

Driftgeschwindigkeiten, Diffusionskoeffizienten und Temperaturen von Photoionen in Argon, Stickstoff und Sauerstoff

PETER WARNECK

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 27 a, 1127—1135 [1972]; eingegangen am 21. April 1972)

Drift Velocities, Diffusion Coefficients and Temperatures of Photo-ions in Argon, Nitrogen and Oxygen

Groups of ions were produced by photoionisation of argon, nitrogen and oxygen in a drift chamber, using as the light source a repetitive spark discharge in combination with a uv monochromator. After their traversal of the drift region, the ions were detected in a mass spectrometer. An analysis of the temporal arrival profiles provided ionic drift velocities and diffusion coefficients as a function of gas pressure and electric field. For ions in their electronic and vibrational ground states, the measured drift velocities are in accord with previous data in the literature. At some wave lengths excited ions are produced in addition to ground state ions. Their drift velocities are larger on account of smaller charge transfer cross sections. Drift velocities and diffusion coefficients provide ion temperatures as a function of the reduced field strength. Ion temperatures for argon ions correspond to the gas temperature. For nitrogen and oxygen ions the temperatures increase linearly with E/P and extrapolate at high fields to those given by Wannier's theory.

Der Transport von Ionen in Gasen wird bei Anwesenheit von elektrischen Feldern und Konzentrationsgradienten durch zwei Anteile bestimmt: (1) die Driftbewegung in Richtung des Feldgradienten und (2) die Diffusion in Richtung des Konzentrationsgefälles. Die mittlere Energie der Ionen hat einen gerichteten Anteil, der durch die Driftgeschwindigkeit gegeben ist, und einen ungerichteten Anteil, der als Ionentemperatur T_i angegeben werden kann. Die Ionentemperatur T_i ist um soviel höher als die Gastemperatur T_g , als erforderlich ist, damit die von den Ionen im Feld aufgenommene Energie im Gas dissipiert wird. Für die Driftgeschwindigkeit v setzt man an ^{1,2}

$$v = \mu(T_g, T_i) E = (e D(T_g, T_i) / k T_i) E, \quad (1)$$

wobei μ die Ionenbeweglichkeit, E die Feldstärke, e die Ionenladung, D der Diffusionskoeffizient und k die Boltzmann-Konstante ist ^{1,2}. Der Diffusionskoeffizient bezieht sich auf die Ladungsdiffusion, so daß Umladungen zugelassen sind. Gleichung (1) gilt exakt nur in zwei Fällen: (a) für ein r^{-4} -Stoßwechselwirkungspotential und (b) für eine Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung der Ionen. In allen anderen Fällen muß eine Korrektur angebracht werden, die jedoch ungefähr gleich eins ist und hier nicht berücksichtigt wird. Mit dieser Vereinfachung definiert Gl. (1) die Ionentemperatur, vorausgesetzt,

daß die Driftgeschwindigkeit und der Diffusionskoeffizient bekannt sind.

In einer früheren Arbeit ³ wurde gezeigt, wie bei Anwendung von kurzzeitigen Ionisierungsimpulsen durch Analyse der zeitlichen Veränderung der Konzentrationsprofile der Ionen sowohl Driftgeschwindigkeiten als auch Diffusionskoeffizienten experimentell bestimmt werden können. Das Hauptinteresse jener Arbeit war jedoch der Untersuchung von Ionenreaktionen gewidmet. Im Gegensatz dazu werden in der vorliegenden Arbeit speziell Messungen von Driftgeschwindigkeiten und Diffusionskoeffizienten sowie die zugeordneten Ionentemperaturen besprochen. Es werden Ergebnisse für Ionen in Argon, Stickstoff und Sauerstoff mitgeteilt. Wie früher ³ wurden die Ionen durch Photoionisation erzeugt. Damit wird ihre innere Energie innerhalb gewisser Grenzen festgelegt.

Experimentelles

Die Versuche wurden mit dem bereits früher beschriebenen ^{3,4} Photoionisations-Massenspektrometer durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine Repetierfunkenquelle nach WEISSLER ⁵. Der Lichtstrahl wurde zunächst in einem Seya-Monochromator einer Wellenlängenauswahl unterworfen und durchlief dann die Ionenkammer. Die Höhe des Lichtstrahles im Zentrum der Ionenkammer betrug etwa 5 mm, seine Breite etwa 0,4 mm. Die spektrale Halbwertsbreite betrug 3 Å. Jeder Lichtimpuls erzeugt in der Ionenkammer ein Ionenpaket, das durch ein schwaches elektrisches Feld senkrecht zum Lichtstrahl und dessen Höhe zur Ionen-

Sonderdruckanforderungen an Dr. P. WARNECK, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), D-6500 Mainz, Saarstraße 23.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

austrittsöffnung hin bewegt wird. Nach Durchlaufen einer Beschleunigungsstrecke werden die Ionen in einem 180° magnetischen Massenspektrometer analysiert und schließlich mit einem Elektronenvervielfacher nachgewiesen.

Die Ionenkammer hatte die Geometrie eines flachen Zylinders von 12,6 mm Innendurchmesser mit der Achsrichtung senkrecht zum Lichtstrahl (siehe Abbildung 1). Das elektrische Feld wurde mit einem flachen Repeller erzeugt, dessen Abstand von der gegenüberliegenden Stirnwand des Zylinders 6 mm betrug. Der Abstand des Lichtstrahles zum Repeller bzw. zur gegenüberliegenden Stirnwand betrug jeweils 3 mm. Der Druck in der Kammer wurde mit einem McLeod Monometer durch die hohle Halterung des Repellers gemessen. Die Gaszufuhr erfolgte zwischen Repeller und Kammerwand. Infolge der Kammergeometrie ist das elektrische Feld generell inhomogen, außer in Achsnähe, wie auch Abb. 1 zeigt. Da jedoch nur Ionen

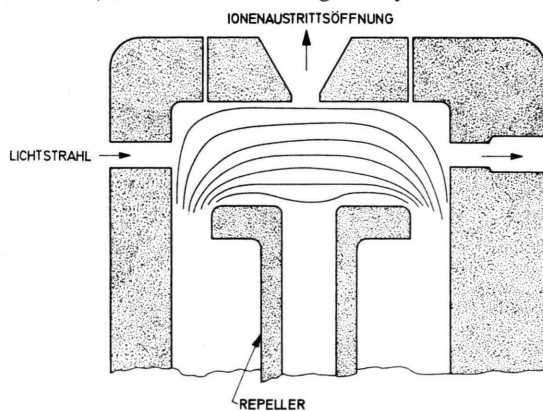


Abb. 1. Schnitt durch die Ionenkammer und zugeordnete Äquipotentiallinien.

aus diesem Bereich zum Nachweis gelangen, bringt die Feldinhomogenität keinen Nachteil, vorausgesetzt, daß die achsnähe Feldstärke definiert werden kann. Die

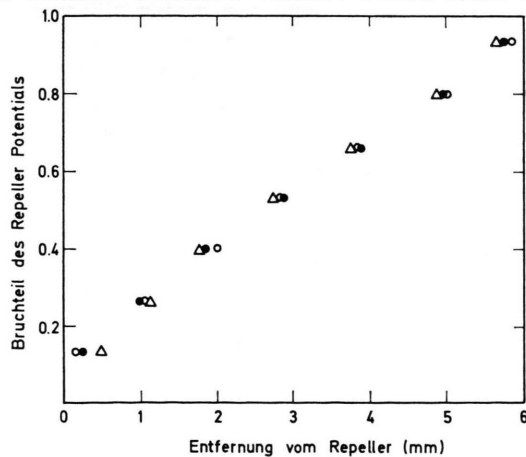


Abb. 2. Potentiale zwischen Repeller und Ionenaustrittsöffnung. (O) in der Achse; (●) 1 mm seitlich der Achse; (△) 2 mm seitlich der Achse.

Lage der Potentiallinien wurde daher mit Hilfe von leitfähigem Papier und einer vergrößerten Reproduktion des Ionenkammerquerschnitts modellmäßig ermittelt und so die Homogenität des Feldes nahe der Achse nachgeprüft. Das Ergebnis in Abb. 2 zeigt, daß in diesem Bereich das elektrische Feld zwar recht homogen ist, aber um einen Faktor 0,87 schwächer als man der angelegten Spannung und dem Abstand der Zylinderstirnflächen nach für ein völlig homogenes Feld erwarten würde. Um diesen Faktor muß deshalb die errechnete Feldstärke korrigiert werden.

Die Lichtquelle erzeugt Lichtblitze von ca. $1 \mu\text{s}$ Dauer, während die Aufenthaltszeit der Ionen in der Kammer mindestens $10 \mu\text{s}$ beträgt. Im Vergleich dazu kann der Vorgang der Ionenbildung als momentan angesehen werden. Das anfänglich bandförmige Ionenpaket verbreitert sich im Laufe der Zeit durch Diffusion, und das Konzentrationsprofil wird schnell vom rechteckigen in ein Gaußsches Profil umgewandelt. Die mittlere Aufenthaltszeit τ_0 der Ionen in der Kammer wird definiert durch die Zeit, die das Zentrum der symmetrischen Ionenkonzentrationsverteilung benötigt, um durch Drift von der Ursprungsebene zur Ionenaustrittsebene zu gelangen. Die Driftgeschwindigkeit ist dann $v = d/\tau_0$, wobei $d = 0,3 \text{ cm}$ der Driftweg ist. Wegen der Diffusionsverbreiterung erreichen die ersten Ionen die Austrittsöffnung zu einem viel früheren Zeitpunkt. Um diese Ionen nachzuweisen, muß ihre Zahl einen bestimmten Schwellwert überschreiten, der zur Zeit $\tau < \tau_0$ erreicht und für die experimentell erreichbare Nachweisempfindlichkeit einige Prozent der Gesamtionenkonzentration beträgt. Wie früher gezeigt wurde, besteht für τ und τ_0 die Beziehung

$$\tau/\tau_0 = 1 - (f/d) (2 D \tau)^{1/2},$$

wobei D der Diffusionskoeffizient der Ionen ist und f ein Faktor, der vom Schwellwert des Ionennachweises abhängt. Die früher angegebene Nachweisempfindlichkeit von 10% des Gesamtionenpulses wurde in dieser Arbeit durch eine günstigere Wiedergabe der Ionenimpulse auf dem Bildschirm eines Oszillographen verbessert und betrug etwa 5%. In diesem Fall ist $f = 1,65$. Dann ergibt die Messung von τ und τ_0 den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{1}{2} \frac{d^2}{f^2} \frac{(1 - \tau/\tau_0)^2}{\tau} = 1,65 \cdot 10^{-2} \frac{(1 - \tau/\tau_0)^2}{\tau}. \quad (2)$$

Kenntnis des Diffusionskoeffizienten und der Driftgeschwindigkeit ermöglichen die Berechnung der Iontemperatur nach Gleichung (1).

Die Größen τ und τ_0 wurden, wie früher³, aus Laufzeitmessungen als Funktion des Repellerpoten-

tials ermittelt. Eine graphische Extrapolation der Laufzeiten zu unendlich hohem Repellerpotential ergab die Flugzeit im Massenspektrometer, die von der Gesamtlaufzeit bei dem gewünschten Repellerpotential in Abzug gebracht wurde. Eine für dieses Verfahren notwendige, kleine Korrektur der Flugzeit wurde bereits früher beschrieben³. Zur Messung und Prüfung der Symmetrie der Ionenverteilung wurde das am Detektor entstehende Signal entweder direkt oder nach Integration auf dem Bildschirm eines Oszillographen wiedergegeben. Dem Zeitpunkt, an dem das Zentrum des Ionenprofils registriert wird, entspricht demnach der Registrationszeitpunkt der Halbwertshöhe der S-förmigen Integrationskurve. Bei der Bestimmung von τ_0 wurden beide Zeitpunkte miteinander verglichen und Übereinstimmung gefunden. Die Bestimmung von τ wurde nur an dem integrierten Signal vorgenommen. Wegen weiterer Einzelheiten des Verfahrens wird auf die frühere Darstellung³ verwiesen.

Ergebnisse

Es wurden die drei Ionenarten A^+ , N_2^+ und O_2^+ in ihren Muttergasen untersucht. Die Ergebnisse werden getrennt besprochen.

a) Argon

Driftgeschwindigkeiten für A^+ -Ionen in Argon wurden bei drei elektrischen Feldstärken gemessen. Sie sind in Abb. 3 als Funktion der reduzierten Feldstärke im Bereich von 6–60 Volt/cm Torr auf-

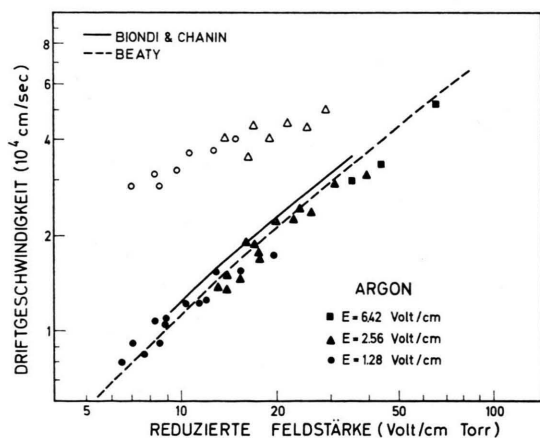


Abb. 3. Driftgeschwindigkeit von Argonionen in ihrem Muttergas. Untere Datengruppe: bei 786 Å; obere Datengruppe: schnellere Ionen bei 767 Å.

getragen. Bei Einstellung der Wellenlänge 786 Å werden durch Photoionisation nur Argonionen im $^2P_{3/2}$ -Grundzustand gebildet^{6,7}. Die zugeordneten Driftgeschwindigkeiten sind in ausgezeichnete Übereinstimmung mit Messungen von Biondi und Chanin⁸ und von Beatty⁹, wie Abb. 3 zeigt. Diese Autoren benutzten ebenfalls die ursprünglich von Hornbeck¹⁰ eingeführte Ionenimpulsanalyse, allerdings ohne massenspektrometrische Identifizierung der Ionen. Neuere Ergebnisse von McAfee et al.¹¹ und von Madson und Oskam¹², die die Argonionen massenspektrometrisch nachwiesen, sind ebenfalls im Einklang mit diesen Ergebnissen. Die Brauchbarkeit der hier benutzten Meßmethodik, die sich wesentlich nur in der Ionenproduktion von den Verfahren der obigen Autoren unterscheidet, wird damit bestätigt.

Bei der Wellenlänge 786 Å waren die Driftprofile der Argonionen symmetrisch. Bei kürzeren Wellenlängen wurden die Profile asymmetrisch, und das Zentrum war nach vorwärts verschoben. Abbildung 4

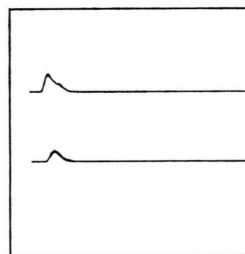


Abb. 4. Driftprofile von Argonionen in ihrem Muttergas. Unteres Profil bei 786 Å; oberes Profil bei 767 Å.

zeigt den Unterschied der Profilform bei den Wellenlängen 786 und 767 Å. Bei der zweiten Wellenlänge enthält das Driftprofil offensichtlich eine zusätzliche Komponente, die von schnelleren Ionen herrührt. Bei der Wellenlänge 767 Å werden außer Ionen im Grundzustand noch elektronisch angeregte Ionen der Art $^2P_{1/2}$ erzeugt^{6,7}, deren Driftgeschwindigkeiten höher sein müssen als die der Ionen im Grundzustand. Aus der Laufzeit des Profilmaximums lassen sich die den $^2P_{1/2}$ -Argonionen zugeordneten Driftgeschwindigkeiten ermitteln. Sie sind ebenfalls in Abb. 3 eingetragen. Da sich die Driftkomponenten der zwei Ionenarten in diesen Versuchen nicht voneinander trennen ließen, sind die Meßwerte für die $^2P_{1/2}$ -Ionen ziemlich ungenau, jedoch geben sie die Größenordnung des Effektes an. Die Driftgeschwindigkeiten der $^2P_{1/2}$ -Ionen sind ungefähr dop-

pelt so groß wie die der $^2P_{3/2}$ -Ionen. Mit zunehmender Feldstärke wird das Verhältnis der Driftgeschwindigkeiten kleiner, weil die Driftgeschwindigkeit der angeregten Argonionen eine andere Abhängigkeit von E/p zeigt als die der Argonionen im Grundzustand. Da mit zunehmender Driftgeschwindigkeit die Driftprofile der beiden Ionensorten mehr und mehr ineinander übergehen, kann die veränderte E/p -Abhängigkeit durch Meßfehler vorgetäuscht sein.

Diffusionskoeffizienten wurden nur für Argonionen im Grundzustand bestimmt. Sie sind in Abb. 5 als Funktion des reziproken Druckes wiedergegeben.

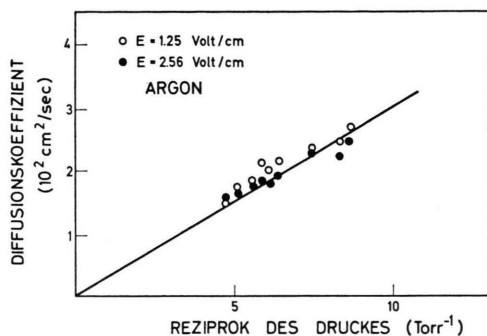


Abb. 5. Diffusionskoeffizienten für $A^+(^2P_{3/2})$ -Ionen in Argon. Ausgezogene Gerade berechnet aus Ionenbeweglichkeit für feldfreie Bedingungen bei $T_g = 300^\circ\text{K}$.

Die ausgezogene Gerade wurde aus Gl. (1) für die Temperatur $T_i = 300^\circ\text{K}$ aus der Ionenbeweglichkeit^{9, 13} für feldfreie Bedingungen berechnet. Wie ersichtlich, liegen die Meßpunkte auf dieser Geraden, die Diffusionskoeffizienten entsprechend daher den thermischen Werten. Offensichtlich wird die im elektrischen Feld von den Argonionen aufgenommene Energie schnell an das Neutralgas wieder abgegeben. Dieser Sachverhalt ergibt sich auch aus den zugeordneten Ionentemperaturen, die in Abb. 6 gegen E/p

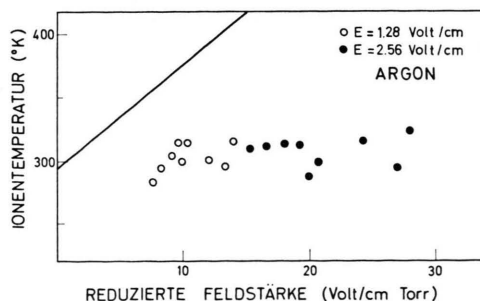


Abb. 6. Ionentemperaturen von $A^+(^2P_{3/2})$ in Argon in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke. Ausgezogene Gerade berechnet nach WANNIER²⁸. Siehe Text.

aufgetragen sind. Sie liegen nur wenig oberhalb eines Mittelwertes von 300°K . Die einzelnen Datenpunkte unterliegen einer starken Streuung. Eine genaue Bestimmung der Ionentemperatur auf Grund des hier angewandten Verfahrens ist daher nicht gegeben. Trotzdem ist eine leichte Zunahme der Ionentemperatur mit E/p zu erkennen. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung.

b) Stickstoff

Driftgeschwindigkeiten für N_2^+ -Ionen in Stickstoff sind in Abb. 7 gezeigt. Für Ionen, die nahe der Ionisierungsgrenze bei 790 Å erzeugt wurden, stimmen die Driftgeschwindigkeiten gut mit den Ergebnissen von SAPOROSCHENKO¹⁴ und von KELLER et

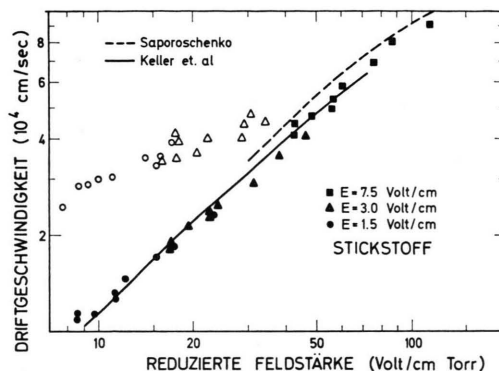


Abb. 7. Driftgeschwindigkeiten für N_2^+ -Ionen in Stickstoff. Untere Datengruppe bei 790 Å ; obere Datengruppe bei 764 Å .

al.¹⁵ überein, deren Ergebnisse ebenfalls aus Abb. 7 ersichtlich sind. Beide Autoren führten ebenfalls eine massenspektrometrische Analyse der untersuchten Ionen durch. Wie bei diesen Autoren, trat auch bei unseren Experimenten eine teilweise Umwandlung der N_2^+ -Ionen in N_4^+ -Ionen auf, über die bereits früher berichtet wurde^{3, 16}. Driftgeschwindigkeiten der sekundären N_4^+ -Ionen konnten hier nicht bestimmt werden.

Ähnlich dem Verhalten von Argonionen wurde auch für N_2^+ -Ionen ein Anwachsen der Driftgeschwindigkeit bei kürzeren Wellenlängen beobachtet. Eine Erhöhung der Driftgeschwindigkeit trat jedoch nur bei bestimmten Wellenlängen auf und war dann als Asymmetrie des Ionendriftprofils klar erkennbar. Eine besonders starke Asymmetrie ergab sich bei der Wellenlänge 764 Å . Driftgeschwindigkeiten, die aus dem Maximum des Ionenprofils bei dieser Wellenlänge gewonnen wurden, sind ebenfalls

in Abb. 7 eingetragen. Die Erhöhung der Driftgeschwindigkeit trat bei den Wellenlängen auf, bei denen die Emissionslinien der Lichtquelle mit Autoionisationslinien im Absorptionsspektrum des Stickstoffs zusammentreffen. Bei 764 \AA überlappt die Liniengruppe des Emissionsspektrums der Lichtquelle die N_2 -Absorptionslinie bei $764,35 \text{ \AA}$ der Ogawa und Tanaka-Progression (1), sowie die Absorptionslinie bei $763,55 \text{ \AA}$ der Hopfields-Rydberg-Serie^{17, 18}. Besonders die $763,55 \text{ \AA}$ -Linie ergibt einen hohen Anteil an $N_2^+(^2\Sigma)$ -Ionen im ersten Schwingungsniveau¹⁹. Dementsprechend scheint die erhöhte Driftgeschwindigkeit hauptsächlich durch schwingungsangeregte N_2^+ -Ionen verursacht zu sein. Wiederum ist die Driftgeschwindigkeit der angeregten Ionen um etwa einen Faktor 2 größer als für Ionen im Grundzustand, und es besteht eine andere Funktionsabhängigkeit von E/p .

Diffusionskoeffizienten für $N_2^+(v=0)$ -Ionen in Stickstoff sind in Abb. 8 dargestellt. Hier liegen die gemessenen Werte erheblich höher als die Diffusions-

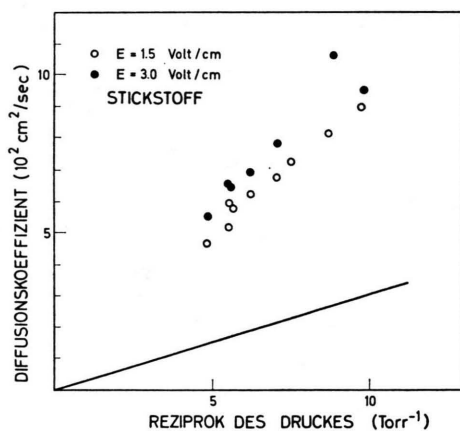


Abb. 8. Diffusionskoeffizienten von $N_2^+(v=0)$ -Ionen in Stickstoff. Ausgezogene Gerade berechnet aus Ionenbeweglichkeit für feldfreie Bedingungen bei $T_g=300^\circ\text{K}$.

koeffizienten, die man bei 300°K aus der Ionenbeweglichkeit¹⁵ für feldfreie Bedingungen errechnet. Der Energieinhalt der sich im elektrischen Feld bewegenden N_2^+ -Ionen muß daher erheblich höher sein als der von Argonionen. Dieser Schluß wird durch die nach Gl. (1) ermittelten Ionentemperaturen bestätigt. Wie Abb. 9 zeigt, erreicht die Ionentemperatur schon bei 20 Volt/cm Torr etwa 900°K . Der Anstieg der Temperatur mit dem Parameter E/p erfolgt ungefähr linear.

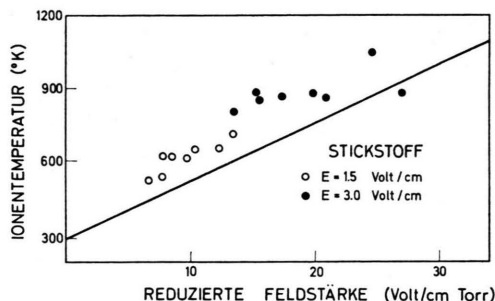


Abb. 9. Ionentemperaturen von $N_2^+(v=0)$ -Ionen in Stickstoff in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke. Ausgezogene Gerade berechnet nach WANNIER²⁸. Siehe Text.

c) Sauerstoff

Driftgeschwindigkeiten wurden für O_2^+ -Ionen in Sauerstoff gemessen. Die ionisierende Wellenlänge war 1007 \AA . Die Ergebnisse sind in Abb. 10 als Funktion von E/p aufgetragen. Die Ergebnisse zweier früherer Untersuchungen sind ebenfalls wiedergegeben. VARNEY²⁰ verwendete die Methode von HORN-

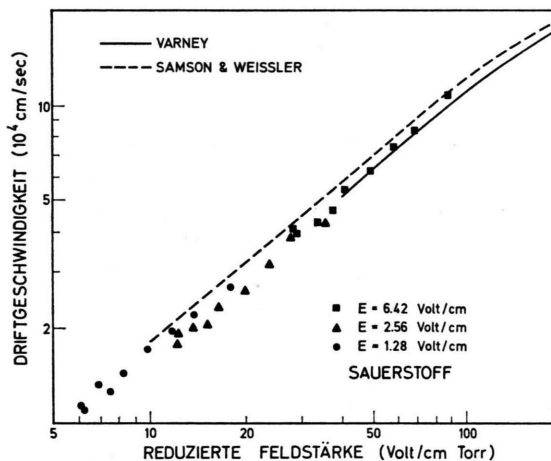


Abb. 10. Driftgeschwindigkeiten für O_2^+ -Ionen in Sauerstoff bei 1007 \AA .

BECK¹⁰, während SAMSON und WEISSLER²¹ O_2^+ -Ionen durch Photoionisation bei der Wellenlänge 833 \AA erzeugten. Diese Arbeiten waren ohne massenspektrometrische Ionenanalyse durchgeführt worden. Die gute Übereinstimmung mit den hier erzielten Ergebnissen zeigt, daß in beiden Untersuchungen das O_2^+ -Ion auftrat, wie von den Autoren angenommen wurde. Licht der Wellenlänge 1007 \AA ist genügend energetisch, um in Sauerstoff nicht nur O_2^+ -Ionen im Grundzustand, sondern auch O_2^+ -Ionen im ersten Schwingungsniveau zu erzeugen. Den hier erzielten Ergebnissen zufolge ist deren Anteil vernach-

lässigbar. Denn eine starke Asymmetrie des Driftprofils trat bei 1007 Å nicht auf. Leider stand keine genügend starke Emissionslinie im Wellenlängenbereich 1007 bis 1027 Å, der O_2 -Ionisationsgrenze, zur Verfügung, um die Bildung von O_2^+ ($v=1$) energetisch völlig auszuschließen. Dagegen wurde eine Erhöhung der Driftgeschwindigkeit, wie auch bei N_2^+ -Ionen, in der Nähe von Autoionisationslinien bei kürzeren Wellenlängen beobachtet. Abbildung 11 zeigt Autoionisationslinien im Absorptionsspektrum

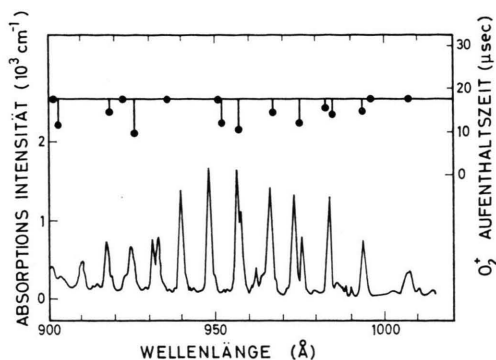


Abb. 11. Korrelation von O_2^+ -Aufenthaltszeiten in der Ionenkammer mit Autoionisationslinien im O_2 -Absorptionsspektrum.

von Sauerstoff, wie es z. B. von HUFFMANN et al.²² beobachtet wurde, und Aufenthaltszeiten von O_2^+ -Ionen in der Ionenkammer bei einigen zur Verfügung stehenden Emissionslinien im Wellenlängenbereich 900–1000 Å. Eine Verminderung der Aufenthaltszeit, d. h. ein Anwachsen der Ionenbeweglichkeit, wird fast immer dann beobachtet, wenn die Emissionslinie in den Bereich eines genügend starken Autoionisationsmaximums fällt. Die begrenzte Zahl von verfügbaren Emissionslinien verhindert den Nachweis, daß alle Autoionisationslinien zu einer Erhöhung der O_2^+ -Driftgeschwindigkeit führen. Die Variation der Aufenthaltszeit ist darauf zurückzuführen, daß die Überlappung von Emissions- und Absorptionslinien unvollständig ist und somit schwingungsangeregte O_2^+ -Ionen in unterschiedlichem Prozentsatz erzeugt werden.

Abbildung 12 zeigt die für O_2^+ -Ionen bei der Wellenlänge 1007 Å gemessenen Diffusionskoeffizienten und Abb. 13 die daraus ermittelten Ionentemperaturen. Die ausgezogene Gerade in Abb. 12 gibt wieder die theoretischen Diffusionskoeffizienten für $T_i=300$ °K an, berechnet aus der nach $E/p=0$ extrapolierten Ionenbeweglichkeit²⁰. Im Vergleich dazu liegen die gemessenen Diffusionskoeffizienten

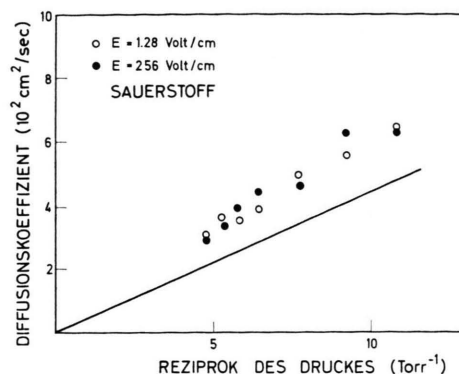


Abb. 12. Diffusionskoeffizienten für O_2^+ -Ionen in Sauerstoff. Ausgezogene Gerade berechnet aus Ionenbeweglichkeit für feldfreie Bedingungen bei $T_g=300$ °K.

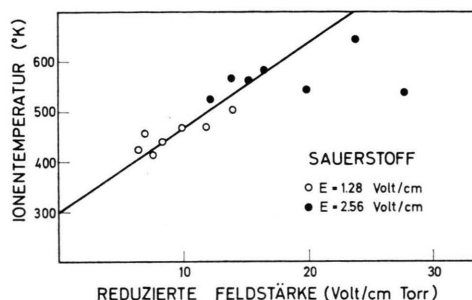


Abb. 13. Ionentemperaturen für O_2^+ -Ionen in Sauerstoff in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke. Ausgezogene Gerade berechnet nach WANNIER²⁸. Siehe Text.

höher. Die zugeordneten Ionentemperaturen von 300–600 °K für $0 < E/p < 20$ Volt/cm Torr liegen ebenfalls erheblich über der Temperatur des Neutralgases, die Differenz ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei Stickstoff. Wiederum steigt die Ionentemperatur mit E/p ungefähr linear an.

Diskussion

Eine mögliche Fehlerquelle bei der Messung der Driftgeschwindigkeiten ist die Feldinhomogenität der benutzten Ionenkammer. Die gemessenen Driftgeschwindigkeiten für die Ionen im Grundzustand sind aber in so guter Übereinstimmung mit den Daten anderer Autoren, daß diese Fehlermöglichkeit praktisch nicht ins Gewicht fällt. Die Annahme, daß nur achsnahe Ionen zum Nachweis gelangen, wird damit bestätigt.

Driftgeschwindigkeiten von Photoionen in Sauerstoff und Stickstoff sind bereits früher von SAMSON und WEISSLER²¹ gemessen worden, allerdings ohne massenspektrometrische Identifizierung der Ionen.

Für Sauerstoff stimmen ihre Messungen mit den jetzigen überein (siehe Abb. 10), obwohl Samson und Weissler eine Ionisierungswellenlänge von 833 Å benutzten und somit die Möglichkeit der Schwingungsanregung gegeben war. Ihre Driftgeschwindigkeiten für Stickstoffionen sind höher als die hier gemessenen und stimmen besser mit denen von DAHLQUIST²³ und KELLER et al.¹⁵ für N_4^+ -Ionen überein. SAMSON und WEISSLER²¹ haben daher auch angenommen, daß die ursprünglich gebildeten N_2^+ -Ionen auf Grund der längeren Driftstrecke in N_4^+ -Ionen umgewandelt werden. Da sie aber die Ionisierungswellenlänge 704 Å benutzten, die etwa 2 eV mehr Energie zur Verfügung stellt als zur Ionisierung von Stickstoff notwendig ist, wird ein Teil der gebildeten N_2^+ -Ionen sowohl elektronisch als auch schwingungsmäßig angeregt und könnten, nach den hier gemachten Beobachtungen, eine größere Driftgeschwindigkeit aufweisen als N_2^+ -Ionen im Grundzustand.

Die Erkenntnis, daß elektronische Anregung bei Argonionen und Schwingungsanregung bei Stickstoff- und Sauerstoffionen deren Driftgeschwindigkeiten erhöhen, bildet ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit. Zum Verständnis dieses Verhaltens ist es notwendig, die Wechselwirkung zwischen Ionen und Neutralteilchen zu berücksichtigen. Die Beweglichkeit eines Ions ist, ähnlich seinem Diffusionskoeffizienten, umgekehrt proportional dem über den Geschwindigkeitsbereich gemittelten Wirkungsquerschnitt für Impulsübertragung zum Neutralgas. Während für die meisten Ionen dieser Wirkungsquerschnitt durch das LANGEVIN²⁴-Polarisationspotential bestimmt ist, spielen bei Ionen, die sich in ihrem Muttergas bewegen, zusätzlich noch Umladungseffekte eine Rolle. HOLSTEIN²⁵ hat gezeigt, daß bei Edelgasen die Beweglichkeit der Ionen überwiegend durch den Umladungsquerschnitt gegeben ist. Infolge der häufigen Umladungen ist die Ionenbeweglichkeit in diesen Systemen anomal klein. Bei der Berechnung des Umladungsquerschnittes muß man den quantenmechanischen Effekt berücksichtigen, daß mehrere Wechselwirkungspotentiale mit unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften auftreten^{25, 26}. Nimmt man z. B. an, daß die reduzierten Matrixelemente, die den Umladungsquerschnitt der $^2P_{3/2}$ - und der $^2P_{1/2}$ -Ionen in Argon bestimmen, in beiden Fällen äquivalent sind, so ergibt sich ein Unterschied in den Umladungsquerschnitten allein aus der unterschiedlichen Linearkombination der Energiezustände.

Das System $A^+(^2P_{3/2}) + A(^1S_0)$ ist vierfach entartet, das System $A^+(^2P_{1/2}) + A(^1S_0)$ ist nur zweifach entartet. Die Summe der Kombinationen aller möglichen magnetischen Quantenzahlen ergibt daher das Verhältnis der Umladungsquerschnitte

$$Q(^2P_{3/2})/Q(^2P_{1/2}) = 2,$$

so daß die Ionenbeweglichkeit, und damit die zugeordnete Driftgeschwindigkeit, der $^2P_{1/2}$ -Ionen in Argon um den Faktor zwei größer sein muß als die Beweglichkeit der $^2P_{3/2}$ -Ionen. Dies entspricht den Beobachtungen. Die gemessene Driftgeschwindigkeit der $^2P_{1/2}$ -Argonionen ist bei kleinen reduzierten Feldstärken etwa dreimal höher als für die $^2P_{3/2}$ -Argonionen, mit zunehmender Feldstärke nimmt das Verhältnis der Driftgeschwindigkeiten ab. Es wurde bereits erwähnt, daß dieses Verhalten möglicherweise eine Folge der zunehmenden Ungenauigkeit der Messung der schnelleren Ionenart ist.

Quantenmechanische Effekte liefern mit Sicherheit auch einen Beitrag zu den unterschiedlichen Beweglichkeiten von schwingungsangeregten und nicht angeregten Ionen in Stickstoff und Sauerstoff, da auch in diesen Fällen die Beweglichkeiten der Ionen im Grundzustand weitgehend durch den Umladungsquerschnitt bestimmt werden. Die hier mitgeteilten Driftgeschwindigkeiten von schwingungsangeregten N_2 -Ionen stimmen ungefähr mit den Driftgeschwindigkeiten überein, die der Verfasser früher³ bei der Wellenlänge 764 Å für Stickstoffionen gefunden hatte, obwohl sich jene Messungen auf die mittlere Ionengeschwindigkeit von langsamen und schnellen Ionen bezogen. Daher scheint ein erheblicher Teil der bei 764 Å gebildeten Ionen mit Schwingungsanregung versehen zu sein.

Die hier verwendete Methode der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ist mit dem systematischen Fehler behaftet, der sich bei der Festlegung des Schwellwertes des Ionenimpulses ergibt. Dieser Fehler ist offensichtlich klein. Denn für Argonionen, deren Temperatur innerhalb des untersuchten E/p -Bereiches praktisch gleich der Gastemperatur ist, zeigen die gemessenen Diffusionskoeffizienten eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Deshalb müssen, bei gleichem Fehler, die erheblich über den thermischen Werten liegenden Diffusionskoeffizienten der Ionen in Stickstoff und Sauerstoff durch eine erhöhte Ionentemperatur bedingt sein. Dieses Verhalten geht auch aus den gemessenen Driftgeschwindigkeiten hervor, deren Bestimmung

unabhängig von der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgte. Für die Argonionen sind die Driftgeschwindigkeiten noch fast proportional zu E/p , wie es die Theorie für kleine Feldstärken verlangt^{2, 27}, während die Driftgeschwindigkeiten der anderen beiden Ionenarten schon in dem Übergangsbereich zu dem für hohe Feldstärken gültigen $(E/p)^{1/2}$ -Gesetz liegen und daher erheblich von dem linearen Verhalten abweichen.

Wir gehen nun auf die Beziehung zwischen Energieinhalt und reduzierter Feldstärke bei diesen Ionen ein. Für das Verhalten bei hohen Feldstärken hat WANNIER²⁸ theoretisch gezeigt, daß die ungerichtete kinetische Energie der Ionen ausgedrückt werden kann durch

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = M \left(\frac{1}{2} \bar{V}^2 + \frac{1}{2} \alpha v_d^2 \right).$$

Hier bedeuten m die Masse und v die Geschwindigkeit der Ionen, und M und V die entsprechenden Größen der Neutralteilchen. Die Driftgeschwindigkeit v_d ist bei hohen Feldstärken proportional zu $(E/p)^{1/2}$. Den Faktor α errechnete Wannier für den Fall $m=M$, der hier vorliegt, zu $\alpha=0,79$. Setzt man für die Iontemperatur $T_i = m \bar{v}^2 / 3k$ und für die Neutralgastemperatur $T_g = M \bar{V}^2 / 3k$, so ergibt sich mit $v_d = A(E/p)^{1/2}$ die Iontemperatur

$$T_i = T_g + \frac{\alpha A^2 M E}{3 k p} = T_g + \gamma \frac{E}{p}. \quad (3)$$

Für *hohe* Feldstärken ergibt die Theorie von Wannier also eine lineare Abhängigkeit der Iontemperatur von E/p . Die hier mitgeteilten experimentellen Ergebnisse zeigen, daß für die Ionen in Stickstoff und Sauerstoff auch bei *mittleren* Feldstärken eine lineare Beziehung zwischen der Iontemperatur und der reduzierten Feldstärke besteht. Es ist daher von Interesse, zu untersuchen, ob der Steigungskoeffizient γ in beiden Feldstärkebereichen gleich groß ist. Denn dann wäre es möglich, Iontemperaturen zu extrapolieren. Zur Prüfung dieser Frage benötigt man im Bereich hoher Feldstärken experimentell bestimmte Driftgeschwindigkeiten für N_2^+ und O_2^+ , aus denen sich der Faktor A und damit der Stei-

gungskoeffizient γ berechnen läßt. Messungen von Driftgeschwindigkeiten bei hohe Feldstärken hat VARNEY^{20, 23, 29} durchgeführt. Für Ionen in Sauerstoff ergaben sich im Bereich $200 < E/p < 1000$ Volt/cm Torr Daten, die dem $(E/p)^{1/2}$ -Gesetz folgten. Für Ionen in Stickstoff wurde dagegen dieses Gesetz zwar angenähert, aber in demselben Feldstärkebereich noch nicht erreicht. Daher läßt sich der Steigungskoeffizient γ für Sauerstoffionen aus den vorhandenen Daten nach Gl. (3) berechnen, für Stickstoffionen aber nur abschätzen. Die entsprechenden Werte für den Faktor A sind:

$$A(O_2) = 1,28 \cdot 10^4 \quad \text{und} \quad A(N_2) = 1,64 \cdot 10^4.$$

Die aus diesen Werten nach Gl. (3) berechneten und nach kleinen Feldstärken hin extrapolierten Iontemperaturen sind als ausgezogene Geraden in Abb. 9 und 13 eingetragen. Wie man sieht, besteht für Sauerstoff- und Stickstoffionen eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Iontemperaturen. In diesen Fällen läßt sich somit das Extrapolations-Verfahren anwenden.

Für Argonionen findet man dagegen keine Übereinstimmung der theoretisch berechneten und der gemessenen Iontemperaturen. Aus den Daten von HORNBECK¹⁰ errechnet sich $A(\text{Argon}) = 0,82 \cdot 10^4$ und man erhält die in Abb. 6 eingetragene Gerade. Die Diskrepanz mit den experimentellen Ergebnissen macht deutlich, daß eine Extrapolation der nach der Theorie von Wannier berechneten Iontemperaturen dann nicht zulässig ist, wenn sie bis zu so kleinen Feldstärken hin geführt wird, daß der Energieinhalt der Ionen von dem thermischen Wert nicht wesentlich abweicht. Ob die Extrapolation von hohen zu mittleren reduzierten Feldstärken allgemein anwendbar ist, und nicht nur für die hier untersuchten N_2^+ - und O_2^+ -Ionen, muß durch weitere Messungen geklärt werden.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde bei der GCA Corporation, Bedford, Mass., durchgeführt. Dieser Teil wurde von der National Aeronautics and Space Administration finanziell unterstützt.

¹ L. G. H. HUXLEY u. R. W. CROMPTON, in: R. D. BATES, Atomic and Molecular Processes, Academic Press, New York 1962.

² E. W. McDANIEL, Collision Phenomena in Ionized Gases, John Wiley, New York 1964, p. 491.

³ P. WARNECK, J. Chem. Phys. **46**, 502 [1967].

⁴ W. POSCHENRIEDER u. P. WARNECK, J. Appl. Phys. **37**, 2812 [1966].

⁵ N. WAINFAN, W. C. WALKER u. G. L. WEISSLER, J. Appl. Phys. **24**, 1318 [1953].

⁶ P. E. HUFFMANN, Y. TANAKA u. J. C. LARABEE, J. Chem. Phys. **39**, 902 [1963].

⁷ H. BEUTLER, Z. Phys. **93**, 177 [1935].

⁸ M. A. BIONDI u. L. M. CHANIN, Phys. Rev. **94**, 910 [1954].

⁹ E. C. BEATY, Proc. Fifth Int. Conf. on Ionization Phenomena in Gases, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1962, p. 183.

- ¹⁰ J. A. HORNBECK, Phys. Rev. **83**, 374; **84**, 621 [1951].
- ¹¹ K. B. McAFEE, D. SIPLER u. D. EDELSON, Phys. Rev. **160**, 130 [1967].
- ¹² J. M. MADSON u. H. J. OSKAM, Phys. Letters **25 A**, 407 [1967].
- ¹³ H. J. OSKAM u. V. R. MITTELSTADT, Phys. Rev. **132**, 1435 [1963].
- ¹⁴ M. SAPOROSCHENKO, Phys. Rev. **139**, A 352 [1965].
- ¹⁵ G. E. KELLER, D. W. MARTIN u. E. W. MCDANIEL, Phys. Rev. **140**, A 1535 [1965].
- ¹⁶ P. WARNECK, J. Geophys. Res. **74**, 396 [1969].
- ¹⁷ M. OGAWA u. Y. TANAKA, Can. J. Phys. **40**, 1593 [1962].
- ¹⁸ M. OGAWA, Can. J. Phys. **42**, 1087 [1964].
- ¹⁹ J. BERKOWITZ u. W. A. CHUPKA, J. Chem. Phys. **51**, 2341 [1969].
- ²⁰ R. N. VARNEY, Phys. Rev. **89**, 708 [1953].
- ²¹ J. A. R. SAMSON u. G. L. WEISSLER, Phys. Rev. **137**, A 381 [1965].
- ²² R. E. HUFFMANN, J. C. LARABEE u. Y. TANAKA, J. Chem. Phys. **40**, 356 [1964].
- ²³ J. A. DAHLQUIST, J. Chem. Phys. **39**, 1203 [1963].
- ²⁴ P. LANGEVIN, Ann. Chim. Phys. **5**, 245 [1905].
- ²⁵ T. HOLSTEIN, J. Phys. Chem. **56**, 832 [1952].
- ²⁶ A. DALGARNO, Phil. Trans. A **250**, 428 [1958].
- ²⁷ Siehe auch A. DALGARNO, in: R. D. BATES, Atomic and Molecular Processes, Academic Press, New York 1962.
- ²⁸ G. H. WANNIER, Phys. Rev. **83**, 281 [1951]; Bell Syst. Techn. J. **32**, 170 [1953].
- ²⁹ F. R. KOVAR, E. C. BEATY u. R. N. VARNEY, Phys. Rev. **107**, 1490 [1957].

The Temperature Dependence of the Isotope Effect for Electromigration of Rubidium Ions in Molten Rubidium Nitrate

ARNOLD LUNDÉN, ALLAN FLOBERG, and RONNY MATTSSON

Department of Physics, Chalmers Institute of Technology, Göteborg, Sweden

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1135—1138 [1972]; received 1 May 1972)

The relative difference ($\Delta b/b$) between the internal electromigration mobilities of ^{85}Rb and ^{87}Rb in molten RbNO_3 has been measured over the range 355 to 500 °C. The mass effect $\mu = (\Delta b/b)/(\Delta m/m)$ has a complicated temperature dependence. Thus, the largest mass effect, $-\mu = 0.061$, was obtained at 445 °C, while it is about 0.033 at 350 °C and 0.041 at 500 °C. A similar temperature dependence was found by SAITO et al. for μ_{Na} in pure NaNO_3 , and for both μ_{Rb} and μ_{Na} maxima have been found also in nitrate mixtures (in $\text{KNO}_3\text{—RbNO}_3$ and $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$).

In molten salts (and in solid phases with a high cation mobility) isotope effects of electromigration should be correlated with the different modes of interaction between the ions of the melt, and a study of temperature dependence of isotope effects might give information on how the relative importance of different modes of interaction changes. A number of studies of temperature effects have been made. Thus, this has been done by KLEMM and different coworkers¹ for both cations and anions in molten halides, and both solid and molten sulfates have been studied by us². Regarding nitrates, we have previously considered temperature effects in pure LiNO_3 , l. c.³, and KNO_3 , l. c.⁴, while other groups have worked on pure NaNO_3 , l. c.⁵ and on the equimolar $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ mixture^{6,7}. In the present investigation we have studied pure RbNO_3 over a range above the temperature (350 °C) at which we previously had measured the isotope effect⁸.

Experimental

The experimental procedure was essentially the same as previously^{3,4}, i. e. a Pyrex cell was used where a separation column (length 20 cm, inner diam. about 4 mm) separates a small compartment at the platinum anode from a large compartment on the cathode side. An excess of NO_2 gas was bubbled through the aluminium cathode. In our previous work on LiNO_3 the isotope abundance ratio for the initial salt and for the sample with the highest enrichment differed by 7 to 26%, and in the KNO_3 case this difference was 4 to 15%, while in the present work it is only some 2 to 3%, except for one experiment where it was 5%, cf the separation factors quoted in Table 1. For this reason the accuracy of the calculated mass effect (relative difference in isotope mobility, divided by the relative difference in mass) depends very much on how accurately the initial composition is determined. In order to compensate for the inaccuracy due to the low degree of isotope separation, we made three independent series of mass analyses for each experiment. (We have discussed these evaluation problems previously².) The results are summarized in Table 1, where we also have included our early experiments⁸. Concerning these, it should be remembered that the temperature was at that time only determined by means of a single thermo-