

Photolyse und der Glimmentladung lassen sich etwa in folgender Weise gegeneinander abgrenzen. Die Photolyse, die nach dem augenblicklichen Stand mit Licht von Wellenlängen bis etwa 2000 Å herunter arbeitet, weist die Entstehung von Radikalen aus Anregungszuständen nach, deren Energie unter 6,2 Volt liegt. Dabei entstehen nicht angeregte Radikale.

Die Glimmentladung gibt unter anderem Einblick:

- a) In die Entstehung von angeregten Radikalen aus höher angeregten Zuständen von Muttermolekülen (intensives Spektrum).

- b) In die Entstehung von nicht angeregten Radikalen, die erst durch einen zweiten Elektronenstoß angeregt werden. (Diese Spektren haben geringe Intensität.)
- c) In die Entstehung von neuen stabilen Molekülen, die in einem intramolekularen Prozeß gebildet werden.

Die Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Zur Bildung von Molekülionen in stationären Edelgasentladungen

Von M. PAHL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforsch. 14 a, 239—246 [1959]; eingegangen am 16. Oktober 1958)

Im Anschluß an kürzlich beschriebene massenspektrometrische Messungen von Ionen-Effusionsströmen aus der stationären positiven Niederdruck-Säule in He und Ne werden nach gleicher Methode gewonnene neue Resultate beim Argon mitgeteilt. Während beim He und Ne die gemessenen Effusionsströme der Atomionen X^+ im wesentlichen den Erwartungen der SCHOTTKYschen Theorie der ambipolaren Diffusion entsprechen, werden beim A kleinere Werte gefunden. Die Bildungsrate X_2^+/X^+ in Abhängigkeit vom Druck ist in He und Ne annähernd gleich, in A ist sie erheblich größer. Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß in der stationären positiven Säule ($p \leq 5$ Torr) die Bildung der Molekülionen X_2^+ vorwiegend nach dem von HORNBECK und MOLNAR bei niedrigeren Drucken gefundenen Prozeß $X^+ + X \rightarrow X_2^+ + e^-$ stattfindet.

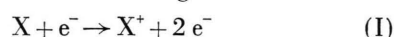
Vor kurzem haben wir über Messungen der Effusionsstromraten $i(\text{He}_2^+)/i(\text{He}^+)$ und $i(\text{Ne}_2^+)/i(\text{Ne}^+)$ aus der stationären positiven Niederdrucksäule in reinem He bzw. Ne berichtet¹. Die Ionen effundieren aus dem Plasma durch eine kleine Öffnung (ϕ 45 μ) in der Wand des Entladungsrohres (ϕ 0,7 cm) und werden anschließend in einem 60°-Massenspektrometer analysiert. Die verwendete Apparatur und die Meßmethodik sind zuvor eingehend beschrieben worden^{2,3}. In dieser Arbeit werden neue Meßergebnisse an Argon mitgeteilt und die insgesamt nach gleicher Methode gewonnenen Einzel-Resultate an He, Ne und A dargestellt und diskutiert.

1. Abhängigkeit der X^+ -Ströme vom Gasdruck

Die gemessenen Atomionenströme $i(X^+)$ hängen vom Gasdruck p und Entladungsstrom I in einer Weise ab, die im wesentlichen den Folgerungen aus der SCHOTTKYschen Theorie der ambipolaren Diffusion entspricht^{4,5}. Mit wachsendem p und $I = \text{const}$

nehmen in allen 3 Edelgasen die $i(X^+)$ ab, mit steigendem I und $p = \text{const}$ nehmen sie annähernd linear zu. Abb. 1 zeigt für $I = 3$ mA die in mehreren unabhängigen Reihen gemessene Druckabhängigkeit von $i(X^+)$ in He, Ne und A. $i(X^+)$ bedeutet den im Massenspektrometer gemessenen Auffängerstrom.

Für einen Vergleich von Experiment und Theorie wird angenommen, daß die X^+ -Ionen nur durch direkten Elektronenstoß entstehen gemäß der Reaktion



und daß keine Volumenverluste der X^+ stattfinden. Dann gilt die Beziehung

$$K^+[X][e^-] = \gamma i(X^+) \quad (1)$$

(K^+ : Geschwindigkeitskoeffizient, [...]: Dichte in cm^{-3}).

Hierin bedeutet $K^+[X] = \eta$ die im Mittel von einem Elektron pro sec erzeugten Ionenpaare. Der Faktor γ dient der Umrechnung von $i(X^+)$ in Amp auf Teilchen/ $\text{cm}^3 \text{ sec}$. Unser Rohrradius beträgt $R = 0,35$ cm, der Radius der Effusionsdüse

¹ M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. 13 a, 753 [1958].

² U. WEIMER, Dissertation, Universität Tübingen 1957.

³ M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. 13 a, 745 [1958].

⁴ M. PAHL, Z. Naturforsch. 12 a, 632 [1957].

⁵ U. WEIMER, Z. Naturforsch. 13 a, 278 [1958].



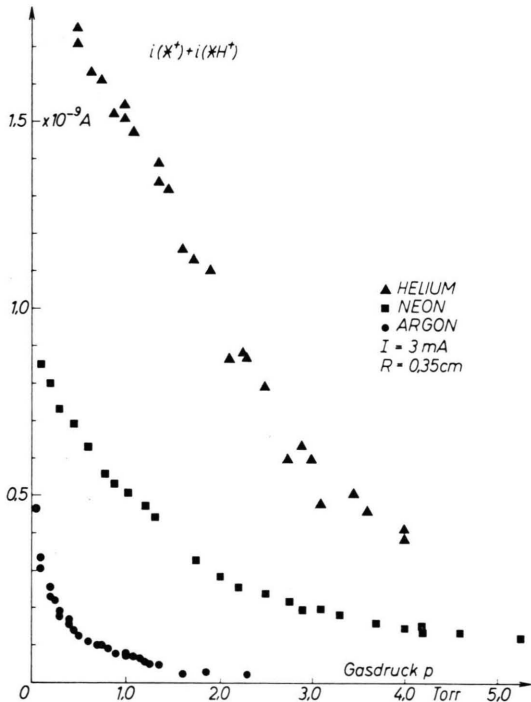


Abb. 1. Abhängigkeit der Atomionenströme $i(X^+)$ vom Gasdruck. Entladungsstrom $I = 3$ mA.

$r = 2,25 \cdot 10^{-3}$ cm. Mit diesen Werten und der Elementarladung e ergibt sich

$$\gamma = \frac{2}{e R \pi r^2} = 2,33 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3} \text{ Coul}^{-1} \quad (2)$$

ohne Berücksichtigung der Ionenverluste zwischen Plasmaaustritt und Auffänger des Massenspektrometers.

Die mittlere Elektronendichte $[e^-]$ ist gegeben zu

$$[e^-] = \frac{I}{e u_- \pi R^2} \quad (3)$$

(u_- : mittlere Driftgeschwindigkeit der Elektronen in Achsenrichtung).

Aus (1) und (3) folgt

$$\eta_{\text{exp}} = \gamma e \pi R^2 \frac{u_- (E/p) i(X^+) p}{I} \text{ sec}^{-1}. \quad (4)$$

Für $u_- (E/p)$ liegen in He, Ne und A gesicherte Meßdaten vor von BRADBURY und NIELSEN⁶, leider jedoch nicht bis zu so hohen E/p -Werten, wie sie bei unseren mittleren und niederen Meßdrücken beste-

hen. Die Längsfeldstärke E ist bei unseren Bedingungen praktisch unabhängig vom Gasdruck; mit steigendem Entladungsstrom nimmt sie nur um wenige Prozent ab. Ihre runden Beträge sind: in He 16, in Ne 5 und in A 4,7 Volt/cm.

Die u_- -Werte können mangels ausreichender Meßdaten größtenteils nur durch lineare Extrapolation der Meßwerte von BRADBURY und NIELSEN gewonnen werden. Ein Fehler über eine Größenordnung hinaus sollte dabei aber nicht entstehen.

Zur Auswertung unserer Messungen nach Gl. (4) müßte an Stelle des Auffängerstromes $i(X^+)$ der volle Effusionsstrom von X^+ bekannt sein. Einen Vergleich des Auffängerstromes im Massenspektrometer mit dem direkt gemessenen totalen Effusionsstrom haben wir an He durchgeführt^{3, 5}. Dort hat die Summe aller Ionenströme am Auffänger je nach Druck 50 – 30% des totalen Effusionsstromes betragen (s. Anm. 3, Abb. 3). Bei der Berechnung von η_{exp} wird der Auffängerstrom verwendet ohne Einführung eines eigenen druckabhängigen Verlustfaktors, der letztere wird bei He auch quantitativ berücksichtigt.

Die unter unseren experimentellen Bedingungen zu erwartenden Werte von η können nach der SCHOTTKYSCHEN Theorie berechnet werden. Die Elektronentemperatur T_- ist von uns zwar nicht gemessen, bis auf einige Werte in He unter niederen Drücken⁵, die hinreichend mit der Theorie übereinstimmen; $T_-(p)$ läßt sich aber auf Grund der SCHOTTKYSCHEN Randbedingung

$$2,405 = R \sqrt{\eta/D} \quad (5)$$

(D : Koeffizient der ambipolaren Diffusion) in Edelgasen mit ausreichender Genauigkeit⁷ implizit angeben zu

$$R p = 2,46 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{\frac{b_1}{a(U_i + 2 k T_- / e)}} \cdot \sqrt{\frac{2 k T_-}{e}} \exp\left(\frac{e U_i}{2 k T_-}\right) \text{ cm Torr} \quad (6)$$

(b_1 : Ionenbeweglichkeit bei 1 Torr $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, a : Konstante der differentiellen Ionisierung $\text{cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1} \text{ V}^{-1}$, U_i : Ionisierungsspannung V , k : BOLZMANN-Konstante und e : Elementarladung Coul).

⁶ R. A. NIELSEN u. N. E. BRADBURY, Phys. Rev. **49**, 388 [1936].
— R. A. NIELSEN, Phys. Rev. **50**, 950 [1936].

⁷ Siehe z. B. G. FRANCIS, Handbuch der Physik XXII, Springer-

Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, Kurven Abb. 40, S. 118.

⁸ A. V. ENGEL u. M. STEENBECK, Elektrische Gasentladungen, Springer-Verlag, Berlin 1934, Bd. I, § 31, Bd. II, § 35.

Nach (6) wird nun $T_-(p)$ berechnet und damit schließlich η_{th} mittels der bekannten Beziehung⁸

$$\eta_{th} = 1,35 \cdot 10^8 a p U_i^{3/2} \cdot \frac{[0,5 + (k T_- / e U_i)]}{\sqrt{e U_i / k T_-}} \exp(-e U_i / k T_-) \text{ sec}^{-1} \quad (7)$$

als Funktion von p allein gewonnen. Die auf diese Weise berechneten Werte von η_{th} gelten nur unter den Voraussetzungen der SCHOTTKYSCHEN Theorie, insbesondere nur dann, wenn überwiegend eine ein-

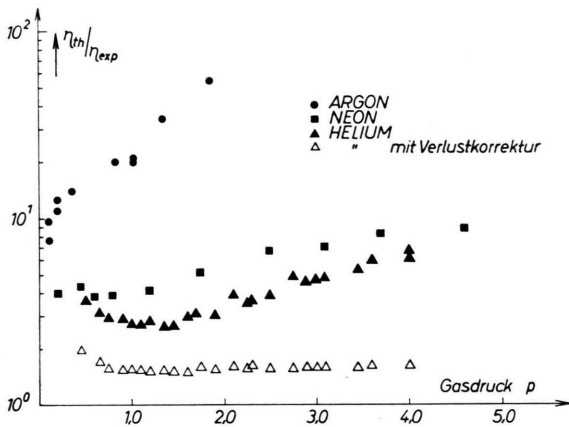


Abb. 2. $q = \eta_{th}/\eta_{exp}$ in He, Ne und A bei verschiedenen Drucken. Für He sind noch zusätzlich Werte eingetragen, bei deren Berechnung die Verluste zwischen Effusionsdüse und Eintrittsspalt des Massenspektrometers berücksichtigt sind.

zige Ionenart X^+ gebildet wird. Abb. 2 zeigt für die drei Edelgase den Quotienten $q = \eta_{th}/\eta_{exp}$ in Abhängigkeit vom Druck. Man erkennt, daß bei He und Ne eine geringe und annähernd gleiche Zunahme mit p besteht, wohingegen in Argon die q -Werte wesentlich höher liegen und stärker zunehmen mit p . Für He kann η_{exp} noch umgerechnet werden auf den vollen Effusionsstrom auf Grund des früher durchgeführten Vergleichs von totalem Effusions- und Auffängerstrom^{3, 5}. Die somit erhaltenen, praktisch konstanten Werte $q \approx 1,6$ für He sind ebenfalls in Abb. 2 gesondert eingezeichnet.

Bei überwiegender Bildung einer einzigen Ionenart X^+ beschreibt der Quotient q im wesentlichen die folgenden Einflüsse:

1. *Wandverluste in der Effusionsdüse*, die praktisch keine ideale Lochblende, sondern eine „kurze Röhre“ darstellt⁴.

2. *Blendenverluste im Ionenbeschleunigungs-*

system. Diese beiden Effekte steigen zusammen mit wachsendem p , infolge Übergang zu laminarer Blendenströmung (vermehrte Stöße in der kurzen Röhre, die die Wandverluste erhöhen) und infolge von Streuung am Neutralgas kurz hinter der Düse.

3. Die mit steigendem Druck zunehmenden *Plasma-Oszillationen* können den Ionen erhebliche Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Effusionsrichtung erteilen, was ebenfalls die Blenden- und Düsenverluste erhöht.

4. Eine Voraussetzung der Theorie $b^+(r) = \text{const}$ ist nicht erfüllt. Wie Frost⁹ gezeigt hat, bewirkt die Abnahme von b^+ mit wachsender Radialfeldstärke gegen die Wand zu eine Verkleinerung des Wandstromes, in He unter ähnlichen Bedingungen wie bei uns etwa auf das 0,4-fache des Wertes nach der SCHOTTKYSCHEN Theorie.

Der Vergleich von Experiment und Theorie in He und Ne zeigt demnach, daß — nach Berücksichtigung der Düsen- und Blendenverluste — die beobachteten X^+ -Ströme hinsichtlich ihrer Größenordnung und Druckabhängigkeit den theoretischen Erwartungen entsprechen.

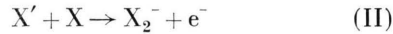
Beim Argon ist jedoch demgegenüber eine wesentliche Voraussetzung der SCHOTTKYSCHEN Theorie nicht erfüllt; es herrscht in A keine MAXWELL-Verteilung der Elektronengeschwindigkeit, sondern infolge zahlreicher unelastischer Stöße eine wesentlich engere Verteilung ohne hohe Energiebeträge^{6, 10}. Demzufolge ist bereits ein kleinerer Diffusionsverlust zu erwarten, d. h. geringere Trägerbildung als nach Gl. (7). Es kommt ferner hinzu, daß — wie in Abschnitt 3 gezeigt wird — beim Argon mit wachsendem Druck eine bedeutende Bildung von A_2^+ erfolgt, was ebenfalls eine Verminderung des Effusionsstromes $i(A^+)$ zur Folge hat. Weiterhin sind die Plasmaoszillationen in A größer als in Ne unter gleichen Bedingungen. Die auffallend hohen q -Werte in Argon lassen sich deshalb nicht allein auf Grund der unter Punkt 1–4 genannten Einflüsse deuten, sondern wesentlich mit als Folge der Nicht-MAXWELL-Verteilung und der aus dieser resultierenden relativ starken A_2^+ -Bildung, die bei der Berechnung von η_{th} nicht miteinbezogen ist.

⁹ L. S. FROST, Phys. Rev. **105**, 354 [1957].

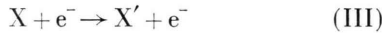
¹⁰ L. B. LOEB, Basic Processes of Gaseous Electronics, University of California Press, Berkeley and Los Angeles 1955, Chapter III, Fig. 3.9 a, p. 236.

2. Abhängigkeit der X_2^+ -Ströme vom Gasdruck und Entladungsstrom

HORNBECK und MOLNAR¹¹ haben erstmals gefunden, daß bei Drucken $\approx 10^{-3}$ Torr die Bildung von homonuklearen Edelgasmolekülonen nach der Reaktion



stattfindet, wobei X' ein kurzlebig angeregtes Edelgasatom bedeutet (mittlere Lebensdauer $\tau \approx 10^{-8}$ sec), das seinerseits gemäß



entsteht. Nach diesem Reaktionsschema folgt

$$\gamma i(X_2^+) = \frac{K K' [X]^2 [e^-]}{1/\tau + K[X]} \quad (8)$$

[K : Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (II), K' : Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (III)].

Bei niederen Drucken, wo $1/\tau \gg K[X]$, resultiert demnach bei konstanter Elektronentemperatur $i(X_2^+) \sim p^2$, wie HORNBECK und MOLNAR experimentell gemessen haben. In der stationären positiven Säule (mit $I = \text{const}$) ist aber jede Variation des Gasdruckes mit einer gegenläufigen Änderung der Elektronentemperatur verknüpft entsprechend Gl. (6). Dies hat — wie eine Berechnung nach den Gln. (6) und (7) zeigt — zur Folge, daß $K'[X] = \eta'$ mit steigendem p sehr stark abnimmt (im untersuchten Druckbereich um rd. $1\frac{1}{2}$ Größenordnungen). Daher ist von vornherein in der positiven Säule keine quadratische Zunahme von $i(X_2^+)$ mit wachsendem p zu erwarten.

Dieser Einfluß von $T_-(p)$ bei derartigen Messungen von Effusionsströmen könnte möglicherweise auf experimentellem Wege ausgeschaltet werden, wenn man zusammen mit dem Druck auch die Rohrweite ändern, d. h. mehrere Entladungsrohre mit verschiedenen Radien und jeweils eigener Effusionsdüse verwenden und bei $Rp = \text{const}$ messen würde.

Abb. 3 zeigt für He, Ne und A bei $I = 3$ mA die gemessenen Absolutwerte der Auffängerströme $i(X_2^+)$ in Abhängigkeit vom Gasdruck. Die Meßpunkte stammen bei He aus 3, bei Ne und A aus mehr als 4 unabhängigen Meßreihen.

Unter der Annahme, daß auch in der stationären positiven Säule die X_2^+ -Bildung vorwiegend nach

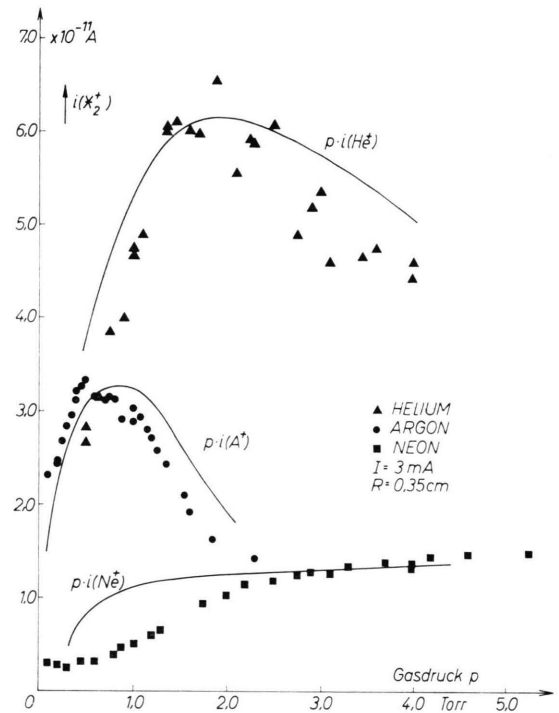


Abb. 3. Meßpunkte: Abhängigkeit der Molekül-Ionenströme $i(X_2^+)$ vom Gasdruck ($I = 3$ mA). Ausgezogene Kurven nach Gl. (11) berechnet und auf die Maxima von $i(X_2^+)$ normiert.

dem HORNBECK-MOLNAR-Prozeß (II) verläuft, lassen sich die Meßwerte in Abb. 3, insbesondere die Maxima bei He und A, folgendermaßen deuten:

Setzt man als grobe Näherung

$$K'[X] = \eta' \sim \eta = K^+[X] \quad (9)$$

und ferner im untersuchten Druckgebiet

$$1/\tau \gg K[X], \quad (10)$$

so folgt aus den Gln. (1) und (8)

$$i(X_2^+) \sim \frac{\tau K}{\gamma} \eta_{\text{exp}} [X] [e^-] = \tau K i(X^+) [X]. \quad (11)$$

η_{exp} ist zu nehmen, um die im vorigen Abschnitt 1 unter Ziffer 1–4 aufgeführten Verluste zu eliminieren, da $i(X_2^+)$ nicht den Effusionsstrom, sondern den Auffängerstrom im Massenspektrometer bedeutet. Der Faktor τK in Gl. (11) muß nach Voraussetzung unabhängig sein vom Druck, daher

$$i(X_2^+) \sim i(X^+) p.$$

In Abb. 3 sind nun für He, Ne und A aus den Meßwerten $i(X^+) p$ berechnete Kurven miteingezeichnet, die in Anbetracht der eingehenden Meßfehler und vor allem der Unsicherheit der Annahme (9)

¹¹ J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951]; s. hierzu noch F. J. NORTON, Nature, Lond. **169**, 542 [1952]; Nat. Bur. Standards Circ. **522**, 201 [1953] und M. G. INGRAM, Nat. Bur. Standards Circ. **522**, 204 [1953].

dem Verlauf der Meßpunkte $i(X_2^+)$ hinreichend entsprechen.

Bereits mit geringen Verunreinigungen von H_2 , H_2O oder Luft in der Entladung gehen die Molekülonen X_2^+ Reaktionen ein, wofür WEIMER² an A schon experimentelle Hinweise gefunden hat; siehe Kurve in Abb. 5. Derartige Reaktionen könnten ebenfalls zur Ausbildung eines Maximums von $i(X_2^+)$ Anlaß geben, jedoch spricht gegen ihre merkliche Beteiligung vor allem beim A die gute Reproduzierbarkeit der Kurven trotz unterschiedlicher Störanteile von AH^+ .

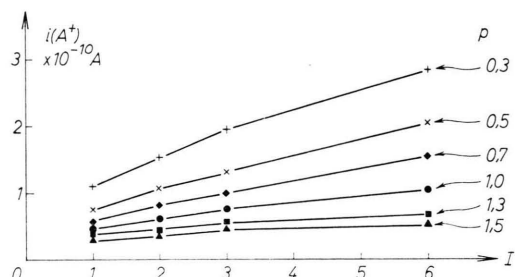


Abb. 4 a. Gemessene Werte $i(A^+) = f(I)$, Parameter p .

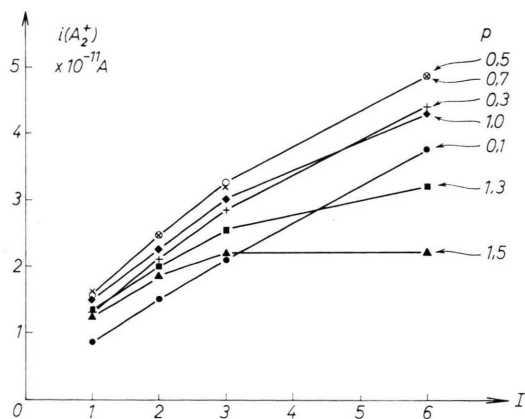


Abb. 4 b. Gemessene Werte $i(A_2^+) = f(I)$, Parameter p .

Wie die Abb. 4 a und 4 b zeigen, verlaufen unter $p = \text{const}$ die Ströme $i(A^+)$ annähernd linear mit dem Entladungsstrom I , wohingegen die Meßkurven $i(A_2^+) = f(I)$ mit steigendem Druck eine negative Krümmung annehmen. Dieser letztere Befund kann mit der bereits merklich einsetzenden Volumen-Rekombination von A_2^+ gemäß



(Dissoziative Rekombination)

zusammenhängen, weil dieser Prozeß (IV) mit wachsendem Druck begünstigt wird, einmal durch die

Zunahme von $[e^-]$ gemäß Gl. (3) [Abnahme von $u_-(E/p)$] und zum anderen durch die Abnahme von $T_-(p)$.

Das Verhältnis $\beta = \frac{\text{Volumen}}{\text{Wand}}$ -Verluste der A_2^+ in der positiven Säule läßt sich — wie kürzlich mitgeteilt* — angeben zu

$$\beta = \alpha_d \frac{r^2 I [A_2^+]}{2 R i(A_2^+) u_-(E/p)}. \quad (12)$$

Der Koeffizient α_d für den Rekombinationsprozeß (IV) hat bei $T_- \approx 300^\circ K$ den Wert $\approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{sec}$ ¹². Unter unseren Versuchsbedingungen von 1,5 Torr beträgt jedoch $T_- \approx 2 \cdot 10^4^\circ K$, so daß auf Grund der BATESschen Beziehung¹³ $\alpha_d \sim T_-^{-3/2}$ mit $\alpha_d \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{sec}$ zu rechnen ist. Die quantitative Abschätzung nach (12) ergibt damit $\beta \approx 0,1$ in Argon bei 1,5 Torr, d. h. der Einfluß der Volumen-Rekombination von A_2^+ nach (IV) kann bereits außerhalb unserer Fehlergrenze liegen.

Eine merkliche Volumen-Rekombination der A_2^+ würde auch bedeuten, daß $\frac{[A_2^+]}{[A^+]} > \frac{i(A_2^+) b(A^+)}{i(A^+) b(A_2^+)}$ d. h. $[A_2^+]$ muß größer sein als die Berechnung aus den Effusionsströmen und Ionenbeweglichkeiten ergibt⁴. Bei der Abschätzung von β nach Gl. (12) ist dies entsprechend berücksichtigt worden. $i(He_2^+)$ und $i(Ne_2^+)$ steigen wie alle Atomionenströme He^+ , Ne^+ , A^+ linear mit I und lassen daher im untersuchten Druckbereich keinen Einfluß von Volumen-Rekombination erkennen.

3. Die Rate $i(A_2^+)/i(A^+)$

Mit reinstem Argon (Fa. Linde) sind die Messungen in gleicher Weise wie früher mit He und Ne^{1, 3} ausgeführt, die Einzelwerte von $i(A^+)$ und $i(A_2^+)$ in den Abb. 1 bzw. 3 bereits enthalten. Um die gesamte A^+ -Bildung zu erfassen, ist wie früher bei Angabe der Bildungsrate zu $i(A^+)$ noch der Strom $i(AH^+)$ hinzu addiert, dessen Betrag bei höheren Drucken maximal 10% von $i(A^+)$ erreicht.

Die Trennung von A^+ und AH^+ im Massenspektrometer gelang nicht vollständig, da die Energiebreite der effundierenden Ionen noch etwas größer war als bei Ne infolge der (besonders) starken Oszillationen der Argonsäule. Eine Reihe von Gegenfeldmessungen³ bei 0,7 Torr ergab, daß A_2^+ gegenüber A^+ im

* M. PAHL u. U. WEIMER³, Gl. (8).

¹² L. B. LOEB, l. c.¹⁰, Tab. 6.4, p. 560.

¹³ D. R. BATES, Phys. Rev. **78**, 492 [1950].

Mittel mit einer Mehrereergie von 1,5 eV effundiert.

Abb. 5 enthält die gemessene Rate

$$i(A_2^+)/i(A^+) + i(AH^+)$$

als Funktion des Argondruckes. Die Meßpunkte ($I=3$ mA) sind aus 5 unabhängigen Meßreihen gewonnen, die Reproduzierbarkeit ist nach Beach-

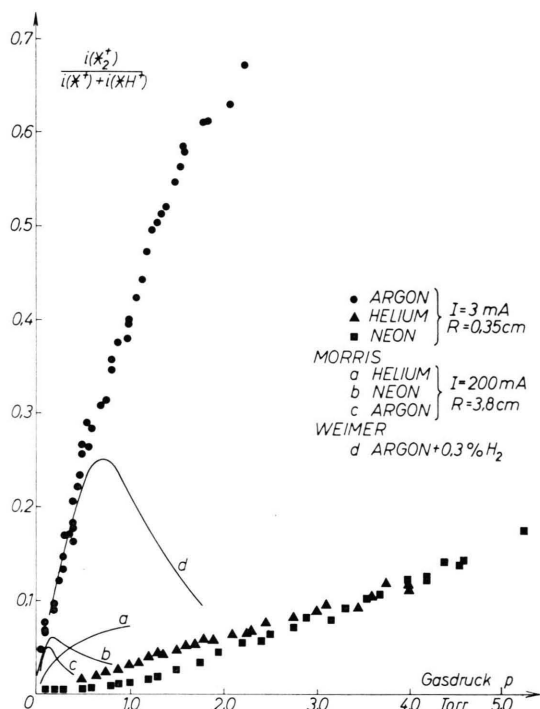
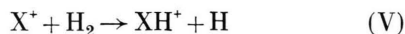


Abb. 5. Meßpunkte der Rate $i(X_2^+)/i(X^+) + i(XH^+)$ in Abhängigkeit vom Gasdruck. $I=3$ mA. (Die Punkte an He und Ne sind gemeinsam mit WEIMER gemessen und bereits publiziert worden¹). Ausgezogene Kurven a, b, c von MORRIS¹⁵ früher gemessen mit $R=3.8$ cm und $I=200$ mA, Kurve d (Argon+0,3% H₂) von WEIMER an unserer Apparatur.

tung der von uns beschriebenen Meßmethodik³ sehr befriedigend, die Genauigkeit gegenüber früheren Messungen von WEIMER² verbessert.

Die Druckabhängigkeit der Rate $\frac{i(X_2^+)}{i(X^+) + i(XH^+)}$ ergibt sich auf Grund einfacher reaktionskinetischer Überlegungen aus den Gln. (1) und (8) mit Berücksichtigung der XH^+ -Bildung nach der Reaktion¹⁴



¹⁴ D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISLER, J. Chem. Phys. **23**, 1353 [1955]; **24**, 926 [1956]; **29**, 282 [1958]. — G. GIOUMOUSIS u. D. P. STEVENSON, J. Chem. Phys. **29**, 294 [1958]. — H. GUTBIER, Z. Naturforsch. **12a**, 499 [1957].

¹⁵ D. MORRIS, Proc. Phys. Soc., Lond. **68**, 11 [1955].

und unter Einbezug der Volumen-Rekombination von X_2^+ nach (IV) allgemein zu

$$\frac{i(X_2^+)}{i(X^+) + i(XH^+)} = \frac{K'}{K^+} \left(\frac{1}{1 + (1/\tau K[X])} \right) - \frac{\alpha[X_2^+]}{K^+[X]}. \quad (13)$$

Bei He und Ne kann, wie eine frühere Abschätzung ergeben hat³, der 2. Term sicher vernachlässigt werden. Der Druckverlauf der Rate in He und Ne ist von uns kürzlich diskutiert und dabei der Einfluß von K'/K^+ betont worden¹. K' und K^+ sind grundsätzlich zwei verschiedene Funktionen von $T_-(p)$ derart, daß unter den vorliegenden Bedingungen in der stationären Niederdrucksäule durchweg zu erwarten ist

$$\frac{\partial K'/K^+}{\partial p} > 0. \quad (14)$$

Wenn $1/\tau \gg K[X]$, sollte daher eine positive Krümmung der Meßkurven auftreten wie in Ne (s. Anm. ¹, Abb. 2). Die schwache negative Krümmung der Meßkurve $i(A_2^+)/i(A^+) + i(AH^+)$ kann von dem Einfluß des 2. Terms in Gl. (13) herrühren, dessen absoluter Betrag mit steigendem Druck sicher zunimmt. Es ist jedoch nicht völlig ausgeschlossen, daß die Ionen A_2^+ zusätzlich durch Stöße gegen restliche Verunreinigungen verschwunden, d. h. daß außer der Reaktion (IV) möglicherweise noch weitere Volumenverluste eingetreten sind.

Jeweils mehrere Meßreihen sind noch bei geändertem Entladungsstrom ausgeführt worden. Tab. 1

I mA	1	2	3	6
p Torr				
1,5	0,425	0,51	0,55	0,52
1,0	0,32	0,38	0,41	0,39
0,5	0,215	0,23	0,25	0,25
0,2	0,075	0,09	0,105	0,11

Tab. 1. Meßwerte von $i(A_2^+)/i(A^+) + i(AH^+)$ bei verschiedenem Entladungsstrom und Druck.

enthält gemessene Werte von $i(A_2^+)/i(A^+) + i(AH^+)$ bei verschiedenen Drucken und Stromstärken. Eine starke Abhängigkeit von I besteht demnach nicht im Bereich $I=2-6$ mA. Bei $I=1$ mA brennt die Entladung bereits an der Löschgrenze.

Unter ähnlichen Bedingungen haben in der stationären positiven Säule bisher nur MORRIS¹⁵ und WEIMER² die Rate $i(A_2^+)/i(A^+)$ gemessen. Die Kurve von MORRIS ist in der Abb. 5 miteingezeichnet. Das Auftreten eines Maximums in A hängt, wie WEIMER nachgewiesen hat², mit dem Einfluß von H₂- oder Luft-Verunreinigungen zusammen (siehe die einge-

zeichnete Kurve). Bei absichtlicher Zugabe von wenigen % H_2 in die Entladung nimmt $i(X_2^+)$ allgemein stark ab. Hierüber sind eigene Untersuchungen z. Zt. im Gange.

In der positiven Säule ist, wie Abb. 5 zeigt, die Rate $i(X_2^+)/i(X^+)$ in He und Ne annähernd gleich, in A dagegen um mehr als eine Größenordnung höher. Dementgegen haben HORNBECK und MOLNAR¹¹ in einer Elektronenstoßkammer bei Drücken $\approx 10^{-3}$ Torr einen umgekehrten Gang der Bildungsrate gefunden. Sie geben an: in He 1/85, in Ne 1/500, in A 1/1200, in Kr und Xe noch niedrigere Werte der Rate, wobei allerdings die jeweils verwendete diskrete Elektronenenergie verschieden gewählt ist. HORNBECK und MOLNAR haben in He, Ne und A auch die Ionisierungsfunktionen der X^+ und X_2^+ gemessen (Abb. 7, 8, 9 ihrer Arbeit), von deren Verlauf die Bildungsrate besonders stark abhängt, wenn mit fester diskreter Elektronenenergie gearbeitet wird. Da jedoch keine Werte der Wirkungsquerschnitte für die X_2^+ -Bildung bekannt sind, ist keine zuverlässige Deutung möglich, zumal auch HORNBECK und MOLNAR die Höhen der X_2^+ -Linien aus methodischen Gründen nicht genau messen konnten.

4. Die Geschwindigkeitskonstante der X_2^+ -Bildung

Legt man, wie bisher geschehen, für die Bildung der X_2^+ -Ionen in der stationären Säule das Reaktionsschema (II) nach HORNBECK und MOLNAR zugrunde, so folgt aus den Gln. (12) und (13) für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (II)

$$K = \frac{1}{\tau[X] \left\{ \frac{1}{1+\beta} \frac{K'}{K^+} \frac{i[X^+]}{i[X_2^+]} - 1 \right\}}. \quad (15)$$

[Der Einfachheit halber ist $i(XH^+)$ in Gl. (15) weggelassen, bei der Berechnung der K -Werte jedoch berücksichtigt worden.] K muß naturgemäß im Gegensatz zu K^+ , K' und β unabhängig sein von $T_-(p)$. Aus den gemessenen Effusionsraten läßt sich demnach die Größenordnung von K abschätzen, unter der sehr stark vereinfachten Annahme, daß unabhängig vom Druck $\frac{1}{1+\beta} \frac{K'}{K^+} \approx 1$ ist.

Abb. 6 zeigt die mit $\frac{K'}{(\beta+1)K^+} \approx 1$ und $\tau \approx 10^{-8}$ sec aus unseren Meßergebnissen nach Gl. (15) be-

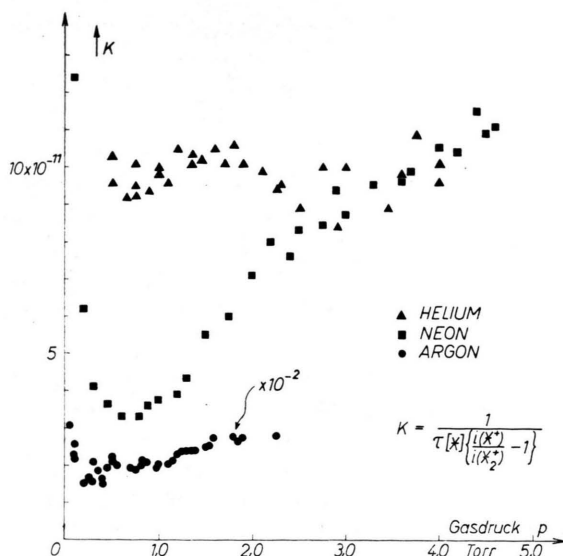


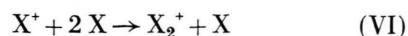
Abb. 6. Nach Gl. (12) aus den Meßdaten berechnete Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die X_2^+ -Bildung nach dem HORNBECK-MOLNAR-Prozeß.

rechneten K -Werte aufgetragen gegen p . Diese Werte sind mit den Unsicherheiten von K'/K^+ , β und τ behaftet. Sie liegen für He und Ne in der Größenordnung $\approx 10^{-10}$ cm³/sec, was einem mittleren Wirkungsquerschnitt von der Größenordnung des gaskinetischen entspricht.

Für Argon ergibt sich ein rund 20-fach höherer K -Wert. Dieser Befund läßt sich verstehen auf Grund von Messungen von HORNBECK, wonach in A die mittlere Lebensdauer der Zustände A' von der Größenordnung $\tau_{A'} \approx 10^{-7}$ sec ist; er bedeutet daher nicht einen außergewöhnlich hohen Wirkungsquerschnitt für den HORNBECK-MOLNAR-Prozeß in Argon. (HORNBECKS unveröffentlichte Meßdaten sind aufgeführt bei LOEB¹⁰, Tab. 8.12, p. 707. Den freundlichen Hinweis hierauf verdankt der Verfasser Herrn Professor LOEB.)

Die Minima der K -Werte von Ne und A in Abb. 6 liegen genau bei denjenigen R_p -Werten, für die jeweils die Krümmung von $T_-(p)$ am größten ist. Der systematische Gang der – mit $K'/K^+ = \text{const}$ – berechneten K -Werte für Ne und A läßt sich auf Grund der Bedingung (14) und gemäß $\partial^2 T_- / \partial p^2 = f(p)$ verstehen.

Im *absterbenden Plasma* wird bisher die X_2^+ -Bildung ausschließlich nach einer Dreierstoß-Reaktion



zugrunde gelegt¹⁶⁻¹⁸, weil hier die X_2^+ -Ionen im Verlaufe der Abklingzeit ($> 10^{-4}$ sec) relativ zu den X^+ zunehmen und bei höheren Drucken (≥ 5 Torr) völlig dominieren. Für eine solche Dreierstoß-Reaktion in der stationären positiven Säule würde aus (1), (IV) und (VI) eine Geschwindigkeitskonstante folgen zu

$$K_3 = \frac{\eta_{th} [e^-] \left\{ 1 + \frac{\beta i(X^+)}{i(X^+) + (1+\beta) i(X_2^+)} \right\}}{[X^+][X]^2 \left\{ 1 + \frac{i(X^+)}{i(X_2^+)} \right\}}. \quad (16)$$

Dieser Ausdruck ist für alle Werte $0 \leq \beta$ unabhängig von einem druckabhängigen Verlustfaktor, entsprechend q (s. Abb. 2). In He und Ne ist $\beta \approx 0$, bei den höchsten verwendeten Argondrucken hat der 2. Term in der Klammer des Zählers als obere Grenze den Wert $\approx 0,3$. Da im untersuchten Druckintervall bei allen 3 Edelgasen $i(X^+) > i(X_2^+)$ ist, bleibt ferner $[e^-]/[X^+] \approx 1$. Die Auswertung unserer Meßergebnisse nach (7) und (16) ergibt nun für alle 3 Edelgase keine Konstanz des Wertes von K_3 , sondern eine *monotone Abnahme um 3 Größenordnungen* im jeweils untersuchten Druckintervall.

Dieser Befund spricht bereits gegen eine merkliche Beteiligung der Dreierstoß-Reaktion (VI) bei unseren Messungen an der stationären positiven Säule in He, Ne wie in A. Als ein weiteres Argument gegen wirksame Dreierstöße muß angesehen werden, daß unsere Meßergebnisse die aus (VI) und nach $[X^+] \sim i(X^+)/b_X$ folgende Relation $i(X_2^+) \sim i(X^+) p^3$ sicher nicht erfüllen, sondern weitgehend der Gl. (11), d. h. dem HORNBECK-MOLNAR-Prozeß genügen.

Ferner läßt sich noch die Größenordnung der nach (VI) zu erwartenden Ionenströme $i(X_2^+)$ abschätzen mit Hilfe eines Verfahrens zur Berechnung der Dreierstoßzahl Z nach LOEB und KUNKEL¹⁹, das auf der THOMSONSchen Rekombinationstheorie basiert. Auf unsere Verhältnisse bezogen erhält man danach die Beziehung

$$i(X_2^+) = \frac{Z[X^+]}{\gamma} = 1,24 \cdot 10^{10} \cdot \bar{v} \cdot r_i^3 \cdot r_0^2 \cdot p^2 [X^+] \quad (17)$$

(\bar{v} : mittlere thermische Geschwindigkeit der Stoßpartner, r_0 : Radius des gaskinetischen Stoßquerschnitts, r_i : kritischer Abstand des Ions X^+ beim

Dreierstoß). Außer r_i , von dessen Wahl $i(X_2^+)$ am empfindlichsten abhängt, sind die zur Rechnung erforderlichen Größen mit hinreichender Genauigkeit bekannt oder bestimmbar. Wählt man $r_i \approx 3 r_0$, so liefert die Auswertung von Gl. (17) folgende Ergebnisse: Bei 1 Torr sind in allen 3 Edelgasen Dreierstöße zu vernachlässigen. Bei 5 Torr ist $i_{eff}(He_2^+)$ rund 3-mal größer als berechnet, $i_{eff}(Ne_2^+)$ etwa gleich. In A unter 2 Torr ergeben Beobachtung und Rechnung annähernd gleiche Werte von $i_{eff}(A_2^+)$.

Diese Abschätzung enthält noch eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der Ionenverluste zwischen Plasmaaustritt und Auffänger des Massenspektrometers. $i_{eff}(X_2^+)$ bedeutet den Effusionsstrom aus der Lochblende, der um einen druckabhängigen Faktor 2–4 größer anzusetzen ist als der am Auffänger gemessene Strom³. Bei der Abschätzung ist in dieser Hinsicht durchweg „zugunsten“ der Dreierstoß-Reaktion (VI) verfahren worden.

Der Vergleich von Messung und Rechnung nach Gl. (17) spricht zusammen mit den oben angeführten Argumenten ebenfalls gegen eine merkbare Beteiligung von Dreierstößen im bisher jeweils untersuchten Druckintervall. Er läßt aber auch erkennen, daß bei Ausdehnung der Messungen auf Drucke > 5 Torr ein merkbarer Anteil von Dreierstößen zu erwarten ist.

Kürzlich haben wir nur in He für unseren untersuchten Druckbereich die Wirksamkeit von Dreierstößen quantitativ ausschließen können¹, da bisher nur für die He_2^+ -Bildung nach Reaktion (VI) eine experimentelle Bestimmung von $K_3 = 65 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ vorliegt¹⁷. Für Ne und A sind noch keine Werte von K_3 bekannt.

Zusammengefaßt zeigen unsere Meßergebnisse an der stationären positiven Niederdrucksäule, daß in He und Ne unter $p \leq 5$ Torr und in A ≤ 2 Torr die X_2^+ -Ionen vorwiegend nach dem HORNBECK-MOLNAR-Prozeß (II) gebildet werden. Auf Grund dessen ist auch beim abklingenden Plasma damit zu rechnen, daß ein beträchtlicher Prozentsatz der dort gefundenen X_2^+ bereits während des Entladungsimpulses nach Reaktion (II) entstanden ist.

Fräulein L. DÄSCHLER danke ich für wertvolle Hilfe bei den Messungen und deren Auswertung.

¹⁶ R. A. JOHNSON, B. T. MCCLURE u. R. B. HOLT, Phys. Rev. **80**, 376 [1950].

¹⁷ A. V. PHELPS u. S. C. BROWN, Phys. Rev. **86**, 102 [1952].

¹⁸ H. J. OSKAM, Microwave Investigation of Disintegrating Gaseous Discharge Plasma, Thesis, University of Utrecht 1957.

¹⁹ L. B. LOEB, l. c. ¹⁰, p. 586 ff.