

Ionisationsmechanismus in der Relaxationszone schwach instationärer Stoßwellen in Argon und Krypton

G. Meinhold, F. Demmig und W. Bötticher

Institut für Plasmaphysik, Hannover

(Z. Naturforsch. **29a**, 568–576 [1974]; eingegangen am 24. Dezember 1973)

*Ionisation Mechanism in the Relaxation Zone of Weakly Instationary Shock Waves in Argon
and Krypton*

The primary ionisation relaxation up to electron densities of $n_e = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ is investigated by means of 4 mm — microwave — interferometry. The values of the time-dependent gas temperature T_a and gas density n_a behind the shock front are calculated using a gasdynamic model which strictly takes into account the instationarity of the flow. From the results it is concluded that neither the familiar two step process dominated by atom collisions nor the assumption of additional excitation processes by electron collisions can fully describe the observed ionisation rates. There is evidence that both the ionisation rates and the electron temperature are influenced by transitions between the first four excited states due to superelastic electron collisions. As a result the electron temperature may even exceed the gas temperature.

A) Einleitung

Die Ionisationsrelaxation hinter starken Stoßwellen in Edelgasen beginnt mit der Elektronenproduktion durch Atomstöße^{1–6}. Bei genauer Kenntnis der thermodynamischen und gasdynamischen Größen ist es mit Hilfe von Reaktionsmodellen möglich, aus Messungen der Elektronenproduktionsrate den Wirkungsquerschnitt für Atomanregung durch Atomstoß zu bestimmen. Dabei geht die Art der Berücksichtigung der Instationarität der Stoßwelle sehr kritisch ein. Die in der Literatur angegebenen Querschnittswerte^{2–5} streuen stark und sind bei sehr niedrigen Elektronendichten bestimmt worden. Es scheint uns wünschenswert, die Genauigkeit der Wirkungsquerschnittsbestimmung zu erhöhen und die Messungen auf höhere Elektronendichten auszudehnen, um auch den Übergang zur Ionisation durch Elektronenstoß zu erfassen. Höhere Elektronendichten haben außerdem den Vorteil, daß eventuelle Verunreinigungen des Testgases eine kleinere Rolle spielen.

Unsere Messungen wurden an Argon und Krypton in einem Membranstoßwellenrohr mit rechteckigem Querschnitt durchgeführt. Elektronendichte und Elektronenstoßfrequenz wurden mit einer 70 GHz-Mikrowellenanordnung gemessen. Die maximal meß-

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Meinhold, Institut für Plasmaphysik der TU Hannover, D-3000 Hannover, Callinstraße 15.

bare Elektronendichte beträgt daher etwa $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Die Gastemperatur lag zwischen 6000 K und 10 000 K, die Gasteilchendichte zwischen $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Vorlanddichte und Machzahlen wurden so gewählt, daß sich die Relaxationszone, in der Atomstöße dominieren, möglichst bis zur Kontaktfront erstreckt. Die Elektronendichte steigt dann annähernd linear mit der Zeit an. Nur bei einigen Experimenten wird eine schwache Zunahme der Ionisationsrate beobachtet. Eine Ionisationsfront mit exponentiellem Anstieg der Elektronendichte tritt erst bei deutlich höheren — hier nicht untersuchten — Machzahlen auf. In dem durch Atomstoß bestimmten Gebiet liegt die Elektronendichte um Größenordnungen unter der nach den Rankine-Hugoniot-Relationen zu erwartenden LTE-Elektronendichte. Die Elektronentemperatur erweist sich i. a. als von der Gastemperatur verschieden. Allem Anschein nach ergibt sich für die Verteilungsfunktion der Elektronen keine Maxwell-Verteilung. Die zeitliche Entwicklung dieser Funktion ist für den Übergang zur Elektronenstoß-Anregung und -Ionisation entscheidend.

Das detaillierte Studium der Ionisationsrelaxation in Edelgasen unter korrekter Berücksichtigung der gasdynamisch nicht idealen Verhältnisse (Instationarität und Grenzschichtbildung) sehen wir als Modellfall an, der zeigen soll, mit welcher Genauigkeit aus Relaxationsmessungen an Stoßwellen Aussagen über die Reaktionskinetik bei hohen Temperaturen gewonnen werden können.



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 digitized 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.

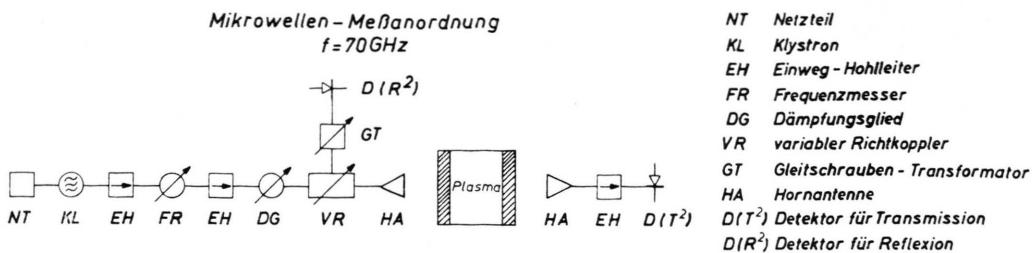


Abb. 1. Mikrowellen-Meßanordnung.

B) Experimenteller Aufbau

1. Stoßrohr

Die Messungen wurden an einem konventionellen Membranstoßwellenrohr durchgeführt. Das Rohr hat rechteckigen Querschnitt ($5 \cdot 7 \text{ cm}^2$) und besteht aus Hochdruckteil (100 cm) und Laufteil (425 cm, Edelstahl)⁷. Zur Erzeugung des Treiberdruckes dient eine geprägte Aluminium-Membran. Der Laufteil mündet in einen Druckausgleichkessel, der durch eine 10μ starke Hostaphanfolie abgetrennt ist. Der Meßort für die Mikrowellen hat von der Aluminium-Membran einen Abstand von 375 cm. Das im Laufteil erreichte Endvakuum betrug ca. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr bei einer Leckrate von $3 \cdot 10^{-5}$ Torr·l/s. Je nach der Zeitdauer bis zum Platzen der Membran lag der Restgasdruck zum Zeitpunkt des Experiments zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ Torr und $2 \cdot 10^{-4}$ Torr. Die Fülldrucke lagen zwischen 3 und 15 Torr.

2. Messung der Stoßfrontgeschwindigkeit

Zur Bestimmung von Teilchendichte und Gastemperatur im *plug* mit dem Charakteristikenverfahren (s. u.) muß die Stoßkurve bzw. der Geschwindigkeitsverlauf der Stoßfront sehr genau bekannt sein. Zur Messung dient ein Laserstrahl-Ablenkverfahren. Die bei Durchgang der Stoßfront bewirkte Strahlablenkung erzeugt Signale, die auf einen Zähler mit 2-MHz-Zeitbasis gegeben werden. Auf diese Weise wurden die Laufzeiten für 4 Teilstrecken einer Gesamtstrecke von 250 cm gemessen. Der Mikrowellen-Meßort lag 20 cm vor dem letzten Laserstrahl. Aus den Laufzeiten wird mit einem Ausgleichspolynom 3. Grades die Stoßkurve $x = x_0 + at + b t^2 + c t^3$ gewonnen, die der Charakteristikenrechnung direkt zugrunde gelegt wird. Die mittlere Geschwindigkeit liegt bei $3 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ für Argon und bei $2 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ für Krypton. Die Änderung der Geschwindigkeit auf der Meßstrecke von 250 cm betrug maximal 10%.

3. Mikrowellenanordnung

Die Mikrowellenanordnung (Abb. 1) entspricht einer einfachen Transmissions- und Reflexionsmessung, die zugleich als ein Interferometer wirkt. Da

die Hornantennen eine ausreichend gute Richtwirkung haben, werden sie ohne zusätzliche Fokussierungslinsen verwendet. Zur Bestimmung der Elektronendichte und Elektronenstoßfrequenz wird allein das Transmissionssignal ausgewertet. Das gleichzeitig aufgenommene Reflexionssignal dient zur Kontrolle und als grobes Maß dafür, wann die kritische Elektronendichte erreicht oder überschritten wird. Der Abstand der Hornantennen ist gerade so groß gewählt, daß das Plasma außerhalb des Nahfeldbereichs liegt. Dies hat unter anderem den Vorteil, daß beide Hornantennen aufgrund ihres Stehwellenverhältnisses wie ein Fabry-Perot-Interferometer mit kleiner Reflektivität wirken: Wenn die durch Reflexion an beiden Antennen entstehende Welle mit der ursprünglichen in Phase ist, ergibt sich eine geringfügige Verstärkung, im umgekehrten Fall eine Abschwächung. Die der ansteigenden Elektronendichte entsprechenden Phasendurchläufe lassen sich auf diese Weise direkt am Transmissionssignal abzählen, da dessen Amplitude in Abhängigkeit von der sich ändernden optischen Weglänge zwischen den Antennen moduliert wird (vgl. Abbildung 2). Aus der mittleren Transmissionsamplitude kann bei Kenntnis der Elektronendichte die Absorption infolge der elastischen Elektronenstöße und damit die

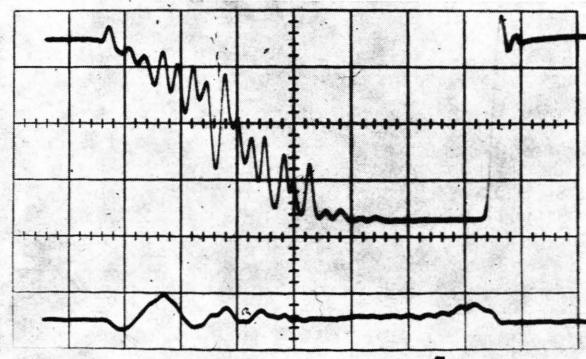


Abb. 2. Mikrowellenoszilloskopogramm (Kr 393). Oben: Transmission (nach 19 Phasendurchläufen, d. h. nach Anstieg der Elektronendichte auf $n_e = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ist die Transmission T^2 auf Null gegangen). Unten: Reflexion (kleine Schwingungen um $R^2 = 0$). Zeitablenkung: $50 \mu\text{s}/\text{cm}$.

Elektronenstoßfrequenz ν_e bestimmt werden. Bei der Auswertung der Signale muß die durch den Elektronendichtrradienten verursachte Strahlkrümmung berücksichtigt werden⁷.

C) Reaktionskinetisches Modell

Der zeitliche Verlauf der Ionisation unmittelbar hinter der Stoßfront wird durch Atom-Atomstöße bestimmt. Da die Berücksichtigung aller Anregungs- und Ionisationsprozesse sowie ihrer Umkehrprozesse noch nicht durchführbar ist, muß für die Interpretation der Meßdaten auf ein vereinfachtes reaktionskinetisches Modell zurückgegriffen werden. Wir verwenden hier das schon mehrfach benutzte Zweistufen-Modell⁸. In diesem Modell werden nur zwei Prozesse berücksichtigt:

1. Anregung der metastabilen und der Resonanzniveaus (Tab. 1), die zu einem Niveau der Besetzungsichte n_a^* und der Anregungsenergie E^* zusammengefaßt werden, durch Atom-Atomstoß.
2. Ionisation dieser angeregten Zustände durch einen weiteren Stoß mit einem Atom im Grundzustand.

Vom zweiten Prozeß wird dabei angenommen, daß er so schnell abläuft, daß die Ionisationsrate durch den ersten Prozeß bestimmt wird.

Tab. 1.

Argon (Ionisationsenergie 15,75 eV)

Term	Energie (eV)	Wellenlänge	
4 S $(\frac{3}{2})^{\circ} 2$	11,55		metastabil
4 S $(\frac{3}{2})^{\circ} 1$	11,62	1066 Å	Resonanz
4 S $(\frac{1}{2})^{\circ} 0$	11,74		metastabil
4 S $(\frac{1}{2})^{\circ} 1$	11,83	1048 Å	Resonanz

Krypton (Ionisationsenergie 14,0 eV)

5 S $(\frac{3}{2})^{\circ} 2$	9,92		metastabil
5 S $(\frac{3}{2})^{\circ} 1$	10,03	1236 Å	Resonanz
5 S $(\frac{1}{2})^{\circ} 0$	10,56		metastabil
5 S $(\frac{1}{2})^{\circ} 1$	10,64	1165 Å	Resonanz

In diesem Modell werden alle Rückprozesse vernachlässigt, d. h. es gilt nur, wenn die Teilchendichte n_a^* und die Elektronendichte n_e klein gegenüber den zur jeweiligen Temperatur gehörenden thermodynamischen Gleichgewichtswerten sind. Darüber hinaus muß der Ionisationsgrad n_e/n_a (n_a : Teilchendichte der Atome mit Grundzustand) so

klein sein, daß die Anregungs- und Ionisationsraten durch Elektronenstöße vernachlässigt werden dürfen. Der Ionisationsgrad kann aber nicht beliebig klein gewählt werden, da durch die unvermeidbaren Verunreinigungen des Testgases mit Atomen niedriger Ionisationsenergie im Experiment eine im Modell nicht enthaltene Elektronenquelle vorhanden ist.

Neben den bisher diskutierten Stoßprozessen muß die Vernachlässigung der optischen Übergänge begründet werden. 1. Übergänge, die zur Emission aus optisch dünner Schicht führen, treten nur zwischen angeregten Niveaus auf. Ein durch Atomstoß-anregung entstandenes Atom mit einer Energie $E^{**} > E^*$ fällt dadurch sehr schnell in den Zustand E^* zurück. Die Besetzungsichten n_a^{**} sind daher vernachlässigbar klein. 2. Die Übergänge zwischen den Resonanzniveaus mit der Energie E^* und dem Grundzustand führen zu Emission aus optischer dicker Schicht (optische Schichtdicke in der Linienmitte etwa 10^6). Die dadurch bedingte langsame Diffusion der Resonanzphotonen verlängert die effektive Lebensdauer der Resonanzniveaus entsprechend. Aus diesem Grund werden die optischen Übergänge im Reaktionsmodell üblicherweise vernachlässigt. Die Berechtigung dieser Annahme wurde unseres Wissens noch nicht quantitativ verifiziert. Es ist nicht auszuschließen, daß die metastabilen Niveaus durch Stoßprozesse einen effektiven Energietausch mit den energetisch eng benachbarten Resonanzniveaus haben, die dann mit nicht vernachlässigbarer Rate optisch zerfallen⁹.

Die Reaktionsgleichungen des Zweistufenmodells lauten:

$$\dot{n}_a^* = \alpha_a^* n_a^{*2} - \alpha_a^+ n_a n_a^*, \quad (1)$$

$$\dot{n}_e = \alpha_a^+ n_a n_a^* = \alpha_a^* n_a^{*2} - \dot{n}_a^*, \quad (2)$$

mit

$$\alpha_a^* = 2 C_a^* (k T_a)^{3/2} (\pi m_a)^{-1/2} (E^*/k T_a + 2) \exp \left\{ -E^*/k T_a \right\}, \quad (3)$$

$$\alpha_a^+ = 4 C_a^+ (k T_a)^{3/2} (\pi m_a)^{-1/2} [(I - E^*)/k T_a + 2] \cdot \exp \left\{ - (I - E^*)/k T_a \right\}. \quad (4)$$

Die Ratenkoeffizienten α_a sind definiert als

$$\alpha_a = \int \sigma(v) v f_a(v) dv,$$

wo $f_a(v)$ die Maxwell-Verteilung ist und für σ wie üblich ein linearer Anstieg mit der Energiedifferenz angenommen wird, so daß z. B.

$$\sigma_a^*(v) = C_a^* (m_a v_a^2 / 4 - E^*)$$

gesetzt wird.

Bei konstanten Werten n_a und T_a (ideale stationäre Stoßwelle) erhält man:

$$n_a^*(t) = \alpha_a^*/\alpha_a^+ \cdot n_a [1 - \exp\{-\alpha_a^+ n_a \cdot t\}], \quad (5)$$

$$n_e(t) = \alpha_a^* n_a^2 \cdot t - n_a^*(t), \quad (6)$$

d. h. n_a^* geht mit einer Zeitkonstante $\tau_a^* = 1/n_a \alpha_a^+$ gegen den konstanten Wert $n_a^*(\infty) = \dot{n}_e(\infty) \cdot \tau_a^*$. Gleichzeitig geht $\dot{n}_e(t)$ gegen den konstanten Wert $\dot{n}_e(\infty) = \alpha_a^* n_a^2$.

Wenn n_a und T_a zeitlich nicht konstant sind, müssen die Ratengleichungen längs der Teilchenbahnen integriert werden und man erhält:

$$n_e(\tau) + n_a^*(\tau) = n_a(\tau) \int_0^\tau \alpha_a^*(t) n_a(t) dt \quad (7)$$

(τ : Zeitskala längs einer Teilchenbahn;

$$\alpha_a^*(t) = \alpha_a^*[T_a(t)] \}$$

Wie bei allen bisher bekannt gewordenen Messungen finden auch wir nach einer Anlaufzeit, die bei genügend kleinem Verunreinigungsgrad als τ_a^* ge deutet werden kann, eine annähernd konstante Ionisationsrate (im Laborsystem!), worin man wegen $n_a^* \ll n_e$ gemäß Gl. (6) eine Bestätigung des Modells sehen könnte. Eine Darstellung der Ergebnisse in einem Arrhenius-plot der Form $\ln(\dot{n}_e/n_a^2) = f(1/k T_a)$ halten wir für wenig relevant, weil es schon bei schwacher Instationarität nicht möglich ist, eine physikalisch begründete Reduktionsformel für eine mittlere Gastemperatur T_a (bzw. \bar{n}_a) im Relaxationsgebiet anzugeben.

Wir werten daher die Messungen gemäß Gl. (7) und (2) aus [mit $n_e(\tau) \gg n_a^*(\tau)$]. Andererseits sind zum Studium systematischer Abhängigkeiten effektive Mittelwerte für Temperatur und Teilchendichte sehr nützlich. Mit ausreichender Sicherheit können solche Mittelwerte aber nur aus den exakten Temperatur- und Teilchendichte-Verläufen gewonnen werden, die das Charakteristikenverfahren liefert.

D) Gasdynamisches Modell

Da die gemessenen Stoßfrontgeschwindigkeiten nicht konstant sind (vgl. Abb. 3), gilt das auch für die Strömungsgeschwindigkeit, Dichte und Temperatur im plug. Demgemäß sind die Teilchenbahnen im $x-t$ -Diagramm – anders als im stationären Fall – keine Geraden.

Aufgrund des aus Mikrowellenmessungen ermittelten Verlaufs der Elektronendichte im plug lässt sich die Anregungsquerschnittskonstante C_a^* aus

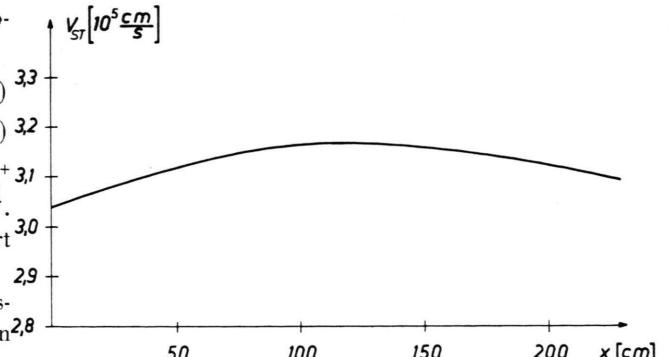


Abb. 3. Stoßfrontgeschwindigkeit von Ar 389 (bei $x=0$ beträgt der Abstand von der Membran 150 cm).

Gl. (2) und (7) bestimmen. Um die Integration der Ratengleichungen längs der Teilchenbahnen durchzuführen zu können, müssen zuvor die gasdynamischen Größen im Hinterland der schwach instationären Stoßfront berechnet werden. Dabei wird das durch die beiden folgenden Annahmen gekennzeichnete Modell benutzt:

1. Die Teilchenvermehrung durch Ionisation und die dazu nötigen Anteile der Gesamtenergie sind vernachlässigbar klein, d. h. es kann mit den gasdynamischen Gleichungen für ein ideales einatomiges Gas gerechnet werden. Diese Voraussetzungen sind sehr gut erfüllt.

2. Bei den vorliegenden Reynolds-Zahlen von 10^4 bis 10^5 ist es berechtigt, die Grenzschichten zu vernachlässigen. Die Gasströmung im plug ist dann als eindimensional und reibungsfrei anzusehen und kann mit einem expliziten Charakteristikenverfah-

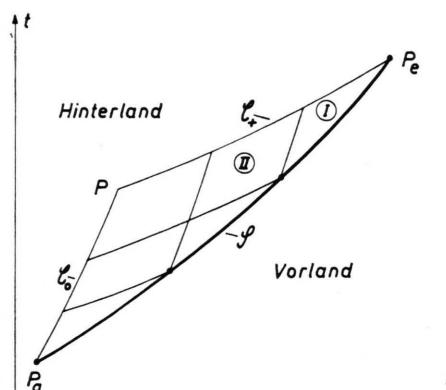


Abb. 4. Netz der äußeren Charakteristiken C_0 (Teilchenbahn) und C_+ (Bahn einer in Strömungsrichtung laufenden Störung) für die von der Stoßkurve S ausgehende schrittweise Hinterlandberechnung. Den Maschenformen I und II entsprechen zwei verschiedene Rechenkonfigurationen (vgl. Demmig 10).

ren^{10, 11} – ausgehend von der gemessenen Stoßkurve S – im Bestimmtheitsbereich $P_a P_{e\text{e}}$ (vgl. Abb. 4) numerisch berechnet werden. Die numerische Rechnung ist erforderlich, weil eine universelle Reduktionsformel für den Bezug z. B. von Temperaturwerten im *plug* auf solche unmittelbar hinter der Stoßfront nicht existiert bzw. nicht korrekt ist, wie die von Kelly⁴ (vgl. Demmig¹⁰).

Zur Bestimmung des Einflusses der Grenzschichten auf die freie Strömung ist es nach Dem'janov¹², Spence und Woods¹³ sowie Musgrove und Appleton¹⁴ möglich, mit einer aus der Plattengrenzschicht entwickelten Lösung für die Gasströmung in der Stoßrohrgrenzschicht deren Anwachsen längs des *plug* zu berechnen. Es zeigt sich, daß in dem hier mit Mikrowellenmessungen jeweils ausnutzbaren Teil des *plug* die durch die Grenzschicht in der freien Strömung bewirkte Änderung in der Temperatur max. 0,5% und in der Elektronendichte max. 6% beträgt.

Mit den gegenwärtig verfügbaren mathematischen Hilfsmitteln läßt sich keine exakte Fehlerabschätzung für die numerische Rechnung durchführen. Am wenigsten theoretisch fundiert ist in diesem Zusammenhang die Kontrolle der Meßfehlerfortpflanzung bei der Approximation der Stoßkurve (im vorliegenden Fall durch ein Polynom 3. Grades). Hier kann man sich jedoch einen Anhalt verschaffen durch eine statistische Variation der Meßpunkte für die Stoßkurve im Rahmen der experimentellen Fehler, was im vorliegenden Fall zu einem Fehler in n_e/C^* von ca. 5% führte. Die Berücksichtigung der Grenzschicht im Detail brächte demnach erst dann einen deutlichen Vorteil, wenn die Genauigkeit der Eingangsdaten, besonders durch genauere Bestimmung der Stoßkurvenpunkte und Vermehrung der Meßstellen, gesteigert wird.

E) Meßergebnisse

Bei Gültigkeit des reaktionskinetischen Modells und der genannten gasdynamischen Voraussetzungen kann aus jedem Experiment ein Wert der Anregungskonstante C_{exp}^* aus den Gln. (7) und (2) bestimmt werden. Der Fehler dieser Einzelwerte setzt sich zusammen aus dem Fehler der Mikrowellenmessung von n_e in Höhe von $\pm 5\%$ und dem oben diskutierten Fehler des Integrals der Reaktionsrate. Danach beträgt der Gesamtfehler nur $\pm 10\%$. Die bei Variation von Vorlanddruck und Machzahl sich

ergebenden Werte C_{exp}^* sollten daher in diesem Rahmen konstant sein. Wir finden aber eine weit stärkere Variation, die zeigt, daß die reaktionskinetischen Annahmen nicht erfüllt sind. Durch Vergleichsmessungen bei unterschiedlicher Reinheit des Testgases (schlechteres Endvakuum bzw. zusätzliche Spülung) konnte ausgeschlossen werden, daß die Ionisation von Verunreinigungen die Ergebnisse der C_{exp}^* -Bestimmung beeinflußt⁷.

Um die Ergebnisse zu deuten, haben wir nach Korrelationen der Werte C_{exp}^* mit bekannten Versuchsparametern gesucht. Dabei ergab sich entgegen ursprünglichen Erwartungen keine Korrelation zum Ionisationsgrad n_e/n_a , wodurch ein Einfluß der nicht berücksichtigten Elektronenstöße bewiesen worden wäre. Die Meßwerte zeigen aber gute Korrelation (vgl. Abb. 5 bis 8) mit den Parameterkombinationen

$$f_1 = n_a^{3/2} \cdot \exp \{ -(2E^* - I)/kT_a \} \quad \text{und} \\ f_2 = (T_e - T_a)/T_a,$$

wobei hier für n_a und T_a effektive Mittelwerte eingesetzt wurden. Die Elektronenstoßfrequenz wurde aus der Mikrowellen-Absorption bestimmt und daraus die Elektronentemperatur mit der Näherungsformel

$$\nu_e(T_e) = n_a \bar{\nu}_e Q_{ea}(T_e) + n_+ \bar{\nu}_e Q_{e+}(T_e) \\ = \nu_{ea} + \nu_{e+} \quad (8)$$

$$[\bar{\nu}_e = (8kT_e/\pi m_e)^{1/2}; Q_{e+} = e^4 \ln A/(kT_e)^2]$$

berechnet.

Für $Q_{ea}(T_e)$ wurden die Werte von Devoto¹⁵ benutzt. Die Messungen liefern Stoßfrequenzwerte, die sowohl durch hohe als auch durch sehr niedrige Elektronentemperaturen ($T_e < 1000$ K) gedeutet werden können (Ramsauer-Querschnitt). Zur T_e -Bestimmung verwenden wir nur den Teil der Kurve $\nu_e(T_e)$, der zu hohen T_e -Werten führt, da die niedrigen T_e -Werte anhand der Energiebilanz des Elektronengases ausgeschlossen werden können. Dabei ergeben sich überraschenderweise T_e -Werte, die bei einigen Experimenten höher sind als die Gasttemperatur, obwohl keine elektrischen Felder im Plasma vorhanden sind. Berechnet man mit diesen Elektronentemperaturen die Rate der Elektronenstoßanregung^{1, 17}

$$n_a^* = n_e n_a \alpha_e^* \quad (9)$$

mit

$$\sigma_e^* = C_e^* (m_e v_e^2 / 2 - E^*), \quad C_e^* = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{erg},$$

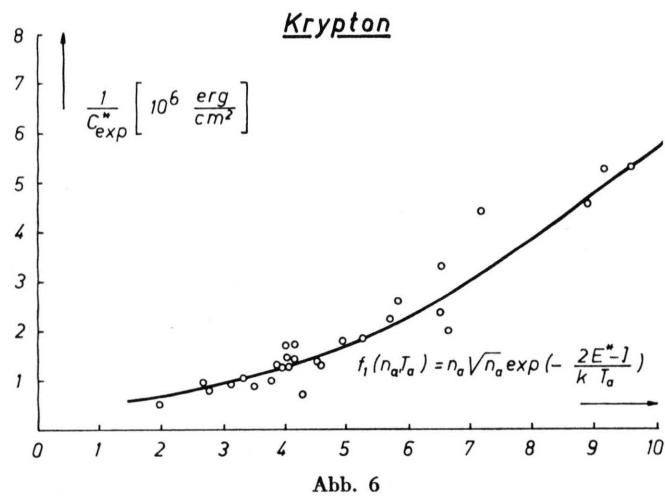
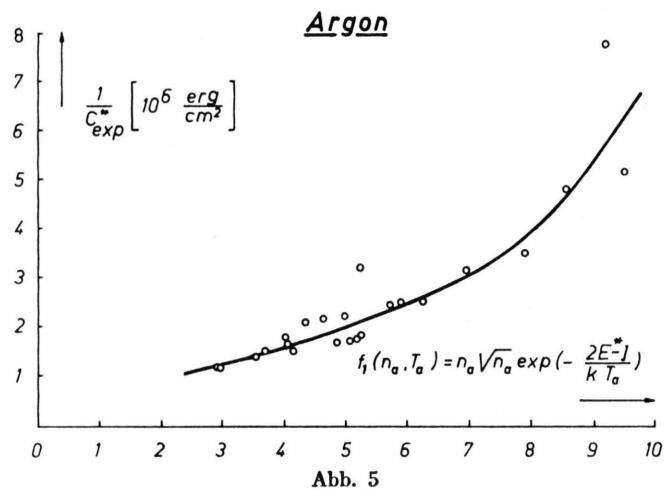


Abb. 5 und Abb. 6. Abhängigkeit der Anregungskonstante C_{exp}^* von der Parameterfunktion f_1 (die Zahlen an der Abszisse geben f_1 in Einheiten von $[0,44 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}]^{3/2}$ an).

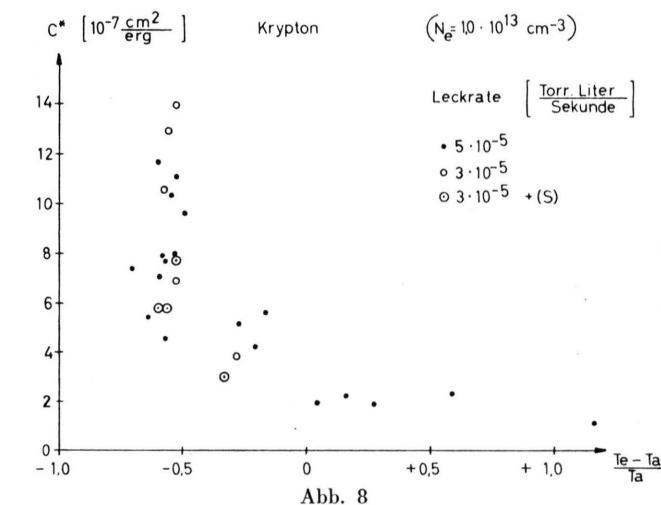
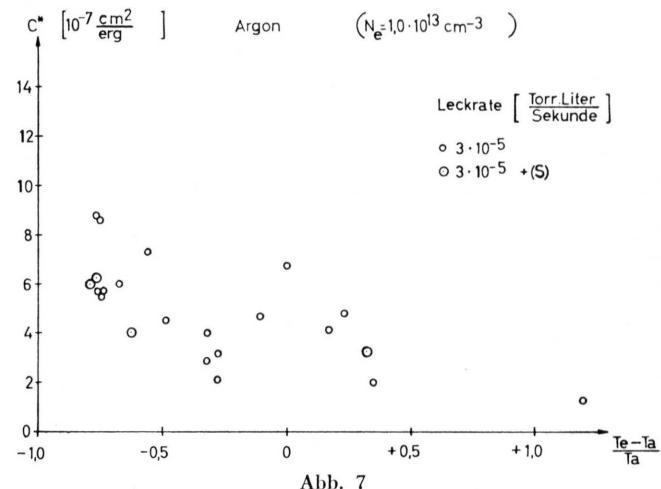


Abb. 7 und Abb. 8. Abhängigkeit der Anregungskonstante C_{exp}^* von $f_2 = (T_e - T_a)/T_a$. (T_e : Elektronentemperatur, T_a : Gastemperatur) + (S) in der Abb. bedeutet, daß vor dem Experiment zusätzlich mit dem Testgas gespült wurde, um den Verunreinigungsgrad noch weiter herabzudrücken.

so findet man, daß die Anregungsrate durch Elektronenstoß die Anregungsrate durch Atomstoß so weit übersteigen sollte, daß sich (bei $T_e = \text{const}$) ein exponentieller Anstieg von n_e ergeben müßte. Dieser wird aber nicht beobachtet. Ferner sollten die C_{\exp}^* -Werte beim Auftreten von Elektronenstoß-Anregung mit T_e steigen und nicht, wie dies die Abb. 7 und 8 zeigen, fallen. Das führt uns zu der Auffassung, daß die aus der Stoßfrequenz bestimmten T_e -Werte zwar die mittlere Elektronenergie richtig beschreiben, daß aber die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen oberhalb E^* nicht einer Maxwell-Verteilung mit diesem T_e entspricht, sondern dort ein Defizit hat. Die Entstehung eines solchen Defizits wird begünstigt durch den sehr kleinen Ionisationsgrad, ferner durch den mit v^4 abnehmenden Querschnitt $Q_{ee} = Q_{e+}$ und den oberhalb des Ramsauer-Minimums ansteigenden Querschnitt Q_{ea} : die energetische Koppelung zwischen Elektronen und Atomen wird zu hohen Energien hin immer besser, während die Koppelung der schnellen Elektronen zum übrigen Elektronengas sich verschlechtert.

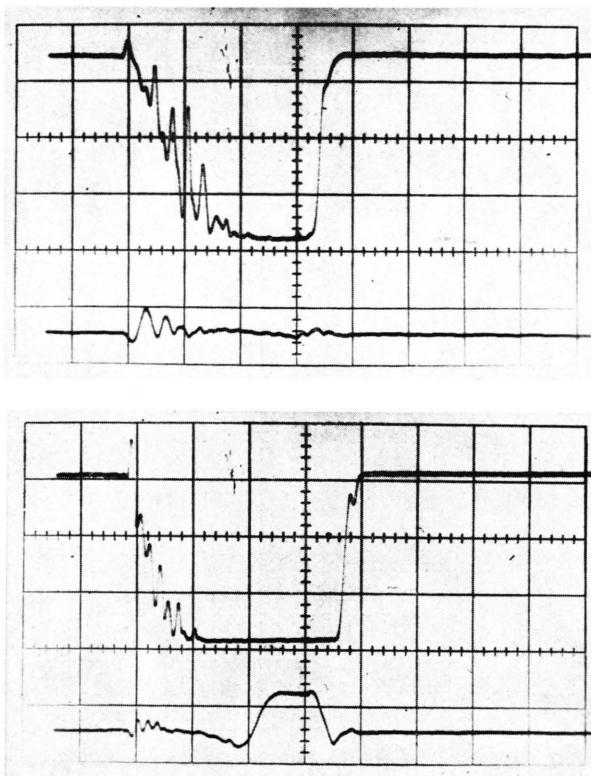


Abb. 9 und Abb. 10. Mikrowellenoszillogramme von Ar 389 und 390 (vgl. Tab. 2). Oben: Transmission, unten: Reflexion. Zeitablenkung: 50 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

Im folgenden werden zwei Experimente Ar 389 und Ar 390 miteinander verglichen, um den wesentlichen Unterschied zwischen den Fällen mit kleiner Elektronenstoßfrequenz ($T_e < T_a$) und mit großer Elektronenstoßfrequenz ($T_e > T_a$) zu demonstrieren. Die Abb. 9 (389) und 10 (390) geben die Mikrowellenoszillogramme mit Transmissionssignal und Reflexionssignal wieder. In der Tabelle sind die Daten gegenübergestellt:

Tab. 2.

Ar 389:	Ar 390:
$\bar{n}_a = 5,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$\bar{n}_a = 4,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
$T_a = 9100 \text{ K}$	$T_a = 9000 \text{ K}$
$v_{st}(M) = 3,1 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$	$v_{st}(M) = 3,09 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$
$T_e(1 \cdot 10^{13}) = 12000 \text{ K}$	$T_e(1 \cdot 10^{13}) = 2000 \text{ K}$
$T_e(2 \cdot 10^{13}) = 15000 \text{ K}$	$T_e(2 \cdot 10^{13}) = 4200 \text{ K}$
$\dot{n}_e = 1,06 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$	$\dot{n}_e = 1,14 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$
$C_{\exp}^* = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{erg}$	$C_{\exp}^* = 6,13 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{erg}$

Dabei sind:

\bar{n}_a, \bar{T}_a	: effektive Mittelwerte,
$v_{st}(M)$: Stoßfrontgeschwindigkeit am Meßort,
\dot{n}_e	: die durch den mittleren Dichtesprung dividierte gemessene Ionisationsrate,
$T_e(1 \cdot 10^{13})$: Elektronentemperatur bei $n_e = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$,
C_{\exp}^*	: die nach Gln. (7) und (2) bestimmte Anregungskonstante.

Obwohl die Stoßfrontgeschwindigkeit v_{st} und die Instationarität $v_{st}(t)$ für beide Experimente fast gleich sind, ergeben die kleinen Unterschiede von $n_a(t)$ und $T_a(t)$ im Zweistufenmodell eine um den Faktor 2 verschiedene Ionisationsrate. Nach den Messungen ändert sich \dot{n}_e aber praktisch nicht. Statt dessen treten eklatante Unterschiede in der Mikrowellenabsorption und damit in T_e auf. Höhere Teilchendichte (bzw. Temperatur) hat nicht eine erhöhte Elektronenproduktion zur Folge, sondern bewirkt eine starke Mikrowellen-Absorption, die zu den überraschend hohen Elektronentemperaturen führt. Erst wenn eine bestimmte Elektronendichte überschritten ist (im Beispiel ca. $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), steigt plötzlich die Elektronendichte rascher an, wie das Reflexionssignal zeigt. Die kritische Elektronendichte von $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ wird jedoch kaum überschritten (keine volle Reflexion!), obwohl die Gleichgewichtselektronendichte ($n_{eo} > 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) sehr viel höher liegt. Das heißt nach einer Phase verstärkter Elektronenproduktion steigt die Elektronendichte nicht weiter an. Bei anderen Experimenten nimmt sie zum plug-Ende hin sogar wieder ab (die Reflexion geht weit vor plug-Ende auf Null zurück). Diese ungewöhnlichen Erscheinungen findet man nur in einem eng begrenzten Mach-Zahlbereich zwischen $M = 8,5$ und $M = 10$. Bei deutlich höherer Machzahl

$M > 11$ findet man eine Relaxationszone mit kleiner Elektronendichte und schwacher Absorption, an die sich eine Ionisationsfront mit sehr steilem Anstieg von n_e anschließt. Dies zeigt Abb. 11 (Kr 270).

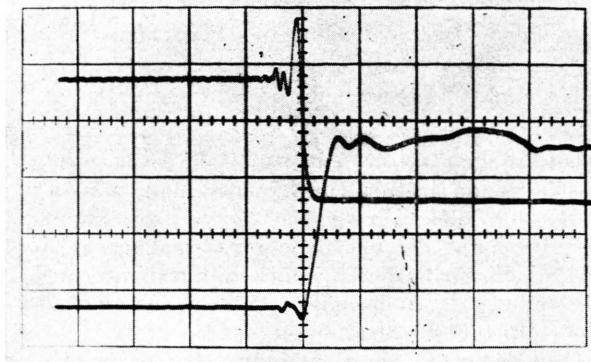


Abb. 11. Mikrowellenoszilloskopogramm von Kr 270. Oben: Transmission, unten: Reflexion. Zeitablenkung: 20 $\mu\text{s}/\text{cm}$; Daten der Stoßwelle: Mach-Zahl M : ca. 11,2; Temperatur: ca. 11 000 K; Teilchendichte: ca. $1,25 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Bei Durchgang der Ionisationsfront wird die kritische Elektronendichte sehr rasch überschritten und es erfolgt gleichzeitig der Übergang von $T^2=1$ auf $T^2=0$ und $R^2=0$ auf $R^2=1$.

F) Energiebilanz des Elektronengases

Eine quantitative Deutung der Meßergebnisse ist nur möglich, wenn die Energiebilanz des Elektronengases und damit die zeitliche Entwicklung der Geschwindigkeitsverteilung berücksichtigt wird. Eine solche Rechnung ist auf der Basis der bisher vorliegenden Meßdaten noch nicht durchführbar. Die dabei wesentlichen Prozesse sind:

1. elastische Stöße der Elektronen mit den schweren Teilchen,
2. Wärmeleitung im Elektronengas,
3. Energieverlust durch Anregungsstöße und Energiegewinn durch deren Umkehrprozesse.

Da zu vermuten ist (vgl. Abschnitt E), daß für schnelle Elektronen mit $E > 5 k T_e$ keine Maxwellverteilung vorliegt, können die folgenden Überlegungen nur als Abschätzung angesehen werden. Dabei wird T_e als Maß für die mittlere Translationsenergie benutzt.

1. Für die elastische Wechselwirkung verwenden wir nach Morse¹⁴ den Ausdruck

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} n_e k T_e \right) = (v_{ea} + \frac{9}{8} v_{e+}) n_e 4 m_e / m_a k (T_a - T_e). \quad (10)$$

Integration von (10) ergibt für unsere n_e , n_a und T_a -Werte, daß eine Ausgangssituation $T_e = 0,1 T_a$

innerhalb von 5 – 10 μs nach Durchgang der Stoßfront zu $T_e = 0,9 T_a$ führt. Das heißt aber, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit von T_e die Übereinstimmung von $T_e = T_a$ erwartet werden muß, wenn keine weiteren Prozesse mitwirken.

2. Ein solcher weiterer Prozeß ist die Wärmeleitung im Elektronengas. Die Wärmestromdichte $\Gamma = \alpha dT_e / dx$ mit $\alpha = 1/2 k v_e / Q_{e+}$ wird bei den vorliegenden Bedingungen auch ohne Annahme extremer radiauer Temperaturgradienten so groß, daß ein merklicher Anteil der nach Gl. (10) in das Elektronengas eingekoppelten Energie in die kältere Strömungsgrenzschicht transportiert wird, wo infolge der dort höheren Gasdichte $T_e = T_a$ erzwungen wird. Zur vollständigen Energiebilanz gehört daher die Berücksichtigung der (eventuell instationär zu behandelnden) Wärmeleitung.

3. Die inelastischen Stöße entziehen bei Anregung dem Elektronengas Energie, beim superelastischen Umkehrprozeß entstehen entsprechend schnelle Elektronen. Die Experimente, bei denen $T_e > T_a$ wird, können u. E. nur durch eine superelastische Stoßrate erklärt werden, die größer ist als die dazugehörige Anregungsrate. Abschätzungen zeigen, daß die durch Atomstoßanregung begrenzte maximal mögliche Rate für superelastische Deexcitation der ersten angeregten Niveaus nicht ausreicht, um den Zustand $T_e > T_a$ aufrecht zu erhalten, bei dem ja das Elektronengas über die elastischen Stöße nach Gl. (10) Energie verliert. Dies führt zu dem Schluß, daß für den Heizprozeß die durch Elektronenstoß induzierten Übergänge zwischen den angeregten Niveaus verantwortlich sind, für die nach Phelps¹⁸ mit sehr großen Stoßquerschnitten zu rechnen ist. Dadurch werden ausreichende Raten möglich, wenn im Vergleich zu einer der Elektronentemperatur T_e entsprechenden Boltzmann-Verteilung die jeweils unteren Niveaus unterbesetzt sind. Dies kann durch Strahlungsumwandlung aus den Resonanzniveaus bewirkt werden. Wenn solche Prozesse wesentlich werden, ist die Voraussetzung des Zweistufenmodells, daß nach der Anfangsphase alle angeregten Atome auch ionisiert werden, nicht mehr gültig. Dies führt zu einer Reduzierung der Ionisationsrate und damit der effektiven Anregungskonstante C_{exp}^* mit steigender Elektronentemperatur.

Zusammenfassung

Durch korrekte Berücksichtigung der Instationarität der Stoßwelle und der Grenzschichtbildung wird

es möglich, aus der gemessenen Ionisationsrate die effektive Anregungskonstante C_{exp}^* des Zweistufenmodells für atomare Stöße mit einem Fehler von nur $\pm 10\%$ zu bestimmen. C_{exp}^* erweist sich nicht als konstant, sondern als eine Funktion von

$$f_1 = n_a^{3/2} \exp\{- (2E^* - I)/kT_a\}.$$

D. h. das zugrundegelegte Reaktionsmodell muß erweitert werden. Die nach den bisherigen Vorstellungen naheliegende Annahme, daß in dem untersuchten Elektronendichtebereich von $2 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{13}$ cm $^{-3}$ Stoßanregung durch Elektronen wesentlich wird, kann die Meßdaten nur dann erklären, wenn für die Verteilungsfunktion der Elektronen sehr spezielle und unwahrscheinliche zeitliche Entwicklungen zugrundegelegt werden. Mindestens bei den Experimenten, bei denen die aus der Elektronenstoßfrequenz bestimmte mittlere Elektronenenergie $\bar{kT}_e > \bar{kT}_a$ ist, kann es sich dabei nicht um Maxwellverteilungen handeln. Wir vermuten, daß \bar{kT}_e durch superelastische elektronenstoßinduzierte Übergänge

zwischen den angeregten Niveaus auf einem hohen Wert gehalten wird, sich aber infolge der starken Energieabhängigkeit der elastischen und inelastischen Stoßquerschnitte eine Maxwellverteilung nicht aufbauen kann. Experimente, die insbesondere durch eine direkte Messung der Besetzungsichten der ersten angeregten Niveaus diese Fragen klären sollen, sind in Vorbereitung.

Die Anfänge dieser Arbeit und alle Experimente entstanden im Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel. Wir danken Herrn Prof. Lochte-Holtgreven für die uns ohne Einschränkung gebotene Möglichkeit, diese zeitlich und experimentell aufwendigen Untersuchungen in dem von ihm geleiteten Institut durchzuführen.

Dem seinerzeitigen Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung (BMwF – Vorhaben FG 1003) und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT – Vorhaben PPV 3001 c) danken wir für die Förderung dieser Arbeiten in Kiel und Hannover.

- ¹ H. Wong u. D. Bersheder, J. Fluid Mech. **26**, 459 [1966].
- ² K. E. Harwell u. R. G. Jahn, Phys. Fluids **7**, 214 [1964].
- ³ A. J. Kelly, J. Chem. Phys. **45**, 1723 [1966].
- ⁴ A. J. Kelly, Thesis, Caltec 1965.
- ⁵ T. I. McLaren u. R. M. Hobson, Phys. Fluids **11**, 2162 [1968].
- ⁶ D. L. Chubb, Phys. Fluids **11**, 2363 [1968].
- ⁷ G. Meinholt, Untersuchungen am Membranstoßrohr, BMBW Forschungsbericht FB K 72-05.
- ⁸ Venugopalan II, Reactions under Plasma Conditions, Wiley & Sons Inc., New York 1971, p. 373.
- ⁹ D. L. McElwain, L. Wagschal u. H. O. Pritchard, Comments to papers published in Phys. Fluids, (received Sept. 1969) p. 2200–2202.
- ¹⁰ F. Demmig, Die Anwendung eines expliziten Charakteristikenverfahrens zweiter Ordnung auf Probleme der Gas- und Plasmadynamik, BMFT Forschungsbericht K 73-24, 1973.
- ¹¹ F. Demmig, Computer Physics Communications **4**, 186 [1972].
- ¹² Ju. A. Dem'janov, Prikl. Mat. Mech. **21**, 473 [1957]. Übers.: R. A. E. Library Translation No. 796 [1959].
- ¹³ D. A. Spence u. B. A. Woods, Boundary Layer and Combustion Effects in Shock Tube Flows. In: A. R. Collar, J. Tinkler (Eds.): Hypersonic flow, Butterworth, London 1960.
- ¹⁴ P. J. Musgrove u. J. P. Appleton, Appl. Sci. Research **18**, 116 [1967].
- ¹⁵ R. S. Devoto, Phys. Fluids **10**, 354 [1967]; AIAA Journal **7**, 199 [1969].
- ¹⁶ T. F. Morse, Phys. Fluids **6**, 1420 [1963].
- ¹⁷ Y. B. Zel'dovich u. Y. P. Raizer, Physic of Shock Waves and High-temperature Hydrodynamic Phenomena, Vol. I, Academic Press, New York 1966, p. 391.
- ¹⁸ A. V. Phelps, Phys. Rev. **114**, 1011 [1959].