phi_D^{II,II}}{\Phi_M^{I,I} + \Phi_M^{II,II}} = \frac{k^I \Phi_M^{I,I} + k^{II} \Phi_M^{II,II}}{\Phi_M^{I,I} + \Phi_M^{II,II}} c = k(c) c \quad (3)$$

beschrieben. Mit der Stern-Volmer-Gleichung ergibt sich daraus für die Konzentrationsabhängigkeit von $k(c)$ ein aus charakteristischen Konstanten der Verbindungen berechenbarer Ausdruck:

$$k(c) = \frac{k^I q_M^{I,I} (1 + c/c_{h,I}) + k^{II} q_M^{II,II} (1 + c/c_{h,II})}{q_M^{I,I} (1 + c/c_{h,I}) + q_M^{II,II} (1 + c/c_{h,II})} \quad (4)$$

(q_M absolute Quantenausbeute der Monomerenfluoreszenz).

Innerhalb der Meßgenauigkeit hängt das Verhältnis der Quantenausbeuten $\Phi_D^{I,II}/\Phi_M^{I,II}$ der Mischlösung

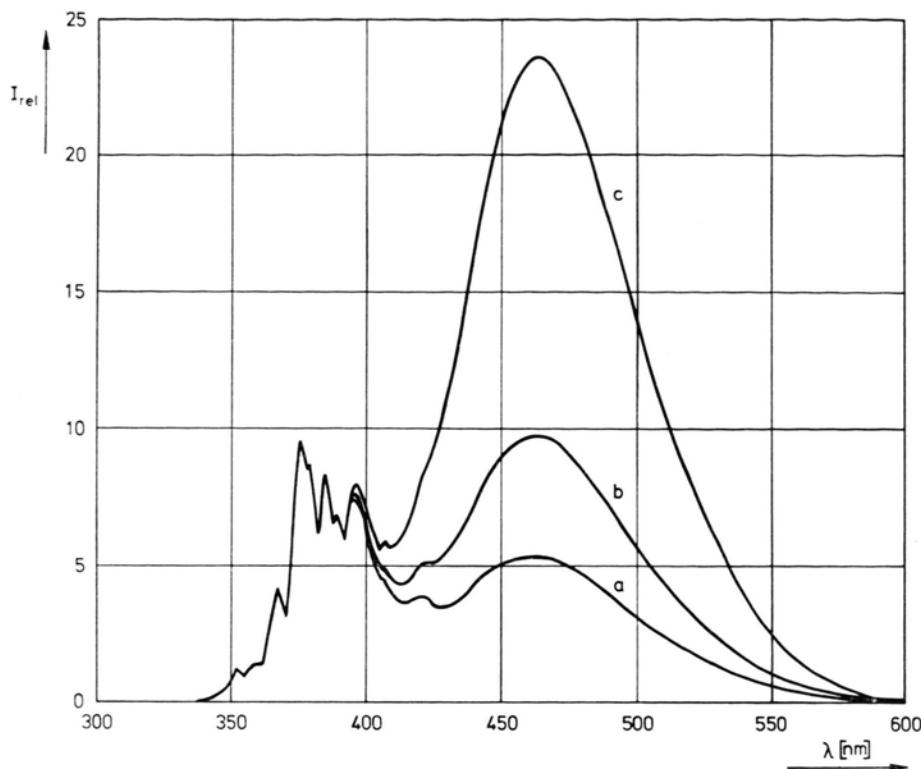


Abb. 2. Normierte Fluoreszenzspektren (unkorrigiert) der Mischlösungen aus Pyren (I) und 4,5-Iminophenanthren (II) in Cyclohexan:

- a) 10^{-3} M (I) + 10^{-3} M (II) ;
 - b) $2 \cdot 10^{-3}$ M (I) + $2 \cdot 10^{-3}$ M (II) ;
 - c) $5 \cdot 10^{-3}$ M (I) + $5 \cdot 10^{-3}$ M (II).
- Bei $\lambda = 385$ nm auf gleiche Intensität normiert.

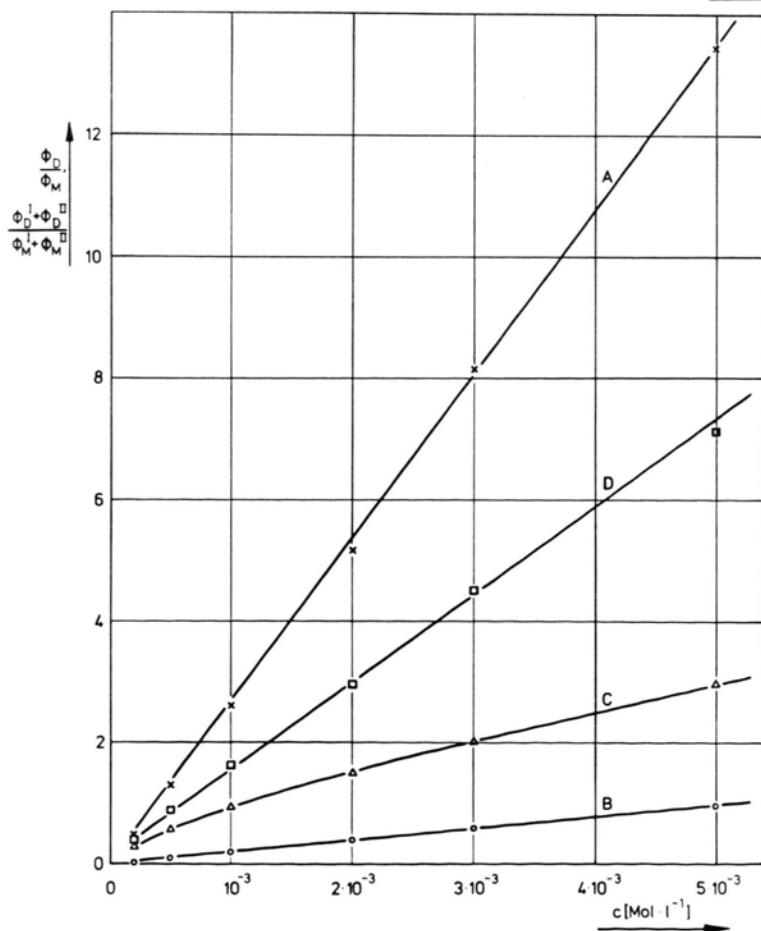


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses von Excimeren- und Monomerenfluoreszenzausbeute in Cyclohexan:

- (A) Φ_D^I/Φ_M^I (Pyren) ;
- (B) Φ_D^{II}/Φ_M^{II} (4,5-Iminophenanthren) ;
- (C) $(\Phi_D^I + \Phi_D^{II}) / (\Phi_M^I + \Phi_M^{II})$ (siehe Text) ;
- (D) $\Phi_D^{I, II} / \Phi_M^{I, II}$ [Mischlösungen aus (I) u. (II) zu je gleicher Konzentration c].

linear von der Konzentration c ab, entsprechend einem bimolekularen Mechanismus für die Bildung des unsymmetrischen Excimeren. Aus dieser Linearität kann formal eine Halbwertskonzentration $c_h^{I,II}$ für die Bildung des unsymmetrischen Excimeren angegeben werden. Der experimentell bestimmte Wert

$$c_h^{I,II} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

¹ TH. FÖRSTER, Angew. Chem. **81**, 364 [1969].

² M. ZANDER u. W. H. FRANKE, Chem. Ber. **99**, 1279 [1966].

³ M. ZANDER, Z. Naturforsch. **25a**, 1521 [1970].

⁴ V. ERN, L. J. GUGGENBERGER u. G. J. SLOAN, J. Chem. Phys. **54**, 5371 [1971].

deutet, z. B. im Vergleich mit Pyren, auf eine hohe Bildungswahrscheinlichkeit des unsymmetrischen Excimeren.

Wir danken Herrn Prof. TH. FÖRSTER für die Ermöglichung dieser Arbeit.

⁵ J. B. BIRKS, D. J. DYSON u. I. H. MUNRO, Proc. Roy. Soc. London A **275**, 575 [1963].

⁶ G. HOFFMANN u. H. STEIDL (wird veröffentlicht).

A Liquid Self-Diffusion Model

A. LODDING

Physics Department, Chalmers University of Technology
Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. **27a**, 873–874 [1972]; received 24 March 1972)

The postulate that a liquid possesses characteristic frequency and energy of vibration, and that all other energy goes to "free" diffusion, leads to the relation

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{\text{self}} = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3 k T_m}{M}} \cdot V^{1/2} \cdot f(T/T_m) \\ f(T/T_m) = A \cdot \left(1 + \frac{L}{3 k T_m} \right)^{-1/2} \left[\frac{T}{T_m} - \left(1 - \frac{L}{3 k T_m} \right) \right], \end{array} \right.$$

where T_m is the melting point, M the atomic mass, V the atomic volume and L the heat of fusion. A is a constant obtainable from the Lindemann relation, 0.36 for the alkali metals, 0.30 for noble metals. This relation is in very good agreement with experimental self-diffusion data of liquid metals.

From considerations of the frequency spectra of liquid metals, BROWN and MARCH¹ derive the following relation for the self-diffusion coefficient D_m of a monatomic liquid at the melting point T_m :

$$D_m \cong k T_m / \nu_s M, \quad (1)$$

where k is Boltzmann's constant, M the atomic mass and ν_s the Debye frequency of the solid.

Equation (1) can be obtained (see also NACHTRIEB²) from the Einstein relation

$$D = \frac{1}{6} \frac{\bar{\lambda}^2}{\tau} \quad (2)$$

when one assumes that the time τ between successive displacements (r.m.s. value $\bar{\lambda}^2$) is the inverse of ν_s (which corresponds to "free" diffusion) and further that

$$\frac{1}{2} M \nu_s^2 \bar{\lambda}^2 = 3 k T_m. \quad (3)$$

According to this, twice the total kinetic energy of the atoms would be responsible for the diffusion process, which does not seem very plausible.

Reprint requests to Dr. A. LODDING, Physics Department, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.

It may be better justified to replace the RHS of (3) with $\frac{1}{2} L$, where L is the heat of fusion. The concept is hereby brought in, that it is the heat of fusion that introduces "fluidity" as manifested by "free" diffusion. One may further postulate that if the liquid is supercooled below T_m the fluidity contribution of energy is used up at a temperature T_0 given by the equation

$$\frac{1}{2} L = \frac{3}{2} k T_m - \frac{3}{2} k T_0. \quad (4)$$

By analogy with the Lindemann relation³

$$\nu_s = C_L (k T_m / M)^{1/2} / V^{1/2}, \quad (5)$$

where V is the volume per atom and C_L a constant for a class of liquids (4.8 for the alkali metals, 5.8 for noble metals), one may then define a Debye frequency of the liquid,

$$\nu_1 = C_L (k T_0 / M)^{1/2} / V^{1/2}, \quad (6)$$

where the "highest solid temperature" T_m is replaced by the "lowest liquid temperature" T_0 , such that

$$\nu_1 = (1 - L/3 k T_m)^{1/2} \nu_s. \quad (7)$$

Accepting finally, as in the argument leading to (3), that beyond the contribution due to vibration, $3 k T_0$, all thermal energy is diffusive (in principle: when the amplitude of vibration exceeds the critical amplitude of melting, the displacement becomes irreversible) one gets

$$\frac{1}{2} M \nu_1^2 \bar{\lambda}^2 = \frac{1}{2} [3 k (T - T_m) + L]. \quad (8)$$

Putting $\tau = \nu_1^{-1}$ in Eq. (2) and substituting into (8) yields

$$D = \frac{1}{2} (k T_m / \nu_1 M) [(T/T_m) - 1 + L/3 k T_m], \quad (9)$$

and with (7) and (5)

$$D = (k T_m / M)^{1/2} V^{1/2} \frac{(T/T_m) - 1 + (L/3 k T_m)}{2 C_L (1 - L/3 k T_m)^{1/2}}. \quad (10)$$

This final expression can be more illustratively written

$$\left\{ \begin{array}{l} D/D_m = 1 + \frac{(T/T_m) - 1}{L/3 k T_m}, \\ D_m = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3 k T_m}{M}} \cdot V^{1/2} \cdot \frac{\sqrt{3} (L/3 k T_m)}{C_L \sqrt{1 - (L/3 k T_m)}}. \end{array} \right. \quad (11 \text{ a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D/D_m = 1 + \frac{(T/T_m) - 1}{L/3 k T_m}, \\ D_m = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3 k T_m}{M}} \cdot V^{1/2} \cdot \frac{\sqrt{3} (L/3 k T_m)}{C_L \sqrt{1 - (L/3 k T_m)}}. \end{array} \right. \quad (11 \text{ b})$$

Equation (11 a) describes the temperature dependence of self-diffusion, (11 b) the self-diffusion coefficient at the melting point.

A careful recent analysis of experimental self-diffusion data for the alkali metals⁴ has yielded the following systematics:

$$\left\{ \begin{array}{l} D/D_m = 1 + \frac{(T/T_m - 1)}{\alpha} \\ \alpha = 0.275 \pm 0.008 \end{array} \right. \quad (12 \text{ a})$$

and

$$\left\{ \begin{array}{l} D_m = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3 k T_m}{M}} V^{1/3} \beta \\ \beta = 0.112 \pm 0.008 \end{array} \right. \quad (12 \text{ b})$$

¹ R. C. BROWN and N. H. MARCH, Phys. Chem. Liquids **1**, 141 [1968].

² N. H. NACHTRIEB, Adv. Phys. **16**, 309 [1967].

³ See, e. g., N. F. MOTT and H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford Univ. Press, New York 1958.

Obviously Eqs. (12) have the same form as Eqs. (11), with

$$\alpha_{\text{theor}} = L/3 k T_m$$

and

$$\beta_{\text{theor}} = \sqrt{3} (\alpha_{\text{theor}}/C_L) (1 - \alpha_{\text{theor}})^{-1/2}.$$

The appropriate values of C_L and L can be found in the literature^{3, 5}. The mean value of α_{theor} for Li, Na, K, Rb and Cs is **0.273**, with less than 6% rms error. The β_{theor} value becomes **0.11** with an uncertainty (due to different possible ways to measure Debye frequencies) of about 10%.

The theoretically derived parameters α and β , which completely describe the self-diffusion characteristic, are seen to differ by at most a few percent from the experimental values.

⁴ S. J. LARSSON, C. ROXBERGH, and A. LODDING, Phys. Chem. Liquids, in press.

⁵ Liquid Metals Handbook, Navexos P 733 (Rev.), p. 40 and 42 [1954].

Gitterkonstantenmessungen mit dem Röntgen-Diffraktometer

H. EBEL und M. EBEL

Institut für Technische Physik, Technische Hochschule Wien
(Z. Naturforsch. **27 a**, 874—876 [1972]; eingegangen am 23. März 1972)

Die Funktion des Diffraktometers mit Bragg-Brentano-Fokussierung kann als bekannt vorausgesetzt werden. Ebenso wurden die Parameter, welche die Gitterkonstantenbestimmung beeinflussen, bereits in zahlreichen Veröffentlichungen (z. B. Ref.¹) abgehandelt. Ziel des vorliegenden Beitrages soll es sein, eine Auswertemethode zu entwickeln, die es gestattet, einerseits die interessierende Gitterkonstante möglichst genau zu bestimmen, andererseits die wesentlichsten Fehlergrößen, wie die Exzentrizität der Probe (displacement) und den Nullpunktsfehler quantitativ zu erfassen.

a) Eine Probenexzentrizität liegt dann vor, wenn die Probe den Fokussierungskreis (Röntgen-Blende — Goniometerachse — Detektorblende) nicht tangential berührt, sondern entweder schneidet, oder aber außerhalb derselben liegt. Bei Pulverproben wird man diesen Fehler kaum vermeiden können. Hoch- oder Tieftemperaturuntersuchungen bedingen zusätzlich eine mehr oder weniger große temperaturabhängige Probenexzentrizität².

b) Der Nullpunktsfehler ergibt sich auch bei exakt justiertem Goniometer im Falle einer Registrieraufnahme, wo die Zeitkonstante des Integrierkreises eine Verschiebung des Interferenzprofils in Registrierrichtung.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. EBEL, Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Wien, A-1040 Wien, Karlsplatz 13, Österreich.

tung zur Folge hat. Eine selten beachtete Ursache für den Nullpunktsfehler stellt eine gegenseitige Verschiebung der Schreiberfedern für den Intensitäts- und Winkelverlauf dar.

Um nun die Justierung hinsichtlich der beiden genannten Fehlergrößen nicht unnötig zu verkomplizieren und außerdem die Temperaturabhängigkeit von a quantitativ erfassen zu können, kann der folgende Weg beschritten werden. Die Gitterkonstante a_i — entsprechend einem Glanzwinkel θ_i — mit einem Millerschen Zahlentripel h_i lautet

$$a_i = a_0 + a_0 \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{\cos^2 \theta_i}{\sin \theta_i} - a_0 \Delta \theta \cot \theta_i, \quad (1)$$

a_0 die tatsächliche Gitterdimension (z. B. die Gitterkonstante im kubischen System),

ΔR die Abweichung der Probenebene von der Goniometerachse,

R der Goniometerradius (Abstand Goniometerachse — Detektorblende),

$\Delta \theta$ der Nullpunktsfehler.

Werden die Registrierrichtung, die Winkelgeschwindigkeit des Goniometers und die Registrierzeitkonstante gleich gehalten, so ist der Nullpunktsfehler unabhängig vom Glanzwinkel. Es sind somit drei Unbekannte, nämlich ΔR , $\Delta \theta$ und a_0 vorhanden, die zu ihrer Beschreibung der Vermessung von mindestens drei Interferenzprofilen bedürfen. Die „falsche“ Gitterkonstante a_i wird z. B. für das kubische System aus dem gemessenen Schwerpunktswinkel θ_i des Profils, der Wellenlänge λ der charakteristischen Strahlung und dem Wertetripel h_i mit Hilfe der Braggschen Gleichung berechnet.

$$a_i = \frac{\lambda \sqrt{h_i h_i}}{2 \sin \theta_i}. \quad (2)$$

Durch Umformung von Gl. (1) erhält man:

$$\frac{a_i - a_0}{a_0} \cdot \operatorname{tg} \theta_i = \frac{\Delta R}{R} \cdot \cos \theta_i - \Delta \theta. \quad (3)$$

Trägt man den linken Teil der Gleichung als Funktion von $\cos \theta_i$ in einem Diagramm auf, so ergibt dies die Gleichung einer Geraden, mit $\Delta R/R$ als Steigung und $-\Delta \theta$ als Ordinatenabschnitt.

$$y_i = \{ (a_i - a_0)/a_0 \} \operatorname{tg} \theta_i, \quad x_i = \cos \theta_i. \quad (4)$$

Da nun a_0 ebensowenig bekannt ist wie $\Delta R/R$ und $\Delta \theta$, muß mit einer ersten Näherung begonnen werden. Es wird für a_0 jener Wert von a_i , entsprechend dem größten vermessenen Glanzwinkel $\theta_{i,\max}$ eingesetzt, wo bekanntlich die Abweichung gegenüber a_0 minimal ist. Mit dieser Näherung wird untersucht, ob die Abbildung entsprechend Gl. (4) für die drei vermessenen Glanzwinkel θ_i eine Gerade ergibt. Ist dies der Fall, dann kann das Problem als gelöst betrachtet werden. Andernfalls ist a_0 solange zu variieren, bis die Geraden-Gleichung erfüllt ist. Wurden mehr als drei Interferenzen vermessen, so wirken die statistischen Fehler eine Streuung der y_i -Werte um die Gerade und es ist die Methode des kleinsten Fehlerquadrates zu verwenden. Die Auswertung wird dann sinnvoll mittels eines Rechners vorgenommen. Damit ist das Prinzip des Auswerteverfahrens skizziert.

Der Vorteil der Methode besteht nun darin, daß der Nullpunktsfehler $\Delta \theta$ bei Hoch- oder Tieftemperaturuntersuchungen konstant bleibt. Es müssen somit einzige bei Raumtemperatur zumindest drei Interferenzen vermessen werden, um $a_0(\theta_R)$, $\Delta R(\theta_R)/R$ und $\Delta \theta$ zu erfassen. Bei tiefen oder hohen Temperaturen genügen

dann zwei Interferenzen für $a_0(\theta)$ und $\Delta R(\theta)/R$. Die zu jeder Temperatur gehörige Gerade schneidet die Ordinatenachse immer in $-\Delta \theta$. Bleibt auch die Exzentrizität konstant, so fallen die für verschiedene Temperaturen gefundenen Geraden zusammen. Ändert sich die Elektrizität mit der Temperatur, so ändert sich gleichzeitig die Neigung der jeweiligen Geraden.

Als Beispiel sei die graphische Findung der Geraden bei einer großen Zahl von Meßpunkten dargestellt. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis für Reineisen bei Raumtemperatur (CoK α -Strahlung). Als bester Wert für a_0 ist $2,866_5 \text{ \AA}$ anzunehmen. Die Gerade ergibt Werte für $\Delta \theta$ von $0,03_7^\circ$ und für $\Delta R/R$ von $14,7 \cdot 10^{-4}$ oder bei dem gegebenen Goniometerradius von 170 mm eine Exzentrizität von $0,2_5 \text{ mm}$.

Der Abb. 1 liegen die in Tab. 1 angeführten Zahlenwerte zugrunde.

h_i	$2 \theta_i (\text{ }^\circ)$	$a_i (\text{ \AA})$
0 1 1	52,3 ₃	2,870 ₆
0 0 2	77,2 ₄	2,868 ₄
1 1 2	99,7 ₆	2,867 ₃
0 2 2	124,0 ₅	2,866 ₆
0 1 3	161,8 ₇	2,866 ₃

Tab. 1.

$R = 170 \text{ mm}$,
 $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,7902 \text{ \AA}$

Zum Abschluß noch zwei Bemerkungen:

1. Mit zunehmender Meßgenauigkeit (statistischer Fehler) nimmt gleichermaßen die Schärfe der Aussage, die in Abb. 1 einen deutlichen Unterschied zwischen $a_0 = 2,866_4 \text{ \AA}$ und $a_0 = 2,866_5 \text{ \AA}$ zu machen gestattet, ab. Ähnliches gilt für die Bestimmung der Größen

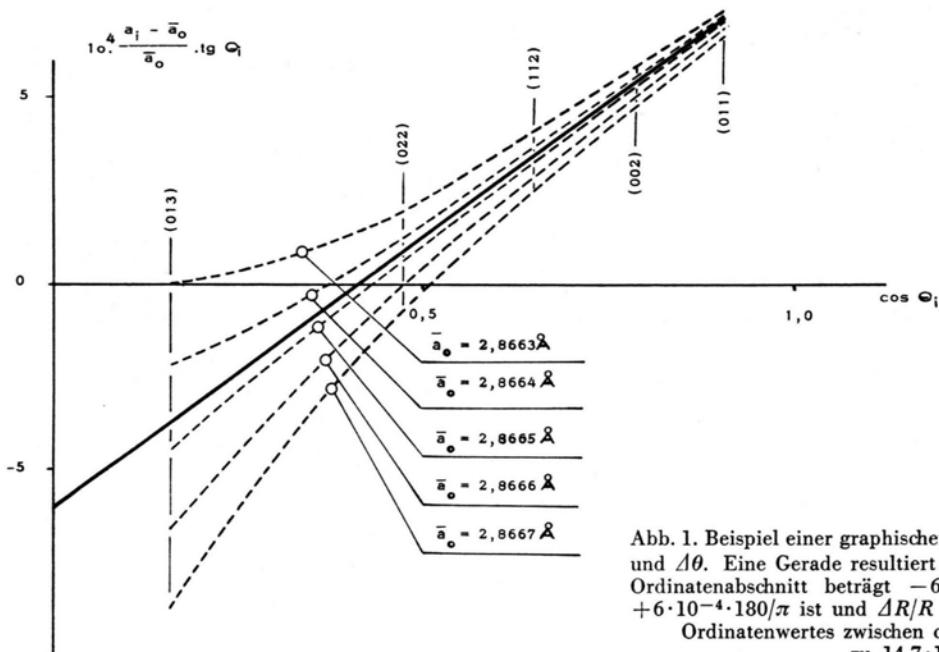


Abb. 1. Beispiel einer graphischen Bestimmung von a_0 , $\Delta R/R$ und $\Delta \theta$. Eine Gerade resultiert für $\bar{a}_0 = a_0 = 2,8664 \text{ \AA}$. Der Ordinatenabschnitt beträgt $-6 \cdot 10^{-4}$, so daß $\Delta \theta$ gleich $+6 \cdot 10^{-4} \cdot 180/\pi$ ist und $\Delta R/R$ folgt aus der Änderung des Ordinatenwertes zwischen $\cos \theta_i = 0$ und $\cos \theta_i = 1$ zu $14,7 \cdot 10^{-4}$.

$\Delta R/R$ und $\Delta\theta$, die jedoch im allgemeinen nur von sekundärem Interesse sind.

2. Schließlich ist aus Tab. 1 noch zu ersehen, daß trotz der relativ großen Werte von $\Delta R/R$ und $\Delta\theta$ mit den Reflexen bei $124,0_5^\circ$ und $161,8_7^\circ$ eine für die meisten Fälle völlig ausreichende Genauigkeit von $\Delta a/a$

$<10^{-4}$ erzielt wird und sich so die doch eher zeitraubende Prozedur, wie sie hier beschrieben wurde, erübrig. Das Auswerteverfahren wird sich also dann anbieten, wenn entweder nur Reflexe bei kleineren Glanzwinkeln gut vermeßbar sind oder aber besonders hohe Anforderungen an die Genauigkeit gestellt werden.

¹ H. EBEL, Z. Angew. Physik **16**, 490 [1964].

² H. EBEL et al., Z. Angew. Physik **32**, 291 [1971].

Isotherme galvanomagnetische Transportkoeffizienten bei Streuung quasifreier Ladungsträger an Dipolen

J. RACHMANN

Forschungslaboratorien der Siemens AG, München
Deutschland

(Z. Naturforsch. **27 a**, 876–878 [1972]; eingegangen am 10. Februar 1972)

Isothermic Galvanomagnetic Transport Coefficients of Quasi-Free Carriers Scattered at Dipole Centres

It has been observed that in several semiconductors an increase in total impurity concentration leads to an increase in the low-temperature mobility due to pairing effects. The transport coefficients r_H , r_ϱ' and r_ϱ necessary for the analysis of the Hall effect and the magnetoresistance, in the event of dipole scattering, are derived for the cases $k a \gg 3$ and $k a \ll 3$ (k = wave number of the quasi-free charge carrier, a = dipole length). For $k a \gg 3$ the coefficients are dependent on temperature, effective mass, and dipole length, whereas for $k a \ll 3$ they are constant.

Im Jahre 1956 wurde von REISS, FULLER und MORIN¹ eine Erhöhung der Tieftemperaturbeweglichkeit bei Ga-dotiertem Germanium nach Eindiffusion von Li festgestellt. Sie deuteten diesen Effekt als Vermindehung des wirksamen Streuquerschnittes der Ga-Störstellen durch die eindiffundierten Li-Atome infolge Paarbildung. Außer bei Elementhalbleitern kann eine erhöhte Beweglichkeit infolge Paarbildung mit Dipolwirkung auch bei Verbindungshalbleitern, wie z. B. den III–V-Verbindungen, auftreten. Eine quantitative Auswertung der gemessenen Temperaturlängen der Hall-Beweglichkeit $\mu_H(T)$ ist nur mit Kenntnis des Hall-Faktors $r_H(T)$ bei Dipolstreuung möglich. Ferner wird für Untersuchungen der magnetischen Widerstandsänderung der entsprechende Koeffizient $r_\varrho'(T)$ benötigt.

Auf eine im thermischen Gleichgewicht befindliche Probe wirke in Längsrichtung ein primäres elektrisches Feld, senkrecht dazu stehe die magnetische Induktion. Dann ergibt sich für einen nichtentarteten Halbleiter mit parabolischer Bandstruktur im Zentrum der Brillouin-Zone unter der Voraussetzung $(\mu_H B_z)^2 \ll 1$:

Hall-Konstante

$$R_H = \frac{r_H}{e} \cdot \frac{\mu_p^2 p - \mu_n^2 n}{(\mu_p p + \mu_n n)^2} \approx -\frac{r_H}{e n}, \quad (1)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. RACHMANN, Siemens AG, Zentrale Forschung und Entwicklung, FL 41, D-8000 München 80, Postfach 80 17 09.

magnetische Widerstandsänderung

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = \frac{\varrho(B) - \varrho(0)}{\varrho(B)} = \left[r_\varrho' \cdot \frac{\mu_n^3 n + \mu_p^3 p}{\mu_n n + \mu_p p} - r_H^2 \left(\frac{\mu_n^2 n - \mu_p^2 p}{\mu_n n + \mu_p p} \right)^2 \right] B_z^2 \approx r_\varrho (\mu_n H B_z)^2. \quad (2)$$

Die Ausdrücke bei ambipolarer Leitung vereinfachen sich bei z. B. überwiegender Elektronenleitung wie in den Näherungen angegeben (entsprechend bei überwiegender Löcherleitung). Gesucht sind die von den über die Bänder gemittelten Relaxationszeiten τ der Trägergase abhängigen Koeffizienten

$$r_H \equiv \mu_H / \mu = R_H / \mu \varrho(0) = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2 \quad (3)$$

$$\text{und} \quad r_\varrho' = \langle \tau^3 \rangle / \langle \tau \rangle^3. \quad (4)$$

Die Leitfähigkeits- oder Driftbeweglichkeit ist in Gl. (3) mit μ bezeichnet. Im Falle eines überwiegenden Leitungsmechanismus benutzt man statt Gl. (4) in Gl. (2) besser

$$r_\varrho \equiv \frac{\Delta \varrho}{\varrho (\mu_H B_z)^2} = \left(\frac{r_\varrho'}{r_H^2} - 1 \right). \quad (5)$$

Die Mittelung der r -ten Potenz der Relaxationszeit gibt das Integral

$$\langle \tau^r \rangle = \frac{4}{3 \pi^{1/2}} \int_0^\infty \tau^r(\eta) \eta^{3/2} e^{-\eta} d\eta, \quad (6)$$

wobei $\eta = E/k_0 T$ die reduzierte Energie eines Ladungsträgers bedeutet.

Das übliche Vorgehen bei der Berechnung der Relaxationszeit bei Streuung von Ladungsträgern an Störstellen soll hier kurz skizziert werden (ausführlichere Darstellung siehe z. B. für einzelne ionisierte Coulomb-sche Störstellen in ^{2–5}): Aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung erhält man die Streuamplitude in 1. Bornscher Näherung der vom Streupotential auslaufenden Welle. Der differentielle Streuquerschnitt ergibt sich als Betrag des Quadrates der Streuamplitude.

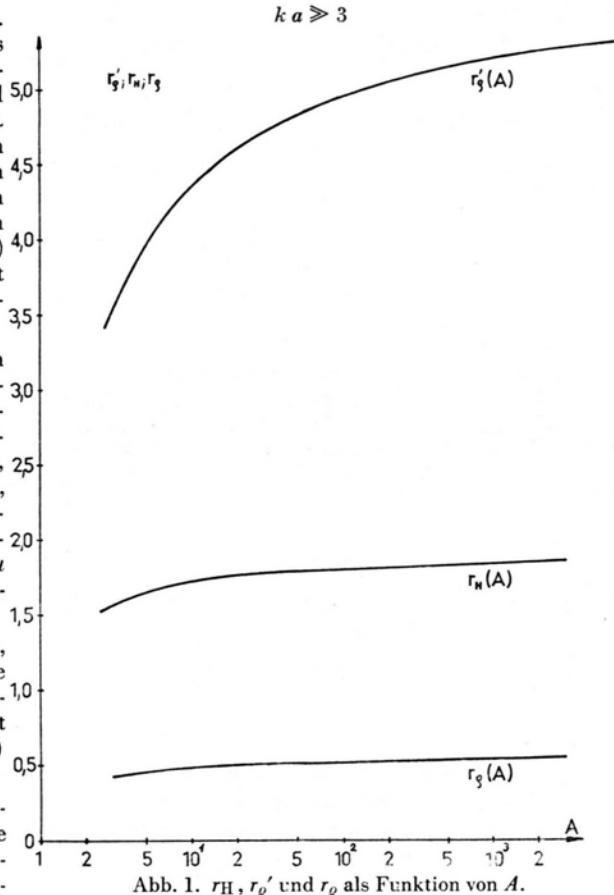
Bei einem Dipolpotential $V(\mathbf{r}) \sim e^2 \mathbf{a} \cdot \mathbf{r} / \varepsilon r^3$ folgt nach Mittelung über den Winkel zwischen Dipolvektor \mathbf{a} und Differenz der Wellenzahlvektoren $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ sowie Integration über den Raumwinkel der totale Streuquerschnitt, der im Falle der vorausgesetzten elastischen Streuung gleich dem elastischen Streuquerschnitt ist (e = Elementarladung, ε = Dielektrizitätskonstante, \mathbf{r} = Ortsvektor). Die reziproke Relaxationszeit τ^{-1} ist dann durch das Produkt von Zahl der Streuzentren pro Volumen, thermischer Geschwindigkeit der La-

dungsträger und elastischem Streuquerschnitt gegeben. Die Integration (6) über $\tau(\eta)$ mit $\nu=1$ ergibt mittels $\langle\tau\rangle \cdot e/m^* = \mu$ die Driftbeweglichkeit, bzw. nach Multiplikation mit dem Hall-Faktor r_H die experimentell leichter zugängliche Hall-Beweglichkeit μ_H . Von APPEL und TEUTSCH⁶ wurden die Ausdrücke für τ und μ im Prinzip auf dem hier genannten Wege für Streuung an in allen Richtungen im Halbleitervolumen orientierten Dipolen erhalten. In Tab. 1 sind diese Beziehungen in der Spalte $k a \ll 3$ (k = Wellenzahl des Ladungsträgers) eingetragen. Außer der Abhängigkeit $\mu \sim T^{1/2}/N_D$ mit N_D = Zahl der Dipole pro Volumen ist der starke Einfluß der Dipollänge mit $\mu \sim a^{-2}$ bemerkenswert.

Von TSERTSVADZE⁷ wurde τ und μ für ein System von $2 N_D$ sich gegenseitig kompensierender Coulomb-scher Störstellen, welche gleichmäßig im Halbleiter verteilt sind, berechnet. Die Dipollänge ergibt sich in diesem Falle zu $a_0 = (3/8 \pi N_D)^{1/3}$. Die Wahrscheinlichkeit, für ein gegebenes Störstellenatom bei r ein anderes, zwischen $r + dr$ liegendes, zu treffen, ist durch die Poisson-Verteilung gegeben. Die Mittelung über den Streuquerschnitt mit dieser Verteilung liefert für τ und μ als zusätzlichen Faktor die Γ -Funktion $\Gamma(\frac{5}{3})$ im Nenner.

Die Grenzfälle $k a \gg 3$ bzw. $k a \ll 3$ ergeben sich, indem man im Fall $k a \ll 3$ bei dem als Potenzreihe darstellbaren Streuquerschnitt nur das erste Glied berücksichtigt und im Fall $k a \gg 3$ den Streuquerschnitt näherungsweise $\sim \ln(2 a k)$ setzt [s. hierfür Gln. (22) und (24) in⁷].

Ist die Bedingung $k a \gg 3$ noch erfüllt ohne die Annahme einer gleichmäßigen Störstellenverteilung wie in⁷, so erhält man die in Tab. 1 eingetragenen Beziehungen mit einem Wert A , der im Falle einer gleich-

Abb. 1. r_H , r_{ϱ}' und r_{ϱ} als Funktion von A .

Tab. 1. Relaxationszeit und Driftbeweglichkeit bei Dipolstreuung.

$k a \ll 3$		$k a \gg 3$	
τ	μ	τ	μ
$\frac{3 \cdot 2^{3/2} \pi (\varepsilon \varepsilon_0)^2 \hbar^2 (k_0 T)^{1/2} \eta^{1/2}}{e^4 m^{*1/2} a^2 N_D}$	$\frac{2^{9/2} \pi^{1/2} (\varepsilon \varepsilon_0)^2 \hbar^2 (k_0 T)^{1/2}}{e^3 m^{*3/2} a^2 N_D}$	$\frac{2^{5/2} \pi m^{*1/2} (\varepsilon \varepsilon_0)^2 (k_0 T)^{3/2} \eta^{3/2}}{e^4 N_D \ln(A \eta^{1/2})}$	$\frac{2^{11/2} \pi^{1/2} (\varepsilon \varepsilon_0)^2 (k_0 T)^{3/2}}{e^3 m^{*1/2} N_D \ln(A \sqrt{3})}$

$$A = \frac{e^{(c-1)} 2 a (2 m^* k_0 T)^{1/2}}{\hbar}$$

Tab. 2. Galvanomagnetische Transportkoeffizienten.

$k a \ll 3$		$k a \gg 3$	
r_H	$\frac{45 \pi}{128} \approx 1,1045$	$\frac{315 \pi [\ln(A \sqrt{3})]^2}{512 [\ln(A \sqrt{9/2})]^2}; \lim_{A \rightarrow \infty} r_H \approx 1,93$	
r_{ϱ}'	$\frac{27 \pi}{64} \approx 1,3254$	$\frac{15 \pi [\ln(A \sqrt{3})]^3}{8 [\ln(A \sqrt{6})]^3}; \lim_{A \rightarrow \infty} r_{\varrho}' \approx 5,89$	
r_{ϱ}	$\frac{256}{75 \pi} - 1 \approx 0,08650$	$\frac{32768 [\ln(A \sqrt{9/2})]^4}{6615 \pi [\ln(A \sqrt{3})] [\ln(A \sqrt{6})]^3} - 1; \lim_{A \rightarrow \infty} r_{\varrho} \approx 0,57$	

mäßigen Verteilung durch A' zu ersetzen ist:

$$A'/A = (2/3)^{1/2} e^{(1-c)} a_0/a = 4 a_0/3 a; \\ c \approx 0,5772 \text{ (Eulersche Konstante).}$$

Zur Berechnung der Funktionen r_H , r_ϱ' und r_ϱ [Gln. (3), (4) und (5)] müssen die Integrale (6) mit den in Tab. 1 angegebenen Relaxationszeiten berechnet werden. Dabei braucht nicht zwischen den Fällen a_0 und $a \neq a_0$ unterschieden zu werden.

Die Integrale (6) können ohne Schwierigkeit für $k a \ll 3$ gelöst werden. Bei $k a \gg 3$ erfolgte die Berechnung mit einem Hewlett-Packard-Computer 9100 B. In Tab. 2 sind für letzteren Fall Näherungsformeln angegeben.

Für kleine Dipollängen sind die isothermen galvano-magnetischen Transportkoeffizienten konstant. Im anderen Grenzfall werden sie über A von der Temperatur, der effektiven Masse und der Dipollänge abhängig. In Abb. 1 sind hierfür $r_H(A)$, $r_\varrho'(A)$ und $r_\varrho(A)$ dargestellt.

- ¹ H. REISS, C. S. FULLER u. F. J. MORIN, Bell Syst. Techn. J. **35**, 535 [1956].
- ² E. M. CONWELL u. V. WEISSKOPF, Phys. Rev. **77**, 388 [1950].
- ³ H. BROOKS, Phys. Rev. **83**, 879 [1954].
- ⁴ P. P. DEBYE u. E. M. CONWELL, Phys. Rev. **93**, 693 [1954].
- ⁵ R. B. DINGLE, Phil. Mag. **46**, 831 [1955].

Abschließend soll noch ein Vergleich der Transportkoeffizienten bei Dipolstreuung mit denen bei anderen Streuprozessen erfolgen. Während bei Streuung an akustisch unpolarisierten Phononen das Verhältnis $(r_H \text{ ak. unpol.}/r_H \text{ Dipol})_{ka \ll 3} = 16/15 \approx 1,07$ wird, ist bei der magnetischen Widerstandsänderung der Phononenprozeß um einen Faktor $(r_\varrho \text{ ak. unpol.}/r_\varrho \text{ Dipol})_{ka \ll 3} \approx 3,16$ größer. Nach DELVES⁸ ist für optisch polarisierte Phononen der Hall-Faktor bei $T = \Theta$ (Θ = Debye-Temperatur) $\approx 1,10$ und entspricht damit etwa demjenigen für Dipolstreuung bei $ka \ll 3$. Der von MANSFIELD⁹ berechnete Hall-Faktor bei Streuung an nicht gepaarten ionisierten Störstellen hat einen ähnlichen Verlauf wie der bei Dipolstreuung für $ka \gg 3$ in Abb. 1 dargestellte. Er unterscheidet sich durch eine andere Variable $A_I = 8 m^* \varepsilon \varepsilon_0 (k_0 T)^2 \eta^{1/2} / e^2 \hbar^2 n$, strebt aber für sehr große A_I demselben Grenzwert $(r_H \text{ Dipol})_{ka \gg 3} \approx 1,93$ zu.

- ⁶ J. APPEL u. W. B. TEUTSCH, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1521 [1962].
- ⁷ A. A. TSERTSVADZE, Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov **3**, 409 [1969].
- ⁸ R. T. DELVES, Proc. Phys. Soc. **73**, 572 [1959].
- ⁹ R. MANSFIELD, Proc. Phys. Soc. B **69**, 862 [1956].

Experimenteller Nachweis stationärer Inversionen atomarer Niveaus in einem expandierenden Wasserstoff-Plasma

P. HOFFMANN und W. L. BOHN

DFVLR-Institut für Plasmadynamik, Stuttgart
(Z. Naturforsch. **27 a**, 878—880 [1972]; eingegangen am 27. Januar 1972)

Experimental Evidence for Stationary Population Inversions of Atomic Levels in an Expanding Hydrogen Plasma

Detailed calculations of population densities of excited levels in a decaying hydrogen plasma flow predict population inversions within a definite range of plasma parameters. This has been verified experimentally in a rapid expanding plasma where the characteristic time of decay was much shorter than the relaxation time of the ground state. Population inversions have been found for the first transitions of the Paschen and Brackett series.

Die Erzeugung von Besetzungsinvolutionen zwischen zwei angeregten Energieniveaus mit Hilfe gasdynamischer Methoden ist erstmals von HURLE und HERTZBERG¹ vorgeschlagen worden und hat in den letzten Jahren zu den Erfolgen des gasdynamischen Lasers geführt. Der Grundgedanke besteht darin, die für die Inversion erforderliche Überbesetzung des oberen Energieniveaus bzw. Unterbesetzung des unteren Energie-

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Phys. W. L. Bohn, Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt eV, Institut für Plasmadynamik, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 38—40.

niveaus durch schnelle Änderung des thermischen Zustandes des entsprechenden Gases zu erzielen. Dabei muß die Zustandsänderung in Zeiten vollzogen werden, die vergleichbar oder kleiner sind als die Relaxationszeit der betreffenden Niveaus. Diese auf molekulare Gasströmungen mit großem Erfolg angewandte Methode ist bislang im Bereich atomarer Gasströmungen erfolglos geblieben, denn die Relaxationszeiten der Energieniveaus von Atomen sind so kurz ($\approx 10^{-7}$ sec), daß die Forderungen an eine die Besetzungsichte „einfrierende“ schnelle Expansion experimentell nur schwierig erfüllt werden können. Eine solche dynamische Methode stellt jedoch die Ausgangsbasis für die Entwicklung eines plasmadynamischen Lasers dar, wenn es gelingt, gemessen an der experimentellen Realisierbarkeit günstigere Kriterien für das Auftreten von Inversionen in Plasmen zu finden. Ein plasmadynamischer Laser verspricht eine größere relative Leistungssteigerung im Vergleich mit konventionellen Systemen, als der gasdynamische Molekül-Laser. Bei letzterem ist nämlich die strömungsmechanisch abzuführende Verlustenergie kleiner als bei atomaren oder Ionen-Lasern.

Eine umfassende Untersuchung des Verhaltens von Quantenniveaus der Atome bzw. Ionen in einem zerfallenden, strömenden Plasma liefert neue Kriterien für die Erzeugung von Inversionen, wobei der Relaxationszeit des Grundzustandes entscheidende Bedeutung zukommt. Wie an anderer Stelle gezeigt worden ist², ergeben sich aus dieser Theorie feste Plasmaparameterbereiche, in denen Inversionen auftreten. Sie werden dann erreicht, wenn bei geeigneter Temperatur und

Dichte der Plasmazustand sich in Zeiten ändert, die kleiner oder vergleichbar mit der Relaxationszeit des Grundzustandes sind. Da letztere um einige Größenordnungen länger als die der angeregten Niveaus ist, wird das Auftreten von Inversionen dem Experiment zugänglich.

Die Aussage dieser Theorie wird hier experimentell bestätigt: es werden erstmals stationäre Inversionen einiger atomarer Wasserstoff-Niveaus nachgewiesen. Die bisherigen Untersuchungen wurden mit dem in ³ näher beschriebenen Plasmabeschleuniger durchgeführt, der hier jedoch ohne überlagertes Fremdmagnetfeld betrieben wurde. Dabei wurde der untersuchte Plasmastrahl von einer kontinuierlich brennenden koaxialen Hohl-anodenentladung mit stiftförmiger Wolframkathode und ringförmiger, wassergekühlter Kupferanode erzeugt. Experimente mit reinem Wasserstoff führten bislang nicht zu eindeutig gesicherten Inversionen; das gemessene Verhältnis

$$V_{ik} = \frac{n_i \cdot g_k}{n_k \cdot g_i} \quad (\text{wobei die Inversion durch } V_{ik} > 1 \text{ definiert ist})$$

ergab zwar für einige Niveaus Werte $\gtrsim 1$, die aber innerhalb des Meßfehlers von etwa 5% lagen. Mit Sicherheit wurde jedoch das Auftreten von Inversionen von Wasserstoff-Niveaus unter Beimischung von Helium im Überschuß nachgewiesen. Diese Experimente werden im folgenden beschrieben und die ersten Ergebnisse diskutiert.

Ein Wasserstoff-Heliumgemisch $m_{H_2} = 14 \text{ mg/sec}$, $m_{He} = 190 \text{ mg/sec}$ wurde aufgeheizt und in einen Vakuuttank auf einen Enddruck von $p_\infty = 0,15 \text{ Torr}$ entspannt. Die zugeführte elektrische Leistung betrug 3,8 kW. In 45 cm axialem Abstand von der Anode wurde in der Strahlachse mit Hilfe einer Langmuir-Sonde die Elektronendichte zu $n_e = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und die Elektronentemperatur zu $T_e = 3300 \text{ K}$ bestimmt⁴. Die Erfassung dieser Parameter im gesamten Strahlbereich ist vorgesehen. Außerdem konnte die mittlere axiale Plasmeschwerpunktsgeschwindigkeit, v_z , abgeschätzt werden: der Plasmastrahl weist eine typische Stoßstruktur auf, welche auf eine Überschallströmung schließen lässt, d. h. $v_z \geq v_s$, wobei v_s die Schallgeschwindigkeit ist. An Hand der gemessenen Daten ist folglich mit einer Axialgeschwindigkeit des Plasmas von $3 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$ oder mehr zu rechnen.

Die absoluten Intensitäten der Spektrallinien H_α bis H_ϵ wurden side-on in verschiedenen axialen Abständen von der Anode photoelektrisch gemessen. Daraus ergaben sich die radialem Dichteprofile der angeregten Niveaus mit den Hauptquantenzahlen $n = 3$ bis 7 durch die Abel-Transformation der über das gesamte Linienprofil integrierten Intensitäten. Die starke He II-Linie bei 4686 Å konnte nicht nachgewiesen werden. Damit kann ausgeschlossen werden, daß die den Wasserstoff-Linien überlagerten Linien des ionisierten Heliums das Meßergebnis verfälschen.

Abbildung 1 zeigt den radialem Verlauf der durch die jeweiligen statistischen Gewichte dividierten Besetzungsichten in einem Querschnitt 45 cm von der

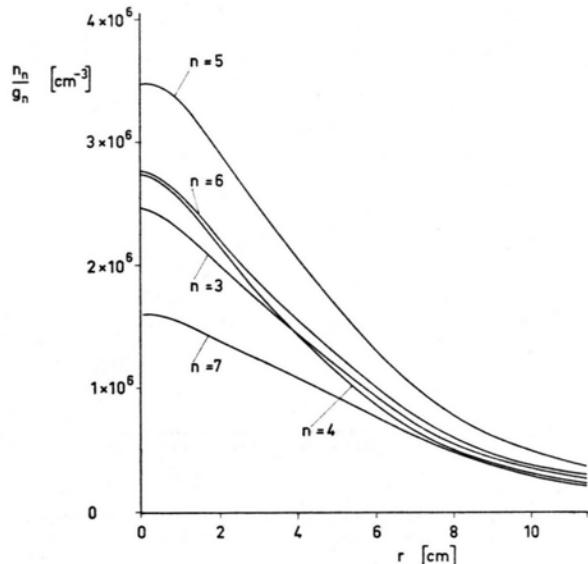


Abb. 1. Radialer Verlauf der Besetzungsichten der Quantenniveaus bei $z = 45 \text{ cm}$, statistisches Gewicht g , Hauptquantenzahl n .

Anode entfernt. Ihr rascher Abfall deutet auf starke Gradienten der Plasmaparameter hin, jedoch bleiben, wie in Abb. 2 gezeigt wird, die aus den Dichten gewonnenen Besetzungsverhältnisse weitgehend konstant. Der axiale Verlauf der Besetzungsichten sowie deren Verhältnisse in der Strahlachse sind in den Abb. 3 und 4 wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die sich zusätzlich aus Abb. 3 ergebenden Inversionen der Übergänge $5 \rightarrow 4$ und $6 \rightarrow 4$ in Abb. 4 nicht eingetragen. Im erfaßten Meßbereich fallen die Dichten mit fortschreitendem Zerfall des Plasmas um etwa eine Größenordnung ab. Die entsprechenden Verhältnisse steigen mit wachsendem axialem Abstand von der Anode an bzw. durchlaufen ein Maximum (Übergang

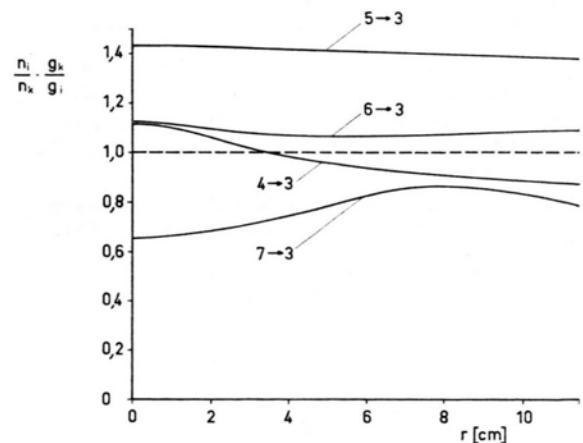


Abb. 2. Radialer Verlauf der Besetzungsichteverhältnisse des oberen Niveaus i zum unteren Niveau k für die jeweils angegebenen $i \rightarrow k$.

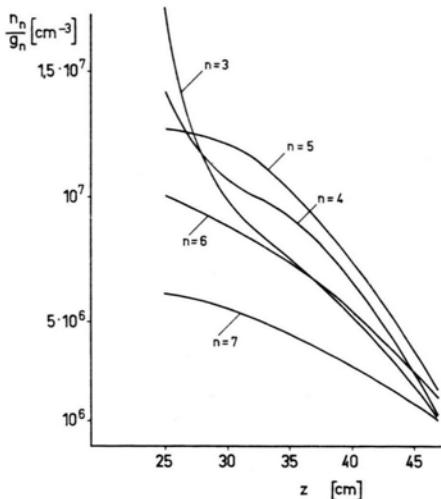


Abb. 3. Axialer Verlauf der Besetzungsdichten in der Strahlachse. Bezeichnungen wie in Abbildung 1.

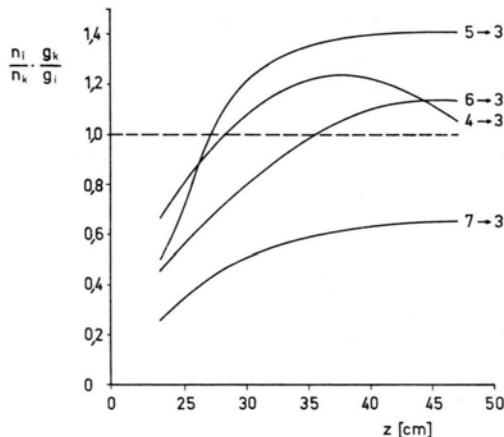


Abb. 4. Axialer Verlauf der Besetzungsdichteverhältnisse in der Strahlachse. Bezeichnungen wie in Abbildung 2.

$4 \rightarrow 3$). Für den entladungsnahen Bereich ($z < 25 \text{ cm}$) treten erwartungsgemäß keine Inversionen auf. Erst nach einer entsprechenden Relaxationslänge überschreiten die Verhältnisse der Besetzungsdichten ($5,3$), ($4,3$)

¹ I. R. HURLE u. A. HERTZBERG, Phys. Fluids **8**, 1601 [1965].
² W. L. BOHN, Phenomena in Ionized Gases, Oxford, England, 386 [1971].

³ M.-U. BETH, M. G. KLING u. P. HOFFMANN, Phenomena in Ionized Gases, Oxford, England, 380 [1971].

und ($6,3$) den Inversionsschwellwert. Diese liegt in der Größenordnung der Relaxationszeit des Grundzustandes unter der Berücksichtigung der ermittelten Plasmageschwindigkeit. Die relativen Werte der Inversionen der Übergänge ($5,3$), ($4,3$) und ($6,3$) sowie ihr Verlauf über z (fallende Elektronendichte) stimmen mit der Theorie überein. Für den Übergang ($7,3$) ist oberhalb einer Elektronendichte von $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ auch theoretisch keine Inversion zu erwarten. Unter den oben angegebenen experimentellen Bedingungen konnten die beschriebenen Inversionen über einen Zeitraum von etwa einer Stunde beobachtet werden.

Während die Werte der Besetzungsdichten auf Grund der Absolutmessung der jeweiligen Intensitäten einen Fehler von etwa 20% aufweisen, ergibt sich für die Verhältnisse der Besetzungsdichten eine Genauigkeit von etwa 5%, da sie aus einer Relativmessung der Intensitäten hervorgehen. Die Stationarität des Plasmastrahles selbst wurde während der Messung laufend kontrolliert. Alle gemessenen Intensitäten fallen von der Achse des Plasmas zu dessen Rand monoton ab. Daher war es mit einer numerischen Abel-Transformation (siehe ⁵) auf Grund der zahlreichen, digital erfaßten Meßpunkte möglich, den Fehler in den resultierenden Emissionskoeffizienten weit unter der oben angegebenen Fehlergrenze zu halten. In diesem Zusammenhang ist besonders zu erwähnen, daß bereits die side-on gemessenen Intensitäten, bei gleicher Schichtlänge aller Linien, Inversionen aufweisen.

Die Rolle des beigemischten Heliums ist noch nicht endgültig geklärt. Da keine Energieresonanzen zwischen Helium- und Wasserstoff-Atomen existieren, wird jedoch angenommen, daß durch elastische Stöße zwischen Elektronen und Helium-Atomen eine wirksame Abkühlung der Elektronen stattfindet ⁶.

Bemerkenswert ist, daß sowohl die Verringerung des Durchflusses, als auch die Erhöhung der Leistungszufuhr die Inversionen zerstört. Da beides mit einer Erhöhung der Elektronendichte verbunden ist, steht dieser Befund in Übereinstimmung mit der Theorie, welche oberhalb einer von der Elektronentemperatur nur schwach abhängenden kritischen Dichte von $n_e \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ keine Inversionen voraussagt. Versucht man andererseits durch Erhöhen des Durchflusses bzw. Erniedrigung der Leistungszufuhr die Elektronendichte herabzusetzen, so treten Entladunginstabilitäten auf, die schließlich zum Erlöschen der Entladung führen.

⁴ Diese Messungen wurden freundlicherweise von Herrn W. MAYERHOFER zur Verfügung gestellt (Institut für Plasmodynamik).

⁵ W. L. BOHN, M.-U. BETH u. G. NEDDER, J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer. **7**, 661 [1967].

⁶ E. E. SON, High Temperature **8**, 1061 [1970].