

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

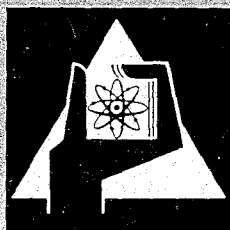
März 1968

KFK 755

Institut für Kernverfahrenstechnik

Untersuchung der Massenverteilung von Wasserstoff-Agglomerat-Ionen
in einem Massenspektrometer mit Energiezerlegung

K. Buchheit, W. Henkes



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Untersuchung der Massenverteilung von Wasserstoff-Agglomerat-Ionen in einem Massenspektrometer mit Energiezerlegung

K. BUCHHEIT und W. HENKES

Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Eingegangen am 15. Dezember 1967

Mass Spectra of Energy-Analyzed Hydrogen Cluster Ions

Ionized clusters of condensed hydrogen accelerated by a voltage of 25 kV are being energy-analyzed by a cylinder condenser. Thus only ions having lost no mass in collisions with residual gas enter a momentum analyzer of the magnetic sector type. The recorded mass spectra reveal the mass numbers of hydrogen cluster ions to be predominantly odd. It is concluded that the reaction $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H^\circ$ occurs with high probability also in the solid or liquid phase of hydrogen. Supplying a negative voltage to an electrode in front of the ion collector to suppress secondary electrons results in a reversal of the collector current for cluster ions. Possible explanations of this effect are discussed.

Mit einer Spannung von 25 kV beschleunigte Wasserstoffagglomerat-Ionen werden durch einen Zylinderkondensator energie-analysiert. Hierdurch werden vom nachfolgenden Massenspektrometer nur diejenigen Ionen erfaßt, die während und nach der Beschleunigung keinen Massenverlust durch teilweisen Zerfall bei Stößen mit Molekülen des Druckuntergrundes erlitten haben. Es wird gefunden, daß der überwiegende Teil der Agglomerat-Ionen ungerade Massenzahl besitzt. Hieraus wird geschlossen, daß auch im kondensierten Wasserstoff die in der Gasphase bekannte Reaktion $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H^\circ$ abläuft. Bei Unterdrückung der am Auffänger des Massenspektrometers entstehenden Sekundärelektronen durch eine negativ vorgespannte Blende wird der von Agglomerat-Ionen hervorgerufene Auffängerstrom negativ. Die für diesen Effekt in Frage kommenden Ursachen werden diskutiert.

1. Einleitung

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden, daß sich die in kondensierten Wasserstoff-Molekularstrahlen [1, 2] enthaltenen Wasserstoffagglomerate ionisieren und elektrisch beschleunigen lassen [3]. Es wurde vorgeschlagen, diese Agglomerat-Ionen anstelle von Wasserstoffatomen oder -ionen zum Aufbau eines Hochtemperaturplasmas in magnetischen Flaschen zu verwenden [4, 5]. Als Vorteil gegenüber den bisherigen Injektionsmethoden ergibt sich dabei u. a. eine breite Verteilung der Energie pro Atom im injizierten Strahl, die auf der breiten Massenverteilung der Agglomerat-Ionen beruht. Die breite Energieverteilung läßt eine verminderte Anfälligkeit des Plasmas gegenüber Mikroinstabilitäten erwarten.

Die mittlere Größe der für diese Anwendung benötigten Agglomerat-Ionen wird durch die mittlere Energie pro Atom und die zur Verfügung stehende Beschleunigungsspannung bestimmt. Nimmt man bei einer kinetischen Temperatur von 10 keV eine Beschleunigungsspannung von 1 MV an, dann wird eine mittlere auf die Ladungszahl Z bezogene Massenzahl M der Agglomerat-Ionen von $M/Z = 100$ benötigt. In früheren Untersuchungen der Massenspektren von Agglomerat-Ionen des Wasserstoffs, bei denen ein Permanentmagnet zur Massenzerlegung benutzt wurde, war der erfaßte Massenbereich nach unten auf $M/Z > 60$ begrenzt. Das Auflösungsvermögen dieses Spektrometers reichte nicht aus, die Wasserstoffpeaks im interessierenden Massenbereich vollständig zu

trennen und von den nach der Beschleunigung teilweise zerfallenden Agglomerat-Ionen zu unterscheiden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Massenspektrometer mit Energieselektion gebaut und mit ihm das Wasserstoffagglomeratspektrum im interessierenden Massenbereich untersucht.

2. Apparatur

a) Übersicht

Abb. 1 zeigt ein Schema der verwendeten Apparatur. Der kondensierte Wasserstoffstrahl wird in der von BECKER, KLINGELHÖFER und LOHSE [2] beschriebenen Molekularstrahlapparatur erzeugt, die für die Zwecke

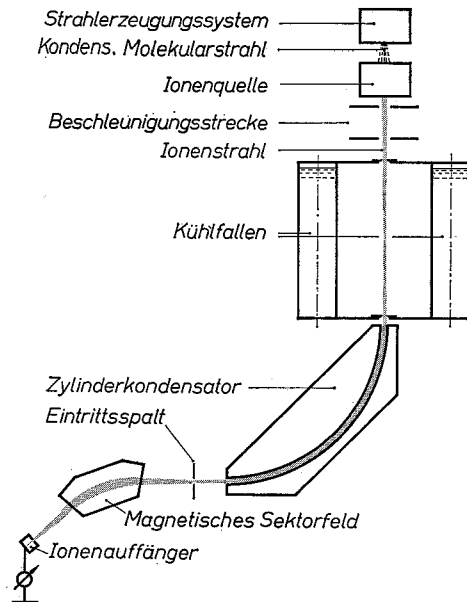


Abb. 1. Schema der verwendeten Apparatur

dieser Arbeit erweitert wurde. Der aus dem Strahlerzeugungssystem austretende kondensierte Wasserstoffmolekularstrahl wird in einer Ionenquelle teilweise ionisiert. Die Agglomerat-Ionen durchlaufen die Beschleunigungsstrecke und passieren zwei mit Kühlfällen verbundene Spaltblenden. Für im Rahmen einer anderen Arbeit durchgeführte Untersuchungen über die Wechselwirkung der Agglomerat-Ionen mit verschiedenen Gasen kann zwischen die Blenden eine Streukammer eingebaut werden. Nach dem Austritt aus der 2. Blende werden die Ionen im Zylinderkondensator um 90° abgelenkt und im magnetischen Sektorfeld analysiert.

b) Strahlerzeugungssystem

Abb. 2 zeigt den wesentlichen Teil des Strahlerzeugungssystems. Es wird eine konvergente Düse (4) mit 0,13 mm Durchmesser verwendet, die mit einem elektromagnetischen Schnellschlußventil (3) nach HAGEN [6] geöffnet bzw. geschlossen werden kann. Der Abschäler (5) hat eine Öffnung mit einem Durchmesser von 0,86 mm, der Kollimator (6) eine von 1,2 mm. Die Abstände vom engsten Querschnitt der Düse zur Abschäler- bzw. Kollimatorschneide betragen $d_1 = 3,9$ mm und $d_2 = 22,2$ mm. Düse (4) und Abschäler (5) werden mit flüssigem Wasserstoff, der Kollimator (6) mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Beide Kühlmittel stehen unter Atmosphärendruck.

Das Strahlgas wird der Düse (4) durch die Leitung (2) unter dem Einlaßdruck p_0 zugeführt. Der Druck p_0 wird mit einem durch die Kupferkapillare (1) angeschlossenen Aneroid-Absolutdruckmesser beobachtet. Das Gas expandiert in die 1. Druckstufe (p_1). Der vom Abschäler ausgeblendete Strahlkern gelangt in die 2. Druckstufe (p_2) und tritt durch den Kollimator in das Hochvakuum mit dem Druck p_k ein.

Typische Werte für die Drücke sind: $p_0 = 200$ Torr, $p_1 = 0,1$ Torr, $p_2 = 10^{-3}$ Torr, $p_k = 2 \cdot 10^{-6}$ Torr.

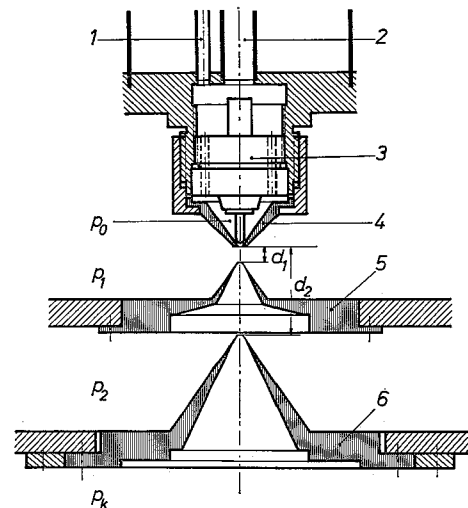


Abb. 2. Anordnung zur Erzeugung gepulster kondensierter Molekularstrahlen

c) Ionenquelle und Beschleunigungsstrecke

150 mm unterhalb der Kollimatorschneide befindet sich die Eintrittsöffnung der Ionenquelle, in der die Strahlteilchen ionisiert werden. Abb. 3 zeigt einen Schnitt durch die Ionenquelle und die nachfolgende Beschleunigungsstrecke. In Abb. 4a ist das elektrische Schaltschema dargestellt. Es handelt sich um eine Quelle vom Penning-Typ mit Glühkatode¹ [7]. Die von der ringförmigen Katode (9) aus thoriertem Wolframdraht emittierten Elektronen werden durch die Anodenspannung $U_a = 100-300$ V in den Anodenzylinder (12) aus Kupfer gezogen. Sie werden dabei durch das Magnetfeld ringförmiger Permanentmagnete (11), das in Abb. 4b schematisch gezeigt ist, von ihrem

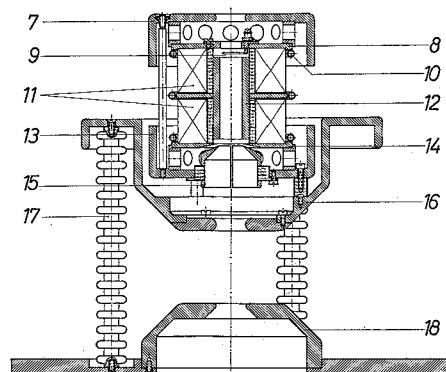


Abb. 3. Schnitt durch die Ionenquelle und die Beschleunigungsstrecke. Schraffierte Teile sind aus Metall gefertigt, gepunktete aus Isolierstoff

¹ Eine Quelle ähnlicher Bauart wie die hier benutzte wurde von G. SMIBICZ näher untersucht (Diplomarbeit Karlsruhe 1966, unveröffentlicht).

Entstehungsort außerhalb des Molekularstrahls in diesen hineingeführt. Nach Durchlaufen des Anodenraums werden die Elektronen vom Repeller (14) reflektiert. Auf die Katoden- (8) und Repellerplatte (14) sowie die Anodenhalterung sind Kühlrohre (10) aus Kupfer gelötet, die von gekühltem Transformatoröl durchflossen werden. Die gebildeten Ionen werden

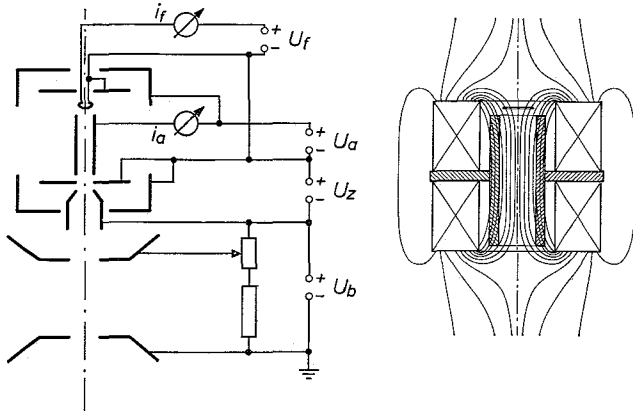


Abb. 4. a) Elektrisches Schema der Ionenquelle und der Beschleunigungsstrecke. b) Magnetfeldlinienverlauf in der Ionenquelle (schematisch)

durch eine Öffnung im Repeller vom Feld der Ziehelektrode (15) extrahiert. Um den Ionenstrahl elektrisch justieren zu können, ist die Ziehelektrode (15) in vier voneinander isolierte Quadranten unterteilt, an die Ablenkspannungen angelegt werden können. Die Potentialdifferenz zwischen Repeller (14) und Achsenpotential der Ziehblende (15) beträgt im allgemeinen 2 kV. Zur Schwächung des magnetischen Streufeldes außerhalb der Ionenquelle dienen zwei Weicheisenkappen (7 und 13), deren untere (13) mit dem Repeller (14) in elektrischem Kontakt steht, während die obere (7) isoliert angebracht ist und auf Anodenpotential gelegt werden kann. Hierdurch kann der Austritt von Ionen aus dem oberen Ende der Ionenquelle unterbunden werden.

Die Ionenquelle ist isoliert in der topfförmigen Linsenelektrode (16) aufgestellt, die ihrerseits von drei 162 mm langen, mit der geerdeten Grundplatte (18) verschraubten Epoxydharzisolatoren (17) getragen wird. Das Potential der Linsenelektrode (16) kann zur Fokussierung des Ionenstrahls variiert werden. Die Isolation der Ionenquelle und der Spannungsdurchführungen ist, im Hinblick auf die später durchzuführenden Experimente über die Wechselwirkungen hochenergetischer Agglomerat-Ionen mit Streugas, für eine Beschleunigungsspannung bis zu 150 kV ausgelegt. Die Apertur des Ionenstrahls wird durch die beiden mit den Kühlfallen in Verbindung stehenden Schlitzblenden von $2 \cdot 10 \text{ mm}^2$ begrenzt.

d) Energieanalysator

10 mm unterhalb des unteren Schlitzes der Kühlfalle treten die Ionen in den als Energieanalysator verwendeten Zylinderkondensator ein (Abb. 1). Der Umlenkwinkel des Zylinderkondensators beträgt 90° , der mittlere Bahnradius 22 cm und der Plattenabstand 7 mm. Die Ablenkplatten aus Aluminium sind aus dem vollen gedreht, um eine einwandfrei kreisförmige Form zu erhalten, und anschließend galvanisch ver-

goldet. An die innere Ablenkplatte wird die negative Ablenkspannung gelegt, während die äußere geerdet ist. In der Bildebene des Zylinderkondensators befindet sich der 1 mm weite Eintrittsschlitz des in Abb. 5 dargestellten magnetischen Impulsanalysators. Unmittelbar hinter dem Schlitz befinden sich zwei isoliert angebrachte Begrenzungsbacken (20), die den Ionenstrahl in Richtung der Längsausdehnung des Schlitzes begrenzen. Der auf diese Begrenzungsbacken fallende Ionenstrom wird zur Einstellung der Ablenkspannung am Zylinderkondensator gemessen. Die mit der Halbwertsbreite definierte Energieauflösung des Zylinderkondensators beträgt $E/\Delta E = 100$.

e) Impulsanalysator

Die Daten des magnetischen Impulsanalysators (Abb. 5) sind:

Ablenkwinkel	$\Phi = 40^\circ$
Bahnradius	$R = 160 \text{ mm}$
Scheitelwinkel des Sektorfeldes	$\Theta = 60^\circ 40'$
Luftspaltweite	$s = 5 \text{ mm}$
Sättigungsinduktion	$B_m = 19 \text{ kG}$
Schenkellänge	$L = 351 \text{ mm}$

Die Richtungsfokussierung des Sektorfeldes ist von der 2. Ordnung.

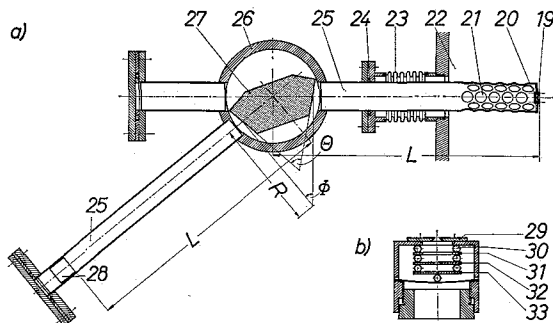


Abb. 5. Der magnetische Impulsanalysator. a) Schnitt durch die Anordnung. b) Auffängereinheit, Schnitt durch Teil 28

Die Polshuhe (27) aus Hyperm verschließen das Messingrohrstück (26) an seinen Stirnflächen vakuumdicht mit Hilfe von O-Ringen. Zwei in (26) eingelötete Kupferrohre (25) tragen den Eintrittspalt (19) und die Auffängereinheit (28). Das Eintrittsrohr ist mit einer O-Ring-Dichtung (24) über einen Federbalg (23) justierbar in die Vakuumkammer (22) eingeführt. Seitliche Bohrungen (21) am vorderen Teil dieses Rohres dienen zur Evakuierung des Spektrometers, das keine eigene Pumpe besitzt. Die Polshuhe (27) und das Messingrohrstück (26) sind fest zwischen die verstellbaren Kerne eines Experimentiermagneten eingespannt. Die Erregung des Magneten ist in vier Grobstufen umschaltbar. Innerhalb jeder Stufe läßt sie sich mittels eines Synchronmotortriebs linear und kontinuierlich mit der Zeit ändern. Der Erregerstrom ist $1 : 10^5$ stabilisiert.

f) Auffänger

Die in Abb. 5a schematisch dargestellte Auffängereinheit (28) ist in Abb. 5b im Detail wiedergegeben. Hinter dem Spalt (29) befinden sich, getragen von Glaskugeln (30), eine Schlitzblende (32) und der Ionenauffänger (33). Der Zwischenring (31) ist geerdet, während die Schlitzblende (32) zur Unterdrückung von Sekundärelektronen auf ein gegen Erde

negatives Potential gelegt werden kann. Der Auffängerstrom wird mit einem Honeywell-Brown-Recorder registriert (Vollausschlag im empfindlichsten Bereich 10^{-12} A). Die durch das Rauschen gegebene Nachweisgrenze liegt bei 10^{-14} A.

3. Experimentelle Ergebnisse

a) Messungen ohne Unterdrückung der Sekundärelektronen

Bei den im folgenden beschriebenen Messungen wurde eine Beschleunigungsspannung von $U_b = 25$ kV und eine Ziehspannung von $U_z = 2,2$ kV benutzt. Für Ionen der vollen, den angelegten Betriebsspannungen entsprechenden Energie

$$E = Z \cdot e \cdot (U_b + U_z) \quad (I)$$

($Z =$ Ladungszahl, $e =$ Elementarladung) betrug die Ablenkspannung am Zylinderkondensator 1,8 kV. Die obere Grenze des Spektrometermeßbereichs ergab sich zu $M/Z = 200$.

Bei der Düsentemperatur von $T_d = 20,7^\circ$ K wurden die günstigsten Intensitäten der Wasserstoffpeaks im beobachteten Massenbereich für einen Einlaßdruck von $p_0 = 200$ Torr erreicht. Bei weiter steigendem Einlaßdruck nimmt die durchschnittliche Intensität der Peaks wieder ab, obwohl, wie aus anderen Versuchen bekannt ist, sowohl der Teilchenstrom im kondensierten Molekularstrahl als auch der von der Ionenquelle gelieferte Ionenstrom zunimmt. Schließlich treten bei zu hohem Einlaßdruck kaum noch Agglomerat-Ionen hinreichend kleiner Masse auf, die mit dem Spektrometer nachgewiesen werden können. Die bei gleichem Einlaßdruck mit verschiedenen Anodenspannungen der Ionenquelle (Variationsbereich 100 V—300 V) aufgenommenen Spektren zeigen keinen merklichen Unterschied in der Massenverteilung der Agglomerat-Ionen. Insbesondere ist es bei hohen Einlaßdrücken nicht möglich, durch hohe Anodenspannung Agglomerat-Ionen zu erzeugen, deren Masse in den Meßbereich des Spektrometers fällt.

Abb. 6 zeigt zwei Ausschnitte aus Registrierstreifen, die mit geerdeter Unterdrückerblende (32) aufgenommen wurden. Die am Auffänger ausgelösten Sekundärelektronen tragen mit zum registrierten Strom bei. Da bei hoher Ionenenergie der Sekundärelektronenstrom ein Mehrfaches des primären Ionenstromes betragen kann, wird hierdurch die Nachweisempfindlichkeit wesentlich gesteigert.

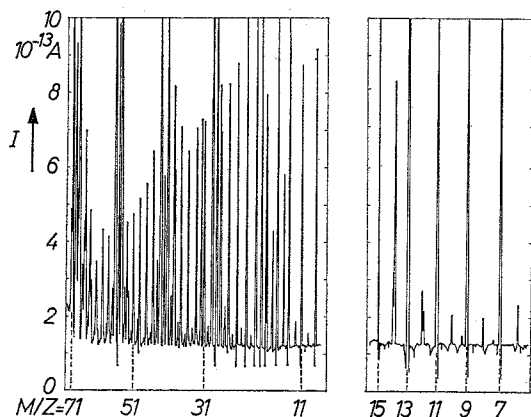


Abb. 6. Ausschnitte aus einem Massenspektrum, das ohne Unterdrückung der Sekundärelektronen aufgenommen wurde

Die beobachteten Peaks gehören zum Teil dem Untergrundspektrum an, zum Teil sind sie den Wasserstoff-Agglomerat-Ionen zuzuordnen. Durch Pulsen des Molekularstrahls lassen sich die ungeraden Massenzahlen hoher Intensität in Abb. 6a als Wasserstoffmassen identifizieren. Wasserstoffpeaks mit gerader Massenzahl sind nur mit wesentlich geringerer Intensität vorhanden ($M/Z = 6, 8, 10$). Auch die Dubletts bei $M/Z = 12$ und 14 enthalten jeweils einen Wasserstoffpeak. Die Massendifferenz zwischen der schweren Wasserstoff- und der leichteren Untergrundmasse beträgt bei beiden Dubletts $M/Z = 0,092 \pm 0,01$. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze überein mit den aus Literaturwerten berechneten Massendifferenzen zu den in Frage kommenden Untergrundmassen.

Auch in Abb. 6b erweist sich, daß sämtliche ungeraden Massenzahlen mit Wasserstoffpeaks belegt sind. Gerade Massenzahlen des Wasserstoffs werden besonders deutlich in dem von Untergrund freien Bereich $19 < M/Z < 25$ beobachtet. Die Intensität der Peaks bei $M/Z = 10, 12$ und 24 beträgt zwischen 4,1% und 4,5% derjenigen der benachbarten ungeradzahigen Wasserstoffmassen. Untergrundmassen sind von denen des Wasserstoffs auch hier gut getrennt, so daß die relativ große Massendifferenz zur Identifizierung der Wasserstoffpeaks herangezogen werden kann. Durch die Akkumulierung des Massenüberschusses des Protons wächst die Massendifferenz zwischen Wasserstoff und den Untergrund-Ionen gleicher Massenzahl mit der Masse an. Masse 32 (Sauerstoff) z. B. liegt in Abb. 6b bereits deutlich unsymmetrisch zwischen den beiden Wasserstoffpeaks ungerader Massenzahl. Am oberen Ende des Meßbereichs wächst die Massendifferenz zu den Kohlenwasserstoffen des Pumpenöles bereits auf eine Masseneinheit an, so daß zwei verschiedene Massenzahlen an der gleichen Stelle des Spektrums erscheinen können.

b) Messungen mit Unterdrückung der Sekundärelektronen

Legt man, wie in der Massenspektrometrie üblich, an die Schlitzblende vor dem Auffänger eine negative Spannung zur Unterdrückung der Sekundärelektronen (-45 V), dann beobachtet man das in Abb. 7 dargestellte Massenspektrum. Der bei kleinen Massenzahlen zunächst positive Auffängerstrom der Wasserstoffpeaks (Abb. 7a) nimmt mit steigender Masse rasch ab und kehrt bei $M/Z = 13$ sein Vorzeichen um. Für größere Wasserstoffagglomerate (Abb. 7b, c) ist der Auffängerstrom durchweg negativ, während die Untergrundmassen weiterhin als positiver Strom beobachtet werden. Daß die Stromrichtungsumkehr nur bei den Wasserstoff-Agglomerat-Ionen auftritt, ist am augenfälligsten an einem Massendublett zu erkennen, bei dem ein Wasserstoff- und ein Untergrund-Ion die gleiche Massenzahl belegen wie z. B. bei $M/Z = 17$, Abb. 7b: Die leichtere Untergrundmasse (OH^+) wird als positiver, die schwere Wasserstoffmasse als negativer Strom gemessen. Die Peakumkehr stellt somit ein bequemes Mittel zur Unterscheidung zwischen Wasserstoff- und Untergrundmassen dar.

Der Betrag des Auffängerstroms ist wesentlich geringer als bei geerdeter Unterdrückerblende, so daß er für geradzahige Wasserstoffmassen unter der

Nachweisgrenze liegt. Die negativen Peaks ungerader Massenzahl lassen sich dagegen lückenlos über das gesamte Spektrum verfolgen.

Ein negativer Auffängerstrom kann hervorgerufen werden sowohl durch einen Strom positiver Teilchen, der den Auffänger verläßt, als auch einen Strom negativer Teilchen, der auf den Auffänger fällt.

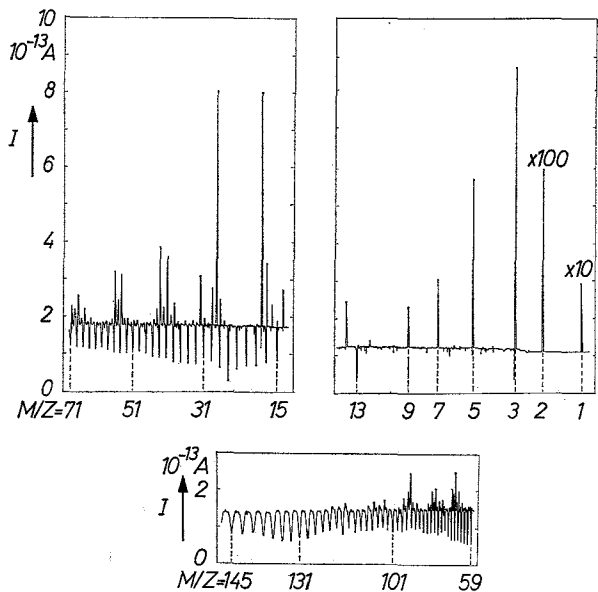


Abb. 7. Massenspektrum mit Unterdrückung der Sekundärelektronen

Sobald diese Sekundärteilchenströme einzeln oder gemeinsam den Primärionenstrom übertreffen, dreht sich das Vorzeichen des Auffängerstroms um. Für die Erzeugung der Sekundärteilchen kommen vorwiegend folgende Effekte in Betracht: Die Agglomerat-Ionen dissoziieren beim Aufprall auf den Auffänger. Ein Teil der in ihnen enthaltenen Neutralteilchen kann dabei ionisiert werden. Weiterhin kann ein Teil des zerstäubten Auffängermaterials positiv geladen sein. Diese beiden Ionenarten bilden zusammen den vom Auffänger ausgehenden positiven Sekundärionenstrom.

Bei der Neutralisierung der Sekundärionen an Bauteilen, die dem Auffänger benachbart sind, besonders der Unterdrückerblende, können Augér-Elektronen ausgelöst werden. Aus Agglomeraten stammende Neutralteilchen, die beim Auftreffen der Agglomerate auf den Auffänger angeregt werden, können Elektronen sowohl direkt durch Augér-Effekt als auch indirekt durch Photoeffekt emittierter Lichtquanten erzeugen.

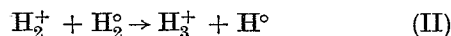
Nach Messungen von PANIN [8] läßt sich abschätzen, daß z. B. für ein H_{19}^+ von 25 keV der Sekundärionenstrom 50% des primären erreichen kann. Der restliche Sekundärteilchenstrom, der zur Umkehrung des Auffängerstromes erforderlich ist, müßte hiernach durch die Augér-Elektronen gedeckt werden. Diese Abschätzung steht im Einklang mit Versuchen, bei denen sowohl Sekundärelektronen als auch Augér-Elektronen durch ein hochtransparentes Drahtnetz unterdrückt werden konnten, das zwischen Auffänger und Blende gespannt war und auf negatives Potential gelegt werden konnte.

Das unterschiedliche Verhalten von Agglomerat- und Untergrund-Ionen dürfte auf der großen Zahl

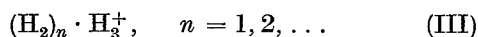
von Atomen, also anregbaren oder ionisierbaren Teilchen, beruhen, die ein Agglomerat-Ion im Vergleich zu einem Untergrund-Ion gleicher Masse besitzt.

4) Diskussion der Ergebnisse

Die Ungeradzahligkeit der Wasserstoffmassen kann damit erklärt werden, daß auch in der kondensierten Phase die im Gas bekannte exotherme Reaktion zwischen Moleküllion und neutralem Molekül



stattfindet und das mit kinetischer Energie frei werdende Atom vom Agglomerat-Ion emittiert wird². Die Agglomerat-Ionen des Wasserstoffs dürften demnach überwiegend die Form haben:



Für die geraden Massenzahlen sind folgende Erklärungen möglich:

a) Das in Reaktion (II) frei werdende H° wird nicht emittiert, oder die Reaktion hat nicht stattgefunden.

b) Es handelt sich um Ionen, die ein Deuterium-Atom enthalten, also um $(H_2)_n \cdot HD \cdot H_3^+$ oder $(H_2)_n \cdot (H_2D)^+$.

Einen Hinweis darauf, welche der beiden Möglichkeiten überwiegt, erhält man aus dem Verhältnis der Intensität der geradzahigen Peaks zu der ihrer ungeradzahigen Nachbarn. Aus der natürlichen Häufigkeit des HD-Moleküls berechnet sich dieses Verhältnis zu 0,36% bei Masse 24 und 0,15% bei Masse 10. Wollte man die geraden Massenzahlen ausschließlich durch die Annahme b) erklären, dann müßte demnach im Strahlerzeugungssystem eine Anreicherung des HD um den Faktor 13—29 stattgefunden haben. Dieser Wert erscheint jedoch zu hoch, da für das Gaspaar D_2-H_2 , das eine größere Anreicherung zeigen sollte als $HD-H_2$, von BECKER, KLINGELHÖFER und LOHSE [2] mit einem ähnlichen Strahlerzeugungssystem nur ein Anreicherungs faktor von 3,5 gefunden wurde. Hiernach ist es also wahrscheinlich, daß der größere Teil der geradzahigen Massen auf $(H_2)_n^+$ -Ionen zurückzuführen ist, die die Flugzeit von einigen Mikrosekunden ohne Emission eines durch (II) gebildeten H° überstanden haben³.

Die überwiegend ungeraden Massenzahlen der Wasserstoff-Agglomerat-Ionen lassen erwarten, daß bei ihrer „Verdampfung“ durch Teilchenstoß, seiner festen Bindung wegen, das H_3^+ -Ion als kleinstes geladenes Bruchstück entstehen wird. Beim Einfang durch Teilchenstoß in magnetischen Haltefeldern dürfte also zunächst H_3^+ eingefangen werden, das in der Folge weiter ionisiert und dissoziiert werden kann. Hierdurch läßt sich gegenüber dem intermediären H_2^+ -Einfang, der zuvor angenommen wurde [5], eine Steigerung der Einfangrate erwarten.

Die Abnahme der Intensität der beobachteten Spektren bei Überschreitung des optimalen Einlaßdrucks ist, wie ältere Messungen an kondensierten

² Hierin unterscheidet sich Wasserstoff von anderen untersuchten Molekül gasen, z. B. N_2 , CO_2 (unveröffentlicht), deren Agglomerat-Ionen erwartungsgemäß ganzzahlige Vielfache der Molekül massenzahl besitzen.

³ Peaks bei geraden Massenzahlen könnten auch von doppelt ionisierten Agglomeraten herrühren. Es wurde jedoch abgeschätzt, daß solche Ionen für $M < 1000$ auf Grund der Coulomb-Abstoßung nicht stabil sein dürften.

Wasserstoff- [3] und CO_2 -Strahlen zeigen [9], mindestens zum Teil darauf zurückzuführen, daß die mittlere Masse der Agglomerat-Ionen stark wächst und den Meßbereich wesentlich überschreitet. Die bei hohem Einlaßdruck, also großer Teilchenstromdichte [2] des kondensierten Strahls, erzeugten Agglomerat-Ionen sind hiernach für die Anwendung bei der Hochenergieinjektion zu groß, so daß nach geeigneten Methoden gesucht werden muß, große Ströme kleiner Agglomerat-Ionen zu erzeugen. Eine der Möglichkeiten hierzu besteht in der Aufspaltung großer Agglomerate durch Ionisierung mit Elektronen hoher Energie, wie sie früher beobachtet wurde [3].

Die in der vorliegenden Arbeit gefundene Unabhängigkeit der Massenspektren von der Anodenspannung der Ionenquelle steht scheinbar im Widerspruch zu diesen älteren Ergebnissen. Dieses dürfte darauf beruhen, daß bei der jetzigen Ionenquelle der Pendelfaktor [10] für die Elektronen wesentlich größer ist. Hierdurch bildet sich eine stark negative Raumladung im Innern des Anodenraumes aus⁴. Der größte Teil der angelegten Potentialdifferenz fällt in der Plasmagrenzschicht an der Anodenwand ab, so daß nur ein Bruchteil zur Beschleunigung der Elektronen

⁴ Mit einer Ionenquelle gleicher Bauart wurde beispielsweise im Fall eines kondensierten CO_2 -Strahls bei 145 V Anodenspannung eine Elektronenenergie von nur etwa 30 eV ermittelt.

zur Verfügung steht. Die Elektronenenergie kann also auch bei der höchsten Anodenspannung unter den früher benutzten Werten liegen.

Die Tatsache, daß die Agglomerat-Ionen des Wasserstoffs eine ununterbrochene Reihe von Massenpeaks bis hinauf zu sehr hohen Massen⁵ liefern, eröffnet die interessante Möglichkeit, diese als Massennormal zu benutzen, an das sämtliche andere Massen *direkt* angeschlossen werden können.

Herrn Professor Dr. E. W. BECKER danken wir für stete Förderung und das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Literatur: 1. BECKER, E. W., K. BIER u. W. HENKES: Z. Physik **146**, 333 (1956). — 2. BECKER, E. W., R. KLINGELHÖFER u. P. LOHSE: Z. Naturforsch. **17a**, 432 (1962). — 3. HENKES, W.: Z. Naturforsch. **17a**, 786 (1962). — 4. HENKES, W.: Z. Naturforsch. **16a**, 842 (1961). — 5. HENKES, W.: Phys. Letters **12**, 322 (1964). — 6. HAGENA, O.: Z. Angew. Phys. **16**, 183 (1963). — 7. FINKELSTEIN, A. T.: Rev. Sci. Instr. **11**, 94 (1940). — 8. PANIN, B. V.: J. Exptl. Theoret. Phys. (UdSSR) **41**, 3 (1961); engl. Übersetzung: Sov. Phys. JETP **14**, 1 (1962). — 9. BAUCHERT, J., u. O. F. HAGENA: Z. Naturforsch. **20a**, 1135 (1965). — 10. KISTEMAKER, J., and H. L. DOUWES-DEKKER: Physica **16**, 209 (1950).

Dr. KONRAD BUCHHEIT* und
Dr. WOLFGANG HENKES
Institut für Kernverfahrenstechnik der
Universität und des Kernforschungszentrums
7500 Karlsruhe
* jetzt: Siemens AG, München

⁵ Nach [3] bis zu $M/Z = 1000$.