

Eine Methode zum Nachweis langsamer Elektronen aus der Anregung und Ionisation von Molekeln durch Elektronenstoß

Von G. JACOBS und A. HENGLEIN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin-Wannsee, und
Radiation Research Laboratories, Mellon Institute, Pittsburgh, Pa.

(Z. Naturforschg. **19 a**, 906–910 [1964]; eingegangen am 6. April 1964)

A new type of secondary negative ions was found in mixtures of "indicator-compounds" such as methyl iodide and sulfur hexafluoride with sulfur dioxide, carbon disulfide, xenon and many other substances. It is shown that the precursors of these secondary ions are free electrons of low kinetic energy which are produced in collisions of fast electrons with gas molecules. For example, sulfur dioxide was found to possess three discrete levels between about 2 and 8 eV which are frequently excited by electrons according to $\text{SO}_2 + e^- \rightarrow \text{SO}_2^* + e_0^-$, where the electron e_0^- has nearly no kinetic energy and therefore is readily captured by an indicator molecule. Similarly, slow electrons were found to be formed in various excitation and ionization processes (including double and triple ionization) in xenon. This "indicator" method may generally be used to study excitation and ionization processes in which slow electrons are produced.

Über Reaktionen negativer Ionen, die im Massenspektrometer durch Beschuß von Gasen mit langsamen Elektronen erzeugt werden, mit neutralen Gasmolekeln ist vor einiger Zeit ausführlich berichtet worden^{1, 2}. Solche negativen Ion-Molekel-Reaktionen lassen sich leicht nachweisen, wenn das negativ geladene Produkt-Ion beobachtet werden kann. Während für die primären, durch Elektronenstoß gebildeten Ionen ein linearer Zusammenhang zwischen ihrer Intensität und dem Gasdruck in der Ionisierungskammer besteht, steigt die Intensität der sekundären Ionen mit dem Quadrat des Druckes an. Die Zuordnung eines sekundären Ions zu dem entsprechenden primären gelang in allen Fällen durch den Vergleich der Ausbeutekurven, d. h. der Abhängigkeit der Ionenintensität von der Elektronenbeschleunigungsspannung, und zwar muß die Kurve des sekundären Ions dieselbe Form wie die des primären Ions haben. Die Ausbeutekurve für negative Ionen zeigt bekanntlich einen charakteristischen Verlauf mit einem oder mehreren Resonanzmaxima, die für die Produkt- und Reaktand-Ionen an derselben Stelle liegen. Unsere Methode zur Untersuchung solcher Reaktionen negativer Ionen ist anschließend von CURRAN³ sowie von KRAUS et al.⁴ angewendet worden; sie bestätigten unsere Ergebnisse, KRAUS et al. fanden zusätzlich eine Reihe von neuen Ladungsübertragungsreaktionen negativer Ionen.

In zahlreichen Gasmischen beobachteten wir aber sekundäre negative Ionen, d. h. Ionen, deren Intensität proportional dem Quadrat des Gasdruckes ist, deren Ausbeutekurven aber nicht die geringste Ähnlichkeit mit der Kurve irgendeines primären negativen Ions haben. Sekundäre Ionen dieser Art treten besonders in Gemischen zweier Gase auf, von denen eines sehr langsame Elektronen mit hohem Wirkungsquerschnitt einfängt. Im folgenden beschreiben wir einige solcher Effekte für verschiedene Gasmischungen, um zu zeigen, daß alle jene sekundären Ionen einen gemeinsamen Vorgänger haben, nämlich langsame Elektronen aus der Wechselwirkung relativ energiereicher Elektronen mit Molekeln.

Experimentelles

Die ersten Versuche wurden mit einem Consolidated Electroynamics Corporation-Massenspektrometer, Modell 21-103 C, am Mellon-Institut durchgeführt; aus zeitlichen Gründen wurden die Untersuchungen dann mit einem Atlas-Massenspektrometer, Modell CH 4, am Hahn-Meitner-Institut weiterverfolgt. Es wurde beobachtet, daß die sekundären Ionen unter vergleichbaren Druckbedingungen im Consolidated-Gerät viel intensiver waren als im Atlas-Gerät, was wahrscheinlich auf die verschiedene Bauart der Ionisierungskammer zurückzuführen ist. Im CH 4-Gerät wird an Stelle einer Stoßelektrode ein Ziehblendensystem verwandt, das die Ionen aus der Kammer herauszieht; Elektronen der

¹ A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, J. Chem. Phys. **31**, 1426 [1959].

² A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, Chemical Effects of Nuclear Transformations, Int. Atomic Energy Agency, Wien, Vol. 1, 89 [1961].

³ R. K. CURRAN, Phys. Rev. **125**, 910 [1962].

⁴ K. KRAUS, W. MÜLLER-DUYSING u. H. NEUERT, Z. Naturforschg. **16 a**, 1385 [1961].



kinetischen Energie von fast Null halten sich in der Ionenquelle des Consolidated-Gerätes vermutlich länger auf als in der Atlas-Ionenquelle.

Die verwendete Atlas-Ionenquelle besaß eine Reihe von Blenden zwischen dem Heizfaden und der Ionisierungskammer, um Aufttrittspotentiale nach der Methode von Fox zu messen. Aus Intensitätsgründen mußte jedoch auf diese Methode verzichtet werden. Die verschiedenen Elektroden wurden mit dem Heizfaden elektrisch verbunden. Die Energieskala in den folgenden Abbildungen ist daher mit den Ungenauigkeiten behaftet, insbesondere bei Elektronenenergien unterhalb etwa 3 Volt, wie üblicherweise bei Aufttrittspotentialmessungen mit konventionellen Massenspektrometern. Die Kurven waren aber gut reproduzierbar, weshalb die relative Lage der verschiedenen Maxima in den Ausbeutekurven als zuverlässig angesehen werden darf.

Die einzelnen Gaskomponenten wurden in getrennten Reservoirs aufbewahrt und durch getrennte Düsen in die Ionisierungskammer des Massenspektrometers eingelassen.

Ergebnisse und Diskussion

a) Primäre negative Ionen aus reinem Methyljodid und Schwefelhexafluorid

Methyljodid und Schwefelhexafluorid fangen Elektronen, deren kinetische Energie einige Zehntel eV oder weniger beträgt, mit hohen Wirkungsquerschnitten ein, wie durch eine Reihe von Untersuchungen wohl bekannt ist⁵. Der Einfang führt im Methyljodid zum sofortigen Zerfall der Molekel unter Bildung des I^- -Ions, aus Schwefelhexafluorid werden

SF_6^- in der Hauptsache sowie einige Bruchstückionen, wie SF_5^- , gebildet. Die gestrichelten Kurven in Abb. 1 und 2 zeigen die Intensität der I^- und SF_6^- -Ionen in Abhängigkeit von der Energie der stoßenden Elektronen für reines Methyljodid bzw. Schwefelhexafluorid. In der Nähe von Null eV werden die oben erwähnten hohen Ionenströme beobachtet; die Intensität nimmt mit steigender Energie rasch ab, um bei ca. 2 eV ein Minimum zu erreichen, hinter dem die Kurven mit zunehmender Elektronenenergie langsam wieder ansteigen. Der SF_6^- -Strom war über dem gesamten Bereich der Elektronenenergie proportional dem Druck des Schwefelhexafluorids, woraus zu schließen ist, daß die SF_6^- -Ionen immer primärer Natur sind. Im Falle des Methyljodids gilt dasselbe für das I^- -Ion bis zu einer Elektronenenergie von 9 eV (bei höherer Energie stieg der I^- -Strom stärker als proportional mit dem Gasdruck an, was auf die Anregung oder Ionisation des Methyljodids unter Bildung langsamer Elektronen zurückgeführt wird). Nun erscheint es undenkbar, daß ein Elektron von mehreren eV kinetischer Energie von einer Molekel unter Bildung eines stabilen Ions eingefangen wird oder ein nicht-resonanzartiger dissoziativer Elektroneneinfang stattfindet (im Falle des Methyljodids könnte I^- ohne Resonanzbedingung durch den Prozeß $CH_3I + e^- \rightarrow CH_3^+ + I^-$ oberhalb ca. 6 eV entstehen). Der Anstieg der gestrichelten Kurven in Abb. 1 und 2 wird deshalb auf eine apparative Unzulänglichkeit zurückgeführt, indem ein

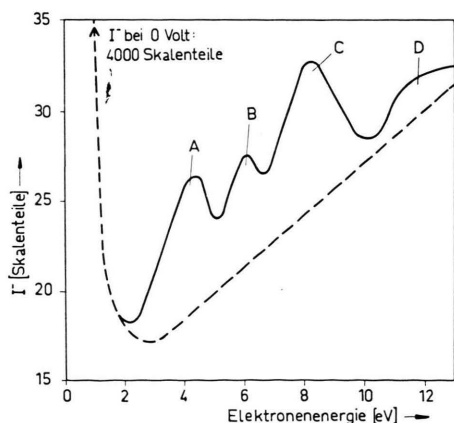


Abb. 1. Intensität des I^- -Ions als Funktion der Elektronenenergie in reinem Methyljodid (gestrichelte Kurve) und einer Methyljodid/Schwefeldioxyd-Mischung (ausgezogene Kurve; Mischungsverhältnis 1 : 10).

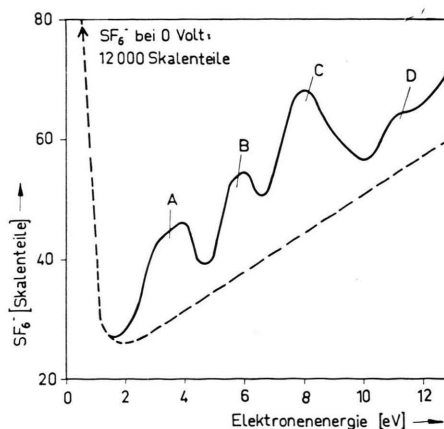


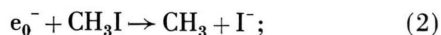
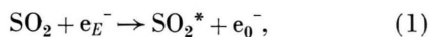
Abb. 2. Intensität des SF_6^- -Ions als Funktion der Elektronenenergie in reinem Schwefelhexafluorid (gestrichelte Kurve) und einer Schwefelhexafluorid/Schwefeldioxyd-Mischung (ausgezogene Kurve; Mischungsverhältnis 1 : 10).

⁵ Vgl. F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena*, Academic Press Inc. Publishers, New York 1957.

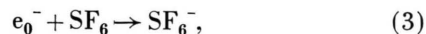
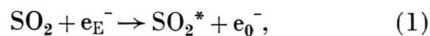
kleiner Teil der beschleunigten Elektronen nicht sauber durch das Spaltsystem zum Auffänger gelangt, sondern auf irgendwelche Elektroden oder auf die Wand der Ionisierungskammer stößt, wobei langsame Sekundärelektronen aus dem Metall geschlagen werden, die von den Gasmolekeln eingefangen werden. Der Anstieg der gestrichelten Kurven mit steigender Elektronenenergie wird dann so zu verstehen sein, daß pro Elektron, das auf eine Elektrode trifft, eine größere Zahl langsamer Sekundärelektronen entsteht.

b) Sekundäre negative Ionen aus Mischungen des Schwefeldioxyds mit Methyljodid und mit Schwefelhexafluorid

Die ausgezogenen Kurven in Abb. 1 und 2 zeigen die Intensität der I^- - bzw. SF_6^- -Ionen in Anwesenheit eines überschüssigen Betrags von Schwefeldioxyd. Man erkennt, daß dem durch die gestrichelte Kurve angedeuteten Anstieg, der oben besprochen wurde, einige „resonanzartige“ Maxima A bis D überlagert sind. Diese Maxima erscheinen in beiden Fällen bei denselben Elektronenenergien, was darauf hinweist, daß sie für das Schwefeldioxyd als der gemeinsamen Komponente der Gasmischungen charakteristisch sind. Die um den Untergrund korrigierte Intensität der Maxima nimmt mit dem Quadrat des Gasdrucks zu (bzw. ist proportional den Teil drucken der einzelnen Komponenten). Es ist hieraus zu schließen, daß I^- - bzw. SF_6^- -Ionen durch Prozesse zusätzlich gebildet werden, die von zweiter Ordnung in bezug auf die Zahl der beteiligten Molekeln sind. Im Falle des Methyljodid/Schwefeldioxyd-Gemisches deuten wir dies durch die folgenden Elementarprozesse:



im Falle des Schwefelhexafluorid/Schwefeldioxyd-Gemisches entsprechend durch:



d. h. zunächst regt ein Elektron der Energie E eine SO_2 -Molekel an, wobei es abgebremst wird, und anschließend reagiert das abgestoppte Elektron mit dem Methyljodid bzw. Schwefelhexafluorid. Die beiden letzteren Substanzen wirken also als Indikatoren für Elektronen mit kinetischen Energien in der Nähe

von Null, die im Verlauf von Stoßprozessen zwischen beschleunigten Elektronen und Molekeln entstehen.

Aus Schwefeldioxyd werden SO^- - und O^- -Ionen durch dissoziativen Elektroneneinfang mit recht hohem Wirkungsquerschnitt gebildet. Man könnte zunächst denken, daß diese Ionen die Vorgänger der sekundären I^- - bzw. SF_6^- -Ionen sind, indem sie beim Zusammenstoß mit einer Methyljodid- oder Schwefelhexafluorid-Molekel ihre Ladung an diese übertragen. SO^- und O^- aus SO_2 treten jedoch bei höheren Elektronenenergien auf als das erste Maximum A in Abb. 1 und 2, ferner sind keine Maxima in den Ausbeutekurven jener primären Ionen bekannt, die an den Stellen der Maxima B, C und D liegen. Der „resonanzartige“ Verlauf der ausgezogenen Kurve muß übrigens nicht so verstanden werden, daß es sich bei den Anregungsprozessen nach Gl. (1) um Reaktionen handelt, die nur bei exakter Resonanz zwischen der kinetischen Energie des stoßenden Elektrons und der Anregungsenergie des entstehenden SO_2^* -Zustands stattfinden. Vielmehr dürfte eine Anregungsstufe auch noch bei höherer Elektronenenergie erreicht werden; aber nun führt das stoßende Elektron nach dem Stoß kinetische Energie mit sich, weshalb es mit dem Indikator nicht mehr reagiert. Die Lage und Form der Maxima dürfte deshalb sowohl von der Energiebreite der Anregungsstufen im Schwefeldioxyd als auch ein wenig von der Art des Indikators abhängen.

c) Sekundäre negative Ionen aus Mischungen des Schwefelkohlenstoffs mit Methyljodid und Schwefelhexafluorid

In den Abb. 3–5 zeigen die gestrichelten Kurven wieder die Ionenströme in den reinen Indikatorsubstanzen an, und die ausgezogenen Kurven die Ströme in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, wobei nun auch Messungen bei Elektronenenergien gemacht wurden, die größer als die Ionisationsenergien der beteiligten Gase sind. Die mit X, Y und Z bezeichneten Maxima zeigen, daß im Schwefelkohlenstoff drei Anregungsstufen unterhalb der Ionisationsgrenze existieren, die durch Elektronen mit hohem Wirkungsquerschnitt erreicht werden. Die Lage der Maxima ist dieselbe, gleichgültig, ob I^- oder SF_6^- als Indikator-Ion benutzt wird. In Abb. 5 wurde die Bildung von SF_5^- aus SF_6 als Indikatorreaktion benutzt. Die Positionen aller Maxima sind nun etwas nach rechts zu höherer Elektronenenergie verschoben. Dies wird als Beispiel für den oben beschrie-

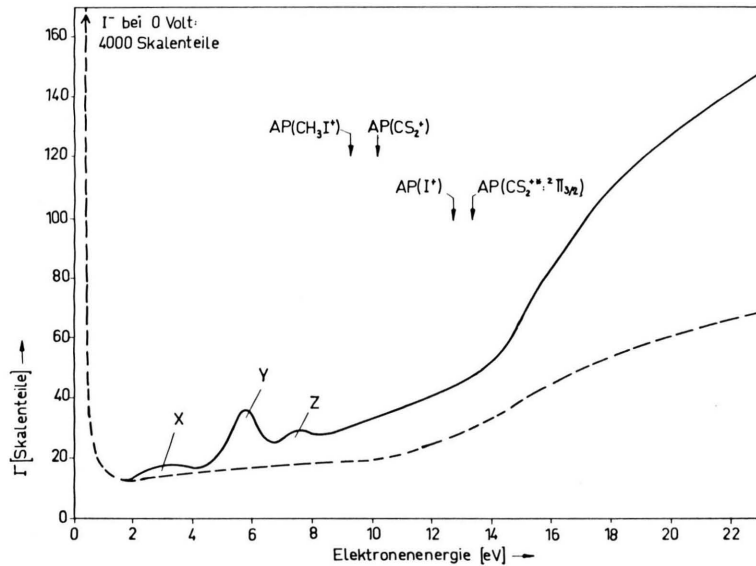


Abb. 3. I^- -Intensität aus reinem Methyljodid (gestrichelt) und einem Methyljodid/Schwefelkohlenstoff-Gemisch (ausgezogen; Mischungsverhältnis 1 : 5).

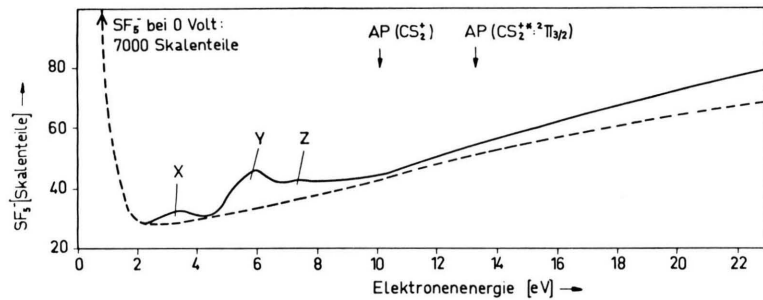


Abb. 5. SF_6^- -Intensität aus reinem Schwefelhexafluorid (gestrichelt) und einer Mischung mit Schwefelkohlenstoff (ausgezogen; Mischungsverhältnis 1 : 5).

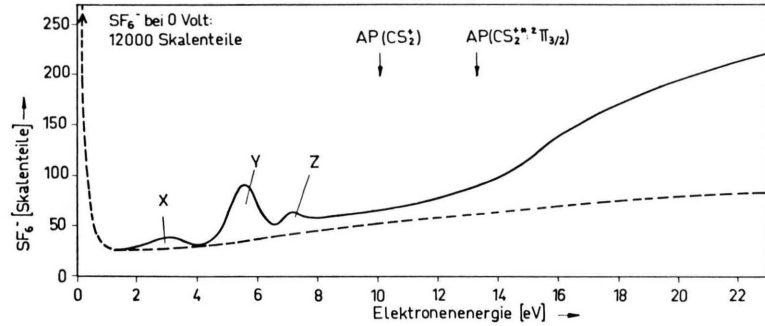


Abb. 4. SF_6^- -Intensität aus reinem Schwefelhexafluorid (gestrichelt) und einer Mischung mit Schwefelkohlenstoff (ausgezogen; Mischungsverhältnis 1 : 5).

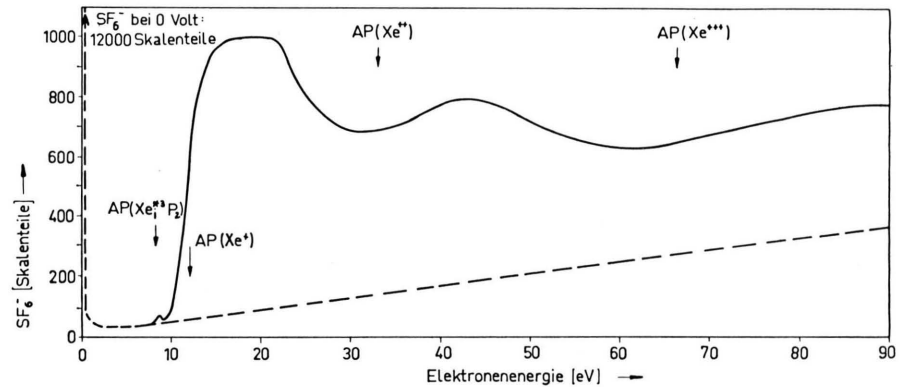
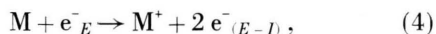


Abb. 6. SF_6^- -Intensität aus reinem Schwefelhexafluorid (gestrichelt) und einer Mischung mit Xenon (ausgezogen; Mischungsverhältnis 1 : 5).

benen Einfluß des Indikators auf die Lage der Maxima angesehen; SF_5^- -Ionen werden nämlich in hoher Intensität aus Schwefelhexafluorid bei etwas höheren Elektronenenergien erzeugt als SF_6^- -Ionen.

Zur Bildung sekundärer Ionen kommt es aber auch bei Elektronenenergien oberhalb der Ionisationsenergie des Schwefelkohlenstoffs, wie Abb. 3 erkennen läßt. Eine besonders starke Zunahme der I^- -Intensität wird oberhalb ca. 13 eV beobachtet. Wie aus mehreren Untersuchungen bekannt ist⁶⁻⁸, wird aus Schwefelkohlenstoff der Anregungszustand $^2\Pi_{3/2}$ des CS_2^+ -Ions oberhalb 13,3 eV durch Elektronenstoß häufig erzeugt. Wenn eine Molekel ionisiert wird gemäß



teilen sich die beiden Elektronen nach dem Stoß den Überschuß der kinetischen Energie des einfallenden Elektrons über die Ionisationsenergie. Die Indikatormethode zeigt, daß Prozesse nach Gl. (4) recht häufig sind, bei denen eines der Elektronen nach dem Stoß sehr wenig kinetische Energie besitzt; es erscheint daher wahrscheinlich, daß das Energiespektrum der Elektronen nach dem Stoß nicht gleichförmig ist, sondern einen hohen Wert in der Nähe der Energie Null hat.

d) Sekundäre negative Ionen aus einem Schwefelhexafluorid/Xenon-Gemisch

In Abb. 6 ist die SF_6^- -Intensität als Funktion der Elektronenenergie bis zu 90 eV aufgetragen. Die ersten sekundären SF_6^- -Ionen erscheinen oberhalb

8,3 eV, der Energie des niedrigsten Anregungsniveaus $^3\text{P}_2$ des Xenons. Bereits vor Erreichen des Ionisationspotentials von 12,1 eV wird ein starker Anstieg beobachtet. Im Bereich zwischen 15 und 21 eV bleibt die SF_6^- -Intensität fast konstant, um bei höherer Energie wieder abzunehmen. Die Kurve steigt jeweils bei Erreichen der Energie zur zweifachen bzw. dreifachen Ionisation des Xenons wieder an, was darauf hinweist, daß bei diesen Prozessen langsame Elektronen gebildet werden.

Ähnliche Erscheinungen ließen sich mit leichteren Edelgasen beobachten, jedoch sind hier die Effekte wegen der geringen Ionisationswirkungsquerschnitte nicht so ausgeprägt. Methyljodid und Schwefelhexafluorid erwiesen sich als die besten Indikatoren unter einer Reihe von Substanzen (Methylenjodid, Bromoform, Methylenbromid, Trichloräthylen, Chloroform, Methylenchlorid), die langsame Elektronen mit hohem Wirkungsquerschnitt einfangen. An Stelle des Schwefeldioxyds, Schwefelkohlenstoffs und der Edelgase wurden zahlreiche andere Substanzen eingesetzt. In allen Fällen traten mehr oder weniger ausgeprägte Maxima auf, die diskreten Anregungszuständen in diesen Substanzen zugeordnet werden. Versuche zur Verbesserung der Indikatormethode sind im Gange, um mit ihrer Hilfe Anregungs- und Ionisationsvorgänge zu studieren, in deren Verlauf langsame Elektronen gebildet werden.

⁶ V. CERMAK u. Z. HERMAN, J. Chim. Phys. **57**, 717 [1960].

⁷ J. COLLIN, J. Chim. Phys. **57**, 424 [1960].

⁸ A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. **17 a**, 37 [1962].