

und diejenigen Streuungen

$$\Sigma^{\pm} + {}^n_p \rightarrow \Sigma^{\pm} + {}^n_p \quad \text{und} \quad \Sigma^{\pm} + {}^p_n \rightarrow \Sigma^{\pm} + {}^p_n$$

(Wirkungsquerschnitte σ_{str}^1 bzw. σ_{str}^2)

bei, die die Energie des Hyperons so stark vermindern, daß es den Kern nicht mehr verlassen kann; der Anteil dieser Streuungen sei f . Aus der Ladungsunabhängigkeit dieser Reaktionen folgt unmittelbar die Gleichheit der mit einem Symbol gekennzeichneten Wirkungsquerschnitte und das Verhältnis

$$\frac{\sigma_{\text{str}}}{\sigma_{\text{LA}}} > 0,5 \quad \text{mit} \quad \sigma_{\text{str}} = \frac{\sigma_{\text{str}}^1 + \sigma_{\text{str}}^2}{2}.$$

Nach Berücksichtigung des PAULI-Prinzips¹¹ und Abschätzung von f aus den Montecarlo-Rechnungen

¹¹ R. STERNHEIMER, Phys. Rev. **106**, 1027 [1957].

¹² N. N. BISWAS u. M. CECCARELLI, private Mitteilung.

VON BISWAS und CECCARELLI¹² folgt

$$\sigma_A + 0,53 \sigma_{\text{LA}} + 1,06 \sigma_{\text{str}} = 39 \text{ mb.}$$

Nach den Blasenkammer-Ergebnissen über Σ^- -Einfänge in Ruhe ist $\sigma_{\text{LA}} \sim \frac{3}{4} \sigma_A$ eine vernünftige Annahme. Es folgt dann: $\sigma_A < 22 \text{ mb}$, $\sigma_{\text{LA}} < 16,5 \text{ mb}$ und $8,5 \text{ mb} < \sigma_{\text{str}} < 37 \text{ mb}$ für eine mittlere Σ^- -Hyperon-Energie außerhalb des Kernes von 20 MeV.

Herrn Prof. W. HEISENBERG und Herrn Prof. K. WIRTZ bin ich für die freundliche Aufnahme im Max-Planck-Institut für Physik zu Dank verpflichtet. Den Herren N. N. BISWAS, J. CRUSSARD, K. GOTTSTEIN und besonders M. CECCARELLI danke ich für zahlreiche fördernde Diskussionen. Herrn J. TIETGE für die Durchsicht dieser Arbeit. Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (Bonn) und der Facultad de Ingeniería (Montevideo) möchte ich für zwei Stipendien danken.

Zur Massenspektrometrie an Glimmentladungen

VON M. PAHL und U. WEIMER

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforschg. **13 a**, 745—753 [1958]; eingegangen am 13. Mai 1958)

Der Anschluß eines richtungsfokussierenden 60°-Massenspektrometers an die stationäre positive Niederdruck-Säule zum Zwecke quantitativer Messungen von Ionenstromraten wird beschrieben. Die Ionengewinnung aus dem Plasma erfolgt durch ambipolare Effusion. Ionen, die stark verschiedene Beweglichkeiten besitzen, effundieren nicht mit gleicher Energie. Mittels einer Gegenfeldmethode werden solche Energiedifferenzen festgestellt und gemessen zwischen $\text{Ne}^+ - \text{Ne}_2^+$, $\text{Ne}^+ - \text{NeH}^+$, $\text{He}^+ - \text{He}_2^+$. Die Isotope des Neons haben innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit gleiche Energie. Eine quantitative Abschätzung zeigt, daß Volumen-Rekombinationsprozesse unter den gewählten Bedingungen in He und Ne noch nicht merkbar werden.

Die massenspektroskopische Methode hat speziell bei Untersuchungen von Gasentladungen bisher nur geringe Anwendung gefunden¹, obwohl sie mit am besten geeignet ist für die – zumindest qualitative – Analyse der Ionen im Plasma. Abgesehen vom experimentellen Aufwand haben hauptsächlich wohl die folgenden Gründe methodischer Art einen vielfältigeren Einsatz der Massenspektroskopie in der Plasmaphysik verhindert:

1. Ein Massenanalysator herkömmlicher Art kann nicht im Innern eines „ungestörten“ Plasmas arbei-

ten wie z. B. eine LANGMUIR-Sonde oder ein elektromagnetisches Mikrowellenfeld. Die Ladungsträger müssen vielmehr irgendwie aus dem Plasma herausgeführt und können erst anschließend analysiert werden. Der Anschluß eines Massenspektrometers an ein Plasma muß für quantitative Messungen so beschaffen sein, daß zunächst das Plasma selbst durch die Entnahme relativ kleiner Ionenströme nicht gestört wird und daß zum anderen aus den im Massenspektrometer gemessenen Strömen mit einiger Sicherheit auf die Vorgänge im Innern des Plasmas geschlossen

¹ Abgesehen von Beobachtungen an Gasentladungen bei Experimenten mit vorwiegend massenspektroskopischer Zielsetzung sind uns die folgenden zitierten Arbeiten als solche bekannt, bei denen die Massenspektroskopie ausgesprochen zu Untersuchungen an Niederdruck-Plasmen eingesetzt worden ist: O. LUHR, Phys. Rev. **38**, 1736 [1931]. – O. LUHR, Phys. Rev. **44**, 459 [1933]. – J. L. SPENCER-SMITH, Phil. Mag. **19**, 816, 1016 [1935]. – O. LUHR, J. Chem. Phys. **3**, 146 [1935]. – O. TÜXEN, Z. Phys. **103**, 463 [1936]. – J. W. HIBY, Ann. Phys., Lpz. (5) **34**, 31 [1939]. – F. L.

ARNOT u. M. B. M'EWEN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **171**, 106 [1939]. – R. W. LUNT u. A. H. GREGG, Trans. Faraday Soc. **36**, 1068 [1940]. – R. L. F. BOYD, Nature, Lond. **165**, 142 [1950]. – R. L. F. BOYD, Proc. Phys. Soc., Lond. A **63**, 543 [1950]. – J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951]. – A. V. PHELPS u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **86**, 102 [1952]. – D. MORRIS, Proc. Phys. Soc., Lond. **68**, 11 [1954]. – H. D. BECKEY u. H. DREESKAMP, Z. Naturforschg. **9 a**, 735 [1954]. – H. DREESKAMP, Z. Naturforschg. **12 a**, 876 [1957].



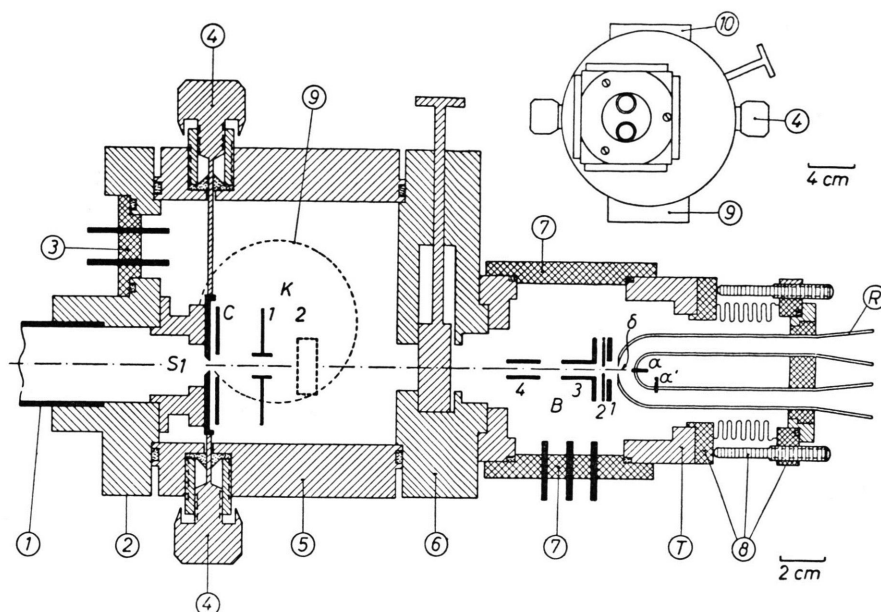


Abb. 1. Vereinfachte, maßstabgerechte Zeichnung des Ionenquellenteils mit angeschlossenem Entladungsrohr. 1 Spektrometerrohr, 2 Flansch des Spektrometerrohres, 3 Auswechselbare Stromzuführung, 4 Mikrometerschrauben zur Spaltverstellung, 5 Ionenquellentopf, 6 Schiebeventil, 7 Auswechselbare Flansche an der Kammer T, 8 Federungskörper mit Stellschrauben zur Justierung der Effusionsdüse δ , 9 Pumpanschluß am Ionenquellentopf, 10 Anschluß zur Druckmessung; B Elektrostatistisches Blendsystem, C Blende zur Spaltbegrenzung, Spalthöhe (Revolverbende), K_1 , K_2 Ablenkkondensatoren, R Entladungsrohr mit Effusionsdüse δ und zwei Sonden α und α' , S_1 Spektrometereintrittsspalt, T Zwischenkammer.

werden kann. Hierfür ist eine Grundbedingung, daß der Austritt der Ladungsträger aus dem Plasma nach einem möglichst definierten Mechanismus erfolgt. Ein solcher ist in der stationären positiven Säule durch die ambipolare Effusion gegeben^{2,3}, bei der jeglicher Kontakt zwischen dem Plasma und Metallblenden vermieden ist.

2. Infolge der Plasmaschwankungen stellt die positive Säule naturgemäß keine Quelle von derart monoenergetischen Ionen dar wie eine übliche Elektronenstoßkammer unter wesentlich niedrigeren Gasdrücken.

3. Es kommt hinzu, daß nicht-isotope Ionen, die stark verschiedene Beweglichkeiten besitzen, nicht mit annähernd gleichen mittleren Energien effundieren. Dieser bisher kaum beachtete Effekt verlangt zur Erzielung gut reproduzierbarer Messungen eine sorgfältige mechanische Justierung und elektrische Potentialeinstellung des ionenoptischen Systems, das die effundierenden Ionen auf den Eintrittsspalt eines richtungsfokussierenden Massenspektrometers führt.

In dieser Arbeit werden eine Apparatur und Meßmethode beschrieben, die den zu stellenden Forderungen möglichst weitgehend entsprechen, sowie Messungen von Energiedifferenzen verschiedenartiger Ionen in He und Ne mitgeteilt.

Apparatur

a) Massenspektrometer

Das richtungsfokussierende Massenspektrometer (magnetisches 60° -Sektorfeld, Ablenkradius 20 cm) war ursprünglich nicht speziell für die hier beschriebenen Messungen, sondern als ein für Versuchszwecke möglichst vielseitig anwendbares Instrument geplant. Leichte Zugänglichkeit zu allen Teilen und die Möglichkeit der Spaltverstellung während des Betriebs waren maßgebende Gesichtspunkte bei der Konstruktion. Demgemäß wurde auf eine vollständig ausheizbare Apparatur bewußt verzichtet.

Die Enden des waagrecht liegenden Rohres (1) sind exzentrisch in zwei Flansche (2) eingelötet, auf denen die verstellbaren Spektrometerspalte (S) angebracht sind (Abb. 1). Dieses Kernstück der Apparatur ist starr mit dem tragenden Gestell verbunden. Beide Flansche sind mit auswechselbaren Stromdurchführungen (3) versehen. Ionenquellen- und Auffängersystem werden auf den Flanschen mechanisch und elektrisch fertig montiert und abgedeckt durch leicht abziehbare zylindrische Töpfe (5) (100 mm ϕ , 100 mm Länge). An diesen befinden sich je eine Druckmeßstelle (10) (Ionisationsmanometer) und zwei Mikrometerschrauben (4), die im Innern auf die geführten Spaltbacken treffen. Die seitliche Lage der Spalte und ihre Weite kann damit während des Betriebes von außen her geändert werden.

² M. PAHL, Z. Naturforsch. **12 a**, 632 [1957].

³ U. WEIMER, Z. Naturforsch. **13 a**, 278 [1958].

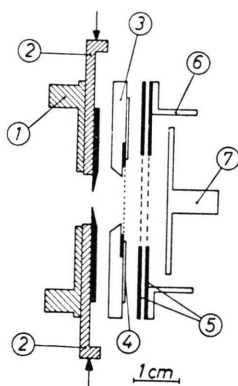


Abb. 2. Ionenauffängersystem. 1 Sockel, 2 Verstellbare Spaltbacken, 3 Fester weiter Spalt, 4 Auswechselbares Gitter für Gegenfeldmessungen, 5 Weitmaschiges Gitter zur Unterdrückung der Sekundärelektronenemission am Auffänger, 6 Geerdeter Abschirmring, 7 Ionenstrom-Auffänger.

Zur Höhenbegrenzung des Eintrittsspalt S_1 dient eine — unter kurzem Lufteinlaß rasch einstellbare — Revolverblende (C).

An beide Töpfe sind über Federungskörper je eine verschiebbar aufgehängte Quecksilber-Diffusionspumpe (Leybold HG 45) mit Stahlkühlfalle und Schiebeventil (70 mm Durchlaß) angeschlossen. Der Enddruck beträgt ca. 10^{-6} Torr, gemessen am Auffängertopf. Als Dichtungsmaterialien dienen Gummiringe und Hutmanschetten. Dieser Aufbau hat sich als zweckentsprechend und sehr betriebssicher erwiesen.

Das Auffängersystem (Abb. 2) ist so ausgebildet, daß mittels eines leicht einsetzbaren Kreuzgitters (4) * (Gitterkonstante 50μ) auch Gegenfeldmessungen der Ionenenergie möglich sind.

Die Messung der Ionenströme am Auffänger erfolgt über einen gegengekoppelten Gleichstromverstärker mit einer Elektrometerröhre als Eingangsstufe.

Der Ablenkmagnet nebst elektronischem Speise- und Regelgerät sowie das Rohr sind von der Fa. Atlas-Werke, Bremen, bezogen, alle übrigen Teile in der eigenen Werkstatt hergestellt **. Die Abtastung des Massenspektrums geschieht nur durch Variation des Magnetfeldes.

Das Spektrometer wurde mit einer Elektronenstoß-Ionenquelle durch die Aufnahme des Quecksilber-Spektrums geprüft. Eine Massenauflösung $M/\Delta M = 250$ konnte ohne besonderen Aufwand bei 1800 Volt Ionenbeschleunigungsspannung sofort erreicht werden.

b) Anschluß des Entladungsrohres an das Massenspektrometer

Die Ionengewinnung aus dem Plasma erfolgt durch ambipolare Effusion ^{2,3}. Abb. 1 zeigt in einer verein-

fachten maßstabgerechten Zeichnung den Anschluß des Entladungsrohres an das Massenspektrometer.

Das Entladungsrohr R ($0,7 \text{ cm } \phi$ im Gebiet der positiven Säule) mit der Effusionsdüse δ ($45 \mu \phi$, 50μ Länge) und zwei Sonden α und α' , ebenso die evakuierbare Kammer T fanden bereits bei früheren Untersuchungen über Effusionsströme aus der positiven Säule Verwendung. Über diese Teile, und die elektrische Schaltung, sowie über die Herstellung der Effusionsdüse wurde schon berichtet ³.

Die Kammer T ist, mittels eines Schiebeventils (6) abschließbar, an den Ionenquellentopf (5) des Massenspektrometers angeschlossen, durch den bei diesen Versuchen das effundierende Neutralgas abgepumpt wird. Vier auswechselbare Flansche (7) an der Kammer T, teilweise mit elektrischen Stromdurchführungen versehen, geben Anschlußmöglichkeiten für weitere Pumpen, so daß die Kammer auch als Druckstufe zwischen Entladungsrohr und Ionenquellentopf Verwendung finden kann.

Der Effusionsblende gegenüberliegend enthält die Kammer T ein zylindersymmetrisches Blendensystem B 1, 2, 3, 4, welches die negativen Ladungsträger abtrennt, die positiven sammelt und auf rund 1800 Volt beschleunigt in Richtung auf den Spalt S_1 führt. Im Ionenquellentopf befindet sich ein gekreuztes Paar Ablenkkondensatoren K 1 und K 2 für vertikale und horizontale Richtungskorrekturen des Strahls. Der Ionenlaufweg Düse — Spektrometerspalt beträgt 180 mm. Er könnte — nach inzwischen gemachten Erfahrungen mit permanenten Gasen — zweckmäßigerweise kürzer gehalten werden. Der mechanische Zusammenbau der einzelnen Teile ist durch die Verwendung von Zentriersätzen gut reproduzierbar.

Im Bereich der Düse ist das Plasmapotential, das annähernd dem Startpotential der Ionen entspricht, einer ständigen, direkten Messung nur schwer zugänglich. An Stelle dessen wird daher das statische Potential V_a der Sonde, die der Düse gegenüber liegt, über ein statisches Instrument laufend kontrolliert und durch entsprechende Wahl des Anodenpotentials der Entladungsstrecke auf ca. 1780 Volt eingestellt.

Der nutzbare Entladungsdruck ist bei den einzelnen Edelgasen etwas verschieden. Er wird nach oben hin begrenzt durch Schwankungen des Plasmapotentials und unruhiges Brennen der Entladung, nach unten durch die Weite des Entladungsrohres, da ein Mindestwert Rp zur Ausbildung der ambipolaren Diffusion ($\lambda \gg R$) notwendig ist (R : Radius des Entladungsrohres, p : Gasdruck, λ : mittlere freie Weglänge). Wie bereits früher diskutiert ², sollte die Effusion des neutralen Gases möglichst „molekular“ erfolgen. Diese Forderung setzt bei vorgegebener Düsenweite d zusätzlich einen oberen Wert von d/λ .

Die untere Grenze des Entladungsstromes ist durch die geforderte Quasineutralität (Stromdichte $\geq 10^{-4} \text{ A pro cm}^2$) gegeben, eine obere Grenze durch die Aufheizung des Neutralgases, die Änderungen der Gasdichte über den Querschnitt der Entladung zur Folge hat. Im allgemeinen wird eine Entladungsstromstärke von 3 mA

* Herr Professor Dr. G. MÖLLENSTEDT (Tübingen) hat uns freundlicherweise das Gittermaterial überlassen, wofür wir ihm zu großem Dank verpflichtet sind.

** Wir danken Herrn A. HORNING für die sorgfältige Ausführung dieser Arbeiten.

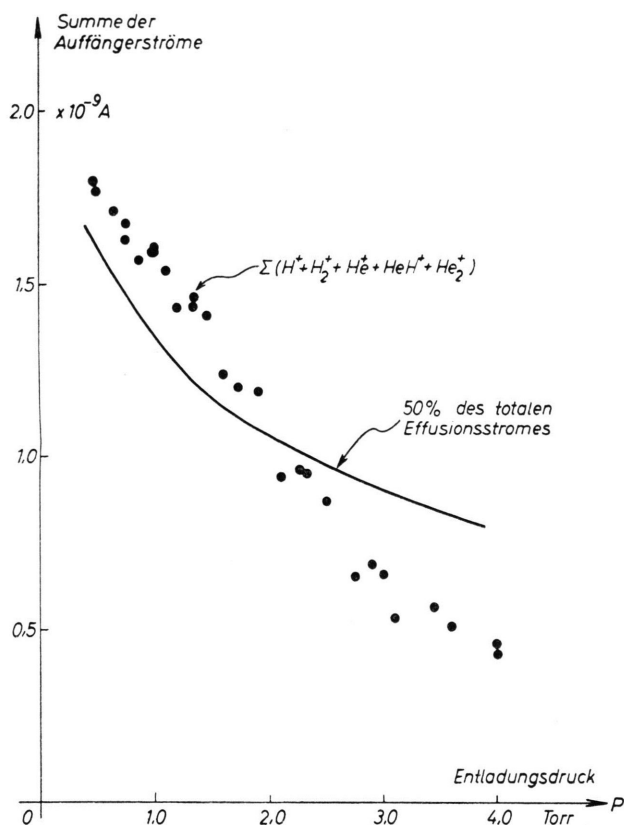


Abb. 3. Summe aller Ionenströme aus einer He-Entladung am Auffänger des Massenspektrometers in Abhängigkeit vom Druck. Vergleich mit totalen Effusionsstrom.

eingehalten, wenn nicht speziell die Stromabhängigkeit der Ioneneffusion zu untersuchen ist.

Ein regelbarer Hochspannungsgleichrichter liefert die Speisespannung, deren Welligkeit bei 10 mA Laststrom weniger als 1% beträgt.

Die Summe aller Ionenströme Σi , die den Auffänger des Massenspektrometers erreichen, beträgt bis herauf zu 2 Torr rund 50% des totalen Effusionsstromes I_{eff} aus der Düse, wenn S 1 so weit offen ist, daß der ganze Ionenstrahl ohne Ausblendung hindurchtreten kann (Abb. 3).

Zur Meßmethode

a) Justierung des Ionenstrahls auf den Eintrittsspalt des Massenspektrometers

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir festgestellt, daß verschiedenartige Ionen (z. B. He^+ und He_2^+) nicht mit gleicher mittlerer Energie effundieren. (Meßergebnisse siehe im folgenden Abschnitt.) Dies bedingt einen „chromatischen“ Abbildungsfeh-

ler des Ionen-Beschleunigungssystems B. Möglicherweise bestehen auch Unterschiede in den Richtungsverteilungen bei der Effusion ungleichartiger Ionen. Der Einfluß dieser Effekte kann durch folgende Maßnahmen erkannt und ausgeschaltet werden.

Das Blendensystem B (1, 2, 3, 4) wird als Ganzes zuerst bei abgenommenem Entladungsrohr mit Hilfe eines Fernrohrs mechanisch so ausgerichtet, daß seine Achse möglichst zentral auf S 1 zeigt. Nach Anschluß des Entladungsrohres hat dann im allgemeinen die Effusionsdüse noch nicht diejenige Lage, bei der im Betrieb alle Ionen zentral auf den Spektrometerspalt treffen. Die Richtung des Ionenstrahls kann mittels der Ablenkkondensatoren K 1 und K 2 korrigiert, seine Lage und Ausdehnung in der Spaltebene für jede Masse gesondert durch Verschieben der einzelnen Spaltbacken von außen bei gleichzeitiger Beobachtung des Auffängerstromes abgetastet werden.

Mittels der Stellschrauben am Federungskörper (8) wird sodann bei brennender Entladung diejenige Düsenlage einjustiert, für die mit geerdeten Ablenkplatten K 1 und K 2 der Ionenstrahl unausgeblendet durch den auf Mitte eingestellten Spalt S 1 hindurchtritt. Auf Änderungen der Düsenlage reagiert der Strahl äußerst empfindlich; Temperatureinflüsse über Nacht machen sich u. U. schon bemerkbar.

Von verschiedenen untersuchten elektrischen Potentialeinstellungen des Blendensystems hat sich die folgende als am günstigsten erwiesen (symmetrische Linienform mit Plateau):

V_{B1}	= 1800 Volt	fest
V_a	\approx 1750 Volt	variabel einstellbar
V_{B2}	= 1500 Volt	fest
V_{B3}	\approx 1350 Volt	variabel einstellbar
V_{B4}	= 0 Volt	fest.

Nach fester Vorgabe aller übrigen Potentiale kann durch Variation von V_{B3} jeweils die optimal engste Bündelweite in S 1 eingestellt werden.

Für einwandfreie, reproduzierbare, quantitative Messungen von Ionenstromverhältnissen muß der Ionenstrahl „ungehindert“ durch S 1 hindurchtreten, da wegen des „chromatischen“ Abbildungsfehlers bei einer Strahlbegrenzung durch S 1 die Ionenstromverhältnisse verschiedenartiger Ionen von der Lage und Öffnung des Spaltes abhängig werden. Es ist anzustreben, daß möglichst der totale Effusionsstrom oder ein hoher und für alle Ionen gleicher Prozentsatz den Auffänger des Massenspektrometers erreicht. Diese Forderung bedeutet, daß die kleinstmögliche Weite von S 1 und damit die erreichbare Massenauflösung im wesentlichen durch die Bündelung der effundierenden Ionen in S 1 bestimmt wird. Für die Auflösung eines richtungsfokussierenden Massen-

spektrometers sind die Spaltweite und relative Energiebreite nur dann unabhängig voneinander maßgebend, wenn relative Energiebreite und Startpotential für alle Ionensorten gleiche Werte haben, wie etwa in einer Elektronenstoß-Ionenquelle. In unserem Falle muß die Strahljustierung vor jeder Messung erneut geprüft werden. Nach konsequenter Durchführung der beschriebenen Justiermaßnahmen haben wir an Entladungen mit festeingestellten Parametern bei wiederholten Messungen an mehreren Tagen Ionenströme gemessen, deren Absolutwerte innerhalb $\pm 5\%$ reproduzierbar waren.

Die Verwendung eines elektrischen Sektorfeldes (Zylinderkondensator) zur Steigerung des Auflösungsvermögens an Stelle unseres verwendeten Systems würde den Nachteil haben, daß nicht alle Ionen einer bestimmten Masse zugleich registrierbar sind und daß deshalb für genaue Intensitätsmessungen über alle Energien jeder Ionensorte integriert werden müßte.

b) Meßgenauigkeit

Die Meßgenauigkeit wird in erster Linie durch spontane Änderungen des Entladungsstromes (einige Prozent) begrenzt und ferner durch das Auftreten von (statistischen) Plasmaoszillationen. Mit dem Entladungsstrom ändern sich spontan auch die meßbaren Ionenströme infolge von Änderungen sowohl der mittleren Trägerdichte im Plasma als auch des Ionen-Startpotentials V_a , von dem die bündelnde Wirkung des ionenoptischen Systems B abhängt. Die Plasmaoszillationen geben Anlaß zu einer teilweise recht erheblichen Energiebreite der effundierenden Ionen, die wiederum die Fokussierung des Ionenstrahls auf den Spektrometerspalt S 1 erschwert. Beide Erscheinungen, spontane Änderungen des Entladungsstromes und Plasmaoszillationen, sind bei verschiedenen Gasen und Gasgemischen verschieden stark, nehmen jedoch durchweg mit steigendem Entladungsdruck zu. Über entsprechende Untersuchungen an Helium-Entladungen ist schon früher berichtet worden³. Die hierdurch bedingten Schwankungen der Meßwerte sind deshalb von Fall zu Fall verschieden groß und hängen insbesondere ab vom Entladungsdruck. Bei höheren Entladungsdrücken (≥ 2 Torr) kann zudem hinter der Düse die Dichte des effundierenden Neutralgases bereits so hoch sein, daß dort mit Stößen von Ionen gegen Neutrale zu rechnen ist, welche die Richtungsverteilung der effundierenden Ionen be-

einflussen und Umladungen außerhalb des Plasmas hervorrufen können.

Der Entladungsdruck wird mit einem abgekürzten Kompressionsmanometer gemessen, die Ablesegenauigkeit beträgt $\pm 5\%$.

Die stärksten Ströme der häufigsten Ionen am Auffänger des Massenspektrometers betragen 10^{-10} bis 10^{-9} Ampere, sie können bei relativ „ruhiger“ Entladung mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ bestimmt werden. Die Nachweisgrenze für die Ionenströme liegt, bedingt durch die Unruhe der Entladung, bei ca. 10^{-14} A.

Die Abb. 3 zeigt die Summe der aus einer Helium-Entladung gewonnenen Ionenströme ($H^+ + H_2^+ + He^+ (\geq 90\%) + HeH^+ + He_2^+$), aufgetragen gegen den Entladungsdruck p . Die Meßpunkte sind in 4 Meßreihen nach sorgfältiger Justierung an verschiedenen Tagen gewonnen. Die Absolutintensitäten sind dabei innerhalb $\pm 5 \cdot 10^{-11}$ A reproduzierbar. Miteingezeichnet ist eine Kurve, die den totalen Effusionsstrom angibt, gemessen mit einer kürzlich beschriebenen Anordnung³. Bis herauf zu 2 Torr Entladungsdruck gelangen demnach ca. 50% des totalen Effusionsstromes zum Auffänger des Massenspektrometers. Bei Drucken > 2 Torr steigen die Blendenverluste der Ionenströme auf dem Wege Düse – Spalt S 1 relativ etwas an, infolge zunehmender Unruhe der Entladung (Energieverbreiterung der Ionen), sowie infolge von merklicher Streuung der Ionen am miteffundierenden Neutralgas.

Eine wesentliche Steigerung der Meßgenauigkeit, insbesondere bei Entladungsdrücken > 2 Torr, erfordert in allererster Linie eine noch ruhiger brennende Entladung. Die Genauigkeit der Druckmessung läßt sich (z. B. durch die Verwendung eines Membran-Kapazitäts-Manometers) leicht erhöhen.

Energiedifferenzen bei der Effusion verschiedenartiger Ionen

a) Experimenteller Befund

Bei Messungen von Stromraten $\frac{\text{Molekül}}{\text{Atom}}$ -Ionen erhielten wir anfangs öfter Schwankungen der Meßwerte, die in systematischer Weise von der Potential-einstellung des Blendensystems B 1, 2, 3, 4 abhingen und damit auf Energieunterschiede ungleichartiger nichtisotoper Ionen hindeuteten. Isotope Ionen zeigten dagegen keinen merklichen Effekt. Im Falle des Neons stellten wir daraufhin fest, daß die Linie

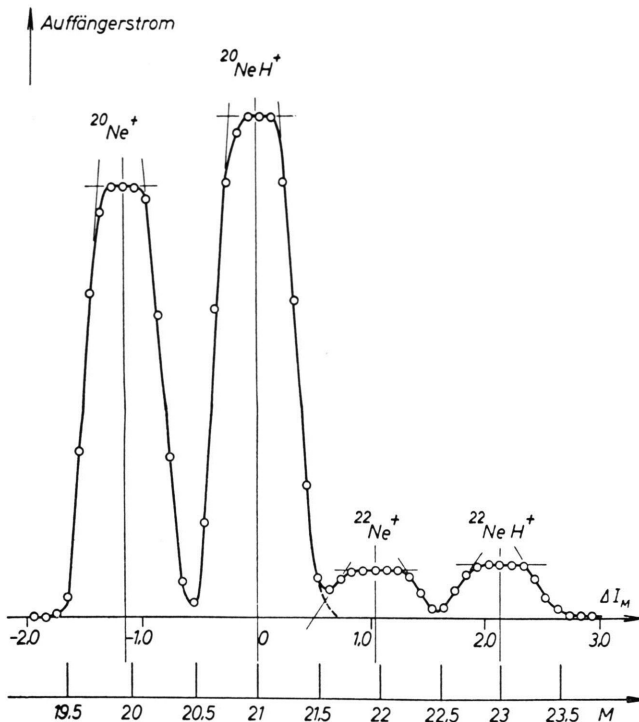


Abb. 4. Massenspektrogramm aus einer Ne-Entladung mit Zugabe von H_2 .

$^{20}NeH^+$ nicht genau auf der Massenzahl 21 lag, sondern um einen kleinen Betrag gegen 22 hin verschoben.

Die Abb. 4 zeigt ein aufgenommenes Massenspektrum aus einer Neon-Entladung mit geringem Zusatz von Wasserstoff, der im Verein mit dem totalen Gasdruck so bemessen ist, daß die Linien Ne^+ und NeH^+ ähnliche Intensitäten aufweisen. Der Querschnitt des Ionenstrahles im Eintrittspalt S1 ist dabei kleiner als des letzteren Öffnung. Aus der Abb. 4 sind die erreichte Massenauflösung sowie die für quantitative Messungen wesentliche Gipfelbreite der Linien ersichtlich. Man erkennt ferner, daß bei Normierung der Massenskala auf die (besser getrennten) Isotopenlinien von NeH^+ die beiden Ne^+ -Linien deutlich etwas unterhalb der Massenzahlen 20 bzw. 22 liegen. Aus dem Betrag dieser Verschiebung errechnet sich eine Mehrenergie des NeH^+ gegenüber Ne^+ von etwa 4 eV, allerdings mit einem erheblichen Fehler von ca. 50%. Wiederholte Bestimmungen der „Massenlagen“ haben jedoch stets die gleiche Richtung des Effektes ergeben.

Genauere Werte solcher Energiedifferenzen (ΔE) konnten wir nach Einsetzen des in Abschnitt 1 schon beschriebenen Kreuzgitters im Auffängersystem er-

zielen aus Messungen von Bremskurven bei Anlegen variabler Gegenspannungen an dieses Gitter. In Abb. 5 sind als Beispiel 4 gemessene Gegenspannungskurven der Ionenströme $^{20}Ne^+$, $^{20}NeH^+$, $^{22}Ne^+$ und $^{20}Ne_2^+$ wiedergegeben. Die Bremskurven der beiden Ne^+ -Isotope fallen innerhalb der Meßunsicherheit zusammen. Ne_2^+ besitzt bei der Effusion die höchste Energie, die von NeH^+ liegt rd. 2 Volt höher als die von Ne^+ . Die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem aus dem Massenspektrogramm zu 4 Volt weniger genau ermittelten kann befriedigen, da auch bei den Gegenfeldmessungen bereits geringe Änderungen des Plasmopotentials während der Meßdauer stören. Um diese Störungen etwas auszuschalten, haben wir noch eine Reihe von Messungen durchgeführt, bei denen die einzelnen Ionenströme möglichst rasch von ihrem vollen Betrag durch entsprechende Einstellung des Gegenfeldes auf die Hälfte herabgesetzt wurden. Tab. 1 enthält einige derart in Ne und He ermittelte ΔE -Werte.

Ionenarten	Druck (Torr)	ΔE (eV)
$Ne_2^+ - Ne^+$	1,2	4,4
$NeH^+ - Ne^+$	0,5	1,9
	1,2	1,8
$He_2^+ - He^+$	0,5	4,6
	1,6	5,4

Tab. 1.

Die Energiebreite — ausgedrückt als Potentialdifferenz des Gegenfeldes (in Volt), welche die Abnahme der Ionenstromintensität von 95% auf 5% bewirkt — hat für verschiedene Ionen etwa denselben Wert von ca. 25 Volt, die an den Bremskurven direkt ablesbar ist. Aus der Spalteinstellung (S1: 2,6 mm; S2: 5,5 mm) für die Aufnahme des Massenspektrogramms (Abb. 4) ergibt sich, ohne Berücksichtigung von Streuung an Gasresten im Massenspektrometer, eine Energiebreite von ≤ 25 Volt in befriedigender Übereinstimmung mit den Gegenfeldmessungen.

Reproduzierbare Ergebnisse lassen sich nur gewinnen, wenn die Entladung äußerst ruhig brennt. Diese Forderung beschränkt sehr stark die Variationsmöglichkeiten von Druck und H_2 -Beigabe. Jede Erhöhung von beiden bewirkt Unruhigerwerden der Entladung. Andererseits nimmt die relative Intensität der Molekül- und insbesondere der Hydrid-Ionen stark ab mit sinkendem Druck, so daß vor allem für die ΔE -Bestimmung der letzteren in Ne nur ein

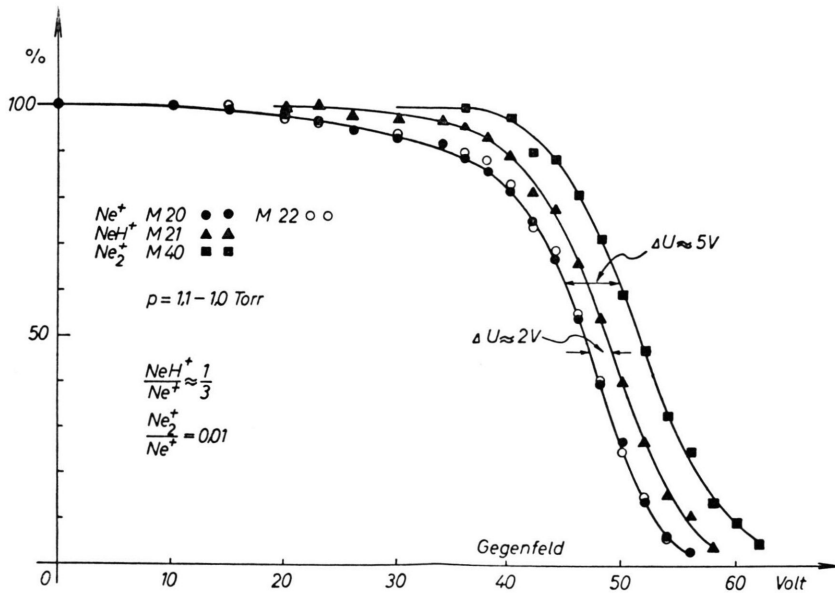


Abb. 5. Gegenspannungskurven verschiedener Ionen aus einer Ne-Entladung.

engbegrenztes Druckintervall, in He vorderhand noch keine ausreichende Möglichkeit gegeben ist. Wir können aus diesem Grunde auch keine näheren Angaben über den Einfluß von Änderungen des Druckes oder anderer Parameter der Entladung auf ΔE -Werte machen. Hierzu wäre ein umfangreicher Einsatz weiterer experimenteller Mittel erforderlich.

b) Diskussion

Alle positiven Ionen, die keine Volumen-Verluste erleiden, bewegen sich unter der Wirkung desselben elektrischen Radialfeldes vom jeweiligen Ort ihrer Bildung aus bis zur Wand. Im Mittel gewinnt hierbei ein einzelnes Ion insgesamt den Energiebetrag (in Volt)

$$U = (1 - \varepsilon) U_R \quad (1)$$

(U_R : Potentialdifferenz zwischen Bildungsort und Wand).

Die mittlere relative Energieabgabe ε eines Ions auf seinem gesamten Wege im Radialfeld ist proportional der Zahl z seiner Stöße gegen die Neutralen und einem mittleren Energie-Übertragungsfaktor γ pro Stoß

$$\varepsilon \sim z \gamma \sim n \sigma \gamma \quad (2)$$

(n : Dichte der Neutralen, σ : totaler Stoßquerschnitt). σ ist im wesentlichen zu betrachten als Summe aus gaskinetischem σ_g und Umladungsquerschnitt σ_u . Der Wert von σ hängt ab von der Relativgeschwindigkeit

zwischen Ion und Neutralen und damit von der Ionenenergie, die bekanntlich in Wandnähe stark zunimmt. Die absoluten Energiebeträge verschiedener Ionen sind nicht gemessen, sondern nur Energiedifferenzen bei der Effusion.

Wir betrachten nun 3 verschiedene Fälle:

1. Durch primären Elektronenstoß gebildete isotope Ionen

In diesem Sonderfall gilt für 2 Isotope i und k

$$\sigma_{ig} \approx \sigma_{kg} \quad \text{und} \quad \sigma_{iu} \approx \sigma_{ku}, \quad (3)$$

$$\text{woraus folgt} \quad \varepsilon_i / \varepsilon_k = \gamma_i / \gamma_k. \quad (4)$$

Bei Isotopen darf man ferner annehmen, daß ihre Dichteverteilungen über den Entladungsquerschnitt gleiche Form besitzen, d. h. der Mittelwert von U_R ist für Isotope gleich, da sie im Mittel vom gleichen Achsenabstand r , dem Ort ihrer Bildung aus starten. Demnach ist ihre Energiedifferenz bei der Effusion

$$\Delta_{ik} = (U_i - U_k) = (\varepsilon_k - \varepsilon_i) U_R. \quad (5)$$

Auf Grund der Persistenz der Geschwindigkeiten nach dem Stoß unterschieden sich die γ und damit auch die ε -Werte von Isotopen nur um wenige Prozent (bei $^{20}\text{Ne}^+$ und $^{22}\text{Ne}^+$ etwa um 5%). Ein solch kleiner Betrag wird bei der erreichten Meßgenauigkeit nicht merklich (s. Abb. 5), da wir auf Grund unserer Entladungsdaten mit radialen Potentialdifferenzen Achse – Wand von der Größenordnung 15 bis 20 Volt zu rechnen haben.

2. Nichtisotope Ionen, die praktisch primär durch Elektronenstoß entstehen

Solche treten auf in Gasgemischen. Ferner aber können auch in reinen Gasen *sekundäre* Ionen (z. B. He_2^+ , Ne_2^+) durch Stöße von *sehr kurzlebigen*, primär angeregten Atomen mit Neutralen gebildet werden (HORNBECK-MOLNAR-Prozeß) und deswegen dieselbe Dichteverteilungsfunktion besitzen wie die primär gebildeten Ionen, z. B. Ne^+ und Ne_2^+ . In diesem Falle sind also die Mittelwerte von U_R (mittlere Startorte) wiederum gleich, jedoch ist $\sigma_i \neq \sigma_k$ und $\Delta_{ik} = (U_i - U_k)$ durch den Unterschied der Ionenbeweglichkeiten, d. h. in erster Linie der Umladungsquerschnitte bestimmt.

Wenn es durch Steigerung der Meßgenauigkeit gelingen würde, auch bei Isotopen ΔE genügend genau zu messen, dann wäre eine Methode zur Relativbestimmung von Beweglichkeitswerten nicht-isotoper Ionen gegeben. Für 3 Ionenarten i , k , x , von denen i und k Isotope bedeuten, folgt nämlich aus (5) die Beziehung

$$\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_i} = 1 + \frac{\Delta_{ix}}{\Delta_{ik}} \left(\frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_i} - 1 \right). \quad (6)$$

Δ_{ix} und Δ_{ik} sind dann zu messen und $\varepsilon_k/\varepsilon_i = \gamma_k/\gamma_i$ aus dem nur massenabhängigen Verhältnis der γ -Werte der Isotope zu berechnen.

3. Nichtisotope Ionen, primär und sekundär gebildet

Gegeben sei eine Ionenart X_p^+ , die primär durch Elektronenstoß entstanden ist, und eine zweite XY_s^+ , die erst sekundär durch Stöße von X^+ auf Neutrale entsteht, z. B. $\text{Ne}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NeH}^+ + \text{H}$. Zwischen der Bildung eines primären Ions und seiner Umwandlung in ein sekundäres vergeht eine in diesem Falle nicht zu vernachlässigende Zeitspanne. Dies hat zur Folge, daß die Dichteverteilungsfunktionen von X^+ und XY^+ verschieden sind und demnach $\overline{U_R}$ ebenfalls nicht mehr gleich ist. Es wird dann allgemein

$$\Delta_{ps} = U_p - U_s = (1 - \varepsilon_p) \overline{U_{pR}} - (1 - \varepsilon_s) \overline{U_{sR}}. \quad (7)$$

Diese Beziehung läßt sich aber nur noch zu qualitativen Deutungen heranziehen.

Abschätzung des Einflusses von Volumen-Rekombinationsprozessen

Bezeichnungen:

i_{X^+} : Effusionsstrom einer positiven Ionensorte X^+ in Amp.
 $[X^+]$: Ionen
 $[e^-]$: Elektronen } -dichte in cm^{-3} (Mittelwert)

I : Entladungsstrom
 R : Radius des Entladungsrohres
 r : Radius der Effusionsdüse
 u_- : Mittlere Driftgeschwindigkeit der Elektronen in Achsenrichtung
 e : Elementarladung
 T_- : Elektronentemperatur
 α : Volumen-Rekombinationskoeffizient cm^3/sec
 E/p : Feldstärke in Achsenrichtung pro Torr
 β : $\frac{\text{Volumen}}{\text{Wand}}$ -Verluste.

Durch eine grobe Übersichtsrechnung läßt sich zeigen, daß Volumen-Rekombinationsprozesse bei unseren Messungen nicht merklich ins Gewicht fallen können. Unter den Voraussetzungen

1. Wandstromdichte = Effusionsstromdichte,

$$2. [e^-] = \frac{I}{e u_- \pi R^2}$$

ergibt sich in einfacher Weise die Beziehung

$$\beta = \frac{\alpha r^2 I}{2 R i_{X^+} u_-} \frac{[X^+]}{[e^-]}. \quad (8)$$

u_- ist eine Funktion von E/p , für welche in Edelgasen Meßwerte bekannt sind⁴. Falls X^+ eine Ionensorte von überwiegender Häufigkeit darstellt, z. B. He^+ oder Ne^+ in reinen Edelgasen, kann $[X^+] \approx [e^-]$ gesetzt und aus den Daten der Entladung ermittelt werden. Die Dichte von Ionen geringer Intensität und ähnlicher Verteilung läßt sich danach für $\beta \ll 1$ nach der Beziehung²

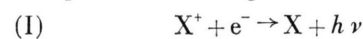
$$i_{X^+} \sim b_{X^+} [X^+] \quad (9)$$

bei Kenntnis der Beweglichkeitswerte (b_{X^+}) abschätzen. Wegen der Quasineutralität stellt der Betrag von

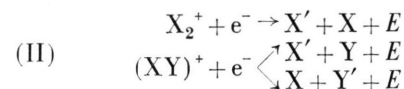
$$[e^-] = \sum ([X_i^+] + [X_{i_2}^+] + [X Y_i^+]) \quad (10)$$

eine obere Schranke dar für jede Dichte einer positiven Ionensorte.

Unter unseren Versuchsbedingungen kommen im wesentlichen zwei Arten von Volumen-Rekombinationsprozessen in Frage^{4a}:



(Radiativer Elektroneneinfang, Koeffizient α_r)



⁴ L. B. LOEB, Basic Processes of Gaseous Electronics, University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1955, Chapter III.

^{4a} L. B. LOEB, l. c. ⁴, Chapter VI.

(Dissoziative Rekombination, Koeffizient α_d ; X' : angeregtes Atom; E : Energie).

Der Prozeßtyp (I) hat nach den bisherigen Erfahrungen an Edelgasen nur sehr kleine α_r -Werte von der Größenordnung $< 10^{-11}$ cm³/sec und scheidet damit völlig aus. Damit ist auf Grund von (10) sichergestellt, daß bei überwiegender Intensität der Effusionsströme von X^+ , auch $[X^+]$ dominiert gegenüber $[X_2^+]$ u. a. Wesentlich höhere Werte $\alpha_d \approx 10^{-6}$ sind dagegen mit der Mikrowellenmethode am absterbenden Plasma gemessen worden, jedoch bei Drucken ≥ 5 Torr, unter denen die Molekülonen X_2^+ dominieren⁵. Es handelt sich dort also vorwiegend um den Prozeß (II) mit α_d . Dabei ist jedoch die Elektronentemperatur mit $\sim 300^\circ\text{K}$ um rd. 2 Größenordnungen niedriger als in der stationären positiven Säule in He oder Ne⁶. Setzt man $\alpha_d \sim T^{-3/2}$ — entsprechend einer theoretischen Betrachtung von BATES⁷ —, so sollten unter unseren Versuchsbedingungen für die Molekülonen-Werte $\approx 10^{-8}$ bis 10^{-9} anzusetzen sein.

Ein Zahlenbeispiel sei noch angegeben. Unter 2 Torr Ne hat bei eigenen Messungen der Ionenstrom Ne_2^+ rd. 5% von Ne^+ betragen. Welchen geringen Einfluß auf den Ionenstrom von Ne_2^+ ein sicher zu hoch angenommener Wert $\alpha_d = 5 \cdot 10^{-7}$ haben würde, zeigt sich nach Einsetzen folgender Zahlenwerte in Gl. (8): $R = 0,35$ cm; $r = 2,2 \cdot 10^{-3}$ cm; $I = 3 \cdot 10^{-3}$ A; $i_{\text{Ne}_2^+} = 1,2 \cdot 10^{-11}$ A; $u_- \approx 5,5 \cdot 10^6$ cm/sec bei $E/p \approx 3,5$ Volt/cm Torr; $[\text{Ne}_2^+] = 2,2 \cdot 10^8$ cm³. Das Resultat $\beta \approx 3,5 \cdot 10^{-2}$ beweist, daß bei unseren Versuchen selbst eine dissoziative Rekombination kaum merklich werden kann. Diese quantitativ begründete Feststellung bezieht sich auch auf frühere Messungen an He–Ne-Gemischen⁸. In Übereinstimmung damit haben wir bisher experimentell keine Abhängigkeit der Ionenstromrate X_2^+/X^+ vom Entladungsstrom oder Druck festgestellt, die einen Einfluß von Volumen-Rekombinationsprozessen andeutet⁹.

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

⁵ A. PHELPS u. S. C. BROWN, l. c. ¹. — H. J. OSKAM, Microwave Investigation of Disintegrating Gaseous Discharge Plasmas, Thesis, University of Utrecht, 1957.

⁶ Siehe Artikel G. FRANCIS, Handbuch der Physik **XXII**, Abb. 39, 40, S. 118, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

⁷ D. R. BATES, Phys. Rev. **78**, 492 [1950].

⁸ M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. **12a**, 926 [1957]; Z. Naturforsch. **13a**, 50 [1958].

⁹ Siehe M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. **13a**, 753 [1958]; nachstehende Arbeit.

Zur Bildung von He_2^+ und Ne_2^+ in der stationären positiven Niederdrucksäule

Von M. PAHL und U. WEIMER

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforsch. **13a**, 753–757 [1958]; eingegangen am 24. Mai 1958)

Mit einer kürzlich beschriebenen Apparatur (Entladungsrohr mit angeschlossenem Massenspektrometer) werden Ioneneffusionsströme aus der stationären positiven Säule in He- und Ne-Glimmentladungen gemessen. Der Effusionsstrom einer bestimmten Ionensorte ist proportional zu deren Bildungsgeschwindigkeit im Plasma. Die Bildungsraten von $\text{He}_2^+/\text{He}^+$ und $\text{Ne}_2^+/\text{Ne}^+$ werden in Abhängigkeit vom Totaldruck (0,1–5 Torr) angegeben und die Meßkurven diskutiert.

Massenspektroskopische Untersuchungen über die Bildung von homonuklearen Edelgas-Molekülonen (X_2^+) liegen bisher nur in sehr beschränkter Zahl vor. Den ersten massenspektroskopischen Nachweis von He_2^+ , Ne_2^+ und A_2^+ in der stationären Glimmentladung (Druck $p \geq 5$ Torr) hat TÜXEN¹ mit Hilfe eines Parabelspektrographen erbracht.

Bei wesentlich niedrigeren Drucken ($\approx 10^{-3}$ Torr) haben erstmalig ARNOT und M'EWEN² die Bildung

von He_2^+ in einer Elektronenstoßkammer untersucht. Quantitativ sind ihre Angaben jedoch nicht bestätigt worden. Nach Messungen von HORNBECK und MOLNAR³ liegen die Auftrittspotentiale von He_2^+ , Ne_2^+ , A_2^+ und Kr_2^+ oberhalb der Energien der metastabilen

¹ O. TÜXEN, Z. Phys. **103**, 463 [1936].

² F. L. ARNOT u. M. B. M'EWEN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **171**, 106 [1939].

³ J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951].