

Sekundärreaktionen in Edelgas–Edelgas-
und Edelgas–Stickstoff-Gemischen

Von W. KAUL und R. TAUBERT *

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
Braunschweig
(Z. Naturforschg. 17 a, 88–89 [1962] ; eingegangen am 16. Dezember 1961)

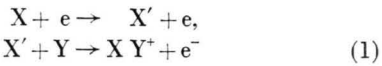
In Fortsetzung früherer Arbeiten ^{1–3} haben wir jetzt die Existenz der Sekundärionen AXe⁺, KrXe⁺, NeKr⁺, KrN₂⁺ und KrN⁺ nachweisen können. Die dabei gefundenen Auftrittspotentiale (AP) von AXe⁺, KrXe⁺, KrN₂⁺ und KrN⁺ sind zusammen mit den AP einiger bereits bekannter Edelgasmolekülionen in Tab. 1 aufgeführt. Wegen unzureichender Intensität konnten die Auftrittspotentiale der Ionen NeKr⁺ und NeXe⁺ nicht bestimmt werden, so daß wir uns hier mit der Feststellung ihrer Existenz begnügen müssen.

Die Messungen wurden an einem Massenspektrometer vom Typ MS 2 (Metropolitan-Vickers) durchgeführt, das mit einem elfstufigen Vervielfacher ausgestattet war.

Als Auftrittspotential wurde der Einsatzzpunkt des jeweiligen Ionenstroms benutzt (*initial break*). Die Ionisierungskurven für das zu vermessende Ion und das Vergleichsion waren dabei so normiert, daß sie in einem Bereich von wenigen Volt oberhalb des Auftrittspotentials etwa gleiche Steigung hatten. Auf diese Weise konnten z. B. die Differenzen der Edelgas-Ionisierungsenergien auf ungefähr ± 0,1 eV genau, in Übereinstimmung mit den bekannten spektroskopischen Daten, gemessen werden. Für Sekundärionen muß mit einer größeren Meßunsicherheit gerechnet werden, besonders dann, wenn für die Sekundärionenbildung ein anderer Prozeß als Stoßionisation verantwortlich ist, wie z. B. Anregung eines neutralen Zustandes nach Reaktion (1). Ein Beispiel der vorliegenden Verhältnisse zeigt Abb. 1.

Zur vollständigen Beschreibung des Bildungsprozesses gehören Aussagen über die Natur und die Energiezustände der Reaktanten und Reaktionsprodukte. Die

Frage, ob der Bildungsprozeß über eine *Neutral-Reaktion* der Form



abläuft (X' bedeute ein angeregtes neutrales Atom), oder ob es sich um eine *Ionen-Molekül-Reaktion* handelt, läßt sich in bekannter Weise ² durch Messung der Ziehspannungsabhängigkeit des Verhältnisses *Sekundärionenstrom* zu *Primärionenstrom* entscheiden. Für die Reaktionen 1 bis 7 der Tab. 1 ist dieses Verhältnis von der Ziehspannung in erster Näherung unabhängig. Dies deutet auf eine Neutral-Reaktion hin, da in diesem Fall das elektrische Ziehfeld erst auf die sekundär entstehenden Ionen, nicht aber auf die Stoßpartner selbst, einwirken kann. Beim KrN⁺ wurde – analog zu dem bereits bekannten AN⁺ ² – eine starke Ab-

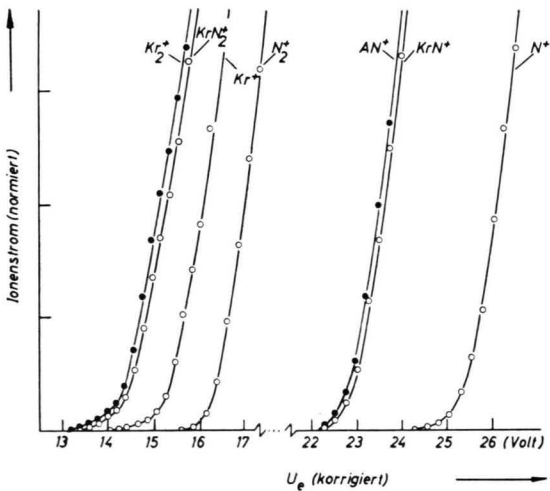


Abb. 1. Ionenstrom in Abhängigkeit von der Elektronen-Beschleunigungsspannung U_e . Die Kurven sind so normiert, daß sie in einem Bereich von wenigen Volt oberhalb des AP etwa gleiche Steigung haben.

Nr.	Ion	AP in Volt		Bildungsprozeß
		a)	b)	
1	He ₂ ⁺	23,4	23,18 ⁴	Neutral-Reaktion
2	Kr ₂ ⁺	13,2	13,23 ⁴	Neutral-Reaktion
3	Xe ₂ ⁺	11,6	11,7 ⁵	Neutral-Reaktion
4	HeNe ⁺	22,6		Neutral-Reaktion
5	AXe ⁺	13,5		Neutral-Reaktion
6	KrXe ⁺	12,2		Neutral-Reaktion
7	KrN ₂ ⁺	13,2		Neutral-Reaktion
8	KrN ⁺	22,2		Ionen-Molekül-Reaktion
9	AN ⁺	22,2	22,2 ²	Ionen-Molekül-Reaktion

Tab. 1. Auftrittspotentiale: a) eigene Messungen; b) Literaturwerte.

* Braunschweig.

¹ R. FUCHS u. W. KAUL, Z. Naturforschg. 15 a, 108 [1960].

² W. KAUL u. R. FUCHS, Z. Naturforschg. 15 a, 326 [1960].

³ W. KAUL, U. LAUTERBACH u. R. FUCHS, Naturwiss. 47, 353 [1960].

⁴ J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. 84, 62 [1951].

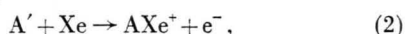
⁵ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Symposium on Mass Spectrometry, Oxford 1961.



nahme des oben erwähnten Verhältnisses mit wachsender Ziehspannung beobachtet, was auf eine Ionen-Molekül-Reaktion schließen läßt: Der Wirkungsquerschnitt einer Ionen-Molekül-Reaktion nimmt mit wachsender Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner (d. h. aber mit wachsender Ziehspannung) ab.

Einen weiteren Hinweis auf die Natur des Bildungsprozesses liefert die Abhängigkeit des Sekundärionenstromes I_s von der Elektronen-Beschleunigungsspannung U_e : $I_s(U_e)$ muß den gleichen Verlauf haben, wie die Anregungsfunktion des energietragenden primären Reaktionspartners. Die $I_s(U_e)$ -Kurven der durch eine Neutral-Reaktion entstehenden Sekundärionen steigen nun wesentlich steiler zum Kurvenmaximum an als die unter gleichen Versuchsbedingungen aufgenommenen Ionisierungskurven von Primärionen. Dies ist aber gerade die wesentliche äußere Erscheinungsform von Anregungsfunktionen *neutraler* Zustände.

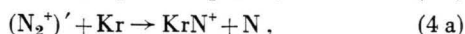
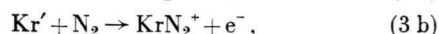
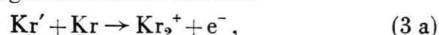
Aussagen über die Energiezustände der Reaktanten und der Reaktionsprodukte sind unter Umständen aus den Auftrittspotentialen zu gewinnen. Unsere vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß bei HeNe^+ und AXe^+ die Auftrittspotentiale *zwischen* den jeweils untersten Ionisierungsgrenzen der beteiligten Stoßpartner liegen, wie dies auch schon für NeA^+ und AKr^+ gefunden wurde. Dies scheint auch für KrXe^+ zuzutreffen, doch ist hier die Meßunsicherheit noch zu groß, um eine eindeutige Aussage zu ermöglichen. Die bislang plausibelste Erklärung wäre — z. B. im Falle des AXe^+ — eine Reaktion der Form



d. h. der angeregte Reaktionspartner ist das Atom mit der höheren Ionisierungsenergie. In den bisher untersuchten Fällen, mit Ausnahme von NeA^+ , läge dann der betreffende Anregungszustand wesentlich oberhalb

der bekannten metastabilen Atomzustände, wie dies ja von den homonuklearen Edelgasmolekülionen bereits bekannt ist⁴.

Bei den Ionen Kr_2^+ , KrN_2^+ , KrN^+ und AN^+ fällt auf (vgl. Abb. 1), daß die Auftrittspotentiale von KrN_2^+ und Kr_2^+ einerseits und von KrN^+ und AN^+ andererseits innerhalb der Meßgenauigkeit zusammenfallen, wie dies bereits bei AN_2^+ und A_2^+ beobachtet wurde². Die Vermutung liegt nahe, daß es sich auch um jeweils gleiche angeregte Reaktanten handelt:



Während die Reaktion (3b) wegen der Meßunsicherheit nur vermutet werden kann, sind die Reaktionen (4a) und (4b) allein auf Grund des Auftrittspotentials als bewiesen anzusehen, da die auf den Grundzustand (Dublett) folgenden ersten Anregungszustände $(\text{A}^+)'$ und $(\text{Kr}^+)'$ erst bei 29,2 bzw. 27,5 eV liegen⁶. Ob bei Reaktion (4a) und (4b) auch die Anregungszustände des Stickstoff-Molekülions miteinander identisch sind, läßt sich wegen der Meßunsicherheit nicht entscheiden.

Wir danken Herrn Dr. E. ENGELHARD für die Überlassung einer Probe mit angereichertem ^{84}Kr . Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat das Massenspektrometer zur Verfügung gestellt, wofür wir ebenfalls danken.

⁶ E. MOORE, Atomic Energy Levels Vol. I, Superintendent of Documents U.S. Government Printing Office, Washington 1949.

On the Calculation of Nuclear Magnetic Moments of $^2\text{S}_{1/2}$ -Atoms from Hyperfine Structure Data

By W. W. HOLLOWAY JR.

Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel
(Z. Naturforschg. **17a**, 89—90 [1962]; eingegangen am 13. Dezember 1961)

The nuclear magnetic moments of $^2\text{S}_{1/2}$ -atoms are determined from the hyperfine structure measurements (as in ref.¹, for example) through the application of the FERMI-GOUDSMIT-SEGRÈ formula²:

$$\mu I = \frac{3 m_p a_s n_a^3 I \mu_n}{8 m_e R_\infty \alpha^2 Z Z_a^2 [1 - (d\sigma/dn)] F_T(j, Z) (1 - \delta) (1 - \varepsilon)} \quad (1)$$

where a_s is the measured hyperfine structure constant, n_a , $Z Z_a^2$ and $[1 - (d\sigma/dn)]$ are atomic constants which

may be determined from spectroscopic data for individual atoms, $F_T(j, Z)$, $(1 - \delta)$ and $(1 - \varepsilon)$ are corrections originating from relativistic considerations, distribution of nuclear charge and distribution of nuclear magnetism, respectively, and I , μ_n , m_p , m_e , R_∞ and α have their customary meanings.

Because the nuclear magnetic moments may be measured directly by nuclear magnetic resonance methods, a check for Eq. (1) is thus provided. The calculated nuclear magnetic moments are known to be systematically smaller² than the experimental values. For the heavier atoms, IONESCO-PALLAS³ has shown that a more careful evaluation of the corrections for the distribution of nuclear charge and distribution of nuclear magnetism produces better agreement.

For the lighter atoms, however, the corrections in Eq. (1) do not give an appreciable contribution. In the

¹ E. RECKNAGEL, Z. Phys. **159**, 19 [1960].

³ N. J. IONESCO-PALLAS, Phys. Rev. **117**, 505 [1960].

² H. KOPFERMANN, Nuclear Moments, Academic Press Inc., New York 1958.