

Diese Rechnung zeigt im übrigen, daß alle Ergebnisse sehr empfindlich von der Funktion  $G$  bzw.  $G^{(1)}$  abhängen ( $D_+$  hat einen ganz anderen Charakter als  $\Delta D_+$ ). Die durch die Blochsche Näherung gemachte Vernachlässigung kann daher eine radikale Abänderung der Folgerungen nach sich ziehen. Daher darf der Wert dieser vereinfachten Feldtheorie in ihrer Anwendung auf den Festkörper nicht überschätzt werden.

Auf das Problem der (endlichen) Selbstenergie sind wir nicht eingegangen, indem wir den Graphen der Abb. 2 wegließen. Da diese hier aber eine reale physikalische Bedeutung haben muß und sie auch Beiträge von der gleichen Größenordnung gibt wie die anderen Anteile, darf man dies eigentlich nicht tun<sup>12</sup>. Lediglich für unsere Betrachtung hinsichtlich gebundener Zustände spielte sie ersichtlich keine Rolle.

Es sei bemerkt, daß die (inhomogene) Bethe-Salpeter-Gleichung eine bequeme näherungsweise Berechnung der Eigenfunktionen gestattet. Unge-

eignet ist die dagegen (wegen des kontinuierlichen Energiespektrums für  $E > 0$ ) zur Berechnung des Wechselwirkungsanteils der Energie, der ohnehin nur formale Bedeutung hat.

Es sei auf die Untersuchung von Levy<sup>13</sup> hingewiesen, der zeigt, daß die Beschränkung auf die „Leiternäherung“ in den relativistischen Korrekturgliedern zu falschen Ergebnissen führt. Da wir hier z. Tl. formal „relativistisch“ rechnen (die Schallgeschwindigkeit ist ja durchaus nicht als groß gegen die auftretenden Elektronengeschwindigkeiten anzusehen!), müßte eine Überprüfung mit dem Tamm-Dancoff-Formalismus durchgeführt werden.

Herrn Prof. Dr. Ludwig habe ich für zahlreiche fördernde Diskussionen sehr zu danken.

<sup>12</sup> Froehlich hat in seiner ersten Arbeit zur Supraleitung<sup>4</sup> diesen Term weggelassen, später<sup>5</sup> qualitativ berücksichtigt.

<sup>13</sup> M. M. Levy, Phys. Rev. 88, 72 [1952].

## Negative Ionen bei Dissoziation von HCl und HBr durch Elektronenstoß

Von H. GUTBIER und H. NEUERT

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

(Z. Naturforschg. 9a, 335–337 [1954]; eingegangen am 26. Januar 1954)

Die durch Elektronenstoß in HCl und HBr zahlreich entstehenden  $\text{Cl}^-$ , bzw.  $\text{Br}^-$ -Ionen werden massenspektrometrisch registriert. Bei beiden Substanzen ist die Entstehung negativer Ionen durch Dissoziation in  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{Br}^-$  recht häufig. Durch Elektroneneinfangsprozesse treten im Bereich kleiner Elektronenenergien schmale ausgeprägte Intensitätsmaxima auf mit Appearance-Potentialen von  $0,8 \pm 0,3$  eV für die  $\text{Cl}^-$ - und von  $0,6 \pm 0,3$  eV für die  $\text{Br}^-$ -Ionen. Daneben wird bei etwas höheren Elektronenenergien noch ein zweites schwaches Intensitätsmaximum beobachtet.

In  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  entstehen bei Elektronenstoß, wie z. B. Untersuchungen von Blewett<sup>1</sup> gezeigt haben, negative Ionen mit beträchtlicher Häufigkeit. In der hier vorliegenden Untersuchung wurde in HCl und HBr nach negativen Ionen gesucht. Der Nachweis derselben wurde mit Hilfe eines Massenspektrometers geführt. Dabei ließ sich in einfacher Weise die positive mit der negativen Ionenbeschleunigungsspannung vertauschen<sup>2</sup>. Die Energie der stoßenden Elektronen konnte zwischen praktisch null und 135 eV variiert werden. Das Gas trat direkt in das Ionisierungskästchen ein. Eine zusätzliche Diffusionspumpe an der Ionenquelle sorgte dafür,

dass das Gas in der Umgebung der Heizfäden größtenteils eher abgesaugt wurde, bevor es in das Ionisierungskästchen gelangen konnte.

Die Ausbeute an negativen Ionen war bei beiden Gasen erheblich. Die Gesamtintensität war bei HBr noch größer als bei HCl. In beiden Fällen wurden nur die negativ geladenen Halogenionen gefunden.  $\text{H}^-$ - oder  $(\text{HBr})^-$ - bzw.  $(\text{HCl})^-$ -Ionen konnten mit der hier zur Verfügung stehenden Nachweisempfindlichkeit nicht beobachtet werden.

Die Bildung negativer Ionen durch Elektronenstoß kann auf zweierlei Arten erfolgen: [1]. Durch einen Elektroneneinfangsprozeß. Die zu diesem

<sup>1</sup> J. Blewett, Phys. Rev. 49, 900 [1936].

<sup>2</sup> H. Neuert, Z. Naturforschg. 8a, 459 [1953].



Vorgang benötigte Mindestenergie des Elektrons ist  $D(\text{HX}) - EA(\text{X})$ , wenn  $D(\text{HX})$  die Dissoziationsenergie des Moleküls HX und  $EA(\text{X})$  die Elektronenaffinität des Halogenatoms X ist (vgl. hierzu<sup>3,4</sup>). [2]. Durch Dissoziation in  $\text{H}^+$  und  $\text{X}^-$ . Die Mindestelektronenenergie für diesen Prozeß ist  $D(\text{HX}) - EA(\text{X}) + IP(\text{H})$ , ist also um die Ionisierungsenergie  $IP(\text{H})$  des Wasserstoffatoms größer als beim Prozeß [1]. Beide Energiebilanzen werden komplizierter, wenn man noch berücksichtigt, daß die bei der Dissoziation entstehenden Bruchstücke kinetische Energie haben oder sich in einem angeregten Zustand befinden können. Doch hat sich gezeigt, daß in zahlreichen Fällen die Prozesse auch mit der kinetischen Energie Null auftreten und daß Prozesse mit Anregungsenergie selten sind, so daß dann für die Appearance-Potentiale der beobachteten Ionen die oben genannten einfachen Beziehungen gelten. Das benutzte Massenspektrometer bot keine Möglichkeit, sichere Aussagen über die bei der Dissoziation auftretenden kinetischen Energien der Ionen zu machen.

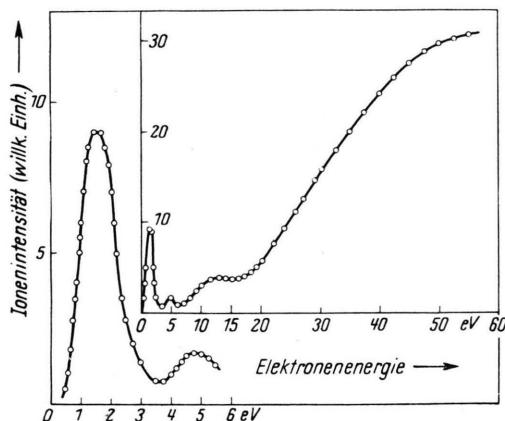


Abb. 1. Br<sup>-</sup>-Ionen aus HBr bei Elektronenstoß.

### Meßresultate

a) *HBr*. Abb. 1 zeigt die gemessene Abhängigkeit der Ionenintensität von der Elektronenenergie. Hier fällt die große Häufigkeit an negativen Ionen bei den höheren Elektronenenergien auf. Bei kleinen Elektronenenergien ist ein schmales, aber ausgeprägtes Intensitätsmaximum bei etwa 1,5 eV vor-

<sup>3</sup> H. D. Hagstrum, Rev. Mod. Phys. **23**, 185 [1951].

<sup>4</sup> H. Neuert, Angew. Chem. **65**, 454 [1953].

<sup>5</sup> C. A. McDowell u. J. W. Warren, Trans. Faraday Soc. **48**, 1084 [1952].

<sup>6</sup> H. Neuert u. O. Rosenbaum, Naturwissenschaften **41**, 85 [1954].

handen. Bei etwas höheren Energien trat noch ein zweites, schwächeres Maximum auf. Die Intensität der zweiten Ionengruppe war bei den verschiedenen Messungen nicht konstant; sie scheint vor allem noch vom Gasdruck abzuhängen. Im Mittel war sie etwa 10-mal schwächer als die der ersten Gruppe. Schließlich wurde etwa im Bereich des ersten ansteigenden Teils der Intensitätskurve für die Reaktion [2] noch ein weiteres breites Intensitätsmaximum festgestellt.

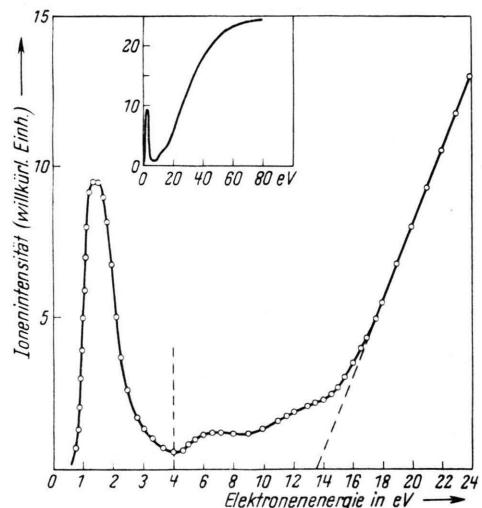


Abb. 2. Cl<sup>-</sup>-Ionen aus HCl bei Elektronenstoß.

Die gemessenen Werte für die Elektronenenergien geben infolge von Voltspannungs- und anderen notwendigen Korrekturen noch nicht die wirkliche Elektronenenergie an. Die erforderlichen Korrekturen wurden aus Messungen von kritischen Energien schon bekannter Elektroneneinfangsprozesse (z. B. (CN)<sup>-</sup> aus (CN)<sub>2</sub> und O<sup>-</sup> aus O<sub>2</sub> nach<sup>5</sup>, O<sup>-</sup> aus SO<sub>2</sub> nach<sup>6</sup>) ermittelt\*.

Somit wurden für die Appearance-Potentiale sowohl des Prozesses [1] als auch [2] die in Tab. 1 zusammengestellten Werte gefunden.

b) *HCl*. Die bei HCl gefundene Abhängigkeit der Intensität negativer Cl-Ionen von der Elektronenenergie (Abb. 2) hat einen ähnlichen Verlauf wie bei HBr. Der Einfangsresonanzprozeß ist bereits von Nier und Hanson<sup>7</sup> gefunden worden. Ein zweites

\* Die Messungen wurden von Herrn cand. phys. O. Rosenbaum durchgeführt.

<sup>7</sup> A. O. Nier u. E. E. Hanson, Phys. Rev. **50**, 722 [1936].

Maximum ist hier nur noch schwach zu erkennen. Die Appearance-Potentiale sind in Tab. 1 mit aufgenommen worden.

	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$
Appearance-Potentiale für Prozeß [1], gemessen theoretisch, für kinetische Energie null	$0,8 \pm 0,3$ 0,65	$0,6 \pm 0,3$ 0,18
Maximum der 1. Gruppe	$1,4 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,3$
Appearance-Potentiale für 2. Gruppe für Prozeß [2]	$4 \pm 1$	$3,9 \pm 0,5$
gemessen theoretisch	$13,6 \pm 0,5$ 14,25	$13,4 \pm 0,5$ 13,8
Dissoziationsenergie Elektronenaffinität	4,43 3,78	3,72 3,52

Tab. 1. Appearance-Potentiale in eV von  $\text{Cl}^-$  aus HCl und  $\text{Br}^-$  aus HBr.

### Diskussion

Ohne Zweifel sind die bei den jeweils niedrigsten Elektronenenergien gefundenen Gruppen den Einfangsresonanzprozessen gemäß [1] zuzuschreiben. Die nach der Rechnung [ $D(\text{HX}) - EA(\text{X})$ , ohne kinetische Energie] erwarteten Werte für die Appearance-Potentiale liegen zwar beim  $\text{Cl}^-$  und auch beim  $\text{Br}^-$  etwas niedriger als die gemessenen Werte. Dies mag zum Teil noch von der Ungenauigkeit in der Eichung der Elektronenenergie-Skala herrühren, kann aber auch kinetischen Energien der Dissoziationsprodukte zuzuschreiben sein. Hierzu sind weitere Untersuchungen wünschenswert. Die zweite, erheblich schwächere Gruppe weist bei beiden Substanzen ein Appearance-Potential auf, das innerhalb der Meßgenauigkeit jeweils annähernd gerade um den Betrag der Elektronenaffinität höher liegt als bei [1]. Dies gibt vielleicht einen Hinweis auf die Herkunft dieser Ionen.

Sie könnten durch Prozesse folgender Art gebildet werden: Es erfolgt zunächst durch Elektronenstoß

eine Dissoziation in  $\text{H} + \text{X}$ . Nach der Dissoziation fängt das Halogen-Atom das durch den Stoß verlangsamte Elektron ein, wobei die Bindungsenergie desselben als Strahlungsenergie emittiert wird. Also:  $\text{e} + \text{HX} \rightarrow \text{H} + \text{X} + \text{e}$ ;  $\text{X} + \text{e} \rightarrow \text{X}^- + h\nu$ . Nach theoretischen Betrachtungen ist z. B. beim Sauerstoff die Wahrscheinlichkeit für das Einfangen eines Elektrons bei kleinen Energien am größten<sup>8</sup>. So wäre auch verständlich, warum die beobachtete Gruppe gerade bei einer Energie der stoßenden Elektronen etwa gleich (oder wenig größer) der Dissoziationsenergie gefunden wird. Die nach der Dissoziation dem Elektron verbleibende Energie ist dann nur noch sehr gering. Die Appearance-Potentiale der ersten und der zweiten negativen Ionengruppe müßten sich dann gerade um die Elektronenaffinität unterscheiden, was durch die Messung durchaus wiedergegeben wird. Möglicherweise ist die kürzlich bei negativen Ionen aus  $\text{H}_2\text{Se}$  beobachtete<sup>2</sup> zweite Ionengruppe ebenfalls aus einem solchen Vorgang entstanden.

Bei dem Intensitätsmaximum im Bereich um 10 eV Elektronenenergie handelt es sich vermutlich um negative Ionen, die durch nicht ohne weiteres übersehbare sekundäre Prozesse im Gas oder an den Wänden entstanden sind. Eine Bildung derselben aus kleinen Beimengungen von  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{Br}_2$  kann man allerdings ausschließen, da das Appearance-Potential von  $\text{Br}^-$  aus  $\text{Br}_2$  von Blewett<sup>1</sup> bei wesentlich niedrigeren Werten gefunden worden ist.

Die große Intensität an negativen Ionen bei höheren Elektronenenergien ist mit Sicherheit dem Prozeß [2] zuzuordnen. Innerhalb der hier angenommenen Meßgenauigkeit stimmen die erwarteten Appearance-Potentiale mit den gemessenen überein (vgl. Tab. 1).

<sup>8</sup> H. S. Massey, Negative Ions, Cambridge Univ. Press, London 1950.