

# Beweglichkeit und Bildung von Cluster-Ionen im eigenen Gas in He, Ne und Ar unter hohen Drucken

R. von der Heide

Institut für Experimentalphysik, Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **30 a**, 868–870 [1975] ; eingegangen am 28. Mai 1975)

*Mobility and Formation of Cluster Ions in Their Own Gas in He, Ne and Ar at High Pressures*

A time-of-flight technique is used for the measurement of positive ions mobilities in helium, neon and argon in the 1–25 atm pressure range at 25 °C. The reduced mobilities  $b_0$  vary with the reduced electric field  $E/p_0$  and exhibit different saturation values, which are interpreted in terms of the Langevin theory and connected with the formation of cluster ions:

$\text{He}^+_{33}$  ( $b_0=7.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ),  $\text{Ne}^+_{13}$  (3.1),  $\text{Ne}^+_{33}$  (2.25),  $\text{Ar}^+_{13}$  (1.23) and  $\text{Ar}^+_{33}$  (0.82).

In Argon also the reduced mobility of  $\text{Ar}^+$  and  $\text{Ar}^+_2$  were measured:  $b_0=1.56$  and  $1.84 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

## 1. Einleitung

Während über Zerfallsreaktionen und bimolekulare Ion-Molekül-Reaktionen bereits ein umfangreiches Material<sup>1</sup> vorliegt, gibt es kaum Untersuchungen über multimolekulare Reaktionen, insbesondere nicht über den Prozeß:  $\text{X}^+ + \text{X} + \text{X} + \dots \rightarrow \text{X}_n^+$ , d. h. über Cluster-Bildung im eigenen Gas. Die Ursache ist sicherlich darin zu sehen, daß aus experimentellen Gründen im allgemeinen bei Drucken  $\ll 1 \text{ atm}$  gearbeitet wird. Bei diesen kleinen Drucken können sich aber noch keine hinreichend großen Stoßkomplexe, die für die Reaktion erforderlich sind, bilden. 1969 wurde erstmalig von Popescu und dem Verfasser<sup>2</sup> bei Beweglichkeitsmessungen in Argon unter hohen Drucken ein Cluster gefunden, der als  $\text{Ar}^+_{33}$  interpretiert wurde. Die anschließende quantenmechanische Berechnung von Mizushima<sup>3</sup> ergab dann, daß  $\text{Ar}^+_{33}$  tatsächlich ein stabiles Makromolekül-Ion ist mit einer Bindungsenergie von der Größenordnung 1 eV.

Die Clusterbildung in komprimierten Edelgasen ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit; die Größe der Cluster-Ionen wird dabei aus den gemessenen Beweglichkeiten berechnet.

## 2. Experimentelles

Die Beweglichkeit  $b$  der Ionen wurde aus Laufzeitmessungen bei verschiedenen Drucken bestimmt. Einzelheiten zum Experiment können der ersten Abbildung entnommen werden: Eine periodisch ar-

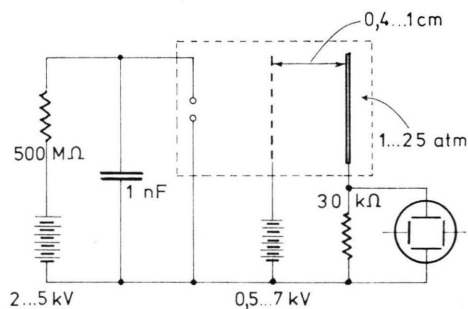


Abb. 1. Meßanordnung (schematisch).

beitende Funkenstrecke erzeugt UV-Strahlung, die zum Teil in den Driftraum (Elektrodenabstand  $d$ ) eindringt und dort Ionen erzeugt. Diese wandern unter dem Einfluß der angelegten Hochspannung  $U$  zur Kathode, wo ihr Eintreffen mit einem Oszillographen beobachtet wird. Näheres über die Messung der Laufzeit  $t$  findet sich in einer früheren Arbeit<sup>2</sup>.

Die so gemessene Beweglichkeit

$$b = d^2/U t \quad (1)$$

wird auf die „reduzierte Beweglichkeit“

$$b_0 = (\varrho/\varrho_0) b \quad (2)$$

umgerechnet, wobei  $\varrho$  die Gasdichte und  $\varrho_0$  die Gasdichte unter Normalbedingungen (0 °C, 1 atm) ist.

Die dimensionslose Größe  $\varrho/\varrho_0$  multipliziert mit der Dimension atm wird als reduzierter Druck  $p_0$  bezeichnet. Die reduzierte Beweglichkeit wird im allgemeinen dargestellt als Funktion des reduzierten Feldes  $E/p_0$ , da diese Größe ein Maß ist für die Feldenergie, die ein Ion zwischen zwei Zusammenstößen gewinnt, und damit der wesentlichste Parameter für  $b_0$  ist. Sowohl experimentelle wie theoretische Untersuchungen zeigen, daß für  $E/p_0 \rightarrow 0$

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. von der Heide, Institut für Experimentalphysik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40/60.



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.

die reduzierte Beweglichkeit sich asymptotisch einem konstanten Wert nähert. Dieser Wert wird als reduzierte Null-Feld-Beweglichkeit bezeichnet und meistens durch Extrapolation der Meßwerte gewonnen. Die in dieser Arbeit verwendeten hohen Drucke, d. h. kleinen  $E/p_0$ -Werte, ermöglichen eine direkte Angabe der reduzierten Null-Feld-Beweglichkeit, ohne auf die stets mit Fehlern behaftete Extrapolation zurückzugreifen.

In Abb. 2 sind die gemessenen reduzierten Beweglichkeiten  $b_0$  ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) als Funktion des reduzierten Feldes  $E/p_0$  ( $\text{kV}/\text{cm atm}$ ) dargestellt. Jeder

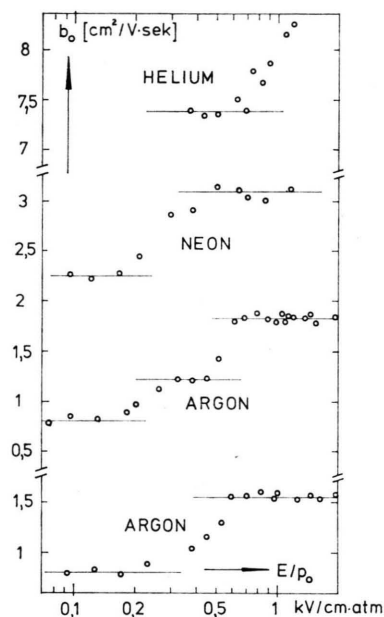


Abb. 2. Ergebnisse der Beweglichkeitsmessungen.

Punkt ist der Mittelwert aus etwa 3–5 Messungen. Die Beschränkung auf einen begrenzten  $E/p_0$ -Bereich, der für die einzelnen Gase verschieden ist, hat seinen Grund in experimentellen Gegebenheiten: Bei zu hohen  $E/p_0$ -Werten treten Spannungsüberschläge im Innern der Apparatur auf, während bei zu kleinen  $E/p_0$ -Werten der Ionenstrom zu schwach wird. Die Messungen sind durchgeführt worden in dem Druckbereich 1–25 atm und bei der Temperatur 25 °C.

In Argon ergaben sich zwei verschiedene Meßkurven ( $\text{Ar}_{33}^+ \leftrightarrow \text{Ar}^+$  und  $\text{Ar}_{33}^+ \leftrightarrow \text{Ar}_{13}^+ \leftrightarrow \text{Ar}_2^+$ ), je nach Einstellung der Funkenstrecke. Welcher Parameter der Funksrecks für das Auftreten der einen oder anderen Meßkurve ausschlaggebend war, konnte nicht ermittelt werden.

Insgesamt wurden, wie aus Abb. 2 ersichtlich, 7 konstante Werte für die reduzierte Beweglichkeit

beobachtet, die auf stabile Ionenarten hindeuten (s. Tabelle 2). Ein Vergleich mit Messungen anderer Autoren ermöglicht die Identifizierung der beiden schnellen Ionenarten in Argon als  $\text{Ar}^+$  und  $\text{Ar}_2^+$ , wie die Tab. 1 zeigt.

Tabelle 1.

$b_0$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )		Reduzierte Null-Feld-Beweglichkeit
$\text{Ar}^+$	$\text{Ar}_2^+$	Messung
1,63	1,9	Hornbeck <sup>4,5</sup> (1951), Varney <sup>6</sup> (1952)
1,38	1,8	Beatty <sup>7</sup> (1956)
1,535	1,833	Beatty <sup>8</sup> (1961)
1,6	1,9	Oskam u. Mittelstadt <sup>9</sup> (1963)
1,40	1,95	McAfee, Sipler u. Edelson <sup>10</sup> (1967)
1,55		Popescu u. von der Heide <sup>2</sup> (1969)
1,56	1,84	diese Arbeit

Die Beweglichkeitswerte der übrigen in dieser Arbeit gefundenen Ionen sind deutlich kleiner als die der bisher bekannten Ionenarten in den entsprechenden Gasen. Es liegt nahe, diesen Tatbestand auf Cluster-Bildung zurückzuführen. Die Größe der verschiedenen Cluster-Ionen soll im folgenden Kapitel berechnet werden.

Tabelle 2.

Experiment		Theorie		
Gas	$b_0$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) gemessen	angenommener Cluster	Radius (Å)	$b_0$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) berechnet
He	$7,4 \pm 0,2$	$\text{He}_{33}^+$	$3,8 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,5$
Ne	$3,1 \pm 0,15$	$\text{Ne}_{13}^+$	$3,5 \pm 0,15$	$3,2 \pm 0,2$
Ne	$2,25 \pm 0,10$	$\text{Ne}_{33}^+$	$4,45 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$
Ar	$1,84 \pm 0,04$	$\text{Ar}_2^+$	—	—
Ar	$1,56 \pm 0,03$	$\text{Ar}^+$	—	—
Ar	$1,23 \pm 0,03$	$\text{Ar}_{13}^+$	$4,95 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$
Ar	$0,82 \pm 0,02$	$\text{Ar}_{33}^+$	$6,3 \pm 0,3$	$0,81 \pm 0,06$

### 3. Berechnung der Größe der Cluster

Der beobachtete Abfall der Beweglichkeit (s. Abb. 2) in den einzelnen Gasen wird, wie bereits angedeutet, auf Cluster-Bildung zurückgeführt. Die sich in gewissen  $E/p_0$ -Bereichen einstellenden konstanten reduzierten Beweglichkeiten sind dann so zu interpretieren, daß die Cluster-Bildung zunächst zu einem Abschluß gekommen ist. Das bedeutet, alle energetisch gleichwertigen Plätze eines Clusters müssen, in den Bereichen konstanter reduzierter Beweglichkeit, besetzt sein. Daraus ergibt sich als Konstruktionsprinzip für den Aufbau der Cluster ein Schalenmodell. Während des Aufbaues der 1. Schale nimmt die reduzierte Beweglichkeit ab; ist die Schale

abgeschlossen, so bleibt die reduzierte Beweglichkeit zunächst konstant, bis der Aufbau der 2. Schale beginnt, usw. Man erhält also, grob gesprochen, eine Treppenfunktion für die reduzierte Beweglichkeit. Besonders schön ist das an der dreistufigen Meßkurve in Argon (Abb. 2) zu beobachten.

Die 1. Schale um das Zentral-Ion besteht, aus geometrischen Gründen, aus 12 Atomen (Koordinationszahl = 12). An einem Modell sieht man, daß jeweils 3 Atome dieser 1. Schale eine Art Loch bilden. Insgesamt gibt es 20 solcher symmetrisch verteilter Vertiefungen, die bewirken, daß der mittlere reduzierte Radius  $R$  dieses Cluster-Modells kleiner als 3 ist ( $R$  = Clusterradius/Atomradius). Eine geometrische Abschätzung am Modell ergibt:  $R = 2,7 \pm 0,1$ , wobei die zweite Zahl den Bereich abgrenzen soll, innerhalb dessen  $R$  liegt. Die 2. Schale entsteht durch Anlagerung eines Atomes in jede der o. a. 20 Vertiefungen der 1. Schale. Der Cluster besteht also nun aus  $1 + 12 + 20 = 33$  Atomen (einschließlich des Zentral-Ions). Der maximale Radius des Modells beträgt nun 4,2; hierbei sei bemerkt, daß die 2. Schale die 1. nur etwa zur Hälfte bedeckt, der mittlere Radius daher wesentlich kleiner ist. Die geometrische Abschätzung am Modell ergibt hier:  $R = 3,45 \pm 0,15$ .

Die Langevinsche Theorie der Beweglichkeit<sup>11,12</sup> führt, in einer hier zweckmäßigeren Schreibweise, zu folgender Gleichung für die reduzierte Null-Feld-

Beweglichkeit:

$$b_0 = \frac{A \lambda e}{\sigma_{12}^2} \left[ \frac{1 + m_1/m_2}{8 \pi p \varrho_0} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Hierbei ist  $\varrho_0$  die Normaldichte,  $p$  der Druck (für Normaldichte und Meßtemperatur),  $e$  die Ladung,  $m_1$  und  $m_2$  die Massen eines Gasatoms bzw. Ladungsträgers,  $\sigma_{12}$  die Summe der Radien von Gasatom und Ladungsträger, und  $A$  ist eine Funktion des Parameters  $\lambda$ , der gegeben ist durch

$$\lambda = \frac{\sigma_{12}^2}{e} \left( \frac{8 \pi p}{\varepsilon - 1} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

wobei  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante ist. Die Funktion  $A = A(\lambda)$  liegt tabelliert vor<sup>12</sup>.

Durch Multiplikation der reduzierten Radien der Cluster-Modelle mit den absoluten Atomradien erhält man die in Tab. 2 eingetragenen Cluster-Radien. Daraus ergeben sich mittels Gl. (3) die entsprechenden reduzierten Beweglichkeiten; da für die Cluster-Radien nur ein Intervall angegeben werden kann (s. o.), gilt dies auch für die berechneten Beweglichkeiten. Die gute Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Werten spricht für die Richtigkeit der verwendeten Cluster-Modelle.

Herrn Prof. Dr. I. Popescu und Herrn Prof. Dr. J. Richter danke ich für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit.

<sup>1</sup> E. W. McDaniel et al., Ion-Molecule Reactions, John Wiley, New York 1970.

<sup>2</sup> I. Popescu u. R. von der Heide, Z. Physik **220**, 337 [1969].

<sup>3</sup> M. Mizushima, Comitetul Pentru Energia Nucleara, Institutul de Fizica Atomica, FT-82, April 1970, Bukarest, Rumänien.

<sup>4</sup> J. A. Hornbeck u. J. P. Molnar, Phys. Rev. **84**, 621 [1951].

<sup>5</sup> J. A. Hornbeck, Phys. Rev. **84**, 615 [1951].

<sup>6</sup> R. N. Varney, Phys. Rev. **88**, 362 [1952].

<sup>7</sup> E. C. Beaty, Phys. Rev. **104**, 17 [1956].

<sup>8</sup> E. C. Beaty, Proc. 5. Int. Conf. on Ioniz. Phen. in Gases, München, **1**, 193 [1961].

<sup>9</sup> H. J. Oskam u. V. R. Mittelstadt, Phys. Rev. **132**, 1435 [1963].

<sup>10</sup> K. B. McAfee, Jr., D. Sipler u. D. Edelson, Phys. Rev. **160**, 130 [1967].

<sup>11</sup> P. Langevin, Ann. Chim. Phys. **5**, 245 [1905].

<sup>12</sup> H. R. Hassé, Phil. Mag. **1**, 139 [1926].