

# Massenspektrometrische Untersuchungen an der positiven Säule in Ar, Ar-He- und Ar-H<sub>2</sub>-Gemischen

Von M. PAHL

Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

(Z. Naturforsch. 18 a, 1276–1288 [1963]; eingegangen am 3. August 1963)

Im Druckbereich 0,05–1,2 Torr wird mittels einer früher schon mitgeteilten Effusionsmethode die Ionenbildung in der stationären positiven Niederdrucksäule untersucht. Verbesserungen der Meßmethode werden beschrieben und Fehlerquellen diskutiert. In reinem Argon ergibt sich für den HORNBECK-MOLNAR-Prozeß  $\text{Ar}' + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + e^-$  ein Wert  $\tau k = 0,84 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$  in befriedigender Übereinstimmung mit Ergebnissen in der konventionellen Elektronenstoßkammer. Sichere Anzeichen für einen trimolekularen Prozeß  $\text{Ar}' + 2 \text{ Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$  werden nicht gefunden. Die Suche nach  $\text{He Ar}^+$  hatte keinen Erfolg. In Ar-H<sub>2</sub>-Gemischen wurden die Reaktionen  $\text{Ar}^m + \text{H} \rightarrow \text{Ar H}^+ + e^-$  sowie  $\text{Ar H}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$  sichergestellt. Ein Gesamt-Reaktionsschema wird diskutiert.

Die Bildung der Edelgasmolekülonen  $\text{X}_2^+$ ,  $\text{XY}^+$  und  $\text{XH}^+$  ist bereits mehrfach untersucht worden mittels verschiedener experimenteller Methoden<sup>1–3</sup>:

- Konventionelle Elektronenstoß-Ionenquelle von Massenspektrometern bei Gasdrucken im Bereich  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  Torr,
- Massenspektrometrie an Gasentladungen ( $10^{-1}$  bis 5 Torr),
- Mikrowellen-Methode am absterbenden Plasma (1 bis 20 Torr).

Für die Entstehung der Molekülonen sind im wesentlichen folgende Sekundärprozesse verantwortlich:

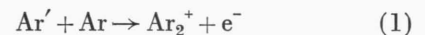
- $\text{X}' + \text{X} \rightarrow \text{X}_2^+ + e^-$
  - $\text{X}' + \text{Y} \rightarrow \text{XY}^+ + e^-$
  - $\text{X}^+ + \text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{X}_2^+ + \text{Y}$   
 $\quad \quad \quad \searrow \text{XY}^+ + \text{X}$
  - $\text{X}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{XH}^+ + \text{H}$   
 $\text{H}_2^+ + \text{X} \rightarrow \text{XH}^+ + \text{H}$
- ] HORNBECK-MOLNAR-Prozeß (HMP)<sup>4</sup>  
(X': kurzlebig angeregtes Edelgasatom)
- ] Dreierstoß-Prozeß<sup>5–7</sup>
- ] Ionen-Molekül-Reaktion<sup>2, 3</sup>  
(IMR).

Diese Reaktionen weisen hohe Wirkungsquerschnitte auf und machen sich mit wachsendem Gasdruck gegenüber der primären Ionenerzeugung  $\text{X} + e^- \rightarrow \text{X}^+ + 2 e^-$  verstärkt bemerkbar. Sie dominieren bei der Methode C. Die Methode B erfaßt den Zwischenbereich kleiner bis überwiegender Ausbeuten

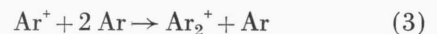
an Sekundärprodukten, während bei der Methode A nur Ausbeuten von der Größenordnung  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  der Primärlonen  $\text{X}^+$  erreicht werden.

Im folgenden wird über neue massenspektrometrische Untersuchungen nach B an der stationären positiven Niederdrucksäule in reinem Argon, in Ar-H<sub>2</sub>- und in Ar-He-Mischungen berichtet.

Die Bildung von  $\text{Ar}_2^+$  in reinem Ar ist bereits verschiedentlich mit den Methoden A<sup>4, 8, 9</sup>, B<sup>10–12</sup> und C<sup>4, 13</sup> untersucht worden. Es besteht danach Übereinstimmung, daß  $\text{Ar}_2^+$  bei niederen Drucken ( $< 0,1$  Torr) nur durch den HM-Prozeß



entsteht. Kürzlich haben DAHLER, FRANKLIN, MUNSON und FIELD<sup>9</sup> Messungen in einer Elektronenstoß-Ionenquelle unter Drucken bis herauf zu 0,3 Torr mitgeteilt, aus denen sie schließen, daß bereits ab 0,1 Torr die trimolekulare Reaktion



merklich wird. Frühere eigene Untersuchungen<sup>11</sup> bis herauf zu 2 Torr hatten keine Anzeichen für die Reaktion (3) ergeben, die unter diesen höheren Drucken noch stärker zu erwarten wäre als bei DAHLER et al.

<sup>1</sup> L. B. LOEB, Basic Processes of Gaseous Electronics, Kap. 1, University of California Press 1955.

<sup>2</sup> F. W. LAMPE, J. L. FRANKLIN u. F. H. FIELD, Advances in Kinetics, Pergamon Press, New York 1961, Vol. I.

<sup>3</sup> M. PAHL, Erg. Exakt. Naturwiss. 34, 182 [1962].

<sup>4</sup> J. A. HORNBECK u. J. P. MOLNAR, Phys. Rev. 84, 621 [1951].

<sup>5</sup> R. A. JOHNSON, B. T. McCURE u. R. B. HOLT, Phys. Rev. 80, 376 [1950].

<sup>6</sup> H. J. OSKAM, Philips Res. Repts. 13, 401 [1958].

<sup>7</sup> A. V. PHELPS u. S. C. BROWN, Phys. Rev. 86, 102 [1952].

<sup>8</sup> R. FUCHS u. W. KAUL, Z. Naturforsch. 15 a, 108 [1960].

<sup>9</sup> J. S. DAHLER, M. S. FRANKLIN, B. MUNSON u. F. H. FIELD, J. Chem. Phys. 36, 3332 [1962].

<sup>10</sup> D. MORRIS, Proc. Phys. Soc., Lond. 68, 11 [1955].

<sup>11</sup> M. PAHL, Z. Naturforsch. 13 a, 753 [1958].

<sup>12</sup> P. F. KNEWSTUBB u. A. W. TICKNER, J. Chem. Phys. 36, 674 u. 684 [1962].

<sup>13</sup> J. A. HORNBECK, Phys. Rev. 84, 1072 [1951]; s. a. LOEB<sup>1</sup>, S. 703 ff.

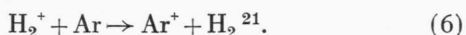


Über die Ionenbildung in Edelgasentladungen (He, Ne, Ar) mit  $H_2$ -Zusatz haben wir vor einiger Zeit einige erste Ergebnisse mitgeteilt<sup>14</sup>, aus denen der dominierende Einfluß von IMR bei derartigen Gemischen hervorgeht.

Das System Ar- $H_2$  ist bereits mehrfach in der konventionellen Elektronen-Stoßkammer untersucht worden<sup>15-21</sup>. Als wichtigste sind bisher die folgenden IMR als gesichert anzusehen:

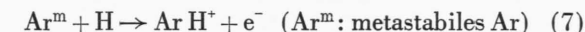


ferner noch der Ladungstausch



Dabei ist zu berücksichtigen, daß in der Stoßkammer die geladenen Reaktanten (Ionen) infolge des elektrischen Ziehfeldes stets eine kinetische Energie von einigen eV besitzen. In der positiven Säule ist dagegen die Iontemperatur annähernd dieselbe wie die der neutralen Reaktionspartner und dementsprechend der Wirkungsquerschnitt einer IMR größer als in der Elektronenstoßkammer.

KNEWSTUBB und TICKNER<sup>12</sup> haben ebenfalls Glimmentladungen in Ar- $H_2$  untersucht. Sie vermuten, daß  $ArH^+$  hier vorwiegend durch den Prozeß



entsteht.  $H_3^+$  ist von ihnen nicht beobachtet worden.

## 1. Apparatur und Meßverfahren

Die verwendete Methode der ambipolaren Effusion von Ionen aus der positiven Säule zu deren massenspektrometrischer Analyse ist bereits früher beschrieben worden<sup>22-25</sup>. Abb. 1 zeigt eine schematische Skizze des Entladungsrohres zusammen mit dem Anschlußteil an ein richtungsfokussierendes 60°-Massenspektrometer. Der Anschlußteil ist gegenüber der früheren Ausführung<sup>23</sup> etwas abgeändert. Der Abstand Effusionsdüse—Spalt  $S_1$  beträgt nur noch 7 cm (früher 18,5 cm), wodurch eine engere Bündelung des Ionenstrahles in der Spaltebene erzielt und zugleich die Pumpleistung im Beschleunigungsraum im Hinblick auf möglichst raschen Druckabfall hinter der Effusionsöffnung wesentlich er-

höht wird. Das Entladungsrohr (Hartglas) ist fest verblasen mit dem U-förmig gebogenen Stück. Fettgedichtete Schliffe sind damit vermieden, bis auf die beiden Elektrodeneinsätze, die aber durch die vorgeschalteten Kühlfallen genügend abgeschirmt sind.

Zur Herstellung der Effusionsdüse wird zunächst ein voroxydiertes Molybdändrättchen ( $30-50 \mu \phi$ ) auf eine Länge von ca. 10 cm in ein dickwandiges Kapillarrohr ( $\phi$ : 10 mm außen, 0,1 mm innen) unter Vakuum eingeschmolzen. Hiervon werden sodann 1 mm dicke Scheibchen abgetrennt und in diese einseitig eine Hohlkalotte eingeschliffen, bis die gewünschte Wanddicke (Länge des Mo-Drahtes) erreicht ist, die optisch gemessen werden kann. Wie in Abb. 2 skizziert erfolgt weiterhin mit kleinster Flamme das Einschmelzen der vorbereiteten Scheibchen in eine vorgebohrte Öffnung des U-Rohres. Zuletzt wird das Mo-Drahtstückchen unter Vermeidung von Oxydbildung elektrolytisch mit verdünnter  $HNO_3$  herausgelöst. Als dünnste Wandstärke konnte  $14 \mu$  erreicht werden.

Bei Anwesenheit von  $H_2$  in einer Gasentladung tritt starke Dissoziation ein, wobei die Rekombination der H-Atome durch geringste Spuren von Metall oder Metalloxyden auf der Wand stark begünstigt wird. Man beobachtet deshalb in Edelgas- $H_2$ -Entladungen eine starke Abhängigkeit der  $H^+$ -Effusionsströme und damit gleichsinnig der Intensität der BALMER-Linien vom Reinheitsgrad der Wand. Aus diesem Grunde strömt durch das U-Rohr beim Einschmelzen der Scheibchen ein  $N_2-H_2$ -Gemisch hindurch.

Bei den Messungen ist das Entladungsrohr an einen Gasvorrat von 7 Litern angeschlossen. Der Druck  $p$  wird mit einem Membran-Kapazitäts-Torrmeter (Type MCT der Atlas-Werke Bremen) laufend kontrolliert sowie mit einem McLEOD-Manometer vor und nach jeder Ablesungsfolge gemessen. Während der Meßdauer für sämtliche Ionenströme (5–10 Min.) ändert er sich nicht merklich. Es können jedoch durch bevorzugte Aufzehrung von  $H_2$  in der Kathode Fehler in der Mischung entstehen.

Ist die Kathode, etwa nach stundenlangem Betrieb, stark mit  $H_2$  beladen, so macht sich dies bemerkbar, wenn man bei möglichst niederem Druck (hohem Kathodenfall) und erhöhtem Entladungsstrom brennt. Hierdurch wird die Kathode ausgeheizt und Wasserstoff zunehmend wieder frei. Dies äußert sich in einem zeitlichen Anwachsen aller Ionenströme, deren Träger ganz oder teilweise aus Wasserstoff bestehen wie  $H_2^+$  oder  $ArH^+$ . Die Effekte bleiben jedoch bei Verwendung einer Aluminiumkathode und bei Beachtung des nachstehend beschriebenen Meßverfahrens innerhalb der

<sup>14</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Proc. IV. Int. Conf. Ionization Phenomena in Gases, Uppsala 1959; II A, 293. North-Holland Publ. Co., Amsterdam.

<sup>15</sup> F. J. NORTON, Nat. Bur. Stand. Circ. 522, 201 [1953].

<sup>16</sup> D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISSLER, J. Chem. Phys. 29, 282 [1958].

<sup>17</sup> D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISSLER, J. Phys. Chem. 61, 1453 [1957].

<sup>18</sup> H. GUTBIER, Z. Naturforschg. 12 a, 499 [1957].

<sup>19</sup> W. KAUL, U. LAUTERBACH u. R. TAUBERT, Z. Naturforschg. 16 a, 624 [1961].

<sup>20</sup> Nat. Bur. Stand. Circ. No. 467 [1949].

<sup>21</sup> C. F. GIESE u. W. B. MAIER, II, J. Chem. Phys. 35, 1913 [1961].

<sup>22</sup> M. PAHL, Z. Naturforschg. 12 a, 632 [1957].

<sup>23</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforschg. 13 a, 745 [1958].

<sup>24</sup> U. WEIMER, Dissertation, Universität Tübingen 1957.

<sup>25</sup> U. WEIMER, Z. Naturforschg. 13 a, 278 [1958].

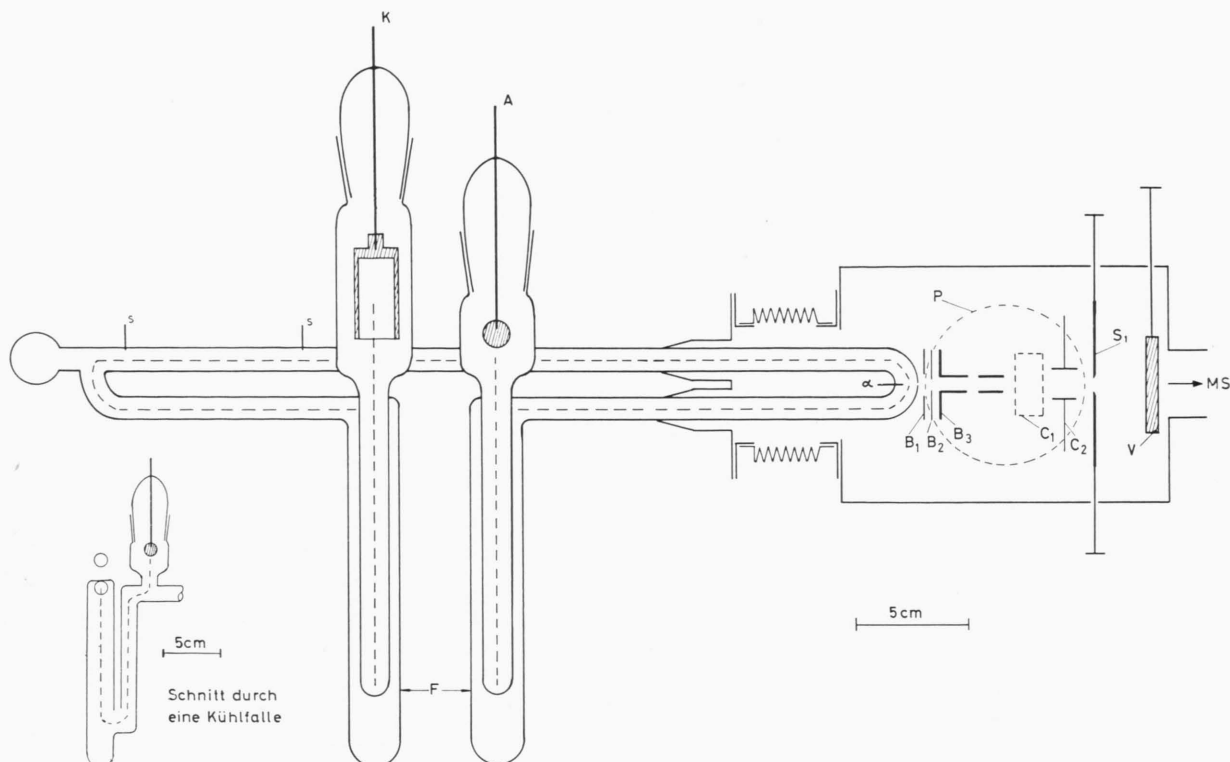


Abb. 1. Entladungsrohr mit Anschluß an das Massenspektrometer (schematisch). A: Anode;  $B_1$ – $B_3$ : Ionenoptisches System;  $C_1$ ,  $C_2$ : Gekreuzte Ablenkkondensatoren; F: Kühlfallen; K: Kathode; MS Massenspektrometer ( $60^\circ$ ); P: Pumpöffnung; S: Sonden zur Messung des elektrischen Längsgradienten  $E$ ;  $S_1$ : Eintrittsspalt des Massenspektrometers; V: Hochvakuumventil;  $\alpha$ : Sonde zur Kontrolle des Düsenpotentials. Die Effusionsdüse  $\delta$  liegt gegenüber von  $\alpha$ .

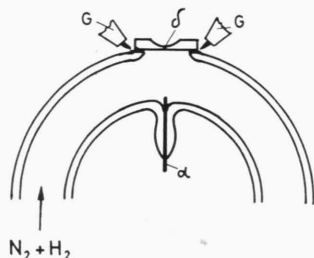


Abb. 2. Zur Herstellung der Effusionsdüse.  $\alpha$ : Kontrollsonde;  $\delta$ : Eingeschmolzenes Molybdändrättchen; G: Gebläseflamme. Beim Einblasen des Scheibchens sowie der Sonde  $\alpha$  strömt ein  $N_2$ - $H_2$ -Gemisch durch das U-Rohr.

sonstigen Meßfehler. Als Anode dient eine polierte Messingkugel.

Die Beseitigung von Verunreinigungen, vor allem  $H_2O$ , gelingt am schnellsten durch oftmaliges Wiederholen von minutenlangem Brennen der Entladung mit reinem He und anschließendem Auspumpen des Entladungsrohres auf Hochvakuum mit und ohne Kühlung der Ausfrierfalle. Man erreicht mit dieser Prozedur innerhalb von 1–2 Tagen eine saubere Entladung. Massenspektrometrische Störlinien sind vor der Reinigung zumeist  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $HeH^+$ ,  $CH_x^+$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $N_2^+$ ,

im optischen Spektralbereich treten vorwiegend die BALMER-Linien und CH-Banden auf. Naturgemäß nehmen alle Störintensitäten in den Edelgasen He, Ne, Ar mit wachsendem Druck zu. Sie machen sich in He am leichtesten bemerkbar. In reinem Ar konnte erreicht werden, daß – außer  $ArH^+$  – alle übrigen Störlinien bis herauf zu 1 Torr nicht wesentlich über der Nachweisgrenze lagen.

Um die durch  $H_2$ -Aufzehrung bzw. Wiederabgabe bei Druckminderung möglicherweise entstehenden Fehler der Mischung auszuschalten, wurde bei den Messungen folgendermaßen verfahren:

Es wurde erst gemessen, wenn die Störlinien einer He-Entladung unter 1% Intensität aufwiesen.

Die zuvor in einer Mischapparatur hergestellte Ar- $H_2$ -Mischung wurde nur in Richtung steigender Drucke vermessen, um Fälschungen durch Freiwerden von  $H_2$  bei Drucksenkung zu vermeiden. Nach Ausführung aller Ionenstrommessungen unter einem jeweilig eingestellten Druck wurde noch einige Minuten bei sehr niedrigem Druck  $\cong 0,1$  Torr weitergebrannt, sodann das Entladungsrohr auf Hochvakuum gepumpt und erst anschließend wieder mit dem nächsthöheren Druck gefüllt.

Nach Erreichen des höchsten Meßdruckes (i. allg. 1,4 Torr) wurde nochmals bei 0,1 oder 0,2 Torr gemessen und die Übereinstimmung mit den Anfangswerten

ten der Ionenstrom-Druckkurve überprüft. Die im folgenden mitgeteilten Kurven sind alle in dieser Weise gewonnen; dabei sind keine Anzeichen von  $H_2$ -Aufzehrung oder -Abgabe bemerkt worden.

Mit jeder Ar- $H_2$ -Mischung wurden mindestens 3 unabhängige Meßreihen durchgeführt. Die später mitgeteilten Meßpunkte sind Mittelwerte aus diesen Reihen bei jeweils gleich eingestellten Drucken. Die Ergebnisse an reinem Ar stammen aus insgesamt 10 unabhängigen Meßreihen.

Die erreichte Massenauflösung ließ noch eine einwandfreie Trennung von  $Ar^+$  und  $ArH^+$  zu. Bei derartigen Messungen an Glimmentladungen sind eine Reihe von Fehlerquellen wirksam, denen gegenüber die systematischen Fehler an der Massenspektrometer-Apparatur kaum ins Gewicht fallen. Als wesentlichste Fehlerquellen müssen gelten: *Verschiedene Entladungszustände im Plasma (Schichten), Streueffekte in der Effusionsdüse*, die strömungsmechanisch eine kurze Röhre und keine ideale Lochblende darstellt, *ungleiche Transmission des ionenoptischen Systems für verschiedene Ionenarten*, die mit unterschiedlicher Energie effundieren<sup>23</sup>, *Raumladungseffekte* bei der Effusion der Ladungsträger, *Gasauflagerung* ( $H_2$ ) und -*abgabe* an der Kathode.

Entladungszustände wurden kontrolliert durch Messung des elektrischen Längsgradienten  $E$  der positiven Säule mittels eines statischen Voltmeters zwischen zwei Sonden. Der Einfluß von Streueffekten in der Düse wird im übernächsten Abschnitt behandelt. Die ionenoptischen Potentiale wurden auf maximale Ionenstromintensitäten eingestellt. Maßnahmen zur Vermeidung der Gasauflagerung sind bereits angegeben.

Abb. 3 \* zeigt einige Beispiele für die Abhängigkeit der  $\Sigma i$  von  $p$  mit 2 verschiedenen Effusionsdüsen für reines Ar und verschiedene Gemische, dazu Abb. 4 \* den Gang von  $E/p$  mit  $p$ .

## 2. Zur Auswertung der Meßdaten

Die Ionenbildungs- und Verlustprozesse werden reaktionskinetisch durch Funktionen von Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  und numerischen Teilchendichten  $[X]$  beschrieben.

In der positiven Säule ändert sich die Elektronenenergie stark mit dem Gasdruck. Dementsprechend nehmen mit wachsendem Druck die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k^+$  für die Bildung der Primärionen  $X^+$  durch Elektronenstöße um mehrere Größenordnungen ab<sup>11</sup>. Dasselbe gilt für die Werte  $k'$  der Erzeugung von angeregten Zuständen  $X'$ . Hingegen können die  $k$ -Werte aller Sekundärprozesse als druckunabhängige Konstanten angesehen werden, weil sowohl die Ionen wie die  $X'$  im quasi-neutralen Niederdruckplasma annähernd Gastemperatur besitzen.

Wenn die Ionisierungspotentiale sich nur gering unterscheiden wie bei Ar (15,77 eV) und  $H_2$  (15,44 eV), so darf man den Quotienten aus den betreffenden  $k^+$ -Werten annähernd als druckunabhängig ansehen.  $k'/k^+$  kann jedoch mit steigendem Druck etwas zunehmen, wenn das Auftrittspotential  $AP(X')$  (für Ar' 15,0 eV) um einen größeren Betrag unterhalb von  $AP(X^+)$  liegt.

In einer konventionellen Elektronenstoßkammer bestehen andere Verhältnisse. Dort sind die  $k^+$  und  $k'$  bei fester Elektronenenergie weitgehend unabhängig vom Gasdruck. Dasselbe gilt auch für die  $k$ -Werte von HM-Prozessen. Bei IMR hängen die  $k$ -Werte jedoch vom elektrischen Ziehfeld ab. Bekanntlich dient dieser Umstand als Kriterium für die Unterscheidung von HM-Prozessen und IMR.

Eine wesentliche Voraussetzung muß bezüglich der Ionendichte-Verteilung über den Querschnitt des Entladungsrohres gemacht werden. Die Dichten der einzelnen Ionenarten sollen eine proportionale Verteilung besitzen. Das heißt, es wird z. B.  $[Ar_2^+]/[Ar^+]$  als konstant über den Querschnitt angenommen. Theoretisch läßt sich zeigen, daß sowohl proportionale wie nichtproportionale Verteilungen der Sekundärionendichten als Lösungen des Differentialgleichungssystems für die positive Niederdrucksäule mit den üblichen Anfangsbedingungen verträglich sind<sup>26</sup>. Im Falle der zylindersymmetrischen Säule führen nichtproportionale Lösungen zu besonderen Randwertproblemen, die für proportionale Lösungen [„BESSEL-ähnliche“ Verteilungen  $I_0(X)$ ] nicht existieren. Es ist einstweilen nur möglich, jedoch physikalisch sinnvoll, proportionale Verteilungen aller Ionensorten anzunehmen, da nichtproportionale Verteilungen ohne weitere experimentelle Kenntnisse sich nicht zahlenmäßig auswerten lassen.

## 3. Ergebnisse an reinem Ar

Das verwendete Gas war „Argon reinst“ von der Firma L i n d e. Eine weitere Reinigung wurde nicht vorgenommen, da außer Spuren von  $ArH^+$  keine weiteren Störlinien auftraten, wenn die Entladung genügend „sauber gebrannt“ war.

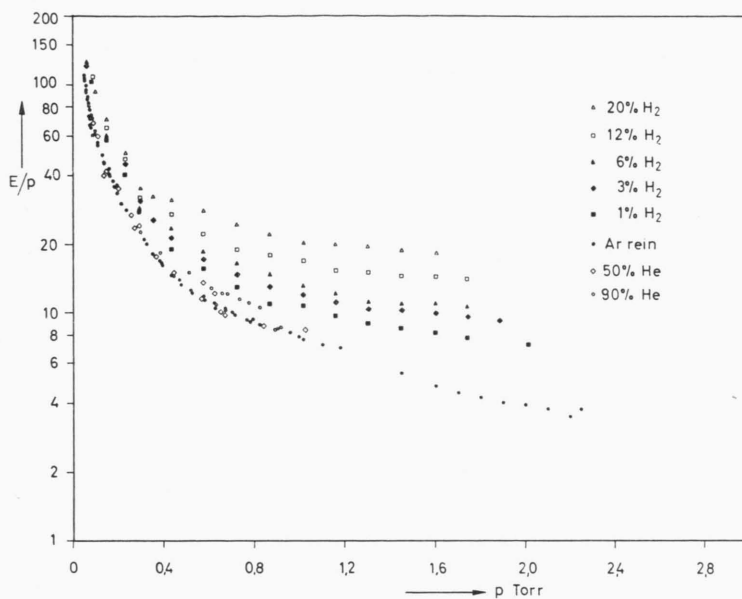
### a) Einfluß der Düsenabmessungen

Die gaskinetische mittlere freie Weglänge von Ar beträgt bei 300 °K für 1 Torr  $\lambda_1 = 4,83 \cdot 10^{-3}$  cm. Es ist deshalb zu erwarten, daß sich Streueffekte in

\* Abb. 3 auf S. 1281, Abb. 4 auf S. 1280.

<sup>26</sup> J. WILHELM, Ann. Phys., Lpz. (7) 5, 129 [1960].



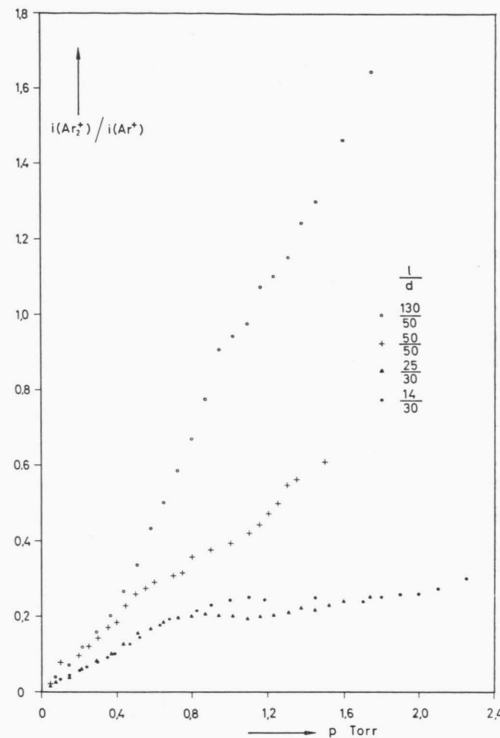
Abb. 4. Gang von  $E/p$  mit  $p$  für verschiedene Gasmischungen.

der Effusionsdüse („Kurze Röhre“) bemerkbar machen, weil die totalen Querschnitte für Streuung und Umladung von  $\text{Ar}^+$  an Ar dieselbe Größenordnung aufweisen<sup>27</sup>. Maßgebend für Verlustprozesse der Ionen in der kurzen Röhre (durch Stöße gegen neutrale Gasatome und Streuung auf die Wand hin) ist jedoch nicht der totale Streuquerschnitt<sup>9</sup>, sondern der differentielle, d. h. die Winkelverteilung der gestreuten Ionen nach dem Stoß<sup>28, 29</sup>. Diese letztere hängt von der kinetischen Energie der Ionen ab und ist naturgemäß auch verschieden bei Stößen  $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$  und  $\text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{Ar}$ , sowohl für reine Streuung wie besonders für Ladungstausch. Grundsätzlich muß man erwarten, daß bereits bei gleicher Energie die  $\text{Ar}^+$  relativ stärker nach der Seite gestreut werden als die  $\text{Ar}_2^+$ . Es kommt noch hinzu, daß  $\text{Ar}_2^+$  mit höherer kinetischer Energie effundiert als  $\text{Ar}^+$ <sup>23</sup>.

Nimmt man an, daß alle  $\text{Ar}^+$  und  $\text{Ar}_2^+$ , die die Wand der kurzen Röhre treffen, dort in gleichem Maße durch Rekombination verschwinden, so ergibt sich, daß alle Verlustprozesse in der kurzen Röhre eine Vergrößerung des Quotienten

$$q_{21} = i(\text{Ar}_2^+)/i(\text{Ar}^+)$$

bewirken. Diese Fehlerquelle kann sich sehr stark bemerkbar machen, wie die in Abb. 5 wiedergegebene

Abb. 5. Gemessene Druckabhängigkeit von  $i(\text{Ar}_2^+)/i(\text{Ar}^+)$  mit verschiedenen Effusionsdüsen, gekennzeichnet durch das Verhältnis ihrer Länge zum Durchmesser  $l/d$ , beide in  $\mu$ .

nen Meßkurven mit verschiedenen langen Effusionsdüsen zeigen.

Die angeführten Überlegungen lassen sich noch weiterhin stützen. Für die Schwächung zweier Ionenströme  $i_1$  und  $i_2$  durch Streuprozesse in der kurzen Röhre gilt in erster Näherung der Ansatz:

$$\begin{aligned} i_1 &= i_1^0 e^{-n l \sigma_1 \alpha_1}, \\ i_2 &= i_2^0 e^{-n l \sigma_2 \alpha_2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Hierin bedeuten  $i^0$ : Ionenstrom durch eine so kurze Röhre (ideale Lochblende), daß Streuverluste vernachlässigt werden können,  $l$ : Länge der Röhre, hinter der der Ionenstrom  $i$  gemessen wird,  $n$ : Dichte der neutralen Stoßpartner,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ : totale Streuquerschnitte der beiden Ionenarten  $\text{Ar}^+$  und  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ : Faktoren, die von der Geometrie der kurzen Röhre und den differentiellen Streufunktionen abhängen. Aus den Gln. (8) folgt mit  $q_{21} = i_2/i_1$  und  $\hat{q}_{12} = i_1^0/i_2^0$

$$\ln(q_{21} \cdot \hat{q}_{12}) = n l (\sigma_1 \alpha_1 - \sigma_2 \alpha_2). \quad (9)$$

<sup>27</sup> B. ZIEGLER, Z. Phys. **136**, 108 [1953].

<sup>28</sup> J. W. HIBY u. M. PAHL, Z. Naturforsch. **7a**, 533 [1952].

<sup>29</sup> J. W. HIBY u. M. PAHL, Z. Naturforsch. **7a**, 542 [1952].

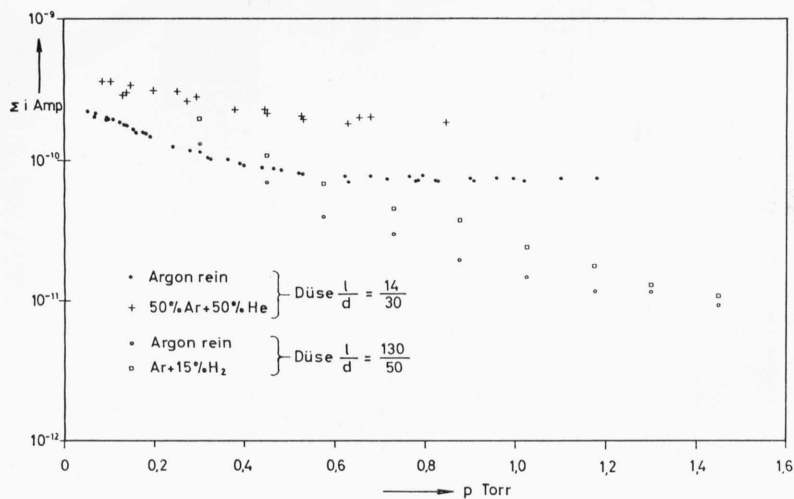


Abb. 3. Totaler Ionenstrom  $\Sigma i$  in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Gasmischungen.

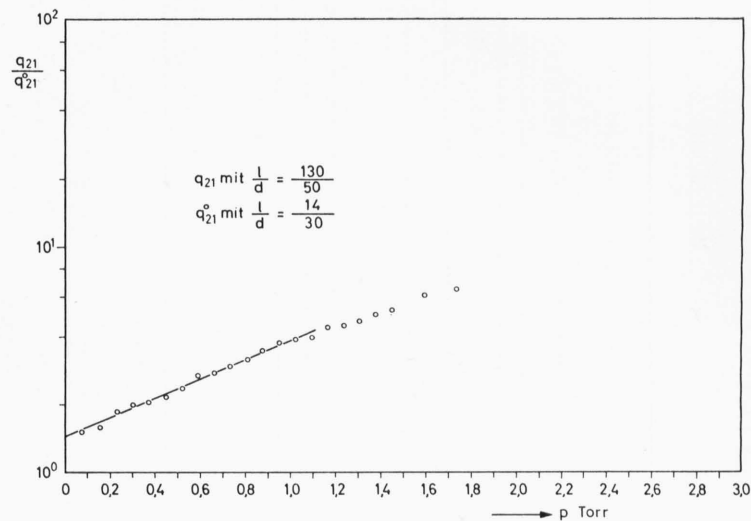


Abb. 6. Experimentelle Prüfung von Gl. (9).

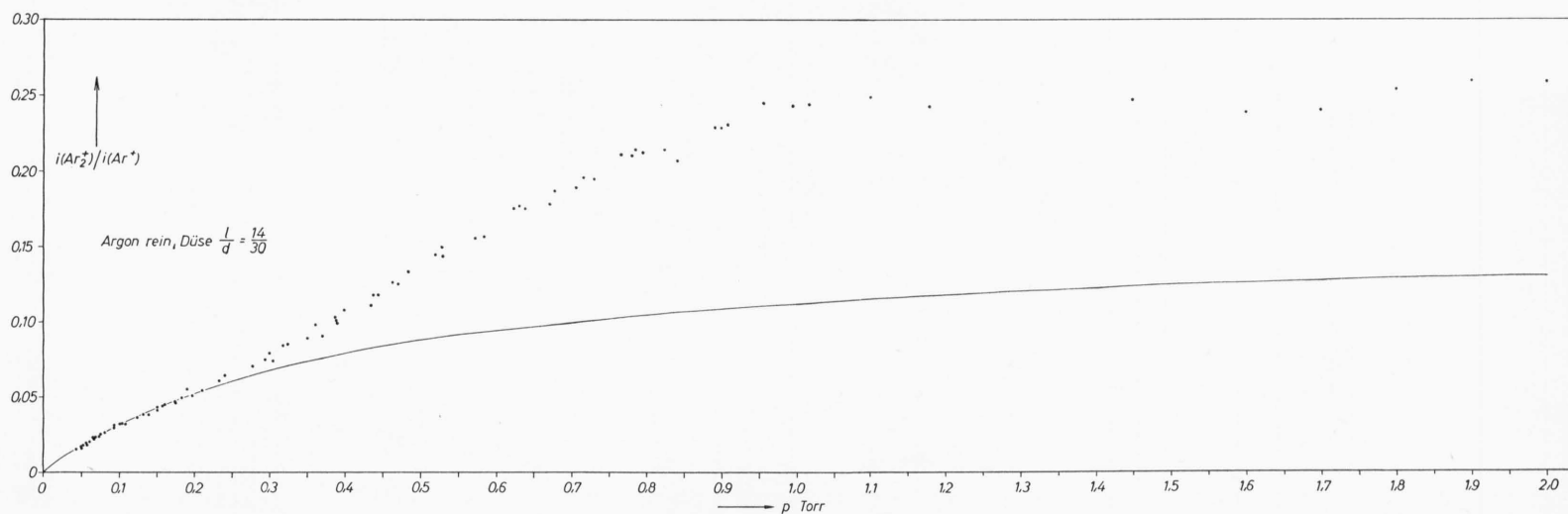


Abb. 7. Meßwerte von  $i(\text{Ar}_2^+)/i(\text{Ar}^+)$  mit der „kürzesten“ Düse in Abhängigkeit vom Druck. Die eingezeichnete Kurve ist nach Gl. (13) berechnet für den HORNBECK-MOLNAR-Prozeß, unter Verwendung der aus der Darstellung in Abb. 8 sich ergebenden Daten  $k'/k^+ = 0,156$  und  $\tau k = 0,84 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$ .

Abb. 6 zeigt, daß die Beziehung (9) von den Meßwerten bis 1,1 Torr erfüllt wird, wobei  $(\sigma_1 \alpha_1 - \sigma_2 \alpha_2)$  als annähernd konstant anzusehen ist. Für  $q_{12}$  sind dabei die Werte für eine Düse mit der kürzesten, praktisch erreichten Rohrlänge  $l = 14 \mu$  bei einem Durchmesser  $d = 30 \mu$  verwendet. Bei der langen Röhre ( $q_{21}$ ) beträgt das Verhältnis  $l/d = 130 \mu/50 \mu$ .

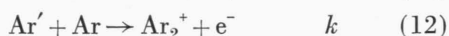
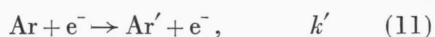
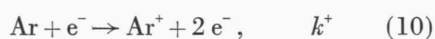
### b) Bildung von $Ar_2^+$

Aus der Druckabhängigkeit der Meßwerte

$$q_{21} = i(Ar_2^+)/i(Ar^+)$$

lassen sich, wie bereits früher gezeigt<sup>11</sup>, quantitative Angaben zur Kinetik der  $Ar_2^+$ -Bildung ableiten.

Das Reaktionsschema



führt in einfacher Weise auf die Beziehungen<sup>9</sup>

$$q_{21} = \frac{k' \tau k [Ar]}{k^+ (1 + \tau k [Ar])} \quad \text{bzw.} \quad (13)$$

$$q_{12} = \frac{k^+}{k'} \left( 1 + \frac{1}{\tau k [Ar]} \right), \quad (14)$$

worin  $\tau$  die mittlere Lebensdauer der angeregten  $X'$  und die verschiedenen indizierten  $k$  die den Prozessen (10) bis (12) zugeordneten Geschwindigkeitskoeffizienten bedeuten.

Als Störlinie tritt in reinstem Argon stets noch etwas  $ArH^+$  auf, wenn auch in besonders wasserstofffreien Entladungen nur mit maximal 1% von  $i(Ar^+) + i(Ar_2^+)$ . Im optischen Spektralbereich werden dabei keine  $H_2$ -Banden, sondern nur die BALMER-Linien des atomaren Wasserstoffs beobachtet. Daraus ist mit Sicherheit zu schließen, daß  $ArH^+$  in diesem Falle nicht über den früher allein bekannten Prozeß



sondern ausschließlich durch die Reaktion



entsteht, für die KNEWSTUBB und TICKNER<sup>12</sup> bereits Argumente erbracht haben. Energetisch ist der Prozeß (15) sehr begünstigt mit einer Trennungsenergie  $D(Ar-H^+) \geq 2,1_5$  eV<sup>19</sup> und den Anregungsenergien für die beiden niedersten metastabilen Zustände  $E_a(Ar^m) = 11,55$  bzw.  $= 11,71$  eV<sup>20</sup>.

Da somit  $ArH^+$  in reinem Ar nicht unter Beteiligung von  $Ar^+$  entsteht, ist auch keine diesbezügliche Korrektur an  $q_{21}$ , wie sie früher durch Verwendung des Quotienten  $i(Ar_2^+)/[i(Ar^+) + i(ArH^+)]$  vorgenommen wurde<sup>11, 12</sup>, erforderlich. Es hat sich auch ergeben, daß  $q_{21} = i(Ar_2^+)/i(Ar^+)$  bei allen Drucken innerhalb der Meßfehler unabhängig vom  $ArH^+$ -Störanteil bleibt.

Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Kurven sind durchweg mit einer Entladungsstromstärke  $I = 3$  mA gemessen. Dies entspricht einer mittleren Stromdichte von  $7,8$  mA/cm<sup>2</sup>, also einem Bereich, in dem Quasineutralität des Plasmas angenommen werden darf. Die Beziehung (13) gilt nur, wenn die primäre Ionenbildung durch Einfachprozesse erfolgt. Beim Wirksamwerden von Stufen-Ionisierung ist eine (annähernd lineare) Zunahme von  $q_{21}$  mit  $I$  zu erwarten. Tab. 1 zeigt an einigen Beispielen, daß  $q_{21}$  innerhalb 5% unabhängig von  $I$  bleibt und damit quadratische Ionisierungsprozesse außer acht gelassen werden können.

Unter wesentlich niedrigeren Entladungsstromdichten ( $0,035 - 0,105$  mA/cm<sup>2</sup>) haben KNEWSTUBB und TICKNER<sup>12</sup> im gleichen Druckgebiet eine starke Abnahme von  $q_{21}$  mit  $I$  gefunden, wobei ihre  $q_{21}$ -Werte größer sind als die von uns mitgeteilten. Bei derart niedrigen Stromdichten ist jedoch mit komplizierteren Verhältnissen zu rechnen, da hier kaum mehr ein quasineutrales Plasma vorliegt.

$I$ mA	Argon rein							Ar + 50% He		Ar + 90% He
2	0,017		0,031	0,032	0,035			0,035	0,090	0,030
3	0,017	0,022	0,031	0,032	0,035	0,030	0,12	0,048	0,095	0,033
4		0,023			0,037	0,031	0,12	0,057	0,098	0,034
5					0,037			0,056	0,102	0,033
6		0,022	0,030			0,032	0,12	0,054	0,091	0,033
7								0,054	0,098	
Gasdruck in Torr	0,049	0,065	0,069	0,070	0,086	0,094	0,44	0,188	0,339	0,125

Tab. 1.  $i(Ar_2^+)/i(Ar^+)$  bei Variation des Entladungsstromes.

Die mit der „kürzesten Düse“ ( $l = 14 \mu$ ,  $d = 30 \mu$ ) in mehrfachen unabhängigen Reihen erhaltenen Meßwerte  $q_{21}$  sind in Abb. 7 aufgetragen gegen den Druck  $p$ . Abb. 8 zeigt  $q_{12}$  gegen  $1/p$ . Aus Gl. (14) folgt eine lineare Beziehung zwischen  $q_{12}$  und  $1/p$ , wenn  $k'/k^+$  als konstant angesehen werden kann. Innerhalb der mittleren Meßfehler ist dies für  $p \leq 0,2$  Torr der Fall. Die in Abb. 8 eingezeichnete Gerade ist durch Ausgleichsrechnung gewonnen. Man erhält mit  $k'/k^+ = 0,156$  und aus der Steigung den Wert

$$\tau k = 0,84 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3.$$

Aus der Messung von  $q_{21}$  bzw.  $q_{12}$  allein kann man nur das Produkt aus der Lebensdauer  $\tau$  von  $X'$  und  $k$  für den HMP gewinnen. Es bedeutet in jedem Fall nur einen Mittelwert, da nach direkten Lebensdauer-messungen von KAUL und TAUBERT<sup>30</sup> mehrere Zustände  $\text{Ar}'$  am HMP beteiligt sind.

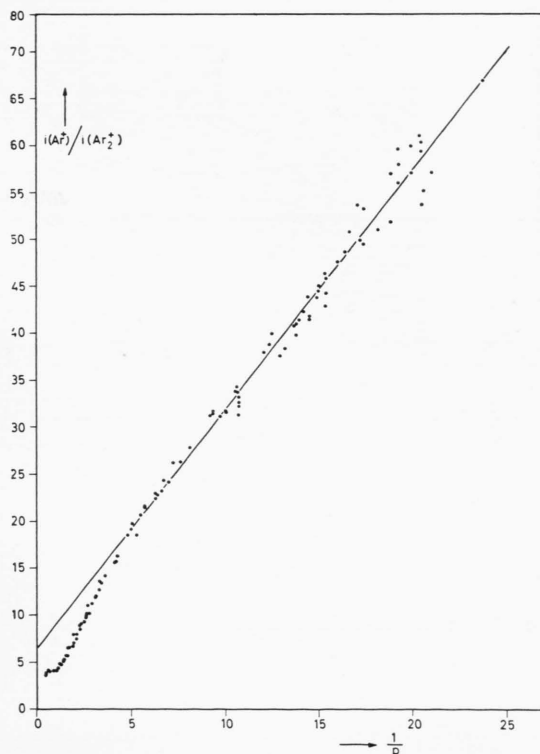


Abb. 8. Meßwerte  $i(\text{Ar}^+)/i(\text{Ar}_2^+)$  aufgetragen gegen  $1/p$ . Die eingezeichnete Gerade entspricht Gl. (14).

Tab. 2 gibt eine Übersicht über die bisher bekannten Bestimmungen von  $\tau k$  für Argon.

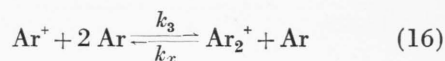
Autoren	$\tau k$ $\cdot 10^{16} \text{ cm}^3$	Meß- methode	Bemerkungen
HORNBECK <sup>13</sup>	0,05	C	Abschätzung mit $k'/k^+ \approx 1$ Unter Verwen- dung der Daten von MAIER — LEIBNITZ <sup>31</sup> für Anregungs- querschnitte
PAHL <sup>11</sup>	0,2	B	
FUCHS und KAUL <sup>8</sup>	0,83	A	
DAHLE FRANKLIN MUNSON und FIELD <sup>9</sup>	3,6	A	
Diese Arbeit	0,84	B	

Tab. 2.

Die drei letztgenannten Werte stimmen in der Größenordnung befriedigend überein, wenn man berücksichtigt, daß sie unter sehr verschiedenen experimentellen Bedingungen gewonnen worden sind, wobei die Bedeutung von  $k'/k^+$  wie die von  $\tau k$  nicht unbedingt einhellig zu sein braucht. So finden z. B. DAHLER et al.<sup>9</sup> für Ne mit ihrer Methode  $\tau k$ -Werte, die sich je nach Energie der Elektronen um den Faktor 10 unterscheiden. Ein genaueres Studium des HMP erfordert den Einsatz empfindlicherer Meßmittel und die getrennte Bestimmung von  $\tau$  und  $k$ .

Weiterhin soll jetzt der Verlauf von  $q_{21}$  oberhalb 0,2 Torr diskutiert werden. Offenbar entsprechen die Meßpunkte für  $p > 0,25$  Torr in den Abb. 7 und 8 nicht mehr den Funktionen (13) bzw. (14) mit konstantem  $k'/k^+$ . Bekanntlich besitzen in einer Argon-Entladung die Elektronen bei höheren Drucken keine MAXWELL-Verteilung, sondern eine nach größeren Energien hin „abgehackte“ Verteilung<sup>32</sup>. Diese kann eine gewisse Zunahme von  $k'/k^+$  bewirken. Die Meßpunkte  $q_{21}$  weisen oberhalb 0,2 Torr zunächst eine geringe positive Krümmung auf, um sodann aber wieder in eine „HORNBECK-MOLNAR-Sättigung“ mit zwar erhöhtem, aber wiederum konstantem  $k'/k^+$ -Wert überzugehen.

Die Deutung der gemessenen  $q_{21}$ -Kurven mit Hilfe eines zusätzlichen trimolekularen Prozesses und dessen Rückreaktionen



erscheint aus folgendem Grunde nicht gegeben:

<sup>30</sup> W. KAUL u. H. TAUBERT, Deutsche Physikertagung, Stuttgart 1962.

<sup>31</sup> H. MAIER-LEIBNITZ, Z. Phys. **95**, 499 [1935].

<sup>32</sup> L. B. LOEB, Anm. <sup>1</sup>, S. 236.



Für  $q_{21}$  gilt mit HMP und (16) zusammen der Ansatz

$$q_{21} = \frac{k' \tau k [\text{Ar}]^2 [\text{e}^-] + k_3 [\text{Ar}]^2 [\text{Ar}^+] - k_x [\text{Ar}] [\text{Ar}_2^+]}{k^+ [\text{Ar}] [\text{e}^-] + k_x [\text{Ar}] [\text{Ar}_2^+] - k_3 [\text{Ar}]^2 [\text{Ar}^+]} \quad (17)$$

Die Meßpunkte  $q_{21}$  in Abb. 7 zeigen jedoch nach höheren Drucken hin eindeutigen Sättigungscharakter, was einem druckunabhängigen Gleichgewicht  $k_3 [\text{Ar}]^2 [\text{Ar}^+] = k_x [\text{Ar}] [\text{Ar}_2^+]$  entsprechen könnte. Damit geht aber (17) wiederum in (13) mit einem höheren Wert von  $k'/k^+$  über. Der Schluß auf eine trimolekulare Reaktion zur  $\text{Ar}_2^+$ -Bildung erscheint deshalb nicht gerechtfertigt und die Deutung des Verlaufes von  $q_{21}$  durch einen entsprechenden Gang von  $k'/k^+$  befriedigend.

Im Gegensatz zu dieser Meinung haben DAHLER et al.<sup>9</sup> als Grund für die positive Krümmung ihrer Meßkurven ab 0,1 Torr den trimolekularen Prozeß (16) angenommen. Wie hier gezeigt, können jedoch auch Streuprozesse im Austrittsspalt der Ionisierungskammer Anlaß zu positiver Krümmung von  $q_{21}$  gegen  $p$  geben. Die betreffenden Kurven von DAHLER et al. sind mit einer Elektronenenergie von 70 eV gemessen. Hierbei entstehen mit Sicherheit  $\text{Ar}^{++}$ , die erfahrungsgemäß nach Durchlaufen der Be-

schleunigungsstrecke teilweise wieder umgeladen werden zu  $\text{Ar}^+$  und infolge ihrer doppelten Energie auf Masse 80 erscheinen mit einem Auftrittspotential von 43 eV<sup>4,3</sup>. Dieser Fehlereffekt durch  $\text{Ar}^{++}$  darf sicher nicht vernachlässigt werden. Er hat für sich allein eine annähernd lineare Zunahme von  $q_{21}$  mit  $p$  zur Folge, so daß geringe zusätzliche Streueffekte der vorhin beschriebenen Art im Austrittsspalt eine positive Krümmung bewirken können.

#### 4. Ar-He-Gemische

Einige Messungen wurden ausgeführt an 2 Gemischen mit 10 bzw. 50% Ar-Gehalt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 9 und 10 wiedergegeben. Der Relativanteil  $i(\text{He}^+)/\Sigma i$  nimmt mit wachsendem Druck erwartungsgemäß stark ab. Die Rate  $i(\text{Ar}_2^+)/i(\text{Ar}^+)$  zeigt, gegen den Partialdruck von Ar aufgetragen, einen Verlauf, der etwa dem in Abb. 7 entspricht, wobei zu berücksichtigen ist, daß in diesen Gemischen noch der PENNING-Prozeß



bei der  $\text{Ar}^+$ -Bildung hinzukommt. Quantitative Vergleiche bezüglich des HMP in reinem Ar können daher nicht gemacht werden.

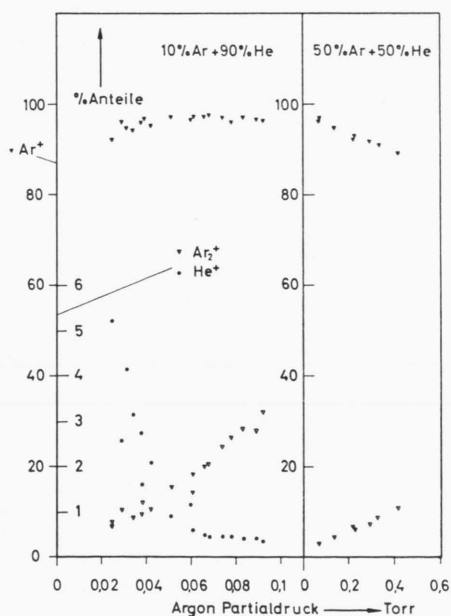


Abb. 9. Relativintensitäten von  $\text{Ar}^+$  (oben) sowie von  $\text{He}^+$  und  $\text{Ar}_2^+$  (unten) aus 2 Gemischen Ar-He in Abhängigkeit vom Argon-Partialdruck.

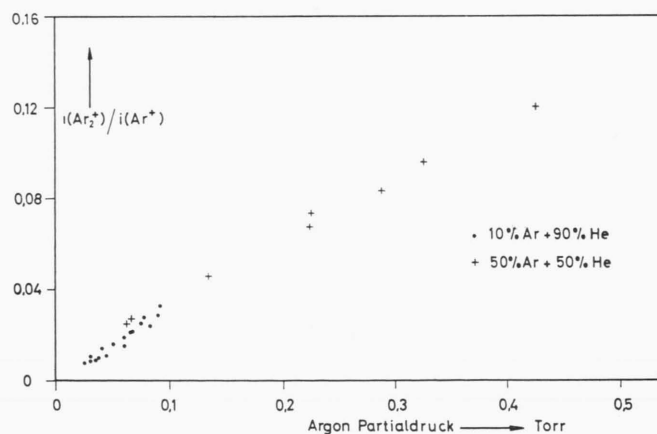


Abb. 10. Meßwerte  $i(\text{Ar}_2^+)/i(\text{Ar}^+)$  für die 2 Mischungen aus He+Ar gegen den Argon-Partialdruck aufgetragen.

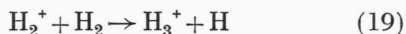
Eine erneute Suche nach  $\text{HeAr}^+$  ergab wiederum keine Anzeichen für dessen Existenz. Gelegentlich wurde in He und in He+Ar (nicht aber in reinem Ar) die Ionenmasse 44 beobachtet. Ihre Intensität

ging jedoch mit wachsendem Druck gegen Null. Sie war stärker nach Belüften des Entladungsrohres, wobei auch  $O^+$  und  $O_2^+$  bemerkt wurden, besonders intensiv, wenn  $O_2$  noch zu einigen % zugegeben wurde. Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß bei Anwesenheit von  $O_2$  durch den Aufprall von Ladungsträgern auf die Glaswand des Entladungsrohres  $SiO$  entsteht.  $CO_2$  wird bereits in der Kühlfalle ausgefroren.

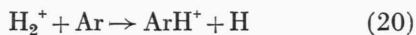
## 5. Ergebnisse an Ar- $H_2$ -Gemischen

Ausführlicher wurden verschiedene Gemische von Ar mit 0,5 bis 20%  $H_2$  untersucht. Um eine genügend lange Lebensdauer der Effusionsdüse, die beim gelegentlichen Durchschlagen der Entladung aufschmelzen kann, sicherzustellen, wurde bei diesen Messungen eine Düse mit  $l = 130 \mu$ ,  $d = 50 \mu$  verwendet, die nach über einjährigem Betrieb noch intakt blieb.

Die gemessenen Relativwerte  $i(X^+)/\Sigma i$  der einzelnen Ionenströme sind für 3 feste Mischungen gegen den Totaldruck aufgetragen in den Abb. 11 a bis 11 c. Man erkennt aus diesen, daß mit steigendem Druck und wachsendem  $H_2$ -Gehalt vermehrt  $H_3^+$  auftritt. Dieses ist bei früheren Untersuchungen mit geringem  $H_2$ -Gehalt noch nicht beobachtet worden. Noch deutlicher wird aus den Abb. 12 a–c, daß die Ionenbildung mit steigendem  $H_2$ -Gehalt bei konstantem Totaldruck sich eindeutig auf  $H_3^+$  hin verschiebt. Bei genügend hohem Druck verschwinden die Primärionen  $Ar^+$  und  $H_2^+$ ,  $Ar_2^+$  bleibt stets noch eindeutig, wenn auch nur mit sehr geringer Intensität, nachweisbar.  $ArH^+$  geht über ein Maximum zugunsten von  $H_3^+$ . Die Relativintensität von  $H_3^+$  liegt dabei wesentlich höher als der Umwandlung



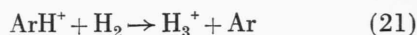
entsprechen würde. Es kommt hinzu, daß nach GIESE und MAIER<sup>21</sup> der Prozeß



einen merklich ins Gewicht fallenden Wirkungsquerschnitt besitzt. Ein deutliches Anzeichen für diese Reaktion (20) zeigt Abb. 13, wonach  $H_2^+$  unabhängig vom Mischungsgrad bei rd. 0,6 Torr verschwindet.

Die Dissoziation von  $H_2$  wurde spektralphotometrisch überprüft. Für eine gegebene Ar- $H_2$ -Mischung blieb das Intensitätsverhältnis Wasserstoffbanden/BALMER-Serie im Druckbereich ungefähr konstant. Der Dissoziationsgrad läßt sich jedoch nicht quantitativ angeben. Naturgemäß ist auch bei den höheren  $H_2$ -Gehalten ein erheblicher Teil dissoziiert.

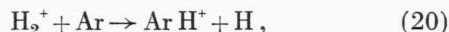
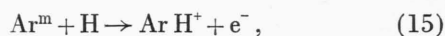
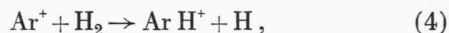
Aus den mitgeteilten Befunden folgt somit, daß die tertiäre Reaktion



einen Wirkungsquerschnitt von gleicher Größenordnung wie die häufigsten IMR in Ar- $H_2$ -Mischungen haben muß. Damit werden auch frühere Ergebnisse von SCHAEFFER und THOMPSON<sup>33</sup> erhärtet. Der Prozeß (21) ist energetisch möglich auf Grund der Werte

$$D(Ar-H^+) = 2,1_5^{19} < 2,34 \text{ eV} = D(H_2-H^+)^{34}.$$

Für die Bildung von  $ArH^+$  sind bei Glimmentladungen, die Ar,  $H_2$  und H enthalten, 3 Prozesse verantwortlich zu machen:



deren Anteile u. a. vom Dissoziationsgrad des Wasserstoffs abhängen.

KNEWSTUBB und TICKNER<sup>12</sup> vermuten, daß bei ihren Bedingungen (1,25%  $H_2$ ) die Reaktion (15) dominiert, weil sie eine Abnahme des Kathodenfalls gegenüber reinem Ar beobachtet haben. Wie jedoch aus Abb. 3 ersichtlich, steigt der elektrische Längsgradient der positiven Säule mit steigendem  $H_2$ -Gehalt an, entsprechend der zunehmenden Bildung von Ionen mit höherer Beweglichkeit als von  $Ar^+$ . Die Rate  $i(ArH^+)/i(Ar^+)$  ändert sich bei Variation des Entladungsstromes nicht so eindeutig linear, daß daraus auf ein Überwiegen der Reaktion (15) unter unseren Bedingungen geschlossen werden müßte.

In Tab. 3 sind die wesentlichsten und teilweise neuen Ionenprozesse zusammengestellt, mit denen nach bisheriger Erfahrung in der stationären positiven Niederdrucksäule in Ar +  $H_2$  bei Drucken bis zu 1,5 Torr zu rechnen ist.

<sup>33</sup> O. A. SCHAEFFER u. S. O. THOMPSON, *Radiation Research* **10**, 671 [1959].

<sup>34</sup> R. S. BAKER, J. C. GIDDINGS u. H. J. EYRING, *J. Chem. Phys.* **23**, 344 [1955].

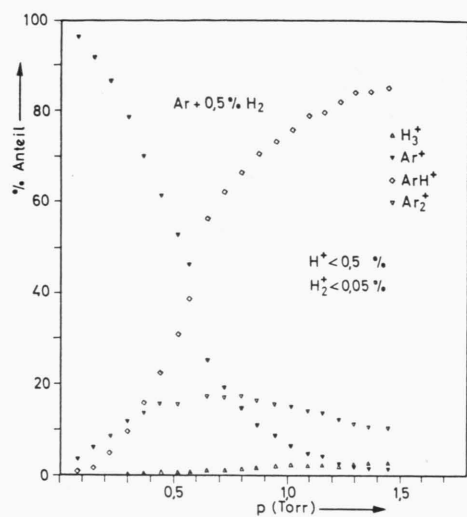
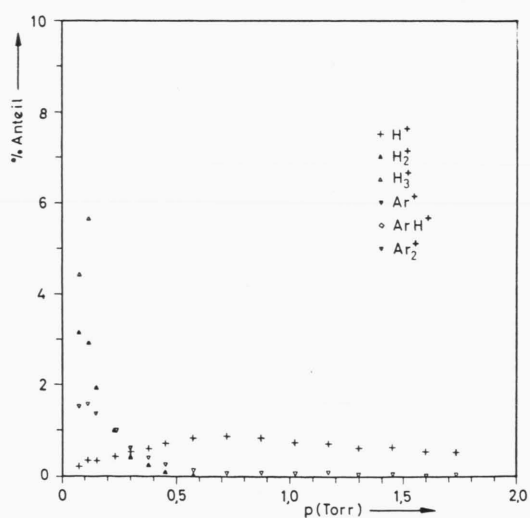
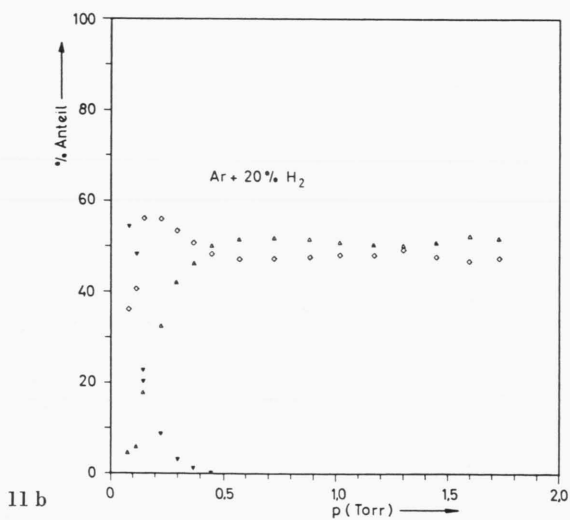
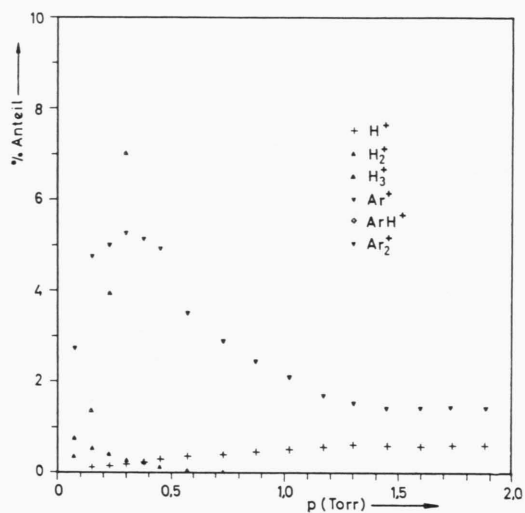
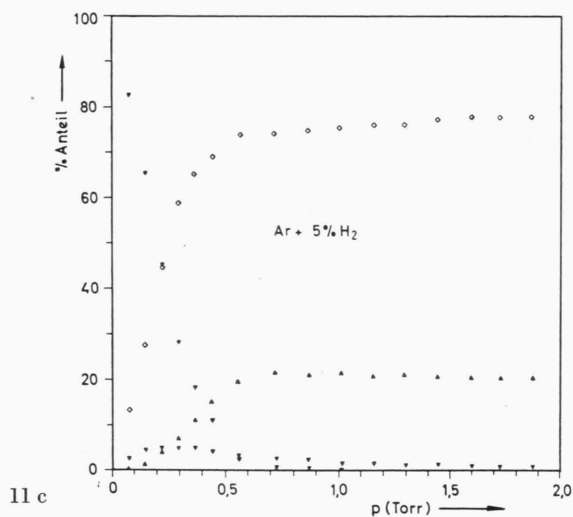


Abb. 11 a—c. Relativintensitäten der Ionenströme aus 3 verschiedenen Ar-H<sub>2</sub>-Mischungen in Abhängigkeit vom Totaldruck.



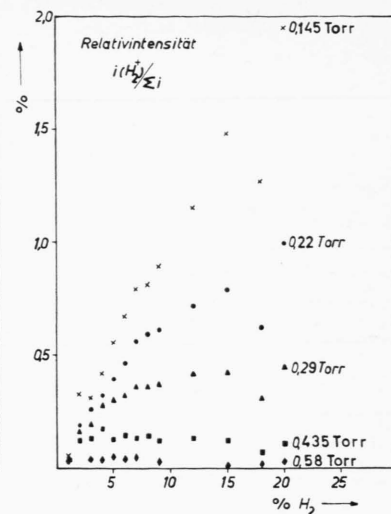
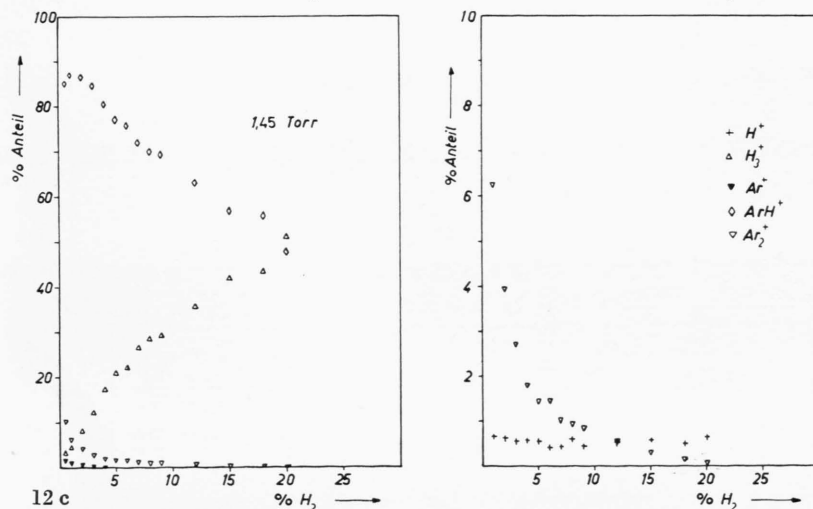
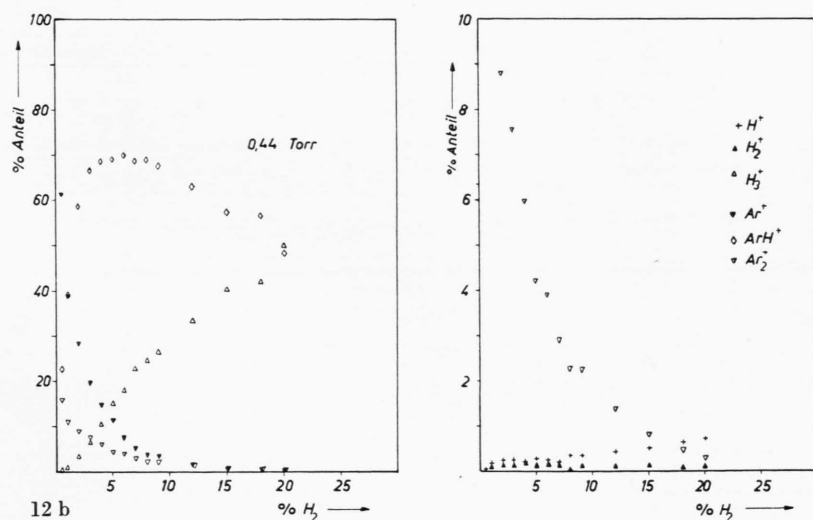
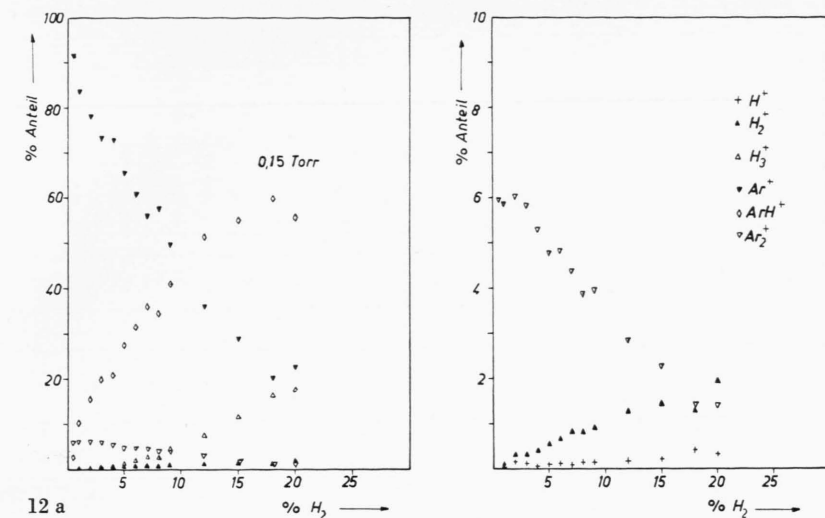


Abb. 13. Relativintensität von  $H_2^+$  gegen den  $H_2$ -Gehalt bei verschiedenen Totaldrücken. Bei ca. 0,6 Torr verschwindet  $H_2^+$  unabhängig vom Mischungsgrad.

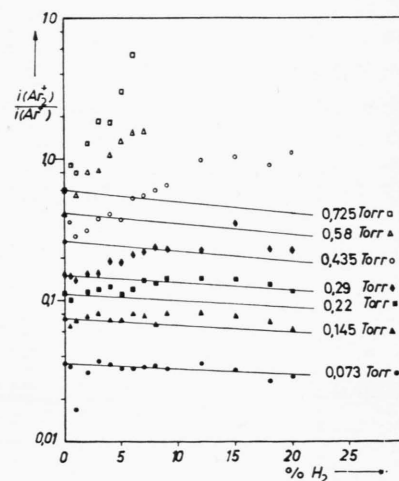


Abb. 14. Gang von  $i(Ar_2^+)/i(Ar^+)$  mit dem  $H_2$ -Gehalt unter verschiedenen Totaldrücken.

← Abb. 12 a – c. Relativintensitäten der Ionenströme bei festem Totaldruck in Abhängigkeit vom  $H_2$ -Gehalt.



Primär	(I)	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$
	(II)	$\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e^-$
	(III)	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}' + e^-$
	(IV)	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^m + e^-$
	(V)	$\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H} + \text{H} + e^-$
	(VI)	$\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + 2e^-$
Sekundär	(1)	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$
	(2)	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$
	(3)	$\text{Ar}' + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + e^-$
	(4)	$\text{Ar}^m + \text{H} \rightarrow \text{ArH}^+ + e^-$
	(5)	$\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$
Tertiär	(a)	$\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$

Tab. 3.

Aus dem angegebenen Reaktionsschema ergibt sich noch, daß  $q_{21}$  mit steigendem  $\text{H}_2$ -Gehalt zunehmen muß, sobald infolge genügender Stoßzahlen (Druck) die Sekundärprozesse von  $\text{Ar}^+$  wirksam werden. Dies ist in Abb. 14 dargestellt. Die abfallenden Geraden bedeuten die Erwartungswerte von  $q_{21}$  beim jeweiligen Argon-Partialdruck ohne Sekundärprozesse.

Frau F. BERTHOLD sei für ihre Hilfe bei den Messungen bestens gedankt.

## Genaue Relativmessungen des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotopen-Verhältnisses mit Hilfe eines Doppel-Multiplier-Systemes\*

VON WALTER SEIBT \*\*, RAINER LUDWIG \*\* und HEINZ EWALD \*\*

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Z. Naturforschg. 18 a, 1288—1295 [1963]; eingegangen am 5. September 1963)

An einem Massenspektrometer wurde ein Doppelauffängersystem erprobt, welches einen speziell hergestellten Doppelmultiplier enthält. Damit können Vergleiche der Isotopenhäufigkeits-Verhältnisse  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  von Strontium-Proben verschiedener Herkunft mit einer relativen Genauigkeit von 0,2 bis 0,5% durchgeführt werden. Voraussetzung ist dabei die sorgfältige, reproduzierbare Einstellung der zu vergleichenden Massenlinien 86 und 87, darüber hinaus in zusätzlich notwendigen Messungen auch der Linien 87 und 88 auf die Spalte des Auffängersystems.

Frühere Untersuchungen<sup>1</sup> an Proben gewöhnlichen Strontiums, die aus Kalkgesteinen verschiedener geologischer Herkunft extrahiert waren, hatten bestätigt, daß nachweisbare Schwankungen des Isotopenhäufigkeitsverhältnisses  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  auftreten, die bis zu etwa 1% betragen. Diese Untersuchungen wurden mit einem Massenspektrometer durchgeführt, welches mit einer thermischen Dreifaden-Ionenquelle<sup>2</sup> ausgerüstet war und bei welchem die Registrierung der Spektren mittels eines Sekundärelektronenvervielfachers und eines Kompensationslinienschreibers erfolgte. Die dabei erreichte Genauigkeit belief sich auf etwa 2 bis 3 Promille. Sie wurde in erster Linie durch die zeitlichen Intensitätsschwankungen des Ionenstromes begrenzt.

Um die erhaltenen Ergebnisse sicherzustellen und zu verfeinern, wurde der Versuch unternommen, bei

den weiteren Messungen die Genauigkeit wesentlich zu steigern. Durch einige Änderungen an der Ionenquelle wurde ihre Ergiebigkeit und die Konstanz des Ionenstromes beträchtlich erhöht. Weiterhin wurde ein Doppelauffängersystem entwickelt, welches einen speziell hergestellten Doppelmultiplier enthält. Es hat sich gezeigt, daß damit Relativmessungen des Isotopenhäufigkeitsverhältnisses mit einer Genauigkeit von 0,2 bis 0,5% vorgenommen werden können.

### 1. Die Ionenquelle

Als Ionisierungsfaden wurde Rheniumband (0,5 mm  $\times$  0,025 mm Querschnitt) verwendet. An Stelle der Probefäden wurden zwei Verdampfungsöfchen für die Substanzen vorgesehen, deren Querschnitt in Abb. 1 wiedergegeben ist. Sie bestehen aus kleinen glasierten

\* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation „Genaue Messung des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses mit Hilfe eines Doppel-Multiplier-Systemes“ des Diplom-Physikers WALTER SEIBT.

\*\* Neue Anschrift: II. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität, 63 Gießen, Arndtstraße 2.

<sup>1</sup> W. URBACH, W. ACKERMANN, H. EWALD u. R. LUDWIG, Z. Naturforschg. 17 a, 273 [1962].

<sup>2</sup> M. G. INGRAM u. W. A. CHUPKA, Rev. Sci. Instrum. 24, 518 [1953].