

Sekundärionenbildung in Krypton

Von F. J. COMES

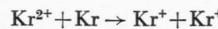
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. 18 a, 539—544 [1963]; eingegangen am 23. Januar 1963)

Elektronenstoßuntersuchungen bei höherem Druck (maximal 10^{-2} Torr) in der Ionenquelle eines Massenspektrometers geben interessante Aufschlüsse über den Mechanismus der Sekundärionenbildung in Krypton. Messungen der Druckabhängigkeit der Bildung des Molekülions Kr_2^+ sowie die Abhängigkeit dieses Prozesses von der Energie der stoßenden Elektronen lassen erkennen, daß es mehrere angeregte Zustände des Kryptons gibt, die zur Bildung des Ions Kr_2^+ befähigt sind. Diese Anregungszustände können durch Elektronenstoß direkt oder auch durch Übertragung der Anregungsenergie aus anderen Zuständen im Stoß zweier Kr-Atome, von denen eines angeregt ist, erzeugt werden. Dadurch ergibt sich für eine feste Elektronenenergie V die Abhängigkeit des Kr_2^+ -Ionenstroms $I_{\text{Kr}_2^+}$ vom Kr-Druck p_{Kr} in der Form

$$I_{\text{Kr}_2^+}(p_{\text{Kr}}) V = A p_{\text{Kr}}^2 (1/[\alpha + p_{\text{Kr}}]) + B p_{\text{Kr}}^2 + C p_{\text{Kr}}^3$$

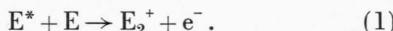
mit den Konstanten A , α , B und C .

Für Elektronenenergien oberhalb des Ionisationspotentials von Kr^{2+} tritt im Driftraum des Massenspektrometers die Umladungsreaktion



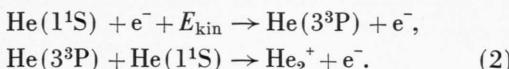
auf, die ebenfalls zur Belegung der doppelten Kryptonmasse führt. Vergleichsmessungen in Argon zeigen, daß hier analoge Prozesse existieren.

Bei Elektronenstoßuntersuchungen an Edelgasen unter höherem Druck tritt sekundäre Ionenbildung auf. Schon 1936 wurde von TÜXEN¹ massenspektroskopisch nachgewiesen, daß in Entladungen die untersuchten Edelgase Molekülionen der Form E_2^+ (E = Symbol für ein Edelgas) bilden. In späteren Experimenten wurde klargestellt, daß es sich bei dieser Molekülionenbildung um eine Reaktion eines angeregten Edelgasatoms E^* mit einem solchen im Grundzustand handelt:



Untersuchungen von HORNBECK und MOLNAR² zeigten für die Reaktion (1) ein Appearance-Potential, das in allen untersuchten Fällen (He, Ne, A und Kr) zwischen den bekannten metastabilen Zuständen und dem Ionisationspotential dieser Gase liegt.

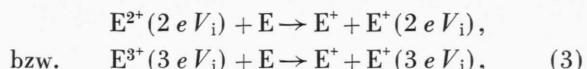
In einer vorangegangenen Arbeit³ wurde der Mechanismus der Molekülionenbildung in Helium untersucht. Es wurde dabei gefunden, daß die Bildung des He_2^+ bei den verwendeten Drucken im wesentlichen über den Zustand 3^3P erfolgt und der zugehörige Reaktionsquerschnitt von der Größenordnung des gaskinetischen ist:



Aus der Messung der Driftgeschwindigkeit von Io-

nen in Edelgasen zog HORNBECK⁴ den Schluß, daß es sich um Anregungszustände handeln müsse, deren Lebensdauer 10^{-7} sec oder kleiner ist. Da die Messungen der Driftgeschwindigkeit jedoch bei Drucken von 5 bis 10 Torr durchgeführt wurden, ist dieser Schluß nicht zwingend. Bei diesen Drucken ist die mittlere Lebensdauer eines Edelgasatoms gegen gaskinetischen Stoß in der Größenordnung von 10^{-8} sec. Ist das Verhältnis aus Reaktions- und Stoßquerschnitt mindestens gleich eins — eine Annahme, die im allgemeinen gerechtfertigt ist —, so müssen bei dem genannten Druck in einigen 10^{-8} sec praktisch alle angeregten Teilchen E^* , die ihre Energie durch Abstrahlung noch nicht verloren haben, zum Stoß gekommen sein und damit reagiert haben, wodurch die Frage nach der Lebensdauer der E^* weiterhin offen bleibt.

Wird die Reaktion (1) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Stoßelektronen gemessen, so zeigt sie in der Nähe des Appearance-Potentials ein scharfes Häufigkeitsmaximum. Bei höheren Elektronenenergien treten bei massenspektroskopischen Untersuchungen im Driftraum der Ionen Umladungsreaktionen auf, die zur Bildung weiterer Sekundärionen führen:



¹ O. TÜXEN, Z. Phys. 103, 463 [1936].

² J. A. HORNBECK u. I. P. MOLNAR, Phys. Rev. 84, 621 [1951].

³ F. J. COMES, Z. Naturforsch. 17 a, 1031 [1962].

⁴ J. A. HORNBECK, Phys. Rev. 84, 615 [1951].



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.

(V_i = Ionenbeschleunigungsspannung).

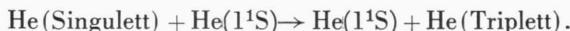
Die Umladungsreaktion



hat in diesem Experiment nur eine geringe Intensität.

Die Ionen $E^+(2eV_i)$ und $E^+(3eV_i)$ führen zur Belegung der Massen $2E$ und $3E$ und täuschen damit molekulare Reaktionsprodukte vor. Sie lassen sich aber dadurch erkennen, daß der Ionenstrahl stoßverbreitert ist und die Auftrittswahrscheinlichkeit der primären Ionen E^{2+} und E^{3+} besitzt.

Von LEES und SKINNER⁵, MAURER und WOLF⁶ sowie in neuester Zeit von ST. JOHN und FOWLER⁷ konnte festgestellt werden, daß in Helium bei höherem Druck Triplettzustände erzeugt werden, die durch Stöße von Heliumatomen in angeregten Singulettzuständen mit solchen im Grundzustand entstehen. Dieses führt zu einer druckabhängigen Veränderung der optischen Anregungsfunktion:



Prozesse dieser Art können bei höherem Druck zur Vermehrung der zur Molekülionenbildung befähigten Anregungszustände führen.

Meßergebnisse

Es wurden mehrere Reaktionen diskutiert, die durch die Einwirkung von stoßenden Elektronen auf Kryptonatome unter geeigneten Bedingungen von Elektronenenergie und Gasdruck verursacht werden. Die bei höherem Kr-Druck durchgeföhrten Messungen sollten Aufklärung darüber bringen, inwieweit Reaktionen dieser Art für die Sekundärionenbildung von Bedeutung sind.

Zur Durchführung der Experimente diente ein Massenspektrometer vom Nierschen Typ (Atlas CH 4), das zur Bestimmung des Drucks im Gaseinlaßteil sowohl mit einem Hg-Manometer als auch einer Wärmeleitfähigkeitszelle ausgerüstet wurde. Bei niedrigem Druck konnte außerdem zum Vergleich ein unabhängig von der Gasart arbeitendes Kapazitätstorrmete benutzt werden. Der Gasdruck in der Ionenquelle konnte nur abgeschätzt werden, jedoch ergibt sich aus der Bestimmung des He_2^+/He^+ -Verhältnisses die Möglichkeit, an die Messungen von DAHLER u. a.⁸ anzuschließen und somit eine

brauchbare Abschätzung für den Ionenquellendruck zu erhalten.

Bei einer Bestimmung des Isotopenverhältnisses von Krypton bei dem verwendeten hohen Druck ergab sich eine gute Übereinstimmung mit dem Tabellenwert. Dadurch erwies sich neben der Brauchbarkeit des Massenspektrometers für Untersuchungen bei höherem Einlaßdruck die Möglichkeit, den hohen Primärionenstrom am seltenen Isotop zu messen, was die Arbeit für Vergleichsbestimmungen von Sekundär- und Primärionenstrom erleichtert.

Ein typisches Beispiel für den auf der Masse 2 Kr gemessenen Ionenstrom zeigt Abb. 1, in der der Ionenstrom als Funktion der Elektronenenergie aufgezeichnet ist. Auf den ersten Blick scheint die Kurve

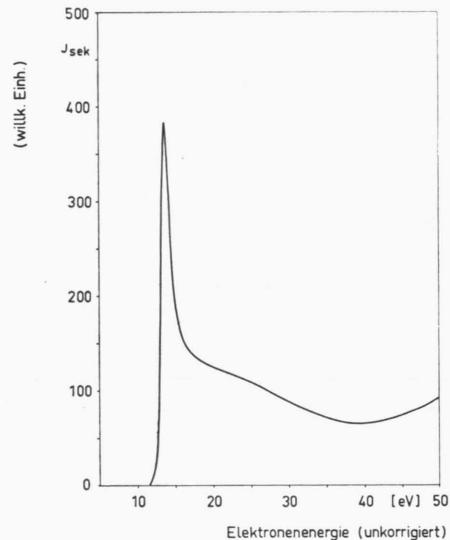


Abb. 1. Kr_2^+ -Ionenstrom als Funktion der Elektronenbeschleunigungsspannung. Krypton-Druck im Vorratsgefäß 15 Torr. Ionenziehspannung 0 Volt.

aus drei Teilen zusammengesetzt zu sein: zunächst ein starkes Maximum dicht oberhalb des Appearance-Potentials, dann ein nichtaufgelöstes Nebenmaximum bei etwas höherer Elektronenenergie und ein langsam ansteigender Kurventeil. Die später folgende Kurvenanalyse zeigt außerdem eine allmähliche Veränderung der Kurve für kleinere Drucke. Es lassen sich also insgesamt vier verschiedene Prozesse erkennen.

⁵ J. H. LEES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **137**, 173 [1932]. — J. H. LEES u. H. W. B. SKINNER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **137**, 186 [1932].

⁶ R. WOLF u. W. MAURER, Z. Phys. **115**, 410 [1940]; **92**, 100 [1934].

⁷ R. M. ST. JOHN u. R. G. FOWLER, Phys. Rev. **122**, 1813 [1961].

⁸ J. S. DAHLER, J. L. FRANKLIN, M. S. B. MUNSON u. F. H. FIELD, J. Chem. Phys. **36**, 3332 [1962].

Die Frage nach dem Mechanismus der Molekülionenbildung E_2^+ aus den Reaktionspartnern E^* und E in Edelgasen ist durch eine Reihe von vorangegangenen Arbeiten⁹ weitgehend geklärt worden. Dagegen gibt es bis jetzt noch keine Angaben über Art und Lebensdauer der angeregten Zustände E^* und darüber, ob mehrere Zustände E_n^* zur Bildung von E_2^+ befähigt sind. Während im Fall des Heliums bei dem verwendeten Druck hauptsächlich der 3^3P -Zustand in Betracht kommt, liegen die Verhältnisse bei den übrigen Edelgasen wegen des komplizierteren Termschemas wesentlich schwieriger. Abb. 1 lässt jedoch erkennen, daß in dem verwendeten Druckbereich eine Reaktion dominiert. Diese Reaktion, deren maximale Auftrittswahrscheinlichkeit das Hauptmaximum des Sekundärionenstroms bewirkt, ist quadratisch abhängig vom Kr-Druck p_{Kr} , wie das lineare von p_{Kr} abhängige Verhältnis von Sekundär- und Primärionenstrom $\text{Kr}_2^+/\text{Kr}^+$ angibt (Abb. 2).

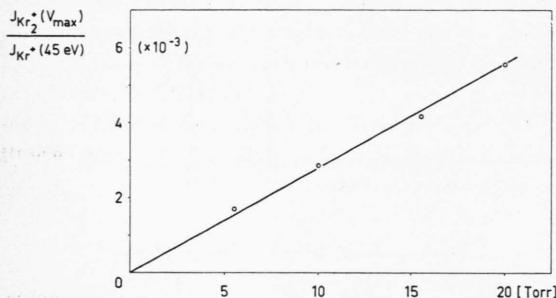


Abb. 2. $^{168}\text{Kr}_2^+/\text{Kr}^+$ -Verhältnis als Funktion des Krypton-Drucks im Vorratsgefäß.

Es erscheint deshalb sinnvoll, zur Analyse der Meßkurve die Annahme zu machen, daß der Strom $I_{\text{Kr}_2^+}$ im Maximum – $I_{\text{Kr}_2^+}(V_{\text{max}})$ – rein quadratisch in p_{Kr} ist. Teilen wir die Werte $I_{\text{Kr}_2^+}$ für verschiedene Elektronenenergien eV_n durch $I_{\text{Kr}_2^+}(V_{\text{max}})$, so muß sich dieses Verhältnis in Abhängigkeit von p_{Kr} als eine Gerade darstellen lassen. Sind jedoch für die Molekülionenbildung noch weitere Zustände mit großer Lebensdauer verantwortlich oder treten Prozesse auf, die stärker als quadratisch mit dem Druck p_{Kr} steigen, so muß dies gut erkennbar sein, wie Abb. 3 zeigt. Es ist das Verhältnis $I_{\text{Kr}_2^+}(V_n)/I_{\text{Kr}_2^+}(V_{\text{max}})$ als Funktion des Drucks p_{Kr} mit der Elektronenbeschleunigungsspannung V_n als Parameter aufgetragen. Die Abbildung zeigt

deutlich drei verschiedene Abhängigkeiten, die sich durch die Funktion

$$\frac{I_{\text{Kr}_2^+}(V_n)}{I_{\text{Kr}_2^+}(V_{\text{max}})} = c_1 \frac{1}{c_2 + p_{\text{Kr}}} + c_3 + c_4 p_{\text{Kr}} \quad (5)$$

darstellen lassen.

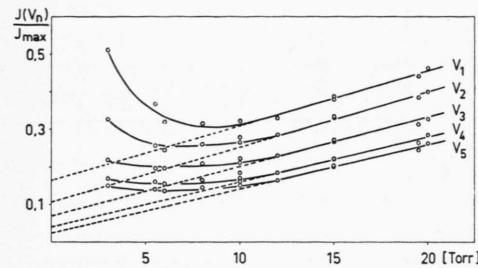


Abb. 3. Verhältnis des Kr_2^+ -Ionstroms für verschiedene Elektronenbeschleunigungsspannungen zum Kr_2^+ -Ionstrom im Maximum als Funktion des Einlaßdrucks.
(Ionenziehspannung = 0 Volt.)

Für kleinen Kr-Druck p_{Kr} geht der erste Term gegen c_1/c_2 . Die diesem Term entsprechende Reaktion ist dann quadratisch in p_{Kr} . Ist dagegen $p_{\text{Kr}} \gg c_1$ und c_2 , so verschwindet der erste Term, und es bleibt nur eine Gerade mit der Steigung c_4 und dem Achsenabschnitt c_3 übrig. Der zweite Term c_3 entspricht einer Reaktion, die rein quadratisch in p_{Kr} und identisch mit derjenigen ist, die in V_{max} ihr Häufigkeitsmaximum besitzt. Der dritte Term schließlich beschreibt einen Prozeß, der von dritter Ordnung in p_{Kr} ist. Daß es sich bei diesem Bildungsprozeß des Molekülions ebenfalls um eine Reaktion eines angeregten Teilchens im Sinne von (1) handelt, zeigt Abb. 4, in der der Molekülionenstrom

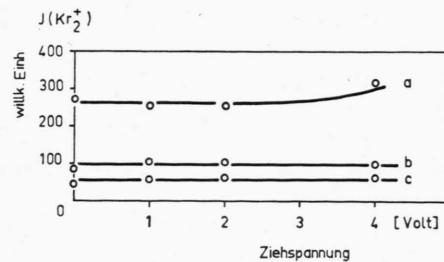
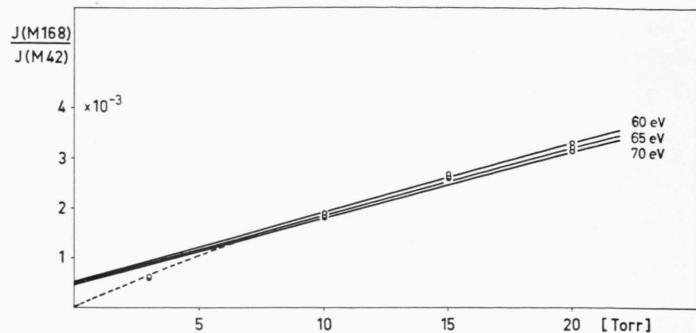


Abb. 4. Kr_2^+ -Ionstrom als Funktion der Ionenziehspannung für verschiedene Werte von Kr-Druck und Elektronenbeschleunigungsspannung. a: $p_{\text{Kr}}=10$ Torr, $V=V_{\text{max}}$; b: $p_{\text{Kr}}=15$ Torr, $V=30$ Volt; c: $p_{\text{Kr}}=10$ Torr, $V=35$ Volt.

$I_{\text{Kr}_2^+}(V_z)$ als Funktion der Ionenziehspannung V_z für verschiedene Drücke und Elektronenbeschleunigungsspannungen aufgetragen ist. Die Kurven zeigen, daß die Aufenthaltsdauer der Ionen im Ionisationsraum von keinerlei Einfluß auf die Reaktion

⁹ M. PAHL, Erg. exakt. Naturwiss. 34, 182 [1962].

Abb. 5. Verhältnis des Ionenstroms der Masse 2 Kr zum Kr²⁺-Ionenstrom für verschiedene Werte der Elektronenbeschleunigungsspannung als Funktion des Einlaßdrucks.



ist, was die Existenz eines Ions als Reaktionspartner unwahrscheinlich macht.

Die drei erwähnten Prozesse führen zur Bildung des Ions Kr₂⁺. Durch Gl. (5) wird jedoch die Molekülionenbildung nur bis zur Elektronenenergie 40 eV beschrieben. Oberhalb dieser Energie setzt ein neuer Prozeß ein. Der Ionenstrahl ist stoßverbreitert und deutet auf eine Stoßreaktion im Driftraum des Massenspektrometers hin. Daß dieses der Fall ist, zeigt ein Vergleich mit der Ionisierungskurve des doppelt ionisierten Kryptons Kr²⁺, dessen Appearance-Potential bei etwa 39 eV liegt¹⁰. Trägt man das Verhältnis $I_{\text{sec}}(V > 40 \text{ eV})/I_{\text{Kr}^{2+}}$ als Funktion von p_{Kr} mit der Elektronenbeschleunigungsspannung als Parameter auf, so ergeben sich die Kurven der Abb. 5. Über den größten Bereich des Kurvenverlaufs wird das Verhältnis durch eine geneigte Gerade wiedergegeben, d. h. die Reaktion ist von zweiter Ordnung in p_{Kr} . Beide Tatsachen zusammen lassen den Reaktionsmechanismus als den einer Umladungsreaktion erkennen, wie es Formel (3) angibt.

Bei der Umladung erhält eines der beiden gebildeten Kr⁺-Ionen praktisch die gesamte kinetische Energie des stoßenden Kr²⁺ und wird deshalb als ein Ion von doppelter Kr-Masse registriert. Messungen in Argon mit einem Auflösungsvermögen der Apparatur von $M/\Delta M > 1500$, bei denen die Anteile A₂⁺ und A⁺(2 eV_i) getrennt werden konnten, ergaben für A⁺(2 eV_i) das Appearance-Potential von A²⁺.

Zur formelmäßigen Darstellung des in Abb. 5 wiedergegebenen Sachverhaltes ist zu berücksichtigen, daß der Ionenstrom sich aus vier Anteilen zusammensetzt: den drei Anteilen der Formel (5) und dem von der Umladung herrührenden. Die Messungen, besonders diejenigen in Argon, zeigen deutlich, daß die Umladung bei höheren Drucken anteilmäßig

überwiegt. Wie die Meßkurve zeigt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Druck p_{Kr} im Ionisationsraum und demjenigen im Stoßraum p'_{Kr} , in dem die Umladung zustande kommt:

$$\frac{I_{\text{sek}}(V)}{I_{\text{Kr}^{2+}}(V)} = c_1 \frac{p_{\text{Kr}}}{c_2 + p_{\text{Kr}}} + c_3 p_{\text{Kr}} + c_4 p_{\text{Kr}}^2 + c_5 p_{\text{Kr}}. \quad (6)$$

Den Termen eins bis drei entsprechen die in (5) angegebenen, während $c_5 p_{\text{Kr}}$ den Beitrag der Umladung angibt. Der Einfluß des quadratischen Gliedes ist so klein, daß er hier nicht zur Geltung kommt. Jedoch geht für niedrige Drucke der erste Term in die Form $(c_1/c_2) p_{\text{Kr}}$ über, während dieser Term für höhere Drucke nur den konstanten Anteil c_1 hinzufügt. Es zeigt sich also, daß (6) den Sachverhalt wiederzugeben vermag.

Diskussion der Meßergebnisse

Nachdem durch die Messungen gezeigt wurde, daß es vier Mechanismen gibt, die zur Belegung der doppelten Kr-Masse führen, sollen im folgenden die zugrunde liegenden Prozesse selbst beleuchtet werden.

Die Reaktion (1) kommt dadurch zustande, daß ein Edelgasatom E durch Elektronenstoßanregung in den Zustand E* überführt wird. Für die Molekülionenbildung kommen nach Messungen von HORNBECK und MOLNAR² nur Zustände in Betracht, die nahe der Ionisierungsgrenze liegen. Definitionsgemäß reagieren nur solche E_i* mit E unter Bildung von E_i⁺, die innerhalb ihrer Lebensdauer τ_i zum Stoß mit E gelangen. Nimmt man einen Wirkungsquerschnitt für die Reaktion an, der von der Größe des gaskinetischen ist, so kann mit Hilfe der kinetischen Gastheorie die Stoßwahrscheinlichkeit W berechnet werden, die einen Minimalwert der Reaktionswahrscheinlichkeit angibt.

Sind λ und c mittlere freie Weglänge und mittlere Geschwindigkeit, so ist die Wahrscheinlichkeit W_i

¹⁰ C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circ. No. 467, Vol. II [1949] [I.P. (Kr²⁺) = 38,56 eV].

für ein angeregtes Teilchen E_i^* , innerhalb seiner Lebensdauer τ_i mit E zu stoßen

$$W_i = \frac{1}{1 + \lambda/c \tau_i} = \frac{1}{1 + T/\tau_i}, \quad (7)$$

wobei T die Zeit zwischen zwei gaskinetischen Stößen ist. W_i geht für den Fall $\tau_i \ll T$ in die Form über:

$$W_i = \tau_i/T, \quad (8)$$

was zu der quadratischen Abhängigkeit der Reaktion (1) vom Druck führt.

Ist die Bedingung der Gleichheit von Reaktions- und gaskinetischem Stoßquerschnitt (σ_R und σ_K) nicht erfüllt, so kann dies durch Einführung der Größe $\sigma = \sigma_R/\sigma_K$ für den Fall, daß σ nicht wesentlich von 1 abweicht, berücksichtigt werden

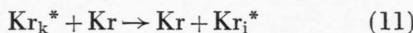
$$W_i = \sigma \frac{1}{1 + T/\tau_i}. \quad (9)$$

Da $T \sim 1/p$ bzw., auf das vorliegende Problem angewendet, $T \sim 1/p_{Kr}$ und außerdem die Konzentration von $Kr^* \sim p_{Kr}$ ist, ergibt sich zur Beschreibung von (1) die Gleichung

$$I_{Kr_2^+}(V) = a \frac{(p_{Kr})^2}{b + p_{Kr}} + c (p_{Kr})^2. \quad (10)$$

Dividieren von (10) durch $I_{Kr_2^+}(V_{\max})$ führt zu den beiden ersten Termen von (5). Der erste Term besagt, daß 1 gegen T/τ_i nicht vernachlässigt werden kann. τ_i ist also $\geq T/10$ und entspricht einem langlebigen Anregungszustand¹¹. Aus der Größe der Abweichung vom p_{Kr}^2 -Verhalten kann die Halbwertszeit τ_i abgeschätzt werden.

Die beiden ersten Terme von (5) sind darauf zurückzuführen, daß es mindestens zwei verschiedene Zustände Kr^* gibt, die zur Molekülionenbildung nach (1) befähigt sind. Hiervon ist der eine langlebig, der andere kurzlebig. Für die Erklärung des dritten Terms in (5) soll ein Mechanismus vorgeschlagen werden, bei dem im Stoß zweiter Art Anregungsenergie übertragen wird, der zur Bildung einer der reaktionsfähigen Zustände Kr^* führt:



(Kr_k^* soll im Gegensatz zu Kr_i^* nicht zur Molekülionenbildung führen können).

Dieser Mechanismus wurde in Analogie zu bekannten Vorgängen z. B. in Quecksilber und Helium angenommen¹². Bei der Messung optischer Anregungsfunktionen in Helium sind Prozesse gefunden

worden, die zur zusätzlichen Bevölkerung von Triplettzuständen führen, und die die Autoren auf den Reaktionsmechanismus (11) zurückführen konnten. Es tritt jedoch beim Helium die Schwierigkeit auf, daß bei einer Bildung von Triplett- aus Singulettzuständen im Stoß zweiter Art der WIGNERSche Spinerhaltungssatz, nach dem der Gesamtspin der Stoßpartner erhalten bleiben soll, nicht erfüllt ist. FOWLER⁷ versucht diese Schwierigkeit zu umgehen, indem er die Bildung der Triplettzustände über Singulettzustände hoher Hauptquantenzahlen vorschlägt, Zustände, für die keine strenge RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung besteht und damit die Voraussetzungen für die WIGNERSche Regel nicht mehr streng gegeben sind. Für die übrigen Edelgase existiert die Abweichung von der LS-Kopplung in verstärktem Maße.

Für den Ablauf der Reaktion kann nach diesen vorbereitenden Ausführungen der nachfolgende Mechanismus angegeben werden

- (a) $Kr + e^- \xrightarrow{k_1} Kr_i^* + e^-$,
- (b) $Kr + e^- \xrightarrow{k_2} Kr_j^* + e^-$,
- (c) $Kr + e^- \xrightarrow{k_3} Kr_k^* + e^-$,
- (d) $Kr_k^* + Kr \xrightarrow{k_4} Kr + Kr_i^*$,
- (e) $Kr_i^* + Kr \xrightarrow{k_5} Kr_2^+ + e^-$,
- (f) $Kr_i^* \xrightarrow[k_6]{\tau_i} Kr + h \nu_i$,
- (g) $Kr_j^* \xrightarrow[k_7]{\tau_j} Kr + h \nu_j$,
- (h) $Kr_k^* \xrightarrow[k_8]{\tau_k} Kr + h \nu_k$,
- (i) $Kr_k^* + Kr \xrightarrow{k_9} Kr_2^+ + e^-$.

Kr_i^* , Kr_j^* , Kr_k^* sind drei verschiedene Anregungszustände des Kryptons. Während Kr_i^* und Kr_j^* zur Molekülionenbildung befähigt sind, soll Kr_k^* durch Stoß zweiter Art Kr_i^* und Kr_j^* bilden können. Da Kr_i^* kurzlebig und Kr_j^* langlebig sind, ist über k_6 und k_7 verfügt. Zur Durchführung der Rechnung soll die naheliegende Annahme gemacht werden, daß Kr_k^* ebenfalls kurzlebig ist. Die Durchrechnung ergibt dann einen Wert für den Sekundärionenstrom:

$$I_{Kr_2^+} = k_2 k_9 \frac{[Kr]^2 [e^-]}{k_9 [Kr] + k_7} + \frac{k_1 k_5}{k_8} [Kr]^2 [e^-] + \frac{k_3 k_4 k_5}{k_6 k_8} [Kr]^3 [e^-]. \quad (12)$$

(12) hat genau die Form der Gl. (5). Der in Abb. 3 wiedergegebene Sachverhalt kann durch den Reaktionsmechanismus (a) bis (i) beschrieben werden.

¹¹ Diese Annahme ergibt sich, wenn man voraussetzt, daß eine 10-proz. Abweichung ($1 = 0,1 T/\tau_i$) gut meßbar ist.

¹² R. G. FOWLER, Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin 1956, Bd. 22, S. 209.

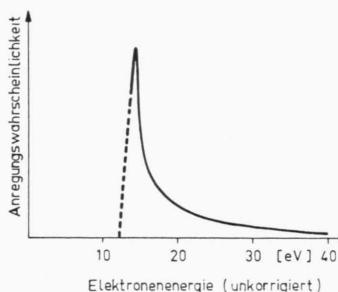


Abb. 6 a.

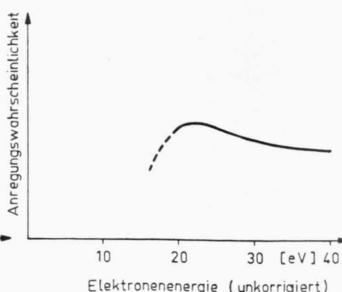


Abb. 6 b.

Es sind mehrere Zustände Kr^* zur Molekülionenbildung befähigt, die sich in ihrer Halbwertszeit unterscheiden. Es ist eine Frage des Drucks, welcher dieser Zustände den dominierenden Anteil an der Reaktion hat. Darüber hinaus zeigen die Experimente, daß bei höherem Druck durch Stöße zweiter Art Anregungszustände erzeugt werden können, die mit den erstgenannten identisch sind und damit die Anzahl der reaktionsfähigen Kr-Atome erhöhen.

Die charakteristischen Größen der Kurven (Abb. 3) – Achsenabschnitt und Steigung – geben Auskunft über die Anregungsfunktionen der für die Reaktion verantwortlichen Kr^* . Diese sind in Abb. 6 für diejenigen Reaktionen, die von Term zwei und drei in Gl. (5) bzw. (12) angegeben werden, für die Ionenziehspannung 0 Volt aufgezeichnet. Die Anregungswahrscheinlichkeit für den in p_{Kr} quadratischen Prozeß hat ein sehr steiles Maximum dicht oberhalb der Anregungsspannung und fällt rasch wieder ab, ein Charakteristikum, das auch in Argon bei hohem Druck im Gegensatz zu den Untersuchungen in Helium gefunden wird¹³. Die Existenz des Maximums in großer Nähe der Anregungsspannung ähnelt sehr den Meßergebnissen von MAIER-LEIBNITZ in Helium¹⁴. Abb. 6 b zeigt die Anregungswahrscheinlichkeit für diejenigen angeregten Kr-Atome, die durch Stöße zweiter Art reaktionsfähige Kr^* bilden. Die Kurve hat einen wesentlich flacheren Verlauf. Existieren noch andere Zustände Kr^* , die ebenfalls im Stoß mit Kr Molekülionen Kr_2^+ bilden können, so stellen die in Abb. 6 angegebenen Funktionen die Summe der individuellen Anregungsfunktionen dar. Anregungsfunktionen für die langlebigen Zustände können aus den Meßkurven der Abb. 3 nicht mit Sicherheit entnommen werden, da der entsprechende Kurventeil nicht streng hyperbolisch verläuft. Dieses hat wahrscheinlich zwei Ursachen. Erstens wird

Abb. 6. Anregungswahrscheinlichkeit des für den zweiten (a) bzw. dritten (b) Term der Gln. (5) und (12) verantwortlichen Kr-Zustands.

bei niedrigem Druck die freie Weglänge der langlebigen Kr^* vergleichbar mit den Lineardimensionen des Ionisationsraumes. Dieses führt zu einer Erhöhung der Reaktionsordnung. Zweitens kann in diesem Druckbereich nicht mehr angenommen werden, daß $\text{Kr}_2^+(V_{\text{max}})$ streng quadratisch verläuft. Beide Effekte zusammen sind für die Abweichung der Kurve von der hyperbolischen Form verantwortlich.

Bei der Messung der Umladungsreaktion (3), deren Ergebnis für das zweifach ionisierte Kr in Abb. 5 wiedergegeben wird, wurde diese für dreifach geladene Ionen nur in Argon gemessen, wie später berichtet werden soll¹³. Bei Messungen in Helium und Neon existiert ebenfalls die Reaktion (3), die zur Erhöhung des Ionenstroms von He_2^+ bzw. Ne_2^+ führt. Das Experiment ergibt für ein festes p ein konstantes Verhältnis von

$$\text{He}^+(2eV_i)/\text{He}^{2+} \text{ bzw. } \text{Ne}^+(2eV_i)/\text{Ne}^{2+},$$

als Funktion der Elektronenenergie gemessen, wenn für $\text{He}^+(2eV_i)$ bzw. $\text{Ne}^+(2eV_i)$ nur der stoßverbreiterte Anteil des Ionenstroms der Masse 2 He bzw. 2 Ne genommen wird. Die Existenz von Ionen $\text{He}^+(2eV_i)$ und $\text{Ne}^+(2eV_i)$ in meßbarer Konzentration bei der Untersuchung der Molekülionenbildung in Edelgasen unter höherem Druck erklärt vielleicht die in der schon zu Beginn erwähnten Arbeit von DAHLER u. a.⁸ aufgetretene Diskrepanz bei den Messungen in Helium und Neon mit 70 eV-Elektronen, da unter diesen Versuchsbedingungen zwar Ne^{2+} aber nicht He^{2+} gebildet werden kann. Die Größe dieses zusätzlichen Ionenstroms ist eine Funktion des außerhalb des Ionisationsraums vorhandenen Drucks.

Herrn Professor Dr. W. GROTH danke ich für die ständige Förderung dieser Arbeit; ebenfalls danke ich Frau M. KLINGAUF und Herrn G. MÜLLER, die bei der Durchführung der Messungen geholfen haben.

¹³ F. J. COMES, Z. Naturforschg., in Vorbereitung.

¹⁴ H. MAIER-LEIBNITZ, Z. Phys. 95, 499 [1935].