

# Kontinuierliche Emission eines $AlCl_3$ -Lichtbogenplasmas

Günther Mück \*

OSRAM-Forschung, München \*\*

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1643–1654 [1974]; eingegangen am 11. Juli 1974)

*Continuous Emission of an  $AlCl_3$  Arc Plasma*

The emission spectrum of an  $AlCl_3$  arc plasma with core temperatures from 5600 to 6150 K is quantitatively measured in the wavelength region between 1800 and 8200 Å. In addition to the Al lines has been observed: The Cl affinity continuum, produced by the attachment of electrons to Cl atoms, the recombination continuum of the  $Al^+$  ions, the continuous bremsstrahlung of the electrons in the field of the  $Al^+$  ions, the continuous bremsstrahlung of the electrons in the field of the neutral Cl and Al atoms, and finally the association continuum of the  $AlCl^+$  molecular ions, produced by the attachment of  $Al^+$  ions to Cl atoms.

## 1. Einführung

Al.-chlorid-( $AlCl_3$ )-Hochdruckentladungslampen liefern im sichtbaren Spektralbereich eine intensive, kontinuierliche und damit lichttechnisch sehr interessante Strahlung<sup>1</sup>. Im ultravioletten Spektralbereich treten keine wesentlichen Intensitäten auf, obwohl bei den herrschenden Plasmatemperaturen<sup>2</sup> auf eine hohe Dichte der negativen Chlorionen geschlossen werden kann. Daher wäre gerade im UV-Bereich eine intensive, kontinuierliche Elektronen-anlagerungsstrahlung (Chlor-Affinitätskontinuum) zu erwarten<sup>3</sup>.

Absorptionsmessungen an einer Indiumjodid-( $InJ_3$ )-Hochdruckentladungslampe haben den stark absorbierenden Einfluß der Molekül-Randschichten aufgezeigt<sup>4</sup>. Die Reabsorption in den Molekülbereichen bestimmt auch im Falle der Aluminiumchlorid-Hochdruckentladungslampe wesentlich ihre spektrale Intensitätsverteilung.

Es sollte nun die im Plasmakern einer reinen  $AlCl_3$ -Hochdruckentladung emittierte Strahlung in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur experimentell bestimmt und interpretiert werden.

## 2. Methode

### 2.1 Experimentelle Methode

In einem speziellen Entladungsgefäß<sup>5</sup> wird ein reines Aluminiumchloridplasma erzeugt. Das  $AlCl_3$  wird von einem Verdampfungsgefäß über ein be-

heiztes Rohrleitungssystem in das Entladungsgefäß eingeleitet. Das Plasma wird unter kleinem Öffnungswinkel end-on spektroskopisch untersucht. Der Gasdruck wird bei 1 atm (Normaldruck) konstant gehalten. Die Entladung wird im Niederstrombereich zwischen 6,2 und 15,2 Amp. aufrechterhalten. Die Aluminiumchlorid-Plasmasäule wird von den Elektroden durch ein Gegenstromprinzip von kurzen Argonentladungen abgelöst<sup>3, 6</sup>.

Auf Grund der end-on-Beobachtung und der Argonablösung kann die reine  $AlCl_3$ -Plasmasäule definierter Länge und hoher Strahlungsintensität ohne störende Reabsorption kalter Plasmaschichten spektroskopisch untersucht werden.

### 2.2 Methode für die Auswertung

Die Apparatur wird mit Hilfe des Kohlebogen-Strahlungsnormals nach Euler<sup>13</sup> geeicht.

Über die Temperaturabhängigkeit der Plasteilchendichten werden die Temperaturen im Plasmakern bestimmt.

Für das gegebene Mischungsverhältnis der Elemente Al und Cl im Aluminiumchloridplasma von 1:3 werden die Teilchendichten über das Dalton'sche Gesetz, die Forderung der elektrischen Quasineutralität, das Massenwirkungsgesetz und die Saha-Gleichung berechnet.

Die Bestimmung der Plasmatemperatur kann auf spektroskopischem Wege erfolgen:

- aus der absoluten Linienintensität optisch dünner Aluminiumlinien,
- aus den Kuppenstrahldichten optisch dicker Aluminium-Resonanzlinien und

\*\* Derzeit bei der Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH in Ottobrunn bei München.

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Mück, Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH, D-8000 München 80, Postfach 801169.



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.

- c) aus der spektralen Strahldichteverteilung des Chlor-Affinitätskontinuums.

Der kontinuierliche Strahlungsuntergrund wird durch Abzug der diskreten Linienstrahlung und des Chlor-Affinitätskontinuums gewonnen. Zur Klärung der verursachenden Strahlungsprozesse werden die frei-frei- und frei-gebunden-Strahlungsanteile nach der Theorie von Kramers und Unsöld<sup>7</sup> und die Bremsstrahlung der Elektronen im Felde der Neutralteilchen nach den Theorien von Kas'yanov und Starostin<sup>8</sup>, Firsov und Chibisov<sup>9</sup> sowie Sciochetti<sup>10</sup> berechnet. Eine Abschätzung der Assoziations-Kontinuumsstrahlung der  $\text{AlCl}^+$ -Molekülionen erfolgt mit Hilfe der Berechnungen von Boggess<sup>11</sup> für das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion.

### 3. Experiment

Das verwendete Entladungsgefäß<sup>5</sup> besteht aus Quarzglas von 1 mm Wandstärke. Der  $\text{AlCl}_3$ -Entladungsbereich ist 10 cm lang, mit einem Innen-durchmesser von 8 mm. Zur end-on-Beobachtung dient ein Suprasil-Fenster. Als Ausgangssubstanz wird 99,999% reines, wasserfreies Aluminiumchlorid verwendet. Dieses wird in einem Verdampfungsgefäß durch ein Öl-Wärmebad über den Sublimationspunkt von 180 °C<sup>12</sup> aufgeheizt und über eine beheizte Rohrleitung in das Entladungsgefäß eingebracht. Die Strömungsmenge wird durch die Badtemperatur bestimmt und liegt bei ca. 6 cm<sup>3</sup>/sec.

Die Argonspülung der Elektroden bedingt, daß die Entladung im Gegenstromprinzip betrieben wird. Die Durchmischung des Argonplasmas mit dem Aluminiumchloridplasma kann bei symmetrischer Anströmung weitgehend vermieden werden. Die Argon-Strömungsmenge beträgt anoden- und kathoden-seitig jeweils 3 cm<sup>3</sup>/sec.

Hinter den Auslässen wird das Aluminiumchlorid durch ein Kältebad von flüssigem Sauerstoff aus der Ar- $\text{AlCl}_3$ -Mischung auskondensiert.

Um die thermische Belastung des Quarzglas-Bogengefäßes möglichst klein zu halten, wird dieses im Entladungsbereich mit Preßluft gekühlt.

Spektroskopische Messungen werden bei Bogenstromstärken (Gleichstrom) von 6,2, 8,2, 11,2 und 15,2 Amp. durchgeführt.

Über eine im Brennpunkt abgeblendete Optik (UV-Achromat: Brennweite  $f = 20$  cm, Blenden-durchmesser  $d = 1$  mm) wird der Bogenkern bzw. der positive Krater eines Niederstrom-Kohlebogens zur Absolutwerteichung auf den Eintrittsspalt des Spektralapparates abgebildet. Bei dem verwendeten Abbildungsverhältnis von 1:1 beträgt das Öffnungsverhältnis

$$\alpha = d/f = 1/200.$$

Für die spektroskopischen Untersuchungen wird ein 1-m-Jarell-Ash-Gitter-Monochromator verwendet. Sämtliche Spektralaufnahmen erfolgen mit einem auf 3000 Å geblazten Gitter (1180 Striche pro mm) in der ersten Ordnung bei einer Ein- und Austritts-spaltbreite von je 40  $\mu$  (entsprechend einer Auflösung von 0,4 Å). Zur Abtrennung der höheren Ordnungen wird oberhalb 4000 Å ein UV-Filter (GG-18, 2 mm) vorgeschaltet.

Die Spektralaufnahmen umfassen den Wellenlängenbereich zwischen 1800 und 8200 Å. Dabei wird der Bereich unter 2000 Å durch Verwendung von Suprasil-Quarzgläsern im optischen Strahlengang und durch Spülung der optischen Wege in wasser-freier Stickstoffatmosphäre verschlossen.

Zur Registrierung dient ein Photomultiplier (EMI, Typ 9558 Q B mit S 20-Kathode), als Strahlungsnorm (nach Euler) ein Niederstrom-Kohlebogen<sup>13</sup>.

### 4. Meßergebnisse

#### 4.1 Meßkurven

Als Beispiele werden zwei Ausschnitte aus Meßkurven an der Aluminiumchlorid-Hochdruckentladung angegeben.

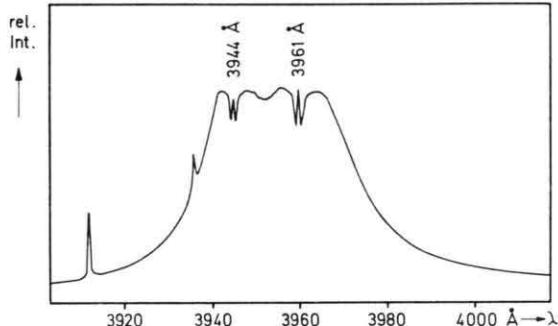


Abb. 1. Ausschnitt aus einer Meßkurve im Bereich einer optisch dicken Aluminium-Resonanz-Doppellinie.

Abbildung 1 zeigt die beiden Aluminium-Resonanzlinien bei 3944,01 und 3961,52 Å. Die Linien sind optisch dick und stoßen auf Grund der Selbstabsorp-tion in der homogenen Plasmaschicht mit ihren Kuppen an die Plancksche Strahlung an. Die Linien sind stark verbreitert und daher nahezu vollständig verschmolzen. Beide Resonanzlinien zeigen leichte Selbustumkehr unter gleichzeitiger Emission schwächer, scharfer Linien in den Umkehrmulden. Die Ursache für dieses ungewöhnliche Linienprofil liegt in einer geringfügigen Inhomogenität der  $\text{AlCl}_3$ -

Plasmasäule begründet. Die Linien-Selbstumkehr findet in der  $\text{AlCl}_3$ -Ar-Mischzone statt. Die Emissionspeaks entstehen im Ar-Plasmabereich durch eindiffundierte Al-Atome.

Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt des UV-Spektrums im Wellenlängenbereich zwischen 2150 und 2300 Å. Sämtliche Aluminiumlinien werden in der  $\text{AlCl}_3$ -Ar-Mischzone stark reabsorbiert. Aus den bereits oben beschriebenen Gründen werden auch hier scharfe Emissionspeaks in den Absorptionsmulden beobachtet.

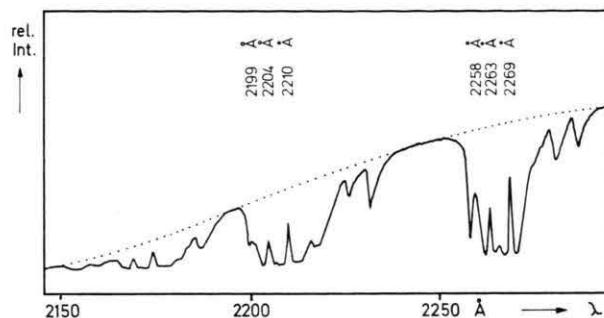


Abb. 2. Ausschnitt aus einer Meßkurve im UV-Spektralbereich.

#### 4.2 Spektrale Strahldichteverteilung

Die Abb. 3 zeigt als Beispiel die spektrale Strahldichteverteilung des Aluminiumchlorid-Hochdruckplasmas aus dem Bogenkern für die höchste Bogenstromstärke von 15,2 Amp.

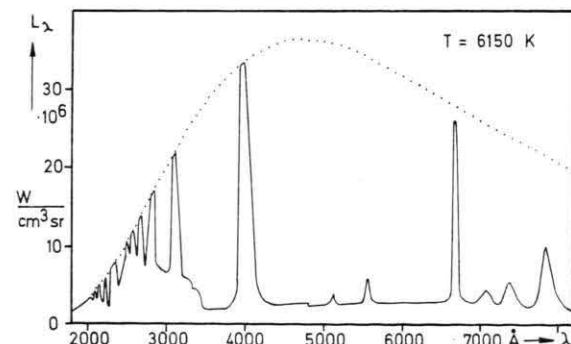


Abb. 3. Gemessene spektrale Strahldichteverteilung aus dem Kern der  $\text{AlCl}_3$ -Hochdruckentladung bei 15,2 Amp.

Die ermittelte Strahlung des Aluminiumchlorid-Hochdruckplasmas aus dem Plasmakern setzt sich zusammen aus:

a) den optisch dicken Aluminium-Resonanzlinien, die im UV-Spektralbereich in Absorption auftreten,

- b) einer Reihe optisch dünner Aluminiumlinien,
- c) dem intensiven Chlor-Affinitätskontinuum im UV-Bereich,
- d) einer über den gesamten vermessenen Spektralbereich nahezu konstanten, kontinuierlichen Untergrundstrahlung mit einer deutlichen Kantenstruktur im Wellenlängenbereich um 4700 Å.

### 5. Auswertung

#### 5.1 Plasma-Teilchendichten

Im erwarteten Temperaturbereich der Aluminiumchlorid-Hochdruckentladung zwischen 4000 und 7000 K wird sich das Plasma aus folgenden 14 Plasmakomponenten zusammensetzen:

1. den  $\text{AlCl}_3$ -Molekülen der Ausgangssubstanz,
2. den elektrisch neutralen Molekülbruchstücken  $\text{AlCl}_2$ ,  $\text{AlCl}$  und  $\text{Cl}_2$ ,
3. den elektrisch neutralen Atomen Al und Cl,
4. den positiv geladenen Molekülionen  $\text{AlCl}_2^+$  und  $\text{AlCl}^+$ ,
5. den positiv geladenen Atomionen  $\text{Al}^+$  und  $\text{Cl}^+$ ,
6. den negativ geladenen Molekülionen  $\text{AlCl}_2^-$ ,
7. den negativ geladenen Atomionen  $\text{Al}^-$  und  $\text{Cl}^-$  und
8. den freien Elektronen e.

Unberücksichtigt bleiben dabei die negativ geladenen Molekülionen  $\text{AlCl}^-$  und  $\text{Cl}_2^-$  (keine Hinweise in der Literatur über Elektronen-Affinitätsenergien) auf Grund der zu erwartenden verschwindend kleinen Elektronen-Affinitäten sowie alle zweifach ionisierten Atome.

Die Teilchendichten lassen sich berechnen durch Lösung des Gleichungssystems:

- I Teilchenbilanz (Daltonsches Gesetz),
- II Elektrische Quasineutralität,
- III Chemische Gleichgewichtsverhältnisse (Massenwirkungsgesetz und Saha-Gleichung),
- IV Mischungsverhältnisse.

Zur Ausführung der Rechnung stand ein Rechenprogramm von Frie<sup>14, 15</sup> zur Verfügung. Dabei wurden die inneren Zustandssummen der Plasmakomponenten bzw. die Werte für deren Berechnung der Literatur<sup>16–20</sup> entnommen. Für die Ionen  $\text{Al}^+$  und  $\text{Cl}^-$  wurden die Zustandssummen im Temperatur-

bereich zwischen 3000 und 8000 K const = 1 gesetzt. Die verwendeten Reaktionsenergien sind der Literatur<sup>3, 16, 19–24</sup> entnommen und in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Im Rechenprogramm verwendete Reaktionsenergien.

Reaktionspartner			Reaktions- komponente	Reaktions- energie [eV]	
<i>i</i>	+	<i>k</i>	→ <i>j</i>	+	$E_j$
$\text{Al}^+$	+	e	→ Al	+	5,984
Cl	+	e	→ $\text{Cl}^-$	+	3,613
Al	+	Cl	→ $\text{AlCl}$	+	5,13
Cl	+	Cl	→ $\text{Cl}_2$	+	2,475
$\text{AlCl}$	+	$\text{Cl}_2$	→ $\text{AlCl}_3$	+	5,335
Al	+	$\text{Cl}_2$	→ $\text{AlCl}_2$	+	6,63
$\text{Al}^-$	+	$\text{Cl}_2$	→ $\text{AlCl}_2^-$	+	6,93
Al	+	e	→ $\text{Al}^-$	+	0,52
$\text{Al}^+$	+	$\text{Cl}_2$	→ $\text{AlCl}_2^+$	+	4,63
$\text{Cl}^+$	+	e	→ $\text{Cl}$	+	12,967
$\text{Al}^+$	+	Cl	→ $\text{AlCl}^+$	+	1,7

Das Ergebnis der Rechnung ist in Abb. 4 unter Berücksichtigung der Entmischung<sup>25–26</sup> und der Erniedrigung der Ionisierungsspannung nach Griem<sup>27</sup> dargestellt. Der Einfluß der Reaktions-Entmischungseffekte auf das Rechenergebnis ist im Temperaturbereich zwischen 5000 und 6500 K vernachlässigbar klein.

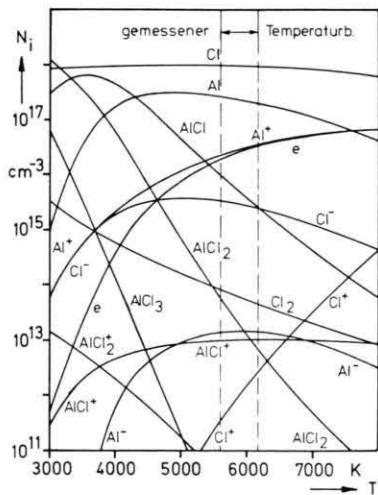


Abb. 4. Teilchendichten des  $\text{AlCl}_3$ -Plasmas bei 1 atm. Gasdruck, mit Entmischung.

### 5.2 Absolute Linienintensität

Die absolute Linienintensität  $I_L$  einer optisch dünnen Spektrallinie kann im Falle des thermischen Gleichgewichts in bekannter Weise berechnet werden<sup>28</sup>.

Für zwei Aluminium-Doppellinien wurden die absoluten Linienintensitäten in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur berechnet. Dabei wurden folgende Werte verwendet:

- Linie 1:  $\lambda_L = 6697,3 \text{ \AA}$   
 $(\lambda_1 = 6696,02 \text{ \AA}, \lambda_2 = 6698,67 \text{ \AA})^{29}$   
 $E_m = 4,97 \text{ eV}^{30}$   
 $g_n = 2 J_n + 1 = 2$  (s. Lit.<sup>30</sup>)  
 $U_0$ -Werte (s. Lit.<sup>17</sup>)  
 $l = 10 \text{ cm}$   
 $f_m^n = 0,0336$  (s. Lit.<sup>31, 32</sup>)  
 (die spektrale Strahlidichteverteilung des Linienprofils wurde auf den optisch dünnen Fall umgerechnet).  
  
 Linie 2:  $\lambda_L = 5557,5 \text{ \AA}$   
 $(\lambda_1 = 5557,06 \text{ \AA}, \lambda_2 = 5557,95 \text{ \AA})^{29}$   
 $E_m = 5,35 \text{ eV}^{30}$   
 $g_n = 2 J_n + 1 = 2$  (s. Lit.<sup>30</sup>)  
 $U_0$ -Werte (s. Lit.<sup>17</sup>)  
 $l = 10 \text{ cm}$   
 $f_m^n = 0,0059$  (s. Lit.<sup>31, 32</sup>)

mit  $\lambda_L$  Wellenlängenposition der Spektrallinie,  $E_m$  Anregungsenergie des  $m$ -ten Quantenzustandes (oberes Niveau),  $g_n$  statistisches Gewicht des Ausgangsniveaus für die Absorption (unteres Niveau),  $J_n$  Gesamtdrehimpuls des  $n$ -ten Quantenzustandes,  $U_0$  Zustandssumme des Grundzustandes,  $l$  Plasma-Schichtdicke,  $f_m^n$  Absorptions-Oszillatorenstärke.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abb. 5 zusammengestellt.

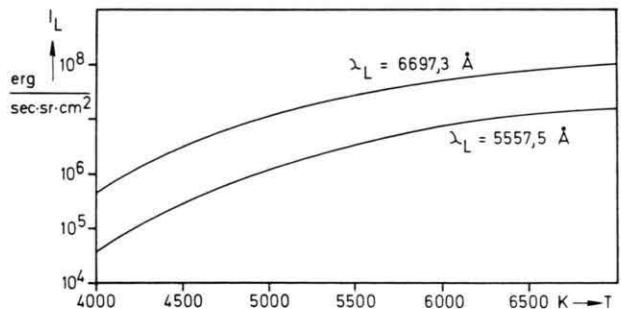


Abb. 5. Absolute Linienintensitäten der Aluminium-Doppellinien bei  $\lambda_L = 5557,5$  und  $6697,3 \text{ \AA}$ .

### 5.3 Plasmatemperatur

Die Bestimmung der Temperatur im Aluminiumchlorid-Plasmakern erfolgt nach drei unabhängigen Methoden:

Plasmatemperatur in K				
Bogenstrom in Amp.:	6,2	8,2	11,2	15,2
opt. dicke Al-Resonanzlinien bei $\lambda_1=3944,01 \text{ \AA}$ und $\lambda_2=3961,52 \text{ \AA}$ über die Planck-Strahlung	5610 $\pm 10$	5740 $\pm 10$	5890 $\pm 10$	6150 $\pm 10$
opt. dicke Al-Resonanzlinien bei $\lambda_1=3082,15 \text{ \AA}$ $\lambda_2=3092,71 \text{ \AA}$ und $\lambda_3=3092,84 \text{ \AA}$ über die Planck-Strahlung	5615 $\pm 10$	5730 $\pm 10$	5900 $\pm 10$	6170 $\pm 10$
opt. dünne Al-Doppellinie bei $\lambda_1=6696,02 \text{ \AA}$ und $\lambda_2=6698,67 \text{ \AA}$ über absolute Linienintensität	5580 $\pm 20$	5680 $\pm 20$	5860 $\pm 20$	6090 $\pm 20$
opt. dünne Al-Doppellinie bei $\lambda_1=5557,06 \text{ \AA}$ und $\lambda_2=5557,95 \text{ \AA}$ über absolute Linienintensität	5480 $\pm 40$	5580 $\pm 40$	5750 $\pm 40$	6000 $\pm 40$
Detachment-Querschnitt $\sigma_{\text{Cl}^-} = 6,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ des Chlor-Affinitätskontinuums bei $\lambda=3326,5 \text{ \AA}$	5520 $\pm 20$	5650 $\pm 20$	5870 $\pm 20$	6090 $\pm 20$
Temperatur-Mittelwerte ohne die Al-Doppellinie bei $\lambda_1=5557,06 \text{ \AA}$ und $\lambda_2=5557,95 \text{ \AA}$	5580 $\pm 50$	5700 $\pm 50$	5880 $\pm 50$	6130 $\pm 50$

Tab. 2. Plasmatemperaturen des  $\text{AlCl}_3$ -Bogenkerns aus verschiedenen Auswertemethoden.

1. Über die Kuppenstrahldichte der an die Plancksche Strahlung heranreichenden Aluminium-Resonanzlinien bei  $3944,01 \text{ \AA}$  und  $3961,52 \text{ \AA}$  sowie bei  $3082,15 \text{ \AA}$ ,  $3092,71 \text{ \AA}$  und  $3092,84 \text{ \AA}$ .
2. Über die absoluten Linienintensitäten (Abb. 5) der auf den optisch dünnen Fall umgerechneten Aluminiumlinien bei  $6696,02 \text{ \AA}$  und  $6698,67 \text{ \AA}$  sowie der optisch dünnen Aluminiumlinien bei  $5557,06 \text{ \AA}$  und  $5557,95 \text{ \AA}$ .
3. Über den Detachment-Querschnitt  $\sigma_{\text{Cl}^-} = 6,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  des Chlor-Affinitätskontinuums an der zweiten, von Spektrallinien ungestörten Kontinuumskante bei  $\lambda=3326,5 \text{ \AA}$ <sup>3</sup>.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Zur Mittelung der Plasmatemperaturen wurden die Ergebnisse aus den optisch dünnen Aluminiumlinien bei  $5557,06 \text{ \AA}$  und  $5557,95 \text{ \AA}$  nicht berücksichtigt, da sie im Vergleich zu den übrigen Temperatur-Bestimmungsmethoden in allen Fällen um  $120 - 150 \text{ K}$  (= ca. 2,5%) zu niedrige Werte liefern.

Von den aus der Literatur bekannten Detachment-Querschnitten<sup>3, 33-35</sup> liefert der vom Autor früher gemessene Wert<sup>3</sup> die beste Übereinstimmung mit den übrigen Temperatur-Meßmethoden. Diese Tatsache kann andererseits auch als Bestätigung der früheren Messungen angesehen werden.

Für die Auswertung der Meßergebnisse werden in Abweichung von den Temperatur-Mittelwerten

der Tab. 2 für die vier gemessenen Bogenstromstärken folgende Temperaturen verwendet:

Bogenstromstärke:	6,2	8,2	11,2	15,2	Amp.
Plasmatemperatur	5600	5700	5900	6150	K.

Für die Temperaturmessung ergibt sich mit einer Unsicherheit des Strahlungsnormals von  $\pm 10\%$  und der Absorptions-Oszillatorenstärke von  $\pm 3\%$  eine Unsicherheit von  $dT/T = \pm 1,5\%$ . Die in Tab. 2 angegebenen Temperaturfehler beziehen sich auf Meßwertvergleiche und Ablesegenauigkeiten.

Im vermessenen Temperaturbereich liefert ein Vergleich der schwarzen Strahlung des  $\text{AlCl}_3$ -Plasmas im Wellenlängenbereich zwischen  $1900$  und  $2500 \text{ \AA}$  mit der spektralen Strahldichteverteilung des Kohlebogens innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung mit den Messungen von Pitz<sup>36</sup>.

#### 5.4 Absorptionskoeffizient der kontinuierlichen Untergrundstrahlung

Die kontinuierliche Untergrundstrahlung ergibt sich nach Abzug der Aluminiumlinien und des Chlor-Affinitätskontinuums (durch Extrapolation des Untergrundes über die langwellige Kante hinaus in Richtung UV) von der Gesamtstrahlung (siehe Abbildung 3). In Abb. 6 ist der über den Kirchhoff'schen Satz berechnete Absorptionskoeffizient dieses Strahlungsanteils in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur dargestellt.

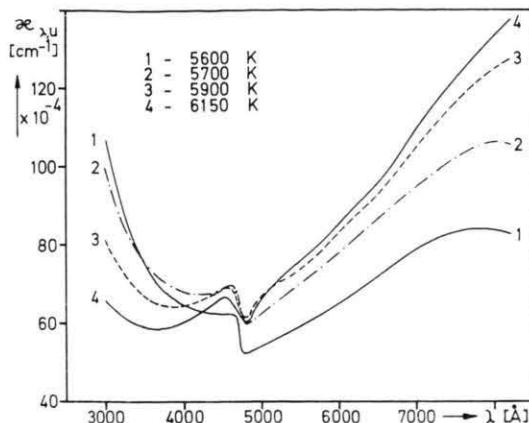


Abb. 6. Absorptionskoeffizient der kontinuierlichen Untergrundstrahlung des  $\text{AlCl}_3$ -Plasmas.

### 5.5 Rekombinations- und Bremsstrahlung im Felde der positiven Al-Ionen

Bei unendlich dicht angenommener Termfolge der Energieniveaus des Aluminiumatoms können die Rekombinations- und Bremsstrahlungsanteile zusammengefaßt werden<sup>7</sup>. Der Absorptionskoeffizient ergibt sich dann in der Form:

$$\alpha_{\lambda}^{(\text{ff} + \text{fg})} = C \frac{1}{2 h c} Z_{\text{eff}}^2 \frac{N_e N_+}{(k_0 T)^{1/2}} \lambda^3 \exp\{h c / \lambda k_0 T\} \quad (5.5-1)$$

mit  $N_e$  bzw.  $N_+$  Elektronen- bzw. Ionenteilchen-dichte,  $Z_{\text{eff}}$  effektive Kernladungszahl,  $C$  konstanter Faktor  $= 6,36 \cdot 10^{-47}$  cgsE.

Berechnet man mit Hilfe von Gl. (5.5-1) die Untergrundstrahlung des  $\text{AlCl}_3$ -Plasmas wasserstoffähnlich ( $Z_{\text{eff}}^2 = 1$ ), so ergeben sich für die Temperaturen von 5600 bzw. 6150 K jeweils die über die Kurven 2 in Abb. 7 und 8 dargestellten Ergebnisse. Die Kurven 1 in Abb. 7 und 8 stellen den für das  $\text{AlCl}_3$ -Experiment sich ergebenden Absorptions-

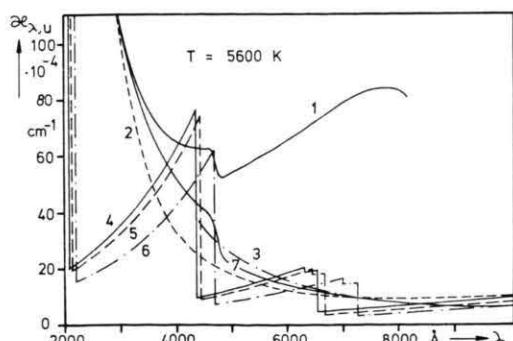


Abb. 7. Vergleich der theoretisch berechneten Absorptionskoeffizienten mit dem Experiment, bei  $T = 5600$  K.

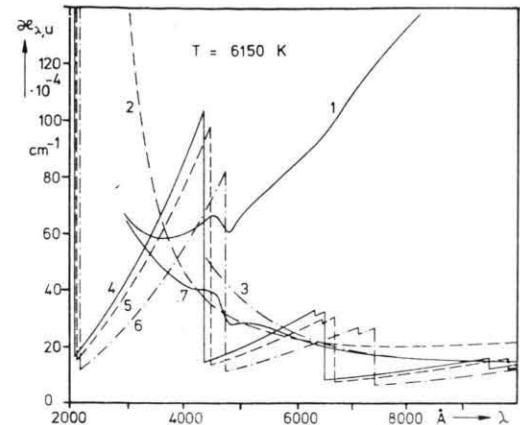


Abb. 8. Vergleich der theoretisch berechneten Absorptionskoeffizienten mit dem Experiment, bei  $T = 6150$  K (Einzelheiten über die Kurven, siehe Text).

koeffizienten dar (entspr. den Kurven 1 und 4 in Abbildung 6).

Berücksichtigt man die Abweichung vom reinen Coulomb-Potential beim Aluminiumion entsprechend den quantenmechanischen Rechnungen von Biberman und Norman<sup>37</sup> und ersetzt in Gl. (5.5-1)  $Z_{\text{eff}}^2$  durch den  $\xi$ -Faktor, so ergeben sich jeweils die Kurven 3 in Abb. 7 und 8.

Zur Berücksichtigung der nicht dichten Termfolge des Aluminiumatoms und der Tatsache, daß sich Energieniveaugruppen zu verschiedenen Hauptquantenzahlen  $n$  überschneiden, wurde der Rekombinations-Strahlungsanteil als Summe der Einzelkontinua zu den jeweiligen Energieniveaus  $E_i$  ausgedrückt. In Abweichung zum Gleichungsansatz von Kramers<sup>7</sup> wurde dabei im Ausdruck für das „korrespondierende Frequenzintervall“ jeweils die exakte Termenergiedifferenz  $E_{i+1} - E_i$  des Al-Atoms verwendet.

$$\alpha_{\lambda}^{(\text{ff} + \text{fg})} = C \frac{1}{2 h c} Z_{\text{eff}}^2 \frac{N_e N_+}{(k_0 T)^{1/2}} \lambda^3 \exp\{h c / \lambda k_0 T\} + \sum_i C \frac{1}{2 c} Z_{\text{eff}}^2 \frac{N_e N_+}{(k_0 T)^{3/2}} \frac{E_{i+1} - E_i}{h} \lambda^3 \exp\{h c / \lambda_i k_0 T\} \quad \text{für } \lambda < \lambda_i = \frac{1}{E_0 - \Delta E - E_i} < \lambda_G \quad (5.5-2)$$

mit  $E_0$  Ionisierungsenergie,  $\Delta E$  Erniedrigung der Ionisierungsspannung,  $\lambda_i$  Grenzwellenlänge der  $i$ -ten Rekombinationskante.

Die Ergebnisse der Rechnung (Summation über 25 Einzelniveaus, ohne doppelt angeregte Energieniveaus, mit  $Z_{\text{eff}}^2 = 1$  und  $\Delta E = 0$ ) sind in den Kurven 4 von Abb. 7 und 8 für die Temperaturen von 5600 und 6150 K dargestellt. Unter Berücksichti-

gung der Ionisierungsspannungerniedrigung ergeben sich nach der Theorie von Ecker und Kröll<sup>38</sup> die Kurven 5, nach der Theorie von Unsöld<sup>39</sup> die Kurven 6 in Abb. 7 und 8.

Die Interpolationskurven 7 in Abb. 7 und 8 fassen die Ergebnisse der Berechnungen der frei-frei- und frei-gebunden-Kontinuumsstrahlung des  $\text{AlCl}_3$ -Plasmas bei den Temperaturen von 5600 und 6150 K zusammen.

Im IR-Spektralbereich entsprechen sie den Kurven 3 (dichte Termfolge und  $Z_{\text{eff}}^2 = \xi$ ). Im UV-Spektralbereich wurden sie asymptotisch an das Experiment (Kurven 1) angeschlossen. Im Bereich der Kontinuumskante wurde ihr Verlauf so gewählt, daß die gemessene Kantenstruktur vollständig beschrieben wird.

Auf Grund dieser Interpolation wird:

1. die gesamte im UV-Spektralbereich emittierte Untergrundstrahlung als frei-frei- und frei-gebunden-Strahlung der Aluminiumionen interpretiert und
2. die gemessene Kontinuums-Kantenstruktur bei 4700 Å als Rekombinationskante des Aluminiums behandelt.

Die Abnahme des Absorptionskoeffizienten der Untergrundstrahlung mit steigender Temperatur im Wellenlängenbereich unterhalb 5000 Å (s. Abb. 6) kann mit den Ergebnissen aus der Kramers-Unsöld-Theorie nicht erklärt werden. Wegen der großen Unsicherheiten beim Abzug des Affinitätskontinuums und der Aluminium-Resonanzlinien soll jedoch auf weitere Interpretation verzichtet werden.

### 5.6 Aluminium-Rekombinationskante

Die im Wellenlängenbereich um 4700 Å beobachtete Kantenstruktur im kontinuierlichen Untergrund der Aluminiumchloridstrahlung (siehe Abb. 3) kann nach Abb. 7 und 8 als Rekombinationskante zum zweiten, angeregten  $4s^2S$ -Energieniveau des Aluminiumatoms<sup>30</sup> interpretiert werden.

Die anscheinend gute Übereinstimmung der gemessenen Kantenposition mit derjenigen, wie sie sich unter Berücksichtigung der Erniedrigung der Ionisierungsspannung nach Unsöld<sup>39</sup> ergibt, ist auf das Zusammenfließen der Linien an der Seriengrenze und eine damit verbundene Rotverschiebung zurückzuführen. Dies geht aus Abb. 9 hervor, in der die Wellenlängenpositionen der Al-Rekombinationskante in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur dargestellt sind:

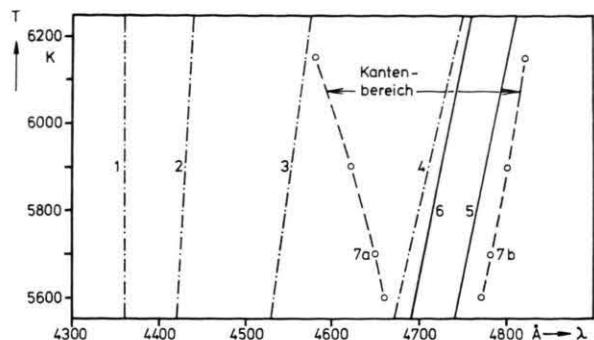


Abb. 9. Wellenlängenpositionen der Al-Rekombinationskante.

Kurve 1: Ohne Berücksichtigung der Ionisierungsspannungerniedrigung. Die Kantenposition ist unabhängig von der Plasmatemperatur und liegt bei 4361 Å.

Kurven 2, 3 und 4: Unter Berücksichtigung der Erniedrigung der Ionisierungsspannung entsprechend den Theorien von

- Ecker und Kröll<sup>38</sup> (Kurve 2),
- Rother<sup>40</sup> (Kurve 3) bzw.
- Unsöld<sup>39</sup> (Kurve 4).

Kurven 5 und 6: Unter Berücksichtigung des Zusammenfließens der Linien an der Seriengrenze entsprechend den Theorien von

- Inglis und Teller<sup>41</sup> über

$$N_e + N_+ = 0,027 a_0^{-3} (n_{\text{eff},m})^{-15/2} \quad (5.6-1)$$

(Kurve 5) bzw.

- Griem<sup>32</sup> über

$$N_e + N_+ = 0,022 a_0^{-3} (n_{\text{eff},m})^{-15/2} \quad (5.6-2)$$

(Kurve 6)

mit  $N_e$  bzw.  $N_+$  Elektronen- bzw. Ionenteilchendichte,  $a_0$  Bohrscher Radius,  $n_{\text{eff},m}$  Hauptquantenzahl des obersten Niveaus, das gerade an das nächsthöhere heranreicht.

Kurven 7 a und 7 b: Die Punktreihen der Kurven 7 a bzw. 7 b geben die experimentell festgestellten Wellenlängenpositionen der Intensitätsmaxima bzw. -minima der Rekombinationskante in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur wieder.

### 5.7 Restkontinuum

Nach Abzug der frei-frei- und frei-gebundenen Strahlung (Kurven 7 in Abb. 7 und 8) vom kontinuierlichen Strahlungsuntergrund des  $\text{AlCl}_3$ -Plasmas (Kurven 1 in Abb. 7 und 8) ergibt sich eine

„Reststrahlung“, deren Absorptionskoeffizient in Abb. 10 für die gemessenen Plasmatemperaturen dargestellt ist.

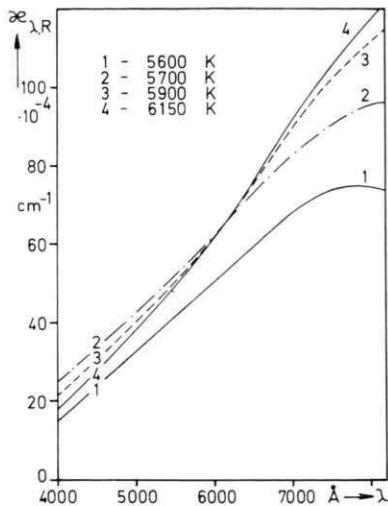


Abb. 10. Absorptionskoeffizient der Reststrahlung.

Die in diesem Temperaturbereich dominierenden Plasmakomponenten  $\text{Cl}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $e$ ,  $\text{AlCl}$  und  $\text{Cl}^-$  (siehe Abb. 4) lassen als Ursache für das Auftreten der beobachteten Reststrahlung u. a. folgende Strahlungsprozesse vermuten:

1. Bremsstrahlung der Elektronen im Felde der neutralen  $\text{Cl}$ -Atome (frei-frei-minus-Kontinuum),

$$\alpha_{\lambda, \text{Cl}}^{(\text{ffm})} \sim N_e \cdot N_{\text{Cl}}. \quad (5.7-1)$$

2. Bremsstrahlung der Elektronen im Felde der neutralen  $\text{Al}$ -Atome (frei-frei-minus-Kontinuum),

$$\alpha_{\lambda, \text{Al}}^{(\text{ffm})} \sim N_e \cdot N_{\text{Al}}. \quad (5.7-2)$$

3. Anlagerung der neutralen Atome  $\text{Al}$  und  $\text{Cl}$  zum  $\text{AlCl}$ -Molekül (Atom-Assoziationskontinuum),

$$\alpha_{\lambda, \text{AlCl}}^{(\text{aa})} \sim N_{\text{Al}} \cdot N_{\text{Cl}}. \quad (5.7-3)$$

4. Anlagerung des Aluminiumions  $\text{Al}^+$  an das  $\text{Cl}$ -Atom zum  $\text{AlCl}^+$ -Molekül (Ionen-Assoziationskontinuum),

$$\alpha_{\lambda, \text{AlCl}^+}^{(\text{ia})} \sim N_{\text{Al}^+} \cdot N_{\text{Cl}}. \quad (5.7-4)$$

5. Gebunden-gebunden-Übergänge in den Grundzustand des  $\text{AlCl}$ -Moleküls (Quasikontinuum),

$$\alpha_{\lambda, \text{AlCl}}^{(\text{gg})} \sim N_{\text{AlCl}_0} = g_{\text{AlCl}_0} \cdot \frac{N_{\text{AlCl}}}{U_{\text{AlCl}}}. \quad (5.7-5)$$

6. Bremsstrahlung der Elektronen im Felde der negativen Chlorionen (frei-frei-minus-minus-Kontinuum),

$$\alpha_{\lambda, \text{Cl}^-}^{(\text{ffmm})} \sim N_e \cdot N_{\text{Cl}^-}. \quad (5.7-6)$$

In Abb. 11 werden die genäherten Temperaturabhängigkeiten der Absorptionskoeffizienten dieser Strahlungsprozesse, entsprechend den Proportionalitäten (5.7-1) bis (5.7-6), über die Kurven 1 bis 6 mit dem Temperaturgang des Restkontinuums bei 8000 Å (Punktreihe) verglichen. Durch Normierung auf den jeweiligen Absorptionskoeffizienten von 6150 K ergeben sich die dargestellten Verhältniswerte  $V$ . Der sichtbare Spektralbereich ist auf Grund der aufgezeigten Unsicherheiten bei der Trennung der frei-frei- und frei-gebunden-Strahlung vom Untergrundkontinuum zum Vergleich ungeeignet.

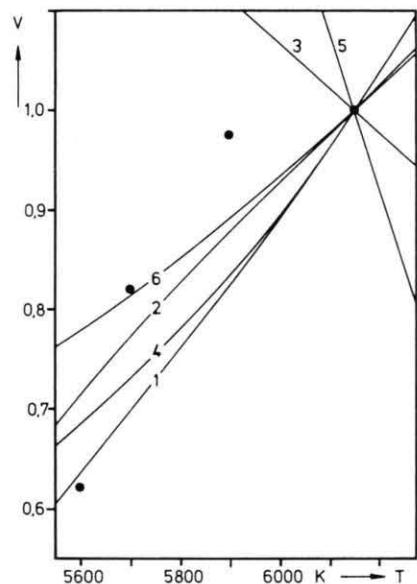


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten verschiedener Prozesse: 1 — ffm,  $\text{Cl}$ ; 2 — ffm,  $\text{Al}$ ; 3 — aa,  $\text{AlCl}$ ; 4 — ia,  $\text{AlCl}^+$ ; 5 — gg,  $\text{AlCl}$ ; 6 — ffmm,  $\text{Cl}^-$ ; ● — Experiment.

Der im Experiment festgestellte Temperaturgang des Restkontinuums deutet somit auf die in den Punkten 1, 2, 4 und 6 bezeichneten Strahlungsprozesse hin. Berücksichtigt man, daß eine Bremsstrahlung der Elektronen im Felde der negativen Chlorionen zwar prinzipiell möglich ist<sup>42</sup>, daß sie jedoch wegen der relativ geringen  $\text{Cl}^-$ -Teilchendichte und der intensitätsschwachen Quadrupolstrahlung vernachlässigt werden kann, so verbleiben noch die frei-frei-minus-Strahlung der Elektronen im Felde der Neutralteilchen  $\text{Cl}$  und  $\text{Al}$  sowie die Ionen-Assoziations-Kontinuumsstrahlung der  $\text{AlCl}^+$ -Moleküle.

### 5.8 Frei-frei-minus-Strahlung

Für das Aluminiumchloridplasma kommen zur Emission der frei-frei-minus-Strahlung die neutralen Chlor- und Aluminiumatome in Betracht (siehe Abbildung 4).

Die Berechnung der Emissionskoeffizienten ihrer Kontinuumsanteile nach der Theorie von Kas'yanov und Starostin<sup>8</sup> erfolgt über die Gleichung:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r \, d\nu = & \frac{2 \sqrt{2} h \alpha N_0 N_e \, d\nu}{3 \pi^{5/2} m^{3/2} c^2 (k_0 T)^{3/2}} \\ & \cdot \int_{E=h\nu}^{\infty} \sigma_{\text{el}}(E) \sqrt{E(E-h\nu)} \\ & \cdot (2E-h\nu) \exp\{-E/k_0 T\} \, dE \end{aligned} \quad (5.8-1)$$

mit  $\alpha$  Feinstrukturkonstante,  $N_0$  bzw.  $N_e$  Neutral- bzw. Elektronenteildichte,  $\sigma_{\text{el}}(E)$  totaler elastischer Streuquerschnitt,  $E$  Elektronenenergie.

Für das Chlor wurde der elastische Streuquerschnitt von Robinson und Geltman<sup>43</sup> und für das Aluminium, dessen elastischer Streuquerschnitt nicht bekannt ist, der Querschnitt von Thallium verwendet<sup>44</sup>. Thallium und Aluminium stehen im Periodensystem in der gleichen Spalte und sollten nach Robinson<sup>45</sup> ähnliche Energieabhängigkeiten zeigen.

Werden in Gl. (5.8-1) für das Chlor- und Aluminiumatom mittlere elastische Streuquerschnitte von  $\tilde{\sigma}_{\text{el}} = 10^{-15} \text{ cm}^2$  gewählt, so ergibt sich im gemessenen Temperatur- und Wellenlängenbereich für das  $\text{AlCl}_3$ -Plasma gute Übereinstimmung zwischen den Theorien von Kas'yanov und Starostin<sup>8</sup> sowie Firsov und Chibisov<sup>9</sup> (siehe Lit. <sup>46</sup>).

Die Berechnung der frei-frei-minus-Strahlung für das  $\text{AlCl}_3$ -Plasma nach der Theorie von Sciocchetti<sup>10</sup> erfolgte über die Gleichung:

$$\varepsilon_{r,0} = C Z^2 G(r)_0 \cdot \frac{N_e N_0}{(k_0 T)^{1/2}} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_0 T}\right) \quad (5.8-2)$$

mit  $C$  konstanter Faktor entspr. Gl. (5.5-1),  $Z$  Ordnungszahl,  $G(r)_0$  mittlerer Gaunt-Faktor der Atome nach Sciocchetti<sup>10</sup>.

Abbildung 12 zeigt in logarithmischer Darstellung zum Vergleich den Absorptionskoeffizienten der gemessenen Reststrahlung (Kurven 1 a und 1 b für 5600 und 6150 K) sowie die Absorptionskoeffizienten entsprechend der Theorie von Kas'yanov und Starostin (K+S) (Kurven 2 a und 2 b für 5600 und 6150 K) und Sciocchetti (S) (Kurven 3 a und 3 b für 5600 und 6150 K).

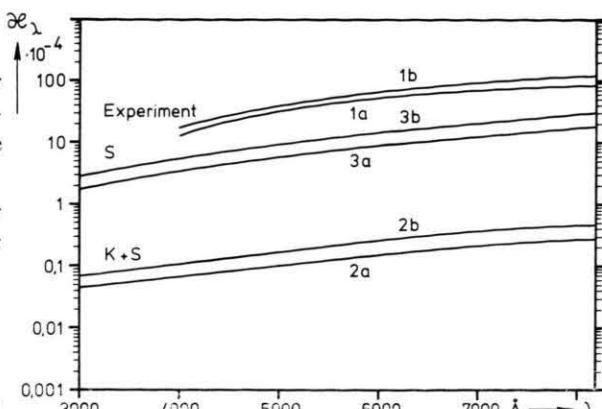


Abb. 12. Absorptionskoeffizienten für die  $\text{AlCl}_3$ -Reststrahlung und die berechnete frei-frei-minus-Strahlung bei 5600 K (a-Kurven) und 6150 K (b-Kurven).

Während die Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit der Reststrahlung von den Theorien relativ gut beschrieben wird, ergeben sich für die Theorien von Kas'yanov und Starostin Abweichungen um ca. 2 Zehnerpotenzen. Für die Ergebnisse aus der Theorie von Sciocchetti dürften sich bei Berücksichtigung der wirksamen Polarisationseffekte<sup>47</sup> ähnliche Abweichungen ergeben. Ähnlich große Abweichungen zwischen Theorie und Experiment finden sich in der Literatur für das Brom- und Jodplasma<sup>5, 6, 48</sup> im Vergleich zur Theorie von Kas'yanov und Starostin und für das Chlorplasma im Vergleich zu quantenmechanischen Berechnungen von Kandel<sup>3, 49</sup>.

Wendet man die Theorie von Kas'yanov und Starostin auf die Reststrahlung im reinen Chlorplasma<sup>3</sup> an, so liegen die Ergebnisse um ca. 1 Zehnerpotenz unter den Werten des Chlor-Experiments, während sie um ca. 2 Zehnerpotenzen unter den Werten des Aluminiumchlorid-Experiments liegen.

Diese Unstimmigkeit und die Tatsache, daß die Theorie von Kas'yanov und Starostin im Vergleich zu quantenmechanischen Rechnungen (z. B. Lit. <sup>50, 51</sup>) sehr gute Übereinstimmung liefern, deuten darauf hin, daß die Reststrahlungsanteile der  $\text{Cl}_2$ -<sup>3</sup>,  $\text{Br}_2$ -<sup>5, 6</sup>,  $\text{J}_2$ -<sup>48</sup> und  $\text{AlCl}_3$ -Plasmen<sup>46</sup> nicht ausschließlich als frei-frei-minus-Strahlung interpretiert werden können.

### 5.9 Assoziations-Kontinuumsstrahlung

Eine Übersicht über die Vielfalt der möglichen und tatsächlich beobachteten Übergänge zwischen den verschiedenen Molekülzuständen unter kontinuierlicher Strahlungsemission und -absorption hat Finkelnburg<sup>7, 52</sup> zusammengestellt.

Die Strahlung, bei der durch Photonenemission oder -absorption ein stabiler Molekülzustand  $s$  in einen instabilen Zustand  $i$  übergeführt wird, ist ein reines Kontinuum und wird von Finkelnburg als „Dissoziations-Kontinuumsstrahlung“ bezeichnet. Für den Emissionsfall, hier als  $si$ -Strahlung bezeichnet, entspricht sie der Summe der optischen Übergänge zwischen den Potentialkurven  $s^*$  und  $i^*$  in Abb. 13.

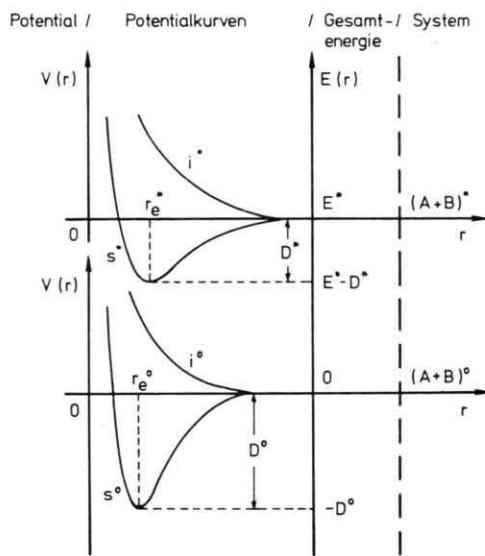


Abb. 13. „Anziehungs“- und „Abstoßungs“-Potentialkurven eines zweiatomigen Moleküls für zwei Grund- (○) und Anregungszustände (\*).

In Anlehnung an die Bezeichnungsweise von Finkelnburg wird als „Assoziations-Kontinuumsstrahlung“ die kontinuierliche Strahlung eines Moleküls bezeichnet, die beim Übergang von einem freien in einen gebundenen Molekülzustand emittiert wird, bzw. durch Absorption ein instabiles Molekül  $i$  in ein stabiles Molekül  $s$  überführt. Für den Emissionsfall, hier als  $is$ -Strahlung bezeichnet, entspricht sie der Summe aller optischen Übergänge zwischen den Potentialkurven  $i^*$  und  $s^*$ ,  $i^o$  und  $s^o$  sowie  $i^*$  und  $s^o$  in Abbildung 13.

Eine kontinuierliche, strukturierte Strahlungsemission tritt bei den Elektronenübergängen in Molekülen immer dann auf, wenn an den entsprechenden Übergängen eine Abstoßungs-Potentialkurve beteiligt ist oder die Gesamtenergie der beteiligten Teilchen die Dissoziationsenergie der in Frage kommenden Potentialkurven überschreitet, so daß kein stabiler Zustand möglich ist. In diesen Fällen unterliegt

das System der beiden wechselwirkenden Teilchen keiner Rotations- und Schwingungsquantelung, weshalb alle Energiewerte auf der Potentialkurve durchlaufen werden können. Daher führen alle  $si$ - bzw.  $is$ -Elektronenübergänge zweiatomiger Moleküle zur Emission oder Absorption reiner Dissoziations- bzw. Assoziations-Kontinuumsstrahlung.

Das Auftreten von Dissoziationskontinua in Emission erfordert stabile, angeregte Molekülzustände. Sie dürften daher vorwiegend in Niederdruckentladungen auftreten, in denen einerseits wegen der niedrigen Gastemperaturen die Existenz stabiler Molekülzustände gewährleistet ist und andererseits hohe Elektronen- bzw. Anregungstemperaturen herrschen.

Im Gegensatz dazu ist das Auftreten von Assoziationskontinua sowohl in Emission als auch Absorption nicht an die Existenz stabiler Moleküle gebunden, sondern an das Vorhandensein freier Atompaaare. Da diese Voraussetzung für hohe Gastemperaturen und -drucke erfüllt ist, erscheint es bereits nach dieser qualitativen Betrachtung wahrscheinlich, daß sie in Bogenplasmen auftreten, auch wenn der überwiegende Teil der  $is$ -Übergänge strahlungslos durch Dreierstöße vor sich geht<sup>53</sup>.

Das prominenteste Beispiel der „Ionen-Assoziationskontinua“ ist das UV-Kontinuum des Wasserstoffs. Bei  $is$ -Elektronenübergängen entstehen dabei stabile  $\text{H}_2^+$ -Molekülionen.

Quantitative Messungen am Wasserstoff-Niederstromlichtbogen von Kruse und Popp<sup>54</sup> (8400 K Achsentemperatur, 1 atm Druck) liefern gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Ansatz für den  $is$ -Emissionskoeffizienten von Boggess<sup>11</sup>:

$$\epsilon_{\lambda}^{(is)} = \frac{h c}{\lambda} g A(r) r^2 N_A N_B \frac{dr}{d\lambda} \exp \left\{ \frac{-V_i(r)}{k_0 T} \right\} \quad (5.9-1)$$

$$= \frac{1}{4\pi} F(\lambda, T) N_A N_B \quad (5.9-2)$$

mit  $g$  Verhältnis der statistischen Gewichte des Ausgangszustandes ( $i$ -Potentialkurve) zur Summe der statistischen Gewichte aller übrigen Zustände ( $i$ - und  $s$ -Zustände),  $r$  Atomabstand im Molekül,  $A(r)$  Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit,  $V_i(r)$  Potential des  $i$ -Ausgangszustandes,  $T$  Plasmatemperatur,  $F(\lambda, T)$   $is$ -Proportionalitätsfaktor.

Führt man analoge Rechnungen für die  $F(\lambda, T)$ -Werte der  $\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Br}_2^+$  und  $\text{AlCl}^+$ -Molekülionen durch

und vergleicht mit den  $F(\lambda, T)$ -Werten der  $\text{H}_2^+$ -Molekülionen, so ergeben sich Abweichungen bis zu 2 Zehnerpotenzen<sup>55</sup>. Dennoch zeigt sich in allen Fällen eine gute Übereinstimmung in der Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit, und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß sich unter Berücksichtigung der Größen  $r$ ,  $A(r)$ ,  $V_i(r)$  und  $g$  in den is-Emissionskoeffizienten eine weit bessere Übereinstimmung ergibt.

Entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Reststrahlung in Abb. 11 dürften die  $(\text{Cl}^+ + \text{Cl}^-)$ - und  $(\text{Al}^+ + \text{Cl}^-)$ -Assoziationskontinua trotz der hohen Teilchendichten (siehe Abb. 4) nicht auftreten. Dafür erscheinen u. a. zwei Gründe verantwortlich:

1. Der Gewichtsfaktor  $g(\text{Al}^+ + \text{Cl}^-)$  liegt um ca. die Faktoren 7 bzw. 14 höher als die Gewichtsfaktoren  $g(\text{Cl}^+ + \text{Cl}^-)$  bzw.  $g(\text{Al}^+ + \text{Cl}^-)$ .
2. Da die mittlere kinetische Energie für alle schweren Plasmakomponenten in homogenen Plasmeschichten der Temperatur  $T$  gleich ist, werden bei allen möglichen Stoßpaarkombinationen, unabhängig vom Verlauf der i-Potentialkurven, gleiche  $V_i(r)$ -Werte durchlaufen (siehe Abbildung 14). Unter Annahme annähernd gleicher

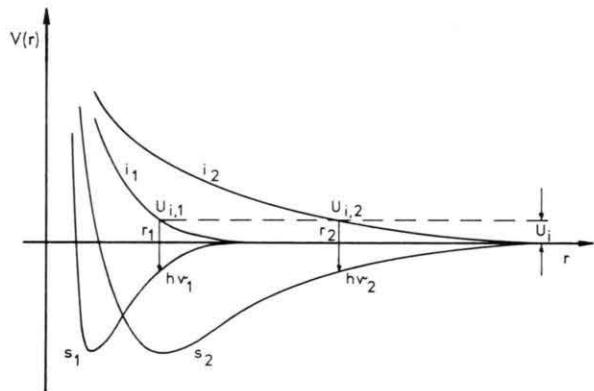


Abb. 14. is-Elektronenübergänge bei Molekülkräften kleiner (1) bzw. großer Reichweite (2).

In der Abbildung muß statt  $U$  jeweils  $V$  gelesen werden.

Übergangswahrscheinlichkeiten  $A(r)$  für diese Prozesse<sup>56</sup> hängt der  $\varepsilon_{\lambda}^{(is)}$ -Emissionskoeffizient nach Gl. (5.9-1) bei vergleichbaren Photonenenergien ( $h\nu_1 = h\nu_2$  in Abb. 14) noch von dem Produkt  $r^2(dr/d\lambda)$  ab. Dieses Produkt ist um so größer, je größer  $r$  und je flacher die i- und s-Potentialkurven sind. Beide Bedingungen werden gleichzeitig erfüllt, wenn sich Molekülbausteine einander nähern, auf die Wechselwirkungskräfte großer Reichweite wirken, also für den Fall der

Coulomb-Wechselwirkung unter Beteiligung geladener Molekülbausteine.

Bereits 1952 hat Rössler<sup>57</sup> darauf hingewiesen, daß die kontinuierliche Strahlung in Quecksilber-Hochdruckplasmen teils durch die Atom-Rekombinationen und teils durch „Quasimoleküle“ verursacht sein könnte. Auch die hier vorgelegten Ergebnisse für die  $\text{AlCl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$  und  $\text{Br}_2^-$ -Plasmen deuten darauf hin, daß die Assoziationskontinua der Molekülionen generell in Niederstrom-Lichtbögen einen nicht unwesentlichen Beitrag zur kontinuierlichen Strahlungsemission liefern dürften<sup>55</sup>. Andererseits deuten neueste quantitative Messungen von Neiger<sup>58</sup> an einem reinen  $\text{J}_2$ -Plasma darauf hin, daß die in den Halogenidplasmen beobachteten „Reststrahlungsanteile“ möglicherweise Kontinua sind, die bei der Rekombination der Elektronen in angeregte Zustände der negativ geladenen Halogenionen emittiert werden.

Die auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit für den  $\text{AlCl}_3$ -Plasmakern festgestellte Zusammensetzung der emittierten Strahlung, aufgeschlüsselt nach den verursachenden Strahlungsmechanismen, ist in Abb. 15 für die Plasmatemperatur von 6150 K dargestellt.

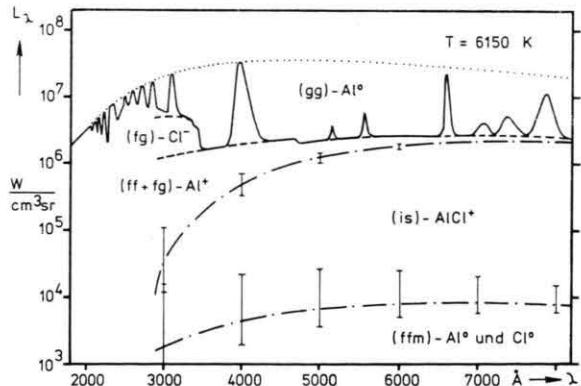


Abb. 15. Zusammensetzung der Gesamtstrahlung aus dem  $\text{AlCl}_3$ -Plasmakern bei 6150 K.

## 6. Schlußbemerkungen

Die Möglichkeiten zur sicheren Interpretation der im  $\text{AlCl}_3$ -Lichtbogenplasma gemessenen kontinuierlichen Untergrundstrahlung sind sehr stark eingeschränkt, da nur ein relativ kleiner Temperatur- und Wellenlängenbereich quantitativ erfaßt wurde. Lediglich vergleichende Betrachtungen mit anderen vorliegenden experimentellen Ergebnissen und theo-

retischen Berechnungen lassen Rückschlüsse auf die wirksamen Strahlungsprozesse zu. Die endgültige Klärung der noch offenen Fragen und eine Überprüfung der hier aufgestellten Hypothesen kann nur durch weitere, gezielte Versuche erreicht werden.

Besonders bei der Herstellung von Plasma-Lichtquellen besteht ein lebhaftes Interesse an der Aufklärung der Frage, welche Strahlungsmechanismen in Metallhalogenid-Hochdruck-Entladungslampen wirksam sind. Aus diesem Interesse heraus ist die vorliegende Arbeit im Forschungsbereich der Osram-GmbH-München entstanden.

- <sup>1</sup> H. Grabner u. W. Pilz, 8. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Wien 1967, 228.  
<sup>2</sup> H. Schirmer u. J. Seehawer, 8. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Wien 1967, 229.  
<sup>3</sup> G. Mück u. H.-P. Popp, Z. Naturforsch. **23a**, 1213 [1968].  
<sup>4</sup> J. Seehawer u. M. Zauter, 11. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Prag 1973, 233.  
<sup>5</sup> H. Frank, G. Mück, M. Neiger u. H.-P. Popp, 9. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Bukarest 1969, 4.  
<sup>6</sup> H. Frank, M. Neiger u. H.-P. Popp, Z. Naturforsch. **25a**, 1617 [1970].  
<sup>7</sup> W. Finkelnburg u. Th. Peter, Handbuch der Physik, Spectr. II, **28** (1957).  
<sup>8</sup> V. Kas'yanov u. A. Starostin, Sov. Phys. JETP, **21**, No. 1, 193 [1965].  
<sup>9</sup> O. B. Firsov u. M. I. Chibisov, Sov. Phys. JETP, **12**, No. 6, 1235 [1961].  
<sup>10</sup> G. Sciocchetti, unveröffentlichte Doktorarbeit, Universita degli Studi di Roma, 1965.  
<sup>11</sup> A. Boggess, Astroph. J. **129**, 432 [1959].  
<sup>12</sup> L. L. Quill, „The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials“, McGraw-Hill, New York 1950.  
<sup>13</sup> H. Magdeburg u. U. Schley, Z. angew. Phys. **20**, Heft 5, 471 [1966].  
<sup>14</sup> W. Frie, Z. Physik **201**, 269 [1967].  
<sup>15</sup> W. Frie, „Programmbeschreibung“, priv. Mitteilung an Herrn Dr. Popp, Stud. OSRAM-GmbH, München.  
<sup>16</sup> Janaf — Thermochemical Tables.  
<sup>17</sup> H. W. Drawin u. P. Felenbok, Data for Plasmas in Local Thermodynamic Equilibrium, Gauthier-Villars, Paris 1965.  
<sup>18</sup> J. N. Godnew, Berechnungen thermodynamischer Funktionen aus Moleküldaten, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.  
<sup>19</sup> J. Seehawer, Stud. OSRAM-GmbH, München, private Mitteilung.  
<sup>20</sup> G. Pietsch, Z. Phys. Chem. **81**, 69 [1972].  
<sup>21</sup> H. Oertel, Stoßrohre, Springer-Verlag, Wien 1966.  
<sup>22</sup> B. L. Moiseiwitsch, Advance in Atomic and Molecular Physics, Vol. I, Acad. Press, London 1965, 61.  
<sup>23</sup> L. J. Radziemski, J. Opt. Soc. Amer. **59**, No. 4, 424 [1969].  
<sup>24</sup> K. Watanabe, T. Nakayama u. J. Mottl, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Pergamon Press Ltd. (Printed in Great Britain).  
<sup>25</sup> W. Frie, Z. Physik **172**, 99 [1963].  
<sup>26</sup> W. Frie, Z. Physik **185**, 493 [1965].  
<sup>28</sup> W. Finkelnburg u. H. Maecker, Handbuch der Physik **22**, Springer-Verlag, Berlin 1956.  
<sup>29</sup> A. M. Zoidel, V. K. Prokofev, u. a., Tables of Spectral Lines, IFI/Plenum, New York — London 1970.  
<sup>30</sup> Ch. E. Moore, Atomic Energy Levels, NBS, **1949**, 467.  
<sup>31</sup> W. I. Wiese, M. W. Smith u. B. M. Miles, Atomic Transition Probabilities, NSRDS—NBS, **1969**, 22.  
<sup>32</sup> H. R. Griem, „Plasma Spectroscopy“, McGraw-Hill Book Comp., London 1964.  
<sup>33</sup> D. Feldmann, unveröffentlichte Dissertation, Hamburg 1969.  
<sup>34</sup> G. Pietsch, Z. Naturforsch. **27a**, 989 [1972].  
<sup>35</sup> D. Rothe, Phys. Rev. **177**, 93 [1969].  
<sup>36</sup> E. Pitz, Appl. Opt. **10**, No. 4, 813 [1971].  
<sup>37</sup> L. M. Biberman, G. E. Norman u. K. N. Ulyanov, Opt. Spectr. **10**, No. 5, 297 [1961].  
<sup>38</sup> G. Ecker u. W. Kröll, Phys. Fluids **6**, 62 [1963].  
<sup>39</sup> A. Unsöld, Z. Astrophys. **24**, 355 [1948].  
<sup>40</sup> H. Rother, Ann. d. Phys. Leipzig **2**, 326 [1958].  
<sup>41</sup> D. E. Inglis u. E. Teller, Astrophys. J. **90**, 439 [1939].  
<sup>42</sup> H.-P. Popp, Über die Strahlung negativer Atomionen, Habilitationsschrift, TU-München, München 1973.  
<sup>43</sup> E. J. Robinson u. S. Geltman, Phys. Rev. **153**, No. 1, 4 [1967].  
<sup>44</sup> L. J. Kieffer, Atomic Data **2**, 308 [1971].  
<sup>45</sup> L. B. Robinson, Phys. Rev. **117**, No. 5, 1281 [1960].  
<sup>46</sup> G. Mück, 11. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Prag, **1973**, 231.  
<sup>47</sup> R. V. De Vore, Phys. Rev. **136 A**, 661 [1964].  
<sup>48</sup> M. Neiger, 11. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Prag, **1973**, 410.  
<sup>49</sup> R. Kandel, C. R. Acad. Sci. Paris **262 B**, 373 [1966].  
<sup>50</sup> J. L. Stilley u. J. Callaway, Astrophys. J. **160**, 245 [1970].  
<sup>51</sup> S. Geltman, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Pergamon Press Ltd. (Printed in Great Britain).  
<sup>52</sup> W. Finkelnburg, Kontinuierliche Spektren, Springer-Verlag, Berlin 1938.  
<sup>53</sup> D. R. Bates, Monthly Notices Roy. Astron. Soc. **111**, 303 [1951].  
<sup>54</sup> S. Kruse u. H.-P. Popp, 10. Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Oxford, **1971**, 372.  
<sup>55</sup> G. Mück u. H.-P. Popp, Z. Naturforsch. **28a**, 1964 [1973].  
<sup>56</sup> D. R. Bates, J. Chem. Phys. **19**, 1122 [1951].  
<sup>57</sup> F. Rössler, Z. Physik **133**, 80 [1952].  
<sup>58</sup> M. Neiger, Quantitative Untersuchung der Strahlung des negativen Jod-Ions, Dissertation, TU-München, München 1974.

An dieser Stelle möchte ich der Firma Osram dafür danken, daß mir der Abschluß der Arbeiten am  $\text{AlCl}_3$ -Plasma in der vorliegenden Form ermöglicht wurde.

Die entscheidende Anregung zu dieser Arbeit wurde von Herrn Dr. H.-P. Popp gegeben. Ihm und Herrn J. Seehawer vom Osram-Forschungsbereich danke ich für das die Arbeit stets fördernde Interesse sowie zahlreiche, fruchtbare Diskussionen.

Nicht zuletzt danke ich Herrn Professor H. Maecker für die Würdigung dieser Arbeit und die Einleitung des Promotionsverfahrens.