

# 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–N<sub>2</sub>-Gemischen verschiedener anteilmäßiger Zusammensetzung wurden die bisher unbekannten Moleküllionen AN<sub>2</sub><sup>+</sup> und AN<sup>+</sup> nachgewiesen. Als wahrscheinlichster Bildungsprozeß für die AN<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen wird die Reaktion A' + N<sub>2</sub> → AN<sub>2</sub><sup>+</sup> + e<sup>−</sup> angenommen. Der Anregungszustand A' ist vermutlich mit dem an der A<sub>2</sub><sup>+</sup>-Bildung beteiligten identisch. Für die Bildung der AN<sup>+</sup>-Ionen wird der Prozeß (N<sub>2</sub><sup>+</sup>)' + A → AN<sup>+</sup> + N als wahrscheinlich angesehen. Über den Anregungszustand (N<sub>2</sub><sup>+</sup>)' des Stickstoffmoleküllions kann z. Zt. keine Aussage gemacht werden. — Bei Untersuchungen von Stickstoff wurde das bereits von anderen Autoren nachgewiesene N<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion gefunden, dessen Entstehung in dem untersuchten Druckbereich durch die bisher nicht bekannte Reaktion (N<sub>2</sub><sup>+</sup>)' + N<sub>2</sub> → N<sub>3</sub><sup>+</sup> + N beschrieben wird. Ein Ion N<sub>4</sub><sup>+</sup> 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 SCHÜTT<sup>1</sup>, 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 A<sub>2</sub><sup>+</sup>-Moleküllionen, die in reinem Argon den ersten Nachimpuls bewirken, mit Hilfe des BLANCSchen Gesetzes der Ionenbeweglichkeit in Gasmischungen<sup>2</sup> 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–N<sub>2</sub>-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 Arbeit<sup>3</sup> 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 · 10<sup>11</sup> Moleküle/cm<sup>3</sup>, 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 Ionisierungsgebiet 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 · 10<sup>−15</sup> 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 betrugen im ungünstigsten Fall – bei der Bestimmung der Ziehspannungsabhängigkeit des Auffängerstromes *I*<sub>54</sub> – 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% N<sub>2</sub> und ungefähr 0,01% O<sub>2</sub>, der in Stickstoff aus 0,3% A und etwa 0,05% O<sub>2</sub>.

\* Braunschweig.

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

<sup>2</sup> A. BLANC, J. Phys. **7**, 825 [1908].

<sup>3</sup> 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- $N_2$ -Gemischen verschiedener anteilmäßiger Zusammensetzung erbrachten den Nachweis, daß diese Linien den Molekülonen  $AN^+$  (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  $N_2$ -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.  $N_2$ -Partialdruck rührt 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  $A_2^+$ -Molekülonen (Masse 80) zu vergleichen, deren Bildungsprozeß mehrfach untersucht worden und gut bekannt ist<sup>3-5</sup>. 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 Interferenzeffekt<sup>6</sup> 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 Molekülon  $AN^+$  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

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

<sup>5</sup> M. PAHL, Z. Naturforsch. **14a**, 239 [1959].

<sup>6</sup> R. TAUBERT, Z. Anal. Chem. **164**, 164 [1958].



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.

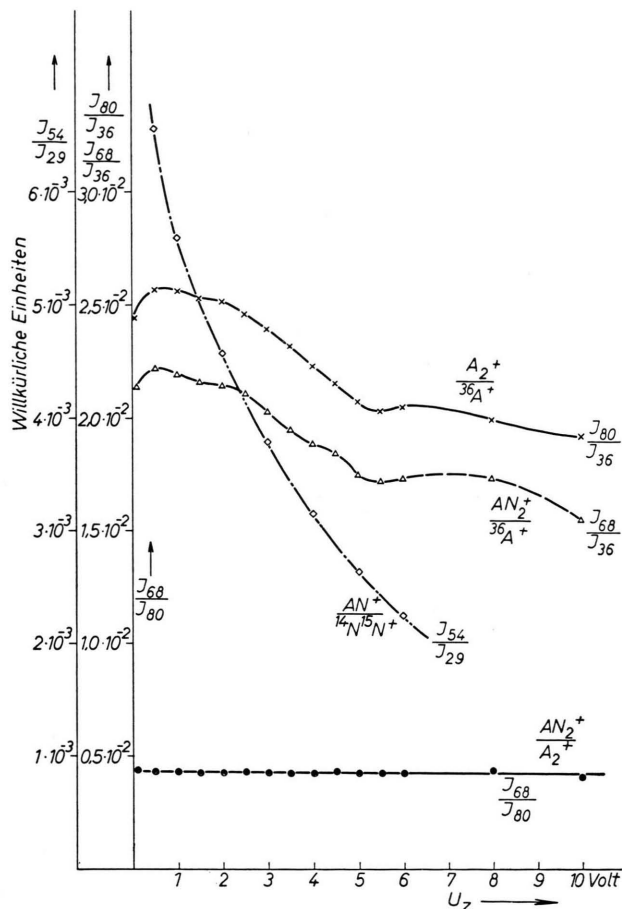


Abb. 3. Ziehspannungsabhängigkeit der Verhältnisse  $I_{80}/I_{36}$  ( $A_2^+/^{36}A^+$ ),  $I_{68}/I_{36}$  ( $AN_2^+/^{36}A^+$ ) und  $I_{54}/I_{29}$  ( $AN^+/^{14}N^{15}N^+$ ). Im unteren Teil der Abb. ist das Verhältnis  $I_{68}/I_{80}$  ( $AN_2^+/A_2^+$ ) in Abhängigkeit von  $U_Z$  aufgetragen.  $U_e = 35$  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 STEVENSON<sup>7</sup> 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 Ar-N<sub>2</sub>-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.

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



In drei verschiedenen Meßreihen bei gleichem A-N<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis (50% A und 50% N<sub>2</sub>), 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<sup>+</sup>, AN<sub>2</sub><sup>+</sup> und A<sub>2</sub><sup>+</sup> 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 Stickstoff<sup>8</sup>. Die in Tab. 1 dafür angegebenen Werte sind nach oben aufgerundet.

Übereinstimmung des gemessenen Appearance-Potentials finden wir für das Molekülion A<sub>2</sub><sup>+</sup> (15,1 V) mit dem Ergebnis von HORNBECK und MOLNAR<sup>4</sup> (15,06 V), für das Atomion N<sup>+</sup> (24,4 V) mit dem von HAGSTRUM und TATE<sup>9</sup> (24,3 V).

Das Appearance-Potential der AN<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekülonen fällt reproduzierbar mit dem der A<sub>2</sub><sup>+</sup> zusammen (vgl. Abb. 4). Bildet man das Verhältnis  $I_{68}/I_{80}$  (AN<sub>2</sub><sup>+</sup>/A<sub>2</sub><sup>+</sup>), 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-

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

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

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

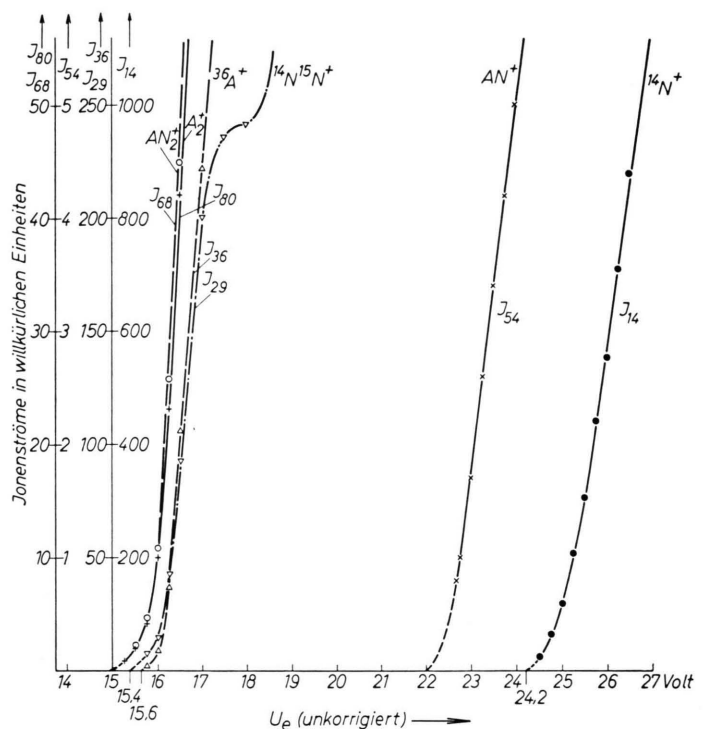


Abb. 4. Appearance-Potentiale der A<sub>2</sub><sup>+</sup>, AN<sub>2</sub><sup>+</sup>, <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>+</sup>, <sup>36</sup>A<sup>+</sup>, AN<sup>+</sup>- und N<sup>+</sup>-Ionen. Druck in der Ionenquelle ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr.  $U_Z = 1$  V.

Ist auch die Differenz der Appearance-Potentiale für A<sub>2</sub><sup>+</sup> und AN<sub>2</sub><sup>+</sup> und für <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>+</sup> sowie <sup>36</sup>A<sup>+</sup> geringer als die angegebene Unsicherheit für die Absolutwerte, so lag doch ihre Aufeinanderfolge eindeutig fest. Bei allen Meßreihen war das Appearance-Potential der A<sub>2</sub><sup>+</sup> und AN<sub>2</sub><sup>+</sup> stets kleiner als das der <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N<sup>+</sup>, das seinerseits wieder kleiner als das der <sup>36</sup>A<sup>+</sup> war. Der Einsatzzpunkt der AN<sup>+</sup>-Ionisierungskurve lag eindeutig oberhalb des kritischen Potentials der <sup>36</sup>A<sup>+</sup> und unterhalb des der <sup>14</sup>N<sup>+</sup>.

## D. Diskussion

### AN<sub>2</sub><sup>+</sup>

Da sowohl Argon als auch Stickstoff Anregungsniveaus bei etwa 15 eV besitzen<sup>10, 11</sup>, sind — in Verbindung mit der gemessenen  $U_Z$ -Abhängigkeit —

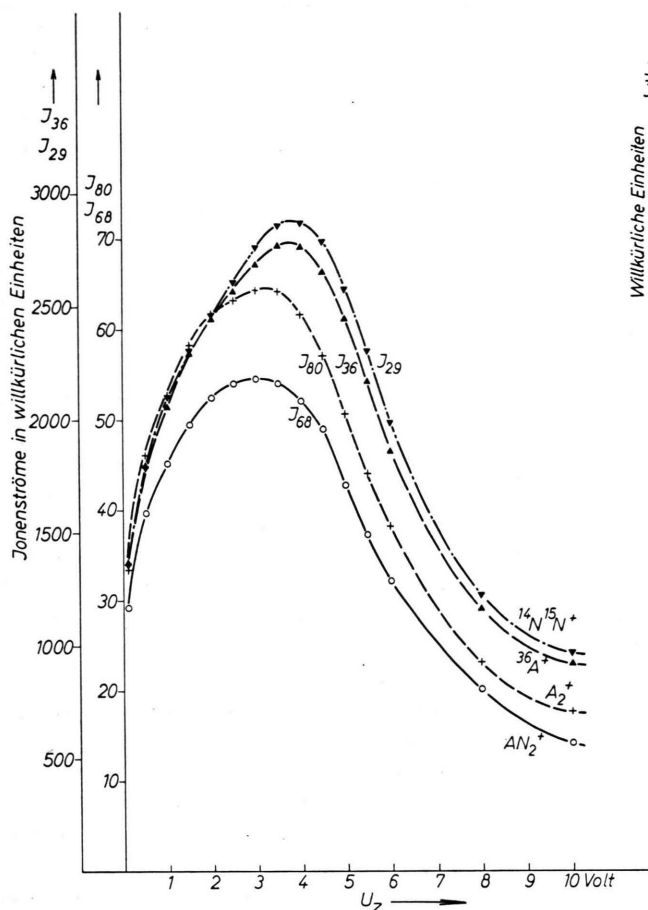
<sup>8</sup> F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Tab. 45, S. 243 ff., Academic Press Inc. Publ., New York 1957.

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

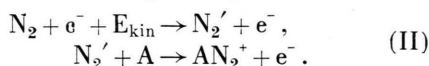
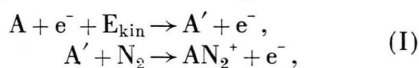
<sup>10</sup> E. MOORE, Atomic Energy Levels, Vol. I, 1949 Superinten-

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

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



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  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$  ( $I_{29}$ ) und  $^{36}\text{A}^+$  ( $I_{36}$ ) und zum Vergleich die der sekundären Ionen  $\text{AN}_2^+$  ( $I_{68}$ ) und  $\text{A}_2^+$  ( $I_{80}$ ). 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

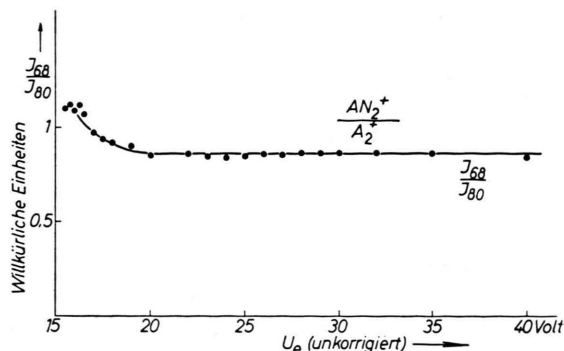


Abb. 6. Abhängigkeit des Verhältnisses  $I_{68}/I_{80}$  ( $\text{AN}_2^+/\text{A}_2^+$ ) von der Elektronenenergie  $U_e$ . Ziehspannung  $U_Z = 1$  Volt. Druck in der Ionenquelle ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr.

Abb. 5. Kennlinien der Auffängerströme  $I_{29}$  ( $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ ),  $I_{36}$  ( $^{36}\text{A}^+$ ),  $I_{68}$  ( $\text{AN}_2^+$ ) und  $I_{80}$  ( $\text{A}_2^+$ ).  $U_e = 35$  V. Druck in der Ionenquelle ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr.

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 HORNBECK<sup>12</sup> und PAHL<sup>5</sup> aus ihren Messungen schließen zu können glauben, liegt die Lebensdauer des zur  $\text{A}_2^+$ -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  $250^\circ\text{C}$ ) auch außerhalb derselben sekundäre Ionen bilden. Unter

<sup>12</sup> 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 Molekulationen  $A_2^+$  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  $E_e$ :

$$\frac{I_{68}}{I_{40}} = \frac{\sum_v \sigma'_{1v} \sigma_{sv} x_v}{\sigma_1^+} n_2. \quad (2)$$

Dabei bedeutet  $\sigma_{sv}$  den Wirkungsquerschnitt für die Sekundärionenbildung,  $\sigma'_{1v}$  den für die Anregung des A-Atoms im Zustand  $v$ , und  $\sigma_1^+$  den für die Ionisierung des A-Atoms durch Elektronenstoß.  $x_v$  ist die Strecke, welche die angeregten Atome während ihrer Lebensdauer  $\tau$  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  $v$  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  $\sigma_{sv} = 0$  ist. Für das unter gleichen Bedingungen bestimmte Verhältnis  $I_{80}/I_{40}$  gilt die entsprechende Gleichung:

$$\frac{I_{80}}{I_{40}} = \frac{\sum_v \sigma'_{1v} \sigma_{sv}^* x_v}{\sigma_1^+} n_1, \quad (3)$$

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

$$\frac{\sum_v \sigma'_{1v} \sigma_{sv} x_v}{\sum_v \sigma'_{1v} \sigma_{sv}^* x_v} = \frac{I_{68}/I_{40}}{I_{80}/I_{40}} \frac{n_1}{n_2} = 0,88. \quad (4)$$

Die Zahlenwerte sind aus den Steigungen der Geraden  $I_{68}/I_{40}$  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:

$$\frac{\overline{\sigma_s x}}{\sigma_s^* x} = \frac{\sum_v \sigma_{sv} x_v}{\sum_v \sigma_{sv}^* x_v} \approx 0,9.$$

Wie in (I) gezeigt, läßt sich  $\overline{\sigma_s^* x}$  aus Gl. (3) abschätzen, wenn neben dem Ionisierungsquerschnitt  $\sigma_1^+$  der A-Atome für Elektronenstoß auch  $\sum_v \sigma'_{1v}$  bekannt ist. Die Summe der Anregungsquerschnitte kann einer Arbeit von MAIER-LEIBNITZ<sup>13</sup> entnommen werden, worin u. a. die Gesamtanregung von A einschließlich Ionisierung in Abhängigkeit von der Energie der Stößelektronen 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  $\sigma_1^+$  bei 35 eV (s. Anm.<sup>14</sup>) erhaltene Wert von

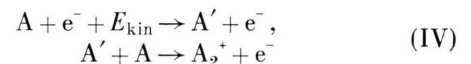
$$I_{80}/I_{40} \cdot \sigma_1^+ / n_1 = \sum_v \sigma'_{1v} \sigma_{sv}^* x_v = 1,19 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^5$$

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

$$\sum_v \sigma'_{1v} \sigma_{sv}^* x_v = \sum_v \sigma'_{1v} \cdot \overline{\sigma_s^* x} = 1,34 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^5$$

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-LEIBNITZ<sup>13</sup> ergibt sich dann für  $E_e = 17$  eV:  $\sum_v \sigma'_{1v} \approx 0,6 \sigma_1^+$  und

<sup>13</sup> H. MAIER-LEIBNITZ, Z. Phys. **95**, 499 [1935].

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

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

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

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.

### AN<sup>+</sup>

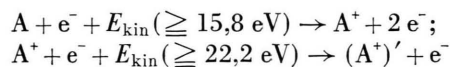
Aus der Abhängigkeit des Verhältnisses  $I_{54}/I_{29}$  ( $AN^+/^{14}N^{15}N^+$ ) war in Abschnitt C geschlossen worden (vgl. Abb. 3), daß die Bildung des Moleküliions  $AN^+$  durch Reaktion zwischen einem Ion und einem neutralen Stoßpartner erfolgt. Aus der Zahl der energetisch möglichen Bildungsprozesse 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  $\mu A$  auf den Elektronenauffänger 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  $^2P_{3/2}$ ,  $^2P_{1/2}$ -Grundzustand-Dubletts, entsprechend dem Übergang  $3s\ 3p\ ^6S_{1/2} \rightarrow 3s\ 3p\ ^5P_{3/2}$  im A II-Spektrum. Damit scheidet ein durch einfachen Elektronenstoß angeregtes  $A^+$ -Ion für den Bildungsprozeß der  $AN^+$  aus.

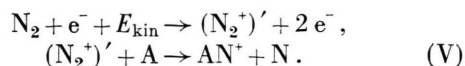
4) Zu beachten ist ferner ein doppelter Elektronenstoß:



mit anschließendem Stoß des angeregten  $(A^+)'$ -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:



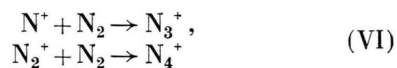
Aussagen über den Elektronenterm des angeregten  $(N_2^+)'$ -Moleküliions sind z. Zt. nicht möglich und bleiben Gegenstand weiterer Untersuchungen. Es sei nur bemerkt, daß das Appearance-Potential der  $AN^+$ -Moleküliionen innerhalb der Fehlergrenzen nicht mit einem der ersten vier bekannten Ionisierungspotentiale des  $N_2$ -Moleküls zusammenfällt<sup>15, 16</sup>.

### 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 LUHR<sup>17</sup> 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.

VARNEY<sup>18</sup> 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



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

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

<sup>17</sup> O. LUHR, Phys. Rev. **44**, 459 [1933].

<sup>18</sup> R. N. VARNEY, Phys. Rev. **89**, 708 [1953].





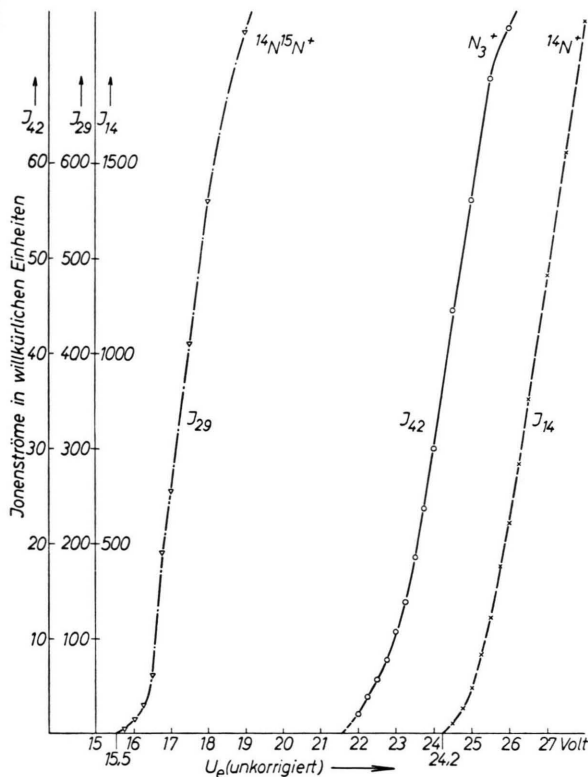


Abb. 9. Appearance-Potentiale der Ionen  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ ,  $\text{N}_3^+$  und  $\text{N}^+$ .  $U_Z = 1$  V. Druck in der Ionenquelle etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  Torr.

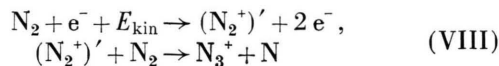
stehung der  $\text{N}_3^+$ -Ionen durch einen Zweierstoß erfolgt.

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  $\text{N}_3^+$ -Ionen durch Reaktion zwischen einem Ion und einem neutralen Molekül erfolgt.

Mit dem ersten Ionisierungspotential des  $\text{N}_2$ -Moleküls von 15,6 V (s. Anm. <sup>8</sup>) ergibt sich aus der Abb. 9 das korrigierte Appearance-Potential der

$\text{N}_3^+$ -Ionen zu  $21,7 \pm 0,5$  V, das etwa 6 V oberhalb des kritischen Potentials der  $\text{N}_2^+$ - und etwa 2 V unterhalb des der  $\text{N}^+$ -Ionen liegt. Zur Festlegung der Einsatzelemente der Ionisierungskurven wurde das gleiche Verfahren wie in Abschnitt C angewendet.

Aus dem Appearance-Potential der  $\text{N}_3^+$ -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  $\text{AN}^+$ -Bildung maßgebenden identisch, denn die gemessenen Appearance-Potentiale beider Ionenarten mit 21,7 V ( $\text{N}_3^+$ ) und 22,2 V ( $\text{AN}^+$ ) unterscheiden sich nur wenig. Die Differenz kann dadurch bedingt sein, daß das eine im A- $\text{N}_2$ -Gemisch, das andere nur in  $\text{N}_2$  gemessen wurde. Die Bestimmung des kritischen Potentials der  $\text{N}_3^+$ -Ionen im A- $\text{N}_2$ -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  $\text{N}_4^+$ -Ion entsprechen würde, konnte trotz besonders 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, Fr. I. RÖGER für ihre Hilfe bei der Auswertung der Messungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung des Massenspektrometers zu Dank verpflichtet.