

# Ionenbildung im Stickstoff<sup>1</sup>

Von F. J. COMES und W. LESSMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **19 a**, 65—70 [1964]; eingegangen am 14. Oktober 1963)

*Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet*

Mit einem Seya-Namioka-Monochromator und einem Vierpol-Massenspektrometer wurde eine massenspektrometrische Analyse der Photoionisation des Stickstoffs bis zur Photonenenergie von 28,6 eV (434 Å) durchgeführt. Spektroskopisch bekannte, hochangeregte Zustände des neutralen N<sub>2</sub>-Moleküls sowie dessen Ionisationspotential wurden gemessen. Diese hochangeregten Zustände werden dadurch nachgewiesen, daß sie durch einen strahlungslosen Zerfall in den Ionenzustand übergehen.

Unterhalb von 511 Å tritt die Bildung von N<sup>+</sup> durch dissoziative Ionisation auf, die in Abhängigkeit von der Photonenenergie gemessen wurde.

Bei höherem N<sub>2</sub>-Druck in der Ionenquelle werden auch oberhalb von 511 Å N<sup>+</sup>-Ionen gebildet. Hierfür wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der die Bildung von N<sup>+</sup> durch Umladung eines N<sub>2</sub><sup>+</sup> im Grundzustand im Stoß mit einem N<sub>2</sub>-Molekül und anschließende Dissoziation des angeregten umgeladenen N<sub>2</sub><sup>+</sup> bewirkt.

Für die genannten Ionisierungsprozesse werden Wirkungsquerschnitte angegeben.

In verschiedenen vorausgegangenen Arbeiten wurde die Photoionisation von Gasen untersucht<sup>2</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß die Messung von Anregungszuständen des neutralen Stickstoffmoleküls mit Hilfe der Photoionisation möglich ist. Außerdem wurden Untersuchungen der N<sup>+</sup>-Bildung bei N<sub>2</sub>-Drucken von 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-3</sup> Torr in der Ionenquelle des Massenspektrometers durchgeführt. Dieses führte zur Aufklärung des Bildungsmechanismus für die Stickstoffatomionen, welche oberhalb von 511 Å, dem Appearance-Potential des N<sup>+</sup>, durch dissoziative Ionisation des N<sub>2</sub> gebildet werden.

Absorbiert ein Molekül ein Lichtquant, dessen Energie größer als die niedrigste Ionisierungsenergie ist, so kann das Molekül durch direkte Abtrennung eines Elektrons in den Ionenzustand gebracht werden. Andererseits kann ein fester gebundenes Elektron hochangeregt werden, wenn die Photonenenergie mit der Energie eines Anregungszustandes des Moleküls übereinstimmt. Während es sich im ersten Falle oberhalb der Ionisierungsgrenze um eine Ionisation unter kontinuierlicher Absorption von Strahlung handelt, tritt im zweiten Fall eine Resonanzabsorption auf.

Die Methode der Messung von Anregungszuständen von Atomen und Molekülen mit Hilfe der Photoionisation beruht auf der Tatsache, daß oberhalb

der Ionisierungsgrenze angeregte neutrale Zustände dazu neigen, durch einen strahlungslosen Prozeß in ein Ion und Elektron zu zerfallen, wenn die Auswahlregeln für den Übergang erfüllt sind. Da es sich bei der Photoanregung um einen Resonanzvorgang handelt, hebt sich ein solcher Prozeß auf Grund der stark unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten von direkter und Auto-Ionisation aus dem gleichzeitig vorhandenen Ionisationskontinuum besonders deutlich heraus. Durch die inneratomare Störung wird die Lebensdauer des hochangeregten Zustandes verkürzt, was sich in einer Verbreiterung des Autoionisations-Peaks zeigt. Aus der Breite der Autoionisations-Peaks können Rückschlüsse auf die quantenmechanische Störung gezogen werden.

Während die direkte Photoionisation nach (1) verläuft, geht der Prozeß der Autoionisation in zwei Schritten vor sich (2) :



Das gebildete N<sub>2</sub><sup>+</sup> kann bei genügender Photonenenergie angeregt sein.

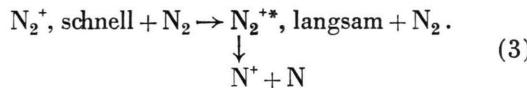
Bei höheren Drucken (> 10<sup>-4</sup> Torr) konnte im Massenspektrum des N<sub>2</sub> ein Ion festgestellt werden, das die Massenzahl 14 besitzt, und dessen Auftritts-

<sup>1</sup> Diese Arbeit enthält wesentliche Teile der Dissertation von W. LESSMANN. — F. J. COMES u. W. LESSMANN, Mitteilung auf der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Mainz, Mai 1963.

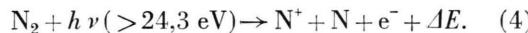
<sup>2</sup> F. J. COMES u. W. LESSMANN, Z. Naturforsch. **16 a**, 1038, 1396 [1961]; **17 a**, 704 [1962].



potential mit dem des  $\text{N}_2^+$  identisch ist. In der Ionenquelle des Massenspektrometers vermögen die gebildeten  $\text{N}_2^+$ -Ionen im Stoß mit  $\text{N}_2$ -Molekülen von diesen ein Elektron aufzunehmen und bei genügender kinetischer Energie ein angeregtes  $\text{N}_2^{+*}$  zu bilden. Ist die Anregungsenergie hoch genug, so kann das  $\text{N}_2^{+*}$ -Ion unter Bildung von  $\text{N}^+$  und  $\text{N}$  zerfallen:



Gleichzeitig mit dieser  $\text{N}^+$ -Bildung tritt bei Photonenenergien über 24,3 eV die dissoziative Ionisation des  $\text{N}_2$  auf, die zur weiteren Bildung von  $\text{N}^+$  führt:



Beide Prozesse können sowohl durch Druckmessungen [(4) ist linear vom Druck abhängig, (3) quadratisch] als auch durch eine Messung der Wellenlängenabhängigkeit der  $\text{N}^+$ -Bildung voneinander getrennt werden, wie in den späteren Ausführungen gezeigt wird.

Durch eine Berechnung des  $\text{N}_2$ -Druckes in der Ionenquelle lassen sich die Wirkungsquerschnitte der Reaktionen (1) bis (4) angeben.

### Meßanordnung

Die experimentelle Anordnung besteht aus einem Seya-Namioka-Monochromator und einem Vierpol-Massenspektrometer. Abb. 1 gibt eine etwa maßstabsgerechte Wiedergabe der Apparatur.

Der das Gitter einschließende Hauptteil des Monochromators wurde aus Edelstahlteilen zusammengeschweißt<sup>3</sup>, um eine möglichst genaue Festlegung des Winkels von  $70^\circ 15'$ , den die Mittelstrahlen des optischen Strahlenganges miteinander bilden müssen, zu gewährleisten. Die den Ein- und Austrittsspalten tragenden Rohre sind über Federbälge an das Hauptvakuumgefäß des Monochromators angeschlossen. Die Federbälge dienen sowohl zur Justierung des richtigen Bild- und Gegenstandsabstandes als auch dazu, Ein- und Austrittsspalten mit der Gitternormalen in eine Ebene zu bringen. Das Gitter ist ein aluminiertes Konkavgitter von Bausch und Lomb mit 1200 Furchen pro Millimeter, einem Blaze für 1700 Å und einem Gitterradius von 998,8 mm. Durch eine Maske wird der größte Teil der geritzten Fläche von  $40 \times 80 \text{ mm}^2$  freigegeben. Der Gitterhalter ist drehbar auf einem Kugellager gehalten, ruht in der Waagerechten und auch in der Senkrechten auf einer verstellbaren Dreipunkthalterung und kann um die Gitternormale gedreht werden. Dadurch ist eine exakte Fokussierung möglich. Über einen Hebelmechanismus kann das Gitter mit Hilfe eines Elektromotors mit Untersetzungsgetriebe und Mikrometerschraube um die senkrechte Achse gedreht werden. Die Geschwindigkeiten, mit denen das Spektrum durchlaufen werden kann, sind 36, 18 und 9 Å pro Minute in erster und 18, 9 und 4,5 Å in zweiter Ordnung. Ein- und Austrittsspalten haben die Größe  $0,5 \times 3$  oder  $0,5 \times 6 \text{ mm}^2$ .

Durch das Gitter und die Spaltbreiten ist das Auflösungsvermögen des Monochromators festgelegt. In erster Ordnung besitzen die Linien eine Halbwertsbreite von 4 Å, in zweiter Ordnung von 2 Å. Im Energiemaßstab entspricht dem bei 800 Å 0,08 bzw. 0,04 eV.

Als Lichtquelle dient eine kondensierte Niederdruck-Hochspannungskapillarfunkentstrecke, die bei einem Betriebsdruck von einigen  $10^{-1}$  Torr Luft oder Argon in

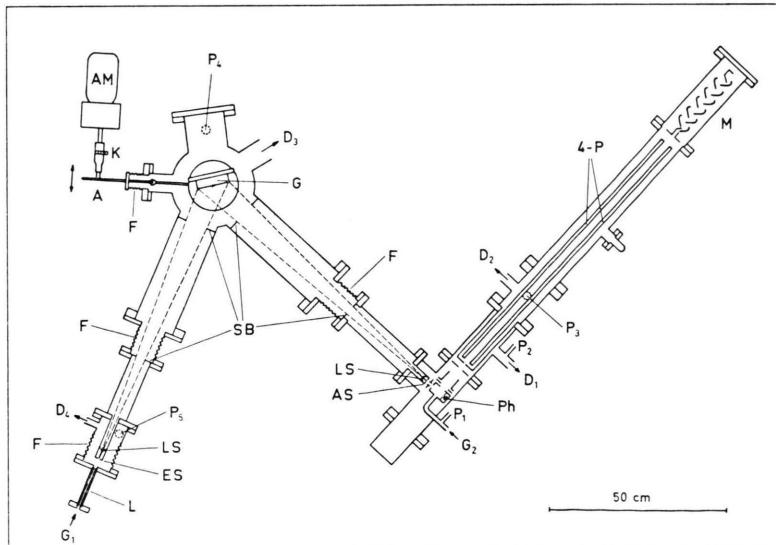


Abb. 1. Apparatur zur Messung der Photoionisation.

- A = Antrieb
- AM = Antriebsmotor
- AS = Austrittsspalten
- $D_1 - D_4$  = Pumpstutzen
- ES = Eintrittsspalten
- F = Federbälge
- G = Gitter
- $G_1$  = Gaseinlaß für die Lichtquelle
- $G_2$  = Gaseinlaß für die Ionenquelle
- K = Kontakt des Antriebes
- L = Lichtquelle
- LS = Lichtsäcke
- M = Multiplier
- Ph = Photozelle
- $P_1 - P_5$  = Druckmeßstellen
- SB = Streulichtblenden
- 4-P = Vierpolstäbe des Massenspektrometers

<sup>3</sup> Die Anfertigung der Rohteile und die Schweißung wurde von der Firma Canzler in Düren ausgeführt.

der Kapillare ein intensitätsstarkes Linienspektrum liefert. Zwischen 400 und 800 Å können 76 Linien zur Messung der Photoionisation benutzt werden. Die Intensität dieser Linien am Austrittsspalt des Monochromators reicht von  $2 \cdot 10^7$  bis  $1,6 \cdot 10^{10}$  Quanten pro Sekunde und hat ihren Schwerpunkt bei  $10^9$  Quanten pro Sekunde. Die Entladung wird mit Netzfrequenz betrieben, so daß pro Sekunde 50 Lichtimpulse von einigen  $10^{-6}$  Sekunden Dauer erzeugt werden. Die elektrische Energie pro Entladung beträgt maximal 1 Joule. Zur Abführung der Wärme wird die Lichtquelle mit einem Gebläse gekühlt. Die Schwankungen der abgestrahlten Linienintensität sind nicht größer als 2%.

An den in Abb. 1 angegebenen Stellen  $D_1$  bis  $D_4$  wird die Gesamtapparatur durch Öldiffusionspumpen evakuiert. Hierdurch ist es möglich, im Monochromator und auch im Analysatorraum des Massenspektrometers ein Vakuum von einigen  $10^{-6}$  Torr aufrechtzuerhalten, wenn die Lichtquelle einen Druck von einigen  $10^{-1}$  Torr, die Ionenquelle einen Druck von einigen  $10^{-3}$  Torr hat.

Die Ionenquelle ist in Abb. 2 skizziert. Als Photendetektor dient eine Nickel-Photozelle. Die Ionenquelle hat eine zylinderförmige Sammellinse, die einen Teil des spaltförmigen Ionenbündels auf die kreisförmige Eintrittsblende des Massenspektrometers abbildet.

Das Massenfilter<sup>4</sup> hat bei diesen Versuchen ein Auflösungsvermögen von etwa 25, welches für die Untersuchungen im Stickstoff ausreichend ist. Der verhältnismäßig geringe Wert ergab sich dadurch, daß bei gleichzeitig vorhandener hoher Transmission eine große Einschlußblende benutzt werden konnte.

Zur Ionenanzeige dient ein offener 17-stufiger CuBe-Multiplier (ETH Zürich), der bei einer angelegten Gleichspannung von 3,8 kV einen Verstärkungsfaktor für Stickstoffionen von ungefähr  $10^5$  hat.

### Durchführung der Messungen

Zur Messung der Photoionisation wird das Massenspektrometer auf die gewünschte Masse eingestellt. Dann wird das UV-Spektrum bei konstantem Ionquellendruck mit einer der drei möglichen Geschwindigkeiten durchfahren. Auf zwei getrennten Schreibern

werden gleichzeitig die verstärkten Ströme des photoelektrischen UV-Detektors wie auch des Ionenstromdetektors registriert. Der Motor des Gitterantriebs betätigt bei jeder Umdrehung der Mikrometerschraube einen elektrischen Kontakt, der über ein Relais beiden Schreibern einen kurzen Spannungsimpuls von 5 mV erteilt. Dadurch erscheinen auf den Registrierstreifen synchrone Impulse, die eine genaue Zuordnung ermöglichen und damit die Meßgenauigkeit erhöhen. Die Geschwindigkeit ist so eingestellt, daß dem Impulsabstand in erster Ordnung ein Wellenlängenabstand von 50 Å entspricht. Hierdurch ist eine sehr genaue Wellenlängenzuordnung möglich.

Das Gitter ist mit einem Blaze für 1700 Å versehen. Gemessen wird bevorzugt in der zweiten Ordnung des Spektrums. Dadurch wird neben der höheren Auflösung eine größere Intensität des Lichtes um 800 Å erreicht. Um diese Messung zu ermöglichen, müssen alle Linien erster, dritter und höherer Ordnungen ermittelt werden, die im Meßgebiet der zweiten Ordnung liegen und bei ihrem Vorhandensein das Meßergebnis verfälschen können. Wegen der geringen Empfindlichkeit der Photozelle für Spektrallinien oberhalb 1000 Å wird hier die erste Ordnung praktisch nicht mehr registriert. Es braucht nur ihr Einfluß auf die Photozellenregistrierung beachtet zu werden, da die Photonenenergie zur Ionisierung nicht ausreicht. Linien, die keine  $N_2^+$ -Ionen bilden, gehören der ersten Ordnung an. Mißt man nacheinander z. B. die Photoionisation von  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $A$ ,  $Ne$  und  $He$ , so ist es möglich, alle Linien genau zuzuordnen. Spektrallinien sehr hoher Ordnungen spielen keine Rolle, da das geringe Reflexionsvermögen des Gitters für sehr kurzwelliges UV diese nicht mehr zur Registrierung bringt. Schwierigkeiten treten dann auf, wenn sich das Licht am Austrittsspalt aus zwei Komponenten verschiedener Ordnung zusammensetzt. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten kann aber durch die beschriebene Methode der Photoionisation verschiedener Gase fast immer gemessen werden. Wenn auf diese Weise die Photoionisation des Stickstoffmoleküls durchgeführt worden war, wurde die Ionenbildung in erster Ordnung ebenfalls untersucht. Eventuell verbliebene Schwierigkeiten in der Identifizierung konnten hierdurch beseitigt werden. Nachdem auf diese Weise das gesamte interessierende Emissionsspektrum der Licht-

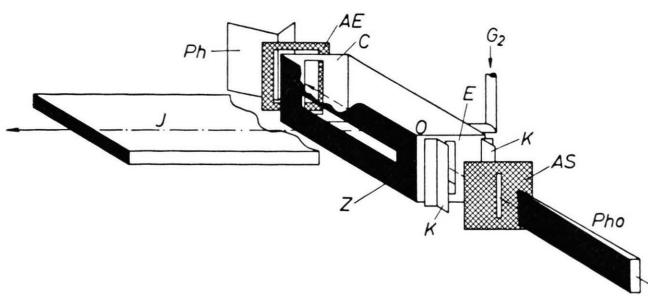


Abb. 2. Skizze der Ionenquelle.

Pho	= eintreffender Photonenstrahl
AS	= Ausgangsspalt des Monochromators
K	= Ablenk kondensator für die am Eintrittsspalt (E) der Ionenquelle erzeugten Photoelektronen
C	= Austrittsspalt der Ionenquelle für die Photonen
Ph	= Nickel-Photozelle
AE	= Auffangelektrode der Photozelle
Z	= Ziehblende
J	= aus der Ionenquelle austretender Ionenstrahl
G <sub>2</sub>	= Gaseinlaß

<sup>4</sup> W. PAUL, H. P. REINHARD u. U. VON ZAHN, Z. Phys. 152, 143 [1958].

quelle zugeordnet ist, kann die qualitative und quantitative Untersuchung der Photoionisation von Gasen durchgeführt werden.

Zur quantitativen Durchführung der Messungen ist es jedoch erforderlich, den Druck in der Ionenquelle zu bestimmen. An drei Meßstellen wurde der Druck beobachtet: 1. in der Gaszuleitung zur Ionenquelle, 2. in einem Pumpstutzen des Ionenquellengehäuses und 3. im Analysatorteil des Massenspektrometers ( $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  in Abb. 1). Da bei der Bestimmung des Druckes in der Ionenquelle dieser Raum selbst nicht abgepumpt wurde und die Ionenquelle vollkommen offen gebaut ist, läßt sich aus den Druckangaben der drei Meßstellen sowie den bekannten Strömungswiderständen der Zuleitung der Druck im Ionisationsraum angeben. Ein Vergleich des bei einem bestimmten Druck gemessenen Ionenstromes mit einer von WEISSLER und Mitarbeitern<sup>5</sup> durchgeföhrten Absorptionsmessung bei der starken Linie 776 Å ergibt unter der Annahme, daß alle absorbierten Quanten zur Ionenbildung beitragen, eine gute Übereinstimmung.

Allen Messungen der relativen wie auch der absoluten Ionenausbeute liegt die absolute Bestimmung der Photoelektronenausbeute des Nickels von WEISSLER und Mitarbeitern<sup>6</sup> zugrunde.

### Diskussion der Meßergebnisse

In einer früheren Arbeit<sup>2</sup> konnten wir zeigen, daß im untersuchten Wellenlängenbereich von 796 bis 618 Å das Phänomen der Autoionisation ein

auffallendes Merkmal der Photoionisationskurve ist und die gefundenen Maxima der Ionisierung weitgehend im Einklang mit spektroskopischen Absorptionslinien stehen<sup>7</sup>, soweit es die Meßgenauigkeit zuläßt. Die Messung mit Photonen eines Linienspektrums ist dann mit Schwierigkeiten verbunden, wenn die Ionisierungskurve eine starke Struktur aufweist, wie es für das Stickstoffmoleköl in dem gegebenen Energiebereich der Fall ist. Verändert sich das Emissionsspektrum dieser Lichtquelle z. B. durch eine Änderung ihres Aufbaues, so kann bei dieser Art der Messung das Bild der Ionisationskurve eine leichte Änderung erfahren. Dieses ist auch bei der in Abb. 3 gezeigten erneuten Messung der Photoionisationskurve des Stickstoffs der Fall. Die gemessene Ionisierungskurve zeigt, daß mit zunehmendem Abstand von der Ionisierungsgrenze die Wahrscheinlichkeit für Autoionisation kleiner und die Ionisationskurve oberhalb 661 Å ( $B^2 \Sigma_u^+$ -Zustand) fast strukturlos wird. Außerdem nimmt der Wirkungsquerschnitt für die Bildung von  $N_2^+$ -Ionen durch Photoabsorption für höhere Energien langsam ab. An den Stellen starker Absorption in der Nähe der Ionisierungsgrenze beträgt der gemessene maximale Wert des Wirkungsquerschnittes  $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ , während oberhalb des  $B^2 \Sigma_u^+$ -Zustandes Werte zwischen 4 und  $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  gefunden werden.

Da das Gitter einen Blaze für 1700 Å besitzt, nimmt die Intensität der Linien am Austrittsspalt des Monochromators stark ab. Das Auftrittspotential für die Bildung von  $N^+$  durch dissoziative Ionisation des  $N_2$  [siehe Reaktion (4)] wird mit 24,3 eV angegeben (510 Å)<sup>8</sup>. Die hier zur Messung ausnutzbaren Linien haben Intensitäten, die etwa 1/1000 derjenigen in der Nähe des Ionisationspotentials des  $N_2$  betragen. Außerdem ist nach anderen Messungen<sup>9</sup> der Wirkungsquerschnitt für den Prozeß (4) etwa gleich 1/100 desjenigen für die  $N_2^+$ -Bildung, so daß die wellenlängenabhängige Messung von (4) ein schwieriges meßtechnisches Problem darstellt. Um eine genügende Ionenstromintensität zu ermöglichen, mußte der Druck in der Ionenquelle erhöht werden (1 bis  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr). Bei diesen Drucken wird aber im Driftraum der Ionen ein Prozeß meßbar, der zur Umladung der  $N_2^+$ -Ionen führt. Haben

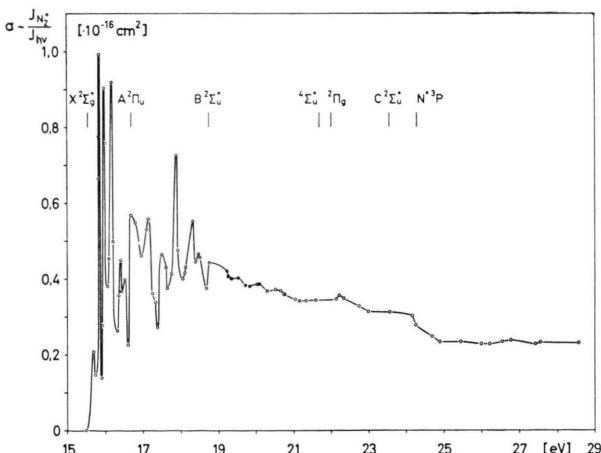


Abb. 3. Ionenausbeute des Stickstoffs in Abhängigkeit von der Photonenergie.

<sup>5</sup> G. L. WEISSLER, P. LEE u. E. I. MOHR, J. Opt. Soc. Amer. **42**, 84 [1952].

<sup>6</sup> W. C. WALKER, N. WAINFAN u. G. L. WEISSLER, J. Appl. Phys. **26**, 1316 [1955].

<sup>7</sup> R. E. WORLEY, Phys. Rev. **64**, 207 [1943]. — R. E. WORLEY u. F. A. JENKINS, Phys. Rev. **54**, 305 [1938]. — R. E. WOR-

LEY, Phys. Rev. **89**, 863 [1953]. — J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. **36**, 789 [1930].

<sup>8</sup> D. C. FROST u. C. A. McDOWELL, Proc. Roy. Soc., Lond. **236**, 278 [1956].

<sup>9</sup> G. L. WEISSLER, J. A. R. SAMSON, M. OGAWA u. G. R. COOK, J. Opt. Soc. Amer. **49**, 338 [1959].

die stoßenden  $\text{N}_2^+$ -Ionen genügend kinetische Energie, so kann die Reaktion (3) ablaufen. Es werden dann auch unterhalb von 24,3 eV  $\text{N}^+$ -Ionen erzeugt. Das verwendete Massenfilter fokussiert aber gleichzeitig alle Ionen mit gleichen  $e/m$ -Werten unabhängig von ihrer Anfangsenergie. Da der Prozeß (3) quadratisch, (4) aber linear mit dem Druck in der Ionenquelle verläuft, tritt ersterer für höhere Drücke immer deutlicher in Erscheinung.

Es wurden verschiedene Messungen zur Prüfung des Prozesses (3) durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß das  $\text{N}^+/\text{N}_2^+$ -Verhältnis so lange eine lineare Funktion des Druckes in der Ionenquelle war, als dieser nicht zu einer merklichen Streuung der primären  $\text{N}_2^+$ -Ionen führte (Abb. 4). Auch ist der gemessene Ionstrom der Masse 14 eine lineare Funktion der Anzahl der den Ionisationsraum durchset-

gebnisse stehen nicht unbedingt im Widerspruch miteinander, da beim Stoß mit Photonen nur optisch erlaubte Übergänge angeregt werden können. Für das  $\text{N}_2$ -Molekülion ist aber bei Elektronenstoßexperimenten von CERMAK und HERMAN<sup>11</sup> ein verbotener Übergang in den  ${}^4\Sigma_u^+$ -Zustand, der für die  $\text{N}_3^+$ -Bildung verantwortlich gemacht wird, gefunden worden.

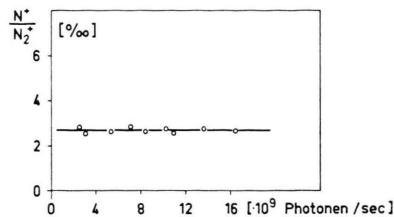


Abb. 5.  $\text{N}^+/\text{N}_2^+$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der Intensität der Photonen.

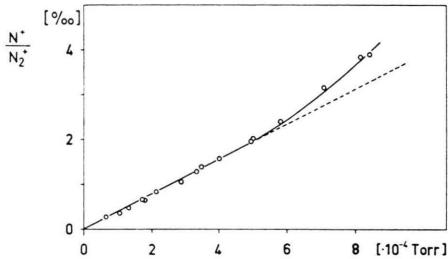


Abb. 4.  $\text{N}^+/\text{N}_2^+$ -Verhältnis als Funktion des  $\text{N}_2$ -Druckes in der Ionenquelle.

zenden Photonen, d. h., das  $\text{N}^+/\text{N}_2^+$ -Verhältnis ist unabhängig von diesem Wert (Abb. 5). Die Messung der Wellenlängenabhängigkeit dieses Verhältnisses (Abb. 6) zeigt, daß die  $\text{N}^+$ -Bildung im Ionisationspotential des  $\text{N}_2$  beginnt und bis zur Energie von 24,3 eV von der Energie der ionisierenden Photonen unabhängig ist. Dieses läßt deutlich erkennen, daß bei der hier gemessenen Bildung von  $\text{N}^+$  im Stoß von  $\text{N}_2^+$ -Ionen mit neutralen  $\text{N}_2$ -Molekülen keine mit der Dissoziationsenergie des  $\text{N}_2^+$ -Ions (8,72 eV) vergleichbare Anregungsenergie des stoßenden Partners vorhanden ist. Diese Anregungsenergie müßte zu einer deutlichen Vergrößerung des  $\text{N}^+/\text{N}_2^+$ -Verhältnisses führen. Demgegenüber stehen Ergebnisse von McGOWAN und KERWIN<sup>10</sup>, die bei ähnlichen Experimenten mit Elektronenstoß ein energieabhängiges Verhältnis messen. Diese beiden Er-

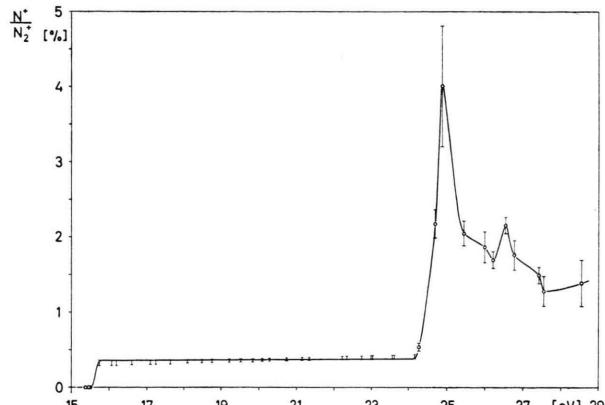


Abb. 6.  $\text{N}^+/\text{N}_2^+$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der Photonenergie.

Hat das Molekülion eine höhere kinetische Energie, so sollte der Wirkungsquerschnitt für die Bildung des  $\text{N}^+$ -Ions nach (3) größer sein. Nach der adiabatischen Theorie von MASSEY<sup>12</sup> wäre für eine kinetische Energie von 17 keV das Maximum des Wirkungsquerschnittes zu erwarten. Für  $\text{N}_2^+$ -Ionen, deren Energie von 50 bis 600 eV ansteigt, wächst auch der Wirkungsquerschnitt für die  $\text{N}^+$ -Bildung in der in Abb. 7 gezeigten Weise. In die Figur eingefügt sind Werte von GUSTAFSSON und LINDHOLM<sup>13</sup>, die diese in einer Stoßanordnung, bei der die sto-

<sup>10</sup> W.M. McGOWAN, private Mitteilung.

<sup>11</sup> V. CERMAK u. Z. HERMAN, Collection Czech. Chem. Commun. **27**, 1439 [1962].

<sup>12</sup> H.S.W. MASSEY u. E.H.S. BURHOP, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Oxford University Press, Oxford 1956.

<sup>13</sup> E. GUSTAFSSON u. E. LINDHOLM, Arkiv Fysik **8**, 257 [1954].

benden  $\text{N}_2^+$ -Ionen durch 70 eV-Elektronen erzeugt wurden, gemessen haben.

Schon in Abb. 6 war zu sehen, daß oberhalb einer Photonenenergie von etwa 24,3 eV (510 Å) das  $\text{N}^+/\text{N}_2^+$ -Verhältnis energieabhängig wird. Es ist aus

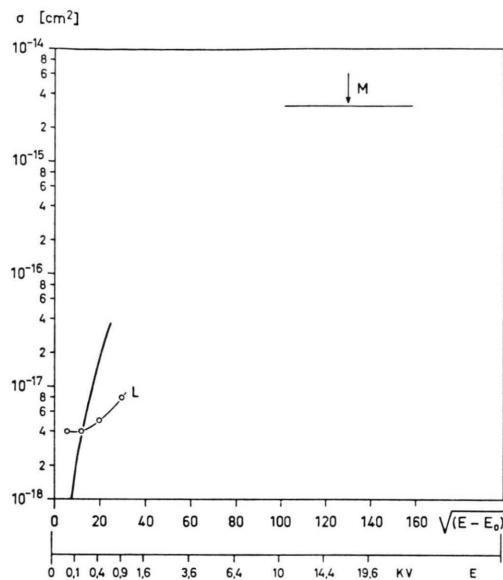


Abb. 7. Bildungsquerschnitt für  $\text{N}^+$ -Ionen im Stoß von  $\text{N}_2^+$ -Ionen mit  $\text{N}_2$  in Abhängigkeit von der Energie der  $\text{N}_2^+$ -Ionen.

Elektronenstoßexperimenten bekannt, daß dieses die Grenze für die dissoziative Ionisation des  $\text{N}_2$ -Moleküls [Prozeß (4)] ist. Nehmen wir an, daß die Umladungsreaktion zur Erzeugung von  $\text{N}^+$ -Ionen auch oberhalb von 24,3 eV von der Energie der Photonen

unabhängig ist, dann kann durch eine einfache Subtraktion der Anteil der durch Reaktion (4) gebildeten  $\text{N}^+$ -Ionen abgetrennt werden (Abb. 8).

Die Linienzahl und die Intensität der Linien am Monochromator-Ausgangsspalt werden unterhalb 510 Å sehr gering, so daß für die Kurve in Abb. 8 nur 12 Meßpunkte zur Verfügung stehen. Außerdem muß gleichzeitig der Druck in der Ionenquelle erhöht werden bis in einen Bereich ( $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  Torr), in dem die Linearität des oberhalb von 510 Å gemessenen  $\text{N}^+/\text{N}_2^+$ -Verhältnisses (Abb. 3) nicht mehr gewahrt ist. Deshalb kann für die Bildung der  $\text{N}^+$ -Ionen durch dissoziative Ionisation nur ein maximaler Bildungsquerschnitt angegeben werden, wie es Abb. 8 zeigt. Der Querschnitt besitzt für eine Photonenenergie von 24,27 eV bereits einen meßbaren Wert. Die Genauigkeit der Energieangabe ist hier  $\pm 0,1$  eV, da in der ersten Ordnung des Spektrums gemessen wurde. Die  $\text{N}^+$ -Bildung zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Photonenenergie und hat für etwa 25 eV (gemessener Wert 24,9 eV) ein Maximum. Eine frühere Messung von WEISSLER<sup>9</sup> und Mitarbeitern zeigt einen wesentlich flacheren Verlauf. Sie wurde aber in dem hier vorliegenden Meßbereich nur für vier verschiedene Photonenenergien durchgeführt. Die kleineren Meßfehler der  $\text{N}^+$ -Kurve (Abb. 8) gegenüber denjenigen des vergleichbaren Kurventeils von Abb. 6 entstehen daher, daß die Meßpunkte der letzteren Kurve bei kleineren Drucken gewonnen wurden und dadurch im kurzweligen Teil mit einem größeren Fehler behaftet sind. Dieses erklärt auch die geringen Unterschiede im Verlauf beider Meßkurven.

Die Verwendung eines Massenfilters hat es ermöglicht, nicht nur die direkte Bildung von  $\text{N}_2^+$ - und  $\text{N}^+$ -Ionen durch Absorption von Photonen, sondern auch die Entstehung von  $\text{N}^+$ -Ionen durch Stoß der Stickstoffmolekülionen im eigenen Gas zu untersuchen. Ähnliche Messungen werden z. Zt. auch an anderen Gasen durchgeführt, um einen besseren Einblick in den Mechanismus der Ionenbildung in einfachen Gasen zu ermöglichen.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. GROTH für die ständige Förderung unserer Arbeit und dem Cambridge Research Directorate für die Bereitstellung von Mitteln für ihre Durchführung. Ebenfalls danken wir Frau M. KLINGAUF, die bei der Durchführung der Messungen und Anfertigung der Zeichnungen geholfen hat.

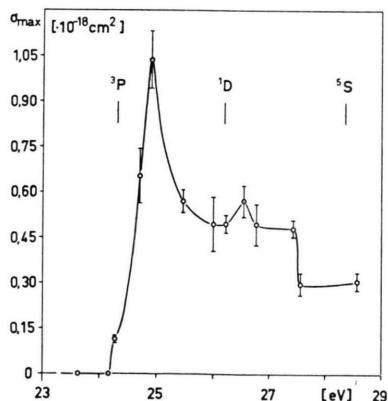


Abb. 8. Bildungsquerschnitt für  $\text{N}^+$ -Ionen durch Photonenstoß in Abhängigkeit von der Energie der Photonen.