

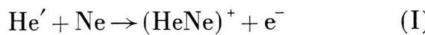
# Massenspektrometrischer Nachweis des Molekülions ( $\text{NeA}^+$ )<sup>+</sup>

Von R. FUCHS und W. KAUL \*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt)  
(Z. Naturforsch. 15 a, 108–115 [1960]; eingegangen am 16. Dezember 1959)

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen von Ne-A-Gemischen wurde das heteronukleare Edelgasmolekülion ( $\text{NeA}^+$ ) nachgewiesen, das um mindestens eine Größenordnung seltener auftritt als das gleichzeitig beobachtete homonukleare Molekülion  $\text{A}_2^+$ . Die ( $\text{NeA}^+$ )-Bildung erfolgt durch einen Zweistufenprozeß: a)  $\text{Ne}' + \text{e}^- + E_{\text{kin}} \rightarrow \text{Ne}' + \text{e}^-$ ; b)  $\text{Ne}' + \text{A} \rightarrow (\text{NeA})^+ + \text{e}^-$ . Der Anregungszustand  $\text{Ne}'$  liegt bei 16,6 eV. — Die Messungen bestätigen den von HORNBECK und MOLNAR bei niederen Drucken gefundenen Bildungsprozeß des  $\text{A}_2^+$ . Diesem Prozeß entspricht ein Wert  $\sigma_s \cdot \tau$ , der gegenüber dem von HORNBECK angegebenen um einen Faktor 20 größer ist. Eine Suche nach den entsprechenden ( $\text{AKr}^+$ )-Molekülionen ergab ein positives Ergebnis. Über deren Bildungsprozeß kann z. Zt. keine Aussage gemacht werden.

Aus dem zeitlichen Verlauf von Nachentladungen im Proportionalzählrohr, das mit reinen Edelgasen gefüllt war, hatte sich ergeben, daß Ionen verschiedener Beweglichkeit auftraten<sup>1, 2</sup>. Die Aufspaltung der positiven Ionenwolke war mit den von TÜXEN<sup>3</sup> zuerst beobachteten und von HORNBECK und MOLNAR<sup>4, 5</sup> genauer untersuchten Edelgasmolekülen in Verbindung gebracht worden. Gleichartige Untersuchungen in Edelgasgemischen ergaben kein eindeutiges Ergebnis. Vor einiger Zeit haben nun PAHL und WEIMER<sup>6</sup> über die Bildung des bis dahin unbekannten heteronuklearen Molekülions ( $\text{HeNe}^+$ ) berichtet. Der Nachweis dieser Ionen gelang durch massenspektrometrische Analyse der Ionen-Effusionsströme aus der stationären positiven Säule einer Glimmentladung in He–Ne-Gemischen bei Totaldrücken der Gasmischung im Entladungsrohr zwischen 0,6 und 2 Torr. Als wahrscheinlichste Deutung für die Bildung der ( $\text{HeNe}^+$ )-Molekülionen wurde ein Stoßprozeß zwischen einem durch Elektronenstoß angeregten He-Atom und einem Ne-Atom



angenommen.

Der Anregungszustand  $\text{He}'$ , über den der Prozeß (I) verläuft, ist unbekannt. Verff. nehmen an, daß die Anregungsenergie  $E_a$  ( $\text{He}'$ ) unterhalb der Ionisierungsenergie  $E_i$  des Ne (21,56 eV) liegt, da für  $E_a > 21,56$  eV der Prozeß



erwartet wird.

\* Braunschweig.

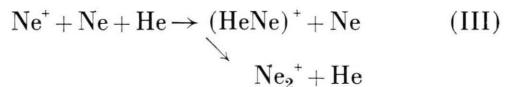
<sup>1</sup> K. SCHÜTT, Z. Phys. 143, 489 [1955].

<sup>2</sup> W. KAUL, Diplomarbeit, T.H. Karlsruhe 1956.

<sup>3</sup> O. TÜXEN, Z. Phys. 103, 463 [1936].

In Ne–A-Gemischen (Argon-Anteil zwischen 0,6% und 10% variiert) konnten die Autoren keine ( $\text{NeA}^+$ )-Molekülionen oberhalb einer Nachweisgrenze von 0,5% der Summe der Effusionsströme  $^{20}\text{Ne}^+ + ^{40}\text{A}^+$  finden. Da der niedrigste Anregungszustand des Ne (16,62 eV) über der Ionisierungsenergie des A (15,78 eV) liegt, vermuten PAHL und WEIMER, daß Stöße angeregter Ne-Atome mit neutralen A-Atomen nach einer zu (II) analogen Reaktion zur  $\text{A}^+$ -Bildung führen.

OSKAM<sup>7</sup> beobachtete die zeitliche Abnahme der Elektronendichte im abklingenden Plasma in Edelgasgemischen. Er fand in He–Ne bei höherem He-Druck (22,8 Torr) und Ne-Konzentrationen zwischen 0,001 und 1,3% im Entladungsraum Rekombinationserscheinungen, die durch die Annahme einer Molekülionenbildung durch Dreierstoß-Reaktionen gedeutet wurden. Unter der Voraussetzung, daß  $\text{Ne}^+$  das rekombinierende Ion ist, sind folgende Prozesse möglich:



Eine Entscheidung, ob bei der Reaktion (III) ( $\text{HeNe}^+$  oder  $\text{Ne}_2^+$  (oder beides) entsteht, war durch die Messungen nicht eindeutig möglich. Doch scheint u. a. der Vergleich zwischen den Rekombinationskoeffizienten, die in reinem Ne und He–Ne-Gemischen gefunden wurden, die Annahme zu recht-

<sup>4</sup> J. A. HORNBECK, Phys. Rev. 80, 297 [1950]; 84, 615 [1951].

<sup>5</sup> J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. 84, 621 [1951].

<sup>6</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. 12 a, 926 [1957].

<sup>7</sup> H. J. OSKAM, Philips Research Reports 13, 401 [1958].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

fertigen, daß bei einem Dreierstoß  $\text{Ne}^+ + \text{Ne} + \text{He}$  überwiegend das Molekülion  $(\text{HeNe})^+$  gebildet wird. Anzeichen für einen Prozeß vom Typ (IV) sind nur in  $\text{He} - \text{Ne}$  gefunden worden.

Ähnliche Untersuchungen<sup>7</sup> in  $\text{Ne} - \text{A}$ -Gemischen lassen bei höherem Neondruck (19,8 Torr) und wachsender Argon-Konzentration eine zu (III) analoge Reaktion erkennen. Auch hier kann wie im Fall  $\text{He} - \text{Ne}$  keine Aussage über den wirklichen Reaktionsverlauf gemacht werden.

Im folgenden soll über massenspektrometrische Untersuchungen an  $\text{Ne} - \text{A}$ -Gemischen verschiedener Zusammensetzung berichtet werden, bei denen die Existenz des heteronuklearen Molekülions  $(\text{NeA})^+$  nachgewiesen werden konnte.

### A. Durchführung der Versuche

Die Untersuchungen wurden mit einem Massenspektrometer der Metropolitan-Vickers Electrical Co. Manchester vom Typ MS 2 (90° Sektorfeld, Ablenkradius 15 cm) durchgeführt. Das MS 2 ist mit einem Doppel-einlaßsystem ausgerüstet, das zwei getrennte Druckdrosseln besitzt. Die Vorratsgefäß können daher mit den reinen Gasen beschickt werden, so daß es mit einer Füllung möglich ist, beide Gase getrennt oder als Gemisch bestimmter Zusammensetzung zu untersuchen.

Am Einlaßteil des MS 2 befindet sich eine Dosierungsvorrichtung, mit der eine bestimmte Gasmenge (Dosis) abgemessen wird. Diese „Normaldosis“, die uns als Druckeinheit dienen soll, läßt man in das eigentliche Vorratsgefäß von etwa 2 l Inhalt expandieren, wo ihr ein Druck von ungefähr 0,1 Torr entspricht.

Die Ionenquelle ist in Abb. 1 dargestellt. Der gesamte Emissionsstrom betrug ungefähr 1 mA, der Strom auf den Elektronenauffänger 100  $\mu\text{A}$ . Die Temperatur in

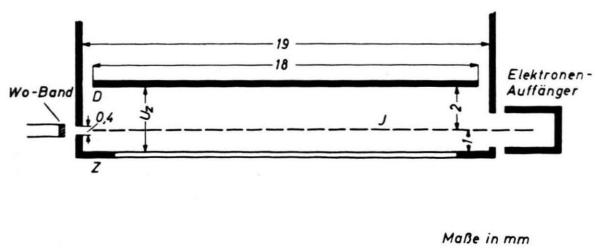


Abb. 1. Ionenquelle schematisch. D Druckelektrode; I Ionisierungsgebiet; Z Ziehblende (Maße in mm).

der Ionenquelle (ca. 250 °C) wurde durch einen Temperaturfühler konstant gehalten. Das magnetische Hilfsfeld zur Bündelung der Elektronenstrahlen war parallel zur Spaltrichtung Z orientiert und hatte im Ionisierungsgebiet I eine Induktion von ungefähr 250 Gauß. Eine Ziehspannung  $U_Z$  von einigen Volt zwischen D und Z (Abb. 1) erzeugt im Ionisierungsraum ein elektrisches

Feld, das die entstandenen Ionen dem Beschleunigungsfeld zuführt, wo sie auf etwa 2 kV beschleunigt und anschließend in das Magnetfeld eingeschossen werden. Die untere Nachweisgrenze für den Auffängerstrom beträgt  $2,5 \cdot 10^{-15} \text{ A}$ .

Die Gasdichte  $N$  im Ionisierungsraum folgt aus der Beziehung<sup>8, 9</sup>

$$N = \frac{I_+}{I_-} \frac{1}{\sigma_i \cdot d}, \quad (1)$$

wenn man bei vorgegebener Dosenzahl im Vorratsgefäß den Gesamtionenstrom  $I_+$  für Ne bzw. A mißt. Mit den bekannten Ionisierungsquerschnitten  $\sigma_i$  für Elektronenstoß, dem am Auffänger gemessenen Strom  $I_-$  der Stoßelektronen und dem Elektronenweg  $d$  von 1,9 cm ergibt sich für Ne und A als Mittelwert für die Gasdichte  $N$  pro Dosis Einlaßdruck

$$\bar{N} \approx 1,5 \cdot 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^3.$$

Der am Elektronenauffänger gemessene Strom  $I_-$  kann nicht unmittelbar mit dem gesamten Elektronenstrom, der durch die Blende in den Ionisierungsraum tritt, identifiziert werden. Bedingt durch die Konstruktion der Ionenquelle (vgl. Abb. 1) wird ein Teil der zur Ionisation beitragenden Elektronen den Auffänger nicht erreichen. Damit ist die angegebene Gasdichte  $\bar{N}$  mit einem Fehler behaftet. Eine Abschätzung ergibt, daß  $\bar{N}$  höchstens um einen Faktor 2 falsch sein kann.

Der Druck im Spektrometerrohr, der während der Messungen mit Hilfe eines Ionisationsmeters laufend kontrolliert werden konnte, war stets  $\leq 1 \cdot 10^{-5}$  Torr.

Die Ausfrierfalle wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Verunreinigungen des Spektrometerrohrs durch Kohlenwasserstoff- und Wasserreste waren dabei gering. Spuren von  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  und  $\text{N}_2^+$  waren stets vorhanden. Störlinien auf den bei den Messungen zu bestimmenden Massenzahlen wurden nicht beobachtet. Die Edelgase (Fa. Linde) wurden gesondert auf Fremdgase untersucht. Bei Verwendung von „reinem“ an Stelle von „spektralreinem“ Argon in Verbindung mit „spektralreinem“ Neon war innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderung der  $(\text{NeA})^+$ -Ionenströme festzustellen. Die Untersuchungen wurden daher mit „reinem“ Argon ausgeführt, das hauptsächlich 0,2%  $\text{N}_2$  und etwa 0,01%  $\text{O}_2$  enthielt. Die Hauptverunreinigungen des Ne waren 0,05% He und ungefähr 0,003%  $\text{N}_2$ .

<sup>8</sup> H. GUTBIER, Z. Naturforsch. **12a**, 499 [1957].

<sup>9</sup> D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISSLER, J. Chem. Phys. **29**, 282 [1958].

Bei dem zum Nachweis der  $(\text{NeA})^+$ -Bildung erforderlichen hohen Druck konnten mit der vorhandenen Verstärkereinrichtung nur die Ionenströme der seltenen Isotope  $^{22}\text{Ne}^+$  und  $^{36}\text{A}^+$  gemessen werden. Die Umrechnung auf  $^{20}\text{Ne}^+$  und  $^{40}\text{A}^+$  geschah über die bekannten Isotopenverhältnisse.

## B. Meßergebnisse

### a) Druckabhängigkeit der $(\text{NeA})^+$ -Bildung

Während einer Meßreihe wurde der Partialdruck eines der Gase konstant gehalten und der des anderen variiert. Die auf diese Weise gemessenen Ionenströme der  $(\text{NeA})^+$ -Molekülionen der Masse 60 ( $I_{60}$ ) sind in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Zahl der in die Vorratsgefäß eingelassenen Dosen Neon bzw. Argon wiedergegeben. Die Dosenzahlen sind unter Berücksichtigung der Totvolumina korrigiert und die zeitliche Abnahme des Einlaßdrucks während der Messung berücksichtigt. Maximal wurden bis zu etwa 60 Dosen Neon und 50 Dosen Argon in die Vorratsgefäß eingelassen, was einem Totaldruck der Gasmischung in der Ionenquelle von ungefähr  $5,1 \cdot 10^{-4}$  Torr entspricht. Für einen Gesamtdruck im Ionisierungsraum von weniger als  $9 \cdot 10^{-5}$  Torr lag der Ionenstrom  $I_{60}$  unterhalb der Nachweisgrenze von  $10^{-15}$  A.

Aus Abb. 2 folgt, daß bei festgehaltener Konzentration eines der Gase die  $(\text{NeA})^+$ -Bildung stets der Konzentration des anderen Gases proportional ist. Ein solcher Zusammenhang ist zu erwarten, wenn die  $(\text{NeA})^+$ -Bildung durch einen Zweierstoß-Prozeß erfolgt, bei dem

$$I_{60} = C [^{20}\text{Ne}] [^{40}\text{A}] \quad (2)$$

zu setzen ist, wo  $C$  eine druckunabhängige Konstante bedeutet. Hierbei muß also das Ionenstromverhältnis  $^{60}(\text{NeA})^+ / ^{20}\text{Ne}^+$  und damit auch  $^{60}(\text{NeA})^+ / ^{22}\text{Ne}^+$  einmal proportional zum Argondruck, d. h. zur Dosenzahl Argon, zum anderen unabhängig vom Neondruck sein. Entsprechendes gilt für das Verhältnis  $^{60}(\text{NeA})^+ / ^{36}\text{A}^+$ . Wie Abb. 3 zeigt, ergeben die Messungen gerade diese Abhängigkeit.

Abweichungen von der Linearität bei hohen Dosenzahlen sind als Folge der bei hohen Drucken be-

obachteten Linienverbreiterung erklärbar, sowie dadurch bedingt, daß infolge Übergangs zur viskosen Strömung durch die Druckdrosseln<sup>10</sup> der wirkliche Druck in der Ionenquelle kleiner ist als sich durch Gleichung (1) ergibt. Wie aus den Abb. 2 und 3 ferner zu ersehen ist, sind Störungen der Proportionalität zwischen Ionenstrom und Gasdruck in der Ionenquelle durch Interferenzeffekt<sup>11</sup> zu vernachlässigen.

Neben der  $(\text{NeA})^+$ -Bildung wurde die  $\text{A}_2^+$ -Bildung in Abhängigkeit vom Argondruck  $p$  in der Ionenquelle gemessen<sup>12</sup>. Wie Abb. 4 zeigt, ist die Bildung der  $\text{A}_2^+$ , zumindest in dem Bereich, in dem das Spektrometer druckproportional arbeitet, dem Quadrat der Dosenzahl  $D_A$  und damit  $p^2$  sehr gut proportional, während das Verhältnis  $^{80}\text{A}_2^+ / ^{36}\text{A}^+$  und damit auch  $^{80}\text{A}_2^+ / ^{40}\text{A}^+$  eine lineare Funktion von  $p$  ist. Abweichungen von der Linearität bei hohen Drucken sind auch hier apparativen Ursprungs. Aus den Meßergebnissen folgt – wie schon HORNBECK und MOLNAR<sup>5</sup> gezeigt haben –, daß die  $\text{A}_2^+$ -Bildung durch einen Zweierstoß-Prozeß erfolgt. Der Vergleich zwischen den Abb. 2 und 4 ergibt, daß die Ausbeute an  $(\text{NeA})^+$  gegenüber  $\text{A}_2^+$  bei gleichem Druck in der Ionenquelle um mindestens eine Größenordnung kleiner ist.

### b) Einfluß von Ziehspannungsänderungen auf die $(\text{NeA})^+$ -Bildung

Die Ionenstromverhältnisse  $I_{60}/I_{22}$  und  $I_{60}/I_{36}$  sind in erster Näherung von der Ziehspannung  $U_Z$  unabhängig, wie man aus Abb. 5 entnimmt. Würde das Molekülion  $(\text{NeA})^+$  durch Stoß eines der im Ionisierungsgebiet entstehenden primären Ionen  $\text{Ne}^+$  oder  $\text{A}^+$  mit einem neutralen A- oder Ne-Atom entstehen, so sollte man erwarten<sup>8, 9, 13</sup>, daß bei wachsendem  $U_Z$  das Verhältnis Molekülionenstrom zu Primärionenstrom abnimmt. Dies ist von uns für den relativen Ionenstrom  $I_{54}/I_{29}$  ( $^{40}\text{A}^{14}\text{N}^+ / ^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ ) des in A–N<sub>2</sub>-Gemischen auftretenden Sekundärions der Masse 54 beobachtet worden<sup>14</sup>. (Vgl. Abb. 5.) Der auffallende Unterschied in der  $U_Z$ -Abhängigkeit der Verhältnisse  $I_{60}/I_{22}$ ,  $I_{60}/I_{36}$  und  $I_{80}/I_{36}$  einerseits und  $I_{54}/I_{29}$  andererseits ist ein Hinweis dafür, daß ebenso wie die  $\text{A}_2^+$ -Bildung<sup>4, 5</sup> die  $(\text{NeA})^+$ -Bildung

<sup>10</sup> Nach unseren Erfahrungen kann man bei den verwendeten Druckdrosseln (Sinterwerkstoff) bis zu einem Einlaßdruck von etwa 4 Torr molekulare Strömung voraussetzen.

<sup>11</sup> R. TAUBERT, Z. analyt. Chem. **164**, 164 [1958].

<sup>12</sup> Die Bildung der  $\text{A}_2^+$ -Ionen wurde unter gleichen Bedingungen wie die der  $\text{NeA}^+$ , d. h. im Ne-A-Gemisch, untersucht.

<sup>13</sup> F. H. FIELD, J. L. FRANKLIN u. F. W. LAMPE, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2419, 2665 [1957].

<sup>14</sup> R. FUCHS u. W. KAUL, wird demnächst veröffentlicht.

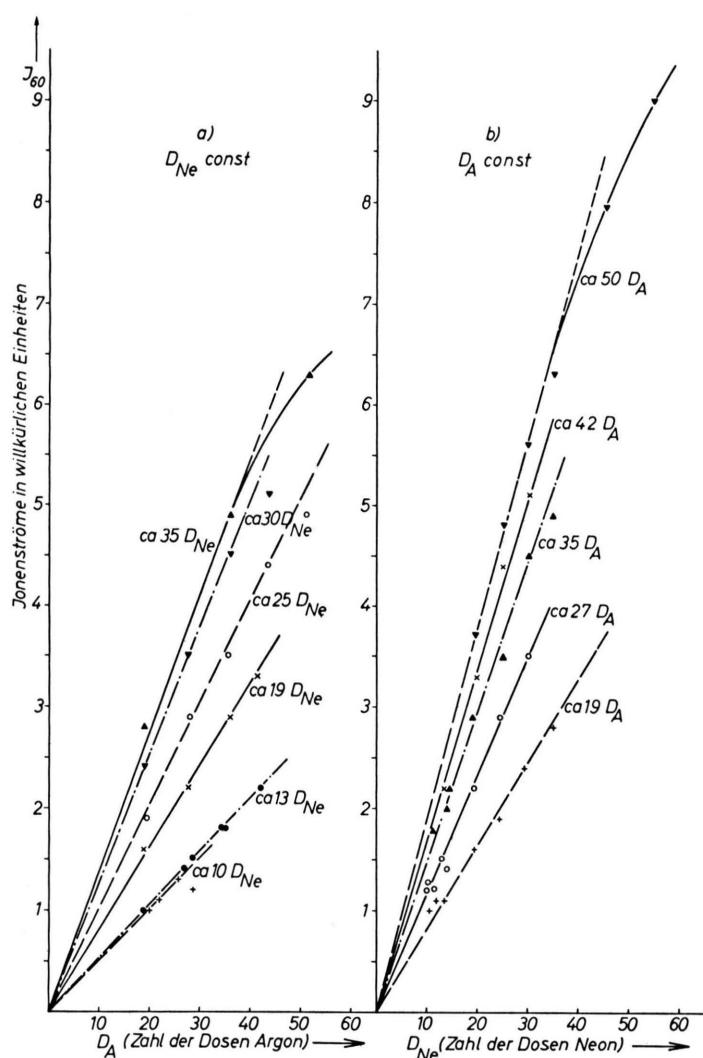


Abb. 2. a) Ionenstrom  $I_{60}$  der  $(NeA)^+$ -Ionen in Abhängigkeit vom Argondruck. Parameter: Neondruck. b) Ionenstrom  $I_{60}$  in Abhängigkeit vom Neondruck. Parameter: Argondruck. 1 Normaldosis im Vorratsgefäß  $\leq 1,5 \cdot 10^{11}$  Moleküle/cm<sup>3</sup> in der Ionenquelle. Elektronenbeschleunigungsspannung  $U_e = 30$  V; Ziehspannung  $U_Z = 6$  V.

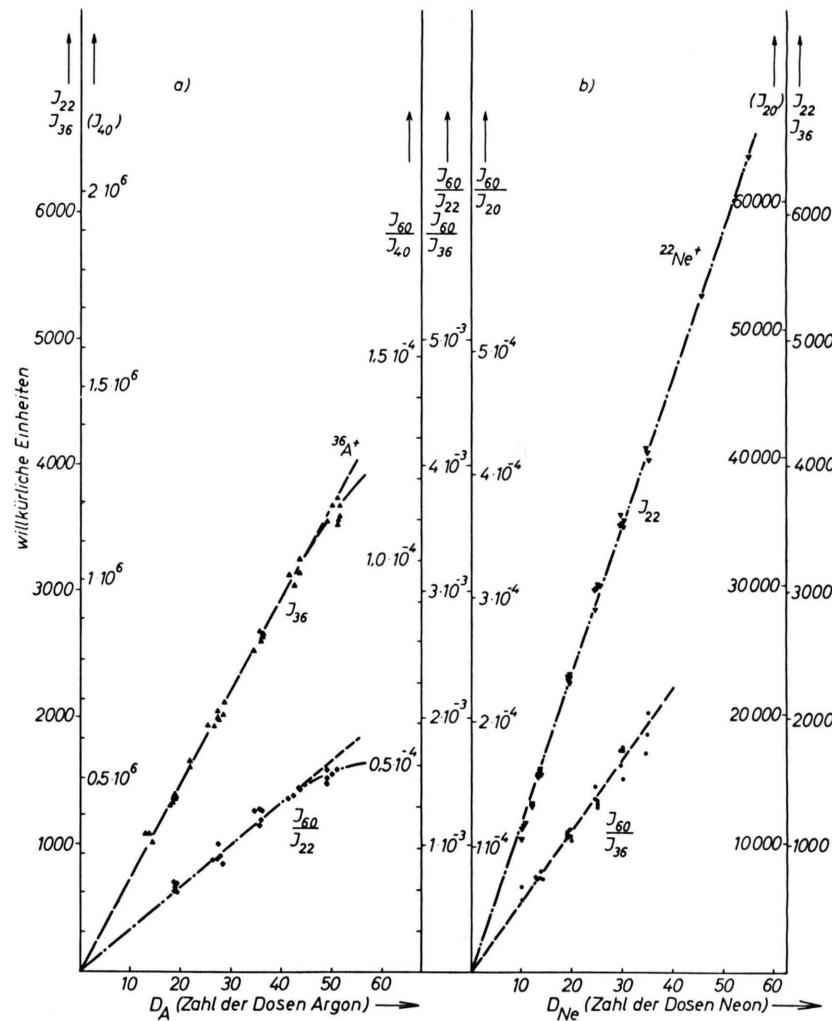


Abb. 3. a) Abhängigkeit des Stromes  $I_{36}$  der  $^{36}A^+$ -Ionen und des Verhältnisses  $I_{60}/I_{22}$  der  $(NeA)^+$  und  $^{22}Ne^+$  vom Argondruck. b) Abhängigkeit des Ionenstromes  $I_{22}$  und des Verhältnisses  $I_{60}/I_{36}$  vom Neondruck. Die Einheiten für die Ionenströme sind am Rand, die der Verhältnisse in der Mitte der Abb. angegeben. Jeweils daneben stehen in Klammern die auf die Isotope  $^{20}Ne$  bzw.  $^{40}A$  bezogenen Skalenwerte.  $U_e = 30$  V;  $U_Z = 6$  V. Die Meßpunkte bei etwa gleichem Argon- bzw. Neondruck in a) und b) gehören zu verschiedenen Konzentrationen des entsprechenden anderen Gases. Der Übersicht halber wurde auf besondere Kennzeichnung verzichtet.

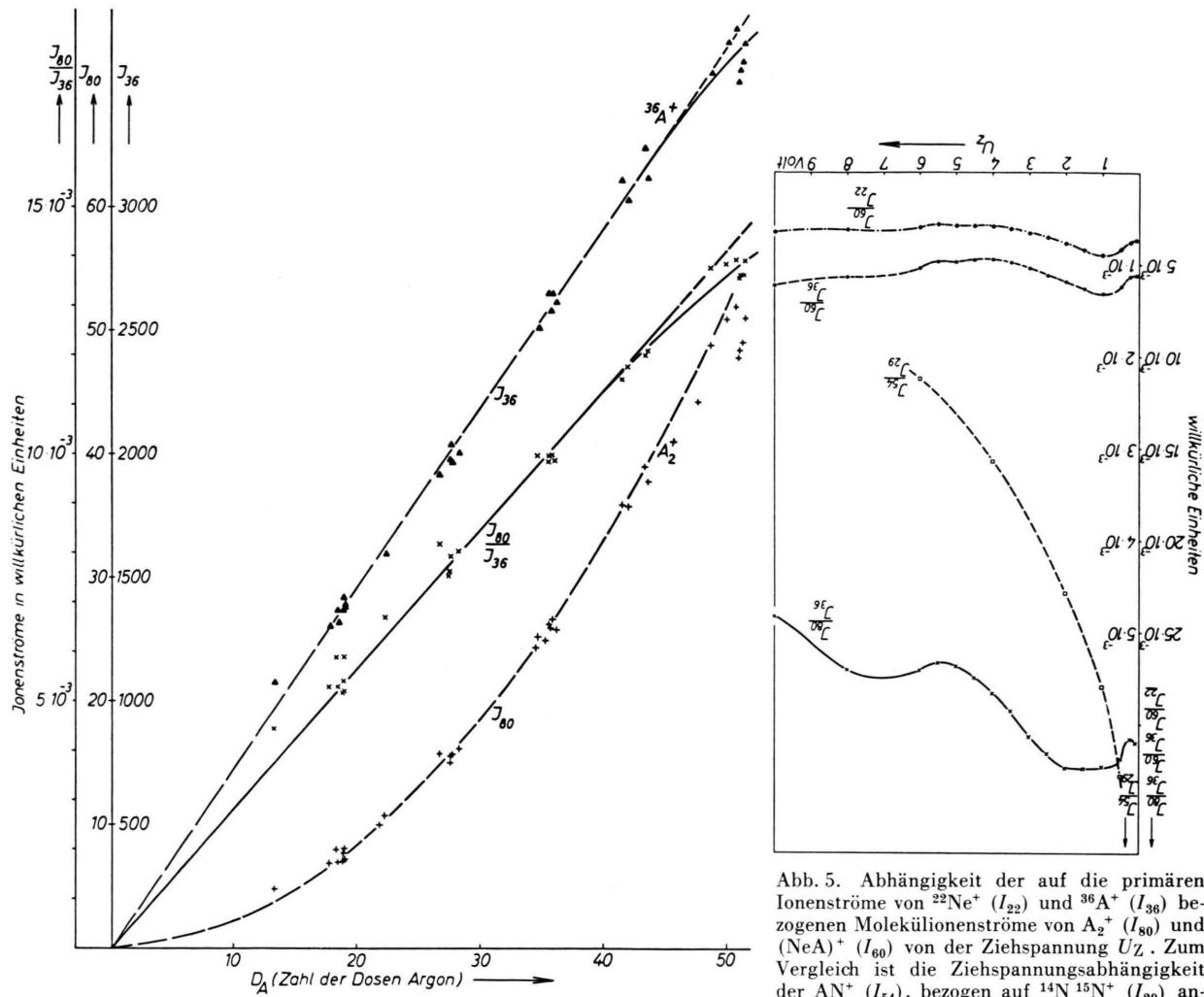


Abb. 4. Abhängigkeit des Stromes  $I_{80}$  der  $A_2^+$ ,  $I_{36}$  der  $^{36}A^+$  und des Verhältnisses  $I_{80}/I_{36}$  vom Argondruck.

Abb. 5. Abhängigkeit der auf die primären Ionenströme von  $^{22}Ne^+$  ( $I_{22}$ ) und  $^{36}A^+$  ( $I_{36}$ ) bezogenen Molekülionenströme von  $A_2^+$  ( $I_{80}$ ) und  $(NeA)^+$  ( $I_{60}$ ) von der Ziehspannung  $U_Z$ . Zum Vergleich ist die Ziehspannungsabhängigkeit der  $AN^+$  ( $I_{54}$ ), bezogen auf  $^{14}N^{15}N^+$  ( $I_{29}$ ) angegeben.  $U_e = 30$  V. Druck in der Ionenquelle etwa  $10^{-3}$  Torr.

nicht über Ionen, sondern über angeregte Atome erfolgt.

Die Verhältnisse  $I_{60}/I_{22}$ ,  $I_{60}/I_{36}$  und  $I_{80}/I_{36}$  sind nicht konstant, wie man es erwarten sollte, wenn die Molekülionenbildung über angeregte Atome erfolgt. Die Abweichungen von einer horizontalen Geraden in Abb. 5 liegen in der Größenordnung von  $\pm 10\%$  und lassen sich zwanglos durch die Verschiedenheit der einzelnen Kennlinien (s. unten) erklären.

In Abb. 6 sind die entsprechenden Kennlinien, d. h. die gemessenen Ionenströme in Abhängigkeit von  $U_Z$ , dargestellt. Die Form der Kennlinien kennzeichnet irgendwie die optischen Eigenschaften der Ionenquelle, auf die wir im einzelnen nicht näher eingehen wollen.

Bei der Betrachtung der einzelnen Kennlinien fällt jedoch auf, daß das Maximum der  $I_{60}$  gegenüber den Maxima der  $I_{80}$  und  $I_{36}$  in Richtung kleinerer  $U_Z$  verschoben ist. Wäre eine solche Verschiebung mit  $U_Z$  allein von der Masse der Ionen abhängig, etwa durch das magnetische Führungsfeld für die Elektronen verursacht, so wäre das Maximum der  $I_{60}$  zwischen den Maxima der  $I_{80}$  und  $I_{36}$  zu erwarten. Das beobachtete andersartige Verhalten könnte damit in Verbindung gebracht werden, daß der Entstehungsort der  $(NeA)^+$ -Ionen außerhalb des Ionisierungsgebiets liegt. Das würde aber bedeuten, daß die Lebensdauer des an der  $(NeA)^+$ -Bildung beteiligten angeregten Atoms bei dem Druck und den Dimensionen der Ionenquelle mindestens  $10^{-6}$  s betragen müßte. Eine Prüfung dieser Hypothese ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

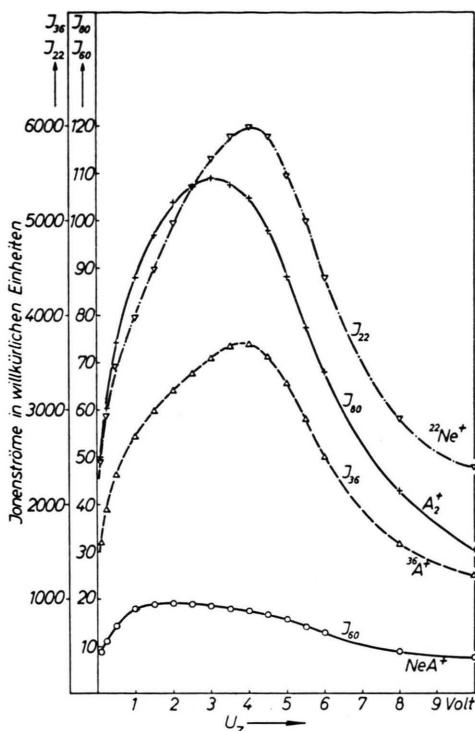


Abb. 6. Kennlinien der einzelnen Ionenströme.  $U_e = 30$  V.  
Druck in der Ionenquelle ungefähr  $10^{-3}$  Torr.

### c) Appearance-Potentiale

Um weiteren Aufschluß über den Bildungsprozeß zu erhalten, wurden die Appearance-Potentiale der einzelnen Ionen ermittelt. Das Mischungsverhältnis (50% Ne und 50% A) blieb dabei ungeändert. Die Energieskala wurde durch die spektroskopisch genau bekannten Ionisierungsentiergien für Neon und Argon kalibriert<sup>15</sup>. Zur Festlegung der Einsatzpunkte wurden die Ionisierungskurven in solchen Maßstäben gezeichnet, daß sie in der Nähe der kritischen Potentiale etwa gleiche Steigung haben. Zur Extrapolation wurde für alle Kurven ungefähr gleicher Verlauf bis zum Einsatzpunkt angenommen. Ein typisches Beispiel zeigt Abb. 7.

Auf diese Weise waren die Appearance-Potentiale in mehreren, voneinander unabhängigen Messungen bei verschiedenem Totaldruck der Gasmischung in der Ionenquelle auf  $\pm 0,3$  V reproduzierbar. Die Willkür in der Extrapolation, die bei diesem Verfahren nicht zu umgehen ist, glauben wir durch eine Erweiterung der Unsicherheit auf  $\pm 0,5$  V hinreichend berücksichtigt zu haben.

In Tab. 1 sind die Meßergebnisse zusammenge-

| Ion              | AP (V) unkorrigiert | IP (V) spektrosk. (aufgerundet) | AP (V) korrigiert |
|------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------|
| $\text{Ne}^+$    | 21,2                | 21,6                            |                   |
| $\text{A}^+$     | 15,4                | 15,8                            |                   |
| $\text{A}_2^+$   | 14,7                |                                 | $\pm 0,5$         |
| $(\text{NeA})^+$ | 16,1                |                                 | 16,5              |

Tab. 1. Appearance-Potentiale der einzelnen Ionen.  
AP Appearance-Potential; IP Ionisierungs-Potential.

stellt, wobei für die Molekülionen  $\text{A}_2^+$  und  $(\text{NeA})^+$  der aus verschiedenen Messungen resultierende Mittelwert angegeben ist.

Wenn auch die in Tab. 1 angegebene Differenz zwischen den Appearance-Potentiale der  $\text{A}^+$ - und  $(\text{NeA})^+$ -Ionen von 0,7 V noch innerhalb der ange-

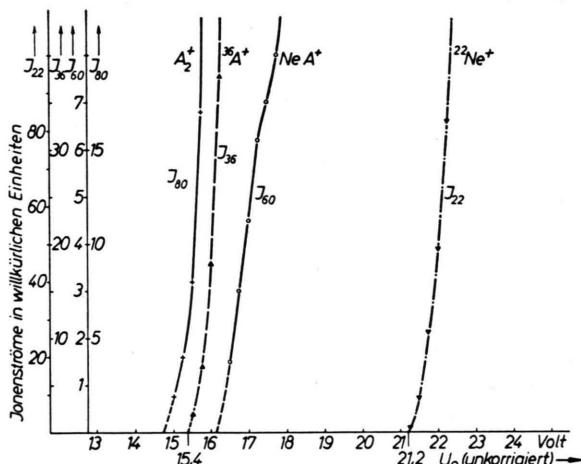


Abb. 7. Appearance-Potentiale der  $\text{A}_2^+$ ,  $(\text{NeA})^+$ ,  $^{36}\text{A}^+$ - und  $^{22}\text{Ne}^+$ -Ionen. Druck in der Ionenquelle ungefähr  $10^{-3}$  Torr.  
 $U_Z = 1$  V.

gebenen Unsicherheit für die Absolutwerte liegt, war doch bei allen Meßreihen der Einsatzpunkt der Ionisierungskurven für die  $(\text{NeA})^+$ -Ionen eindeutig oberhalb des Einsatzpunktes der entsprechenden Kurven für die  $\text{A}^+$ -Ionen. Das Appearance-Potential der  $(\text{NeA})^+$  ist somit höher als das Ionisierungspotential von A (15,8 V). Das bedeutet in Verbindung mit der gemessenen Ziehspannungsabhängigkeit, daß das neutrale angeregte Atom, über welches die Bildung der  $(\text{NeA})^+$  erfolgt, ein Ne-Atom sein muß. Der hier gefundene Anregungszustand  $\text{Ne}'$  stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem bei Elektronenstoßversuchen beobachteten Anregungszustand der 3s-Terme bei 16,6 eV überein<sup>16, 17</sup>.

<sup>15</sup> E. MOORE, Atomic Energy Levels, Vol. I, Superintendent of Documents U.S. Government Printing Office, Washington 25, 1949.

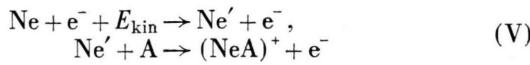
Der dem Grundzustand  $^1S_0$  des Ne nächste Anregungszustand besteht aus insgesamt vier Energiestufen, die nur mit spektroskopischen Methoden von einander unterscheidbar sind. Während der  $3s\ ^1P_1$  (16,84 eV) und der  $3s\ ^3P_1$  (16,68 eV) mit dem Grundzustand  $^1S_0$  des Ne kombinieren<sup>18</sup>, sind die Niveaus  $3s\ ^3P_2$  (16,62 eV) und  $3s\ ^3P_0$  (16,71 eV) metastabil<sup>19, 20</sup>.

Aus den Messungen kann nicht geschlossen werden, ob nur einer oder mehrere der genannten Anregungsstufen an der  $(NeA)^+$ -Bildung beteiligt sind. Ebenso bleibt die Frage offen, ob bei höheren Elektronenergien die neu hinzutretenden Anregungszustände  $Ne'$  von 18,5 eV und mehr<sup>16, 17</sup> ebenfalls zur Bildung beitragen.

Die Untersuchungen bestätigen im Fall der  $A_2^+$ -Ionen den von HORNBECK und MOLNAR<sup>5</sup> bei niederen Drucken gefundenen Bildungsprozeß homonuklearer Edelgas-Molekülionen. Zwischen dem von ihnen gemessenen Appearance-Potential der  $A_2^+$  (15,06 V) und unserem Ergebnis (15,1 V) besteht gute Übereinstimmung.

### C. Diskussion

Aus dem vorangehenden Abschnitt folgt, daß die Bildung des heteronuklearen Molekülionen  $(NeA)^+$  bei Drucken zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-3}$  Torr durch einen Zweistufen-Prozeß



stattfindet. Eine grobe Abschätzung des Wirkungsquerschnitts für diese Reaktion gewinnt man auf folgende Weise:

Bezeichnet

- $N_1$  die Zahl der  $^{20}Ne$ -Atome/cm<sup>3</sup> und
- $N_2$  die Zahl der  $^{40}A$ -Atome/cm<sup>3</sup> in der Ionenquelle,
- $n_{1v}$  die Zahl der pro s in der Ionenquelle durch Elektronenstoß im Zustand  $v$  angeregten Ne-Atome,
- $n_{sv}^+$  die Zahl der pro s nach (V) gebildeten Molekülionen,
- $\sigma_{sv}$  den Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion und
- $x_v$  den Weg, den die Ne-Atome im Anregungszustand  $v$  während ihrer Lebensdauer  $\tau$  im Ionisierungsräum zurücklegen können,

<sup>16</sup> G. HERTZ, Z. Phys. **18**, 307 [1923].

<sup>17</sup> H. MAIER-LEIBNITZ, Z. Phys. **95**, 499 [1935].

<sup>18</sup> G. HERTZ, Z. Phys. **32**, 933 [1925].

<sup>19</sup> K. W. MEISSNER, Ann. Phys., Lpz. **76**, 124 [1925].

<sup>20</sup> H. B. DORGELO, Z. Phys. **34**, 766 [1925].

<sup>21</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. I/1, 6. Auflage, 1950.

so gilt bei niederen Drucken in der Ionenquelle:

$$n_{sv}^+ = n_{1v}' x_v \sigma_{sv} N_2 . \quad (3)$$

$n_{1v}'$  steht zu der Zahl  $n_{1v}^+$  bzw.  $n_{2v}^+$  der unter gleichen Bedingungen im Ionisierungsgebiet entstehenden primären Ionen  $Ne^+$  bzw.  $A^+$  in dem Zusammenhang:

$$\frac{n_{1v}'}{n_1^+} = \frac{\sigma_{1v}'}{\sigma_1^+} \quad \text{bzw.} \quad \frac{n_{1v}'}{n_2^+} = \frac{\sigma_{1v}'}{\sigma_2^+} \frac{N_1}{N_2} , \quad (4)$$

worin  $\sigma_{1v}'$  den Anregungsquerschnitt des  $v$ -ten Zustandes  $Ne'$  und  $\sigma_1^+$  bzw.  $\sigma_2^+$  den Ionisierungsquerschnitt der Ne- bzw. A-Atome durch Elektronenstoß bedeutet. Unter der Annahme einer für Ionen verschiedener Masse gleichen Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers, die in dem vorliegenden Massenbereich in guter Näherung erfüllt ist, folgt dann für die entsprechenden Ionenströme  $I$ :

$$\frac{I_s^+}{I_1^+} = \frac{n_s^+}{n_1^+} \quad \text{bzw.} \quad \frac{I_s^+}{I_2^+} = \frac{n_s^+}{n_2^+} . \quad (5)$$

Berücksichtigt man, daß der für die Reaktion (V) maßgebende Anregungszustand  $Ne'$  bei 16,6 eV insgesamt vier Terme enthält, ferner die Möglichkeit, daß auch höhere Anregungsstufen an dem Prozeß (V) beteiligt sein können, so ergibt sich für die gemessenen Ionenströme  $I_s^+$  in Verbindung mit den Gln. (3) und (4):

$$\begin{aligned} I_s^+ &= I_1^+ \frac{\sum_v \sigma_{1v}' \sigma_{sv} x_v}{\sigma_1^+} \cdot N_2 , \\ I_s^+ &= I_2^+ \frac{\sum_v \sigma_{1v}' \sigma_{sv} x_v}{\sigma_2^+} \cdot N_1 . \end{aligned} \quad (6)$$

Aus den Meßergebnissen und den Ionisierungsquerschnitten  $\sigma^+$  bei einer Elektronenergie von 30 eV<sup>21</sup> folgt aus (6)

$$\sum_v \sigma_{1v}' \sigma_{sv} x_v = \frac{I_{60}}{I_{20}} \frac{1}{N_2} \sigma_1^+ = 3,14 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^5$$

$$\text{und } \sum_v \sigma_{1v}' \sigma_{sv} x_v = \frac{I_{60}}{I_{40}} \frac{1}{N_1} \sigma_2^+ = 3,08 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^5 . \quad (7)$$

$I_{60}/I_{20}$  und  $I_{60}/I_{40}$  können aus Abb. 3 direkt entnommen werden, während für  $N_1$  und  $N_2$  die Gesamtkonzentrationen entsprechend der Isotopenanteile von  $^{20}Ne$  und  $^{40}A$  umzurechnen sind.

Für die weitere Rechnung benutzen wir den aus (7) folgenden Mittelwert von  $3,1 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^5$ .

Unsere Messungen der Druckabhängigkeit sind bei einer Elektronenergie von 30 eV durchgeführt worden. Will man nur die Anregungsquerschnitte

der 3s-Terme berücksichtigen, so ist es notwendig, auf eine Elektronenenergie von etwa 17 eV umzurechnen, was bei Kenntnis der Ionisierungskurven für (NeA)<sup>+</sup> und A<sup>+</sup> sowie des Ionisierungsquerschnitts σ<sub>2</sub><sup>+</sup> ohne Schwierigkeiten möglich ist. Statt 3,1 · 10<sup>-34</sup> cm<sup>5</sup> aus Gl. (7) ergibt sich bei einer Energie von 17,5 eV der um den Faktor 0,42 verringerte Wert 1,3 · 10<sup>-34</sup> cm<sup>5</sup>.

Aus Messungen von MAIER-LEIBNITZ<sup>17</sup>, der die Gesamtanregung einschließlich Ionisierung bei verschiedenen Edelgasen bestimmt hat, läßt sich die Summe der Anregungsquerschnitte σ<sub>1</sub>' entnehmen. Bei einer Elektronenenergie von 17,5 eV ergibt sich daraus für Ne

$$\sum_{\nu} \sigma_{1\nu}' = 2,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ (s. Anm. } 22).$$

Damit ist es wenigstens möglich, aus (7) einen Mittelwert σ<sub>s</sub> x zu berechnen:

$$\overline{\sigma_s \cdot x} = \frac{\sum_{\nu} \sigma_{1\nu}' \sigma_{s\nu} x_{\nu}}{\sum_{\nu} \sigma_{1\nu}'} \approx 0,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}. \quad (8)$$

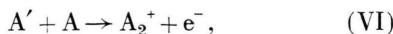
Für die Flugstrecke  $\bar{x}$  der angeregten Atome im Ionisierungsräum lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

1. Ist der Anregungszustand Ne' metastabil, seine Lebensdauer τ in der Größenordnung 10<sup>-4</sup> sec, so ist  $\bar{x}$  durch die Dimensionen der Ionenquelle begrenzt ( $\bar{x} \approx 1 \text{ cm}$ ).

Damit wird  $\overline{\sigma_s} \approx 0,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

2. Bei Annahme eines kurzlebigen Anregungszustandes Ne' mit einer Lebensdauer τ ≈ 10<sup>-8</sup> sec wird  $\bar{x}$  bei einer mittleren thermischen Geschwindigkeit der Atome von  $6,7 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$  (Temperatur in der Ionenquelle 250 °C) etwa  $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  und damit  $\overline{\sigma_s} \approx 9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ , was einen ungewöhnlich hohen Wirkungsquerschnitt für die Reaktion (V) bedeuten würde.

Die A<sub>2</sub><sup>+</sup>-Bildung erfolgt durch das bereits von HORNBECK und MOLNAR<sup>5</sup> angegebene Reaktionsschema



wobei A' ein durch Elektronenstoß angeregtes Argonatom bedeutet. Für diese Reaktion läßt sich nach

<sup>22</sup> Die Meßergebnisse können nach Angaben von MAIER-LEIBNITZ um einen Faktor 2 falsch sein.

<sup>23</sup> HORNBECKS unveröffentlichte Meßdaten sind aufgeführt bei LOEB: Basic Processes of Gaseous Electronics, University of California Press, Berkeley and Los Angeles 1955, S. 706 und Tab. 8.12, S. 707.

<sup>24</sup> M. PAHL, Z. Naturforschg. 14a, 239 [1959].

einem ähnlichen Verfahren unter Verwendung der von MAIER-LEIBNITZ<sup>17</sup> in Argon gemessenen Anregungsfunktionen ein mittleres σ<sub>s</sub> x angeben. Setzt man voraus, daß an der A<sub>2</sub><sup>+</sup>-Bildung nur Anregungszustände A' oberhalb 14,6 eV beitragen, wird  $\overline{\sigma_s x} \approx 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ cm}$ .

Unter der Annahme, daß die Lebensdauer τ des Anregungszustandes A' so klein ist, daß die Flugstrecke  $\bar{x}$  nicht durch die Dimensionen der Ionenquelle begrenzt ist, läßt sich  $\overline{\sigma_s x}$  nach Division durch die mittlere thermische Geschwindigkeit mit dem von HORNBECK<sup>23</sup> angegebenen Wert σ<sub>s</sub> τ vergleichen. HORNBECK findet aus seinen Messungen

$$\sigma_s \tau = 0,9 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ sec},$$

während unser Ergebnis,

$$\sigma_s \tau = 1,8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ sec},$$

um einen Faktor 20 größer ist. Die Ursache dieser Diskrepanz läßt sich mit den verfügbaren Daten nicht erklären.

Einen weiteren Vergleich ermöglichen Messungen von PAHL<sup>24</sup>, der die Geschwindigkeitskonstante K der A<sub>2</sub><sup>+</sup>-Bildung in der stationären positiven Niederdrucksäule bestimmt hat. Nach den aus den Meßdaten berechneten Werten der Geschwindigkeitskonstante und der Annahme einer Lebensdauer τ der A' in der Größenordnung von 10<sup>-8</sup> sec ist nach PAHL im Druckbereich zwischen 0,3 und 1 Torr

$$K \tau \approx 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3.$$

Aus unserem Ergebnis folgt

$$\sigma_s v \tau = K \tau = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3.$$

Bei analogen Untersuchungen von AKr-Gemischen wurde ebenfalls das Molekülion (AKr)<sup>+</sup> gefunden. Die zur Verfügung stehende Krypton-Probe war jedoch durch Xenon verunreinigt, so daß der Ionenstrom auf der Massenzahl 124 (<sup>40</sup>A<sup>84</sup>Kr<sup>+</sup>) durch <sup>124</sup>Xe<sup>+</sup> verfälscht war. Die Ionenströme auf den Massenzahlen 122 (<sup>40</sup>A<sup>82</sup>Kr<sup>+</sup>) und 123 (<sup>40</sup>A<sup>83</sup>Kr<sup>+</sup>) reichten zwar zum eindeutigen Nachweis der Existenz von (AKr)<sup>+</sup> aus, nicht aber zu quantitativen Messungen, so daß auf die Bildung dieser Ionen nicht näher eingegangen werden soll.

Für die Förderung dieser Arbeit und viele kritische Diskussionen möchten wir Herrn Dr. R. TAUBERT sehr herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung des Massenspektrometers, Fr. I. RÖGER für ihre Hilfe bei der Auswertung der Messungen.