

Anlagerung von Elektronen in Luft und in Gemischen aus O₂ mit He, N₂ und CO₂

R. Grünberg

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

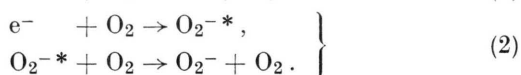
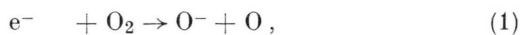
Z. Naturforschung. **33a**, 1346–1360 (1978); eingegangen am 19. August (1978)

Electron Attachment in Air and Mixtures of O₂ with He, N₂, and CO₂

The attachment coefficient η for the formation of negative oxygen ions in low energy electron swarms was measured in dry air and in mixtures of oxygen with helium, nitrogen and carbon dioxide. The shift of the η/p_{O_2} -curves of the mixtures against those for pure oxygen are in good agreement with the Bloch-Bradbury theory and can be explained by the influence of the admixed gas on the mean electron energy and the electron energy distribution function. Deviations from the regularity $\eta/p_{O_2}^2 = \text{const.}$ described in an earlier paper have been followed up in air at higher pressure and in O₂-CO₂-mixtures with a high share of CO₂.

I. Einleitung

In einer früheren Arbeit des Verfassers [1] war die Bildung stabiler negativer Sauerstoffionen bei der Drift von Elektronen im homogenen elektrischen Feld in reinem Sauerstoff untersucht worden. In dieser Arbeit werden die Messungen des Anlagerungskoeffizienten η auf Luft und auf Gemische aus O₂ mit He, N₂ und CO₂ ausgedehnt. Die hinzugesetzten Gase bilden in dem untersuchten E/p -Bereich * (0, 1 ... 30 für O₂-N₂, 0, 1 ... 16 für O₂-He und 0, 5 ... 6 für O₂-CO₂) selbst keine primären negativen Ionen (zumindest keine stabilen), so daß auch im Gemisch nur negative Ionen des Sauerstoffs im dissoziativen Prozeß (1) oder im Dreierstoßprozeß (2) über ein instabiles, angeregtes Ion O₂^{-*} gebildet werden können [2].



Die hinzugesetzten Gase übernehmen jedoch im zweiten Schritt des Dreierstoßprozesses neben Sauerstoff die Stabilisierung des O₂⁻. Der Stoßquerschnitt für Stabilisierung ist je nach Gasart verschieden und für He und N₂ wesentlich kleiner, für CO₂ jedoch vergleichbar mit dem für Sauerstoff. In der folgenden Gl. (3) [2] beschreibt k_x den Einfluß des hinzugesetzten Gases X auf die Anlagerungsfrequenz ν_a im E/p -Bereich des Dreierstoßprozesses.

$$\nu_a = \eta v_- = k_{O_2} n_{O_2}^2 + k_x n_{O_2} n_x. \quad (3)$$

n_{O_2} , n_x , k_{O_2} und k_x sind die Dichten und die Dreierstoßreaktionskoeffizienten für Sauerstoff bzw. das

hinzugesetzte Gas; v_- ist die Driftgeschwindigkeit der Elektronen.

Das hinzugesetzte Gas ändert bei gleichem E/p_{ges} die Energieverteilung der Elektronen und damit v_- und die charakteristische Elektronenenergie $\varepsilon_k = D/\mu$ (D = Diffusionskoeffizient, μ = Elektronenbeweglichkeit). Da ν_a bei Schwarmexperimenten eine über die Energieverteilung gemittelte Größe ist und bei dieser Meßanordnung der Quotient $\eta = \nu_a/v_-$ bestimmt wird, ändert sich η im Gemisch mit den drei vorgenannten Größen gegenüber reinem Sauerstoff. Das Interesse gilt insbesondere den folgenden Punkten:

1. Mit einer genauen Methode werden η -Messungen in Luft bei Drucken bis 200 Torr durchgeführt. Diese können mit den Ergebnissen von Hessenauer [6] verglichen werden, die mit einer anderen Methode gewonnen worden sind. Das experimentelle Material in trockener Luft ist bisher nicht sehr umfangreich.

Bei gleichen Sauerstoffpartialdrucken wie in Luft werden außerdem O₂-He- und O₂-N₂-Gemische untersucht. Der Einfluß der hinzugesetzten Gase auf die Anlagerungsprozesse (1) und (2) macht sich in einer Verschiebung der η/p_{O_2} -Kurven der Gemische gegeneinander und gegen die für reinen Sauerstoff bemerkbar. Laufen die Prozesse (1) und (2) nach dem gleichen Mechanismus wie in reinem O₂ ab, muß die Verschiebung allein durch den Einfluß der vier vorgenannten Größen v_- , ε_k , k_x und Form der Energieverteilung erklärbar sein.

2. Die Messungen des zweiten Teils liegen im Bereich niedriger E/p -Werte, wo der Dreierstoß (2) überwiegt. Zunächst werden die in reinem Sauerstoff für $E/p > 1,5$ festgestellten [1] und mit steigendem E/p zurückgehenden Abweichungen von

* E/p -Werte sind stets in V/Torr cm angegeben.



der Gesetzmäßigkeit $\eta \sim p_{O_2}^2$ in Luft bei höheren Drucken als im ersten Teil untersucht. Die Abweichungen konnten in [1] nicht abschließend diskutiert werden. Der Stickstoffanteil verschiebt den Einsatz des dissoziativen Prozesses jedoch zu höheren E/p , so daß ein größerer E/p -Bereich untersucht werden kann.

Messungen in O₂-CO₂-Gemischen mit kleinem Sauerstoffpartialdruck (einige Torr) und starkem Überschuß an CO₂ (über 80 Torr) gelten gleichfalls den oben genannten Abweichungen, jedoch im Bereich thermischer Elektronenenergien. In reinem Sauerstoff [1] ($E/p \approx 0,1$) waren wegen zu großer ν_a -Werte keine Messungen möglich bzw. die Abweichungen wurden auf die im Vergleich zu ν_a zu kleine Energieaustauschfrequenz ν_u zurückgeführt. Im O₂-CO₂-Gemisch sind die Verhältnisse wegen des viel kleineren Sauerstoffpartialdrucks und der höheren ν_u -Werte viel günstiger.

Die in [1] ausführlich beschriebene Meßmethode ist hier unverändert benutzt worden.

II. Meßergebnisse

1. Meßergebnisse in trockener Luft bei niedrigen

Drucken und in O₂-He- und in O₂-N₂-Gemischen

Es wurden Sauerstoff und Helium mit einer Reinheit von 99,999% und nachgereinigter Stickstoff mit einer Reinheit von 99,99% verwendet. Der Elektrodenabstand d wurde je nach Größe von ηd zu 10 oder 30 mm gewählt (siehe Fehlerbetrachtung in [1]).

a) Messungen in trockener Luft bei niedrigen Drucken

Geringfügig abweichend von der natürlich zusammengesetzten Luft wurde hier in einem O₂-N₂-Gemisch, bestehend aus 21% O₂ und 79% N₂, gemessen. Die η/p_{O_2} -Werte für die beiden untersuchten Drucke von 100 und 200 Torr ($p_{O_2} = 21$ bzw. 42 Torr) finden sich in Tabelle 1. Die Auftragung der η/p_{O_2} -Kurven über E/p_{ges} erfolgte in Abbildung 1. Um die Verschiebung der Kurven für Luft leicht übersehen zu können, ist die aus [1] bekannte Kurve für 21 Torr reinen Sauerstoff mit aufgetragen worden.

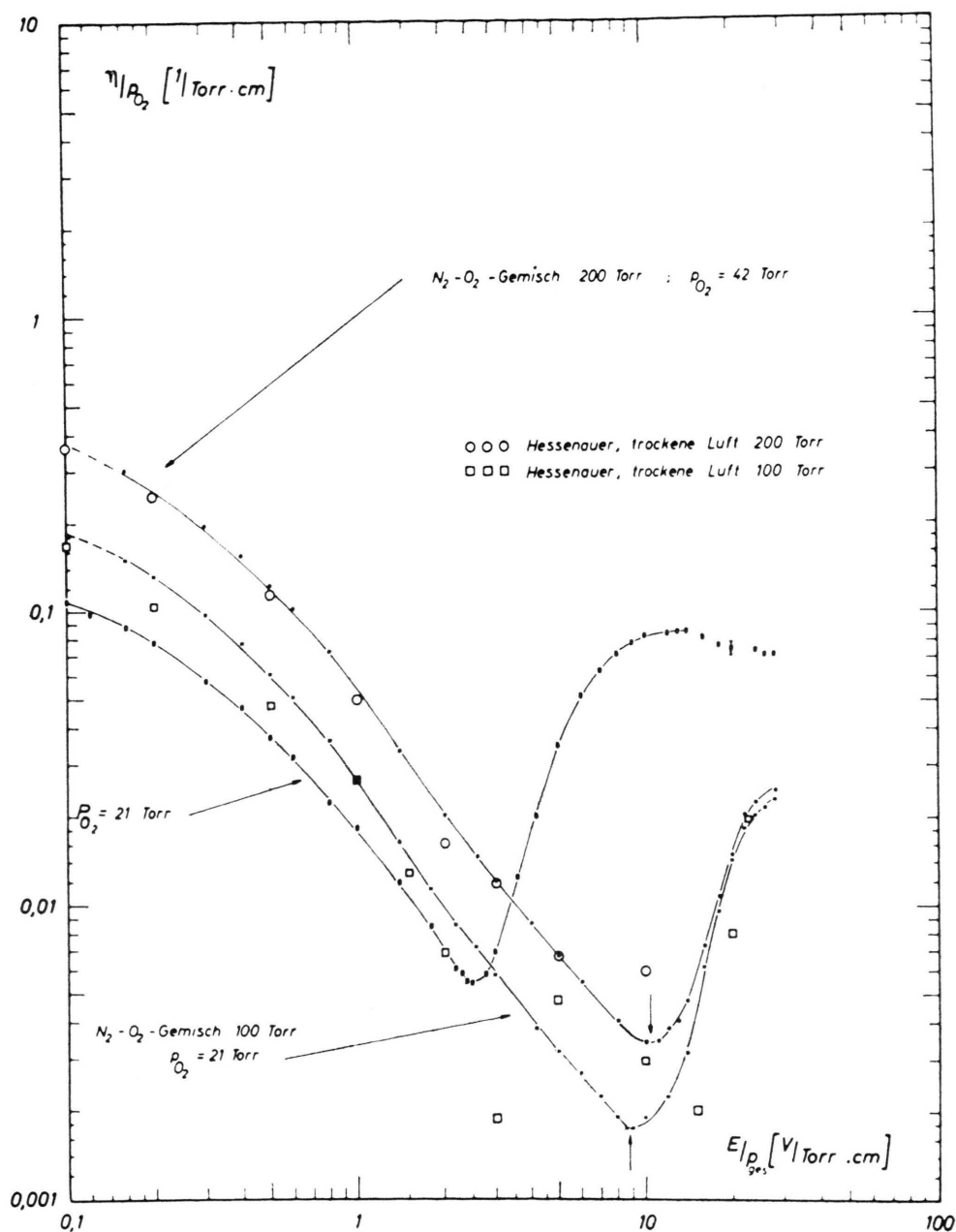
Durch die Minima werden wieder die beiden E/p_{ges} -Bereiche abgegrenzt, in denen jeweils einer der beiden Anlagerungsprozesse (1) und (2) vorherrscht (links vom Minimum (2), rechts davon (1)). Wie weiterhin aus [1] zu erwarten war, sind die

Tab. 1. Zusammenstellung der gemessenen Anlagerungskoeffizienten η in trockener Luft bei niedrigen Drucken. Normiert auf 20 °C.

E/p [V/Torr cm]	Gesamtdruck 100 Torr, davon 21 Torr Sauerstoff		Gesamtdruck 200 Torr, davon 42 Torr Sauerstoff	
	η/p_{O_2} [l/Torr cm]	Fehler in %	η/p_{O_2} [l/Torr cm]	Fehler in %
0,16	0,151	5	0,303	3
0,2	0,133	3	0,248	3
0,3	0,098	3	0,197	3
0,4	0,078	2	0,156	2
0,5	0,061	2	0,123	2
0,6	0,051	2	0,102	2
0,8	0,0365	2	0,073	2
1,0	0,0266	2	0,052	2
1,4	0,0165	2	0,033	2
1,8	0,0115	2	—	—
2,0	—	—	0,0203	2
2,2	0,0086	3	—	—
2,6	0,0072	3	0,0147	2
3,0	0,0058	5	0,0122	3
4,0	—	—	0,0087	3
4,2	0,0037	8	—	—
5,0	0,0033	8	0,0068	3
6,0	0,0027	8	0,0056	3
7,0	0,0024	8	—	—
8,0	0,0019	10	0,0041	3
8,5	0,0017	10	—	—
9,0	0,0017	10	—	—
10,0	0,0019	10	0,0035	3
11,0	—	—	0,0035	3
12,0	0,0022	8	0,0038	3
13,0	—	—	0,0041	3
14,0	0,0032	8	0,0048	3
16,0	0,0062	5	0,0074	3
18,0	0,0095	3	0,0108	3
20,0	0,0144	3	0,0149	3
22,0	0,0184	3	0,0203	3
24,0	0,0202	3	0,0226	3
26,0	0,0215	3	—	—
28,0	0,0230	3	0,0250	3

Minima etwas gegeneinander versetzt ($E/p = 8,8$ bzw. 10,3). Das Minimum entsteht auch hier — wie aus Abb. 5 in [1] anschaulich hervorgeht — durch Überlagerung der beiden Anlagerungsprozesse (1) und (2). Es ist zunächst erstaunlich, daß die Minima in den Luftkurven bei sehr viel höheren E/p_{ges} -Werten als in reinem Sauerstoff erreicht werden, obgleich nach [2] und [5] in Sauerstoff und Luft bis $E/p_{ges} = 2,5$ etwas gleiche ϵ_k -Werte vorliegen und die ϵ_k -Kurven für O₂ und N₂ sich bei $E/p = 3$ sogar kreuzen [2].

Im E/p_{ges} -Bereich des Dreierstoßprozesses (2) liegen die Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit von einigen Prozenten um den Faktor zwei auseinander. Das konnte nach Formel (3) erwartet werden, weil sowohl n_{O_2} als auch n_{N_2} um einen Faktor zwei

Abb. 1. Anlagerungskoeffizient η in trockener Luft und im Vergleich dazu in O₂.

verändert worden sind. Hinter dem Minimum laufen die Kurven wegen der zunehmenden Dominanz des dissoziativen Prozesses (1) wieder zusammen, wie aus [1] zu erwarten war.

Zum Vergleich liegen nur die Messungen von Hessenauer [6] in trockener und CO₂-freier Luft

vor. Seine Meßpunkte streuen um die Kurven der Abb. 1 herum, da die von ihm benutzte Funkenkammermethode einen größeren Fehler hat. Das gilt insbesondere für das Minimum, das hier ausgeprägter ist, als von Hessenauer vermutet wurde, hier aber noch recht gut ausmeßbar war.

b) Messungen bei einem Sauerstoffdruck von 44 Torr mit einer Zumischung von Stickstoff oder Helium

Die Verschiebung des Minimums der Luftkurven zu höheren E/p_{ges} -Werten wurde zum Anlaß genommen, die Verschiebung bei zunehmendem Stickstoffanteil zu untersuchen und eine eventuell entgegengesetzte im O₂-He-Gemisch festzustellen. Bei allen eingestellten Gemischen wurde der Sauerstoffpartialdruck zu 44 Torr gewählt, für den die η/p_{O_2} -Werte aus [1] bekannt sind. Hinzu kommt noch die 200-Torr-Luft-Kurve aus Teil a), die sich mit Formel (3) auf 44 Torr Sauerstoff umrechnen

läßt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2 und in Abbildung 2. Folgende Merkmale treten hervor:

Ähnlich wie in Abb. 1 fallen alle Kurven mit wachsendem E/p_{ges} zunächst ab, durchlaufen ein gut ausgemessenes Minimum und steigen hinter diesem bis $E/p = 30$ verschieden hoch wieder an. Die ersten drei Kurven durchlaufen bis $E/p = 30$ noch ein Maximum und fallen hinter diesem nur schwach, worauf schon bei den Sauerstoffmessungen in [1] hingewiesen worden ist.

Das Minimum für die O₂-He-Kurve liegt links und die Minima für die O₂-N₂-Kurve liegen rechts vom Minimum für Sauerstoff. Mit steigendem

Tab. 2. Zusammenstellung der gemessenen Anlagerungskoeffizienten η in einem O₂-He-Gemisch und in O₂-N₂-Gemischen. Normiert auf 20°C.

E/p [V/Torr cm]	O ₂ -He-Gemisch		O ₂ -N ₂ -Gemisch					
	$p_{\text{ges}} = 110$ Torr 44 Torr O ₂ (= 40%)		$p_{\text{ges}} = 48,9$ Torr 44 Torr O ₂ (= 90%)		$p_{\text{ges}} = 110$ Torr 44 Torr O ₂ (= 40%)		$p_{\text{ges}} = 440$ Torr 44 Torr O ₂ (= 10%)	
	η/p_{O_2}	Fehler in %	η/p_{O_2}	Fehler in %	η/p_{O_2}	Fehler in %	η/p_{O_2}	Fehler in %
0,1	—	—	—	—	0,33	6	—	—
0,16	0,238	4	0,183	6	—	—	—	—
0,2	0,198	4	0,160	4	0,226	5	0,32	5
0,3	0,145	4	0,120	3	0,157	4	0,23	4
0,4	0,124	3	0,098	3	0,130	3	0,160	3
0,5	0,087	3	0,083	3	0,110	3	0,137	3
0,6	0,072	3	0,071	3	—	—	0,110	3
0,8	0,050	3	0,052	3	0,070	2	0,076	2
1,0	0,036	3	0,043	3	0,053	2	0,056	2
1,4	0,0209	3	0,029	2	0,0354	2	0,036	2
1,6	0,0174	3	—	—	—	—	—	—
1,8	0,0156	3	0,0195	2	0,0242	2	0,0254	2
2,0	0,0159	3	—	—	—	—	—	—
2,2	0,0182	3	0,0142	2	0,0186	2	0,0195	2
2,6	0,0285	3	—	—	—	—	—	—
3,0	0,043	3	0,0094	3	0,0124	2	0,0136	2
3,5	—	—	0,0077	3	—	—	—	—
4,0	0,082	3	0,0067	3	0,0087	2	0,0098	2
4,5	—	—	0,0067	3	—	—	—	—
5,0	0,117	3	0,0077	3	0,0068	3	0,0078	2
6,0	0,126	4	0,0124	3	0,0054	3	0,0064	2
7,0	0,149	5	0,0313	3	0,0046	3	0,0057	3
8,0	0,147	5	0,040	3	0,0041	4	0,0050	3
9,0	—	—	0,046	3	0,0039	4	0,0046	3
10,0	0,142	6	0,050	3	0,0041	4	0,0039	4
11,0	—	—	—	—	0,0047	3	0,0037	4
12,0	0,133	6	0,062	3	0,0053	3	0,0037	4
13,0	—	—	—	—	—	—	0,0038	4
14,0	0,111	8	0,069	3	0,0095	2	0,0039	4
16,0	0,123	8	0,068	3	0,0139	2	0,0054	3
18,0	—	—	0,070	3	0,0206	2	0,0080	3
19,0	—	—	0,070	3	—	—	—	—
20,0	—	—	0,069	3	0,026	2	0,0111	3
22,0	—	—	0,067	3	0,032	3	0,0159	3
24,0	—	—	0,065	4	0,033	3	0,0184	3
26,0	—	—	0,064	4	0,036	3	0,0202	4
28,0	—	—	0,063	5	0,037	4	—	—
30,0	—	—	0,062	5	0,036	6	—	—

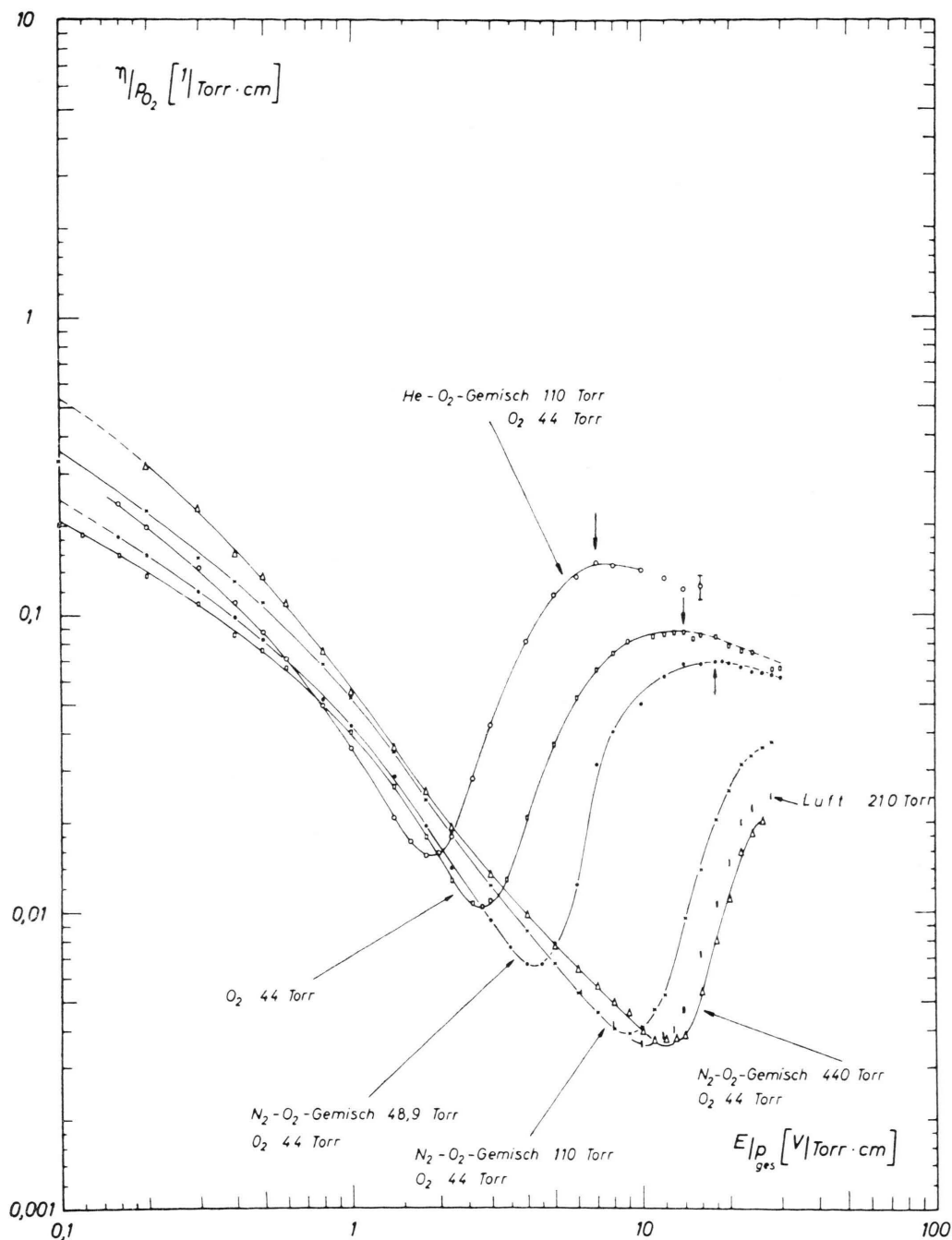


Abb. 2. Anlagerungskoeffizient η in 44 Torr O₂ und in O₂-He- und O₂-N₂-Gemischen mit einem Sauerstoffpartialdruck von 44 Torr.

N₂-Anteil verschieben sich die Minima zu höheren E/p_{ges} und fallen.

Im Bereich des Dreierstoßprozesses verlaufen die Kurven für O₂ und alle O₂-N₂-Gemische untereinander ohne sich zu schneiden. Und zwar fallen

die Kurven in der Reihenfolge abnehmender Stickstoffanteile, am tiefsten liegt schließlich die Kurve für reinen Sauerstoff. Ausgehend von kleinen E/p_{ges} -Werten laufen die vier O₂-N₂-Kurven zunächst aufeinander und auf die O₂-Kurve zu und

haben bei $E/p_{\text{ges}} = 1 \dots 2$ schließlich einen Abstand, der kaum noch über die Fehlergrenzen hinausgeht.

2. Meßergebnisse in trockener Luft bei höheren Drucken und in O₂-CO₂-Gemischen

Die Messungen wurden veranlaßt durch die in Abb. 4 aus [1] dargestellten Abweichungen des Dreierstoßprozesses von der Gesetzmäßigkeit $\eta \sim p_{\text{O}_2}^2$ für reinen Sauerstoff, die mit steigendem E/p_{ges} wieder zurückgingen. In der Diskussion der Ergebnisse aus [1] wurde als überwiegende Ursache der Abweichung für $E/p > 1,5$ vermutet, daß die mit zunehmendem Druck anwachsende Stabilisierungsstoßfrequenz ν_2 nicht mehr klein gegen die totale Zerfallsfrequenz ν_{3t} der instabilen O₂⁻-Ionen ist. In dem in Formel (8) aus [1] für das Ein-Niveau-Modell berechneten Ausdruck

$$\nu_a = \nu_1 \nu_2 / (\nu_2 + \nu_{3t}) \quad (4)$$

wäre ν_2 nicht mehr gegen ν_{3t} zu vernachlässigen. Dabei ist ν_1 die Stoßfrequenz der Elektronen für die Bildung instabiler O₂⁻-Ionen und ν_{3t} die totale Zerfallsfrequenz dieser Ionen. Diese setzt sich aus der spontanen Zerfallsfrequenz ν_3 und der stoßinduzierten Zerfallsfrequenz $c_3 p$ zusammen. Im folgenden wird der stoßinduzierte Zerfall, insbesondere für den ersten erreichbaren Schwingungszustand, vernachlässigt (s. a. Herzenberg [16]), so daß $\nu_{3t} = \nu_3$ gesetzt wird.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen*, daß in [1] irrtümlich $\tau_a = 1/\nu_a$ als mittlere Lebensdauer der Elektronen bis zu einer stabilen Anlagerung bezeichnet wurde. Genauer ist τ_a nur der Teil der mittleren Lebensdauer, den die Elektronen im freien Zustand verbringen. Dazu kommt noch die mittlere Verweilzeit $1/\nu_2$ in instabilen O₂⁻-Zuständen, so daß die mittlere Lebensdauer bis zur stabilen Anlagerung durch

$$\tau_a' = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_{3t}) / \nu_1 \nu_2$$

gegeben ist. Aber auch wenn $1/\nu_2$ nicht zu vernachlässigen ist, gilt für die im Experiment bestimmte Größe ηd

$$\eta d = T_{-0} \nu_1 \nu_2 / (\nu_2 + \nu_{3t}),$$

da die mittlere Anlagerungsweglänge $1/\eta$ stets mit der Driftgeschwindigkeit $v_{-0} = d/T_{-0}$ für freie Elektronen zurückgelegt wird. (Die Bewegung der

O₂⁻-Ionen wird vernachlässigt.) Die Zunahme der Elektronenlaufzeit

$$T_{-} = T_{-0} [1 + \nu_1 / (\nu_2 + \nu_{3t})]$$

(korrigierte Gl. (10) aus [1]) mit steigendem Druck braucht also in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt zu werden.

a) Messungen in trockener Luft bei höheren Drucken

Wegen des in O₂ bei $E/p = 2,5$ einsetzenden dissoziativen Prozesses konnte die Abweichung von der Gesetzmäßigkeit $\eta/p_{\text{O}_2}^2 = \text{const}$ oberhalb $E/p = 1,5$ nur über einen kleinen E/p -Bereich verfolgt werden, in dem sie wenig über die Fehlergrenzen hinausging und mit steigendem E/p auch nur schwach wieder zurückging. Durch den Zusatz von N₂ verschiebt sich der Einsatz des dissoziativen Prozesses zu höheren charakteristischen Energien, so daß sich die Abweichung über einen größeren E/p_{ges} -Bereich verfolgen läßt. Vorteilhaft ist auch, daß der Fehler mit steigendem E/p_{ges} kleiner wird, weil die ηd -Werte hinreichend klein werden (siehe Fehlerbetrachtung in [1]).

Die Messungen erstrecken sich auf Drucke bis 2200 Torr** ($p_{\text{O}_2} = 462$ Torr) und dem E/p_{ges} -Bereich 1, 4 bis 7, in dem die ϵ_k -Werte von Luft und Sauerstoff etwa übereinstimmen. In dem untersuchten E/p_{ges} -Bereich ist k_{N_2} zu vernachlässigen [2], und die Energieaustauschfrequenz ν_u ist bis zum höchsten untersuchten Druck groß gegen ν_a [8]. Die Elektronenanlagerung würde im Bereich der anregbaren Energieniveaus des O₂⁻ eine Störung der Energieverteilung hervorrufen. $\tau_u = 1/\nu_u$ ist etwa die Zeit, nach der im Mittel eine solche Störung wieder abgeklungen ist. Da nun $\nu_u \gg \nu_a$ ist, kann der Einfluß von ν_a auf die Energieverteilung vernachlässigt werden. Die Messungen sind eine Fortsetzung der vorn schon behandelten Luftuntersuchungen bei niedrigen Drucken.

Abweichend von Abb. 1 ist in Abb. 3 $\eta/p_{\text{O}_2}^2$ bei festem E/p_{ges} aufgetragen worden. Zeigt sich für $E/p_{\text{ges}} = 1,4$ und 2 mit steigendem Druck noch eine knapp über die Fehlergrenzen hinausgehende Abnahme von $\eta/p_{\text{O}_2}^2$, so wird $\eta/p_{\text{O}_2}^2$ für die höheren E/p_{ges} -Werte innerhalb der Fehlergrenzen kon-

** Für Drucke oberhalb 2200 Torr wird auch in Luft der Fehler zu groß, obgleich der Elektrodenabstand schon auf 3 mm herabgesetzt worden war. Die Einstrahlung der Lichtimpulse auf die Kathode erfolgt mit einem Aluminiumspiegel durch ein feinmaschiges Netz in der Anode.

* Für Rechnungen zu diesem Punkt danke ich Herrn Dr. W. Legler.

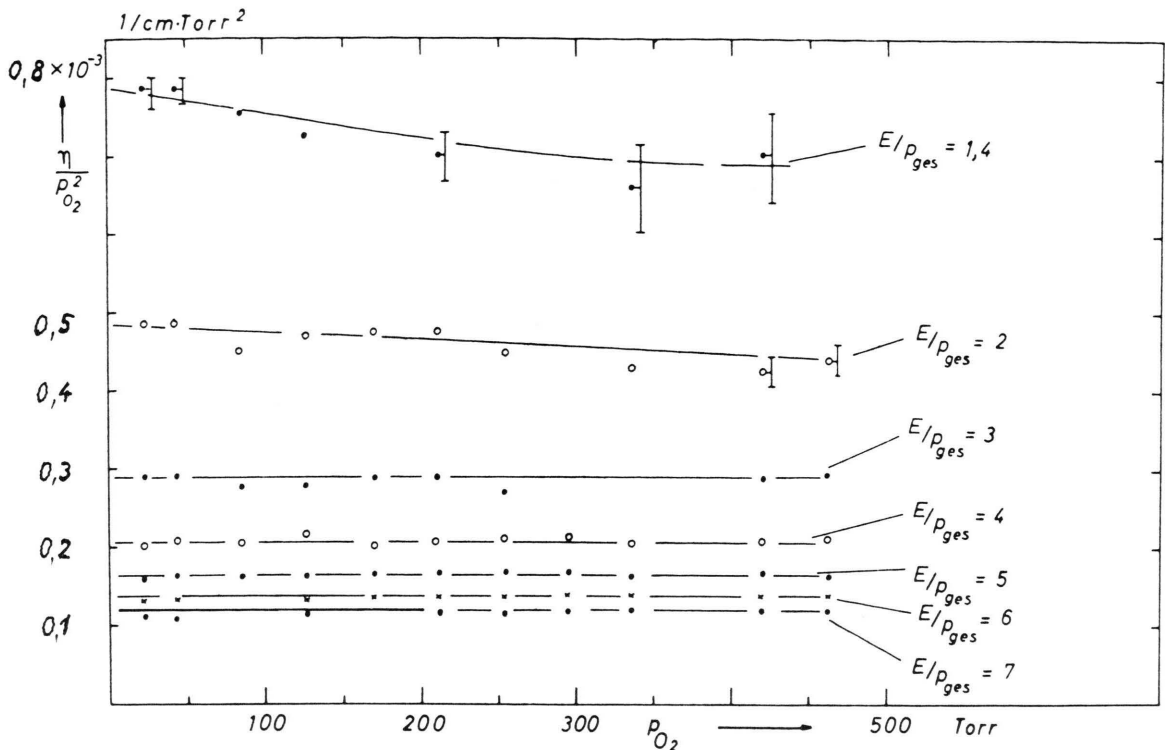


Abb. 3. Anlagerungskoeffizient η in trockener Luft bei höheren Sauerstoffpartialdrucken.

stant. Die Konstanz ist besonders für $E/p_{ges} = 4$ bis 7 gut gesichert, weil der Fehler für Drucke oberhalb 100 Torr nur 3% beträgt. Es bestätigt sich somit der bei wachsendem E/p_{ges} oder ε_k schon in [1] zu erkennende Rückgang der Abweichung von der Gesetzmäßigkeit $\eta \sim p_{O_2}^2$.

b) Messungen in O₂-CO₂-Gemischen

Die Messungen haben das Ziel, die aus der Bloch-Bradbury Theorie für den Dreierstoß (2) folgende Formel (4) quantitativ zu überprüfen, sofern das Ein-Niveau-Modell anwendbar ist. Durch die Messungen bis zu 880 Torr in reinem O₂ [1] und bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von 462 Torr in Luft ist zwar außerhalb des thermischen Gleichgewichts eine Abweichung von der Gesetzmäßigkeit $\eta \sim p_{O_2}^2$ festgestellt worden, die aber zu klein war, um aus Formel (4) quantitative Schlüsse ziehen zu können. Interessant wäre eine Untersuchung im Bereich des thermischen Gleichgewichts, wo höhere Anregungsniveaus des O₂⁻ von den Elektronen kaum erreicht werden können. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks ist wegen der mit großen ηd -Werten verbundenen Fehler nicht möglich. Um Formel (4)

zu überprüfen, ist nur ein hinreichend großes, d.h. mit v_3 vergleichbares v_2 erforderlich. Gleichzeitig kann v_1 durchaus klein gewählt werden, damit ηd in den genau auszuwertenden Bereich 1 bis 10 fällt. Hier werden Gemische aus O₂ mit einem starken Überschuß an CO₂ im Bereich des thermischen Gleichgewichts untersucht (nur 0,5 bis 4 Torr O₂ und 90 bis 12000 Torr CO₂). Wegen des kleinen Sauerstoffpartialdrucks ist v_1 dann hinreichend klein, und die Stabilisierung des O₂^{-*} erfolgt fast ausschließlich durch das CO₂. In (4) ist daher v_2 in Näherung proportional zum CO₂-Druck, und v_3 ist eine Eigenschaft des O₂^{-*} allein.

Der Erfolg der Untersuchungen ist daran geknüpft, daß in O₂-CO₂-Gemischen mit starkem Überschuß an CO₂ die Form der Energieverteilung, ε_k und v_- unabhängig vom Mischungsverhältnis sind und allein vom CO₂ bestimmt werden. Da der Impulsübertragungswirkungsquerschnitt für CO₂ im untersuchten E/p_{ges} -Bereich wesentlich größer als für O₂ ist, kann man das für alle untersuchten Gemische erwarten; es wird sich im Experiment bestätigen. Bei allen Gemischen geht man von einem einmal eingestellten O₂-Druck aus und erhöht von

Meßreihe zu Meßreihe ($E/p_{\text{ges}} = 0,5$ bis 6) nur den Überschuß an CO₂.

Für die Driftgeschwindigkeit wird die im Bereich des thermischen Gleichgewichts zwischen Elektronen und Gas geltende Formel [3] ($v_-(M) = v_-$ im Gemisch)

$$v_-(M) = v_-(\text{CO}_2) \cdot (1 + 0,044 p_{\text{O}_2}/p_{\text{CO}_2}) \quad (5)$$

Danach kann für alle Gemische in sehr guter Näherung $v_-(M)$ durch $v_-(\text{CO}_2)$ ersetzt werden, das den Messungen von Lehning [9] entnommen wird, die sich auch auf den Hochdruckbereich beziehen. Nach [8] ist die Energieaustauschfrequenz ν_u in CO₂ wesentlich größer als in O₂ und Luft, so daß wegen der kleinen O₂-Drucke sehr gut $\nu_u \gg \nu_a$ gilt.

Nach [10] sind die Elektronen in CO₂ bis $E/p = 2$ noch nicht weit vom thermischen Gleichgewicht entfernt, so daß es möglich ist, bei größeren E/p -Werten nach einem Maximum in ν_a zu suchen, das für reinen Sauerstoff [2] bei $E/p = 0,1$ entsprechend $\varepsilon_k = 0,06$ eV, gefunden worden ist. Wegen des hohen CO₂-Drucks lassen sich entsprechend hohe, bequem einstellbare und genau meßbare Spannungen

weit oberhalb des Kontaktpotentials verwenden, so daß man im Gegensatz zu den Sauerstoffmessungen [1] in einem experimentell gut zugänglichen E/p - und Druckbereich arbeiten kann. Durch Messungen im CO₂ selbst (Reinheit 99,99%) wurde sichergestellt, daß bis $E/p = 6$ die vom CO₂ oder dessen Verunreinigungen herrührenden Anlagerungen zu vernachlässigen sind, wie das auch andere Arbeiten erwarten lassen [4].

Mußten in reinem Sauerstoff Abweichungen von $\eta \sim p_{\text{O}_2}^2$ untersucht werden, so ist im O₂-CO₂-Gemisch bei konstantem Sauerstoffanteil nach Abweichungen von $\eta \sim p_{\text{ges}}$ zu suchen (k_{O_2} und k_{CO_2} etwa gleich angenommen). Die gesuchten Abweichungen können erst festgestellt werden, wenn sich zunächst niedrige CO₂-Drucke finden lassen, für die noch Formel (3) mit eventuell unterschiedlichen k_{O_2} und k_{CO_2} gilt. Dieser Frage galten die ersten Untersuchungen, die in Abb. 4 für $E/p_{\text{CO}_2} = 1$ aufgetragen worden sind. Bei Gesamtdrucken von 80, 100, 112 und 120 Torr und einem Sauerstoffdruck von 3 Torr traten noch keine Abweichungen auf, über die Fehlergrenzen hinausgehende Ab-

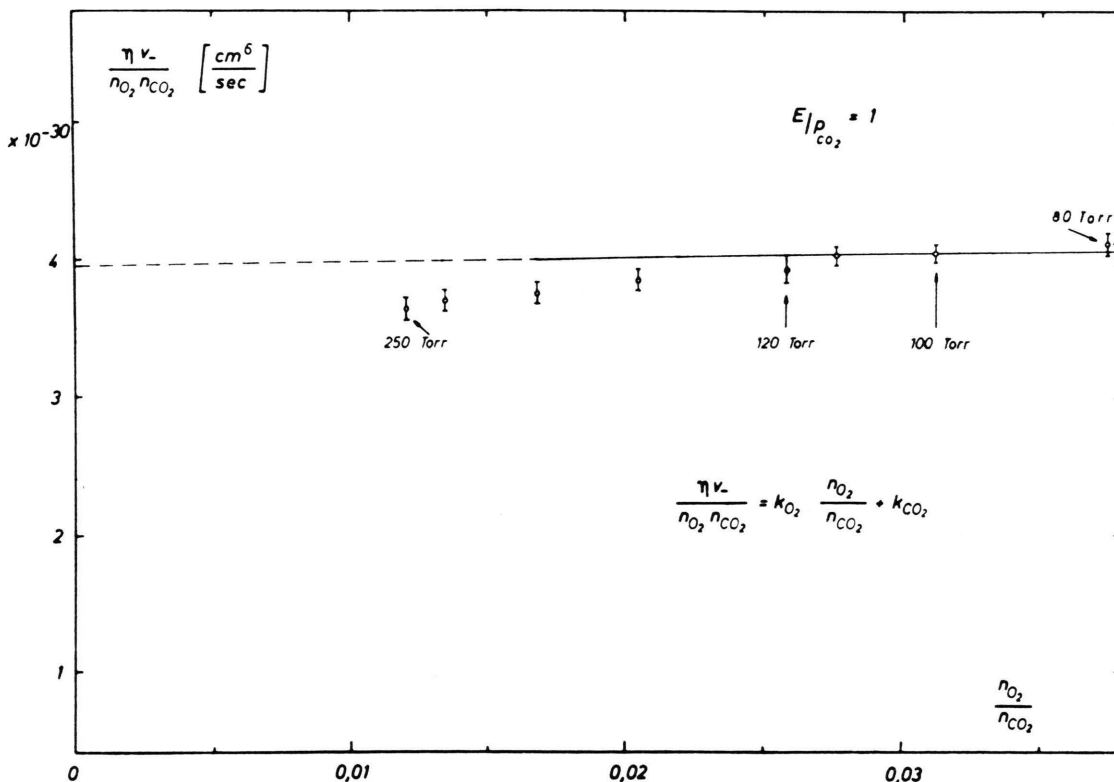


Abb. 4. Anlagerungsfrequenz in einem O₂-CO₂-Gemisch mit 3 Torr O₂ und einem starken Überschuß an CO₂.

weichungen erst für 150 Torr und darüber. Das ist gleichbedeutend damit, daß die erstgenannten Meßpunkte der aus (3) folgenden Geradengleichung

$$\eta v_{-}/n_{O_2} n_{CO_2} = k_{O_2} n_{O_2}/n_{CO_2} + k_{CO_2} \quad (6)$$

genügen. Die Meßpunkte liegen gut auf einer Geraden, die innerhalb der Fehlergrenzen auch waagrecht verlaufen könnte. Man findet ferner

$$k_{CO_2} \approx 4 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{sec} \quad \text{für} \quad E/p_{CO_2} = 1,$$

d.h. von gleicher Größenordnung wie k_{O_2} im Bereich thermischer Energien. Wie oben bereits erwähnt, sind die stabilisierende Wirkung von O₂ und CO₂ etwa gleich, und es ist vernünftig, η als Funktion von p_{ges} zu betrachten. Deshalb wird im folgenden

$$v_a \approx k_{CO_2} n_{O_2} (n_{O_2} + n_{CO_2})$$

gesetzt. Das bedeutet für die Prüfung von Formel (4) v_1 prop. zu p_{O_2} und v_2 prop. zu p_{ges} . Die Meßpunkte lägen sicher nicht auf einer Geraden, wenn die eingangs genannten Voraussetzungen (ϵ_k , v_{-} und Form

der Energieverteilung unabhängig vom O₂-Anteil) nicht erfüllt wären.

Die sich in Abb. 4 andeutende Abweichung für Drucke oberhalb 150 Torr ist weiter untersucht worden und zwar bis 12000 Torr im E/p_{ges} -Bereich von 0,5 bis 5 ($\epsilon_k = 0,027$ bis 0,2 eV) und für einen festen Sauerstoffpartialdruck von 0,5 Torr. Im unteren Teil von Abb. 5 sind die gemessenen η/p_{ges} -Werte für zwei E/p_{ges} aufgetragen worden und zwar vorerst noch ohne Umrechnung auf v_a . p_{ges} ist der Druck, der bei Annahme eines idealen Gases gleicher Teilchendichte vorliegen würde. Die Kurven zeigen einige auffällige Besonderheiten: Während beide Kurven zunächst so fallen, wie es (4) beim Anwachsen von v_2 erwarten läßt, wird η/p_{ges} für höhere Drucke wider Erwarten konstant, und für die höchsten Drucke oberhalb 8000 Torr ist sogar ein Wiederanstieg zu bemerken. Die letzten beiden Eigenschaften der Kurven sind nun mit (4) keineswegs vereinbar. Das Konstantwerden beginnt für $E/p_{ges} = 0,5$ schon bei 2000 Torr, für

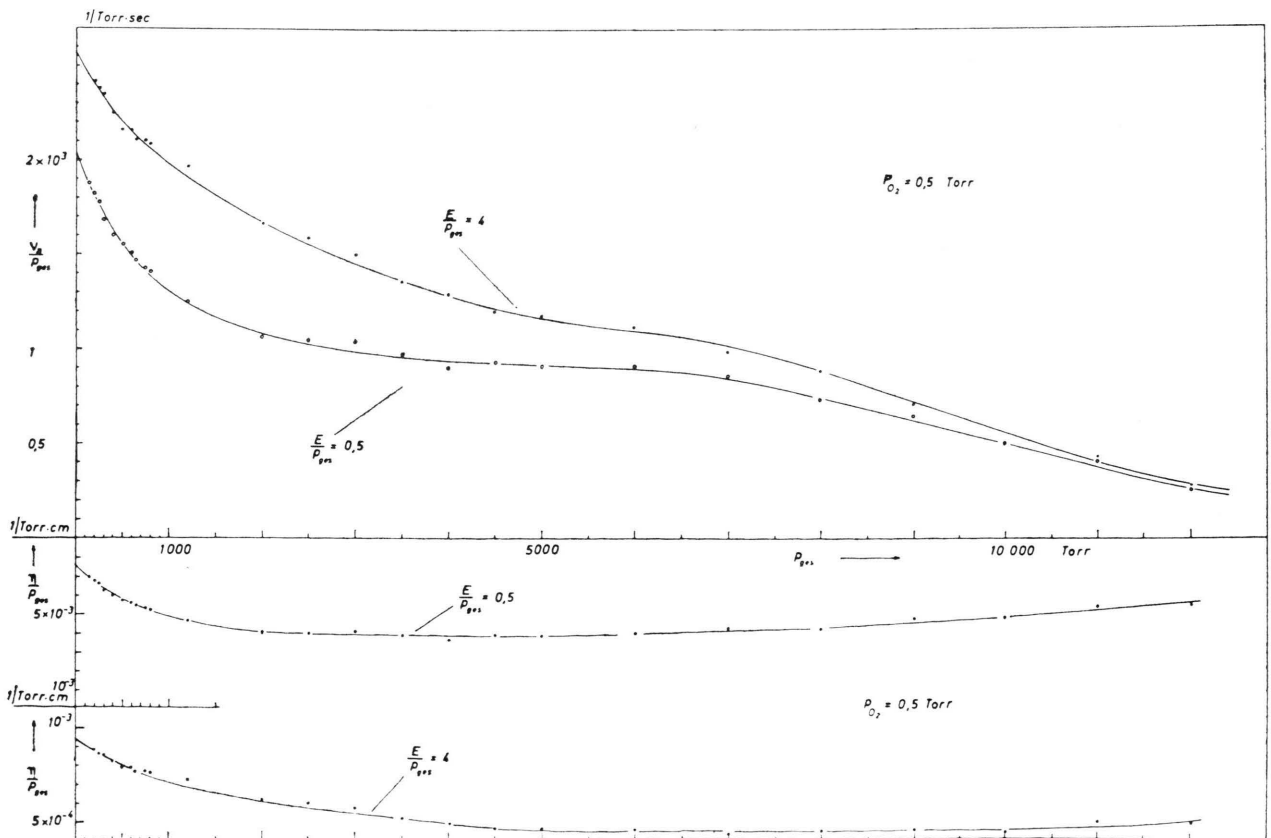
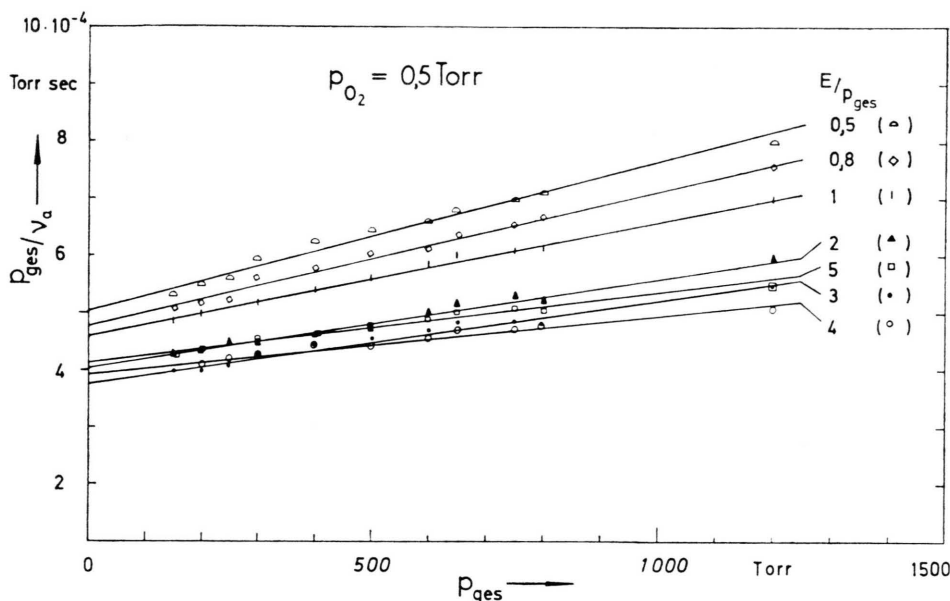


Abb. 5. Anlagerungsfrequenz und Anlagerungskoeffizienten in einem O₂-CO₂-Gemisch mit 0,5 Torr O₂ und CO₂-Anteilen bis 12 000 Torr.

Abb. 6. Reziproke Anlagerungsfrequenz in O₂-CO₂-Gemischen (0,5 Torr O₂ und bis 1200 Torr CO₂).

$E/p = 4$ erst bei 4500 Torr. Es verschiebt sich mit steigendem E/p_{ges} kontinuierlich zu höheren Drucken, was die Kurven für die übrigen, nicht aufgetragenen E/p_{ges} -Werte bestätigen.

Im oberen Teil von Abb. 5 ist auf die physikalisch wichtigere Anlagerungsfrequenz ν_a umgerechnet worden und zwar unter Verwendung der ν_- -Werte von Lehning [9], die oberhalb 8000 Torr einen starken „Druckeffekt“ zeigen [11]. Dann zeigen die Kurven auch oberhalb 8000 Torr fallende Tendenz. Die nicht aufgetragenen, zu den übrigen E/p_{ges} -Werten gehörenden Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf mit einem nur geringfügig geneigten Kurvenstück im Bereich von 5000 bis 6000 Torr.

Um zu prüfen, ob der erste, stark fallende Teil der ν_a/p_{ges} -Kurven der Formel (4) genügt, ist in Abb. 6 für alle untersuchten E/p_{ges} -Werte die Größe p_{ges}/ν_a aufgetragen worden, für die sich mit $\nu_2 = c_2 p_{\text{ges}}$ die Geradengleichung

$$p_{\text{ges}}/\nu_a = p_{\text{ges}}/\nu_1 + \nu_3/\nu_1 c_2 \quad (7)$$

ergeben sollte. Die eingetragenen Geraden wurden durch Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Meßpunkte zwischen 150 und 800 Torr bestimmt.

Abbildung 7 zeigt die Abweichung von der Geraden zu höheren Drucken für zwei ausgewählte E/p_{ges} -Werte. Der Einsatz der Abweichung ver-

schiebt sich mit steigendem E/p_{ges} zu höheren Drucken.

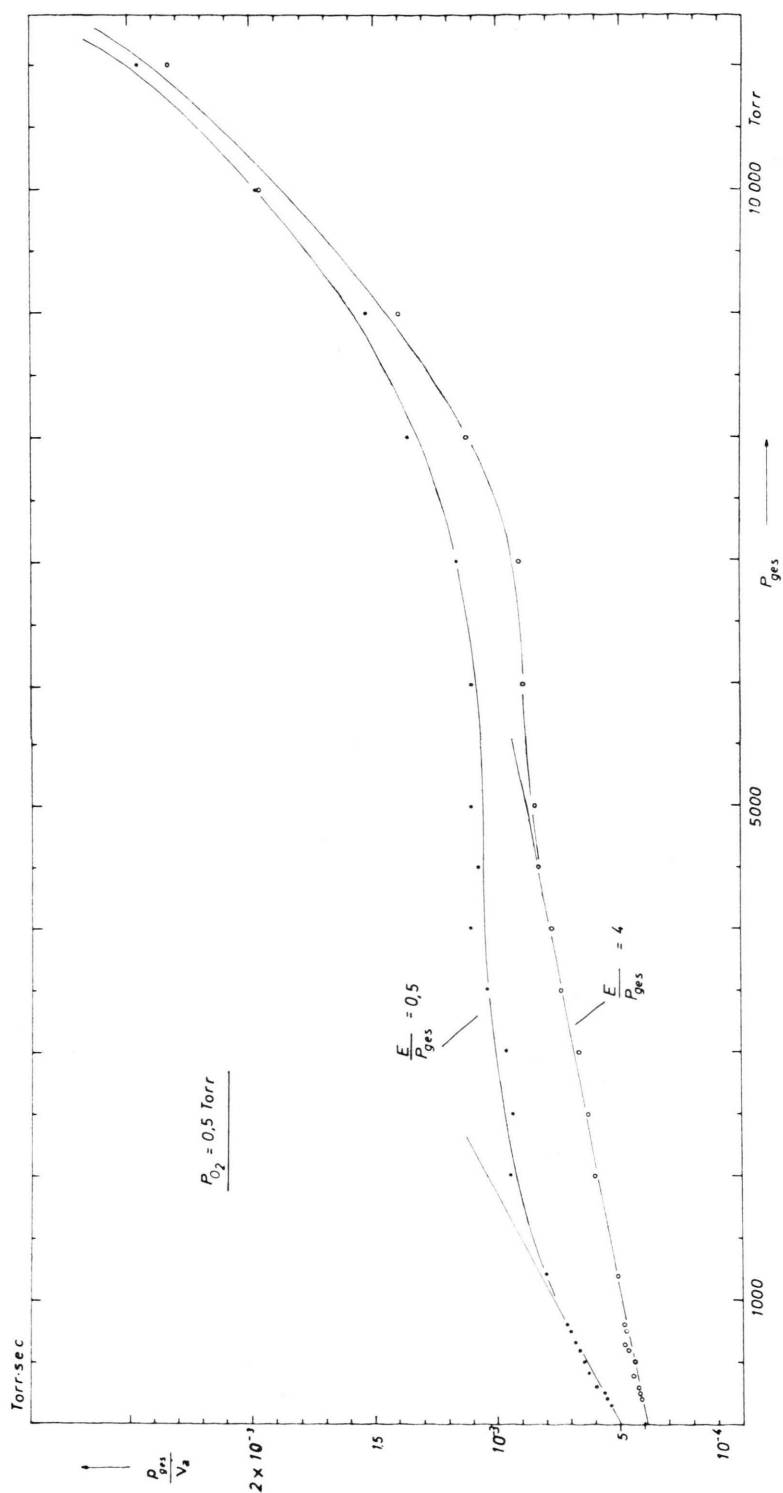
Aus den Ordinatenabschnitten der Abb. 6 entnimmt man ferner den zu kleinen Drucken extrapolierten Dreierstoßreaktionskoeffizienten k_{CO_2} der zwischen $E/p_{\text{ges}} = 3$ und 4 ein Maximum hat. Um das Maximum genauer festzustellen, ist k_{CO_2} bei 250 Torr für eine dichte Folge von E/p_{ges} -Werten genauer ausgemessen worden. Abbildung 8 zeigt diese Werte als Funktion der charakteristischen Elektronenenergie ε_k und E/p_{ges} (Werte von ε_k nach [10]) unter Vernachlässigung der geringen O₂-Beimengung). In Übereinstimmung mit den vorn erwähnten Experimenten von [2] liegt das Maximum von k_{CO_2} wie das von k_{O_2} bei einer charakteristischen Energie von 0,06 bis 0,07 eV.

III. Diskussion der Ergebnisse

1. Trockene Luft bei niedrigen Drucken und O₂-He- und O₂-N₂-Gemische

a) Trockene Luft bei niedrigen Drucken

Nach [12] können Elektronen mit Energien oberhalb 1,7 eV bevorzugt Schwingungszustände des N₂ anregen, wodurch die Energieverteilung in Luft und in O₂-N₂-Gemischen bis $E/p_{\text{ges}} = 20$ an Elektronen oberhalb 1,7 eV verarmt [13]. Trotz

Abb. 7. Reziproke Anlagerungsfrequenz in O_2 - CO_2 -Gemischen bis zu CO_2 -Anteilen von 12 000 Torr.

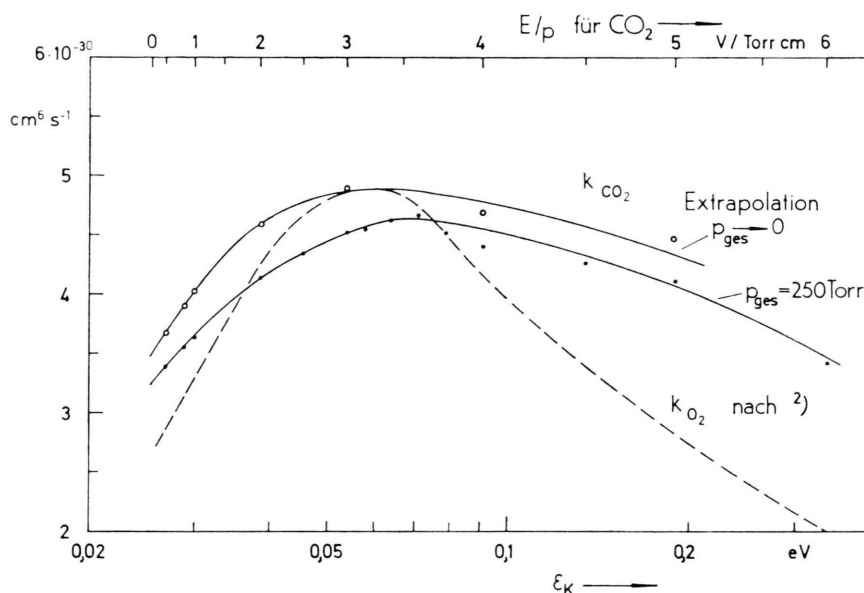


Abb. 8. Der Dreierstoßkoeffizient von CO₂ bei 250 Torr und bei Extrapolation zu kleinen Drucken als Funktion der charakteristischen Elektronenenergie. Zum Vergleich der Dreierstoßkoeffizient von O₂.

Übereinstimmung der charakteristischen Energien ε_K in O₂, N₂ und Luft im E/p_{ges} -Bereich um 2,5 unterscheiden sich daher die Energieverteilungen stark. Es ist daher verständlich, daß der Einsatz des dissoziativen Prozesses (Einsatzenergie: 4,5 eV [7]), der den Ort des Minimums der η/p -Kurven (Abb. 1) festlegt, in Luft zu höheren E/p_{ges} verschoben wird.

Die Luftkurven in Abb. 1 liegen (bei gleicher E/p_{ges}) deutlich höher als die Sauerstoffkurve, weil einerseits im gesamten E/p_{ges} -Bereich des Dreierstoßes $v_{-}(\text{O}_2)/v_{-}(\text{Luft}) \leq 1,4$ gilt und zum anderen sowohl k_{O_2} als auch k_{N_2} vom Mischungsverhältnis abhängen. k_{O_2} und k_{N_2} hängen beide von der Frequenz zur Bildung des O₂-* ab, und der Quotient $k_{\text{N}_2}/k_{\text{O}_2}$ kennzeichnet das Verhältnis der Stabilisierungswahrscheinlichkeiten von N₂ und O₂. Nach [2] ist nun im gesamten ε_K -Bereich k_{N_2} (für N₂ mit kleinem Zusatz an O₂) klein gegen k_{O_2} für reines O₂. Es gilt daher auch in Luft für den E/p_{ges} -Bereich des Dreierstoßes $k_{\text{N}_2} \ll k_{\text{O}_2}$ und $\eta v_{-} \approx k_{\text{O}_2} n_{\text{O}_2}^2$. Die 100-Torr-Luft-Kurve ($p_{\text{O}_2} = 21$ Torr) liegt überall um einen Faktor 1,5 bis 1,8 höher als die zugehörige Sauerstoffkurve, was über den Einfluß von v_{-} hinaus nur durch ein Anwachsen von $k_{\text{O}_2}(\text{Luft})$ gegen $k_{\text{O}_2}(\text{O}_2)$ zu erklären ist.

b) O₂-He- und O₂-N₂-Gemische

Nach den ε_K -Werten für He [2, 10] und O₂ [8] liegt ε_K in O₂-He-Gemischen höher als in O₂, so

daß das Minimum der O₂-He-Kurve in Abb. 2 erwartungsgemäß links von dem der O₂-Kurve liegt. Den Unterschied zwischen Sauerstoff und dem O₂-He-Gemisch einerseits und den O₂-N₂-Gemischen andererseits zeigen auch die in Tab. 3 aufgetragenen Anlagerungsfrequenzen ν_a^{min} in den Minima der Abbildung 2*.

Während die ν_a^{min} für O₂ und das O₂-He-Gemisch noch fast gleich sind, fallen die nächsten beiden für O₂-N₂-Gemische mit steigendem Stickstoffanteil stark ab, dagegen unterscheiden sich die letzten drei kaum voneinander. Bei gleicher Form der Energieverteilung — was offensichtlich nur für O₂ und O₂-He annähernd erfüllt ist — müßten alle ν_a^{min} gleich groß sein und bei dem (für alle Gemische gleichen) ε_K liegen, bei dem der steil ein-

Tab. 3. Die Anlagerungsfrequenz in den Minima der Kurven der Abbildung 2.

Gemisch	E/p_{min} [V/Torr cm]	v_{-} [cm/sec]	ν_a^{min} [l/sec]
O ₂ -He 40% O ₂	1,85	$1,9 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^7$
O ₂ 100% O ₂	2,8	$3,1 \cdot 10^6$	$1,43 \cdot 10^7$
O ₂ -N ₂ 90% O ₂	4,3	$3,4 \cdot 10^6$	$0,99 \cdot 10^7$
O ₂ -N ₂ 40% O ₂	8,8	$4,25 \cdot 10^6$	$0,75 \cdot 10^7$
O ₂ -N ₂ 21% O ₂	10,5	$4,4 \cdot 10^6$	$0,7 \cdot 10^7$
O ₂ -N ₂ 10% O ₂	11,5	$4,4 \cdot 10^6$	$0,7 \cdot 10^7$

* Die ν_a^{min} -Werte in den Minima der Abb. 2 waren klein genug, um v_{-} mit der in [11] beschriebenen Methode bestimmen zu können.

setzende dissoziative Anlagerungsprozeß etwa ebenso groß ist wie die Anlagerung im Dreierstoß. Trotz Kreuzung der ε_k -Kurven von O₂ und N₂ bei $E/p=3$ steigt E/p_{\min} mit fallendem Sauerstoffanteil.

In allen O₂-N₂-Gemischen ist wieder die mit steigendem Stickstoffanteil zunehmende Verarmung der Energieverteilung an Elektronen oberhalb 1,7 eV die Ursache für die Verschiebung der Minima. Für Stickstoffanteile über 60% erfahren die Energieverteilungen keine große Änderungen mehr, so daß Lage und Wert von ν_a^{\min} sich mit steigendem N₂-Anteil kaum noch ändern**.

Der Abstand der Kurven für die O₂-N₂-Gemische im E/p_{ges} -Bereich des Dreierstoßes wird wiederum in erster Linie durch die mit steigendem O₂-Anteil zunehmende Driftgeschwindigkeit verursacht, die Abnahme von k_{O_2} mit steigendem O₂-Anteil ist von geringerem Einfluß. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß alle Messungen in O₂ und in den Gemischen auf der Basis der Bloch-Bradbury Theorie über den Ablauf des Dreierstoßprozesses (2) gut zu verstehen sind.

2. Trockene Luft bei höheren Drucken und O₂-CO₂-Gemische

Die Messungen in Luft oberhalb des thermischen Gleichgewichts der Elektronen und bei höheren Drucken bestätigen den schon in reinem Sauerstoff [1] festgestellten Rückgang der Abweichungen von dem Gesetz $\eta \sim p_{\text{O}_2}^2$ mit steigendem E/p_{ges} . Dies ist dadurch zu verstehen, daß bei der Bildung der stabilen O₂⁻-Ionen mehrere Schwingungsniveaus des O₂⁻* beteiligt sind. Die aus Gl. (4) mit $\nu_1 = c_1 p_{\text{O}_2}$, $\nu_2 = c_2 p_{\text{O}_2}$ folgende Druckabhängigkeit von

$$\eta/p_{\text{O}_2}^2 = \frac{1}{\nu_-} \frac{c_1 c_2}{\nu_3} (1 + c_2 p_{\text{O}_2}/\nu_3)^{-1}$$

ist nämlich allein durch den Faktor $(1 + c_2 p_{\text{O}_2}/\nu_3)^{-1}$ bedingt. Wäre nur ein Schwingungsniveau des O₂⁻ beteiligt, müßte dieser Faktor unabhängig von E/p sein. Zieht man dagegen mehrere Schwingungsniveaus in Betracht, so werden diese unterschiedliche Zerfallsfrequenzen ν_3 und Stabilisierungskonstanten c_2 aufweisen. Das beobachtete Verhalten könnte dadurch erklärt werden, daß mit steigendem E/p_{ges} das O₂⁻* zunehmend in höheren

Schwingungsniveaus entsteht, wobei die damit verbundenen höheren Zerfallsfrequenzen ν_3 [16] den Faktor $(1 + c_2 p_{\text{O}_2}/\nu_3)^{-1}$ wieder gegen 1 gehen lassen.

Die Beteiligung mehrerer Niveaus geht auch aus der Abhängigkeit des Reaktionskoeffizienten k_{CO_2} von der charakteristischen Energie ε_k hervor (Abbildung 8). k_{CO_2} fällt nämlich hinter dem Maximum noch schwächer als k_{O_2} . In [2] ist bereits darauf hingewiesen worden, daß k_{O_2} hinter dem Maximum weitaus stärker fallen müßte, wenn nur ein Niveau am Anlagerungsprozess beteiligt wäre.

Die bei der Bildung von O₂⁻* erreichbaren Schwingungszustände haben nach neueren Messungen [14, 15] einen Abstand von etwa 120 meV, wobei der erste erreichbare Zustand 82 meV über dem Grundzustand von O₂ liegt [15]. Die alleinige Berücksichtigung des ersten erreichbaren Schwingungszustandes von O₂⁻* sollte demnach für $\varepsilon_k < 40$ meV (d.h. $E/p_{\text{ges}} \leq 2$ in den O₂-CO₂-Mischungen) eine brauchbare Näherung darstellen, die erst mit steigendem E/p_{ges} schlechter wird.

Es sind nun alle in Abb. 6 dargestellten Meßwerte für P_{ges}/ν_a nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Geraden gemäß Gl. (7) angepaßt worden. In Tab. 4 sind die daraus ermittelten Bildungsfrequenzen ν_1 für instabile O₂⁻-Ionen und der charakteristische Stabilisierungsdruck ν_3/c_2 angegeben, bei dem die Stabilisierungsfrequenz $\nu_2 = c_2 p$ und die Zerfallsfrequenz ν_3 gleich sind. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um die sich bei dem Anpassungsverfahren ergebenden mittleren quadratischen Fehler. Die oben ausgesprochene Vermutung, daß nur für $E/p_{\text{ges}} < 2$ die alleinige Berücksichtigung des ersten erreichbaren Schwingungszustandes von O₂⁻* ausreicht, wird dadurch bestätigt, daß nur in diesem Bereich ein etwa kon-

Tab. 4. Bildungsfrequenz ν_1 von O₂⁻* im O₂-CO₂-Gemisch bei 0,5 Torr O₂ und charakteristischer Stabilisierungsdruck ν_3/c_2 .

E/p_{ges} [V/Torr cm]	ν_1 [10 ⁶ s ⁻¹]	ν_3/c_2 [Torr]
0,5	3,79 ± 0,20	1900 ± 120
0,8	4,13 ± 0,22	1950 ± 130
1,0	4,95 ± 0,21	2260 ± 120
2,0	6,38 ± 0,43	2560 ± 210
3,0	6,91 ± 0,61	2590 ± 270
4,0	9,66 ± 0,78	3790 ± 360
5,0	8,13 ± 0,57	3340 ± 280

** Das Fortwirken des Dreierstoßprozesses bis zu $E/p_{\text{ges}} = 11,5$ ($\varepsilon_k \approx 1,5$ eV) gibt der in Abb. 5 aus [1] vorgenommenen Extrapolation eine zusätzliche Stütze.

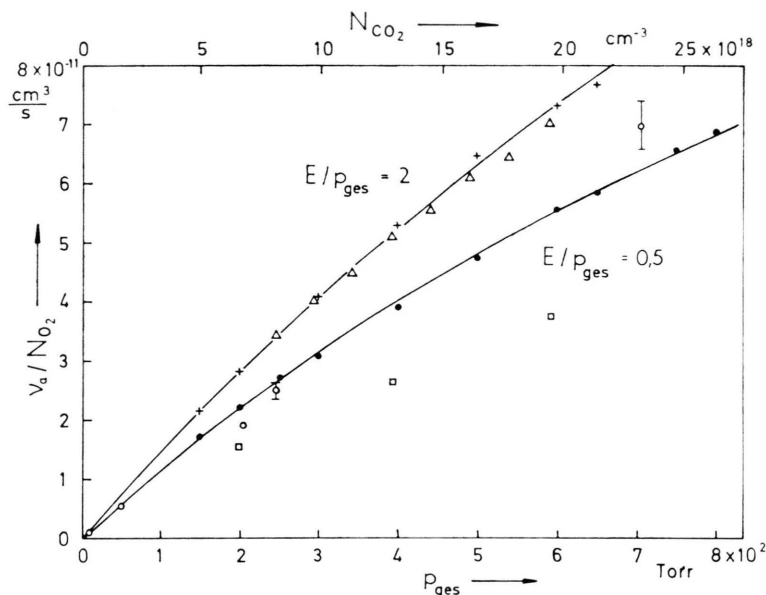


Abb. 9. Vergleich der Anlagerungsfrequenz in O₂-CO₂-Gemischen mit Messungen von Pack und Phelps (○), O'Kelly, Hurst und Bortner (Δ) und Smith und Conway (□). Näheres siehe Text.

stanter Stabilisierungsdruck beobachtet wird. Die Zunahme von ν_3/c_2 mit steigendem E/p_{ges} ist in Einklang mit den höheren Zerfallsfrequenzen, die bei der Beteiligung höherer Schwingungsniveaus zu erwarten sind.

Hier soll noch ein Vergleich mit Messungen anderer Autoren durchgeführt werden, die ebenfalls die Elektronenlagerung in CO₂ bei geringem Zusatz von O₂ untersucht haben. In Abb. 9 ist ν_a/N_{O_2} , die reduzierte Bildungsfrequenz stabiler O₂⁻-Ionen, über dem Gesamtdruck (\approx CO₂-Druck) aufgetragen. Neben den eigenen Messungen bei $E/p = 0,5$ ($\epsilon_k = 26,8$ meV) und $E/p = 2$ ($\epsilon_k = 38,5$ meV) sind Messungen von Pack und Phelps [17] bei $E/N_{\text{CO}_2} \leq 10^{-17}$ V cm² und 300 K ($\epsilon_k = 26$ bis 27 meV), von O'Kelly, Hurst und Bortner [18] (nach [19] bei $\epsilon_k \approx 37$ meV) sowie von Smith und Conway [19] ($\epsilon_k \approx 36$ meV) aufgeführt. Mit Ausnahme der zuletzt genannten Messungen, die im inhomogenen Feld eines Zählrohrs ausgeführt wur-

den, zeigen die Messungen bei etwa gleichen Werten der charakteristischen Energie gute Übereinstimmung.

Vollkommen ungeklärt ist noch, weshalb die Kurven in Abb. 7 bei steigendem Druck zunächst flacher als die asymptotischen Geraden verlaufen und bei sehr hohen Drucken (7000 bis 8000 Torr) wieder stark ansteigen. Die Abweichungen von den Geraden verschieben sich mit steigendem E/p_{ges} zu höheren Drucken. Es ist bemerkenswert, daß nach den Messungen von Lehning [9] die Driftgeschwindigkeit von Elektronen in CO₂ in diesem Druckbereich gleichfalls starke Anomalien zeigt, deren Ursachen bis heute ungeklärt sind. Möglicherweise hat das anomale Verhalten von Driftgeschwindigkeit und Anlagerungsfrequenz die gleiche physikalische Ursache.

Ich danke Herrn Professor Dr. H. Raether für die stete Förderung der Arbeit; besonders danke ich Herrn Dr. W. Legler für fördernde Diskussionen.

- [1] R. Grünberg, Z. Naturforsch. **24a**, 1039 (1969).
- [2] L. M. Chanin, A. V. Phelps u. M. A. Biondi, Phys. Rev. **128**, 219 (1962).
- [3] J. L. Pack u. A. V. Phelps, J. Chem. Phys. **44**, 1870 (1966).
- [4] I. L. Moruzzi u. A. V. Phelps, J. Chem. Phys. **45**, 4617 (1966).
- [5] R. W. Crompton, L. G. Huxley u. D. J. Sutton, Proc. Roy. Soc. London A **218**, 507 (1953).
- [6] H. Hessenauer, Z. Phys. **204**, 142 (1967).

- [7] G. J. Schulz, Phys. Rev. **128**, 178 (1962).
- [8] R. D. Hake u. A. V. Phelps, Phys. Rev. **158**, 70 (1967).
- [9] H. Lehning, Phys. Lett. **28 A**, 103 (1968).
- [10] R. W. Warren u. J. H. Parker, Phys. Rev. **128**, 2661 (1962).
- [11] R. Grünberg, Z. Naturforsch. **23a**, 1994 (1968).
- [12] G. J. Schulz, Phys. Rev. **116**, 1141 (1959).
- [13] N. P. Carleton u. L. R. Megill, Phys. Rev. **126**, 2089 (1962).
- [14] D. Spence u. G. J. Schulz, Phys. Rev. **2**, 1802 (1970).

- [15] F. Linder u. H. Schmidt, Z. Naturforsch. **26a**, 1617 (1971).
[16] A. Herzenberg, J. Chem. Phys. **51**, 4942 (1969).
[17] J. L. Pack u. A. V. Phelps, J. Chem. Phys. **45**, 4316 (1966).
[18] L. B. O'Kelly, G. S. Hurst u. T. E. Bortner, Oak Ridge National Laboratory Report 2887, January 1960 (unpublished). Meßwerte zitiert nach [19].
[19] C. F. Smith jr., u. D. C. Conway, Rev. Sci. Instrum. **33**, 726 (1962).