

konnte, für verschiedene Ionenarten gemessen. Das Ergebnis ist in Tab. 1 zusammengestellt. Das Kupfer-Beryllium-Blech war hierbei nicht vorbehandelt oder aktiviert. Die Abhängigkeit der Sekundärelektronen-Ausbeute von der Ionenmasse ist relativ gering; es zeigt sich ein leichter Anstieg mit zunehmender Masse. Bei größeren Ionenströmen (oberhalb einiger 10^{-13} A, entsprechend einem Anodenstrom von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ A) machte sich die Ermüdung des Multipliers bemerkbar. Mit dieser Einschränkung als obere Grenze ließen sich innerhalb eines Massenspektrums Ionenströme über einen Bereich von rund 6 Zehnerpotenzen unmittelbar hintereinander registrieren. Die Konstanz des Nullpunktes ist auch in den empfindlichsten Meßbereichen außerordentlich gut. Sofern überhaupt Wanderungen beobachtet wurden, lagen sie unter $5 \cdot 10^{-20}$ A/h. Die Möglichkeit der Wahl einer kleinen Zeitkonstanten gestattete,

Teile des Massenspektrums auf dem Schirm eines Kathodenstrahlzillographen wiederzugeben, wobei das Magnetfeld mit 50 Hz moduliert wurde.

Die Meßgenauigkeit extrem kleiner Ionenströme war auch hier wie beim Szintillations-Detektor im wesentlichen durch die statistischen Schwankungen des zu messenden Stromes begrenzt. Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt des Massenspektrums von Luft, das bei einer Zeitkonstanten von 4 sec mit dem Schreiber registriert wurde. Infolge ungenügender Kühlung zeigt der Untergrund stärkere Schwankungen als sie sonst bei minimaler Kühltemperatur auftreten. Arbeitet man mit dem Ionenwandler- bzw. Szintillations-Detektor bei Zimmertemperatur, so liegen die Nullpunktsschwankungen und dementsprechend die Grenzen für die Nachweisempfindlichkeit um rund den Faktor 10 höher als die angegebenen Werte.

Massenspektrometrische Untersuchung der Photoionisation von Wasserstoff

Von E. SCHÖNHEIT

I. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. 15 a, 841–842 [1960]; eingegangen am 5. August 1960)

Zur Fortsetzung früherer Untersuchungen, die mit spektral unzerlegtem UV-Licht erfolgten¹, wurde die Apparatur durch einen Vakuum-Monochromator vom Typ SEYA-NAMIOKA^{2–6} erweitert, der mit einem Konkavgitter von 50 cm Krümmungsradius und 1151 Strichen/mm ausgerüstet ist. Der prinzipielle Versuchsaufbau entspricht den Anordnungen, die WEISSLER sowie HURZELER und ihre Mitarbeiter verwandten^{7–9}. Die Ionenoptik des stigmatisch fokussierenden Massenspektrometers¹⁰ wurde verbessert, um eine größere Transmission zu erhalten. Da nur ein relativ geringes Auflösungsvermögen gefordert war, konnte auf den Eintrittspalt verzichtet werden. Die Linien des Massenspektrums bestanden somit aus einer (zweistufigen) Abbildung des Ionisierungsgebiets. Die Empfindlichkeit des Ionennachweises mit dem Szintillations-Detektor¹¹ wurde gesteigert¹². Als UV-Lichtquelle diente eine kondensierte Kapillarentladung in Argon mit einer Frequenz von 50 Hz. Für die Untersuchungen standen etwa 35 Spektrallinien im Wellenlängenbereich 400...900 Å zur Verfügung. Durch die Verwendung einer getriggerten Luftpunktenstrecke im Entladekreis wurde eine gute zeitliche Konstanz der Lichtemission erreicht (für die meisten Wellenlängen besser als $\pm 1\%$). Die Messung des Lichtquantenstromes erfolgte mit einem Photomultiplier (RCA 931 A) über einen Natrium-Salicylat-Leucht-

schirm. Vergleichende Messungen der relativen Fluoreszenzlichtausbeute und der photoelektrischen Ausbeute von Gold und Platin zeigten, daß eine Änderung der Quantenausbeute von Natrium-Salicylat mit der Wellenlänge – sofern sie überhaupt auftritt – gering sein muß, zumindest aber stetig erfolgt.

Im ersten Versuchsabschnitt wurde die Photoionisation von Wasserstoff untersucht. Die beobachteten Ionisationsprodukte waren H^+ , H_2^+ und H_3^+ . Das spektrale Auflösungsvermögen des Monochromators betrug (Beobachtung in der 1. Ordnung) 4 Å für die Messungen an H_2^+ und 10 Å für die anderen Ionisationsprodukte, entsprechend einer Energieauflösung von 0,07 eV bzw. 0,2 eV (bezogen auf 800 Å). Zur Bestimmung des Ionisierungspotentials wurde die Weite des Eintritts- und Austrittspalts des Monochromators auf 0,10 mm reduziert. Da die Messungen hierbei außerdem in der 2. Ordnung erfolgten, ergab sich eine Steigerung des Auflösungsvermögens auf 1 Å (0,02 eV).

Die Messung der Ionisierungsausbeute erfolgte durch gleichzeitige Registrierung des Lichtquanten- und Ionenstroms mit je einem Kompensationsschreiber. Die geeignete Zeitkonstante war in jedem Fall groß gegen die Periode der Entladungsfolge, so daß beide Ströme kontinuierlich gemessen werden konnten. Der mittlere Fehler des Quotienten Ionenstrom/Quantenstrom war praktisch nur durch die statistischen Schwankungen des Ionenstromes gegeben. Eine relativ hohe Meßgenauigkeit ließ sich nach der Methode jeweils konstant eingestellter Wellenlänge erreichen, wobei die Zeitkonstante für die Ionenstromregistrierung meist 10 sec, bei extrem kleinen Ionenströmen (in der Größenordnung 10^{-19} A) 30 sec betrug. Die Proportionali-

¹ E. SCHÖNHEIT, Z. Phys. 149, 153 [1957].

² M. SEYA, Sci. of Light 2, 8 [1952].

³ T. NAMIOKA, Sci. of Light 3, 15 [1954].

⁴ H. GREINER u. E. SCHÄFFER, Optik 14, 263 [1957].

⁵ H. GREINER u. E. SCHÄFFER, Optik 15, 51 [1958].

⁶ H. GREINER u. E. SCHÄFFER, Z. Instrum. 66, 188 [1958].

⁷ J. A. R. SAMSON u. G. R. COOK, Bull. Amer. Phys. Soc. 3, 413 [1958].

⁸ H. HURZELER, M. G. INGHAM u. J. D. MORRISON, J. Chem. Phys. 28, 76 [1958].

⁹ G. L. WEISSLER, J. A. R. SAMSON, M. OGAWA u. G. R. COOK, J. Opt. Soc. Amer. 49, 338 [1959].

¹⁰ E. SCHÖNHEIT, Z. angew. Phys. 9, 171 [1957].

¹¹ E. SCHÖNHEIT, Z. Naturforsch. 11 a, 819 [1956].

¹² E. SCHÖNHEIT, Z. Naturforsch. 15 a, 839 [1960], voranstehende Arbeit.



tät zwischen Ionenstrom und Lichtquantenstrom bei fester Wellenlänge war zuvor geprüft und als gut erfüllt gefunden worden. Besondere Maßnahmen in der Anordnung der Ionisationskammer dienten der Vermeidung von Sekundäreffekten. Durch entsprechende Versuche wurde diese Frage untersucht. Bei den vorbereitenden Messungen und Justierungen hat sich die Einstellung auf die 0. Ordnung mit ihrer wesentlich höheren Intensität bewährt.

Die relative Photoionisierungs-Ausbeute, d. h. die Zahl der pro Lichtquant, Wegeinheit und Druckeinheit erzeugten Ionen im relativen Maß, konnte für H_2^+ -Ionen im Wellenlängenbereich von der Ionisierungsgrenze bis herab zu 436 Å relativ exakt und in guter Auflösung bestimmt werden. Der Vergleich mit den bisher bekannten Ergebnissen zeigt, daß die Kurve für den Wirkungs-

querschnitt der Photoionisation, besonders kurz unterhalb der Ionisierungsgrenze, wesentlich höher liegt als von Po LEE und WEISSLER angenommen wurde¹³. Die entsprechenden Kurven für die H^+ - und H_3^+ -Ionen konnten bisher nur mit geringerer Genauigkeit und durch eine kleinere Zahl von Meßpunkten bei bestimmten Wellenlängen ermittelt werden, da die Ausbeute wesentlich schwächer war (z. B. bei 637 Å H_3^+ : 0,03, H^+ : 0,10 bezogen auf H_2^+ : 1,00).

Aus mehreren Messungen mit Spektrallinien im Bereich 783,5 ... 807,3 Å ergab sich als Grenzwellenlänge für die Bildung von H_2^+ -Ionen der Wert (804 ± 1) Å. Dem entspricht ein Ionisierungspotential von $(15,42 \pm 0,02)$ eV, in Übereinstimmung mit dem bisher bekannten, spektroskopisch ermittelten Wert und den Meßergebnissen der Elektronenstoß-Ionisierung¹⁴.

¹³ Po LEE u. G. L. WEISSLER, *Astrophys. J.* **115**, 570 [1952].
Vgl. auch G. L. WEISSLER, *Photoionization in Gases*, Handb. d. Phys., Springer-Verlag, Berlin 1956, Bd. **21**, S. 328.

¹⁴ Vgl. F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*, Academic Press Inc., New York 1957, S. 243.