

Plasmaionen liegt bei etwa 1 kV Extraktionsspannung in der Kanalmitte und wandert bei Erhöhung von U_e — wie bei Wasserstoff — zur Plasmagrenze hin. Wie aus den Energiespektren bekannt ist⁴, überwiegen ab etwa 3 kV die Raumladeionen, daher verbreitert sich der Ionenstrahl von dieser Stelle an. Aus dem gleichen Grunde wird die Apertur bei hohen Drucken größer. Bei hoher Sendeleistung ist der Verlauf ähnlich wie bei Wasserstoff, weil die Plasmaionen dominieren. Mit abnehmender Senderleistung überwiegt immer mehr der Anteil der Raumladeionen; daher wird die Bündelbreite wieder beträchtlich. Unterhalb von 50 W liegen andere Entladungsverhältnisse vor⁴.

Die Geometrie des Extraktionssystems beeinflusst die Strahlbreite, da sowohl die Potentialverhältnisse im Raumladegebiet als auch die Entstehungsmöglichkeiten der Ionen von ihr abhängen. Eine Verlängerung des Quarzröhrchens, an dem die Plasmagrenze verankert ist, bedingt eine Verschiebung des Brennpunktes vom Kanal weg. Dadurch nimmt die Strahlbreite $B_{1/2}$ zunächst bei allen Betriebsbedingungen mit der Länge des Quarzröhrchens l_q ab (Abb. 4). Gleichzeitig nimmt aber

die Größe des Raumladegebietes und damit die Umladewahrscheinlichkeit der Ionen mit l_q zu, wodurch der Anteil der Raumladeionen wächst und die Strahlbreite bei größeren Längen des Quarzröhrchens wieder zunimmt. Diese Zunahme der Strahlbreite tritt rasch auf, wenn der Raumladeionenanteil schon durch die Betriebsbedingungen sehr groß ist.

Die in Abb. 2 auftretenden *Nebenmaxima* traten bei allen Betriebsbedingungen unter einem Öffnungswinkel von 40 Grad auf und waren bei jeder Länge des Quarzröhrchens vorhanden. Die Höhen betrugen etwa 2% des Hauptmaximums und änderten sich nicht merklich mit den Betriebsparametern. Diese Nebenmaxima lassen sich durch Ionenreflexion an den Wänden des Extraktionssystems erklären. Wie Abb. 1 zeigt, können die reflektierten Ionen den Kanal verlassen und treten gerade in dem gemessenen Winkelbereich aus.

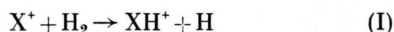
Herrn Professor Dr. W. HANLE und Herrn Privatdozent Dr. A. SCHARMANN danken wir für die stete Förderung dieser Arbeit, dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für Zuwendungen.

Die Auftrittspotentiale von HeH^+ , NeH^+ , AH^+ , KrH^+ , KrD^+ und H_3^+ *

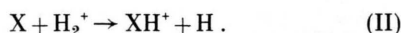
Von W. KAUL, U. LAUTERBACH und R. TAUBERT, Braunschweig

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (Z. Naturforschg. 16 a, 624—625 [1961]; eingegangen am 2. Juni 1961)

Für die Bildung der Edelgashydridionen (XH^+) in Edelgas-Wasserstoffgemischen wird häufig eine Reaktion¹⁻³



angenommen. Wie bereits PAHL und WEIMER³ vermutet und vor kurzem HERTZBERG, RAPP, ORTENBURGER und BRIGLIA⁴ gezeigt haben, kann im Falle des Heliums die Bildung des XH^+ auch über ein H_2^+ -Ion laufen (Reaktion II).



Durch eigene Messungen von Auftrittspotentialen (AP) können wir diesen Befund für Helium bestätigen und darüber hinaus zeigen, daß der Prozeß (II) auch für den Fall $\text{X}=\text{Neon}$ auftritt (vgl. Tab. 1).

In Tab. 1 haben wir die unteren Grenzen der Dissoziationsenergien $D_0(\text{X}-\text{H}^+)$ [= Proton-Affinität] mit Hilfe der Beziehungen

$$\text{AP}(\text{XH}^+) \geq \Delta U(\text{XH}^+) + \Delta U(\text{H}) \quad (1)$$

$$\text{und } D_0(\text{X}-\text{H}^+) = \Delta U(\text{X}) + \Delta U(\text{H}^+) - \Delta U(\text{XH}^+) \quad (2)$$

* Auszugsweise vorgetragen auf der Physikertagung in Bad Nauheim, 21. 4. 1961.

¹ D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISSLER, J. Chem. Phys. 29, 282 [1958].

² H. GUTBIER, Z. Naturforschg. 12 a, 499 [1957].

Ion	Auftrittspotential AP(XH^+) in eV		Ionisierungspotential IP(X^+) in eV	Dissoziationsenergie $D_0(\text{X}-\text{H}^+)$ in eV	
	a	b		a	b
HeH^+	(16,6) $\pm 0,3$	16,2 ₈ $\pm 0,3$	24,58	(> 1,4 ₂)	1,7 ₉
NeH^+	15,9 ₂ $\pm 0,3$	—	21,56	2,1 ₅	—
AH^+	—	15,9 ₂ $\pm 0,15$	15,76	—	$\geq 2,1_5$
KrH^+	14,4 $\pm 0,3$	—	14,00	$\geq 3,7$	—
KrD^+	—	14,6 $\pm 0,4$	14,00	—	$\geq 3,5$
H_3^+	—	15,4 ₅ $\pm 0,1$	15,43(H_2^+)	—	—

Tab. 1. a) Mit konventioneller Ionenquelle¹³. AP-Bestimmung durch *curve matching*⁹. Die angegebenen Fehler für AP sind die aus der ΔAP -Bestimmung folgenden maximalen Abweichungen vom Mittelwert, d. h. alle Meßwerte liegen innerhalb dieser Grenze. — b) Mit quasi-monoenergetischen Elektronen¹⁰. Als Fehler ist die geschätzte absolute Unsicherheit des Mittelwertes angegeben.

bestimmt. Unter $\Delta U(\text{Y})$ möge die Änderung der inneren Energie der Substanz Y gegenüber ihrem (gasförmigen) Normalzustand verstanden werden. Es wurden die folgenden Zahlenwerte benutzt: $\Delta U(\text{X})=0$ eV,

³ M. PAHL u. U. WEIMER, Proc. 4th Int. Conf. on Ionization Phenomena in Gases (North Holland Publ. Comp., Amsterdam) 1960, Vol. I, S. 293.

⁴ M. HERTZBERG, D. RAPP, I. B. ORTENBURGER u. D. D. BRIGLIA, J. Chem. Phys. 34, 343 [1961].



$\Delta U(\text{H}) = 2,24 \text{ eV}^5$, $\Delta U(\text{D}) = 2,28 \text{ eV}^5$, $\Delta U(\text{H}^+) = 15,83 \text{ eV}^6$, $\Delta U(\text{D}^+) = 15,87 \text{ eV}$.

Wir glauben nicht, daß wir die Dissoziationsgrenze $\text{XH}^+ \rightarrow \text{X}^+ + \text{H}$ in die Betrachtung einbeziehen müssen, da sie in allen hier diskutierten Fällen energetisch höher liegt als die in der Tab. 1 angegebenen Dissoziationsgrenze $\text{XH}^+ \rightarrow \text{X} + \text{H}^+$.

Besonders interessant ist die Bildung des HeH^+ -Ions, das einer theoretischen Behandlung zugänglich ist⁷.

Aus dem AP (Tab. 1) folgt, daß die Reaktion in der Nähe des Auftrittspotentials nur über ein schwingungsmäßig angeregtes H_2^+ -Ion im Grundzustand (1 *so*) laufen kann, da der einzige stabile, elektronisch angeregte Zustand (3 *do*) des H_2^+ knapp 9 eV über der Dissoziationsgrenze des 1 *so*-Zustandes liegt⁸. Ebenfalls aus energetischen Gründen können H_2^+ (elektronisch angeregtes H_2), He' und He^+ als Reaktionspartner ausgeschlossen werden. Das gleiche gilt auch für Neon.

EVETT⁷ findet als untere Grenze für $D_0(\text{He}-\text{H}^+)$ den Wert 1,6₈ eV und schätzt die Unsicherheit auf wenige Zehntel Elektronenvolt, so daß der wahre Wert für $D_0(\text{He}-\text{H}^+)$ etwa zwischen 1,7 und 2,1 eV zu erwarten ist. Das durch *curve matching*⁹ gefundene AP führt zu einem Wert für $D_0(\text{He}-\text{H}^+)$ (vgl. Tab. 1), der noch unterhalb des theoretischen Minimalwertes liegt. Das könnte nur so gedeutet werden, daß für den Ablauf der Reaktion (II) eine gewisse Aktivierungsenergie erforderlich ist, die als Schwingungsenergie des H_2^+ -Ions vorliegen muß. Eine Wiederholung der AP-Bestimmung mit der Foxschen Gegenfeldmethode¹⁰ ergab jedoch einen Wert von $D_0(\text{He}-\text{H}^+) = 1,7_9$ eV, der die Annahme einer Aktivierungsenergie unnötig macht. Wir halten den nach der Foxschen Methode gewonnenen Wert für den zuverlässigeren von beiden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß das AP (H_3^+) recht genau mit dem ersten Ionisierungspotential $\text{IP}(\text{H}_2^+)$ übereinstimmt, so daß demnach bei der H_3^+ -Bildung ebenfalls keine Aktivierungsenergie in Form von Schwingungsenergie notwendig ist. Verallgemeinern wir diesen Befund dahingehend, daß wir für Reaktionen der Form (II) prinzipiell keine Aktivierungsenergie annehmen, so brauchen die in Tab. 1 angegebenen Werte von D_0 im Fall von He und Ne nicht mehr als bloße Grenzwerte angesehen zu werden.

Bei den Messungen über die Bildung von AH^+ läßt sich nicht entscheiden, ob die Reaktion nach (I) oder

(II) vor sich geht oder ob beide Reaktionsarten nebeneinander ablaufen. Da (II) für He und Ne eindeutig nachgewiesen ist, liegt kein Grund vor, im Fall des Argons ausschließlich einen Bildungsprozeß (I) anzunehmen¹. Setzt man aber den Reaktionsablauf (I) voraus, dann muß angenommen werden, daß sich das A^+ -Ion nicht in seinem Grundzustand $^2\text{P}_{3/2}$, sondern in dem um etwa 0,18 eV¹¹ darüberliegenden $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand befindet.

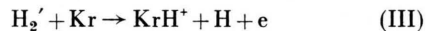
Der gleiche Schluß hinsichtlich (I) muß im Zusammenhang mit der KrH^+ - bzw. KrD^+ -Bildung gezogen werden. Dann ist die Annahme plausibel¹², daß der KrH^+ - bzw. KrD^+ -Grundzustand zwischen dem Dublett des Kr^+ -Ions liegt. Der Abstand $^2\text{P}_{1/2} - ^2\text{P}_{3/2}$ beträgt bei Kr^+ 0,66 eV¹¹.

Für die Dissoziationsenergien ergeben sich damit die Grenzen

$$\begin{aligned} 3,4_1 \text{ eV} &\leq D_0(\text{Kr}-\text{H}^+) \leq 4,0_7 \text{ eV}, \\ 3,4_9 \text{ eV} &\leq D_0(\text{Kr}-\text{D}^+) \leq 4,1_5 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (3)$$

Die Reaktion (II) ist im vorliegenden Fall energetisch nicht möglich.

Gegen diese Interpretation bestehen folgende Einwände, die durch unsere Messungen noch nicht widerlegt werden können: 1.) Neben (I) ist bei Krypton noch die Reaktionsform



denkbar. Zwar deutet die von uns bei höheren Elektrodenenergien (70 eV) gefundene starke Ziehfeldabhängigkeit des KrH^+ -Bildungsquerschnitts auf eine Ionen-Molekülreaktion hin¹³, jedoch kann eine gleichzeitig, eventuell mit geringerer Wahrscheinlichkeit stattfindende Reaktion (III) dadurch noch nicht ausgeschlossen werden. 2.) Es ist denkbar, daß das Ausbleiben der Reaktion (I) beim $^2\text{P}_{3/2}$ -Zustand als eine Art Auswahlregel zu deuten ist und nicht durch die Annahme, daß die Energie des Ion-Grundzustandes noch nicht ausreicht, um die Reaktion auszulösen. In diesem Fall müßte man in (3) auf die Angabe einer oberen Grenze für D_0 verzichten.

Herrn Dr. E. ENGELHARD danken wir für eine Probe angereicherten ^{84}Kr . Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat eines der benutzten Massenspektrometer zur Verfügung gestellt, wofür wir ebenfalls danken.

⁵ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, 2. Aufl. D. van Nostrand Company, Inc. Toronto, New York, London 1950, Tab. 39, S. 502 ff.

⁶ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press, Inc. New York 1957, Tab. 45, S. 243 ff.

⁷ A. A. EVETT, J. Chem. Phys. **24**, 150 [1956].

⁸ E. TELLER, Z. Phys. **61**, 458 [1930].

⁹ S. N. FONER u. R. L. HUDSON, J. Chem. Phys. **25**, 602 [1956].

¹⁰ R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDAAS, Rev. Sci. Instrum. **26**, 1101 [1955].

¹¹ E. MOORE, Atomic Energy Levels, Vol. I, 1949, Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington.

¹² V. L. TAL'ROSE u. E. L. FRANKVITCH, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2344 [1958].

¹³ Siehe z. B. W. KAUL u. R. FUCHS, Z. Naturforsch. **15a**, 326 [1960].