

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

Verbreiterung von Zinklinien durch Mikrofelder

HANS JÜRGEN KUSCH und ERHARD OBERSCHELP

Eingegangen am 10. April 1967

Line broadening of 12 ZnI-lines and of 4 ZnII-lines by microfields was measured using pulsed discharges through zincdiethyl vapour. The results are presented in a table and compared with static Stark effect patterns.

Die Verbreiterungen von 12 ZnI-Linien und 4 ZnII-Linien durch Mikrofelder wurden in Impulsentladungen durch Zinkdiäthyl Dampf gemessen. Die Ergebnisse (s. Tabelle) werden mit statischen Starkeffekten verglichen.

I. Einleitung

Experimentelle Untersuchungen über die Verbreiterung von Spektrallinien sind für die Physik der Sterne und irdischer Plasmen wichtig. Die bisherigen Messungen beschränken sich in der Hauptsache auf Linien von Gasen oder leicht verdampfenden Elementen. Für die Metalle aus der zweiten Nebengruppe des Periodischen Systems liegen bisher kaum Messungen vor. In der vorliegenden Arbeit soll daher zunächst die Verbreiterung von Zinklinien durch interionischen Starkeffekt untersucht werden.

II. Die experimentelle Anordnung

1. Stromversorgung und Entladungsgefäß

Zur Erzeugung verbreiteter Zinklinien diente eine Entladungsanordnung, wie sie schon in [6], [7] ausführlich beschrieben wurde.

Zur Vermeidung zeitaufgelöster Spektroskopie benutzten wir eine nach Art einer Laufzeitkette geschaltete Kondensatorbatterie mit folgenden Daten:

Kapazität $C = 200 \mu\text{F}$, maximale Ladespannung 10 kV

Impulsdauer $\tau = 60 \mu\text{sec}$

Maximalstromstärke $I_{\text{max}} = 36 \text{ kA}$.

Als Entladungsgefäße wurden zylindrische Glasrohre aus DURAN 50 (Schott & Gen., Mainz) von 40 mm Innendurchmesser, 1 mm Wandstärke und etwa 100 mm Länge verwendet. Zur Unterdrückung von

Verunreinigungslinien wurden Reinkohleelektroden (EK 506 von Ringsdorff, Mehlem/Bonn) gewählt. Die Beobachtung erfolgte end on durch eingesetzte Quarzfenster. Wegen weiterer Einzelheiten vgl. [6].

2. Spektroskopischer Aufbau

Im Hinblick auf die kurze Belichtungszeit als auch wegen der großen Anzahl ultravioletter Linien verwendeten wir einen Quarz-Spektrographen vom Typ Q 24 (VEB Jena). Die maximale Objektivöffnung dieses Gerätes ist 1 : 10. Die Lineardispersion wächst von 5.5 Å/mm bei 2200 Å auf 67 Å/mm bei 5200 Å. Die zur Aufnahme der Plasmaspektren verwendete Spaltbreite von 15 µ wurde zur Erzeugung der Intensitätsmarken (Argon-Hochdruckfunken als Lichtquelle) sowie der Spektren des Normalstrahlers [8] bis 300 µ vergrößert. Im übrigen entsprach der optische Aufbau [6]. Zur Bestimmung der Apparatebreite und -kontur wurden auch hier isolierte Eisenlinien bzw. die Emissionslinien eines Argon-Geisslerrohrs herangezogen.

3. Physikalisch-chemische Eigenschaften der Zinkalkyle

Die niederen Zinkalkyle sind farblose, leicht bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die nach dem Grignard-Verfahren leicht zu erhalten sind. Unter Ausschluß von Licht und von Luftsauerstoff sind sie haltbar; Zutritt von Sauerstoff führt zu sofortiger Entzündung. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt [3].

Alkyl	Formel	Schmelzpkt.	Siedepkt.	Dampfdr. bei 20° C
Zinkdimethyl	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$	—29.2° C	44° C	300 torr
Zinkdiäthyl	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—30° C	117.6° C	14 torr

Bei Verwendung dieser Verbindungen können also Zinklinien gemeinsam mit Wasserstofflinien (zur Elektronendichtebestimmung) in Entladungsrohren bei Zimmertemperatur angeregt werden. Wegen der einfacheren Handhabung entschieden wir uns für die Verwendung von Zinkdiäthyl.

III. Die Ausführung der Aufnahmen

Zur Füllung der Apparatur mit dem Metallalkyldampf bis zum gewünschten Druck wurde der Hahn zu dem die Substanz enthaltenden Kolben geöffnet; die bei den geringen Substanzmengen sich störend bemerkbar machende Verdunstungskälte wurde mit einem Heizgebläse kompensiert. Nach jeweils einer Entladung mußte das Entladungsrohr gesäubert werden, da sich offenbar Zerfallsprodukte des Zinkdiäthyls im Hahnfett lösten. Zur Vermeidung unnötiger Zersetzung wurde das

nicht gebrauchte Zinkdiäthyl in flüssigem Stickstoff gelagert. Wegen evtl. toxischer Wirkungen wurde die Abgasleitung des Vakuumsystems ins Freie geführt.

Zur Ausdehnung der Plasmabedingungen auf einen weiten Bereich der Elektronendichte wurde neben der Variation der Fülldrucke auch die Ladespannung der Batterie zwischen 4.0 und 10 kV verändert.

Die Aufnahmen zeigen stark verbreiterte ZnI- und ZnII-Linien auf kontinuierlichem Untergrund. Als letzte isolierte Linie der Balmerserie ist H_γ , bzw. H_δ zu erkennen. Verunreinigungslinien (FeII, B, Si) treten dank der Verwendung von Reinkohleelektroden stark zurück.

IV. Auswertung der Aufnahmen und Bestimmung der Plasmaparameter

1. Bestimmung der Elektronendichte im Plasma

Die Ermittlung der im Plasma herrschenden Elektronendichte n_e erfolgte in bekannter Weise aus dem Profil von H_β [5]. Wegen Einzelheiten vgl. [6]. Es ergaben sich Werte zwischen $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Der relative Fehler der n_e -Bestimmung, bedingt durch die Unsicherheiten der photographisch-photometrischen Methode, dürfte 10% nicht übersteigen.

2. Bestimmung von Druck und Temperatur im Plasma

Zur Festlegung der Plasmatemperatur sowie des Drucks bedienen wir uns der folgenden Methode:

Die Messung der Absolutintensität von H_β ergibt die Besetzungszahl n_4 des oberen Niveaus mit der Hauptquantenzahl 4. n_4 wie auch die Elektronendichte n_e können nach [9] als Funktion von Temperatur und Druck unter der Annahme eines thermischen Plasmas mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Zn} : \text{C} : \text{H} = 1 : 4 : 10$ berechnet werden. Der Schnittpunkt der beiden Kurven im p, T -Diagramm:

$$p = p(T, n_e) \quad \text{und} \quad p = p(T, n_4) \quad (1)$$

ergibt dann Temperatur und Gesamtdruck im Plasma.

Die erhaltenen Temperaturen liegen zwischen 10000 und 12000° K mit Fehlern von etwa 7%. Die ermittelten Drucke liegen je nach Fülldruck und umgesetzter elektrischer Energie zwischen 0.5 und 3 Atmosphären.

3. Bestimmung der Halbwertsbreiten

Aus den gemessenen Linienprofilen wurden nach Reduktion auf wahre Profile die Halbwertsbreiten erhalten. Die Apparatefunktion konnte mit guter Näherung durch Voigt-Profile [16] mit überwiegendem Gauß-Anteil beschrieben werden; die Reduktion erfolgte graphisch.

Die erhaltenen wahren Profile der Zinklinien sind, wie Abb. 1 zeigt, mit guter Näherung Dispersionsverteilungen. Die für größere $1/I$ anwachsenden Abweichungen sind offenbar durch höhere Meßfehler in den breiten Linienflügeln bedingt.

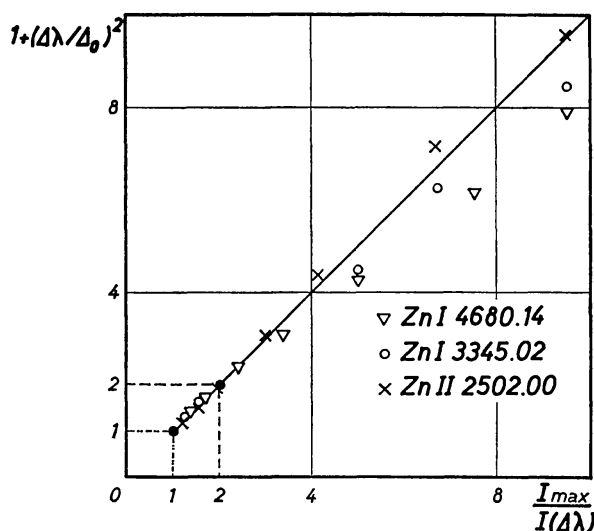


Abb. 1. Linienprofile von Zinklinien. Für ein Dispersionsprofil mit der Zentralintensität $I_{\max}$ und der Halbwertsbreite Δ_0 gilt:

$$\frac{I(\Delta\lambda)}{I_{\max}} = \frac{\Delta_0^2}{(\Delta\lambda)^2 + \Delta_0^2} \quad \text{oder} \quad \frac{I_{\max}}{I(\Delta\lambda)} = 1 + (\Delta\lambda/\Delta_0)^2,$$

entsprechend einer 45°-Geraden

Die Halbwertsbreiten wurden als lineare Funktion der Elektronendichte graphisch dargestellt. Abb. 2 zeigt ein solches Diagramm für die Linie Zn I 3345.02 Å.

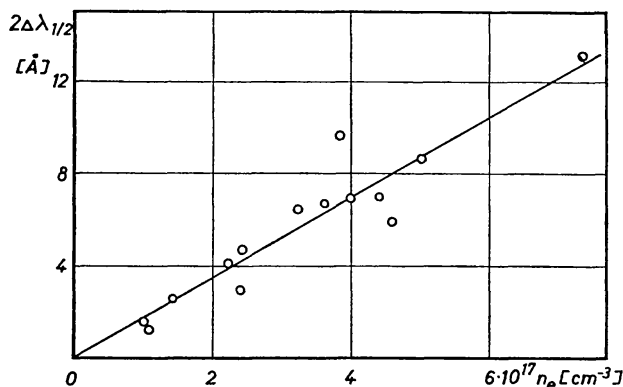


Abb. 2. Abhängigkeit der ganzen Halbwertsbreite der Zn I-Linie $4p \, {}^3P_2^\circ - 4d \, {}^3D_3$ 3345.02 Å von der Elektronendichte

V. Die Ergebnisse der Messungen

Eine Zusammenstellung der aus den Anstiegen der Geraden (nach Umrechnung in Kreisfrequenzen) erhaltenen γ/n_e zeigt die folgende Tabelle. Wegen der geringen Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten (nach der Stoßdämpfungstheorie [16] $\gamma/n_e \sim T^{1/6}$) konnte auf die Berücksichtigung der bei den Einzelmessungen etwas unterschiedlichen Temperaturen verzichtet werden; die Angaben der Tabelle gelten also für eine mittlere Temperatur von 11 000° K.

Photographisch-photometrisch bestimmte Halbwertsbreiten sind mit Unsicherheiten von etwa 10% behaftet; die mittlere Schwankung von γ/n_e liegt dann unter 10%. Größere Fehler treten bei schmalen Linien auf, wo der Anteil der Apparatekontur wesentlicher wird, oder bei nicht-aufgelösten Linien, die graphisch getrennt wurden. Hier wachsen die Fehler für γ/n_e auf Werte über 10% (Tabelle:).

Tabelle. *Verbreiterung von Zinklinien durch quadratischen Starkeffekt*

- (1) Wellenlänge der Linie.
 (2) Termkonfigurationen nach MOORE [10]; die Zahl in Klammern ist die Multiplett-
 nummer nach MOORE.
 (3) Änderung des Gesamtdrehimpulses.
 (4) Auf die Elektronendichte (in cm⁻³) bezogene Dämpfungsbreiten (in sec⁻¹);
 mit Fehlern > 10% behaftete Werte sind durch : gekennzeichnet.

(1) λ Å	(2) Multiplett	(3) $J - J'$	(4) $\gamma/n_e \cdot 10^5$
Zn I: Grundkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 {}^1S_0$			
4810.5	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 3d^{10} 4s({}^2S) 5s {}^3S$	2 — 1	1.34
4722.2	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 3d^{10} 4s({}^2S) 5s {}^3S$	1 — 1	1.33:
4680.1	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 3d^{10} 4s({}^2S) 5s {}^3S$	0 — 1	0.72
(2)			
3072.2	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 3d^{10} 4s({}^2S) 6s {}^3S$	2 — 1	1.40
3035.8	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 3d^{10} 4s({}^2S) 6s {}^3S$	1 — 1	1.24:
3018.4	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 3d^{10} 4s({}^2S) 6s {}^3S$	0 — 1	1.15:
(5)			
3345.0	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 3d^{10} 4s({}^2S) 4d {}^3D$	2 — 3	2.93
3302.6	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 3d^{10} 4s({}^2S) 4d {}^3D$	1 — 2	2.42
3282.3	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 3d^{10} 4s({}^2S) 4d {}^3D$	0 — 1	1.59
(4)			
2800.9	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 4d^{10} 4s({}^2S) 5d {}^3D$	2 — 3	4.71
2770.9	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 4d^{10} 4s({}^2S) 5d {}^3D$	1 — 2	6.11:
2756.5	$3d^{10} 4s({}^2S) 4p {}^3P^\circ - 4d^{10} 4s({}^2S) 5d {}^3D$	0 — 1	3.15
(5)			
Zn II: Grundkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s {}^2S_{1/2}$			
4924.0	$3d^{10} ({}^1S) 4d {}^2D - 3d^{10} ({}^1S) 4f {}^2F^\circ$	5/2 — 7/2	1.98:
4911.7	$3d^{10} ({}^1S) 4d {}^2D - 3d^{10} ({}^1S) 4f {}^2F^\circ$	3/2 — 5/2	1.75:
(3)			
2558.0	$3d^{10} ({}^1S) 4p {}^2P^\circ - 3d^{10} ({}^1S) 5s {}^2S$	3/2 — 1/2	2.53
2502.0	$3d^{10} ({}^1S) 4p {}^2P^\circ - 3d^{10} ({}^1S) 5s {}^2S$	1/2 — 1/2	1.91
(3)			

Messungen der Linienverschiebungen mußten wegen der geringen Lineardispersion des Spektrographen unterbleiben; zudem konnten Vergleichslinien von ZnI bzw. ZnII nur bei solchen Elektronendichten erzeugt werden, die denen im Plasma nahe kamen. Lediglich bei Linien mit niedrigem unteren Niveau führten die elektroden-benachbarten kalten Zonen zu einer asymmetrischen Einsenkung der Emissionslinie, deren Lage zum Intensitätsschwerpunkt bestimmt werden konnte. Die so erhaltenen Verhältnisse von Verbreiterung: Verschiebung liegen zwischen 10 und 15, sind jedoch ziemlich ungenau.

VI. Theoretische Bemerkungen

Eine Abschätzung der Verbreiterung der Zinklinien durch

- a) Thermischen Dopplereffekt
- b) Fremdgasverbreiterung
- c) Eigendruckverbreiterung

ergab durchweg Halbwertsbreiten, die erheblich unter den gemessenen liegen.

Als wichtigste Verbreiterungsursache bleiben Stöße durch geladene Teilchen. Hier spielen auch die Stöße mit geladenen schweren Teilchen eine untergeordnete Rolle, da nach der Stoßdämpfungstheorie [16] die Halbwertsbreiten *et par.* $\sim m_s^{-1/6}$ gehen, (m_s Masse der Störteilchen). Für den ungünstigsten Fall der Wasserstoffionen folgt dann:

$$\gamma_{4\text{el}}/\gamma_{4\text{ion}} = 1836^{1/6} = 3.5. \quad (2)$$

Da bei dem hier vorliegenden Dreikomponenten-Plasma nur etwa die Hälfte der Elektronen vom Wasserstoff geliefert wird, ergibt sich:

$$\gamma_{4\text{el}}/\gamma_{4\text{ion}} \approx 7.$$

Dieses Ergebnis erfährt keine wesentliche Veränderung durch die Vernachlässigung der anderen Ionen, da hier das Massenverhältnis noch geringer ist.

Zur Deutung unserer Messungen ziehen wir also — als wichtigsten Effekt — die Stoßdämpfung durch Stöße freier Elektronen heran; hierauf weist auch die gute Annäherung der gemessenen Linienprofile durch Dispersionsverteilungen hin.

VII. Vergleich mit Starkeffekten in statischen Feldern und theoretischen Abschätzungen

Abschließend vergleichen wir noch die aus unseren Messungen nach der Stoßdämpfungstheorie [16] mit

$$\gamma_4 = 38.8 \cdot C_4^{2/3} v^{1/3} n_e \quad (3)$$

folgenden adiabatischen Wechselwirkungskonstanten C_4 mit in statischen Feldern gemessenen Starkeffekten und mit theoretischen Abschätzungen.

Statische Starkeffektkonstanten von neutralen Zinklinien (höhere Serienglieder) wurden nach verschiedenen Verfahren von RITTER [12], FUJIOKA [4] und MUNTENBRUCH [11] bestimmt (vgl. auch [13], [17]).

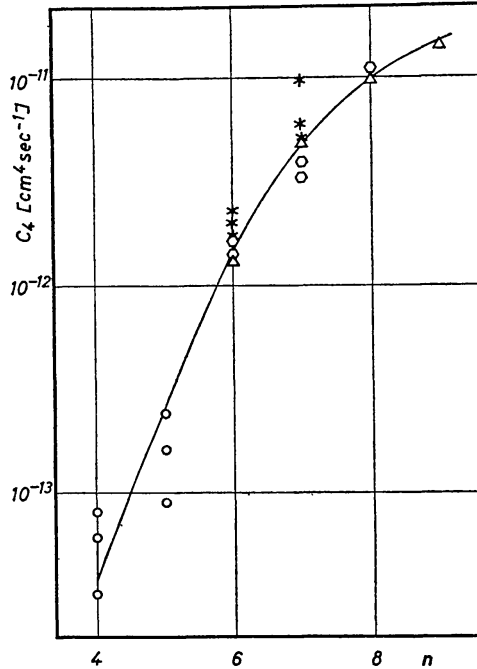


Abb. 3. Die Starkeffektkonstante C_4 als Funktion der Hauptquantenzahl des oberen Niveaus für die Übergänge $4p\ ^3P^\circ - nd\ ^3D$. $\circ$ die Ergebnisse dieser Arbeit; adiabatische Konstanten C_4 nach (3) berechnet. $\diamond$ RITTER [12]. * FUJIOKA [4]. $\triangle$ MUNTENBRUCH [11]. Die ausgezogene Kurve entspricht $C_4 \sim n^{8.2}$

Abb. 3 zeigt einen Vergleich dieser Messungen¹ mit aus (3) berechneten adiabatischen Wechselwirkungskonstanten C_4 , jeweils aufgetragen gegen die Hauptquantenzahl des oberen Niveaus n , für Übergänge $4p\ ^3P^\circ - nd\ ^3D$. Die Ergebnisse unserer Messungen in Verbindung mit den statischen Starkeffektkonstanten ergeben Abhängigkeiten $C_4 \sim n^{8.2}$ bzw. $\sim n^{*6.9}$ (n^* ist die effektive Hauptquantenzahl nach $n^{*2} = R/(\chi_0 - \chi)$). Eine Abschätzung der Konstanten des quadratischen Starkeffekts, wie sie von UNSÖLD [15] ausgeführt wurde, liefert für $n \gg l$ die Abhängigkeit $C_4 \sim n^7$; eine von TRAVING [14] angegebene Abschätzung ergibt hingegen $C_4 \sim n^{*8}$.

Auf Grund der Abschätzungen [14] und [15] berechnete Absolutwerte der Konstanten C_4 weichen bis zu 100fach von unseren Meßwerten ab; derart berechnete Wechselwirkungskonstanten C_4 benutzten BARDOSZ et al. [1], [2] zur Interpretation des Zeitablaufs von Metallfunken.

¹ Bei der Bestimmung der mittleren Verschiebung des Linienschwerpunktes aus den statischen Messungen ist vorausgesetzt, daß die σ -Komponenten das doppelte statistische Gewicht wie die π -Komponenten haben.

Wir danken dem Direktor des Instituts für Experimentalphysik der Universität Kiel, Herrn Prof. Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN, für die vielfältige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Der Bundesminister für wissenschaftliche Forschung förderte sie durch die Bereitstellung von Sachmitteln. Dem Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel danken wir für die Herstellung des Zinkdiäthyls.

Literatur

- [1] BARDOSZ, A., T. VÖRÖS, and U. M. VANYEK: *Spectrochim. Acta* **17**, 692 (1961).
- [2] — — — *Z. Angew. Phys.* **14**, 581 (1962).
- [3] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Bd. IV (Hauptwerk u. 3 Erg.-W.) Berlin: Springer 1922/1929/1942/1963.
- [4] FUJIOKA, Y.: *Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* **5**, 45 (1926).
- [5] GRIEM, H. R.: *Plasma spectroscopy*. New York: Mc Graw Hill 1964.
- [6] KUSCH, H. J.: *Z. Astrophys.* (im Druck).
- [7] —, u. E. R. MEWES: *Z. Naturforsch.* **22 a**, 676 (1967).
- [8] MAGDEBURG, H., u. U. SCHLEY: *Z. Angew. Phys.* **20**, 465 (1965).
- [9] MEWES, E. R.: Diplomarbeit Kiel 1966 (unveröffentlicht).
- [10] MOORE, CH. E.: A multiplet table of astrophysical interest, Rev. Ed. NBS, Techn. Note No. 36, Washington 1959; — An ultraviolet multiplet table NBS. Washington 1950.
- [11] MUNTENBRUCH, H.: *Spectrochim. Acta* **16**, 1031 (1960).
- [12] RITTER, M.: *Ann. Phys.* **59**, 170 (1919).
- [13] STARK, J.: *Handbuch der Experimentalphysik*, Bd. XXI. Leipzig: Akademische Verlagsges. 1927.
- [14] TRAVING, G.: *Über die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien*. Karlsruhe: Braun 1960.
- [15] UNSÖLD, A.: *Ann. Phys.* **82**, 355 (1927).
- [16] — *Physik der Sternatmosphären*. 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1955.
- [17] VERLEGER, H.: *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, Bd. 18. Berlin: Springer 1939.

Dr. HANS JÜRGEN KUSCH,
ERHARD OBERSCHELP
Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel
2300 Kiel, Olshausenstr. 40/60