

und eine mögliche Anregung nicht einbezogen wurde. Dazu müßte das Gleichungssystem erweitert werden. Um abzuschätzen, wie stark der Einfluß der Ionisation aus angeregten Niveaus auf die Änderung des Ionisierungsgrades ist, wurde der Fall He-Cs mit $M=0,9$ unter der zweifellos nicht voll gerechtfertigten Annahme berechnet, daß alle Cs-Atome sich im ersten angeregten Zustand bei 1,42 eV befinden. Es ergibt sich aus dieser Rechnung, daß bereits nach einer Strecke von rund 10 cm der Ionisationsgrad dem Gleichgewichtswert bei der betreffenden Elektronentemperatur entspricht.

Für eine Abschätzung, innerhalb welcher Strecke

- ²¹ D. J. BEN DANIEL u. ST. TAMOR, Phys. Fluids **5**, 500 [1962].
— D. J. BEN DANIEL u. C. M. BISHOP, Phys. Fluids **6**, 300 [1963]. — D. J. BEN DANIEL, Phys. Fluids **6**, 1034 [1963].

im Konverterkanal mit einer merklichen Anregung zu rechnen ist, sei angenommen, daß das Gas für Resonanzstrahlung optisch dicht ist. Unter Vernachlässigung von Stößen 2. Art liegt dann je nach der Größe des Anregungsquerschnitts die Strecke, die für eine merkliche Anregung benötigt wird, in der Größenordnung von einem Zentimeter oder darunter. Dies bedeutet, daß für das Einstellen des SAHA-Gleichgewichts bei Elektronentemperatur eine Relaxationsstrecke zwischen 10 und 100 cm zu erwarten wäre.

BEN DANIEL und Mitarbeiter ²¹, die sich mit dem Einfluß der Anregung auf die Ionisation in He-Cs-Gemischen beschäftigt haben, schlagen ein relativ einfaches Modell vor, das für eine Erweiterung unseres Gleichungssystems geeignet erscheint.

Die kinetische Energie ionisierter Molekülfragmente

V. Über einen ladungstrennenden Prozeß im CO₂-Massenspektrum

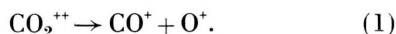
R. FUCHS und R. TAUBERT

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig

(Z. Naturforschg. **20 a**, 823—826 [1965]; eingegangen am 3. April 1965)

Several authors have observed the dissociation of a doubly charged CO₂⁺⁺ ion into CO⁺ and O⁺. There exist, however, discrepancies with respect to the transition energy (total translational energy). Therefore, the initial energy of O⁺ and CO⁺ ions formed by electron impact in CO₂ has been re-investigated by the deflection method. Assuming dissociation into two fragments only, the transition energy can be calculated. In the initial energy distribution function of both ions a well pronounced satellite peak corresponding to the same transition energy of 5.5 eV is observed. This is interpreted as being due to the dissociation of a doubly charged CO₂⁺⁺ ion into two singly charged ions. The analogous dissociation of a metastable CO₂⁺⁺ ion is responsible for broad peaks at mass numbers 11.6 and 35.6 in the CO₂ mass spectrum. From the peak width a transition energy between 5 and 6 eV is calculated, indicating that the same excited state of CO₂⁺⁺ may be involved in both decomposition reactions.

Vor wenigen Jahren fand HALL¹ unter Ausnutzung der Energiedispersion des magnetischen Sektorfeldes im CO₂-Massenspektrum eine O⁺-Satellitengruppe² mit einer mittleren Anfangsenergie^{2, 3} von 3,51 eV. Als Entstehungsprozeß vermutete HALL einen ladungstrennenden Zerfall der Form



Die insgesamt bei diesem Prozeß freigesetzte kinetische Energie (= Übergangsenergie ^uE) müßte demnach $3,5 \cdot 44/28 = 5,5$ eV betragen. Eine zu O⁺

korrelierte CO⁺-Satellitengruppe wurde von HALL allerdings nicht beobachtet. 1964 fanden NEWTON und SCIAMANNA⁴ im CO₂-Massenspektrum zwei sehr breite „Linien“ mit Schwerpunkten bei den effektiven Massenzahlen 11,6 und 35,6 [s. Gl. (3)]. Diese „Linien“ sind dem spontanen Zerfall (1) eines metastabilen CO₂⁺⁺-Ions in O⁺ und CO⁺ unmittelbar hinter dem Austrittsspalt der Ionenquellen zuzuschreiben. Aus den Linienbreiten errechneten NEWTON und SCIAMANNA für diesen Prozeß eine Übergangsenergie von 2,72 eV. Schließlich beobach-

¹ R. M. S. HALL, Nature, Lond. **187**, 683 [1960].

² Erläuterungen zu diesen Begriffen z. B. R. FUCHS u. R. TAUBERT, Z. Naturforschg. **19 a**, 1181 [1964] sowie ³.

³ R. TAUBERT, Z. Naturforschg. **19 a**, 484 [1964].

⁴ A. S. NEWTON u. A. F. SCIAMANNA, J. Chem. Phys. **40**, 718 [1964].



teten McCULLOH, SHARP und ROSENSTOCK⁵ kürzlich mit einer direkten und daher sehr überzeugenden Koinzidenzmethode ebenfalls den ladungstrennenden Prozeß (1). Als ungefähre Übergangsenergie fanden ROSENSTOCK und Mitarbeiter 7,1 eV (2,6 eV für CO^+ und 4,5 eV für O^+). Die Energie der ionisierenden Elektronen betrug bei HALL 70 eV, bei NEWTON und SCIAMANNA 80 eV und bei McCULLOH, SHARP und ROSENSTOCK 1 keV. Die Diskrepanzen in den Werten der Übergangsenergie ließen eine Wiederholung der Messungen geraten erscheinen.

Wir haben zunächst mit einem Sektorfeld-Massenspektrometer (90° , $r = 15$ cm) unter Anwendung der Ablenkmethode³ die Anfangsenergieverteilungen für die Ionen CO^+ und O^+ in CO_2 bei einer Elektronenenergie von ca. 150 eV vermessen. Die willkürlich, für beide Ionen aber in gleicher Weise normierten Verteilungsfunktionen für die Übergangsenergie zeigt Abb. 1. In Übereinstimmung mit HALL¹ findet sich bei 5,5 eV eine deutlich herausragende O^+ -Satellit-Gruppe. Darüber hinaus zeigt aber auch die CO^+ -Verteilung eine entsprechende (korrelierte) Satellit-Gruppe vergleichbarer Intensität. Die Annahme von HALL über das Zustandekommen der von ihm beobachteten O^+ -Satellit-Gruppe in einem Prozeß der Form (1) gewinnt damit zu-

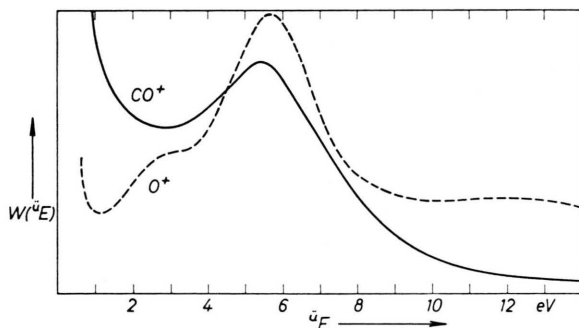


Abb. 1. Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(uE)$ für die in CO_2 im Ionisationsraum bei einer Elektronenenergie von 150 eV entstehenden CO^+ - und O^+ -Ionen. $W(uE)$ ist willkürlich, für beide Ionenarten aber in gleicher Weise, normiert. Bei der Ermittlung der wiedergegebenen Verteilungsfunktionen wurde angenommen, daß die Verteilung der Anfangsgeschwindigkeit räumlich isotrop ist³. Die Energieskala wurde festgelegt durch die Annahme, daß das Maximum der CH_3^+ -Satellitgruppe in Propan bei 2,71 eV liegt. Dieser auf neueren Messungen beruhende Wert liegt etwas höher als der bisher² zur Kalibrierung benutzte Wert von 2,5 eV.

⁵ K. E. McCULLOH, T. E. SHARP u. H. M. ROSENSTOCK, J. Chem. Phys., im Druck. Für eine Mitteilung dieser Ergebnisse vor ihrer Veröffentlichung danken wir Herrn Dr. H. M. ROSENSTOCK.

sätzliche Sicherheit. Daß die Maxima der beiden Gruppen nicht exakt übereinstimmen, läßt sich durch die Überlagerung mit offensichtlich vorhandenen weiteren Satellit-Gruppen verstehen.

Mit dem gleichen Spektrometer, jedoch unter Benutzung einer konventionellen Ionenquelle, haben wir außerdem die Messungen von NEWTON und SCIAMANNA wiederholt. Abb. 2 zeigt zwei Ausschnitte aus einem CO_2 -Massenspektrum bei erhöhtem Druck und einer Elektronenenergie von 95 eV. In Übereinstimmung mit NEWTON und SCIAMANNA finden wir für die Höhe der Seitenmaxima der „Linien“ beiderseits der Massenzahlen 35,6 und 11,6 Druckproportionalität. Damit ist sichergestellt, daß die beobachteten „Linien“ auf den spontanen Zerfall (1) eines metastabilen CO_2^{++} -Ions in O^+ ($^0m_{\text{eff}} = 11,64$)⁶ und CO^+ ($^0m_{\text{eff}} = 35,64$) zurückzuführen sind⁷. Die Höhe des bisher nicht beschriebenen mittleren Maximums bei $m_{\text{eff}} = 35,6$ steigt ungefähr mit

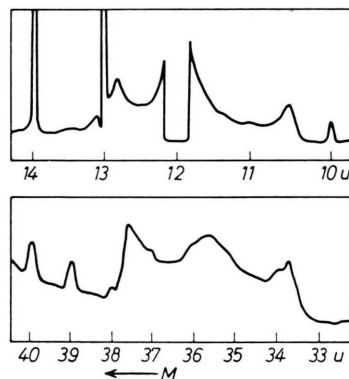
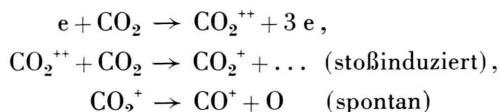


Abb. 2. CO_2 -Massenspektrum (Ausschnitte). Zerfall eines metastabilen CO_2^{++} -Ions in CO^+ und O^+ im feldfreien Raum zwischen Ionenquelle und Trennfeld. Die von O^+ -Ionen verursachte „Linie“ reicht von ca. 10,5 u bis 13 u, die CO^+ -„Linie“ von ca. 33,5 u bis 37,8 u. Die Einsattelung zwischen den Seitenmaxima 10,6 u und 12,9 u für O^+ und 33,8 u und 37,6 u für CO^+ entsteht durch Ausblendung von Ionen mit Geschwindigkeitskomponenten in Magnetfeldrichtung im Analysatorrohr. Das mittlere Maximum bei 35,6 u deutet auf die Existenz einer CO^+ -Ionengruppe geringer Anfangsenergie hin. Diese Ionen entstehen durch einen zweiten, durch Ladungsaustausch induzierten Prozeß (siehe Text). Eine entsprechende O^+ -Ionengruppe wird nicht beobachtet. Das Ansteigen des Ionenstroms beiderseits 12 u ist auf die Druckstreuung von C^+ -Ionen zurückzuführen. Bei 12 u selbst wurde das Signal vom Schreiber abgeschaltet, um eine Übersteuerung zu vermeiden. (u = unified mass unit = $\frac{1}{12}$ der Masse eines ^{12}C -Atoms.)

⁶ Zur Definition von $^0m_{\text{eff}}$ siehe Gl. (3).

⁷ Im CO -Massenspektrum konnten wir den analogen Zerfall eines metastabilen CO^{++} -Ions beobachten:
 $\text{CO}^{++} \rightarrow \text{O}^+ (^0m_{\text{eff}} = 18,3) + \text{C}^+ (^0m_{\text{eff}} = 10,3).$

dem Quadrat des Gasdruckes an; es muß sich hierbei also um CO^+ -Ionen handeln, die bei einem stoß-induzierten Zerfall im feldfreien Raum zwischen Ionenquelle und Trennfeld entstehen. Da bei $m_{\text{eff}} = 11,6$ kein derartiges Maximum beobachtet wird, dürfte es sich um die Reaktionsfolge



handeln. Diese Annahme wird weiter gesichert durch das Auftreten einer intensiven Linie bei der Massenzahl 88, die durch CO_2^+ -Ionen zu erklären ist, welche durch Umladung aus CO_2^{++} -Ionen entstanden sind. Die beobachtete quadratische Druckabhängigkeit der Ionenstromstärke auf Massenzahl 88 ist mit dieser Annahme ebenfalls in Übereinstimmung.

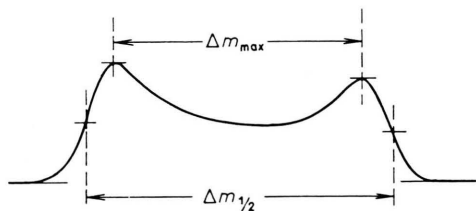


Abb. 3. Definitionen der Linienbreiten Δm_{max} und $\Delta m_{1/2}$ für die Berechnung der Übergangsenergie aus Abb. 2.

NEWTON und SCIAMANNA nehmen nun an, daß die Linienbreite durch die Komponenten der Anfangsgeschwindigkeit senkrecht zur Sollbahn bestimmt wird und errechnen damit eine Übergangsenergie von 2,72 eV. Man kann jedoch zeigen, daß alle Ionen gleicher Masse, die mit gleicher Geschwindigkeitskomponente in Sollbahnrichtung (z -Richtung) am Eintrittspalt zum Analysatorrohr starten, unabhängig von ihrer Geschwindigkeitskomponente in y -Richtung (y -Richtung: senkrecht zur z -Richtung und Magnetfeldrichtung) im gleichen Punkt fokussiert werden. Dies gilt unabhängig vom Sektorwinkel des benutzten Magnetfeldes. Die y -Komponente der Anfangsgeschwindigkeit kann also nicht wesentlich zur Verbreiterung einer Linie beitragen. Legt man der Berechnung der Linienbreite statt dessen den Einfluß der durch den Zerfall verursachten Geschwindigkeitsänderung in z -Richtung zugrunde, so erhält man für den Fall der Magnetfeldvariation

folgenden Zusammenhang⁸ zwischen der Linienbreite Δm und der Übergangsenergie uE

$$\frac{\Delta m}{m_{\text{eff}}} = 4 \sqrt{\frac{{}^uE}{eU} \frac{m_0 - m_f}{m_f} \frac{1}{n_0}}, \quad (2)$$

$$\text{wobei} \quad m_{\text{eff}} = m_f^2 n_0 / m_0 n_f^2 \quad (3)$$

und m_0 bzw. m_f die Masse des Ausgangsions bzw. des beobachteten Fragment-Ions darstellt, n_0 bzw. n_f die Zahl der mit dem Ausgangsion bzw. dem beobachteten Fragment-Ion verbundenen Elementarladungen e , und U die Beschleunigungsspannung an der Ionenquelle. Als „Linienbreite“ Δm haben wir einmal den Abstand Δm_{max} der Seitenmaxima und zum anderen die Halbwertsbreite $\Delta m_{1/2}$ angesetzt, wie dies in Abb. 3 schematisch erläutert ist. Die mit (2) errechneten Übergangsenergien ${}^uE_{\text{max}}$ und ${}^uE_{1/2}$ sind in Tab. 1 zusammengestellt.

U Volt	m_{eff} u	Δm_{max} u	$\Delta m_{1/2}$ u	${}^uE_{\text{max}}$ eV	${}^uE_{1/2}$ eV
1956	11,64	2,27	2,46	5,32	6,24
	35,64	3,81	4,15	4,90	5,80
975	11,64	3,17	3,42	5,17	6,01
	35,64	5,50	6,05	5,08	6,15
			Mittel	5,11	6,05

Tab. 1. Übergangsenergien.

Die so gefundenen Übergangsenergien passen gut zu den aus Abb. 1 abzulesenden Übergangsenergien der O^+ - bzw. CO^+ -Satellitgruppe von 5,5 eV, so daß angenommen werden darf, daß es sich in beiden Fällen um die Auswirkungen des gleichen Prozesses handelt. Ein direkter Vergleich ist jedoch schwierig, da das in Abb. 1 sichtbare Verteilungs-Maximum für die Übergangsenergie keineswegs den Intensitätsmaxima der „metastabilen Linie“ entspricht. Eine Abschätzung der Diskriminierung läßt vielmehr vermuten, daß die Seitenmaxima in Abb. 2 einem Energiebereich der jeweiligen Übergangsenergieverteilung (Abb. 1) zuzuordnen sind, der noch unterhalb der Energie des Verteilungsmaximums liegt. Die aus Abb. 1 und Tab. 1 abzulesenden Ergebnisse sind damit in Übereinstimmung. Die wesentlich höhere Übergangsenergie, wie sie von McCULLOH, SHARP und ROSENSTOCK angegeben wird, mag auf die erheblich größere Elektronenenergie zurückzuführen sein.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß bereits ROURKE, SHEFFIELD, DAVIS und WHITE⁹ 1959 für O^+

⁸ Eine ausführliche Ableitung dieser Beziehung findet sich bei J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS u. A. E. WILLIAMS, Z. Naturforsch. **20 a**, 180 [1965].

aus dem stoßinduzierten Prozeß



(M ist ein nicht näher genanntes neutrales Molekül) eine Linienform gefunden haben, wie sie ganz ähnlich in Abb. 2 für die aus dem *spontanen* Zerfall eines metastabilen CO_2^{++} -Ion stammenden CO^+ -Ionen wiedergegeben ist. Auch die von den genannten Autoren gemessene Übergangsenergie ${}^0E_{\text{max}} = 5 \text{ eV}$ stimmt gut mit unseren eigenen Werten (Tab. 1) überein. Diese Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als ROURKE, SHEFFIELD, DAVIS und WHITE⁹ selektiv nur stoßinduzierte Prozesse beobachteten, während die Druckproportionalität der von

NEWTON und SCIAMANNA⁴ wie auch von uns beobachteten Seitenmaxima eindeutig auf einen spontanen Zerfall schließen läßt. Die auffällige Gleichheit der beobachteten Übergangsenergie legt die Annahme nahe, daß wiederum in beiden Fällen der gleiche instabile Zustand des CO_2^{++} -Ions für den Zerfall verantwortlich ist. Es bleibt jedoch offen, ob die stoßinduzierte Bildung der Seitenmaxima lediglich aus Intensitätsgründen nicht von uns beobachtet wurde und welche Rolle die unterschiedliche Ionenenergie bzw. -geschwindigkeit dabei spielt¹⁰.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Massenspektrometers vom Typ MS2 (AEI-Manchester).

⁹ F. M. ROURKE, J. C. SHEFFIELD, W. D. DAVIES u. F. A. WHITE, J. Chem. Phys. **31**, 193 [1959].

¹⁰ ROURKE, SHEFFIELD, DAVIS und WHITE geben leider für den Prozeß (4) keine genaue Ionenenergie an. Aus den ange-

fährten Beispielen⁹ ist jedoch zu entnehmen, daß die Ionenenergie 50 keV und mehr betragen haben kann, während unsere Experimente mit 4 keV (CO_2^{++}) ausgeführt wurden.

Das Mikrowellenrotationsspektrum des GeS

J. HOEFT

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **20 a**, 826—829 [1965]; eingegangen am 1. April 1965)

Bei Temperaturen zwischen 450 und 650 °C wurden die Rotationsübergänge $J=0 \rightarrow 1$ und $J=2 \rightarrow 3$ des GeS in den Frequenzbereichen 10,7 bis 11,4 und 32,1 bis 34,1 GHz gemessen. Die insgesamt 39 Linien konnten 8 Isotopenkombinationen des GeS mit natürlichen Häufigkeiten zwischen 0,9 und 34,7% zugeordnet werden. Die aus den Linienfrequenzen berechneten Rotationskonstanten, Quadrupolkopplungskonstanten, Kernabstände und Massenverhältnisse von Isotopen werden mitgeteilt.

In der Gruppe der zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen sind Rotationsübergänge im Mikrowellenbereich an den gasförmigen Verbindungen CO ¹⁻⁶ und CS ^{7,8} eingehend untersucht worden. Mit einem neuen Molekülstrahl-Mikrowellenspektrometer fand TÖRRING⁹ unlängst das Rotationsspektrum des PbO . Über die Untersuchung der Mikrowellenrotationsspektren des PbS ¹⁰ und SnS ¹¹ haben wir kürzlich berichtet. Mit der dabei verwendeten Anordnung (100 kHz-STARK-Effekt-Spektrometer, heizbare Absorptionszelle) wurde inzwischen auch das Rotations-

spektrum des GeS gefunden, über das wir berichten wollen. Für die Messungen im 8 mm-Band verwendeten wir als Strahlungsquelle ein Klystron 55335 (Philips) und zum Nachweis Detektoren 1N26 und 1N53B.

An GeS wurden die Rotationsübergänge $J=0 \rightarrow 1$ zwischen 10,7 und 11,4 GHz und $J=2 \rightarrow 3$ zwischen 32,1 und 34,1 GHz beobachtet. Zur Kontrolle der Messungen wurden auch einige Linien des Überganges $J=1 \rightarrow 2$ aufgesucht, jedoch nicht genau gemessen. Die in den Tab. 1 bis 3 aufgeführten Linien

¹ O. R. GILLIAM, C. M. JOHNSON u. W. GORDY, Phys. Rev. **78**, 140 [1950].

² F. D. BEDARD, J. J. GALLAGHER u. C. M. JOHNSON, Phys. Rev. **92**, 1140 [1953].

³ B. ROSENBUM u. A. H. NETHERCOT JR., J. Chem. Phys. **27**, 828 [1957].

⁴ C. A. BURRUS, J. Chem. Phys. **28**, 427 [1958].

⁵ B. ROSENBLUM, A. H. NETHERCOT JR. u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **109**, 400 [1958].

⁶ G. JONES u. W. GORDY, Phys. Rev. **135**, A 295 [1964]; Phys. Rev. Letters Abstr. **12**, No. 21, A 1 [1964].

⁷ G. R. BIRD u. R. C. MOCKLER, Phys. Rev. **91**, 222 [1953]. — R. C. MOCKLER u. G. R. BIRD, Phys. Rev. **98**, 1837 [1955].

⁸ R. KEWLEY, K. V. L. N. SASTRY, M. WINNEWISSER u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **39**, 2856 [1963].

⁹ T. TÖRRING, Z. Naturforschg. **19 a**, 1426 [1964].

¹⁰ J. HOEFT, Z. Naturforschg. **19 a**, 1134 [1964].

¹¹ J. HOEFT, Z. Naturforschg. **20 a**, 313 [1965].