

- ¹² M. S. El-Nesr and G. M. El-Sayad, Int. Rep. 2 UARAE 1965.
- ¹³ L. A. Sliv and I. M. Band, Tables of Internal Conversion Coefficients in Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy, K. Siegbahn, ed. North-Holland Pub. Co., Amsterdam 1965.
- ¹⁴ R. L. Graham, J. S. Geiger, and M. W. Johns, Can. J. Phys. 50, 513 [1972].
- ¹⁵ R. S. Hager and E. C. Seltzer, Internal Conversion Process (ed. J. H. Hamilton), Academic Press, New York 1966.
- ¹⁶ G. T. Emery and M. L. Perlman, Phys. Rev. 151, 984 [1966].
- ¹⁷ L. Holmberg, V. Stefansson, and M. Gunnerhed, Phys. Scr. 4, 41 [1971].

Notizen

Assoziationskontinua der positiven Molekülionen im Kern von Niederstromlichtbögen

G. Mück und H.-P. Popp

OSRAM-Forschung, München

(Z. Naturforsch. 28 a, 1964–1966 [1973]; eingegangen am 25. September 1973)

Association Continua of the Positive Molecular Ions in the Core of Low Current Arcs

Measurements on low current Cl_2^+ , Br_2^+ , J_2^+ , and AlCl_3^+ -arcs show an intense continuous radiation in the visible and near infra-red spectral range, which is interpreted as association continuum of the various molecular ions.

Einleitung

Bei quantitativen Messungen an Niederstrombögen zur Bestimmung der „Detachment-Querschnitte“ von negativen Ionen wurde von Mück und Popp¹ im Chlor-, von Frank, Neiger und Popp² im Brom- und von Neiger³ im Jodplasma neben der isoliert auftretenden Strahlung des jeweiligen Affinitätskontinuums (freigebunden-minus-Strahlung) im UV-Spektralbereich stets eine intensive, nahezu weiße Untergrundstrahlung festgestellt.

Nach Abzug der entsprechenden Brems- und Rekombinations-Strahlungsanteile der Elektronen und positiven Ionen (frei-frei- und frei-gebunden-Strahlung), die mit Hilfe der Theorie von Kramers und Unsöld⁴ berechnet wurden, verbleibt in allen drei Fällen eine beträchtliche „Reststrahlung“. Der Temperaturgang dieser „Reststrahlung“ ist in erster Näherung proportional dem jeweiligen Produkt aus der Neutralteilchendichte N_0 und der Elektronenteilchendichte N_e . Auf Grund dieser Tatsache erschien es naheliegend, die erhaltene „Reststrahlung“

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-P. Popp, OSRAM GmbH-Forschung, D-8000 München 90, Hellabrunner Straße 1.

als Bremsstrahlung der Elektronen im Felde der neutralen Atome (frei-frei-minus-Strahlung) zu interpretieren, zumal auch die Wellenlängenabhängigkeit der des frei-frei-minus-Kontinuums entsprach.

Im Falle des Chlorplasmas¹ liefert jedoch die spezielle Theorie der frei-frei-minus-Strahlung von Kandel⁵ Werte, die um etwa den Faktor 200 zu klein sind. Für das Brom-² und Jodplasma³ ergibt sich die Theorie von Kas'yanov und Starostin⁶ Abweichungen um etwa zwei Zehnerpotenzen von den erhaltenen „Restkontinua“.

Neue Messungen an einem reinen AlCl_3 -Niederstromlichtbogen bei Atmosphärendruck⁷ zeigen wiederum ein intensives „Restkontinuum“ im sichtbaren und IR-Spektralbereich, dessen Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit wie in den Fällen des Chlor-, Brom- und Jodplasmas auf einen wirksamen frei-frei-minus-Strahlungsmechanismus hinweisen. Doch auch beim AlCl_3 -Plasma liegen die theoretisch berechneten Werte um ca. zwei Zehnerpotenzen unter den Werten des Experiments.

Die Theorie von Kas'yanov und Starostin⁶ ist inzwischen in einer Reihe von Arbeiten verschiedener Autoren auf Glimmentladungen^{8,9}, Bogen¹⁰ und Stoßwellenplasma¹¹ angewendet und bestätigt worden. Neuere Theorien von Mjolsness und Ruppel¹², Geltman¹³ sowie Hyman und Kivel¹⁴ zur Beschreibung der frei-frei-minus-Strahlung liefern ähnliche Ergebnisse. Die Abweichungen der einzelnen Theorien voneinander betragen in der Regel maximal den Faktor 5.

Aus diesen Gründen erscheint die Theorie von Kas'yanov und Starostin⁶ weitgehend gesichert. Berechnet man nun mit Hilfe dieser Theorie die für die Bremsstrahlung der Elektronen im Felde der neutralen Chloratome wirksamen Streuquerschnitte einerseits aus den Ergebnissen am reinen Chlorplasma¹ und andererseits aus den Ergebnissen am AlCl_3 -Experiment⁷, so liefert sie Werte, die bis zu einer Zehnerpotenz voneinander abweichen.

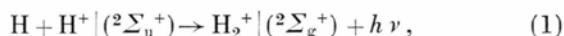
Es muß angenommen werden, daß für die Emission der in den Experimenten beobachteten „Restkontinua“ ein anderer als der bisher betrachtete Strahlungsmechanismus der frei-frei-minus-Kontinua verantwortlich ist.

Assoziationskontinuum des positiven Wasserstoff-Moleküls

Quantitative Messungen am Wasserstoff-Niederstromlichtbogen von Kruse und Popp¹⁵ (8400 K Achsentemperatur, 1 atm Druck) haben in Übereinstimmung mit Rechnungen von Roberts und Voigt¹⁶ für die gleichen Plasmabedingungen gezeigt, daß zur Emission der kontinuierlichen Strahlung insgesamt fünf wirksame Strahlungsmechanismen beitragen. Neben dem intensiven Affinitätskontinuum im sichtbaren und IR-Spektralbereich treten die frei-frei- und frei-gebunden-Kontinua, das frei-frei-minus-Kontinuum und das Assoziationskontinuum des positiven Moleküls überlagert auf.

Um die Assoziationskontinua der positiven Molekülien mit in die Deutung der „Restkontinua“ bei den Cl_2 -, Br_2 -, J_2 - und AlCl_3 -Experimenten einbeziehen zu können, soll dieser Strahlungsprozeß am Beispiel des Wasserstoffs kurz erläutert werden.

Das Assoziationskontinuum des H_2^+ -Ions entsteht aus der Summe der Prozesse:



d. h.: Nähern sich ein Wasserstoffatom und ein Proton entlang einer abstoßenden Potentialkurve, so

wird beim Übergang in das stabile H_2^+ -Molekül Energie in Form von Strahlung frei.

Nach Boggess¹⁷ ist der Emissionskoeffizient dieser Strahlung in erster Näherung proportional dem Produkt aus der Neutralteilchendichte N_0 und der Ionendichte N_+ :

$$\varepsilon_\lambda d\lambda = g A(r) r^2 \exp\left[-\frac{U(r)}{kT}\right] \frac{dr}{d\lambda} \frac{hc}{\lambda} N_0 N_+ d\lambda \quad (2)$$

$$= \left(\frac{1}{4\pi}\right) F(\lambda, T) N_0 N_+ d\lambda \quad (3)$$

mit g – Verhältnis des statistischen Gewichts der Ausgangs-Potentialkurve zur Summe der statistischen Gewichte aller dieser Kurven, r – Atomabstand im Molekül, $A(r)$ – Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit, $U(r)$ – Energiebetrag der Ausgangs-Potentialkurve, T – Plasmatemperatur, $F(\lambda, T)$ – Proportionalitätsfaktor.

Abbildung 1 zeigt den Verlauf des Proportionalitätsfaktors $F(\lambda, T)$ für ein Wasserstoffplasma als Funktion der Wellenlänge λ für die Plasmatemperaturen T bei 5000 und 10 000 K.

Assoziationskontinua der positiven Molekülien in Halogen- und Metallhalogen-Niederstrombögen

Die Temperaturabhängigkeit der „Reststrahlung“ in den Cl_2 -, Br_2 -, J_2 - und AlCl_3 -Lichtbögen ist wegen

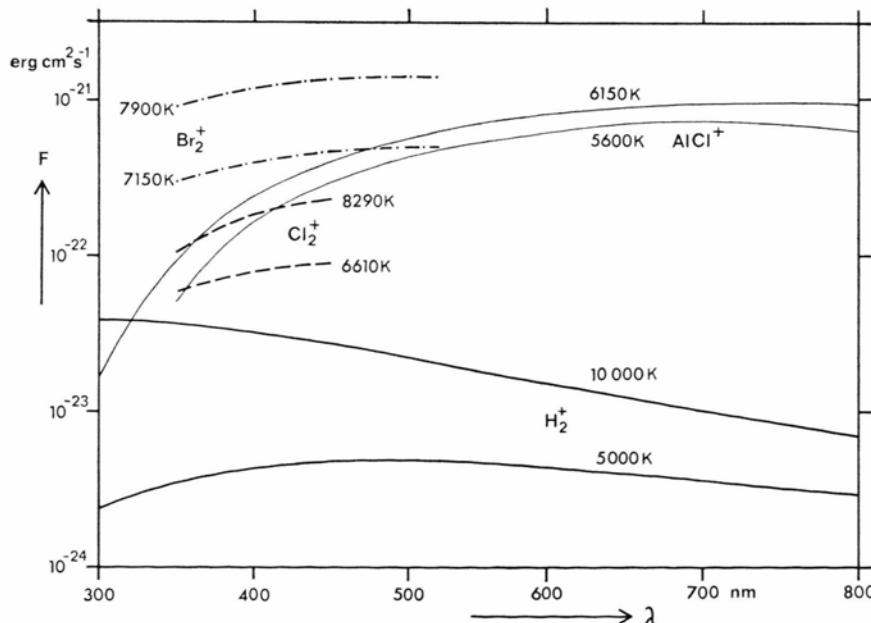


Abb. 1. Reduzierter Emissionskoeffizient der Assoziationskontinua von positiven Molekülien.

der Quasineutralitätsbedingung $N_e = N_+$ auch jeweils proportional dem Produkt aus der Neutralteilchendichte N_0 und der Ionenteilchendichte N_+ . Diese Temperaturabhängigkeit erlaubt nun eine Interpretation der „Restkontinua“ als Assoziationskontinua der positiven Molekülionen.

Für einen quantitativen Vergleich der als Assoziationskontinua gedeuteten „Restkontinua“ in den Cl_2 -, Br_2 -, J_2 - und AlCl_3 -Lichtbögen bietet sich der Proportionalitätsfaktor $F(\lambda, T)$ in Gl. (3) an. Ohne Berücksichtigung der speziellen Gegebenheiten bei den Molekülionen Cl_2^+ , Br_2^+ , J_2^+ und AlCl_2^+ , d. h. ohne Kenntnis der jeweiligen Größen r , $A(r)$, $U(r)$ und g , wurden mit Hilfe von Gl. (3) die $F(\lambda, T)$ -Werte aus den entsprechenden Emissionskoeffizienten der „Restkontinua“ berechnet. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abb. 1 neben denen für den Wasserstoff dargestellt. Verglichen mit den $F(\lambda, T)$ -Werten des Wasserstoffs liegen die Ergebnisse zwischen ein und zwei Zehnerpotenzen höher, eine Tatsache, die den unberücksichtigt gebliebenen Atomabständen (das Quadrat des Atomabstandes geht in die Rechnung ein) sowie den Größen $A(r)$, $U(r)$ und g zugeschrieben werden kann. Dementsprechend liegen die $F(\lambda, T)$ -Werte für Brom über den $F(\lambda, T)$ -Werten für Chlor und Aluminiumchlorid, welche in

vergleichbarer Größenordnung liegen. Für alle betrachteten Molekülionen einschließlich denen des Wasserstoffs ist der Temperaturgang der $F(\lambda, T)$ -Werte vergleichbar.

Schlußbemerkung

Die Interpretation der „Restkontinua“ in den Cl_2 -, Br_2 - und AlCl_3 -Niederstromlichtbögen als Assoziationskontinua der entsprechenden Molekülionen liefert im Vergleich untereinander und im Vergleich mit dem Wasserstoff-Molekülion befriedigende Übereinstimmung. Eine exakte, quantitative Beschreibung der Kontinua dieses Strahlungsmechanismus ist in Ermangelung entsprechender Moleküldaten [r , $A(r)$, $U(r)$ und g] nicht möglich. Solange die aufgestellte Hypothese nicht durch weitere, gezielte Experimente bestätigt ist, kann sie lediglich als Anregung und weitere Möglichkeit der Beschreibung von Kontinua in Niederstromlichtbögen angesehen werden. Vergleichende Rechnungen zeigen, daß sich bisher schwierig zu interpretierende Kontinua aus dem Kern von Metallhalogen-Niederstromplasmen, wie sie in Zinnchlorid-¹⁸ und Indiumjodid-Lichtquellen¹⁹ auftreten, zwanglos als Assoziationskontinua der positiven Molekülionen interpretieren lassen.

- ¹ G. Mück u. H.-P. Popp, Z. Naturforsch. **23a** (Heft 8), 1213 [1968].
- ² H. Frank, M. Neiger u. H.-P. Popp, Z. Naturforsch. **25a** (Heft 11), 1617 [1970].
- ³ M. Neiger, 11. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Prag 1973, S. 410.
- ⁴ W. Finkelnburg u. Th. Peters, Handbuch der Physik, Spektrosk. II, **28** [1957].
- ⁵ R. Kandel, C. R. Acad. Sci. Paris **262B**, 373 [1966].
- ⁶ V. Kas'yanov u. A. Starostin, Sov. Phys. JETP **21** (No. 1), 193 [1965].
- ⁷ G. Mück, 11. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Prag 1973, S. 231.
- ⁸ A. Rutscher u. S. Pfau, Beitr. Plasmaphys. **8**, 315 [1968].
- ⁹ A. Atajew, A. Rutscher u. R. Winkler, Beitr. Plasmaphys. **12**, 239 [1972].
- ¹⁰ J. C. Morris u. G. R. Bach, JQSRT **6**, 727 [1966].
- ¹¹ R. L. Taylor, J. Chem. Phys. **39**, 2354 [1963].
- ¹² R. C. Mjolsness u. H. M. Ruppel, Phys. Rev. **154** (No. 1), 98 [1967].
- ¹³ S. Geltman, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **13**, 601 [1973].
- ¹⁴ H. A. Hyman u. B. Kivel, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **13**, 699 [1973].
- ¹⁵ S. Kruse u. H.-P. Popp, 10. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Oxford 1971, S. 372.
- ¹⁶ J. R. Roberts u. P. A. Voigt, J. Res. NBS **75A**, 291 [1971].
- ¹⁷ A. Boggess, Astrophys. J. **129**, 432 [1959].
- ¹⁸ L. Reher, E. Fischer u. R. Lorenz, 11. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Prag 1973, S. 228.
- ¹⁹ J. Seehawer u. M. Zauter, 11. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Prag 1973, S. 233.