

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

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

für die Reaktion (1) zu messen (\bar{v}_{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 τ die mittlere Lebensdauer der reaktionsfähigen Zustände X' ist.

Hinweise auf die mittlere Lebensdauer τ findet man z. B.

- beim Vergleich der *Kennlinien* (d. h. Ionenstrom als Funktion der Ziehspannung) von sekundären X Y⁺-Ionen und primären Ionen³ – wie z. B. X⁺ oder Y⁺,
- beim Vergleich der *Energieunschärfe* von Sekundär- und Primärionen. Die Energieunschärfe kann z. B. aus der Linienform⁴ erschlossen oder mit der Gegenfeldmethode direkt gemessen werden.

Die Zusammenhänge sind jedoch kompliziert und gestatten bestenfalls Aussagen über die Größenordnung von τ .

Eine direkte Bestimmung von τ wird durch folgendes Experiment möglich⁵ (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 Δt 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 ankommenden Sekundär-

ionen, so erhält man Auskunft über die mittlere Lebensdauer τ 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 Sekundärelektronen-
vervielfacher
IG Impulsgenerator
VZ Verzögerungsglied
zur Kompensation der
Ionenlaufzeit
ZIW Zeit-Impulshöhen-
wandler
VKA Vielkanal-Impuls-
höhenanalysator

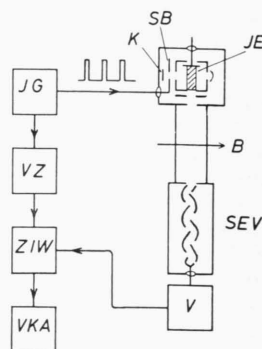
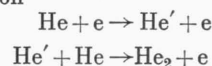


Abb. 1. Schema einer Versuchsanordnung zur Messung der Lebensdauer angeregter Atomzustände mit dem Massenspektrometer.

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 Elektroneneinschubimpuls 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 He₂⁺-Bildung sind offensichtlich mindestens zwei He-Zustände beteiligt, wobei die mittlere Lebensdauer des kürzesten Zustandes etwa 0,28 μs beträgt. Dieser Zustand trägt etwa 85% zur He₂⁺-Bildung bei. Der Wert von 0,28 μs liegt deutlich im Bereich der theoretischen Erwartungen. Für die

* Braunschweig.

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

² M. PAHL, Z. Naturforsch. **14 a**, 239 [1959].

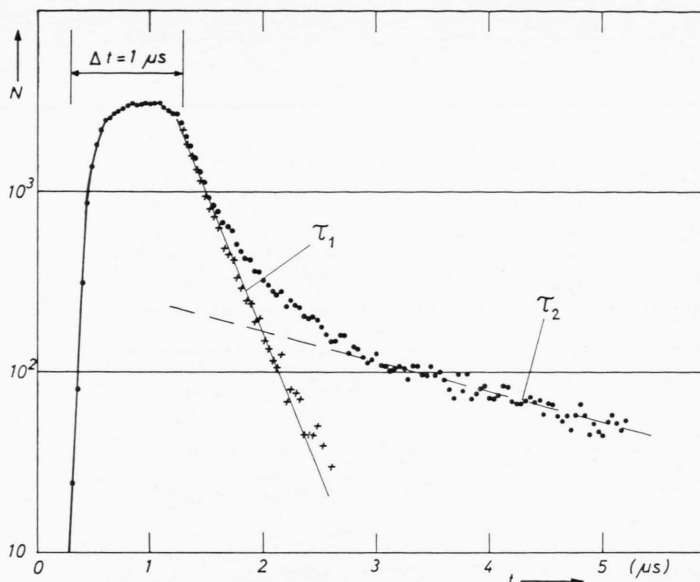
³ R. FUCHS u. W. KAUL, Z. Naturforsch. **15 a**, 108 [1960].

⁴ F. J. COMES, Z. Naturforsch. **17 a**, 1031 [1962].

⁵ Über dieses Verfahren wurde von uns auf der Physiker-tagung Stuttgart, Sept. 1962, berichtet.



Abb. 2. Zeitliche Verteilung von He_2^+ -Ionen. $1 \mu\text{s}$ entsprach 25 Kanälen des Impulshöhenanalysators. Zeitnullpunkt willkürlich. Δt : Elektroneneinschußzeit. Feldstärke zum Herausziehen der Ionen aus dem Ionisierungsraum etwa 20 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^{6,7}, aus denen sich die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten und mittleren Lebensdauern τ her-

leiten lassen⁸. Man findet innerhalb der verschiedenen Termserien ein nahezu exponentielles Ansteigen von τ mit der Hauptquantenzahl n . In Tab. 1 sind einige mittlere Lebensdauern von Triplettzuständen zusammengestellt. Die Lebensdauern von Singulettzuständen verhalten sich ähnlich.

COMES⁴ hat darauf hingewiesen, daß auf Grund des gemessenen Auftrittspotentials (AP) von etwa $23,1 \text{ V}$ ^{4,9,10} und der Form der Ionisierungskurve^{4,9} ein Triplettzustand des Heliums mit der Hauptquantenzahl $n=3$, wahrscheinlich der 3^3P -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 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°K an, so ergibt sich für den 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-

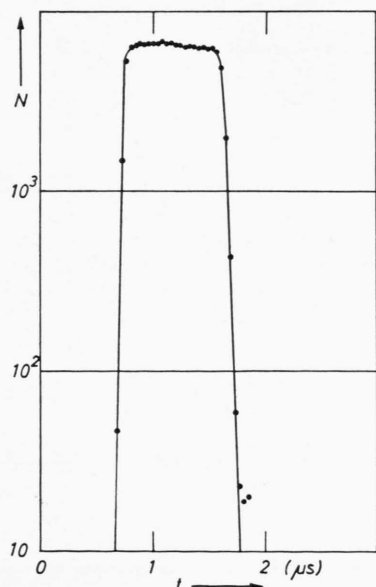


Abb. 3. Zeitliche Verteilung von He^+ -Ionen unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in Abb. 2 angegeben.

⁶ E. A. HYLLERAAS, Z. Phys. **106**, 395 [1937].

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

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

⁹ J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951], AP(He_2^+) = 23,18 V.

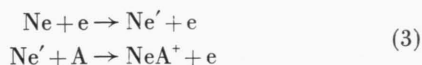
¹⁰ W. KAUL u. R. TAUBERT, Z. Naturforsch. **17a**, 88 [1962], AP(He_2^+) = 23,4 V.

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. τ_{theor} ist nach Unterlagen von HYLLEAAS⁶, BATES und DAMGAARD⁷ berechnet worden, τ_{exp} ist einer Arbeit von HERON, McWHIRTER und RHODERICK⁸ entnommen.

liegenden Fall einen Wirkungsradius $r \approx 0,8 \cdot 10^{-8}$ cm, der recht gut mit den aus gaskinetischen Messungen erhaltenen Atomradien für He vergleichbar ist, die zwischen $1,03 \cdot 10^{-8}$ und $1,33 \cdot 10^{-8}$ cm liegen¹¹. 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 $k_T \tau$ -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 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-

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 Ionisierungsraum von etwa 500°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 Ne' -Atome sind nach dieser Zeit schon beträchtlich auseinandergelaufen, 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 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 NeA^+ beobachteten Auftrittspotential von ca. $16,5 \text{ V}$ kann es sich dabei nur um metastabile Ne-Atome handeln³, wie dies bereits von FUCHS und KAUL vermutet wurde.

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

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^{1, 2, 3, 4} 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 Quarzähnlichkeit 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 sein².

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der Löslichkeit und damit der Durchlässigkeit von Neon in Glas erfolgte nach einer von ROGERS, BURITZ und ALPERT¹ 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).

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

² F. J. NORTON, J. Appl. Phys. **28**, 34 [1957].

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

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