

## Die Lebensdauer der angeregten Reaktanten in Neutralreaktionen (I)

Von W. KAUL, P. SEYFRIED und R. TAUBERT

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt \*  
(Z. Naturforsch. 18 a, 432—434 [1963]; eingegangen am 20. Februar 1963)

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung von Neutralreaktionen der Form



( $X'$  angeregtes neutrales Atom oder Molekül,  $Y$  neutrales Atom oder Molekül im Grundzustand) gelingt es bisher nicht, direkt die Reaktionskonstante  $k_r$  bzw. den Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_r = k_r / \bar{v}_{\text{rel}} \quad (2)$$

für die Reaktion (1) zu messen ( $\bar{v}_{\text{rel}}$ : mittlere Relativgeschwindigkeit der beiden Reaktanten). Man erhält jedoch bei geeigneter Versuchsführung Auskunft über das Produkt  $k_r \cdot \tau$  bzw.  $\sigma_r \cdot \tau^{1, 2, 3}$ , wobei  $\tau$  die mittlere Lebensdauer der reaktionsfähigen Zustände  $X'$  ist.

Hinweise auf die mittlere Lebensdauer  $\tau$  findet man z. B.

- beim Vergleich der Kennlinien (d. h. Ionenstrom als Funktion der Ziehspannung) von sekundären  $X Y^+$ -Ionen und primären Ionen<sup>3</sup> — wie z. B.  $X^+$  oder  $Y^+$ ,
- beim Vergleich der Energieunschärfe von Sekundär- und Primäronen. Die Energieunschärfe kann z. B. aus der Linienform<sup>4</sup> erschlossen oder mit der Geigenfeldmethode direkt gemessen werden.

Die Zusammenhänge sind jedoch kompliziert und gestatten bestenfalls Aussagen über die Größenordnung von  $\tau$ .

Eine direkte Bestimmung von  $\tau$  wird durch folgendes Experiment möglich<sup>5</sup> (vgl. Abb. 1): In der Elektronenstoß-Ionenquelle eines konventionellen Sektorfeld-Massenspektrometers werden die Elektronen durch Anlegen rechteckiger, periodisch wiederkehrender Spannungsimpulse an eine zwischen Kathode und Ionisierungsraum liegende Sperrblende nur innerhalb kurzer Zeitintervalle ( $\Delta t \approx 1 \mu s$ ) eingeschossen. Während  $\Delta t$  nimmt im Ionisierungsraum die Zahl der angeregten Atome oder Moleküle  $X'$  zu, um nach Unterbrechung des Elektronenstromes entsprechend der mittleren Lebensdauer der an der Reaktion (1) beteiligten Zustände abzunehmen. Die Entstehungsrate der Sekundärionen  $X Y^+$  ist in jedem Augenblick der Zahl der im Ioneneinzugsgebiet des Ionisierungsraumes vorhandenen angeregten Atome (Moleküle)  $X'$  proportional. Mißt man die zeitliche Verteilung der am Auffänger des Massenspektrometers an kommenden Sekundär-

ionen, so erhält man Auskunft über die mittlere Lebensdauer  $\tau$  der angeregten Reaktanten. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen ist die Zahl der pro Sekunde auf dem Auffänger eintreffenden Sekundärionen so gering, daß jedes Ion gezählt werden muß. Aus diesem Grund wurde als Auffänger ein 17-stufiger Vervielfacher benutzt.

B	Magnetfeld
IE	Ioneneinzugsgebiet
R	Repeller
K	Kathode
SB	Sperrblende
V	Verstärker
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
IG	Impulsgenerator
VZ	Verzögerungsglied zur Kompensation der Ionenlaufzeit
ZIW	Zeit-Impulshöhenwandler
VKA	Vielkanal-Impulshöhenanalysator

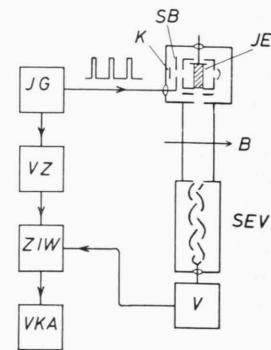
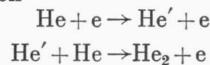


Abb. 1. Schema einer Versuchsanordnung zur Messung der Lebensdauer angeregter Atomzustände mit dem Massenspektrometer.

Jeder am Vervielfacher ausgelöste Impuls wird einem Zeit-Impulshöhenwandler zugeführt. Dieser erzeugt einen neuen Ausgangsimpuls, dessen Höhe der Zeitdifferenz proportional ist, die zwischen einer gegenüber dem Elektroneneinschußimpuls um einen bestimmten Betrag verzögerten Nullmarke und der Auslösung des zu analysierenden Impulses liegt. Die Impulshöhenverteilung wird durch einen Vielkanal-Impulshöhenanalysator registriert. Sie gibt die gesuchte zeitliche Verteilung wieder.

Als Analysator diente ein Nuclear Data 256-Kanal Impulshöhenanalysator, als Spektrometer ein Atlas CH 3-Gerät. Die Ionenquelle wurde eigens für die vorliegenden Untersuchungen konstruiert. Weitere experimentelle Einzelheiten sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

In Abb. 2 ist als Beispiel eine Meßkurve für das durch die Reaktion



entstehende Heliummolekülion dargestellt. Zum Vergleich zeigt Abb. 3 eine Kurve für primäre He-Ionen, die unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen wurde. An der  $He_2^+$ -Bildung sind offensichtlich mindestens zwei He-Zustände beteiligt, wobei die mittlere Lebensdauer des kürzesten Zustandes etwa  $0,2 \mu s$  beträgt. Dieser Zustand trägt mit etwa 85% zur  $He_2^+$ -Bildung bei. Der Wert von  $0,2 \mu s$  liegt durchaus im Bereich der theoretischen Erwartungen. Für die

\* Braunschweig.

<sup>1</sup> J. S. DAHLER, J. L. FRANKLIN, M. S. B. MUNSON u. F. H. FIELD, J. Chem. Phys. 36, 3332 [1962].

<sup>2</sup> M. PAHL, Z. Naturforschg. 14 a, 239 [1959].

<sup>3</sup> R. FUCHS u. W. KAUL, Z. Naturforsch. 15 a, 108 [1960].

<sup>4</sup> F. J. COMES, Z. Naturforsch. 17 a, 1031 [1962].

<sup>5</sup> Über dieses Verfahren wurde von uns auf der Physikertagung Stuttgart, Sept. 1962, berichtet.



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.

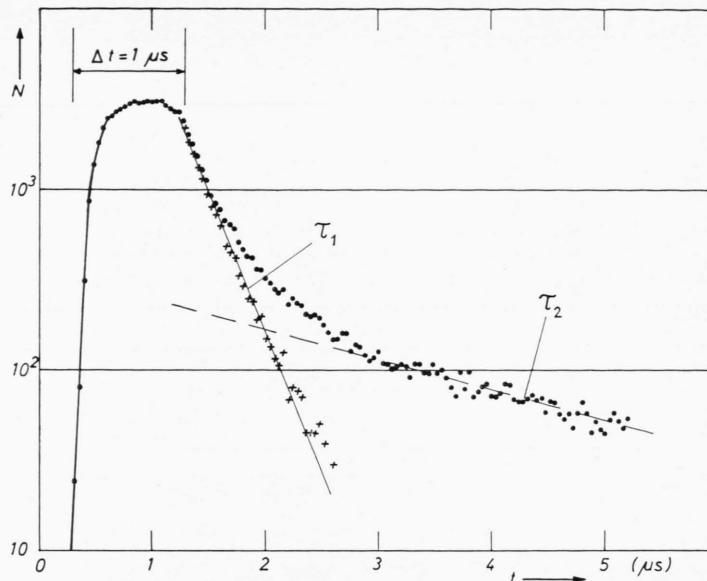


Abb. 2. Zeitliche Verteilung von  $\text{He}_2^+$ -Ionen.  $1 \mu\text{s}$  entsprach 25 Kanälen des Impulshöhenanalysators. Zeitnullpunkt willkürlich.  $\Delta t$ : Elektroneneinschusszeit. Feldstärke zum Herausziehen der Ionen aus dem Ionisierungsraum etwa  $20 \text{ V/cm}$ . Der wiedergegebene Teil der Kurve kann am einfachsten durch 2 exponentielle Anteile mit  $\tau_1 = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  und  $\tau_2 = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  erklärt werden.

unteren Anregungsniveaus des Heliums sind Matrixelemente für elektrische Dipolübergänge berechnet worden<sup>6, 7</sup>, aus denen sich die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten und mittleren Lebensdauern  $\tau$  her-

leiten lassen<sup>8</sup>. Man findet innerhalb der verschiedenen Termserien ein nahezu exponentielles Ansteigen von  $\tau$  mit der Hauptquantenzahl  $n$ . In Tab. 1 sind einige mittlere Lebensdauern von Triplettzuständen zusammengestellt. Die Lebensdauern von Singulettzuständen verhalten sich ähnlich.

COMES<sup>4</sup> hat darauf hingewiesen, daß auf Grund des gemessenen Auftrittspotentials (AP) von etwa  $23,1 \text{ V}$ <sup>4, 9, 10</sup> und der Form der Ionisierungskurve<sup>4, 9</sup> ein Triplettzustand des Heliums mit der Hauptquantenzahl  $n=3$ , wahrscheinlich der  $3^3 \text{ P-Term}$ , angenommen werden muß, dessen mittlere Lebensdauer nach Tab. 1 kürzer ist als die von uns bestimmte. Die Diskrepanz zwischen der von uns gemessenen und der vom Auftrittspotential her zu erwartenden mittleren Lebensdauer können wir z. Z. noch nicht erklären. Ebenfalls ungeklärt ist das Auftreten eines He-Zustandes mit  $\tau \approx 3 \mu\text{s}$  (s. Abb. 2).

Setzt man  $\tau = 0,28 \mu\text{s}$  in den von DAHLER, FRANKLIN, MUNSON und FIELD für  $\text{He}_2^+$  gemessenen Wert von  $k_r \tau = 0,58 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$  ein, so erhält man  $k_r \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Nimmt man die Temperatur im Ionisierungsraum mit  $500^\circ \text{K}$  an, so ergibt sich für den  $\text{He}_2^+$ -Bildungsprozeß nach (2) ein Wirkungsquerschnitt  $\sigma_r = 9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

Durch die Beziehung

$$\sigma_r = \pi(r_1 + r_2)^2$$

lassen sich für die Reaktanten Wirkungsradien  $r_1$  und  $r_2$  definieren. Setzt man  $r_1 = r_2$ , so erhält man im vor-

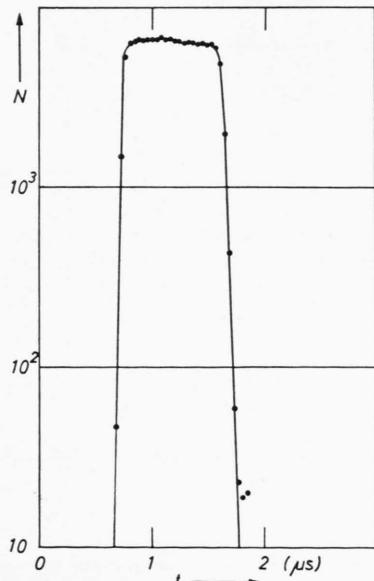


Abb. 3. Zeitliche Verteilung von  $\text{He}^+$ -Ionen unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in Abb. 2 angegeben.

<sup>6</sup> E. A. HYLLERAAS, Z. Phys. **106**, 395 [1937].

<sup>7</sup> D. R. BATES u. A. DAMGAARD, Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A **242**, 101 [1950].

<sup>8</sup> Siehe z. B.: S. HERON, R. W. P. McWHIRTER u. E. H. RHODE-RICK, Proc. Roy. Soc., Lond. A **234**, 565 [1956], Anhang.

<sup>9</sup> J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951], AP( $\text{He}_2^+$ ) =  $23,18 \text{ V}$ .

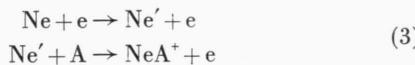
<sup>10</sup> W. KAUL u. R. TAUBERT, Z. Naturforsch. **17 a**, 88 [1962], AP( $\text{He}_2^+$ ) =  $23,4 \text{ V}$ .

Term	$\tau_{\text{theor}}(\text{s})$	$\tau_{\text{exp}}(\text{s})$	Term	$\tau_{\text{theor}}(\text{s})$	$\tau_{\text{exp}}(\text{s})$	Term	$\tau_{\text{theor}}(\text{s})$	$\tau_{\text{exp}}(\text{s})$
$3^3S$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	—	$3^3P$	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$3^3D$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
$4^3S$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$6,75 \cdot 10^{-8}$	$4^3P$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-7}$	$4^3D$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	—
$5^3S$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	—	$5^3P$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	—	$5^3D$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	—
$6^3S$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	—	$6^3P$	$\sim 4 \cdot 10^{-7}$	—	$6^3D$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	—

Tab. 1. Mittlere Lebensdauer einiger Zustände des Orthoheliums gegenüber elektrischen Dipolübergängen.  $\tau_{\text{theor}}$  ist nach Unterlagen von HYLLERAAS<sup>6</sup>, BATES und DAMGAARD<sup>7</sup> berechnet worden,  $\tau_{\text{exp}}$  ist einer Arbeit von HERON, McWHIRTER und RHODERICK<sup>8</sup> entnommen.

liegenden Fall einen Wirkungsradius  $r \approx 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , der recht gut mit den aus gaskinetischen Messungen erhaltenen Atomradien für He vergleichbar ist, die zwischen  $1,03 \cdot 10^{-8}$  und  $1,33 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  liegen<sup>11</sup>. Wegen der Aufblähung der Elektronenwolke durch die für den Ablauf der Reaktion (1) notwendige Anregung des Atoms sollte man eher einen größeren mittleren Atomradius erwarten. Dabei muß darauf hingewiesen werden, daß ein Einsetzen der von uns bestimmten mittleren Lebensdauer in den von DAHLER, FRANKLIN, MUNSON und FIELD gemessenen  $k_r \tau$ -Wert nur dann erlaubt ist, wenn die Anregungsbedingungen bei beiden Versuchsanordnungen gleich waren. Dies ist wahrscheinlich nur näherungsweise, sicher aber nicht exakt der Fall.

Bei der ebenfalls von uns untersuchten Bildung des  $\text{NeA}^+$ -Ions nach der Reaktion



ergibt sich für die angeregten Reaktanten eine effektive Lebensdauer von etwa  $8 \mu\text{s}$ . Will man aber die zeit-

<sup>11</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, Bd. I, 1. Teil, S. 325.

liche Verteilung der Sekundärionen über Zeiten von mehreren Mikrosekunden und länger verfolgen, so darf die Abnahme der Dichte der angeregten Reaktanten infolge Abwanderung aus dem Ioneneinzugsgebiet nicht mehr vernachlässigt werden. Bei unserer Versuchsanordnung hat das Elektronenbündel senkrecht zum Ziehfeld die Abmessungen  $1 \times 2 \text{ cm}^2$ . Ein Ne-Atom hat bei einer Temperatur im Ionisierungsräum von etwa  $500^\circ\text{K}$  eine mittlere Geschwindigkeit von  $7,3 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ . Es durchläuft die Abmessungen des Elektronenbündels also in einer Zeit von der Größenordnung  $10 \mu\text{s}$ . Die zur Zeit  $t=0$  im Elektronenbündel gebildeten  $\text{Ne}'$ -Atome sind nach dieser Zeit schon beträchtlich auseinandergefahren, d. h. daß ihre Dichte im Ioneneinzugsgebiet selbst bei sehr großer mittlerer Lebensdauer des Anregungszustandes allein auf Grund der Abwanderung abnimmt. Berücksichtigt man diesen Effekt bei der Beobachtung der zeitlichen Verteilung der  $\text{NeA}^+$ -Ionen, so folgt, daß ein wesentlicher Teil der angeregten Reaktanten eine mittlere Lebensdauer  $\tau > 10^{-4} \text{ s}$  hat und somit metastabil ist. In Verbindung mit dem für  $\text{NeA}^+$  beobachteten Auftrittspotential von ca.  $16,5 \text{ V}$  kann es sich dabei nur um metastabile Ne-Atome handeln<sup>3</sup>, wie dies bereits von FUCHS und KAUL vermutet wurde.

## Diffusion von Neon durch Glas

Von H. L. ESCHBACH\*, R. JAECKEL und D. MÜLLER

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **18 a**, 434–435 [1963]; eingegangen am 16. Februar 1963)

Bisherige Untersuchungen<sup>1, 2, 3, 4</sup> über die Gasdurchlässigkeit von Glas zeigen in guter Übereinstimmung eine verhältnismäßig hohe Permeation von Helium durch Glas, die mit dem Gehalt an Glasbildnern ( $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ ), d. h. mit steigender Quarzhähnlichkeit des Glases, zunimmt. Außerdem konnte die Diffusion und Permeation von Wasserstoff durch Glas quantitativ verfolgt werden, während für Neon nur wenige Angaben vorliegen. In der vorliegenden Arbeit werden einige

Messungen über die Diffusion von Neon durch Duranglas in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Entsprechende Messungen mit schwereren Gasen dürften mit den zur Verfügung stehenden Nachweisgeräten nur schwer durchführbar sein<sup>2</sup>.

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der Löslichkeit und damit der Durchlässigkeit von Neon in Glas erfolgte nach einer von ROGERS, BURITZ und ALPERT<sup>1</sup> angegebenen Methode.

Das Prinzip der Meßanordnung zeigt Abb. 1. Die Diffusionsmembran ist ein zylindrischer Glasfinger Z, dessen äußere Seite mit Neon begast wird und dessen Inneres mit einem UHV-Rezipienten V in Verbindung steht. Letzterer kann von den Diffusionspumpen durch ein UHV-Ventil AV aus Metall abgetrennt werden. Zur Druckmessung dient eine ALPERT-Röhre AR, und zur

\* Jetzt: Zentralbüro für Kernmessungen, Geel (Belgien).

<sup>1</sup> W. A. ROGERS, R. S. BURITZ u. D. ALPERT, J. Appl. Phys. **25**, 868 [1954].

<sup>2</sup> F. J. NORTON, J. Appl. Phys. **28**, 34 [1957].

<sup>3</sup> H. L. ESCHBACH, Advances in Vacuum Science and Technology, Vol. I, Pergamon Press, Oxford 1960, S. 373.

<sup>4</sup> C. C. LEIBY u. C. L. CHEN, J. Appl. Phys. **31**, 268 [1960].