

Ionisierungskurven von Sekundärionen in Massenspektrometer-Ionenquellen *

U. LAUTERBACH

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1790—1799 [1968]; eingegangen am 3. August 1968)

An automatic version of the R.P.D. method has been developed for obtaining digital ionization curves of secondary ions by using counting techniques and a multichannel analyzer. The application of an indirectly heated sintered Nickel cathode yielded ca. 40% of the total electron current within an energy range of 0.1 eV. The R.P.D. ion source in connection with the automation circuit and a conventional mass spectrometer were used to investigate the formation of KrD^+ ions in $\text{Kr}-\text{D}_2$ mixtures. It is shown that besides the well known reaction $\text{Kr}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{KrD}^+ + \text{D}$ the complementary reaction $\text{D}_2^+ + \text{Kr} \rightarrow \text{KrD}^+ + \text{D}$ contributes considerably to the KrD^+ yield. A rather small contribution of the neutral reaction $\text{Kr}^* + \text{D}_2 \rightarrow \text{KrD}^+ + \text{D} + e^-$, found earlier by Hotop, could be confirmed. Strong evidence was found for the existence of a reaction path $\text{D}_2^* + \text{Kr} \rightarrow \text{KrD}^+ + \text{D} + e^-$ by longlived excited states of D_2 above the first ionization limit of D_2 .

I. Eine Anordnung zur automatischen Aufnahme von Ionisierungskurven

Zur Aufnahme der Ionisierungskurven von Sekundärionen mit quasi-monoenergetischen Elektronen in einem Massenspektrometer wurde eine weitgehend automatisierte Fox-Anordnung¹ entwickelt. Der Aufbau der Elektronenkanone unterscheidet sich nicht von den von Fox und anderen angegebenen Anordnungen. Da aber bei der Aufnahme der Ionisierungskurven von Sekundärionen im Druckbereich von einigen 10^{-6} Torr bis 10^{-5} Torr die nachzuweisenden Ionenströme sehr klein sind, wurde versucht, die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen.

Eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit der R.P.D.-Methode durch eine Vergrößerung des Elektronenstromes über einige Mikroampere hinaus ist nicht möglich, da Fox schon selber gezeigt hat, daß bei größeren Elektronenströmen durch Raumladungseffekte die Wirkung des Bremsfeldes verschlechtert wird. Dagegen kann man durch Erniedrigung der Kathodentemperatur erreichen, daß in dem durch Variation des Bremsfeldes erzeugten Energieintervall der Elektronen von meistens 0,1 eV ein größerer Anteil des gesamten Elektronenstromes liegt. In unserer Anordnung wird eine indirekt geheizte Nickelsinterkathode benutzt, deren Oberflächentemperatur etwa 900 °C beträgt. Messungen mit einer Gegenfeldanordnung ergaben, daß etwa 40% des emittier-

ten Elektronenstromes in einem Bereich von 0,1 eV enthalten sind. Die Ionenströme, deren Differenz bei der Auswertung gebildet werden muß, unterscheiden sich deshalb ihrer Größe nach auch um 40%. Im Gegensatz hierzu werden für eine direkt geheizte W-Kathode Werte zwischen 5% und 26% angegeben¹.

Die Erniedrigung der Kathodentemperatur führt also zu einem verbesserten Signal/Rausch-Verhältnis, das gleichzeitig auch eine höhere Nachweisempfindlichkeit bedingt.

Trotzdem bleibt sie für Sekundärionen in der Nähe des Aufttrittspotentials in dem angegebenen Druckbereich so klein, daß die Ionisierungskurven mit ausreichender Genauigkeit nur mit einer Zähl-anordnung bei längerer Zählzeit registriert werden können. Hierbei besteht aber die Gefahr, daß bei langen Zählzeiten der Elektronenstrom driftet und hierdurch die Ionisierungskurve verfälscht wird. Um diesen Einfluß klein zu halten, wird der Teil der Elektronenbeschleunigungsspannung, der dem interessierenden Energiebereich der Ionisierungskurve entspricht (wahlweise 2 V oder 5 V), innerhalb von 20 Sekunden in Form einer Sägezahnspannung so lange wiederholt durchfahren, bis eine genügende Anzahl von Ionenimpulsen registriert ist. Die Ionenimpulse werden hierbei in Abhängigkeit von der Sägezahnspannung in einem Vielkanalanalysator eingespeichert. Jedem der zur Verfügung stehenden 128 Kanäle des Analysators entspricht demnach ein bestimmtes Energieintervall der Ionisierungskurve,

* Teilweise vorgetragen auf der Physikertagung in Freudenstadt, 4. 4. 1967; s. Verh. Phys. Gesellsch. **3**, 258 [1967].

¹ R. E. FOX, W. M. HICKAM, D. J. GROVE u. T. KJELDAAS, Rev. Sci. Instr. **26**, 1101 [1955].



dessen Breite sich aus der insgesamt durchlaufenen Spannung und Gesamtzahl der Kanäle ergibt (Sägezahnspannung = 2,0 V, Kanalbreite = 0,0156 V; Sägezahnspannung = 5,0 V, Kanalbreite = 0,04 V).

Da der zur Verfügung stehende Analysator (Nuclear Data ND 101) 2 Kanalgruppen mit je 128 Kanälen enthält, wird nach jedem Durchlauf der Sägezahnspannung automatisch das Bremspotential um 0,1 V geändert und gleichzeitig die Kanalgruppe umgeschaltet, so daß die beiden für die R.P.D.-Methode erforderlichen Ionisierungskurven immer abwechselnd in den entsprechenden Kanalgruppen eingespeichert werden. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis für beide Kurven eine ausreichende statistische Genauigkeit erreicht ist. Zur Auswertung der Messung müssen dann die Differenzen der in den energiemäßig korrespondierenden Kanälen eingespeicherten Impulszahlen gebildet werden. Soll die Standardabweichung dieser Differenz z. B. nicht größer als 2,5% sein, müssen in zwei korrespondierenden Kanälen mindestens $1 \cdot 10^4$ bzw. $5 \cdot 10^3$ Impulse enthalten sein.

Zu größeren Ionenstromintensitäten hin ist dieses Verfahren hauptsächlich durch das endliche zeitliche Auflösungsvermögen des Analysators, das zu Zählverlusten führt, begrenzt. Die maximale Totzeit liegt bei 125 μ s, so daß die maximal vorkommende Impulsrate den Wert von einigen hundert Impulsen pro Minute nicht übersteigen darf, damit die Zählverluste nicht größer als einige Prozent werden.

Auf einen Vorteil dieses Verfahrens bei langen Meßzeiten sei noch hingewiesen: Treten statistisch verteilte Störimpulse auf, so kann man erwarten, daß sie gleichmäßig in beiden Kanalgruppen vertreten sind. Im Mittel sollten sie bei der Differenzbildung wieder herausfallen.

Abb. 1 gibt ein Blockschaltbild der gesamten Anordnung wieder. Die Impulsstufen (2) und (4) erzeugen den bei der Fox-Methode üblichen Sperrimpuls für die Elektronen- und den Ionenziehimpuls. Die Impulsfolgefrequenz ist variabel von 50 kHz bis 1 MHz. Die Impulsbreite kann so eingestellt werden, daß ein Impuls-Pausen-Verhältnis von 1 : 1 entsteht. Sperrimpuls und Ionenziehimpuls werden in ihrer Breite so eingestellt, daß beide Impulse sich nicht überlappen, damit die Ionenerzeugung in einem feldfreien Reaktionsraum stattfinden kann. Der Sägezahn-generator (5), der den variablen Teil der Beschleunigungsspannung für die Elektronen liefert,

schaltet nach jedem Durchlauf das Bremspotential (3) um 0,1 V höher oder niedriger. Gleichzeitig wird von ihm der Impuls-Höhenwandler² (8) und der Kanalgruppenwähler des Analysators (9) gesteuert. Der Impuls-Höhenwandler setzt die vom Sekundärelektronen-Vervielfacher über den Impulsver-

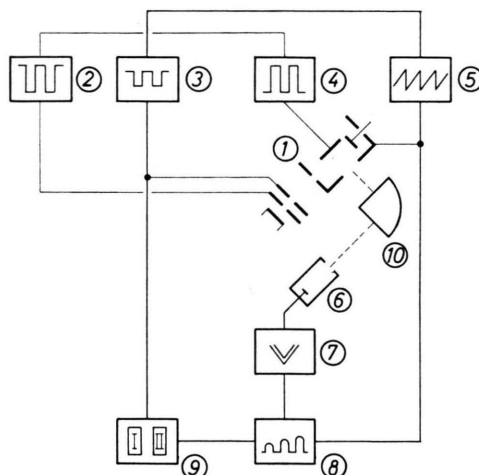


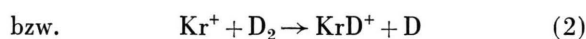
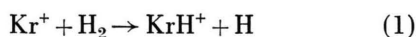
Abb. 1. Blockschaltbild einer automatisierten Fox-Anordnung. 1 Ionenquelle, 2 Elektronen-Sperrimpuls, 3 Bremspotential, 4 Ionen-Ziehimpuls, 5 Elektronen-Beschleunigungs-Spannung, 6 Vervielfacher, 7 Impulsverstärker, 8 Impuls-Höhenwandler, 9 Vielkanal-Analysator, 10 Massenspektrometer-Ablenkmagnet.

stärker (7) kommenden Ionenimpulse in Impulse solcher Höhe um, die dem augenblicklichen Wert der Sägezahnspannung proportional ist. Diese Impulse werden dann ihrer Höhe nach in die entsprechenden Kanäle des Analysators eingespeichert. Wesentlich ist, daß das als Wandler benutzte lineare Tor in dem ausgenutzten Spannungsbereich keine Nichtlinearitäten aufweist, da sie die Ionisierungskurve verfälschen würden. Die differentielle Abweichung von der Linearität liegt für das benutzte Tor unter 1%. Die Steuerimpulse für das Tor müssen durch geeignete Impulsformung sehr konstante Impulshöhe haben, damit die Amplitude der Ausgangsimpulse eindeutig dem Augenblickswert der Sägezahnspannung zugeordnet ist. Einen Anhaltspunkt für die Schwankung der Amplitude des Ausgangsimpulses für einen bestimmten Gleichspannungswert gibt die Zahl der Kanäle, in der die Impulse bei einem festen Spannungswert eingespeichert wurden. Mit einem Impulsformer vor dem Tor liegt diese Zahl bei 3 bis 4.

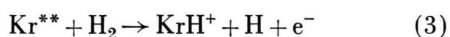
² Transistors I, RCA-Laboratories, Princeton 1956.

II. Über die Bildung des KrD^+ -Ions in $\text{Kr}-\text{D}_2$ -Gemischen

Auf die Bildung des KrH^+ - bzw. KrD^+ -Ions wird schon in den Arbeiten von STEVENSON u. a.³ hingewiesen. Als Reaktionsmechanismus werden die Ionen-Molekül-Reaktionen

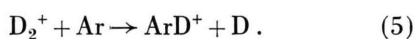
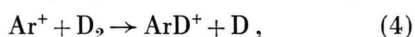


angenommen. Spätere Untersuchungen⁴ über das Aufttrittspotential vom KrH^+ bzw. KrD^+ bestätigen die Existenz dieser Reaktionen, nur konnte dabei nicht eindeutig geklärt werden, ob die Reaktion über den $^2\text{P}_{3/2}$ - oder über den $^2\text{P}_{1/2}$ -Term des Kr^+ -Grundzustandes abläuft. In letzter Zeit zeigte HOTOP⁵, daß auch hochangeregtes neutrales Krypton über eine Neutral-Reaktion der Form



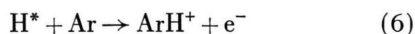
zur Bildung von KrH^+ beiträgt. Da die hochangeregten langlebigen Zustände vom Kr energetisch in der Nähe vom $^2\text{P}_{3/2}$ -Term des Krypton-Ions liegen, sollten auch die Ionen-Molekül-Reaktionen (1) und (2) beim ersten Ionisierungspotential des Kryptons einsetzen können.

Bei der Untersuchung der Reaktionsquerschnitte für die Bildung von Edelgashydridionen fanden GIESE und MAIER⁶, daß das ArD^+ -Ion auf zwei verschiedenen Reaktionswegen gebildet wird:



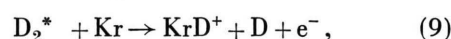
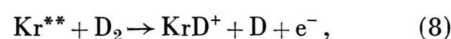
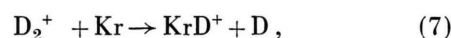
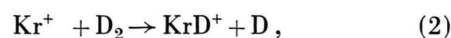
In gleicher Weise ist neben (1) bzw. (2) auch die zu (5) analoge Reaktion für die KrD^+ -Bildung denkbar, da ausreichend Energie zur Verfügung steht.

Von CHUPKA u. a.⁷ wurde außerdem bei der Untersuchung der Sekundärionenbildung in Edelgas-Wasserstoff-Gemischen mit Photoionisation festgestellt, daß zur ArH^+ -Bildung auch eine Reaktion der Form



beiträgt. Hierbei befindet sich der Wasserstoff in dem metastabilen (2^3S) Zustand.

An Hand von Ionisierungskurven des KrD^+ , Kr^+ und D_2^+ , die mit der im 1. Teil beschriebenen Anordnung aufgenommen wurden, lassen sich Aufschlüsse über die zum KrD^+ führenden Reaktionswege gewinnen. Für die KrD^+ -Bildung sind nach den eingangs erwähnten Befunden die folgenden Reaktionswege denkbar:



Experimentelles

Für diese Messungen wurde angereichertes ^{86}Kr benutzt. Die Partialdrucke vom ^{86}Kr und Deuterium verhielten sich bei der Aufnahme der Ionisierungskurven wie 1 : 6 bis 1 : 12. Der Totaldruck im Reaktionsraum lag zwischen $8 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Da das Analysatorrohr getrennt vom Ionenquellenraum evakuiert werden konnte, betrug der Druck im Analysatorrohr nur maximal $1 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Sowohl der Elektroneneinschuß- als auch der Ionenziehpuls hatten jeweils eine Impulsbreite von etwa 10 μs . Das Impuls-Pausen-Verhältnis betrug 1 : 1. Beide Impulse waren in der oben beschriebenen Weise nichtüberlappend eingestellt. Die Amplitude des Ziehimpulses betrug 17 V, so daß die primären Ionen während des Ziehintervalls am Austrittsspalt eine Maximalenergie von etwa 8,5 eV erreichten. Der Trap-Strom lag zwischen 0,3 und 0,5 μA . Die abwechselnd an der Bremslektrode liegenden Potentiale unterschieden sich um 0,1 V. In einem entsprechenden Energiebereich von 0,1 eV lagen etwa 40% des totalen Trap-Stroms.

Für sämtliche Ionisierungskurven wurden in dem energiemäßig am höchsten liegenden Kanal etwa $5 \cdot 10^4$ Impulse eingespeichert. Der variable Teil der Elektronen-Beschleunigungsspannung durchlief einen Bereich von 5 V. Hierbei entsprach jeder Kanal einem Energieintervall von $0,0401 \pm 0,0012$ eV, wie Vergleiche mit der Kanallage von Marken ergaben, die bei fester Beschleunigungsspannung eingespeichert wurden. Die Meßzeiten für die KrD^+ -Ionisierungskurven betrugen bis zu 20 Stunden.

Die wiedergegebenen Ionisierungskurven (siehe Abb. 2 a bis 4 a) vom Kr^+ , KrD^+ und D_2^+ wurden

³ D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISSLER, J. Chem. Phys. **29**, 282 [1958]. — D. O. SCHISSLER u. D. P. STEVENSON, J. Chem. Phys. **24**, 926 [1956].

⁴ W. KAUL, U. LAUTERBACH u. R. TAUBERT, Z. Naturforsch. **16a**, 624 [1961].

⁵ H. HOTOP, Diplomarbeit, Freiburg 1967 (unveröffentlicht). — H. HOTOP u. A. NIEHAUS, Z. Physik, im Erscheinen.

⁶ C. F. GIESE u. W. B. MAIER, J. Chem. Phys. **39**, 739 [1963].

⁷ W. A. CHUPKA u. M. E. RUSSEL, to be published.

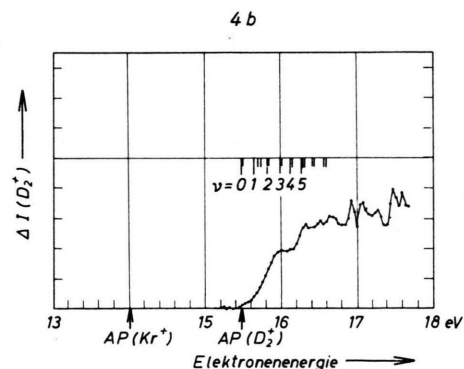
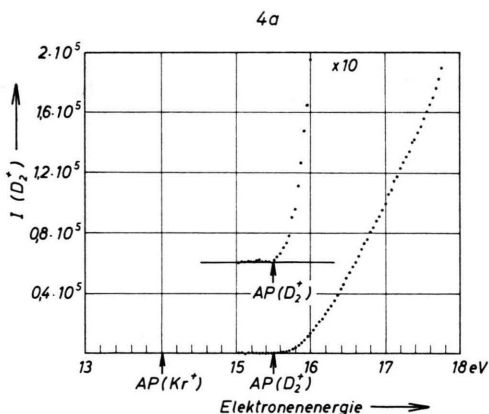
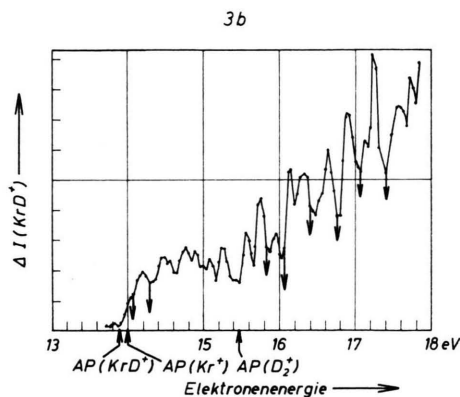
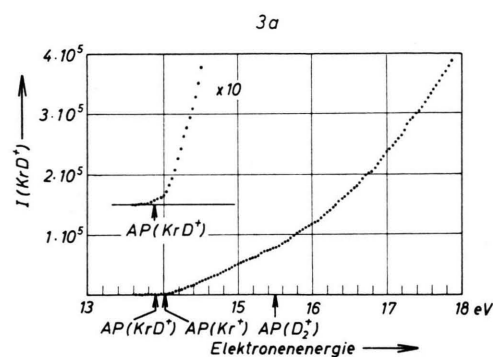
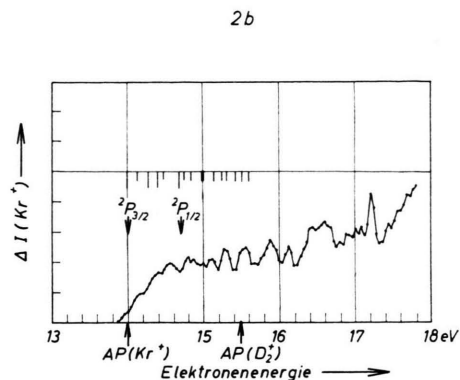
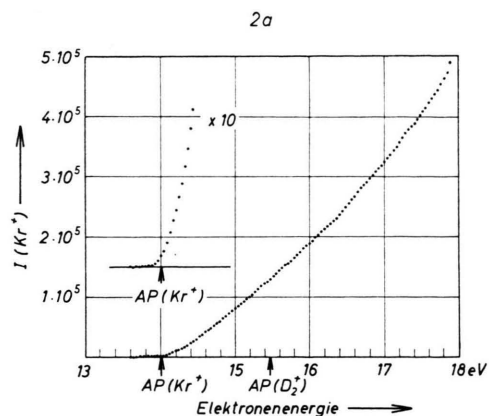


Abb. 2 a. Ionisierungskurve Kr^+ . Der Anfang der Kurve ist im $10 \times$ größeren Ordinatenmaßstab wiedergegeben. Als Ordinatenmaßstab ist Σ_i genommen.

Abb. 3 a. Ionisierungskurve KrD^+ . Der Anfang der Kurve ist im $10 \times$ größeren Ordinatenmaßstab wiedergegeben. Als Ordinatenmaßstab ist Σ_i genommen.

Abb. 4 a. Ionisierungskurve D_2^+ . Der Anfang der Kurve ist im $10 \times$ größeren Ordinatenmaßstab wiedergegeben. Als Ordinatenmaßstab ist Σ_i genommen.

Abb. 2 b. Differenzierte Ionisierungskurve Kr^+ . Die kurzen Striche geben die Lage der Maxima in der differenzierten Ionisierungskurve von CANTONE u. a.¹² wieder. Die verlängerten Striche deuten die hiermit übereinstimmenden Maxima in Photoionisationskurven an.

Abb. 3 b. Differenzierte Ionisierungskurve KrD^+ . Die Pfeile an der Kurve deuten die Maxima in dem Verhältnis $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ an (s. Abb. 5).

Abb. 4 b. Differenzierte Ionisierungskurve D_2^+ . Die kurzen Striche geben die Maxima in der Photoionisationskurve von DIBELER u. a.¹³ wieder. Die verlängerten Striche geben die ersten 5 Schwingungsterme des $^2\Sigma_g^+$ -Zustandes vom D_2^+ an.

durch Summation von jeweils 6 — im Falle von D_2^+ von 4 — Einzelkurven gewonnen. Zusätzlich wurden die so erhaltenen Summenkurven noch geglättet, indem für jeden Einzelpunkt der Kurven die Summe Σ_i aus den im betreffenden Kanal und den in beiden Nachbarkanälen eingespeicherten Impulszahlen N_i gebildet wurde:

$$\Sigma_i = \sum_{i-1}^{i+1} N_i. \quad (11)$$

Man muß berücksichtigen, daß diese Mittelung die Energieauflösung verschlechtert und Strukturen in den Kurven verwischen kann. Da aber die Halbwertsbreite der Elektronen-Energieverteilung etwa 0,1 eV betrug, sollte sich die vorgenommene Mittelung über 3 Kanäle $\cong 0,12$ eV nicht allzu stark bemerkbar machen.

Die Summenkurven wurden differenziert, indem die Differenzen $\Delta I = \Sigma_{i+1} - \Sigma_i$ aus jeweils benachbarten Kanälen gebildet wurden. Diese differenzierten Kurven (s. Abb. 2 b bis 4 b) wurden noch einmal zusätzlich nach dem oben angegebenen Verfahren durch Summation über 2 Kanäle geglättet.

Als Bezugspunkt für die Energieskala diene das Auftrittspotential (AP) vom Kr^+ . (Über die Festlegung des AP s. u.)

Um beim Vergleich verschiedener Auftrittspotentiale den Einfluß von Änderungen der Raumladung und Kontaktpotentiale klein zu halten, wurden sämtliche Kurven mit $Kr-D_2$ -Gemischen aufgenommen. Dieses muß bei der späteren Interpretation der Ionisierungskurven besonders beachtet werden.

Im angegebenen Impulsprogramm erfolgt die Bildung der Sekundärionen über Ionen-Molekül-Reaktionen bei sehr unterschiedlichen Energien der primären Ionen. Während der Elektroneneinschußzeit können die primären Ionen nur Energie aus Restfeldern oder Raumladungsfeldern gewinnen, so daß die Bildung hauptsächlich im Bereich von thermischen Energien der Primärteilchen erfolgt. Dagegen haben die Primärionen während der Ziehzeit am Austrittsspalt eine Maximalenergie von etwa 8,5 eV. Schlüsse über die Abhängigkeit des Reaktionsquerschnittes von der Elektronenenergie wären nur unter Annahme der Gültigkeit der Polarisierungstheorie⁸

im gesamten vorkommenden Energiebereich der Primärionen möglich. Da diese Annahme für den vorliegenden Fall nicht bewiesen ist, wurde auf eine Auswertung dieser Ionisierungskurven in dem eben erwähnten Sinne verzichtet. Der größte Teil der nachgewiesenen KrD^+ -Ionen stammt aber sicher aus Reaktionen bei thermischen Energien.



Als Auftrittspotential vom Kr^+ wurde etwas willkürlich der in Abb. 2 a gekennzeichnete Kanal gewählt. Diesem Kanal wurde entsprechend der Ionisierungsenergie von Krypton eine Elektronenenergie von 14 eV zugeordnet. Da die Energiebreite der Kanäle bekannt ist (s. o.), ist hiermit die Energieskala festgelegt. Mit gleichem Recht hätte man — z. B. unter Berücksichtigung von Abb. 2 b — auch einen etwas tiefer liegenden Kanal als Auftrittspotential wählen können. Für die nachfolgende Argumentation ist es jedoch nur wesentlich, daß sich die Ionisierungskurve von KrD^+ (s. Abb. 3 a) wie auch ihre erste Ableitung (Abb. 2 b) etwa 3 Kanäle (0,1 eV) weiter in Richtung geringerer Elektronenenergie verfolgen läßt, so daß sich für KrD^+ ergibt

$$AP(KrD^+) \leq (13,9 \pm 0,1) \text{ eV.}$$

Damit wird der Befund von Hotop bestätigt, der ebenfalls KrD^+ -Ionen unterhalb der Ionisierungsenergie von Kr^+ nachweisen und ihre Entstehung durch die Reaktion (3) eindeutig erklären konnte.

Mit $AP(KrD^+) = 13,9$ eV errechnet sich die Protonenaffinität von Krypton zu

$$D_0(Kr-D^+) \geq U(D) + U(D^+) - AP(KrD^+) \quad (12)$$

$$D_0(Kr-D^+) \geq (4,25 \pm 0,1) \text{ eV.}$$

Unter $U(Y)$ möge die Änderung der inneren Energie der Substanz Y gegenüber ihrem Normalzustand verstanden werden. Folgende Zahlenwerte wurden benutzt:

$$U(D) = 2,28 \text{ eV}^9, \quad U(D^+) = 15,87 \text{ eV}.$$

Hotop erhält wegen seines niedrigeren Meßwertes von $AP(KrD^+)$

$$D_0(Kr-D^+) \geq (4,35 \pm 0,2) \text{ eV.}$$

Die Dissoziationsgrenze $D(Kr^+-D)$ liegt energetisch

⁸ M. P. LANGEVIN, Ann. Chim. Phys. **5**, 245 [1905]. — G. GIOUMOUSIS u. D. P. STEVENSON, J. Chem. Phys. **29**, 294 [1958].

⁹ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, 2. Aufl., D. van Nostrand Co. Inc., New York—London 1950, Tab. 39, S. 502 ff.

¹⁰ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press, Inc., New York 1957, Tab. 45, S. 243 ff.

höher, so daß sie bei der obigen Abschätzung nicht berücksichtigt werden muß.

MORAN und FRIEDMAN¹¹ geben einen nach dem Plattschen elektrostatischen Modell für zweiatomige Hydridionen berechneten Wert von

$$D_0(\text{Kr-H}^+) = 3,46 \text{ eV}$$

an. — Da die Ionisierungskurve vom KrD^+ im Bereich von 14,0 eV bis 15,4 eV näherungsweise der Ionisierungskurve vom Kr^+ entspricht, ist die Annahme berechtigt, daß vom ersten Ionisierungspotential des Kr^+ ab auch eine Ionen-Molekül-Reaktion (2) zur Bildung vom KrD^+ beiträgt. Gestützt wird das insbesondere auch durch die differenzierten Ionisierungskurven vom Kr^+ und KrD^+ :

Nimmt man zunächst nur die Reaktion (2) als möglich an, so sollte der KrD^+ -Ionenstrom $I(\text{KrD}^+)$ proportional dem Kr^+ -Strom $I(\text{Kr}^+)$ und der D_2 -Teilchenzahldichte $[\text{D}_2]$ sein (k_1 = Proportionalitätskonstante):

$$I(\text{KrD}^+) = k_1 [\text{D}_2] I(\text{Kr}^+). \quad (13)$$

Dabei ist weiterhin angenommen, daß beide Kr^+ -Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit zur Reaktion (2) beitragen, und daß ein gemessener Ionenstrom proportional der Zahl der in der Ionenquelle entstehenden Ionen der betreffenden Art ist.

Eine analoge Beziehung gilt für die differenzierten Ionisierungskurven.

Falls in der Ionisierungskurve vom Kr^+ Strukturen enthalten sind, sollten diese in gleicher Weise auch in der Ionisierungskurve vom KrD^+ zu finden sein. Am deutlichsten sollte man Strukturen in den differenzierten Kurven erkennen. Vergleicht man Abb. 2 b mit 3 b, so sieht man, daß sich die Maxima in den differenzierten Kurven zwischen 14,0 eV und 15,48 eV, dem gemessenen Auftrittspotential vom D_2^+ , eindeutig einander zuordnen lassen. Die Annahme, daß die Reaktion (2) schon beim ersten Ionisierungspotential vom Kr^+ einsetzt, ist also gerechtfertigt. An den differenzierten Kurven ist jedoch weiter bemerkenswert, daß die Strukturen in der KrD^+ -Kurve wesentlich ausgeprägter sind als in den Kurven der primären Ionen, s. Abb. 3 b. Besonders deutlich wird das im Energiebereich oberhalb von 15,4 eV. Die Reaktion (2) ist demnach wohl an der

KrD^+ -Bildung beteiligt, kann aber allein die KrD^+ -Kurven nicht erklären.

Die Frage, wie die Strukturen in der Ionisierungskurve vom Kr^+ zu deuten sind, läßt sich besonders für den Bereich oberhalb des $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustandes des Kr^+ -Ions nicht eindeutig beantworten. CANTONE u. a.¹² geben in ihrer Arbeit über die Feinstruktur in der Ionisierungskurve vom Kr^+ für den Bereich zwischen dem $^2\text{P}_{3/2}$ - und $^2\text{P}_{1/2}$ -Term eine Zuordnung der von ihnen gefundenen Strukturen zu auto-ionisierenden Zuständen des Atoms und bekannten optischen Termen des Ions. Teilweise finden sie auch eine Übereinstimmung zwischen diesen Strukturen und den von DIBELER¹³ u. a. in Photoionisationskurven gefundenen Maxima. Eine Deutung der Strukturen oberhalb vom $^2\text{P}_{1/2}$ -Term ist noch nicht möglich.

Zum Vergleich sind in der differenzierten Kr^+ -Kurve (Abb. 2 b) die von CANTONE u. a.¹² gefundenen Maxima mit kurzen Strichen und die hiermit übereinstimmenden Maxima in der Photoionisationskurve mit längeren Strichen angedeutet. Da bei ihnen die Energieintervalle zwischen den einzelnen Meßpunkten kleiner gewählt waren, können die genannten Verfasser noch Strukturen auflösen, die bei unseren größeren Intervallen verwischt wurden. Eine gewisse Übereinstimmung besteht zwischen beiden Messungen, wenn die schlechtere Auflösung in unseren Kurven berücksichtigt wird. Weiter muß aber auch bei unserer Ionisierungskurve vom Kr^+ beachtet werden, daß sie mit einem $\text{Kr}-\text{D}_2$ -Gemisch gemessen wurde und daß Kr^+ auch aus einer Wechselwirkung vom Kr mit angeregtem D_2 entstehen könnte.

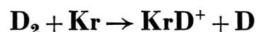
Auf einen Punkt sei noch hingewiesen: Sowohl die von Cantone u. a. wiedergegebene differenzierte Ionisierungskurve vom Kr^+ als auch unsere Kurve zeigt nur angenähert das Stufenverhalten am Auftrittspotential, welches man bei einem linearen Schwellengesetz erwarten sollte. Weiter zeigt sich auch keine Stufe beim $^2\text{P}_{1/2}$ -Term, so daß die oft gehandhabte Aufteilung der Ionisierungskurven in lineare Abschnitte wohl nicht ganz gerechtfertigt sein dürfte, wie auch WINTERS u. a.¹⁴ in ihrer Arbeit gezeigt haben.

¹¹ T. F. MORAN u. L. FRIEDMAN, J. Chem. Phys. **40**, 860 [1964].

¹² B. CANTONE, V. EMMA u. F. GRASSO, Advan. Mass Spectrometry, The Elsevier Publishing Co., Amsterdam—London—New York **4**, 599 [1968].

¹³ V. H. DIBELER, R. M. REESE u. M. KRAUSS, Advan. Mass Spectrometry, Pergamon Press, London **3**, 471 [1966].

¹⁴ R. E. WINTERS, J. H. COLLINS u. W. L. COURCHENE, J. Chem. Phys. **45**, 1931 [1966].



Der starke Anstieg der differenzierten KrD^+ -Kurve am Auftrittspotential des D_2^+ weist deutlich darauf hin, daß am $\text{AP}(\text{D}_2^+)$ ein weiterer Reaktionsweg möglich wird. Naheliegender ist die Annahme, daß die energetisch mögliche Reaktion (7) analog zu Reaktion (5) einsetzt. Der im Vergleich zu D_2^+ stärkere Anstieg der „mittleren“ differenzierten KrD^+ -Kurve bei höheren Elektronenenergien könnte andeuten, daß der Reaktionsquerschnitt für Reaktion (7) mit steigender Schwingungsanregung zunimmt (s. Abb. 3 b und 4 b).

CHUPKA u. a.⁷ fanden bei ihren Untersuchungen der Edelgashydridbildung mit Photoionisation, daß der auf die H_2^+ -Bildung bezogene Reaktionsquerschnitt für die HeH^+ - und NeH^+ -Bildung über eine zu Reaktion (7) analoge Reaktion mit steigender Schwingungszahl zunimmt. Im Gegensatz dazu finden sie bei der ArH^+ -Bildung keine Abhängigkeit von der Schwingungszahl.

In der differenzierten D_2^+ -Kurve sind die von DIBELER u. a.¹⁵ in der Photoionisationskurve vom D_2^+ gefundenen Maxima als kurze Striche angedeutet. Die verlängerten Striche weisen auf die Schwingungsniveaus vom D_2^+ hin. Die Maxima in der Photoionisationskurve werden von Dibeler autoionisierenden Zuständen des neutralen D_2 -Moleküls oberhalb vom ersten Ionisierungspotential zugeordnet. Die Strukturen in der Ionisierungskurve vom KrD^+ oberhalb vom $\text{AP}(\text{D}_2^+)$ lassen sich nur teilweise den in der Kr^+ -Kurve oder den in der D_2^+ -Kurve beobachteten Strukturen zuordnen. Die der D_2^+ - bzw. Kr^+ -Kurve zuzuordnenden Strukturen sind — wie schon oben erwähnt — wesentlich stärker ausgeprägt, als durch eine Beziehung der Form (13) verständlich ist.

Nimmt man für die KrD^+ -Bildung die Reaktionen (2) und (7) an, so läßt sich analog zu Gl. (13) die folgende Beziehung zwischen den verschiedenen Ionenströmen herstellen:

$$I(\text{KrD}^+) = k_1 I(\text{Kr}^+) [\text{D}_2] + k_2 I(\text{D}_2^+) [\text{Kr}], \quad (14a)$$

$$\frac{I(\text{KrD}^+)}{I(\text{Kr}^+)} = k_1 [\text{D}_2] + k_2 \frac{I(\text{D}_2^+)}{I(\text{Kr}^+)} [\text{Kr}]. \quad (14b)$$

Unter den genannten Voraussetzungen wäre das Verhältnis $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ in Abhängigkeit von der Elektronenenergie proportional zur Teilchendichte von Deuterium plus dem Verhältnis aus den Ionenströmen von D_2^+ und Kr^+ . Gl. (14b) wurde

sowohl aus den gemessenen Ionisierungskurven vom KrD^+ und Kr^+ — linke Seite der Gleichung — als auch aus den von uns gemessenen Ionisierungskurven vom D_2^+ und Kr^+ — rechte Seite der Gleichung — berechnet. Um die beiden berechneten Kurven miteinander vergleichen zu können, wurden bei der Auswertung der rechten Seite die Zahlenwerte für $k_1[\text{D}_2]$ und k_2 so gewählt, daß diese Kurve mit dem Verhältnis $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ bei den Elektronenenergien von 15,4 eV und 17,8 eV zusammenfiel, s. Abb. 5.

Zunächst fällt auf, daß unterhalb vom $\text{AP}(\text{D}_2^+)$ das Verhältnis anstatt konstant zu bleiben zum $\text{AP}(\text{Kr}^+)$ wieder stark ansteigt. Auch oberhalb des $\text{AP}(\text{D}_2^+)$ läßt sich die aus $I(\text{D}_2^+)/I(\text{Kr}^+)$ berechnete Kurve nicht mit dem gemessenen $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ -Verhältnis zur Deckung bringen. Der allgemeine Trend des Anstiegs wird zwar befriedigend wiedergegeben, doch zeigt das gemessene KrD^+/Kr^+ -Verhältnis eine ausgeprägte Struktur im Gegensatz zum fast glatten Verlauf von $I(\text{D}_2^+)/I(\text{Kr}^+)$.

Es wäre denkbar, daß im Bereich unterhalb vom $\text{AP}(\text{D}_2^+)$ eine Änderung des Verhältnisses $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ durch unterschiedliche Reaktionsquerschnitte für den $^2\text{P}_{3/2}$ - und $^2\text{P}_{1/2}$ -Term des Kr^+ -Ions bei der Reaktion (2) hervorgerufen werden könnte. Der starke weitere Anstieg des Verhältnisses unterhalb vom $\text{AP Kr}^+(^2\text{P}_{1/2})$ zum $\text{AP Kr}^+(^2\text{P}_{3/2})$

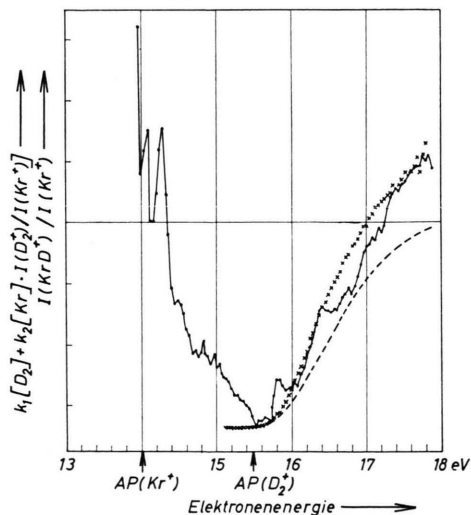


Abb. 5. Aufgetragen sind die nach Gl. (14b) berechneten Verhältnisse $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ (·) (linke Seite der Gleichung) und $k_1[\text{D}_2] + k_2[\text{Kr}] \cdot I(\text{D}_2^+)/I(\text{Kr}^+)$ (rechte Seite der Gleichung). Die Normierungskonstanten der rechten Seite der Gleichung sind so gewählt, daß die linke und rechte Seite bei 15,4 eV und 17,8 eV (x) und bei 15,4 eV und 16,8 eV (---) übereinstimmen.

¹⁵ V. H. DIBELER, R. M. REESE u. M. KRAUSS, J. Chem. Phys. **42**, 2045 [1965].

hin widerspricht aber dieser Annahme, da bei dem nur noch zur Verfügung stehenden einzigen Reaktionskanal das Verhältnis konstant bleiben sollte.

Auch dieser Befund deutet an, daß die Reaktionen (2) und (7) nicht allein für die KrD^+ -Bildung maßgebend sind, sondern noch weitere Reaktionskanäle in Betracht gezogen werden müssen. Diese weiteren Möglichkeiten sollen später noch eingehender diskutiert werden. Die Ähnlichkeit der aufgetragenen Verhältnisse (s. Abb. 5), die aus beiden Seiten von Gl. (14b) berechnet wurden, stützt aber die Annahme, daß ein Teil der KrD^+ -Ionen über Reaktion (7) gebildet wird. Die Lage der relativen Maxima in Abb. 5 [Verhältnis $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$] fällt jeweils mit dem Beginn einer Gruppe von Maxima in der differenzierten KrD^+ -Kurve zusammen (s. Abb. 3b). Sie ist in Abb. 3 b durch Pfeile an der Kurve markiert.

Um den Anteil der KrD^+ -Ionen, die über Reaktion (7) entstanden sind, von denen, die über Reaktion (2) entstanden sind, zu trennen, wurde unter der Annahme, daß die Beiträge von weiteren Reaktionskanälen klein sind, eine geeignet normierte Kr^+ -Kurve von der KrD^+ -Kurve abgezogen:

$$I(\text{KrD}^+) - k_1[\text{D}_2] I(\text{Kr}^+) = k_2[\text{Kr}] I(\text{D}_2^+). \quad (14c)$$

Solange andere Reaktionen als (2) und (7) nur vernachlässigbare Beiträge geben, sollte bei diesem Verfahren der Beitrag der Reaktion (7) übrig bleiben. Die Normierungskonstante $c = k_1[\text{D}_2]$ wurde so gewählt, daß das Minimum der rechten Seite von (14c) gerade den Wert Null annimmt, aber noch nicht negativ wird. Näherungsweise entspricht diese

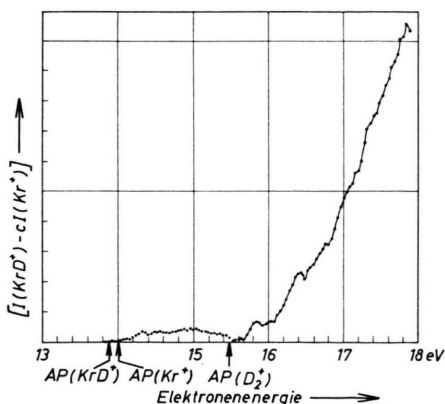


Abb. 6. Aufgetragen ist die Differenzkurve $[I(\text{KrD}^+) - c I(\text{Kr}^+)]$. Die Normierungskonstante c ist so gewählt, daß das Minimum der Differenz gerade den Wert Null annimmt, aber noch nicht negativ wird [s. Gl. (14c)].

Kurve, wie man es nach Gl. (14c) erwartet, einer Ionisierungskurve von Deuterium (s. Abb. 6 und Abb. 4 a). Nur bleibt unterhalb vom $AP(\text{D}_2^+)$ ein Rest zurück, der auf kleinere Beiträge weiterer Reaktionswege hinweist. Bildet man zur weiteren Verdeutlichung dieser Verhältnisse analog zu Gl. (14b) das Verhältnis $[I(\text{KrD}^+) - c I(\text{Kr}^+)]/I(\text{D}_2^+)$, so sollte man Hinweise erhalten über weitere Reaktionskanäle, die oberhalb vom $AP(\text{D}_2^+)$ an der Reaktion beteiligt sind. Falls nur Reaktion (7) beitragen würde und man weiter annimmt, daß der Reaktionsquerschnitt unabhängig vom Schwingungszustand des D_2^+ ist, sollte nach Gl. (15) das Verhältnis unabhängig von der Elektronenenergie sein:

$$\frac{I(\text{KrD}^+) - c I(\text{Kr}^+)}{I(\text{D}_2^+)} = k_2[\text{Kr}]. \quad (15)$$

Dagegen ergibt die Auswertung in Abb. 7, daß das Verhältnis von höheren zu niedrigeren Elektronenenergien erst abfällt, dann ein Maximum durchläuft und schließlich zum $AP(\text{D}_2^+)$ stark ansteigt. Der Abfall des Verhältnisses könnte als eine Abhängigkeit

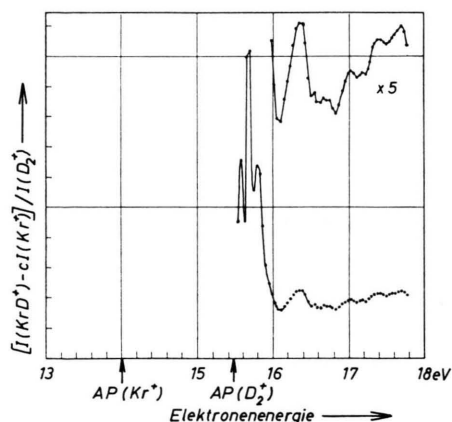


Abb. 7. Aufgetragen ist das nach Gl. (15) berechnete Verhältnis $[I(\text{KrD}^+) - c I(\text{Kr}^+)]/I(\text{D}_2^+)$. Ab 15,98 eV ist die Kurve in einem 5 \times größeren Ordinatenmaßstab wiedergegeben.

des Reaktionsquerschnittes der Reaktion (7) vom Schwingungszustand des D_2^+ -Ions gedeutet werden. Das Maximum und der Anstieg zum $AP(\text{D}_2^+)$ hin weisen aber wieder auf weitere Reaktionswege neben den Reaktionen (2) und (7) hin. Als weitere Reaktionswege sind aber nur Neutralreaktionen wie die Reaktionen (3), (8) und (9) möglich.



Der Anstieg des aufgetragenen Verhältnisses $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ (s. Abb. 5) unterhalb des $AP(\text{D}_2^+)$ deutet auf einen Reaktionskanal für die KrD^+ -Bil-

dung, der nicht über das Kr^+ -Ion läuft, hin. Denkbar sind Beiträge aus den Reaktionen (8), (9) und (10). Chupka hat bei der ArH^+ -Bildung einen Beitrag der Reaktion



beobachtet. Eine analoge Reaktion (10) könnte erst oberhalb von $AP[\text{H}^*(2^2\text{S})] = 14,66 \text{ eV}$ einsetzen. Die hier mitgeteilten Ergebnisse liefern keinen Hinweis für einen merklichen Beitrag dieser Reaktion zur KrD^+ -Bildung.

Ebenso kann auch eine Reaktion über metastabile Terme vom D_2 ausgeschieden werden, da Hotop u. a.^{5, 16} für H_2 gezeigt haben, daß metastabile Terme nur bei 11,7 eV bzw. 12,1 eV liegen. Das $AP(\text{KrD}^+)$ liegt aber eindeutig höher als der metastabile Term, so daß der Anstieg in dem Verhältnis $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ unterhalb vom $AP(\text{D}_2^+)$ nur auf die von Hotop gefundene Reaktion (3) zurückzuführen ist. Der Anstieg des gemessenen Verhältnisses erklärt sich daraus, daß der Ionisationsquerschnitt vom Kr^+ gegen Null geht, während der Anregungsquerschnitt vom Kr^{**} für Zustände unterhalb des $AP(\text{Kr}^+)$ noch endlich bleibt. Wie Hotop erwähnt, ist der Beitrag dieser Neutralreaktionen im Verhältnis zu den Ionen-Molekül-Reaktionen zur Sekundärionenbildung klein. Folglich macht sich dieser Anteil nur in den Energiebereichen bemerkbar, in denen der Anteil der Reaktion (2) ebenfalls klein ist.

Die im Vergleich zu Abb. 2 b stärker ausgeprägte Struktur zwischen $AP(\text{Kr}^+)$ und $AP(\text{D}_2^+)$ in Abb. 3 b deutet auf angeregte Reaktanten hin, deren AP über dem $AP(\text{Kr}^+)$ liegt. Die Lebensdauern der bekannten autoionisierenden Zustände vom Kr ¹⁷ betragen maximal $5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$, so daß Kr in solchen Zuständen bei den in dem Reaktionsraum vorhandenen Teilchendichten von etwa $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ sicher nicht über eine Neutralreaktion zur Sekundärionenbildung beiträgt. Weder durch Reaktion (2) noch Reaktion (8) und auch nicht durch Reaktionen mit Kr in den bekannten autoionisierenden Zuständen ist die unterhalb vom $AP(\text{D}_2^+)$ in der differenzierten KrD^+ -Kurve beobachtete Strukturverstärkung gegenüber Kr^+ deutbar.



Das Ansteigen der Kurve $[I(\text{KrD}^+) - cI(\text{Kr}^*)]/I(\text{D}_2^+)$ in Richtung abnehmender Elektronenenergie am $AP(\text{D}_2^+)$ deutet ebenfalls wieder auf Neutral-Reaktionen hin. Weiter war auch schon erwähnt worden, daß in der differenzierten Kurve vom KrD^+ sich oberhalb vom $AP(\text{D}_2^-)$ stark ausgeprägte Maxima befinden, die sich durch die Reaktion (7) nicht erklären lassen. Ein großer Teil dieser Maxima läßt sich Strukturen in der differenzierten D_2^+ -Kurve zuordnen, die jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt sind. Einen weiteren Hinweis auf Neutral-Reaktionen geben ferner die oben erwähnten Strukturen in der $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ -Kurve (Abb. 5)¹⁸. Bei der Besprechung der Reaktion (7) war schon festgestellt worden, daß die aus beiden Seiten der Gl. (14b) berechneten Verhältnisse oberhalb vom $AP(\text{D}_2^+)$ nur im Trend gleich sind, sich jedoch in der Struktur unterscheiden. Da die Struktur im Verhältnis $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ weitere Reaktionskanäle andeutet, sollte man bei der Normierung der rechten Seite der Gl. (14b) so verfahren, daß die in Abb. 5 eingezeichnete gestrichelte Kurve entsteht: Zusätzliche Reaktionskanäle oder Vergrößerungen des Reaktionsquerschnitts mit steigender Schwingungsanregung des Reaktanten können das Verhältnis $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ gegenüber der rechten Seite von Gl. (14b) nur vergrößern und nicht verkleinern, so daß zur Interpretation der Struktur im Verhältnis $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ zum Vergleich besser die gestrichelte Kurve herangezogen wird.

Die Abweichungen des Verhältnisses $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ von der gestrichelten Kurve im Bereich zwischen 15,4 eV und 16,8 eV können zusätzliche Neutral-Reaktionen andeuten, während die Abweichung oberhalb von 16,8 eV auf eine Zunahme des Reaktionsquerschnittes für Reaktion (7) hinweisen könnte. Die Kurve in Abb. 7 wurde oben in gleicher Weise gedeutet.

Bereits McGOWAN u. a.¹⁹ weisen in Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten über die auto-ioni-

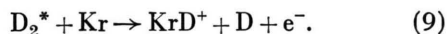
¹⁶ V. CERMAK, J. Chem. Phys. **44**, 1318 [1966]. — J. OLMSTED, A. S. NEWTON u. K. STREET JR., J. Chem. Phys. **42**, 2321 [1965]. — W. LICHEN, Phys. Rev. **120**, 848 [1960].

¹⁷ R. E. HUFFMAN, Y. TANAKA u. J. C. LARRABEE, Appl. Optics **2**, 947 [1963].

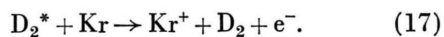
¹⁸ Auch in dem Verhältnis aus konventionell gemessenen Ionisierungskurven vom D_3^+ und D_2^+ wurden in der Umgebung des $AP(\text{D}_3^+)$ ähnliche Strukturen wie im $I(\text{KrD}^+)/I(\text{Kr}^+)$ beobachtet.

¹⁹ J. W. McGOWAN, M. A. FINEMAN, E. M. CLARKE u. H. P. HANSON, Phys. Rev. **167**, 52 [1968].

sierenden Zustände vom H_2 darauf hin, daß diese Zustände im H_2 relativ große Lebensdauern bis zu einigen 10^{-7} s haben können. Denkbar wäre deshalb auch eine Neutral-Reaktion mit D_2 , das sich in einem dieser Zustände befindet.



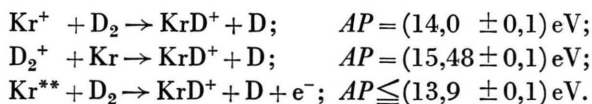
Dieser Reaktionsweg würde auch die stark ausgeprägten Maxima oberhalb vom $AP(D_2^+)$ erklären. Auf Grund der großen Lebensdauer der autoionisierenden Zustände können diese Moleküle hauptsächlich nur dann in Erscheinung treten, wenn sie auf ihrem Wege vom Entstehungsort zur Wand des Reaktionsraumes eine Wechselwirkung erleiden, z. B. durch Bildung eines Sekundärions. Möglich wäre dann auch die Reaktion



Hierdurch würden auch die energiemäßige Korrespondenz eines Teils der Maxima in den drei differenzierten Kurven oberhalb vom $AP(D_2^+)$ sowie der leichte Anstieg in der differenzierten Kr^+ -Kurve vom $AP(D_2^+)$ ab ihre Erklärung finden.

Zusammenfassung

Aus den Ionisierungskurven konnten eindeutig die folgenden 3 Reaktionskanäle für die Bildung des KrD^+ -Ions geschlossen werden:



Da auch Neutral-Reaktionen oberhalb vom $AP(D_2^+)$ zu beobachten sind, muß es in diesem Energiebereich neutrale Reaktanten in hochangeregten langlebigen Zuständen mit Lebensdauern von einigen 10^{-7} s geben. Es ist naheliegend, als Reaktionskanäle Neutral-Reaktionen über D_2 in sehr langsam autoionisierenden Zuständen anzunehmen. Weiter sollte die Bildung von Kr^+ -Ionen durch die Wechselwirkung mit hochangeregtem D_2 möglich sein.

Herrn Professor TAUBERT möchte ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung durch zahlreiche Diskussionen danken. Herrn Professor ENGELHARDT danke ich für eine Probe von angereichertem ^{86}Kr . Herrn Dr. W. A. CHUPKA, Argonne, Illinois, und Herrn Dipl.-Phys. H. HOTOPI, Freiburg, habe ich für die Überlassung ihrer Ergebnisse vor der Veröffentlichung zu danken. Für die Hilfe beim Aufbau der Elektronik danke ich Herrn Ing. E. SCHMIDT und Herrn E. KAMPE für die sorgfältige Herstellung der Ionenquelle.