

von K , während die Angabe von n bis auf 10% verlässlich ist, wie sich aus der Streuung der Meßresultate ergibt.

In Tab. 1 sind die von uns gefundenen Konstanten K und n für die einzelnen Ion – Gas-Kombinationen zusammengestellt, gleichzeitig ist der Gültigkeitsbereich der Potentialdarstellung $V = K r^{-n}$ angegeben.

	Cl ⁻ in A	Cl ⁻ in Ne	Cl ⁻ in N ₂	Br ⁻ in A
n	1,43	1,90	1,90	3,74
K	4,57	1,6	1,5	3,4
r in 10 ⁻⁸ cm	0,39–0,91	0,54–1,1	0,45–0,84	0,62–0,86

Tab. 1. Zusammenstellung der aus den Experimenten gewonnenen Konstanten n und K in $V = K r^{-n}$ eV und Gültigkeitsbereich der Darstellung.

Das Vorzeichen von K ist in allen Fällen positiv, wir befinden uns bei den relativ hohen Ionenener-

gien bei den Streuprozessen im Gebiet kleiner Abstände, wo keine anziehenden Kräfte mehr vorhanden sind. Der Verlauf des Potentials ist in Abb. 4 gegeben, zum Vergleich ist die Wechselwirkungsenergie für zwei Argonatome, wie sie BERRY⁴ aus der Streuung von Argonatom in Argon gefunden hat, angegeben. Wir sehen jedenfalls größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit dem Cl-A-Potential, wie sich auf Grund der Ähnlichkeit der Elektronenhüllen erwarten ließ. Die Größe der Wechselwirkungsenergie läßt vermuten, daß bei den Stößen von Ionen in dem Bereich über 1000 eV kinetischer Energie auch mit unelastischen Stößen gerechnet werden muß.

Vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Staatsinstitut in Hamburg ausgeführt. Herrn Prof. Dr. H. NEUERT danke ich für zahlreiche Anregungen und Vorschläge sowie stete Unterstützung bei den Untersuchungen.

Absorption und Umladung negativer Chlor- und Bromionen beim Durchgang durch Gase

Von O. ROSENBAUM

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut, Hamburg
(Z. Naturforsch. 13 a, 842–846 [1958]; eingegangen am 6. Juli 1958)

Es werden Experimente beschrieben, in denen negative Halogenionen in einer massenspektrometrischen Anordnung eine Gasstrecke durchlaufen müssen. Aus der Intensitätsschwächung der Ionenstrahlen lassen sich die Absorptionsquerschnitte ableiten. Die Beobachtung entstehender positiver Ionen liefert die Umladungsquerschnitte. Die Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte führt zur Klärung der Frage, welche ionenvernichtenden Prozesse wirksam sind. An Hand der MASSEYSchen Theorie der adiabatischen Stöße können die gefundenen Werte plausibel gemacht werden.

Bei vielen Experimenten mit Ionen muß mit dem Zusammenstoß der Ladungsträger mit Restgasatomen gerechnet werden, so daß es naheliegt, sich mit der Klärung der Frage zu beschäftigen, mit welcher Häufigkeit Ionen vernichtet werden, wenn sie eine Gasstrecke zu durchlaufen haben. Experimentelle Untersuchungen dieser Art sind wohl für positive Ionen, mit einer Ausnahme¹ aber noch nicht mit schweren negativen Ionen ausgeführt worden. Mehrere Prozesse sind an der Absorption beteiligt, so daß ein Vergleich mit den über diese Einzelprozesse angestellten Experimenten die Energieabhängigkeit des gemessenen Absorptionsquerschnitts verstehen läßt und das Überwiegen verschiedener Prozesse in gewissen Energiebereichen erklärt werden kann. Besondere Untersuchungen wurden über die Umladung

angestellt, einem Vorgang, bei dem in einem Stoß gleichzeitig zwei Elektronen von dem negativen Ion abgestreift werden, so daß ein positiv geladenes Ion übrig bleibt. Dieser Prozeß ist kürzlich von DUKELSKII und FEDORENKO² zuerst beschrieben und die ersten Wirkungsquerschnittsmessungen für Halogenionen in Edelgasen für den Energiebereich von 5 bis 17,5 keV veröffentlicht worden. Die eigenen Messungen schließen sich an diesen Energiebereich nach unten hin an; in ihnen ist auch der Einfluß der Absorptionseffekte für die entstandenen positiven Ionen berücksichtigt worden.

¹ F. L. McCrackin, Phys. Rev. **86**, 135 [1952].

² V. M. DUKELSKII u. N. V. FEDORENKO, J. Exp. Theor. Phys. USSR **29**, 473 [1955]; JETP Sov. Phys. **2**, 307 [1956].



I. Apparatur und Meßverfahren

Die verwendete Apparatur ist an anderer Stelle³ beschrieben. Die negativen Ionen müssen, bevor sie das Ablenkfeld eines Massenspektrometers durchlaufen, einen Stoßraum, der mit Gas gefüllt werden kann, passieren. Die Spalte, die die Stoßkammer begrenzt, hat rechteckigen Querschnitt mit den Abmessungen $0,7 \times 10 \text{ mm}^2$ und $1 \times 10 \text{ mm}^2$.

Dann erwarten wir, wenn unter Q_a^- der gesamte Absorptionsquerschnitt der negativen Ionen in dem betreffenden Gas ist, eine Schwächung der Ionenstrahlintensität

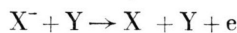
$$dJ^- = -J^-(x) Q_a^- N p dx$$

oder nach Durchlaufen der gesamten Kammer

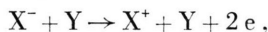
$$J_1^- = J_0^- \exp(-Q_a^- p N L),$$

worin J_0^- die Anfangsintensität, p der herrschende Druck (in Torr), L die Länge der Kammer (5,24 cm) und $N = 3,536 \cdot 10^{16}$ die Zahl der in 1 cm^3 bei 1 Torr und 0°C vorhandenen Teilchen ist. Der so eingeführte Wirkungsquerschnitt der Absorption hängt von den geometrischen Gegebenheiten der Apparatur ab und ist von der experimentell nicht direkt bestimmbaren Größe des totalen Wirkungsquerschnitts Q_{tot} zu unterscheiden. Q_{tot} ist als Summe der Wirkungsquerschnitte aller überhaupt möglichen Stoßprozesse zu definieren. Wir berücksichtigen in der Beschreibung der Absorption mit Hilfe von Q_a^- alle die Prozesse, in denen

1. die Ladung der Ionen verändert wird, d. h. im wesentlichen die Entladung



und die Umladung



2. die Geschwindigkeit der Ionen geändert wird, so daß sie nach Durchlaufen des Magnetfeldes nicht mehr auf den Auffänger des Massenspektrometers gelangen, und

3. die Richtung der Ionen geändert wird, so daß sie nicht den Austrittsspalt erreichen (Streuung).

Die Ermittlung des Absorptionsquerschnitts geht so vor sich, daß man zunächst J_0^- (bei evakuiertem Gasraum) und dann J_1^- (bei dem Druck p) bestimmt. Aus dem Verhältnis J_0^-/J_1^- sowie dem Druck und den übrigen bekannten Größen L und N erhält man

$$Q_a^- = \frac{1}{p N L} \ln \frac{J_0^-}{J_1^-}.$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei hinreichend kleinem Druck gemessen werden muß, weil sonst die Möglichkeit besteht, daß mehrere Prozesse hintereinander ablaufen, etwa erst die Entladung und anschließend wieder ein Elektroneneinfang, so daß im Endeffekt wieder ein negatives Ion vorhanden ist. So ist eine Prüfung unerlässlich, ob der Zusammenhang zwischen $\ln(J_0^-/J_1^-)$ und p linear ist. Abb. 1

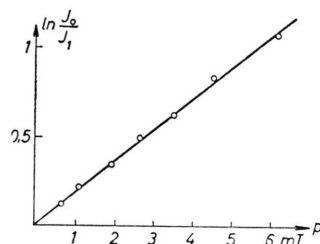


Abb. 1. Druckabhängigkeit der Absorption.

gibt die Messungen in einem typischen Fall wieder; wir sehen, daß in dem verwendeten Druckbereich die Möglichkeit der Mehrfachstöße unwahrscheinlich ist.

Die Bestimmung des Umladungsquerschnitts geschieht durch Messung der Intensität der positiven Ionen, die beim Durchgang der negativen Ionen durch die Stoßkammer entstanden sind. Man bestimmt wieder erst J_0^+ , die Größe des anfänglich vorhandenen Ionenstroms, läßt dann Gas in die Stoßkammer ein und kehrt das Magnetfeld in seiner Richtung um, so daß nur Ionen von gleichem $|m/e|$ -Verhältnis und gleicher Geschwindigkeit, aber entgegengesetzter Ladung auf den Auffänger gelangen. Es ist der Zuwachs der Zahl der positiven Ionen gegeben durch

$$dJ^+ = J^-(x) Q_{-+} N p dx - J^+(x) Q_a^+ N p dx,$$

wobei entsprechend der Absorption der negativen Ionen $J^-(x) = J_0^- \exp(-Q_a^- N p x)$ ist, und Q_{-+} der Wirkungsquerschnitt der Umladung, Q_a^+ der der Absorption der positiven Ionen bedeuten soll. Das erste Glied gibt die Entstehung der positiven Ionen wieder, während das zweite deren Absorption auf dem restlichen Weg in dem Stoßraum berücksichtigt. Die Gleichung läßt sich integrieren und liefert für $x = L$

$$\frac{J_1^+}{J_0^-} = \frac{Q_{-+} \exp(Q_a^+ N p L)}{Q_a^- - Q_a^+} \cdot \{1 - \exp(-[Q_a^- - Q_a^+] N p L)\}.$$

³ O. ROSENBAUM, Z. Naturforschg. 13 a, 838 [1958].

Als gute Näherung können wir

$$J_1^+/J_0^- = Q_{-+} N p L \exp(-Q_a^+ N p L)$$

schreiben, weil, wie die Meßresultate zeigen, $Q_a^+ \approx Q_a^-$ ist. Es ist unser Ziel, Q_{-+} durch Messung der Ausbeute J_1^+/J_0^- zu bestimmen. In dem Exponentialfaktor, der die Absorption der positiven Ionen berücksichtigt, ist die Größe Q_a^+ enthalten, die bekannt sein muß, wenn man den Wirkungsquerschnitt Q_{-+} ausrechnen will. In der Literatur sind für die hier vorliegenden Verhältnisse verwendbare Angaben über diese Werte nicht vorhanden, sie müssen also in eigenen Messungen und mit der gleichen Apparatur bestimmt werden. Man hat zwei Möglichkeiten, entweder muß man Absorptionsexperimente mit positiven Ionen machen, oder aber man entnimmt Q_a^+ den Umladungsversuchen selbst, indem man die Druckabhängigkeit der Meßresultate analysiert. Wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, steigt J^+/J^- nämlich

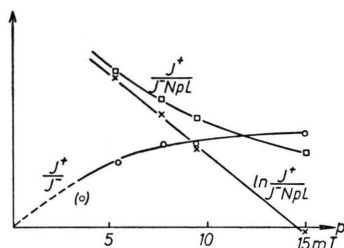


Abb. 2. Druckabhängigkeit der Umladung.

nicht linear mit dem Druck an, sondern krümmt sich gegen die p -Achse, entsprechend ist $J^+/J^- N p L$ gegen p nicht konstant, sondern leicht abfallend. So ergibt sich eine Gerade, wenn $\ln(J^+/J^- N p L)$ gegen p aufgetragen wird. Die Neigung dieser Geraden muß $-Q_a^+ N L$ sein. Somit ist durch Messung der Umladungsausbeute J_1^+/J_0^- bei verschiedenen Drucken schließlich der Umladungsquerschnitt Q_{-+} zu erhalten.

II. Die Meßresultate

a) Absorption

Die Ergebnisse der eigenen Absorptionsmessungen sind in den Abb. 3 und 4 zusammengestellt. Die Energieabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte ist im Prinzip für alle Ion – Gas-Kombinationen gleich. Zunächst fällt Q_a^- in dem untersuchten Energieintervall von 400 bis 4000 eV relativ schnell ab,

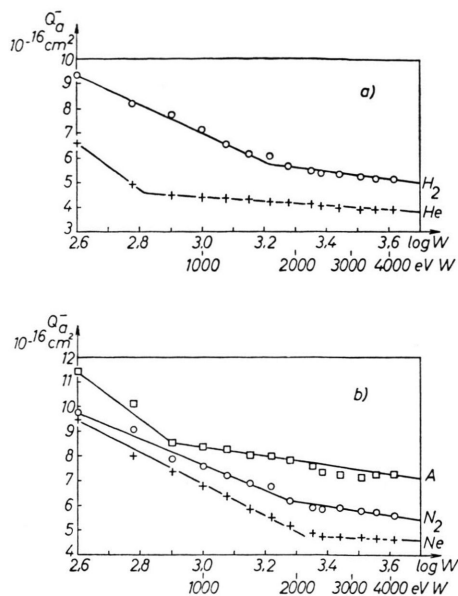


Abb. 3. Wirkungsquerschnitte für Absorption von A^- .

- a) \circ Cl^- in H_2 ; $+$ Cl^- in He .
b) \circ Cl^- in N_2 ; $+$ Cl^- in Ne ; \square Cl^- in A .

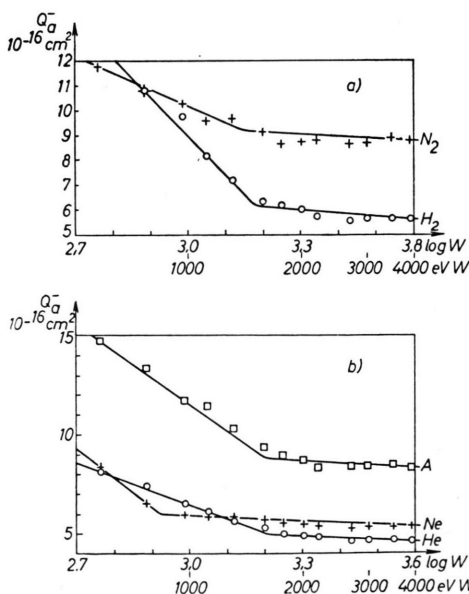


Abb. 4. Wirkungsquerschnitte für Absorption in Br^- .

- a) \circ Br^- in H_2 ; $+$ Br^- in N_2 .
b) \circ Br^- in He ; $+$ Br^- in Ne ; \square Br^- in A .

dann ist Q_a^- nahezu konstant und es scheint bei höheren Energien ein langsamer Anstieg der Absorption zu folgen. Der Vergleich der Messungen des Wirkungsquerschnitts der Entladung Q_{-0} von

Ion		Cl ⁻				Br ⁻			
Gas		H ₂	He	Ne	A	H ₂	He	Ne	A
Q ₋₀	HASTED	—	5,0	5,7	9,6	—	—	—	—
	DUKELSKII	3,3	4,2	5,5	7,2	3,4	3,6	5,3	7,9
Q _a ⁻	vorliegende Arbeit	5,5	4,2	4,9	7,8	5,6	4,7	5,5	8,3

Tab. 1. Vergleich der Wirkungsquerschnitte für Entladung Q₋₀ und Absorption Q_a⁻ bei 2000 eV Ionenenergie. (Alle Größen in 10⁻¹⁶ cm².)

HASTED und Mitarb.⁴ und DUKELSKII und BYDIN⁵ zeigt, daß in dem Energiebereich über 2000 eV, wo der Absorptionsquerschnitt nahezu unabhängig von der Energie ist, die Entladung den wesentlichen Teil zur Absorption beiträgt. Die Entladungsquerschnitte der zitierten Arbeiten sind mit den eigenen Ergebnissen in Tab. 1 zusammengestellt und der Vergleich zeigt, daß mit Ausnahme der Messungen am Wasserstoff die Wirkungsquerschnitte innerhalb der Fehlergrenzen gut übereinstimmen.

Für den unteren Energiebereich ist mit überwiegendem Beitrag der Streuung zur Absorption zu rechnen. Der Streuquerschnitt zeigt nämlich einen steilen Anstieg zu den kleinen Ionengeschwindigkeiten hin, während die Entladung, wie die zitierten Messungen zeigen, dort unwahrscheinlicher wird und schließlich unterhalb einer Schwellenenergie unmöglich werden soll. Zu einem geringen Teil wird bei den höheren Energien auch die Umladung eine Rolle spielen, die eigenen Messungen dieses Effekts liefern aber einen um mindestens eine Größenordnung niedrigeren Wirkungsquerschnitt bei den hier verwendeten Energien. Die MASSEYSche Hypothese der adiabatischen Stöße⁶ macht dies verständlich, da die übertragene Energie ΔE für die Umladung noch um den Betrag der Ionisierungsenergie des Halogenatoms größer ist, so daß das MASSEY-Kriterium $|a \Delta E / h v|$ für diesen Prozeß bei gleicher Ionengeschwindigkeit v einen etwa dreimal größeren Wert hat als für die einfache Entladung.

b) Umladung

Nach dem oben beschriebenen Verfahren sind aus den Messungen der Umladung die in den Abb. 5 und 6 zusammengestellten Wirkungsquerschnitte Q₋₊

gewonnen worden. Dabei ergaben sich aus der Druckabhängigkeit der Umladungsausbeute die im Bereich zwischen 2 und 4 keV kinetischer Energie praktisch als konstant anzusehenden Absorptionsquerschnitte Q_a⁺ für die positiven Ionen, die in Tab. 2 enthalten sind.

	H ₂	N ₂	He	Ne	A
Cl	2,8	4,8	2,6	3,3	5,1
Br	3,9	5,1	3,2	3,7	5,7

Tab. 2. Absorptionsquerschnitte Q_a⁺. (Alle Größen in 10⁻¹⁶ cm².)

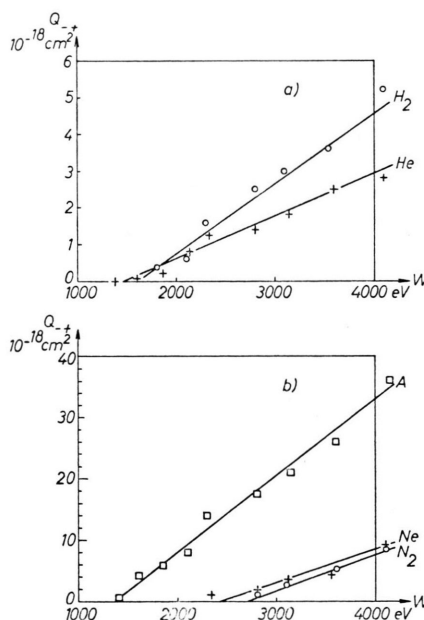


Abb. 5. Wirkungsquerschnitte für Umladung von Cl⁻.

a) ○ Cl⁻ in H₂; + Cl⁻ in He.

b) ○ Cl⁻ in N₂; + Cl⁻ in Ne; □ Cl⁻ in A.

⁴ J. B. HASTED, Proc. Roy. Soc., Lond. A **205**, 421 [1951]; **212**, 235 [1952]; **222**, 74 [1954]. — J. B. H. STEDEFORD u. J. B. HASTED, Proc. Roy. Soc., Lond. A **227**, 466 [1955]. — J. B. HASTED u. R. A. SMITH, Proc. Roy. Soc., Lond. A **235**, 349 [1956].

⁵ J. F. BYDIN u. V. M. DUKELSKII, J. Exp. Theor. Phys. USSR **31**, 569 [1956]; JETP Sov. Phys. **4**, 474 [1957].

⁶ H. S. MASSEY u. E. H. S. BURHOP, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Clarendon Press, Oxford 1952.

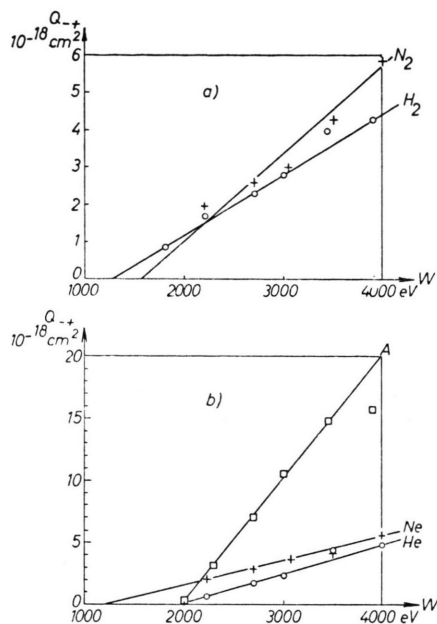


Abb. 6. Wirkungsquerschnitte für Umladung von Br^- .
 a) \circ Br^- in H_2 ; $+$ Br^- in N_2 .
 b) \circ Br^- in He; $+$ Br^- in Ne; \square Br^- in Ar.

Wie aus den Abb. 5 und 6 deutlich wird, steigt die Umladungswahrscheinlichkeit sehr rasch mit der Ionenenergie an. Die Ergebnisse der Messungen von DUKELSKII und FEDORENKO² lassen sich dann in befriedigender Weise an die eigenen Werte anschließen, wenn man in Betracht zieht, daß dort nicht die Absorption berücksichtigt wurde. In der zitierten

Arbeit ist nämlich einfach der Wirkungsquerschnitt aus $Q_{+} = J_1^+/J_0^- n k L$ näherungsweise entnommen, wo n die Zahl der Gasatome im Stoßraum, also den Druck und k eine Apparatekonstante bedeuten soll. Bringt man Korrekturen der Größenordnung 2 hinsichtlich der Absorption für die DUKELSKII'schen Q -Werte an, so ist die Fortsetzung der Kurven möglich.

Die Anwendung der MASSEY'schen Hypothese macht verständlich, daß die Umladungsquerschnitte für die Cl-Ionen bei gleicher Energie im allgemeinen größer sind als die entsprechenden Werte für Br-Ionen, während die Größe der Ionenradien ein umgekehrtes Verhalten erwarten ließe. Es muß nämlich berücksichtigt werden, daß bei gleicher kinetischer Energie die Bromionen entsprechend dem Faktor $\sqrt{m_{\text{Cl}}/m_{\text{Br}}}$ langsamer sind, so daß das MASSEY-Kriterium $|a \Delta E/hv|$ für Br noch mehr von 1 verschieden ist als für Cl.

Es ist wahrscheinlich, daß die Ionen in den Umladungsprozessen einen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren. Die Registrierkurven zeigen nämlich eine deutliche Verbreiterung der Massenlinien zu den kleinen Magnetfeldstärken hin, was auf einen Energieverlust von der Größenordnung von 20 eV schließen läßt.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Staatsinstitut Hamburg ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. NEUERT, danke ich für die Themenstellung, viele fördernde Diskussionen und die Bereitstellung der Mittel.