

Massenspektrometrische Untersuchungen von Argon-Stickstoff-Gemischen und Stickstoff

Von W. KAUL und R. FUCHS *

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
(Z. Naturforsch. 15 a, 326–335 [1960]; eingegangen am 4. Februar 1960)

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen von A–N₂-Gemischen verschiedener anteilmäßiger Zusammensetzung wurden die bisher unbekannten Molekülionen AN₂⁺ und AN⁺ nachgewiesen. Als wahrscheinlichster Bildungsprozeß für die AN₂⁺-Ionen wird die Reaktion A' + N₂ → AN₂⁺ + e⁻ angenommen. Der Anregungszustand A' ist vermutlich mit dem an der A₂⁺-Bildung beteiligten identisch. Für die Bildung der AN⁺-Ionen wird der Prozeß (N₂⁺)' + A → AN⁺ + N als wahrscheinlich angesehen. Über den Anregungszustand (N₂⁺)' des Stickstoffmolekäliums kann z. Zt. keine Aussage gemacht werden. — Bei Untersuchungen von Stickstoff wurde das bereits von anderen Autoren nachgewiesene N₃⁺-Ion gefunden, dessen Entstehung in dem untersuchten Druckbereich durch die bisher nicht bekannte Reaktion (N₂⁺)' + N₂ → N₃⁺ + N beschrieben wird. Ein Ion N₄⁺ mit der Masse 56, dessen Existenz von anderer Seite behauptet wird, konnte unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht gefunden werden.

Untersuchungen an Argon-Stickstoff-Gemischen

A. Problemstellung

Bei Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf einer Entladung in einem Proportionalzählrohr beobachtete SCHÜTT¹, daß bei Zusatz von Stickstoff (0,4...5%) zu reinem Argon die Beweglichkeit der den ersten Nachimpuls auslösenden Ionenart mit wachsender Stickstoffkonzentration größer wurde. Der Versuch, diesen Effekt durch eine einfache Beweglichkeitsänderung der A₂⁺-Molekülionen, die in reinem Argon den ersten Nachimpuls bewirken, mit Hilfe des BLANCSchen Gesetzes der Ionenbeweglichkeit in Gasmischungen² zu erklären, führte zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit massenspektrometrischen Methoden einen Einblick in die Vorgänge zu erhalten, die in A–N₂-Gemischen neben der Ionisierung durch Elektronenstoß als Folge der Wechselwirkung zwischen angeregten Molekülen, Atomen oder Ionen und neutralen Gasteilchen zur Sekundärionenbildung führen können.

B. Durchführung der Versuche

Das Massenspektrometer, Typ MS 2 der Metropolitan Vickers Electrical Co. Manchester (90° Sektorfeld, Ablenkradius 15 cm), wurde bereits in einer früheren Arbeit³ beschrieben. Wir wählten dort eine dem Gerät angepaßte „Druckeinheit“. Am Einlaßteil des MS 2 befindet sich eine Vorrichtung zur Abmessung einer bestimm-

ten Gasmenge unter Vorgabe eines festen Volumens und eines festen Druckes. Dieser „Normaldosis“, die uns auch im folgenden als Druckeinheit dienen soll, entspricht in dem eigentlichen Vorratsgefäß ein Druck von etwa 0,1 Torr, in der Ionenquelle eine Gasdichte N von etwa $1,5 \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm³, wobei N , wie in (I) vermerkt, höchstens um einen Faktor 2 falsch sein kann.

Die Temperatur der Ionenquelle, ca. 250 °C, wurde konstant gehalten. Das magnetische Hilfsfeld zur Bündelung der Elektronenstrahlen hatte im Ionisierungsbereich eine ungefähre Induktion von 250 Gauß. Die Ionenbeschleunigungsspannung war auf etwa 2 kV eingestellt, die der ionisierenden Elektronen, falls nicht anders vermerkt, auf 35 V. Die untere Nachweisgrenze für den Auffängerstrom betrug $2,5 \cdot 10^{-15}$ A.

Bei den für die Messungen wichtigen Massenzahlen 42, 54 und 56 wurden Störlinien beobachtet, durch Spuren von Kohlenwasserstoffen verursacht, die trotz Kühlung der Ausfrierfalle mit flüssiger Luft nicht vollständig unterdrückt werden konnten. Sie betragen im ungünstigsten Fall – bei der Bestimmung der Ziehspannungsabhängigkeit des Auffängerstromes I_{54} – 9% des Gesamtstromes. Der bei den betreffenden Massenlinien gemessene Untergrund ließ sich mit dem benachbarten Linien (z. B. Untergrund bei der Massenlinie 42 vergleichbar mit dem bei der Massenlinie 43) hinsichtlich einer Empfindlichkeitsänderung des Spektrometers beim Gaseinlaß korrigieren. Die übrigen, für die Versuche wichtigen Massenzahlen 14, 29, 36, 68 und 80 waren von Störlinien frei.

Die bei den Versuchen verwendeten Gase Argon und Stickstoff wurden gesondert auf Verunreinigungen untersucht. Der Fremdgasanteil in Argon bestand hauptsächlich aus 0,2% N₂ und ungefähr 0,01% O₂, der in Stickstoff aus 0,3% A und etwa 0,05% O₂.

* Braunschweig.

¹ K. SCHÜTT, Z. Phys. 143, 489 [1955].

² A. BLANC, J. Phys. 7, 825 [1908].

³ R. FUCHS u. W. KAUL, Z. Naturforsch. 15 a, 108 [1960]; im folgenden mit (I) bezeichnet.



C. Meßergebnisse

Bei Zusatz von Stickstoff zu Argon traten bei höherem Druck in der Ionenquelle ($p \geq 8,5 \cdot 10^{-5}$ Torr) neben den primären Ionen N_2^+ , N^+ , A^+ und dem Sekundärion A_2^+ meßbare Auffängerströme bei den Massenzahlen 54 und 68 auf. Wurde nur eines der Gase in die Ionenquelle eingelassen, so waren die betreffenden Linien – abgesehen vom Untergrund bei der Massenzahl 54 – nicht zu beobachten, so daß diese nicht durch Verunreinigungen in Argon und Stickstoff verursacht sein können. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen von A-N₂-Gemischen verschiedener anteilmäßiger Zusammensetzung erbrachten den Nachweis, daß diese Linien den Molekülionen AN^+ (Masse 54) und AN_2^+ (Masse 68) zuzuordnen sind.

a) Druckabhängigkeit der Ionenströme AN^+ und AN_2^+

Bei vorgegebenem Partialdruck eines der Gase nahmen die Auffängerströme der Ionen AN^+ (I_{54}) und AN_2^+ (I_{68}) mit wachsendem Partialdruck des anderen linear zu. Ein solcher Zusammenhang ist dann zu erwarten, wenn diese Ionen durch einen Zweierstoßprozeß sekundär in der Ionenquelle gebildet werden, bei dem zwischen dem Auffängerstrom und den Teilchendichten $[N_2]$ und $[A]$ die Beziehung

$$I_{54} = K_1 [N_2] [A], \quad I_{68} = K_2 [N_2] [A] \quad (1)$$

(K_1 , K_2 druckunabhängige Konstanten) besteht. Aus (1) folgt, daß auch das Verhältnis von Sekundärionenstrom I_s zu Primärionenstrom I_p unabhängig von $[N_2]$ mit wachsendem A-Partialdruck und ebenso unabhängig von $[A]$ mit wachsendem N₂-Partialdruck linear ansteigen muß.

Abb. 1, in der die Verhältnisse I_s/I_p graphisch dargestellt sind, zeigt diese Abhängigkeit. Bei dem zum Nachweis der Sekundärionen erforderlichen hohen Druck konnten nur die Auffängerströme der seltenen Isotope $^{14}N^{15}N^+$ (I_{29}) und $^{36}A^+$ (I_{36}) gemessen werden. Auf die Ströme $^{14}N^{14}N^+$ (I_{28}) und $^{40}A^+$ (I_{40}) ist über die bekannten Isotopenverhältnisse umzurechnen. Die Streuung der Meßpunkte in Abb. 1 bei gleichem A- bzw. N₂-Partialdruck röhrt von den verschiedenen Anteilen des entsprechenden anderen Gases her. Aus Gründen der Übersicht wurde auf besondere Kennzeichnung der Meßpunkte verzichtet.

Es erscheint aufschlußreich, das Verhalten der AN^+ - und AN_2^+ -Ionen mit dem der A_2^+ -Molekülionen (Masse 80) zu vergleichen, deren Bildungsprozeß mehrfach untersucht worden und gut bekannt ist³⁻⁵. In Abb. 2 ist zunächst die Druckabhängigkeit der A_2^+ -Bildung mit und ohne Zusatz von Stickstoff dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt diese in beiden Fällen mit dem Quadrat des A-Druckes zu. Wie jedoch aus der Lage der Meßpunkte zu ersehen ist, ergeben sich geringe Unterschiede für die Auffängerströme I_{80} und I_{36} mit und ohne Einlaß von Stickstoff in die Ionenquelle. Bei der Bildung des Verhältnisses I_{80}/I_{36} treten diese nicht mehr auf (vgl. Abb. 2). Wir vermuten deshalb, daß nur ein geringer Interferenzeffekt⁶ vorlag, zumal auch der Auffängerstrom I_{14} (N^+) mit und ohne Argonzusatz einen in gleicher Richtung gehenden Effekt zeigte.

Aus den Messungen ergab sich, daß bei gleichem Druck in der Ionenquelle das Molekülion AN^+ um mindestens eine Größenordnung seltener auftrat als das A_2^+ -Ion. Die Ausbeute an AN_2^+ war gegenüber der an A_2^+ -Ionen um etwa einen Faktor 4 kleiner.

b) Abhängigkeit der Ströme AN^+ und AN_2^+ von der Ziehspannung

Die Bestimmung der Ziehspannungsabhängigkeit von I_s/I_p gibt uns die Möglichkeit zu entscheiden, ob eine Reaktion über Ionen oder angeregte neutrale Moleküle erfolgt. Die Wahl von I_p , ob I_{29} oder I_{36} , ist dabei ohne Bedeutung, da sowohl für I_{29} als auch für I_{36} die gleiche Abhängigkeit des Verhältnisses I_s/I_p von der Ziehspannung U_Z auftreten muß.

Wie Abb. 3 zeigt, besteht ein auffallender Unterschied in der U_Z -Abhängigkeit von I_{80}/I_{36} und I_{68}/I_{36} gegenüber der von I_{54}/I_{29} . Während sich die erstgenannten in dem Bereich $0,5 \leq U_Z \leq 6$ V höchstens um 25% ändern, nimmt das Verhältnis I_{54}/I_{29} im gleichen Bereich um einen Faktor 3 ab.

Die U_Z -Abhängigkeit von I_{54}/I_{29} kann erklärt werden, wenn die Bildung des Sekundärions AN^+ durch Wechselwirkung zwischen einem primären Ion und einem neutralen Molekül erfolgt. In diesem Fall ist die Reaktionswahrscheinlichkeit um so geringer, je größer die Ionengeschwindigkeit v_+ , d. h. je größer die Ziehspannung U_Z wird, welche die Ionen aus

⁴ J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951].

⁵ M. PAHL, Z. Naturforsch. **14a**, 239 [1959].

⁶ R. TAUBERT, Z. Anal. Chem. **164**, 164 [1958].

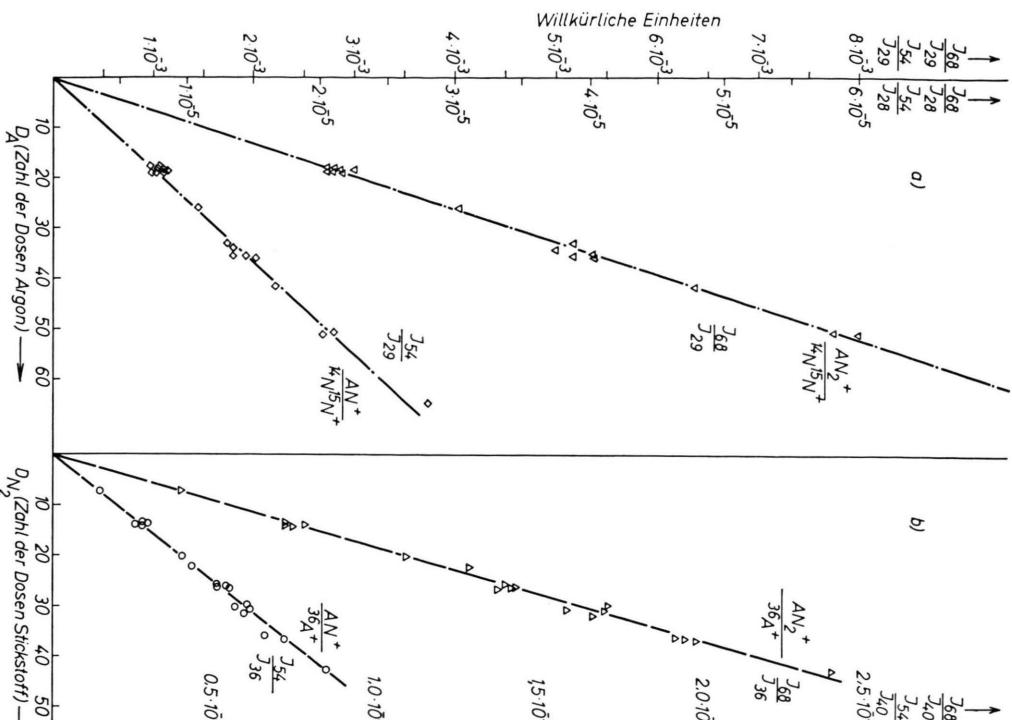


Abb. 1. a) Druckabhängigkeit der Verhältnisse I_{54}/I_{29} ($AN^+ / ^{14}N^{15}N^+$) und I_{60}/I_{29} ($AN^+ / ^{14}N^{15}N^+$) vom A-Partialdruck. b) Druckabhängigkeit der Verhältnisse I_{54}/I_{36} ($AN^+ / ^{36}A^+$) und I_{60}/I_{36} ($AN^+ / ^{36}A^+$) vom N_2 -Partialdruck. Zusätzlich sind die auf die Isotope $^{14}N^{14}N$ und ^{40}A bezogenen Maßstäbe angegeben. $U_e = 35$ V. $U_Z = 6$ V. 1 Normaldosis im Vorratsgefäß $\cong 1,5 \cdot 10^{11}$ Moleküle pro cm^3 in der Ionenquelle.

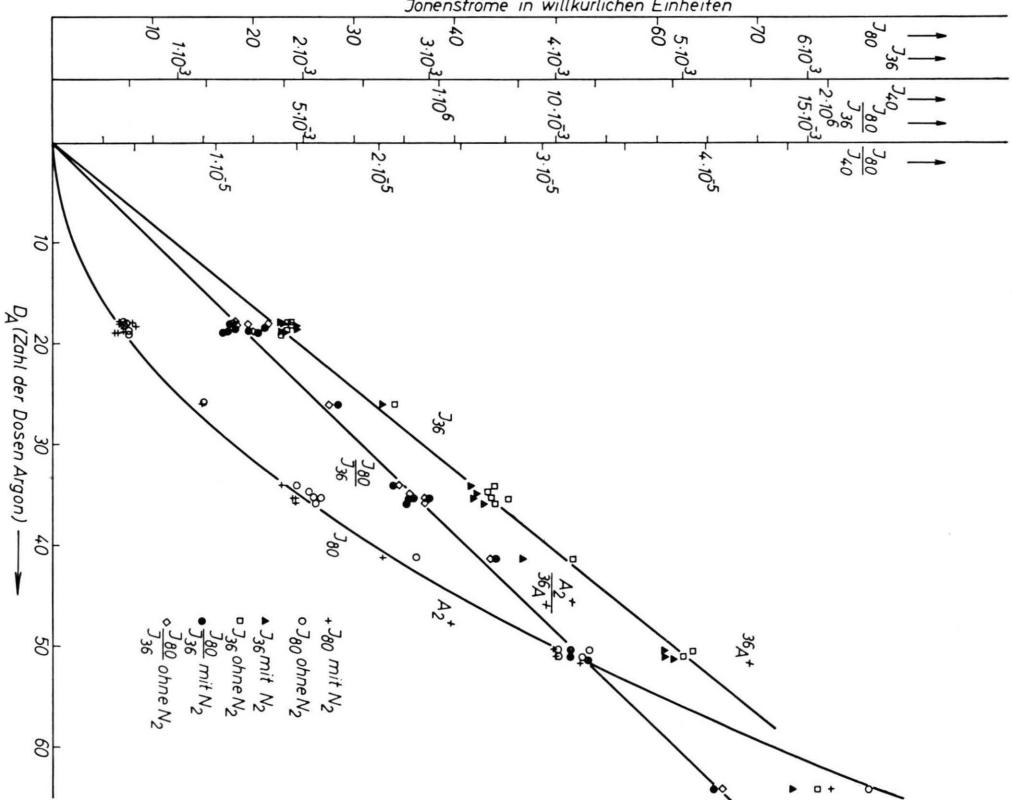


Abb. 2. Abhängigkeit des Auffangerstromes I_{80} (A_2^+) vom A-Druck mit und ohne Zusatz von Stickstoff. Ferner sind aufgezeichnet der Primärionenstrom I_{36} ($^{36}A^+$) und das Verhältnis I_{80}/I_{36} ($A_2^+ / ^{36}A^+$). Die auf das Isotop ^{40}A bezogenen Ordinatenmaßstäbe sind angegeben. $U_e = 35$ V; $U_Z = 6$ V.

dem Ionisierungsraum herauszieht. Das Verhältnis I_s/I_p muß dann wegen der kleiner werdenden Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen dem Primärion und dem neutralen Molekül mit steigendem U_Z abnehmen.

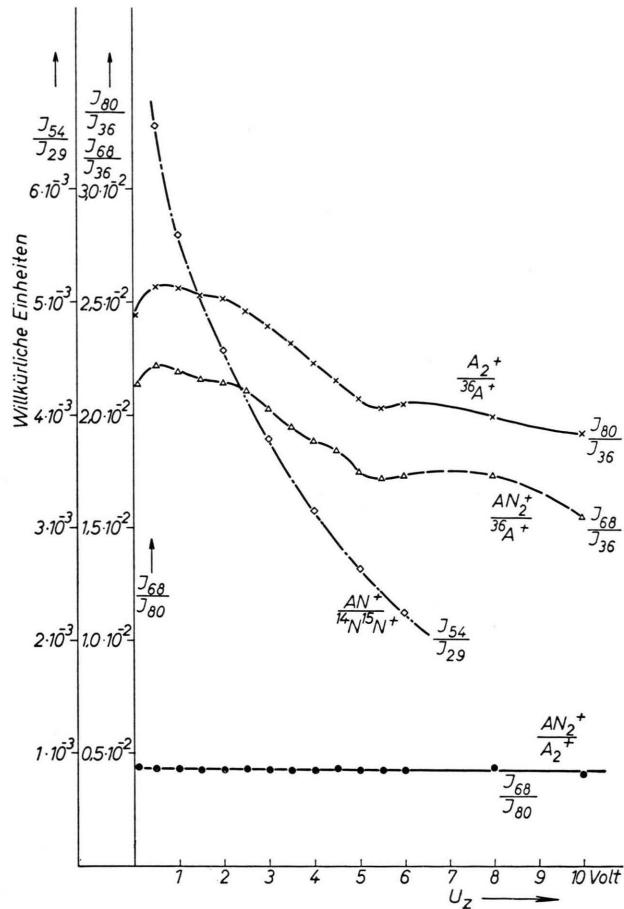


Abb. 3. Ziehspannungsabhängigkeit der Verhältnisse I_{80}/I_{36} ($A_2^+/{^{36}A^+}$), I_{68}/I_{36} ($AN_2^+/{^{36}A^+}$) und I_{54}/I_{29} ($AN^+/{^{14}N}{^{15}N^+}$). Im unteren Teil der Abb. ist das Verhältnis I_{68}/I_{80} (AN_2^+/A_2^+) in Abhängigkeit von U_Z aufgetragen. $U_e = 35$ V. Druck in der Ionenquelle ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Torr.

Findet die Ionenbildung dagegen durch Stoß eines angeregten neutralen Moleküls mit einem neutralen Gasteilchen statt, so kann das elektrische Feld erst auf die sekundär entstandenen Ionen, nicht aber auf die Reaktionspartner selbst einen Einfluß haben. Die Abhängigkeit des Sekundärionenstromes von U_Z , d. h. die sogenannte Kennlinie, wird dann etwa der eines primären Ions gleich sein, das in der eigentlichen Ionisierungsebene der Ionenquelle gebildet wird (s. unten Abb. 5). Das Verhältnis I_s/I_p

sollte dann von der angelegten Ziehspannung unabhängig sein.

Die Abweichung der Verhältnisse I_{80}/I_{36} und I_{68}/I_{36} von einer Horizontalen in Abb. 3 können einmal dadurch bedingt sein, daß die Kennlinien von Ionen größerer Masse von denen kleinerer Masse etwas verschieden sind (Massendiskriminierung), zum anderen braucht der Entstehungsort der sekundären Ionen A_2^+ und AN_2^+ wegen der Diffusion der durch Elektronenstoß angeregten Moleküle, für welche die Lebensdauer der Anregungszustände maßgebend ist, nicht auf die eigentliche Ionisierungsebene in der Ionenquelle beschränkt zu sein.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses I_{54}/I_{29} entspricht nicht dem von GIOUMOUSIS und STEVENSON⁷ unter vereinfachenden Annahmen theoretisch abgeleiteten $1/\sqrt{U_Z}$ -Gesetz. Der Grund dafür dürfte in den Störungen des angelegten Ziehfeldes durch die Raumladung in der Ionisierungsebene und in dem Durchgriff des Beschleunigungsfeldes durch die Ziehblende in den Ionisierungsraum liegen.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß das Molekülion AN_2^+ ebenso wie das Molekülion A_2^+ durch Reaktion eines durch Elektronenstoß angeregten, nicht ionisierten Teilchens mit einem neutralen Molekül entsteht, wie aus der Unabhängigkeit des Verhältnisses I_{68}/I_{80} (AN_2^+/A_2^+) von U_Z geschlossen wird (vgl. Abb. 3). Das Molekülion AN^+ dagegen entsteht, wie wir aus der U_Z -Abhängigkeit von I_{54}/I_{29} folgern, durch Reaktion zwischen einem Ion und einem neutralen Molekül.

c) Appearance-Potentiale

Zur Deutung des Reaktionsablaufs ist es notwendig, neben der U_Z -Abhängigkeit das Appearance-Potential der Sekundärionen zu kennen. Bei Variation der Elektronenbeschleunigungsspannung U_e zwischen 14 und 40 V wurden alle Ionisierungskurven im gleichen A-N₂-Gemisch aufgenommen. Zur Festlegung der Schnittpunkte dieser Kurven mit der Abszisse diente ein Verfahren, das wir in (I) bereits angewendet haben. Bei diesem erhalten alle Kurven durch geeignete Wahl des Ordinatenmaßstabes in der Nähe der kritischen Potentiale etwa gleiche Steigung und in ihrem unteren Teil ungefähr gleiche Krümmung. Ein Beispiel zeigt Abb. 4.

⁷ G. GIOUMOUSIS u. D. P. STEVENSON, J. Chem. Phys. **29**, 294 [1958].

In drei verschiedenen Meßreihen bei gleichem A-N₂-Mischungsverhältnis (50% A und 50% N₂), aber verschiedenem Gesamtdruck der Gasmischung in der Ionenquelle waren die Appearance-Potentiale aller Ionen auf $\pm 0,3$ V reproduzierbar. Durch Erhöhung der Fehlergrenzen auf $\pm 0,5$ V glauben wir die gewisse Willkür in diesem Verfahren hinreichend berücksichtigt zu haben.

Für die Sekundärionen AN⁺, AN₂⁺ und A₂⁺ sind in Tab. 1 die aus den verschiedenen Meßreihen gewonnenen Mittelwerte angegeben. Die Kalibrierung der Energieskala erfolgt über die spektroskopisch genau bekannten Ionisierungspotentiale von Argon und Stickstoff⁸. Die in Tab. 1 dafür angegebenen Werte sind nach oben aufgerundet.

Übereinstimmung des gemessenen Appearance-Potentials finden wir für das Molekülion A₂⁺ (15,1 V) mit dem Ergebnis von HORNBECK und MOLNAR⁴ (15,06 V), für das Atomion N⁺ (24,4 V) mit dem von HAGSTRUM und TATE⁹ (24,3 V).

Das Appearance-Potential der AN₂⁺-Molekülionen fällt reproduzierbar mit dem der A₂⁺ zusammen (vgl. Abb. 4). Bildet man das Verhältnis I_{68}/I_{80} (AN₂⁺/A₂⁺), so ist dieses auch von der Beschleunigungsspannung U_e der Stoßelektronen unabhängig (s. unten, Abb. 6), abgesehen von geringen Abweichungen in der Nähe der kriti-

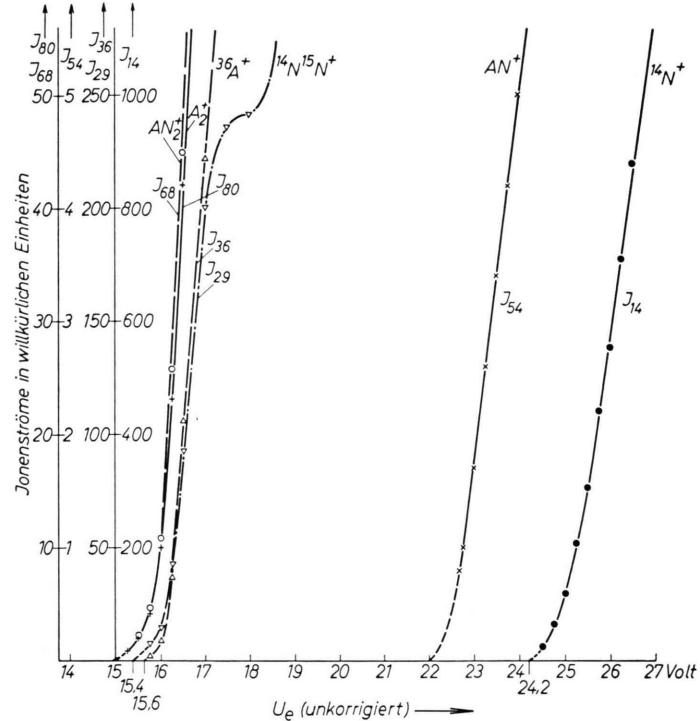


Abb. 4. Appearance-Potentiale der A₂⁺, AN₂⁺, ¹⁴N¹⁵N⁺, ³⁶A⁺, AN⁺ und N⁺-Ionen. Druck in der Ionenquelle ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Torr. $U_Z = 1$ V.

Ion	AP (V) unkorr.	IP (V) spektrosk.	AP (V) korrigiert
AN ₂ ⁺	14,9		
A ₂ ⁺	14,9		15,1
N ₂ ⁺	15,4	15,6	15,1
A ⁺	15,6	15,8	
AN ⁺	22,0		22,2
N ⁺	24,2		24,4

Tab. 1. AP: Appearance-Potential; IP: Ionisierungspotential.

schen Potentiale, die wahrscheinlich durch Meßunge nauigkeit auf dem steil abfallenden Teil der Ionisierungskurven hervorgerufen werden.

⁸ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Tab. 45, S. 243 ff., Academic Press Inc. Publ., New York 1957.

⁹ H. D. HAGSTRUM u. J. T. TATE, Phys. Rev. **59**, 354 [1941].

¹⁰ E. MOORE, Atomic Energy Levels, Vol. I, 1949 Superinten-

Ist auch die Differenz der Appearance-Potentiale für A₂⁺ und AN₂⁺ und für ¹⁴N¹⁵N⁺ sowie ³⁶A⁺ geringer als die angegebene Unsicherheit für die Absolutwerte, so lag doch ihre Aufeinanderfolge eindeutig fest. Bei allen Meßreihen war das Appearance-Potential der A₂⁺ und AN₂⁺ stets kleiner als das der ¹⁴N¹⁵N⁺, das seinerseits wieder kleiner als das der ³⁶A⁺ war. Der Einsatzpunkt der AN⁺-Ionisierungskurve lag eindeutig oberhalb des kritischen Potentials der ³⁶A⁺ und unterhalb des der ¹⁴N⁺.

D. Diskussion

AN₂

Da sowohl Argon als auch Stickstoff Anregungsniveaus bei etwa 15 eV besitzen^{10, 11}, sind – in Verbindung mit der gemessenen U_Z -Abhängigkeit –

dent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington 25 DC.

¹¹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, 2. Aufl., D. van Nostrand Company Inc., Toronto, New York, London 1950, S. 449.

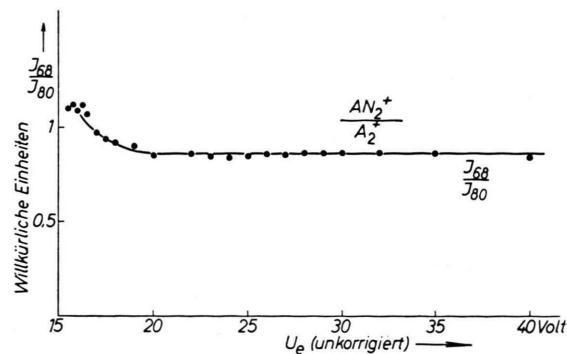
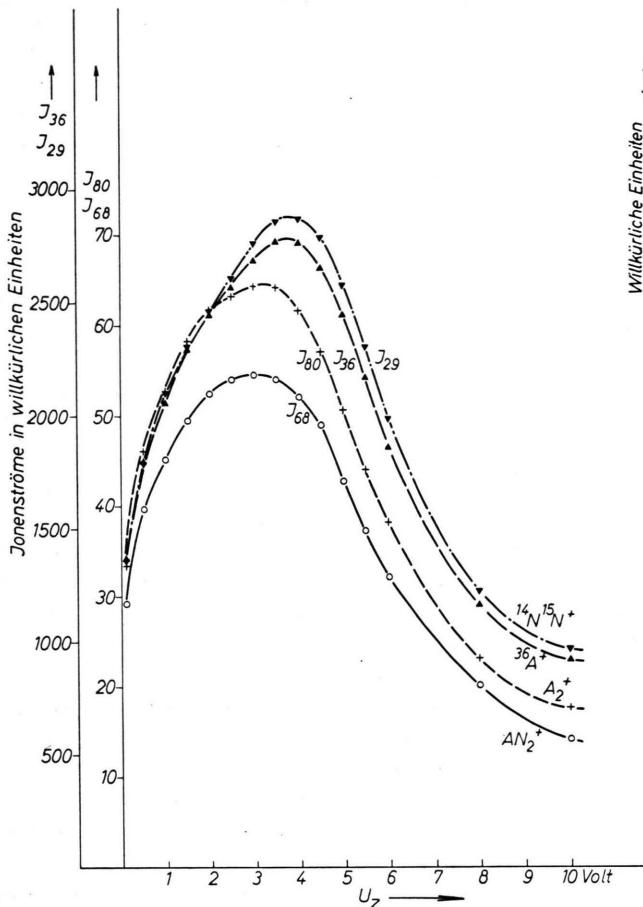
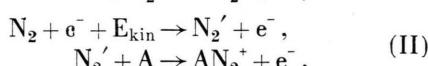
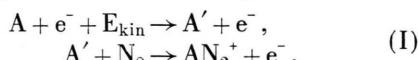


Abb. 6. Abhängigkeit des Verhältnisses I_{68}/I_{80} (AN_2^+/A_2^+) von der Elektronenenergie U_e . Ziehspannung $U_Z = 1$ Volt. Druck in der Ionenquelle ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Torr.

Abb. 5. Kennlinien der Auffängerströme I_{29} ($^{14}N^{15}N^+$), I_{36} ($^{36}A^+$), I_{68} (AN_2^+) und I_{80} (A_2^+). $U_e = 35$ V. Druck in der Ionenquelle ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Torr.

die beiden folgenden Reaktionen möglich:



Wir glauben jedoch die Reaktion (II) aus folgenden Gründen ausschließen zu können:

1) Abb. 5 zeigt die Kennlinien der primären Ionen $^{14}N^{15}N^+$ (I_{29}) und $^{36}A^+$ (I_{36}) und zum Vergleich die der sekundären Ionen AN_2^+ (I_{68}) und A_2^+ (I_{80}). Wie schon bei der Diskussion der Ergebnisse über die U_Z -Abhängigkeit in Abschnitt C erwähnt, haben die Kennlinien der letztgenannten Ionen den gleichen Verlauf. Das bedeutet zunächst, daß diese Ionen aus genau dem gleichen Gebiet des Ionisierungsraumes stammen, denn die Form der Kennlinie einer Ionenart ist wesentlich durch die Potentialverhältnisse in der Ionenquelle und durch das Entstehungsgebiet der Ionen im Ionisierungsraum bestimmt. Die

Massenabhängigkeit, bedingt durch das magnetische Führungsfeld für die Elektronen, ist im vorliegenden Fall wegen des geringen Massenunterschiedes der beiden Ionenarten zu vernachlässigen. Ferner zeigt Abb. 5, daß die Maxima der Kurven I_{68} und I_{80} gegenüber denen der Kurven I_{29} und I_{36} etwas verbreitert sind. Eine Erklärung dafür wäre die bereits erwähnte Diffusion der angeregten Moleküle aus der eigentlichen Ionisierungsebene der Ionenquelle.

Wie nun HORNBECK¹² und PAHL⁵ aus ihren Messungen schließen zu können glauben, liegt die Lebensdauer des zur A_2^+ -Bildung führenden angeregten A-Atoms zwischen 10^{-7} und 10^{-6} s. Damit würden die in der Ionisierungsebene entstehenden angeregten A-Atome auf Grund ihrer thermischen Geschwindigkeit ($6,7 \cdot 10^4$ cm/s bei $250^\circ C$) auch außerhalb derselben sekundäre Ionen bilden. Unter

¹² J. A. HORNBECK, Phys. Rev. **84**, 1072 [1951].

dieser Annahme folgt dann aus der Konstanz des Verhältnisses I_{68}/I_{80} , daß die Lebensdauer der zur A_2^+ - sowie der zur AN_2^+ -Bildung führenden angeregten Partikel gleich ist.

2) Die Konstanz des Verhältnisses I_{68}/I_{80} mit U_e (vgl. Abb. 6) spricht dafür, daß zumindest in dem untersuchten U_e -Bereich die Anregungsfunktionen der an der Bildung der Ionen AN_2^+ und A_2^+ beteiligten angeregten Moleküle gleich sind. Ob dies bei Annahme zweier verschiedener angeregter Partikel zu erfüllen ist, läßt sich zwar nach den derzeit verfügbaren Daten nicht entscheiden, doch erscheint uns eine solche Übereinstimmung in Verbindung mit gleicher Lebensdauer höchst unwahrscheinlich.

Wir glauben daher aus unseren Meßergebnissen folgern zu können, daß die zur Bildung der Molekülionen A_2^+ und AN_2^+ führenden Anregungszustände miteinander identisch sind und dem A-Atom zugeordnet werden müssen.

Unter dieser Annahme kann man den Wirkungsquerschnitt für die AN_2^+ -Bildung mit dem für die A_2^+ -Bildung vergleichen. Wie in (I) ausführlich beschrieben, gilt für das Verhältnis I_s/I_p bei bestimmter Elektronenenergie E_e :

$$\frac{I_{68}}{I_{40}} = \frac{\sum_{\nu} \sigma'_{1\nu} \sigma_{s\nu} x_{\nu}}{\sigma_1^+} n_2. \quad (2)$$

Dabei bedeutet $\sigma_{s\nu}$ den Wirkungsquerschnitt für die Sekundärionenbildung, $\sigma'_{1\nu}$ den für die Anregung des A-Atoms im Zustand ν , und σ_1^+ den für die Ionisierung des A-Atoms durch Elektronenstoß. x_{ν} ist die Strecke, welche die angeregten Atome während ihrer Lebensdauer τ im Ionisierungsraum zurücklegen können und n_2 die Zahl der $^{14}N_2$ -Moleküle pro cm^3 in der Ionenquelle.

Da nichts darüber bekannt ist, welche Anregungszustände ν für die Sekundärionenbildung in Betracht kommen, ist in (2) die Summe über alle bei bestimmter Elektronenenergie E_e angeregten Terme des A-Atoms zu nehmen, wobei für unbeteiligte Terme $\sigma_{s\nu} = 0$ ist. Für das unter gleichen Bedingungen bestimmte Verhältnis I_{80}/I_{40} gilt die entsprechende Gleichung:

$$\frac{I_{80}}{I_{40}} = \frac{\sum_{\nu} \sigma'_{1\nu} \sigma_{s\nu}^* x_{\nu}}{\sigma_1^+} n_1, \quad (3)$$

in der nur an Stelle von n_2 die Zahl n_1 der ^{40}A -Atome pro cm^3 und statt des Wirkungsquerschnittes $\sigma_{s\nu}$ für die AN_2^+ -Bildung der für die A_2^+ -Bildung $\sigma_{s\nu}^*$ zu setzen ist. Aus den Gln. (2) und (3) folgt dann:

$$\frac{\sum_{\nu} \sigma'_{1\nu} \sigma_{s\nu} x_{\nu}}{\sum_{\nu} \sigma'_{1\nu} \sigma_{s\nu}^* x_{\nu}} = \frac{I_{68}/I_{40}}{I_{80}/I_{40}} \frac{n_1}{n_2} = 0,88. \quad (4)$$

Die Zahlenwerte sind aus den Steigungen der Gera den I_{68}/I_{40} bzw. I_{80}/I_{40} in Abb. 1 und 2 zu entnehmen. Da, wie vorausgesetzt, die Anregungszustände A' für die Bildung der AN_2^+ - und A_2^+ -Ionen miteinander identisch sind, läßt sich (4) weiter vereinfachen, und man erhält unabhängig von E_e in guter Näherung:

$$\frac{\sigma_s x}{\sigma_s^* x} = \frac{\sum_{\nu} \sigma_{s\nu} x_{\nu}}{\sum_{\nu} \sigma_{s\nu}^* x_{\nu}} \approx 0,9.$$

Wie in (I) gezeigt, läßt sich $\sigma_s^* x$ aus Gl. (3) abschätzen, wenn neben dem Ionisierungsquerschnitt σ_1^+ der A-Atome für Elektronenstoß auch $\Sigma_{\nu} \sigma'_{1\nu}$ bekannt ist. Die Summe der Anregungsquerschnitte kann einer Arbeit von MAIER-LEIBNITZ¹³ entnommen werden, worin u. a. die Gesamtanregung von A einschließlich Ionisierung in Abhängigkeit von der Energie der Stoßelektronen bestimmt wurde. Dabei ist zu beachten, daß für A die Untersuchungen nur bis zu $E_e \approx 18$ eV durchgeführt wurden, während bei den vorliegenden Messungen der Druckabhängigkeit der Auffängerströme I_{68} (AN_2^+) und I_{80} (A_2^+) die Elektronenenergie 35 eV betrug. Es wird deshalb eine Extrapolation von 35 eV auf einen niedrigeren Wert, z. B. 17 eV, notwendig, die bei Kenntnis der Ionisierungskurve der A_2^+ ohne grobe Fehler möglich ist. Der aus Abb. 2 in Verbindung mit dem Ionisierungsquerschnitt σ_1^+ bei 35 eV (s. Anm. ¹⁴) erhaltenen Wert von

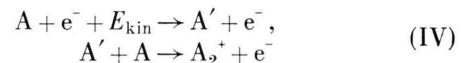
$$I_{80}/I_{40} \cdot \sigma_1^+ / n_1 = \sum_{\nu} \sigma'_{1\nu} \sigma_{s\nu}^* x_{\nu} = 1,19 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^5$$

ist dann mit dem Faktor 1,13 zu multiplizieren, so daß für $E_e = 17$ eV

$$\sum_{\nu} \sigma'_{1\nu} \sigma_{s\nu}^* x_{\nu} = \sum_{\nu} \sigma'_{1\nu} \cdot \overline{\sigma_s^* x} = 1,34 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^5$$

wird.

Nun können an der Reaktion



nur Anregungszustände A' beteiligt sein, deren Energiewert mindestens gleich der zur Bildung der A_2^+ -Ionen erforderlichen Elektronenstoßenergie ist. Aus den Messungen von MAIER-LEIBNITZ¹³ ergibt sich dann für $E_e = 17$ eV: $\sum_{\nu} \sigma'_{1\nu} \approx 0,6 \sigma_1^+$ und

¹³ H. MAIER-LEIBNITZ, Z. Phys. **95**, 499 [1935].

¹⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. I/1, 6. Aufl., 1950.

somit für $\overline{\sigma_s^* x}$ aus Gl. (3) :

$$\overline{\sigma_s^* x} = 0,86 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ cm}.$$

Dieser Wert stimmt mit dem in (I) unter anderen Bedingungen (Ne-A-Gemisch, Übertragung von 30 eV nach 17,5 eV) für die A_2^+ -Bildung erhaltenen ($0,83 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ cm}$) recht gut überein.



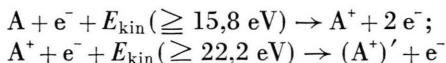
Aus der Abhängigkeit des Verhältnisses I_{54}/I_{29} ($\text{AN}^+/\text{N}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$) war in Abschnitt C geschlossen worden (vgl. Abb. 3), daß die Bildung des Molekülions AN^+ durch Reaktion zwischen einem Ion und einem neutralen Stoßpartner erfolgt. Aus der Zahl der energetisch möglichen Bildungsprozesse sind unter den vorliegenden Versuchsbedingungen folgende auszuschließen:

1) Der Stoß zwischen einem Ion und einem angeregten neutralen Molekül. Ein solcher Prozeß ist bei einem Gesamtdruck zwischen $8 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ Torr in der Ionenquelle und einem Stoßelektronenstrom von $100 \mu\text{A}$ auf den Elektronen-auffänger unwahrscheinlich.

2) Ein Anlagerungsprozeß eines neutralen A-Atoms an ein N^+ -Ion ist, abgesehen davon, daß er als reiner Zweierstoß sehr unwahrscheinlich ist, schon wegen des Appearance-Potentials der AN^+ -Ionen von 22,2 V auszuschließen. Aus dem kritischen Potential muß vielmehr geschlossen werden, daß das an der AN^+ -Bildung beteiligte Ion sich nicht in seinem Grundzustand, sondern in einem angeregten Zustand befindet.

3) Der erste angeregte Zustand des A^+ -Ions erscheint erst etwa 13 eV oberhalb des ${}^2\text{P}_{3/2}$, ${}^2\text{P}_{1/2}$ -Grundzustand-Dubletts, entsprechend dem Übergang $3\text{s}^2 3\text{p}^6 {}^2\text{S}_{1/2} \rightarrow 3\text{s}^2 3\text{p}^5 {}^2\text{P}_{3/2}$ im A II-Spektrum. Damit scheidet ein durch einfachen Elektronenstoß angeregtes A^+ -Ion für den Bildungsprozeß der AN^+ aus.

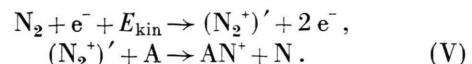
4) Zu beachten ist ferner ein doppelter Elektronenstoß:



mit anschließendem Stoß des angeregten $(\text{A}^+)'$ -Ions mit einem neutralen Stickstoffmolekül. Eine Abschätzung der Stoßwahrscheinlichkeiten für diesen Prozeß zeigt, daß auch dieser zu vernachlässigen ist.

Somit ist die einfachste Erklärung für die AN^+ -Bildung, die unseren Meßergebnissen entspricht, die

Reaktion:



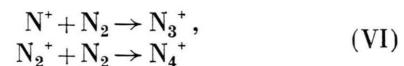
Aussagen über den Elektronenterm des angeregten $(\text{N}_2^+)'$ -Molekülions sind z. Zt. nicht möglich und bleiben Gegenstand weiterer Untersuchungen. Es sei nur bemerkt, daß das Appearance-Potential der AN^+ -Molekülionen innerhalb der Fehlergrenzen nicht mit einem der ersten vier bekannten Ionisierungspotentiale des N_2 -Moleküls zusammenfällt^{15, 16}.

Untersuchungen an Stickstoff

Bei den Messungen von A - N_2 -Gemischen wurde bei der Massenzahl 42 ein gegenüber dem Untergrund stark hervortretender Ionenstrom beobachtet. Da es wahrscheinlich war, daß diese Linie von N_3^+ -Ionen herrührte, wurden die Versuche mit Stickstoff ohne Argonzusatz wiederholt.

E. Bisherige Arbeiten über die Bildung sekundärer Stickstoffionen in Stickstoff

Mit einem DEMPSTERSchen Massenspektrometer untersuchte LUHR¹⁷ u. a. Stickstoffionen, die aus einer Gasentladung stammten und vor dem Eintritt in das Spektrometer in einem schwachen elektrischen Feld mehrere cm Gasstrecke durchliefen. Bei Drucken über 0,15 Torr im Driftraum fand LUHR neben den Molekül- und Atomionen N_2^+ und N^+ die Ionen N_3^+ und N_4^+ , deren Entstehung er durch die Anlagerungsprozesse



beschrieb, wobei auf 10^5 Stöße der primären Ionen mit neutralen N_2 -Molekülen eines der Sekundärionen gebildet werden sollte.

VARNEY¹⁸ beobachtete Anomalien der Driftgeschwindigkeit v_+ von N_2^+ -Ionen in N_2 im Bereich E/p zwischen 40 und 90 V/cm · Torr. Diese ungewöhnliche Änderung von v_+ mit E/p glaubte er durch die Prozesse



¹⁵ R. E. FOX u. W. M. HICKAM, J. Chem. Phys. **22**, 2059 [1954].

¹⁶ D. C. FROST u. C. A. McDOWELL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **232**, 227 [1955].

¹⁷ O. LUHR, Phys. Rev. **44**, 459 [1933].

¹⁸ R. N. VARNEY, Phys. Rev. **89**, 708 [1953].

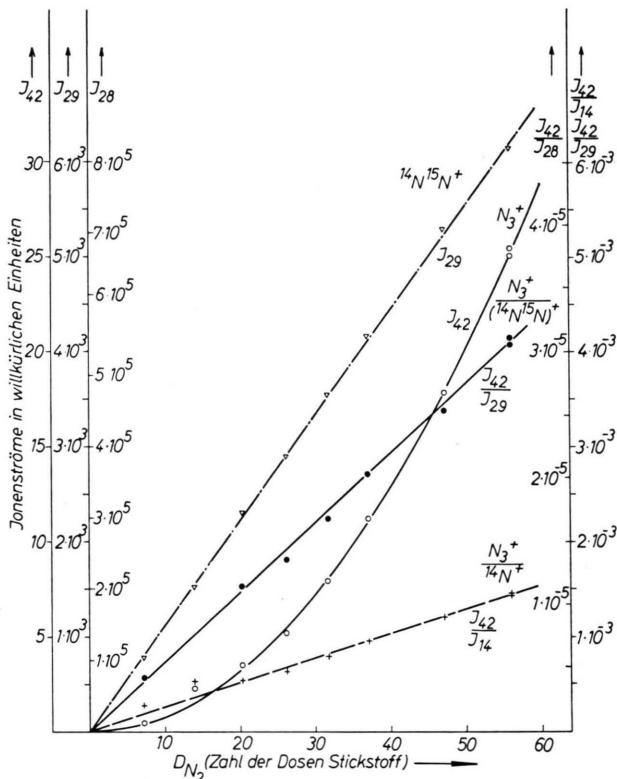


Abb. 7. Abhängigkeit des Auffängerstromes I_{42} (N_3^+) vom Gasdruck in der Ionenquelle. Zusätzlich sind angegeben: der Primärionenstrom I_{29} ($^{14}N^{15}N^+$), die Verhältnisse I_{42}/I_{29} ($N_3^+/(^{14}N^{15}N^+)$) und I_{42}/I_{14} ($N_3^+/(^{14}N^+)$). Die auf das Isotop $^{14}N^{14}N$ bezogenen Ordinatenmaßstäbe sind eingezeichnet. $U_e = 35$ V, $U_Z = 6$ V.

erklären zu können, wobei er sich auf den Nachweis der N_4^+ -Ionen durch LUHR¹⁷ stützte¹⁹.

In einer neueren Arbeit berichtete DREESKAMP²⁰ über massenspektrometrische Untersuchungen der aus dem Plasma einer Stickstoff-Niederdruckentladung effundierenden Ionen. Er fand nur die Ionen N^+ und N_2^+ . Erst bei zusätzlicher Wanderung dieser Ionen in einem Driftraum, der zwischen dem Entladungsrohr und dem Massenspektrometer angeordnet war, konnten N_3^+ -, aber *keine* N_4^+ -Ionen beobachtet werden. Aus der gemessenen Abhängigkeit der N_3^+ -Ionenströme als Funktion von E/p im Driftraum kam DREESKAMP zu dem Ergebnis, daß N_3^+ nur bei kleinen Werten der relativen Feldstärke gebildet wird – bei höherem E/p werden diese Ionen

¹⁹ Die Meßergebnisse von VARNEY werden von LOEB: Basic Processes of Gaseous Electronics (University of California Press, Berkeley und Los Angeles 1955, S. 107) ausführlich diskutiert.

²⁰ H. DREESKAMP, Z. Naturforschg. **12a**, 876 [1955].

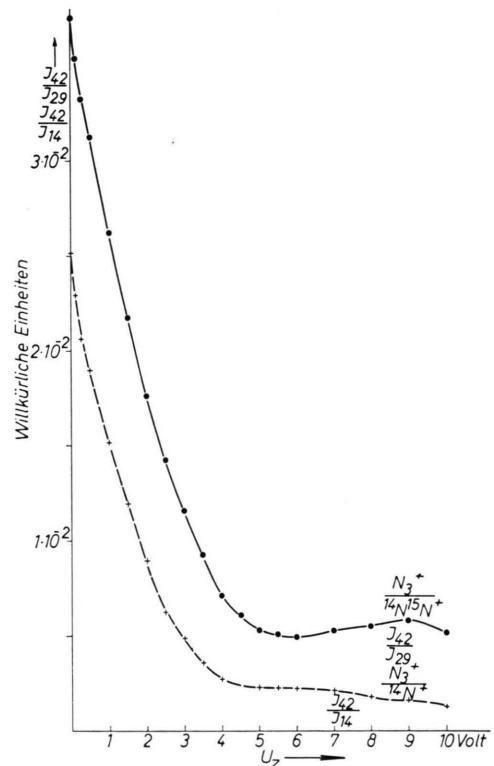
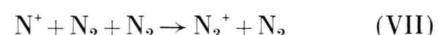


Abb. 8. Abhängigkeit der Verhältnisse I_{42}/I_{29} ($N_3^+/(^{14}N^{15}N^+)$) und I_{42}/I_{14} ($N_3^+/(^{14}N^+)$) von der Ziehspannung U_Z . Der geringe Wiederanstieg der Kurven für $U_Z \geq 6$ V ist auf Verunreinigungen des N_2 zurückzuführen. $U_e = 35$ V. Druck in der Ionenquelle etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Torr.

entweder nicht gebildet oder sind instabil – und daß die Entstehung dieser Ionen wahrscheinlich durch den Prozeß



zu beschreiben ist.

F. Eigene Messungen und Ergebnisse

War der Druck in der Ionenquelle größer als $4 \cdot 10^{-5}$ Torr, so trat bei der Massenzahl 42 ein Auffängerstrom (I_{42}) auf, der sich in seiner Größe deutlich von der bei dieser Massenzahl vorhandenen Störlinie unterschied. Nach Abb. 7, welche die gemessene Abhängigkeit des Stromes I_{42} vom Gasdruck zeigt, ist dieser dem Quadrat der Dosenzahl D_{N_2} und damit p^2 proportional. Das Verhältnis I_{42}/I_{29} hingegen ist eine lineare Funktion von p . Aus dieser Abhängigkeit folgern wir, daß die Ent-

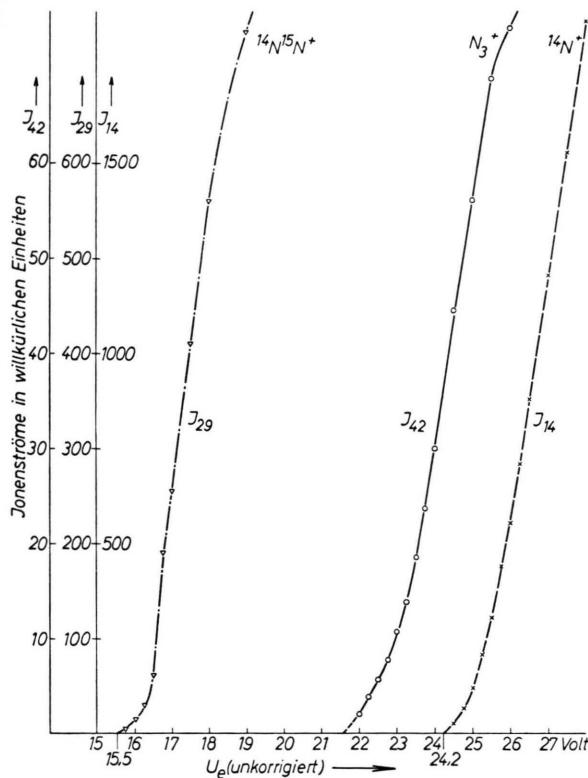


Abb. 9. Appearance-Potentiale der Ionen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$, N_3^+ und N^+ . $U_Z = 1$ V. Druck in der Ionenquelle etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Torr.

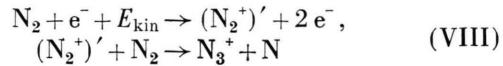
stehung der N_3^+ -Ionen durch einen Zweierstoß erfolgt.

Aus der Ziehspannungsabhängigkeit der Verhältnisse I_{42}/I_{29} und I_{42}/I_{14} , die in Abb. 8 wiedergegeben ist, schließen wir in ähnlicher Weise wie in Abschnitt C, daß die Bildung der N_3^+ -Ionen durch Reaktion zwischen einem Ion und einem neutralen Molekül erfolgt.

Mit dem ersten Ionisierungspotential des N_2 -Moleküls von 15,6 V (s. Anm.⁸) ergibt sich aus der Abb. 9 das korrigierte Appearance-Potential der

N_3^+ -Ionen zu $21,7 \pm 0,5$ V, das etwa 6 V oberhalb des kritischen Potentials der N_2^+ - und etwa 2 V unterhalb des der N^+ -Ionen liegt. Zur Festlegung der Einsatzpunkte der Ionisierungskurven wurde das gleiche Verfahren wie in Abschnitt C angewendet.

Aus dem Appearance-Potential der N_3^+ -Ionen in Verbindung mit der Abhängigkeit vom Druck und von der Ziehspannung folgern wir, daß in dem untersuchten Druckbereich der Bildungsprozeß dieser Ionen durch



zu beschreiben ist. Der Anregungszustand $(\text{N}_2^+)'$ kann auch hier nicht näher identifiziert werden. Möglicherweise ist er mit dem für die AN^+ -Bildung maßgebenden identisch, denn die gemessenen Appearance-Potentiale beider Ionenarten mit 21,7 V (N_3^+) und 22,2 V (AN^+) unterscheiden sich nur wenig. Die Differenz kann dadurch bedingt sein, daß das eine im A- N_2 -Gemisch, das andere nur in N_2 gemessen wurde. Die Bestimmung des kritischen Potentials der N_3^+ -Ionen im A- N_2 -Gemisch war nicht möglich, da die bei dem hohen Druck auftretende Verbreiterung der $^{40}\text{A}^+$ -Linie eine solche Messung gestört hätte.

Die Masse 56, die einem N_4^+ -Ion entsprechen würde, konnte trotz besonderer sorgfältiger Suche nicht nachgewiesen werden. Ein geringer, bei dieser Masse nachweisbarer Auffängerstrom erwies sich, wie Vergleiche mit und ohne Einlaß von Stickstoff in die Ionenquelle ergaben, als eindeutiger Untergrund, der wahrscheinlich Kohlenwasserstoffionen aus dem Pumpenöl zuzuordnen war.

Herrn Dr. G. v. DROSTE danken wir für kritische Diskussionen, Frl. I. RÖGER für ihre Hilfe bei der Auswertung der Messungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung des Massenspektrometers zu Dank verpflichtet.