

Richtung bewirkt wird. Dieser Vorzeichenunterschied wird durch die inter-valley-Streuung nicht geändert, so daß sich in γ_0 eine Meßgröße anbietet, die aus Strommessung direkt Aussagen über die Bandstruktur gestattet.

$\xi = \nu_h/\beta^*$ ist das Verhältnis des Aufheizkoeffizienten β^* und dem Änderungskoeffizienten der Teilchenzahl in den „heißen“ Tälern (vgl. Anm. ⁶).

Zum Vergleich mit den Experimenten hat man somit 2 Parameter β^* und ξ zu bestimmen. Für Ge liegen Ergebnisse von SEEGER ⁷ vor.

⁶ E. G. S. PAIGE, Proc. Phys. Soc., Lond. **74**, 174 [1960].

Es ist

$$\gamma_0/\beta_0 = -0,43(1+4,2\xi), \quad (\gamma_0/\beta_0)_{\text{exp}} = -1,6.$$

Das gilt für $\xi = 0,65$, was mit ⁶ in Einklang steht, wenn man die dort angegebenen Ergebnisse bei kleinen Feldern (warmer Elektronen) benutzt.

Den Herren Dr. H. REIK und Dr. K. H. SEEGER danke ich für anregende Diskussionen und die Mitteilung ihrer noch unpublizierten Ergebnisse. (Manuskript abgeschlossen am 25. Mai 1962.)

⁷ K. H. SEEGER, Z. Phys., im Druck.

Zum Mechanismus der He_2^+ -Bildung *

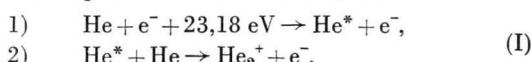
Von F. J. COMES

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. **17a**, 1032–1033 [1962]; eingeg. am 20. September 1962)

Von den Sekundärprozessen, die in Ionenquellen von Massenspektrometern auftreten, sind erst in neuerer Zeit diejenigen eingehender untersucht worden, die über neutrale Reaktionspartner verlaufen. Diese Reaktionen werden meist mit dem Sammelbegriff HORNBECK–MOLNAR-Reaktionen bezeichnet. HORNBECK und MOLNAR ¹ hatten in einer eingehenden Untersuchung die Molekülionenbildung in He, Ne, A, Kr und Xe gemessen und dabei festgestellt, daß alle diese Edelgase bei einer Energie, die zwischen den bekannten metastabilen Zuständen und dem Ionisierungspotential dieser Gase liegt, Molekülionen der Form He_2^+ , Ne_2^+ , A_2^+ , Kr_2^+ und Xe_2^+ bilden. In früheren Experimenten waren zwar He_2^+ , Ne_2^+ und A_2^+ gemessen worden ², jedoch wurden durch die Experimente von HORNBECK und MOLNAR zum erstenmal präzisere Angaben über die Energie gemacht, bei der ein solcher Prozeß ablaufen kann.

In einer sorgfältigen Untersuchung bei höherem Druck wurde in der vorliegenden Arbeit die Bildung des He-Molekülions untersucht, um eine Auskunft über den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten. Beim He liegt der günstige Fall vor, daß das Termschema gut zu übersehen ist und die Anregungsfunktionen für eine größere Anzahl von Termen bekannt sind.

Für den Mechanismus einer HORNBECK–MOLNAR-Reaktion nahmen die Autoren ¹ folgenden Zweistufenprozeß, hier am Beispiel des He demonstriert, an:



Der Anregungszustand wurde nicht näher angegeben. Er sollte kurzlebig (wahrscheinlich $< 10^{-7}$ sec) und

möglicherweise ein ¹P- oder ¹D-Term sein. Diesen Zweistufenmechanismus selbst schlossen sie aus der Existenz eines unter der Ionisationsgrenze liegenden Appearance-Potentials und der quadratisch vom Druck abhängigen Stromstärke des Molekülions. Aus früheren Messungen von ARNOT und M'EVEN ³ war geschlossen worden, daß He_2^+ über den Anregungszustand ²S des He (19,8 eV) gebildet würde, jedoch war die experimentelle Durchführung nicht exakt, und die gemessenen Appearance-Potentiale sowie der Kurvenverlauf für He_2^+ in Abhängigkeit von der Elektronenenergie sind mit wesentlich verbesserten experimentellen Anordnungen nicht mehr verifiziert worden.

Für den Mechanismus der He_2^+ -Bildung folgt aus den vorliegenden Messungen folgender Ablauf der Reaktion

- 1) $\text{He}(1^1\text{S}) + e^- + 23,08 \text{ eV} \rightarrow \text{He}(3^3\text{P}) + e^-$, (II)
- 2) $\text{He}(3^3\text{P}) + \text{He}(1^1\text{S}) \rightarrow \text{He}_2^+ + e^-$.

Mit einem *Atlas*-Massenspektrometer CH4 wurde die He_2^+ -Bildung in Abhängigkeit von der Elektronenenergie bei einer Reihe von He-Drucken in der Ionenquelle (10^{-3} bis max. einige 10^{-2} Torr) gemessen. Das Meßergebnis zeigt Abb. 1. Bei jeder neuen Druckeinstellung wurde zur Eichung der Energieskala gleichzeitig das Ionisationspotential des He^+ mitgemessen. Aus der mehrmaligen Durchführung einer solchen Meßreihe ist das Appearance-Potential des He_2^+ zu $(23,1 \pm 0,3)$ eV bestimmt worden. Außerdem wurde eine Messung der Druckabhängigkeit der Reaktion durchgeführt (Abb. 2). Es wurde eine quadratische Abhängigkeit vom Druck gefunden, wie sie früher schon für niedrigere Drücke bestimmt worden war. Gleichzeitig gibt die Meßkurve der Abb. 1, die unter den speziellen Bedingungen der Ionenquelle (Ziehspannung, magnetisches Hilfsfeld) gewonnene Anregungsfunktion für denjenigen Zustand des He wieder, der verantwortlich für die Molekülionenbildung ist. Vergleicht man die Kurvenform mit den bekannten Anregungsfunktionen des He ⁴, so sieht man,

³ F. L. ARNOT u. M. B. M'EVEN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **171**, 106 [1939].

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950.

* Vorgetragen bei der Tagung der DPG in Stuttgart, September 1962.

¹ J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951].

² O. TÜXEN, Z. Phys. **103**, 463 [1936].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

daß hier nur eine Anregung in einen der Triplett-Zustände möglich ist. Zur Energie 23,1 eV gibt es aber nur drei Anregungsmöglichkeiten: ein Übergang in den 3^3S , einen der 3^3P - oder einen der 3^3D -Zustände

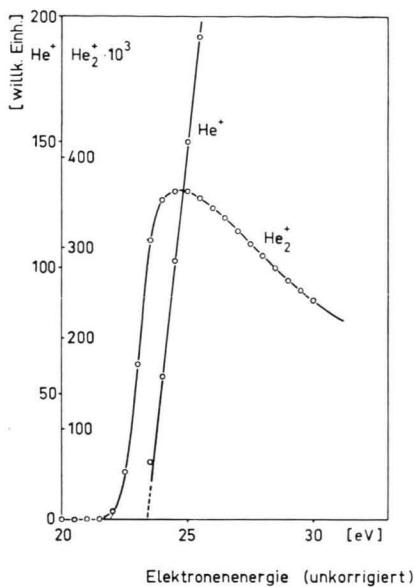


Abb. 1. He_2^+ - und He^+ -Ionenstrom als Funktion der Elektronenenergie. Die beiden Meßkurven wurden bei einem He-Druck im Vorratsgefäß von 30 Torr aufgenommen.

(Tab. 1). Eine Entscheidung, welcher der genannten Zustände angeregt wird, kann durch eine Analyse der Kurvenform bzw. der bekannten Wirkungsquerschnitte für die Anregung gefällt werden. Die Literaturangaben stimmen hierin meist nur qualitativ überein, jedoch läßt

2^1S	20,62 [eV]	2^3S	19,82 [eV]
2^1P	21,22 [eV]	2^3P	20,97 [eV]
3^1S	22,92 [eV]	3^3S	22,72 [eV]
3^1P	23,09 [eV]	3^3P J=2 J=1 J=0	23,01 [eV]
3^1D	23,08 [eV]	3^3D J=3 J=2 J=1	23,08 [eV]

Tab. 1. Termwerte des Heliums in Elektronenvolt nach MOORE⁶. Der energetisch nächsthöhere Term ist 4^3S (23,60 eV).

sich aus diesen Angaben und quantenmechanischen Überlegungen sagen, daß von den genannten Übergängen diejenigen nach 3^3P am wahrscheinlichsten sind. Hieraus folgt unter der Annahme, daß der Wirkungsquerschnitt für die He_2^+ -Bildung mindestens von der Größenordnung des gaskinetischen ist, mit den bekann-

ten Werten für mittlere freie Weglänge, mittlere Geschwindigkeit des He und mittlere Lebensdauer des 3^3P -Zustandes, daß unter den Versuchsbedingungen nur einige Prozent der ursprünglich im 3^3P -Zustand angeregten He-Atome noch zum Stoß mit einem He-Atom im Grundzustand kommen und damit zur Bildung eines He_2^+ führen. Aus den Wirkungsquerschnitten für Ionisation und Anregung zum 3^3P für 25 eV-Elektronen ergibt sich, daß das $\text{He}_2^+/\text{He}^+$ -Verhältnis unter den vorliegenden Versuchsbedingungen maximal 1% betragen kann. Die Messungen (Abb. 1) bestätigen diese Überlegung.

Für die Bildung des He_2^+ -Moleküls über ein kurzlebig angeregtes He-Atom spricht weiterhin die Tatsache, daß der He_2^+ -Massenpeak keine Verbreiterung gegenüber der normalen Breite aufweist. Eine Verbreiterung wäre unter 2% der Peakbreite bei einem Auflösungsvermögen der Apparatur von 250. Dieses zeigt, daß der Entstehungsort des Moleküls definiert und im Streubereich des ionisierenden Elektronenstrahls liegen muß. Dieses würde bei einer Reaktion über ein metastabil angeregtes He-Atom bei den verwendeten Drucken nicht der Fall sein.

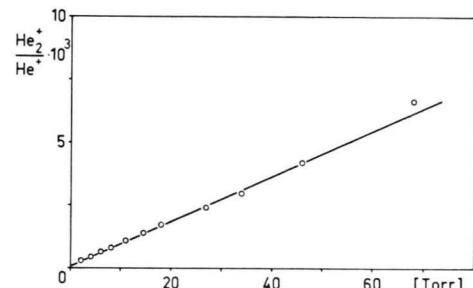


Abb. 2. $\text{He}_2^+/\text{He}^+$ -Verhältnis als Funktion des He-Drucks im Vorratsgefäß.

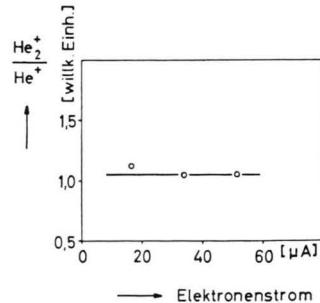


Abb. 3. $\text{He}_2^+/\text{He}^+$ -Verhältnis als Funktion des Elektronenstroms.

Aus diesen Meßergebnissen läßt sich aber noch nicht zwingend folgern, daß nur ein He (3^3P) zur Reaktion befähigt ist. Die lineare Abhängigkeit des He_2^+ -Stromes von der Größe des Elektronenstromes (Abb. 3) zeigt aber, daß nur einer der Reaktionspartner angeregt sein

⁵ H. S. W. MASSEY u. C. B. O. MOHR, Proc. Roy. Soc., Lond. A **132**, 605 [1931].

⁶ C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circ. No. 467, Vol. I [1949].

kann. Unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte der für die Anregung in Frage kommenden Zustände ist anzunehmen, daß nur der 3^3P -Zustand für die Reaktion verantwortlich ist. Wenn tiefer liegende Triplett-Zustände, z. B. der von ARNOT und M'EVEN³ geforderte 2^3S -Zustand die Reaktionsketten einleiten würden, müßte das Appearance-Potential für die Masse 8 bereits früher auftreten; denn nach Berechnung von MASSEY und MOHR⁵ sollten die Anregungsquerschnitte der 2^3S - und 2^3P -Zustände merklich größer sein als derjenige des 3^3P -Zustandes. Wie Abb. 1 erkennen läßt, treten Reaktionen über diese Zustände nicht auf. Eine weitere Möglichkeit wäre die Reaktion eines He-Atoms im 2^3S - oder 2^3P -Zustand bei zusätzlicher Übertragung von kinetischer Energie auf das angeregte He-Atom. Nach der kinetischen Stoßtheorie können aber nur verschwindende Beträge von kinetischer Energie durch das Elektron übertragen werden, die für die Reaktion nicht ausreichen würden. Die Möglichkeit der He_2^+ -Bildung unter Mithilfe von Strahlung — wiederholte Absorption und Emission von Licht beim Übergang eines der Triplett-Zustände mit $n=3$ in einen der beiden metastabilen Zustände — ist ebenfalls ausgeschlossen, da dieses bei niedrigen Drucken (10^{-3} Torr und kleiner) eine nicht quadratische Abhängigkeit der He_2^+ -Produktion zur Folge haben müßte.

Man kann nach der Diskussion der in Frage kommenden Möglichkeiten sagen, daß der nach (II) geforderte Reaktionsmechanismus gültig ist. Es erhebt sich die Frage, ob nicht einer der Singulett-Zustände, die mit großer Wahrscheinlichkeit angeregt werden können, eine Bedeutung für die He_2^+ -Bildung haben. Die Anregungsfunktion für die Bildung von He-Atomen im Singulett-Zustand weicht so sehr von derjenigen einer Triplett-Anregung ab, daß man auf Grund der Ergebnisse

(Abb. 1) eine Reaktion über einen Singulett-Zustand ausschließen kann. Auch ist eine Reaktion über einen angeregten Triplett-Zustand gegenüber einer solchen im Singulett-Zustand um so eher zu erwarten, als hier durch die beiden ungepaarten Elektronen zwei freie Valenzen auftreten, die eine starke Bindungsfähigkeit bewirken. Das bei der Reaktion ausgesandte Elektron kann die überschüssige Energie mitnehmen, so daß im Zweierstoß ein stabiles Molekül gebildet werden kann.

Die Meßkurve der Abb. 1 zeigt dicht oberhalb des Appearance-Potentials ein scharfes Maximum (25 eV) und fällt dann sehr rasch wieder ab. Die Lage und Form dieses Maximums ist von der experimentellen Anordnung abhängig, wie die qualitativ und quantitativ nicht befriedigend übereinstimmenden Meßergebnisse anderer Autoren zeigen. Das in dieser Arbeit gefundene Ergebnis — Position des Anregungsmaximums in unmittelbarer Nähe des Appearance-Potentials — stimmt besser mit den theoretischen Erwartungen überein als andere Messungen. Jedoch soll diesem Punkt keine allzu große Beachtung geschenkt werden, da sich durch die in der Ionenquelle vorhandenen magnetischen und elektrischen Felder eines zu Analysenzwecken gebauten Massenspektrometers eine Verschiebung des experimentellen Wertes einstellen kann.

Herrn Professor Dr. W. GROTH danke ich für die ständige Förderung dieser Arbeit sowie Herrn G. MÜLLER, der bei der Durchführung der Messungen geholfen hat.

* Ann. b. d. Korr.: Stöße von angeregten He-Atomen im Singulettzustand mit solchen im Grundzustand können zur Überführung in Triplettzustände führen. Ihr Anteil ist jedoch bei dem vorliegenden Experiment gering.