

# Massenspektrometrische Untersuchungen über die Bildung von $(HeNe)^+$ in der positiven Säule

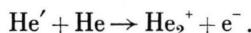
Von M. PAHL und U. WEIMER

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen  
(Z. Naturforsch. 12 a, 926—931 [1957]; eingegangen am 19. September 1957)

Die positive Säule von Glimmentladungen in Gemischen aus He und Ne enthält u. a. kleine Mengen des bisher nicht bekannten heteronuklearen Edelgas-Moleküls ( $HeNe$ )<sup>+</sup>. Der Nachweis wird erbracht durch massenspektrometrische Analyse der Ionen-Effusionsströme aus der stationären positiven Niederdruck-Säule. Die relative Intensität des Ionenstromes der Masse 24 steigt mit wachsendem Totaldruck und weist bei einem Mischungsanteil von 20—30% Ne ein Maximum auf (ca. 4‰ der Atomionen  $He^+$  und  $Ne^+$  bei einem Totaldruck von 1,8 Torr).  $HeNe^+$  tritt um eine Größenordnung seltener auf als  $He_2^+$  oder  $Ne_2^+$  in den betreffenden reinen Edelgasen. Es werden Meßkurven mitgeteilt und als wahrscheinlichste Deutung der  $HeNe^+$ -Bildung die Reaktion:  $He' + Ne \rightarrow HeNe^+ + e^-$  diskutiert ( $He'$ : angeregtes He).

In Ne-A-Gemischen findet sich kein  $NeA^+$  oberhalb einer Nachweisgrenze von 0,5‰.

Die Existenz von homonuklearen Edelgas-Molekülen ( $He_2^+$ ,  $Ne_2^+$  usf.) in der stationären positiven Säule von Glimmentladungen in reinen Edelgasen ist schon seit einiger Zeit bekannt<sup>1</sup>. Aus der Zunahme der Rate Molekülionen/Atomionen mit wachsendem Gasdruck, die insbesondere MORRIS genauer untersucht hat, geht hervor, daß die Bildung eines Moleküls hauptsächlich durch Reaktion eines hochangeregten Atoms ( $He'$ ) mit einem anderen im Grundzustand sich befindenden erfolgt, gemäß dem Beispiel



Die einen gleichsinnigen Gang der obigen Rate mit dem Gasdruck erforderte Dreierstoß-Reaktion



erscheint nach MORRIS im Falle des Heliums sehr wenig wahrscheinlich. Bei den anderen Edelgasen fehlen für quantitative Rechnungen genauere Daten über die Wirkungsquerschnitte.

An heteronuklearen Ionen sind vor allem die Edelgas-Hydride im Kanalstrahl schon sehr lange bekannt. Sie treten auch in der positiven Säule auf, bei geringer  $H_2$ -Zugabe sogar mit *überwiegender Intensität* gegenüber den Atomionen. Über heteronukleare Molekülionen aus verschiedenen Edelgasen sind uns jedoch bisher keine sicheren Angaben be-

kannt. DRUYVESTEYN<sup>2</sup> hat im negativen Glimmlicht in He-Ne-Gemischen 2 optische Banden beobachtet und als deren wahrscheinlichen Träger ein  $HeNe$ -Molekül oder -Ion bezeichnet. MORRIS erwähnt die Suche nach  $(KrXe)^+$  mit negativem Erfolg. Bei Untersuchungen von He-Ne-Gemischen verschiedener Zusammensetzung ist es uns gelungen, die Existenz der Ionenmassen 24 und 26 ( $^{20}NeHe^+$  und  $^{22}NeHe^+$ ) sicherzustellen<sup>3</sup>. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

## 1. Meßmethode

Die Entladung brennt in einem Glasrohr, dessen Durchmesser im Bereich der positiven Säule 0,7 cm beträgt. Vor den beiden Elektroden verläuft sie in Kühlfallen, die mit flüssigem Stickstoff beschickt sind, um kondensierbare Verunreinigungen möglichst auszuschalten. He und Ne werden in einer eigenen Glasapparatur mit definierten Partialdrücken gemischt und in das Entladungsrohr mit angeschlossenem Vorratsbehälter eingefüllt. Die Ionen effundieren aus der positiven Säule durch ein Loch in der Glaswand<sup>4,5</sup> ( $\phi = 50 \mu$ ), werden anschließend ionenoptisch gesammelt und beschleunigt einem richtungsfokussierenden Massenspektrometer zugeführt. Letzteres ist vom 60°-Typ, Ablenkradius 20 cm, Auflösungsvermögen mit Elektronenstoß-Ionenquelle 250 : 1 ohne besonderen Aufwand. Die Entladung wird — wenn nicht besonders angegeben — mit 3 mA betrieben, der Totaldruck der Gasmischung zwischen 2 und 0,6 Torr variiert. In diesem Druckbereich

<sup>1</sup> F. L. ARNOT u. M. B. M'Ewen, Proc. Roy. Soc., Lond. A **171**, 106 [1939]. — J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951]. — J. A. HORNBECK, Phys. Rev. **80**, 297 [1950]; **84**, 615 [1951]. — A. V. PHELPS u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **86**, 102 [1952]. — D. MORRIS, Proc. Phys. Soc., Lond. **68**, 11 [1955].

<sup>2</sup> M. J. DRUYVESTEYN, Nature, Lond. **128**, 1076 [1931].

<sup>3</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Naturwiss. **44**, 487 [1957].

<sup>4</sup> M. PAHL, Z. Naturforsch. **12 a**, 632 [1957].

<sup>5</sup> U. WEIMER, Dissertation Tübingen, noch unveröffentlicht.

sind die eine Energie-Inhomogenität der Ionen verursachenden Plasmaschwankungen genügend gering, so daß noch eine Massen-Auflösung 40 : 1 sicher erreicht werden kann. Bei Zugabe von geringen Mengen  $\text{H}_2$  nehmen die Plasmaschwankungen erheblich zu. Die stärksten registrierten Ionenströme von  $\text{He}^+$  und  $\text{Ne}^+$  betragen bis zu  $10^{-9}$  Amp., die Nachweisgrenze liegt, bedingt durch die Schwankungen der Entladung, bei  $2 \cdot 10^{-14}$  Amp. Die Effusion der neutralen Gase bewirkt eine langsame Abnahme des Totaldruckes im Entladungsrohr und Vorratsvolumen, wodurch die Meßzeiten für die insgesamt etwa 25 zu beobachtenden Massenlinien auf ca. 15 Min. beschränkt sind. Aus diesen Gründen ist die Meßgenauigkeit geringer als bei der Massenspektrometrie mit Elektronenstoß-Ionenquellen.

## 2. Prüfung auf Fremdionen

An Fremdionen waren immer  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ , dementsprechend  $\text{HeH}^+$  und  $\text{NeH}^+$ , sowie die Massen 28 ( $\text{CO}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{Si}^+$ ) und 44 ( $\text{CO}_2^+$ ) vorhanden, ferner in schwachen Spuren Kohlenwasserstoff- und Wasserreste. Die Intensitäten der Hydrid- und Kohlenwasserstoff-Störlinien hingen stark von  $\text{H}_2$ -Beimengungen und von der Kühlung der Ausfrierfallen ab.

Die positive Säule in den spektralreinen Gasen He und Ne (Fa. Linde) wurde je gesondert auf positive Fremdionen hin untersucht, insbesondere bei den Massenzahlen 24 und 26. Ionen der Masse 24 traten hierbei niemals auf, auch nicht bei absichtlicher Zugabe von  $\text{H}_2$ . Die Masse 26 war hingegen öfter noch spurenweise vertreten, vermutlich als Kohlenwasserstoffrest  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ . Bei Zugabe von nicht speziell gereinigtem  $\text{H}_2$  (bis zu 0,5%) wurden die Kohlenwasserstofflinien  $\text{C}_2\text{H}_x^+$  ( $x = 1, 2, \dots, 5$ ) und damit auch 26 erheblich stärker beobachtet. Eine völlig wasserstofffreie Entladung konnte wegen der Verwendung von Fettdichtungen (Silicon-Hochvakuumfett) nicht erreicht werden.

Da bekanntmaßen bei der Elektronenstoß-Dissociation von Kohlenwasserstoffen  $^{12}\text{C}_2^+$  viel seltener auftritt als  $\text{C}_2\text{H}_x^+$ , und da wir in *fremdionenarmen He-Ne-Gemischen* die Ionenmasse 24 im Maximumgebiet stets etwa 10-mal stärker erhalten haben als 27 ( $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ), erachten wir für sichergestellt, daß der Ionenstrom der Masse 24 ( $i_{24}$ ) praktisch allein dem gesuchten  $\text{HeNe}^+$  zugeordnet werden darf.

Einige mit äußerst schwachen Störlinien (sehr geringe  $\text{H}_2$ -Verunreinigung) erzielte Messungen an He-Ne-Gemischen ergaben für das Verhältnis  $i_{24}/i_{26}$  mit 10 : 1 die natürliche Isotopenrate des Neons innerhalb eines Fehlers von ca.  $\pm 15\%$ .

Die relativen Intensitäten der Störmassen wie der Molekülionen (außer  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  und  $\text{He}_2^+$ ) nehmen mit steigendem Totaldruck zu.

## 3. Ergebnisse an He-Ne-Gemischen

Die einzelnen Ionenströme  $i_x$  werden im folgenden Text bezeichnet durch die Massenzahl der betreffenden Ionenart als Index  $x$ :

Strom:  $i_4 \quad i_5 \quad i_{20} \quad i_{21} \quad i_{22} \quad i_{23} \quad i_{24} \quad i_{26}$   
Ion:  $\text{He}^+ \quad \text{HeH}^+ \quad {}^{20}\text{Ne}^+ \quad {}^{20}\text{NeH}^+ \quad {}^{22}\text{Ne}^+ \quad {}^{22}\text{NeH}^+ \quad \text{He}^{20}\text{Ne}^+ \quad \text{He}^{22}\text{Ne}^+$

Auf den Abbildungen bedeuten die Ionensymbole bereits die betreffenden Ionenströme. Eckige Klammern [] = Teilchendichten.

Insgesamt haben wir Mischungen von 1% bis 92% Ne untersucht. Die relativen Stromanteile der Atomionen  $\text{He}^+$  und  $\text{Ne}^+$  (bezogen auf die Summe  $i_4 + i_{20} + i_{22}$ ) sind in Abb. 1 als Funktionen des Mischungsgrades und des Totaldruckes  $p$  als Parameter wiedergegeben. An den gemessenen Kurven macht sich der Unterschied der Ionisierungsspannungen ( $U_{\text{He}} = 24,46$  V,  $U_{\text{Ne}} = 21,56$  V) deutlich bemerkbar, indem die Rate  $i(\text{Ne}^+)/i(\text{He}^+)$  – bei fester Mischung – mit wachsendem Totaldruck, d. h. sinkender Elektronentemperatur  $T_e$ , durchweg zunimmt infolge bevorzugter Bildung von  $\text{Ne}^+$  gegenüber  $\text{He}^+$ .

Bei Zugabe von geringen Mengen  $\text{H}_2$  zeigt sich, daß Streuungen außerhalb der Ablesefehler mit den

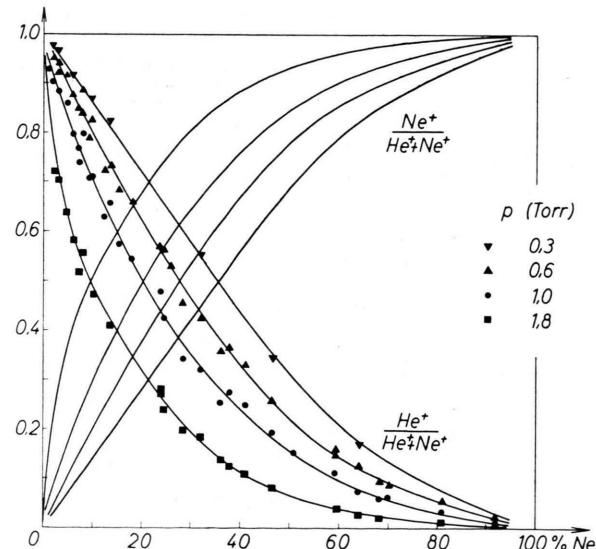


Abb. 1.  $\text{He}^+$ - und  $\text{Ne}^+$ -Ströme in Abhängigkeit von der Gas-mischung. Parameter: Totaldruck.

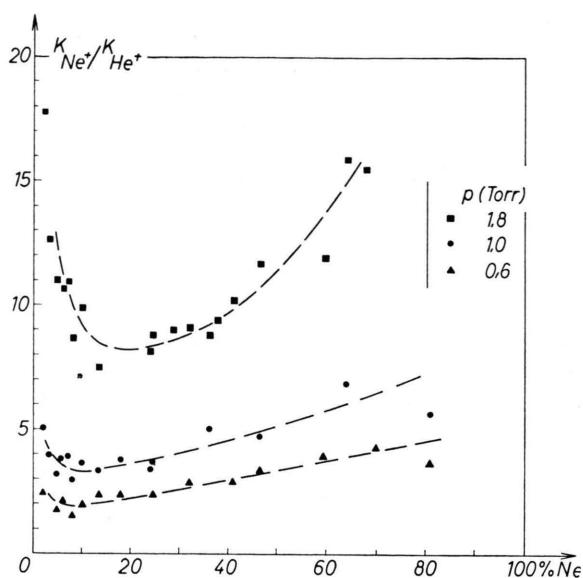
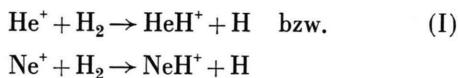


Abb. 2. Meßwerte

$$\frac{K_{Ne^+}}{K_{He^+}} = \left( \frac{i(Ne^+) + i(NeH^+)}{i(He^+) + i(HeH^+)} \right) \frac{[He]}{[Ne]}$$

gegen den Mischungsgrad. Parameter: Totaldruck.

Bildungen von  $HeH^+$  und  $NeH^+$  zusammenhängen, die sich jeweils spezifisch zuungunsten der Atomionenströme von  $He^+$  und  $Ne^+$  auswirken, wenn die Hydridionen überwiegend nach den Reaktionen



entstehen. Dieser Reaktionstyp ist von STEVENSON und SCHISSLER<sup>6</sup> für  $AH^+$  und  $KrH^+$  durch Messungen der Auftrittspotentiale sichergestellt und von uns für  $AH^+$  in der positiven Säule nachgewiesen worden<sup>7</sup>.

In Abb. 2 sind gemessene Werte von

$$\frac{(i_{20} + i_{21} + i_{22} + i_{23})}{(i_4 + i_5)} \frac{[He]}{[Ne]} = \frac{K_{Ne^+}}{K_{He^+}}$$

als Funktionen des Ne-Gehaltes bei 3 verschiedenen Drucken aufgetragen.  $K_{Ne^+}/K_{He^+}$  bedeutet das Verhältnis der Bildungskonstanten von  $Ne^+$  und  $He^+$ , wenn beide Ionenarten vorwiegend durch einfachen Elektronenstoß entstehen. Entsprechend dem Reaktionsschema (I) werden erst mit der Einbeziehung der Hydrid-Ionenströme  $i_5$ ,  $i_{21}$  und  $i_{23}$  jeweils die

gesamten Bildungsraten der Atomionen  $He^+$  und  $Ne^+$  erfaßt. Diese Berücksichtigung der Hydridbildung ist deshalb erforderlich, weil mit abnehmendem He-Gehalt der Mischung  $i_5/i_4$  stärker ansteigt als  $i_{21}/i_{20}$ . Bei 1,8 Torr überschreitet die Rate  $i_5/i_4$  ab 70% Ne bereits den Wert 1.

Die Kurven in Abb. 2 zeigen jede ein Minimum, das mit höherem Druck ausgeprägter wird.  $K_{Ne^+}/K_{He^+}$  ist eine Funktion der Elektronentemperatur infolge der Differenz der Ionisierungsenergien von He und Ne; dementsprechend weist die Brennspannung der Röhre bei denselben Mischungen ein Maximum auf. Da wir im Gebiet des normalen Kathodenfalls arbeiten, darf die Brennspannung  $U_b$ , bzw.  $U_b/p$  als Maß für  $T_-$  gelten.

Bei festem Totaldruck steigt  $K_{Ne^+}/K_{He^+}$  mit höherem Ne-Gehalt an infolge Absinkens der Elektronentemperatur. Der Anstieg der Meßkurven links vom Minimum läßt sich folgendermaßen verstehen: In diesem Bereich wird  $Ne^+$  bereits mit ähnlicher Häufigkeit gebildet wie  $He^+$ , aber  $Ne^+$  besitzt als „Fremdion“ im Ne-armen He eine größere Beweglichkeit als  $He^+$  und bewirkt dadurch die beobachtete Steigerung von  $T_-$ . Nach neuesten Messungen von OSKAM<sup>8</sup> hat die Normal-Beweglichkeit von  $Ne^+$  in reinem He den Wert  $25 \text{ cm}^2/\text{Volt} \cdot \text{sec}$  und ist damit rund 2,5-mal größer als die von  $He^+$  in He.

$K_{Ne^+}/K_{He^+}$  ändert sich bei fester Mischung stärker mit dem Totaldruck als bei  $p = \text{const}$  mit Variation der Mischung, d. h.  $T_-$  hängt stärker vom Totaldruck ab als vom Mischungsgrad.

Der Verlauf der Kurven in Abb. 2 läßt sich wohl nur qualitativ deuten, da selbst bei konstantem Totaldruck die Elektronentemperatur vom Mischungsgrad abhängt. Diese Abhängigkeit ist bestimmt einerseits durch den Unterschied der Ionisierungsfunktionen der beiden Mischungspartner He und Ne, zum anderen durch die Änderung der Beweglichkeiten von  $He^+$  und  $Ne^+$  mit dem Mischungsgrad.

Abb. 3 enthält die gemessenen relativen Intensitäten  $i_{24}/\Sigma i$  ( $\Sigma i = i_4 + i_5 + i_{20} + i_{21} + i_{22} + i_{23}$ ) für verschiedene Gemische und Totaldrucke. Die Relativintensität von  $HeNe^+$  steigt im untersuchten Bereich für feste Mischungen etwa linear mit dem Totaldruck. Sie besitzt ein breites Maximum bei 20 bis 30% Ne, dessen Höhe von ca. 4% bei 1,8 Torr um rund eine Größenordnung tiefer liegt als die Relativ-

<sup>6</sup> D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISSLER, J. Chem. Phys. **23**, 1353 [1955].

<sup>7</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, wird demnächst veröffentlicht; s. a. H. GUTBIER, Z. Naturforsch. **12a**, 499 [1957].

<sup>8</sup> Private Mitteilung.

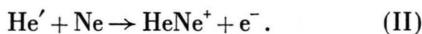
intensität von  $\text{He}_2^+$  oder  $\text{Ne}_2^+$  in den reinen Edelgasen. Die Ströme  $i_{24}$ ,  $i_4$ ,  $i_{20}$  usw. ändern sich einzeln im gemessenen Bereich von 2–5 mA linear mit der Entladungsstromstärke.

Wir haben die Ionenströme aller für die Bildung von HeNe denkbaren Reaktionspartner gemessen. Es hat sich darnach nur für die Rate  $i_{24}/(i_4 + i_5)$  gegen  $[\text{Ne}]$  ein linearer Zusammenhang ergeben, den die Abb. 4 wiedergibt. Sämtliche anderen Raten wie  $i_{24}/i_5$ ,  $i_{24}/i_{22}$ ,  $i_{24}/i_{23}$ ,  $i_{24}/i_8(\text{He}_2^+)$ ,  $i_{24}/i_{40}(\text{Ne}_2^+)$  zeigen kein einfaches Verhalten.

Die Streuungen der Meßpunkte in Abb. 4 röhren teils von Druckänderungen während der Messung her, teils davon, daß die ionenoptische Abbildung der Effusionsblende mit abnehmenden Drucken ( $p \leq 1 \text{ Torr}$ ) etwas massenabhängig wird. Es ist noch zu klären, ob dieser Effekt darauf beruht, daß die verschiedenen Ionenmassen bereits mit unterschiedlicher Energie oder Richtungsverteilung effundieren oder ob es sich um druckabhängige Wirkungen innerhalb oder kurz hinter der Düse handelt. Bei 1,8 Torr beträgt der Meßfehler im Mittel  $\pm 13\%$ .

#### 4. Diskussion

Für die Bildung von  $\text{HeNe}^+$  lassen sich eine ganze Reihe von Reaktionen diskutieren. Wenn man zunächst von Dreierstößen absieht, so erscheint am plausibelsten die Reaktion



Hierbei soll  $\text{He}'$  ein durch Elektronenstoß angeregtes He-Atom bedeuten. Die Lebensdauer des  $\text{He}'$  sei

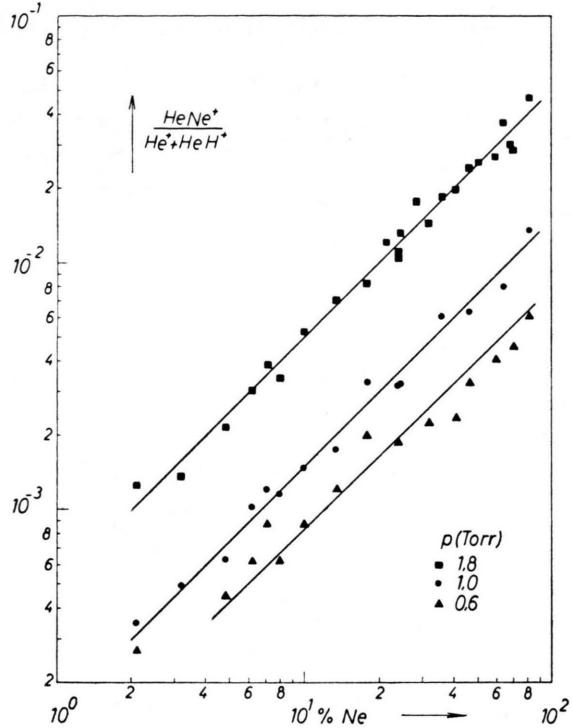
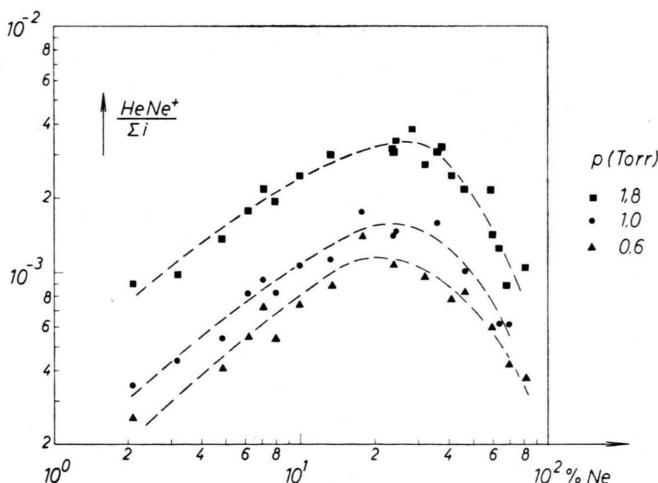


Abb. 4.

Meßwerte  $\frac{\text{HeNe}^+}{\text{He}^+ + \text{HeH}^+}$  in Abhängigkeit vom Ne-Anteil.

$\tau \geq 10^{-8} \text{ sec}$ , d. h. es kann durch Ausstrahlung spontan in He übergehen oder als Metastabiles durch Diffusion zur Wand verschwinden.

Im stationären Fall ist die zeitliche Änderung der Konzentration an  $\text{He}^{20}\text{Ne}^+$

Abb. 3. Relative Intensität von  $\text{HeNe}^+$ .  
 $\Sigma i = \text{He}^+ + \text{HeH}^+ + \text{Ne}^+ + \text{NeH}^+$ .

$$\frac{\partial [\text{HeNe}^+]}{\partial t} = 0 = K_1 [\text{He}'] [\text{Ne}] - (1/\alpha) i_{24}, \quad (1)$$

wenn keine Volumen-Rekombination oder anderweitige Verluste an  $\text{HeNe}^+$  auftreten außer dem Wandstrom  $(1/\alpha) i_{24}$  [ $K_1$ : Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion (II);  $\alpha$ : Proportionalitätsfaktor zwischen Wand- und Effusionsstrom].

Ferner gilt

$$\frac{\partial [\text{He}']}{\partial t} = 0 \approx K' [\text{He}] [\text{e}^-] - \frac{[\text{He}]}{\tau} \quad (2)$$

( $K'$ : Konstante), wenn der Verlust an  $\text{He}'$  praktisch allein durch Ausstrahlung oder Diffusion zur Wand erfolgt. Dies trifft zu, wenn entweder, bei sehr großen Stoßquerschnitten,  $\tau <$  die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen  $\text{He} \rightarrow \text{He}$  bzw.  $\text{He} \rightarrow \text{Ne}$  ist, oder wenn bei größerem  $\tau$  (Metastabile) die Stoßquerschnitte entsprechend klein sind. Andernfalls müßten noch die Verluste an  $\text{He}'$  durch  $\text{He}_2^+$ -Bildung, Stöße II. Art und  $\text{HeNe}^+$ -Bildung miteinbezogen werden.

Aus Gln. (1) und (2) folgt

$$i_{24} = \alpha \tau K_1 K' [\text{He}] [\text{e}^-]. \quad (3)$$

Wenn die  $\text{HeH}^+$ -Bildung gemäß der Reaktion (I) stattfindet und  $\text{He}^+$  sonst keine weiteren Prozesse mehr eingeht, ist die Summe

$$i_4 + i_5 = \alpha K [\text{He}] [\text{e}^-], \quad (4)$$

d. h. proportional der Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{He}^+$ . Mithin ergibt sich

$$\frac{i_{24}}{i_4 + i_5} = \frac{\tau K_1 K'}{K} [\text{Ne}], \quad (5)$$

also bei konstantem Druck und für  $\tau K_1 K'/K = \text{const}$  die Proportionalität der Meßkurven in Abb. 4 und die experimentell bestätigte Unabhängigkeit von der Entladungsstromstärke.

Berücksichtigt man noch die weiteren, in der Rechnung vernachlässigten Verluste an  $\text{He}'$ , so folgt daraus eine schwächer als proportionale Druckzunahme von  $i_{24}/(i_4 + i_5)$ .

Innerhalb des untersuchten Druckbereiches steigt jedoch bei fester Mischung die Rate  $i_{24}/(i_4 + i_5)$  stärker als linear (nahezu quadratisch) mit dem Druck  $p$ . Dies kann nach Gl. (5) zwei Gründe haben:

1. Falls  $\text{He}'$  einen kurzlebigen angeregten Zustand bedeutet, ist  $\tau = \text{const} \approx 10^{-8} \text{ sec}$  anzunehmen. Wenn nun dieser kurzlebige Zustand  $\text{He}'$  genügend tiefer liegt als die Ionisierungsenergie von  $\text{He}$ , d. h. etwas unterhalb von  $\text{Ne}^+$ , dann können — infolge der Energie-Differenz von mindestens 3 Volt — die Bildungskonstanten  $K$  und  $K'$  derart verschiedene Funk-

tionen der Elektronentemperatur  $T_-$  sein in dem Sinne, daß  $K'/K$  monoton mit  $p$  zunimmt. ( $K_1$  hängt nicht von  $T_-$  ab.) Annähernd dieselbe Druckabhängigkeit wie  $i_{24}/(i_4 + i_5)$  zeigt ja bereits die Rate  $i(\text{Ne}^+) + i(\text{NeH}^+)$  (s. Abb. 2). Die Abnahme der Elektronentemperatur mit steigendem Druck bewirkt demnach unter unseren Versuchsbedingungen offenbar bereits eine merkliche Verschiebung innerhalb der Atomionenbildung zugunsten von  $\text{Ne}^+$ . Dies bedeutet aber bei steigendem  $p$  auch allgemein eine relative Mehrerzeugung von niedrigeren Anregungszuständen  $\text{He}'$  gegenüber der  $\text{He}^+$ -Bildung. Man gelangt daher zu dem Schluß, daß die Anregungsenergie  $E_{\text{He}'}$  eines an der  $\text{HeNe}^+$ -Bildung beteiligten kurzlebigen  $\text{He}'$  wesentlich niedriger als 24,46 eV, wahrscheinlich auch noch unterhalb der Ionisierungsenergie von  $\text{Ne}$  liegen sollte, zumal da für  $E_{\text{He}'} > 21,56 \text{ eV}$  überwiegend der Prozeß

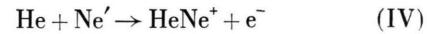


zu erwarten ist.

2. Falls  $\text{He}' = \text{He}^m$  einen genügend langlebigen, metastabilen He-Zustand darstellt, erhält  $\tau$  die Bedeutung einer mittleren Diffusionszeit zur Rohrwand und steigt damit proportional zu  $p$ , wenn der Verlust an  $\text{He}^m$  überwiegend durch die Diffusion zur Wand bedingt ist. Dann folgt in diesem zweiten Fall nach Gl. (5) eine annähernd quadratische Zunahme von  $i_{24}/(i_4 + i_5)$  mit dem Totaldruck. Beim Wirksamwerden von Stößen II. Art  $\text{He}^m \rightarrow \text{Ne}$  würde eine Verkleinerung von  $\tau$  mit wachsendem Ne-Gehalt resultieren\*. Möglicherweise entsteht dann die lineare Beziehung in Abb. 4 durch eine gegenläufige Änderung von  $\tau$  und  $K'/K_{\text{He}^+}$ .

Eine genauere Feststellung des in Frage kommenden Zustandes  $\text{He}'$  läßt sich jedoch mit unseren bisherigen Mitteln nicht treffen, sondern erst durch die Messung des Auftrittspotentials von  $\text{HeNe}^+$ .

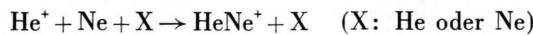
Die nach der Reaktion



folgende Beziehung  $i_{24}/(i_{20} + i_{21}) \sim [\text{He}]$  wird von unseren Meßergebnissen sicher nicht erfüllt. Ebenso kann eine merkliche Beteiligung der homonuklearen Ionen  $\text{He}_2^+$  oder  $\text{Ne}_2^+$  bei der Bildung von  $\text{HeNe}^+$  ausgeschlossen werden.

\* Die Lage des Maximums von  $i_{24}/\sum i$  bei 20–30% Ne (Abb. 3) deutet auf einen merklichen Einfluß solcher Stöße II. Art hin. Siehe hierzu H. B. DARGELO und J. H. ABBINK, Z. Phys. 37, 667 [1926].

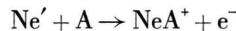
Mit einer Dreierstoß-Reaktion wie



könnten unsere Ergebnisse ebenfalls in Einklang gebracht werden. PHELPS und BROWN<sup>1</sup> nehmen eine solche an bei der He<sub>2</sub><sup>+</sup>-Bildung in einer abklingenden He-Entladung. Unter unseren Versuchsbedingungen treten aber Dreierstöße, die zur HeNe<sup>+</sup>-Bildung führen könnten, viel zu selten auf. Außerdem liegt der Wert des ambipolaren Diffusionskoeffizienten bei uns sicher um 2 bis 3 Größenordnungen höher als bei PHELPS und BROWN, d. h. die Aufenthaltsdauer der Ionen im Plasma ist in der stationären positiven Säule entsprechend geringer als in der abklingenden. Wir halten deshalb eine Bildung von HeNe<sup>+</sup> durch Dreierstöße unter unseren Meßbedingungen für nicht sehr wahrscheinlich und möchten die Deutung nach Reaktion (II) mit geringem Vorbehalt als diejenige bezeichnen, die mit unseren Messungen am besten übereinstimmt.

### 5. Zur Frage nach der Bildung von HeA<sup>+</sup> und NeA<sup>+</sup>

Im bisher beschriebenen System He-Ne besitzt jeder Reaktionspartner Anregungszustände unterhalb der Ionisierungsenergie des anderen. (Erste Anregung von He: 19,77 eV, von Ne: 16,63 eV.) Dagegen ist die Ionisierungsenergie von A (15,76 eV) kleiner als die niedrigsten Anregungsstufen von Ne oder gar He. Aus diesem Grunde dürften die zu (II) analogen Reaktionen



kaum wahrscheinlich sein, da solche Stöße zur A<sup>+</sup>-Bildung führen. Unter unseren Versuchsbedingungen sind auch Dreierstoß-Reaktionen zwischen A<sup>+</sup> und He bzw. Ne nicht zu erwarten.

Nach HeA<sup>+</sup> haben wir nicht gesucht, da die betreffende Massenzahl 44 durch die Störlinie CO<sub>2</sub><sup>+</sup> belegt ist, hingegen nach dem Auftreten der Masse 60 (<sup>20</sup>Ne<sup>40</sup>A)<sup>+</sup> in Ne-A-Gemischen. Das Ergebnis war negativ oberhalb einer Meßunsicherheit von 0,5% der Summe  $i_{20} + i_{40}$ . Die Mischung wurde variiert von 0,6% bis 10% A. Die beiden Atomionen-

ströme von Ne<sup>+</sup> und A<sup>+</sup> waren hier bereits mit einem sehr geringen A-Anteil von rund 1% von gleicher Größenordnung; mit 10% A betrug  $i_{20}/i_{40}$  nurmehr 0,006. Noch extremer wirkte sich erwartungsgemäß A in He aus, wo bereits wenige % A genügten, um sowohl  $i_4$  wie das optische He-Leuchten völlig zu unterdrücken.

Der eine von uns dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Zusatz b. d. Korr.: Der Inhalt dieser Arbeit wurde am 30. 9. 1957 vorgetragen auf der deutschen Physikertagung in Heidelberg. In der anschließenden Diskussion teilte Herr H. J. OSKAM<sup>9</sup> (Eindhoven) eigene, noch unveröffentlichte Meßergebnisse der Elektronendichte im abklingenden Plasma in He-Ne-Gemischen mit, deren Deutung die Annahme von Dreierstoß-Reaktionen erfordert.

In der folgenden Tabelle sind experimentell bestimmte Zahlenwerte der Bildungskonstanten von He<sub>2</sub><sup>+</sup> und HeNe<sup>+</sup> oder Ne<sub>2</sub><sup>+</sup> aufgeführt.

Reaktion	Bildungskonstante $K$ in sec <sup>-1</sup> · Torr <sup>-2</sup> bei 273 °K	Autor
(A) $\text{He}^+ + 2 \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	65	PHELPS und BROWN
(B) $\text{Ne}^+ + 2 \text{He} \rightarrow \text{HeNe}^+ + \text{He}$	1	
(C a) $\text{Ne}^+ + \text{He} + \text{Ne} \rightarrow \text{HeNe}^+ + \text{Ne}$	2600 – 2700 *	OSKAM
(C b) $\text{Ne}^+ + \text{He}_2^+ + \text{He}$		

Tab. 1.

Auf Grund eigener Messungen der totalen Effusionsströme durch die Lochblende können wir mit Hilfe dieser K-Werte eine quantitative Abschätzung der am Aufänger des Massenspektrometers zu erwartenden Ionenströme durchführen. Dabei zeigt sich, daß eine He<sub>2</sub><sup>+</sup>-Bildung nach Reaktion (A) sicher um ein bis zwei Größenordnungen unterhalb unserer Nachweisgrenze liegt. Dementsprechend scheidet die HeNe<sup>+</sup>-Bildung nach Reaktion (B) völlig aus.

Der von OSKAM überraschend hoch gefundene Wert  $K = 2700$  könnte nach Abschätzung „zu Gunsten“ der Reaktion (C a) einen HeNe<sup>+</sup>-Strom bedingen, der die Größenordnung des von uns gemessenen erreicht.

<sup>9</sup> Dissertation Utrecht 1957, wird veröffentlicht in Philips Research Report und referiert auf „Tenth Annual Gaseous Electronics Conference 1957 MIT.“

\* Dieser Wert gilt nur für die beiden Reaktionen (C a) und (C b) zusammen.