

## Beweglichkeit von Einfach- und Cluster-Ionen in Argon bei hohen Drucken

IOVITZU POPESCU\* und RÜDIGER VON DER HEIDE

Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

Eingegangen am 21. November 1968

### *The Mobility of Simple and Cluster Ions in Argon at High Pressures*

A time-of-flight technique is used for the measurement of positive ion mobilities in argon in the 1–100 atm pressure range at 300 °K. The ions are produced by photoionization of gas atoms in the drift region with ultraviolet light from a spark discharge.

A mobility is found which varies continuously with the reduced electric field  $E/p_0$  and which exhibits two saturation values at  $1.55 \pm 0.01$  cm<sup>2</sup>/volt sec (for  $E/p_0 \gtrsim 2$  volt/cm torr) and at  $0.818 \pm 0.003$  (for  $E/p_0 \lesssim 0.17$ ). The former value is in excellent agreement with the zero-field mobility obtained by Beatty for Ar<sup>+</sup>. The last value is interpreted in terms of the Langevin theory and connected with the formation of the Ar<sub>3</sub><sup>+</sup> labile cluster. This has the Ar<sup>+</sup> ion as nucleus and is surrounded by two complete shells of 12 and 20 argon atoms respectively. A mean value of the cluster radius is estimated as 6.24 Å.

### 1. Einleitung

Die Untersuchung der Beweglichkeit von Ionen in Gasen ist nicht nur die Grundlage für das Verständnis des Mechanismus der elektrischen Leitung in Gasen, sondern sie gibt auch wertvolle Hinweise auf die Art und die Größe der Wechselwirkung zwischen Ion und Atom im Bereich der thermischen Energie.

Die erste umfassende Theorie der Beweglichkeit von Ionen veröffentlichte LANGEVIN<sup>1,2</sup> im Jahre 1905. In den Fällen, in denen Umladungseffekte eine untergeordnete Rolle spielen, gibt die Langevinsche Theorie Beweglichkeitswerte, die im allgemeinen in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten stehen. Sind Umladungseffekte nicht zu vernachlässigen, so ist eine quantenmechanische Behandlung erforderlich.

---

\* Ständige Anschrift: Institutul de Fizica al Academiei R. S. Romania, Calea Victoriei 114, Bukarest, Rumänien.

1. LANGEVIN, P.: Ann. chim. et phys. **5**, 245 (1905).

2. HASSÉ, H. R.: Phil. Mag. **1**, 139 (1926).

Im Laufe der Zeit sind zahlreiche Methoden zur Messung der Beweglichkeit von Ionen entwickelt worden<sup>3,4</sup>. Diese Beweglichkeitsmessungen wurden aber bisher, teilweise bedingt durch die Meßmethoden, fast ausschließlich bei Niederdruck (Torrbereich) durchgeführt. Als Folge davon liegen nur Meßwerte für entsprechend große Werte des reduzierten Feldes  $E/p_0$  vor. In der vorliegenden Arbeit wird nun die Beweglichkeit von Argon-Ionen bei hohen Drucken (1–100 Atm) und den sich daraus ergebenden sehr kleinen Werten für das reduzierte Feld untersucht. Dadurch ist auch eine genauere Bestimmung der „Null-Feld-Beweglichkeit“ möglich. Sowohl die kleinen  $E/p_0$ -Werte, d.h. kleine kinetische Energie der Stoßpartner, als auch die hohe Stoßfrequenz, die bei den hohen Drucken auftritt, insbesondere 3fach- und Mehrfachstöße, lassen erwarten, daß auch eine Clusterbildung stattfinden wird. Es wurde tatsächlich die Bildung eines sehr großen Clusters beobachtet. Zur Berechnung der Größe dieses Clusters wurde ein Schalenmodell entworfen, dessen Durchmesser sich dann aus der Langevinschen Theorie ergibt.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Die Meßmethode

Die verwendete Methode zur Messung der Beweglichkeit von Ladungsträgern sei kurz an Hand der schematischen Darstellung in Fig. 1 erläutert. Von den beiden parallelen Platten im Abstand  $d$ , die den Driftraum  $D$  für die Ionen bilden, ist eine teilweise als ebenes Gitter ausgebildet. Vor dieser Gitterelektrode  $G$ , d.h. außerhalb des Driftraumes, befinden sich zwei Funkenelektroden  $F$ . Wird nun ein Funke gezündet, so greift die Strahlung kegelförmig durch das Gitter hindurch, und in dem Raum zwischen Gitterelektrode  $G$  und Kollektorelektrode  $K$  werden durch Photoeffekte Ionen erzeugt. Diese Ionen werden durch das homogene Feld zwischen den beiden Platten, d.h. durch die Gleichspannung  $V_B$ , beschleunigt und influenzieren während ihrer Driftbewegung in Richtung Kollektor einen Strom durch den Außenwiderstand  $R_0$ . Der Spannungsabfall an diesem Widerstand als Funktion der Zeit wird oszillographisch aufgezeichnet; er ist proportional dem Ionenstrom. Der Oszillograph wird, zur Zeit  $t=0$ , durch das Funkensignal getriggert. Wenn die letzten Ionen den Kollektor erreicht haben, wenn also der Spannungsabfall wieder gleich Null geworden ist, ist diese Zeit  $t=T$  gleich der Laufzeit der Ionen, die im Abstand  $d$  von dem Kollektor unmittelbar am Gitter erzeugt wurden. Für die Driftgeschwindigkeit

3. LOEB, L. B.: Basic Processes of Gaseous Electronics, p. 1–39. Berkeley and Los Angeles: University of California Press 1955.

4. McDANIEL, E. W.: Collision Phenomena in Ionized Gases, p. 457–463. New York: John Wiley & Sons 1964.

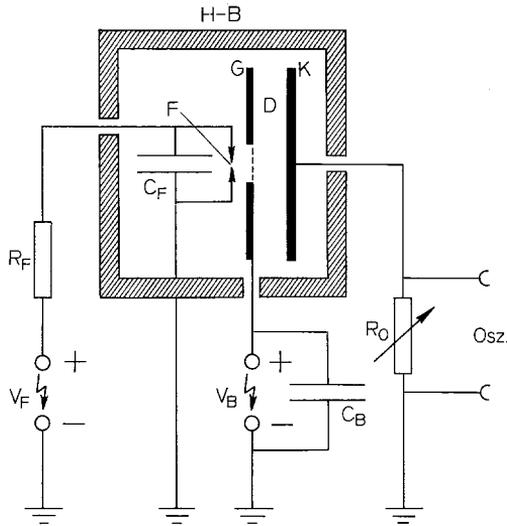


Fig. 1. Schaltbild zur Laufzeitmessung

ergibt sich daher  $u = d/T$  und für die Beweglichkeit

$$b = \frac{u}{E} = \frac{d^2}{V_B T} \text{ (cm}^2\text{/Vs)}. \tag{1}$$

Damit die Zeit  $T$  aus dem Oszillogramm genau bestimmt werden konnte, war darauf zu achten, daß die Zeitkonstante  $R_0 C \ll T$  ist. Dabei war  $C$  die Summe aus den Kapazitäten Kollektor, Zuleitung und Oszillographeneingang jeweils gegen Erde. Bei unserer Anordnung betrug  $C$  etwa 150 pF. Der Widerstand  $R_0$  konnte zwischen 10 kΩ und 1 MΩ eingestellt werden. Der Kondensator  $C_B = 5000$  pF hatte die Aufgabe, hochfrequente Störungen kurzzuschließen. Gemessen wurde mit dem Oszillographen Tektronix 545 A bei Empfindlichkeiten zwischen 1 und 100 mV/cm. Die Beschleunigungsspannung  $V_B$  betrug maximal 10 kV bei 100 Atm; bei kleineren Drucken mußten aus technischen Gründen (Durchschlagsgefahr) entsprechend kleinere Spannungen benutzt werden.

Der Funke  $F$  wurde periodisch in Intervallen gezündet, die durch die Zeitkonstante  $R_F C_F > T$  bestimmt sind. Der Funkenkondensator  $C_F$ , der sich in dem Hochdruck-Behälter  $H-B$  befand, hatte 750 pF; die Widerstandskette  $R_F$  besaß ungefähr 600 MΩ. Die Funkenspannung  $V_F$  betrug, je nach Druck und Abstand der Funkenelektroden (0,2 bis 1 mm), zwischen 2 und 7 kV.

### 2.2. Der Hochdruck-Behälter

Der zylindrische Behälter (Fig. 2) besteht aus Eisen, das Innere ist vernickelt. Die Anschlußstutzen 1 und 2 dienen der Gaszufuhr und dem Gasablaß. Das Isolationsmaterial der Spannungszuführungen 3, 4 und 5, die wegen des Überdrucks konisch sind, ist Trolitul. Ebenfalls aus Trolitul besteht der Tisch 6, der die Gitterelektrode 7 trägt. Das kreisrunde Gitter ( $\varnothing = 16$  mm) ist ein Netz aus Eisendraht mit 0,07 mm Durchmesser und 0,2 mm Maschenweite. Gitterelektrode 7, Kollektor 8 sowie der Tisch 9, der den Ring-Kondensator 10 festklemmt, bestehen aus Messing. Die beiden Funkenspitzen 11 sind aus Stahl. Zusammengepreßt wird der Topf und der Deckel durch zwei nicht gezeichnete Flansche ( $\varnothing \approx 20$  cm), die durch 8 Schrauben verbunden sind. Der Dichtungsring 12 ist aus Hartgummi. Die seitlichen Durchbohrungen 13 und 14 dienen dem Druckausgleich.

Zur genauen Messung des Abstandes zwischen Gitterelektrode 7 und Kollektor 8 wurden vor dem Zusammenpressen von Topf und Deckel zwei ineinander verschiebbare Plexiglas-Hohlzylinder eingelegt, deren Durchmesser so groß waren, daß sie das elektrische Feld in dem Driftraum nicht störten. Nach den Messungen wurden diese Hohlzylinder wieder herausgeholt und die Höhe mit einer Mikrometerschraube gemessen. Diese Höhe, d.h. der Abstand  $d$  zwischen den Platten, betrug 7 bis 11 mm.

### 2.3. Die Ionenerzeugung

In Fig. 3 ist ein typisches Oszillogramm des Ionenstromes durch  $R_0$  dargestellt. Wie man sieht, ist der Stromabfall praktisch linear. Bei Vertauschung der Polarität der Beschleunigungsspannung  $V_B$  wurde die ganze Figur nur an der Zeitachse gespiegelt; die Zeit  $T$  und die Amplitude blieben dabei erhalten. Daraus folgt offensichtlich, daß die durch die Funkenstrahlung aus dem Kollektor ausgelösten Photoelektronen keinen nennenswerten Beitrag zu der Ionenerzeugung im Driftraum leisten. Das ist auch, bedingt durch die vorliegenden kleinen  $E/p$ -Werte, zu erwarten.

Die Volumenionisation läßt sich hier nur durch Photoabsorptionseffekte im Gas erklären. Der lineare Stromabfall kann, wie eine ausführliche Rechnung zeigt, durch eine sehr schwache Absorption der ionisierenden Strahlung erklärt werden. Da Argon für die entsprechenden Wellenlängen ( $\lambda < 785 \text{ \AA} \cong 15,8 \text{ eV}$ ) einen um Größenordnungen zu großen Absorptionsquerschnitt besitzt, scheidet direkte Photoionisierung aus. Nun ist aber bekannt, daß Gase auch durch längerwellige Strahlung ionisiert werden können; die Ionisierung erfolgt in diesem Falle stufenweise. Der Absorptionskoeffizient kann hierbei um mehrere Größenordnungen kleiner sein als für direkt ionisierende Strahlung. In unserem

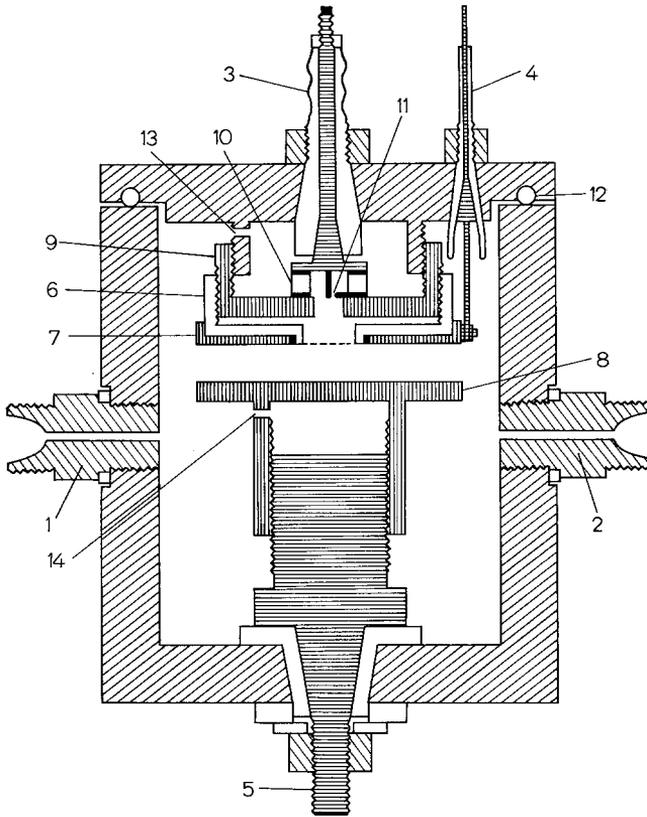


Fig. 2. Der Hochdruckbehälter

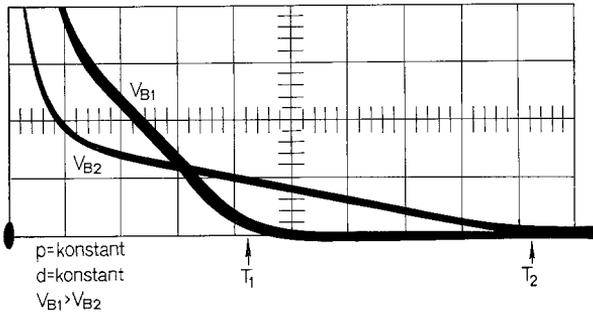


Fig. 3. Ein typisches Oszillogramm

Falle wirkt die Hochdruck-Umgebung des Funkens als Filter für die Strahlung; nur die schwach absorbierten Frequenzen erreichen den Drift-raum fast ungeschwächt. Daher ist bei zunehmendem Druck, d.h. strengerer Filterung, sogar eine Abnahme des Absorptionskoeffizienten für die das Filter verlassende ionisierende Strahlung zu erwarten und auch schon beobachtet worden<sup>5</sup>. Es ist deshalb naheliegend, daß auch in unserem Fall eine Art von Stufenionisation für die Ionenerzeugung verantwortlich ist. Dieser Punkt wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Die Diffusion der Ladungsträger konnte vernachlässigt werden; eine Abschätzung für den Diffusionsweg  $|\bar{x}|$  ergab\*:  $|\bar{x}| = 0,172 \cdot L/\sqrt{V_B} \approx 5 \cdot 10^{-3}$  cm, wobei für den Driftweg  $L$  und die Beschleunigungsspannung  $V_B$  die Werte 1 cm, bzw. 1 kV eingesetzt wurden.

Aus den vorliegenden Bedingungen, d.h. kleiner Absorptionskoeffizient, kleine Zeitkonstante und zu vernachlässigende Diffusion, folgt, daß die Zeit  $T$  durch den Schnittpunkt der Verlängerung des geradlinigen Teils der Stromkurve mit der Zeitachse gegeben ist.

### 3. Meßergebnisse und Auswertung

Unter der reduzierten Beweglichkeit  $b_0$  versteht man die Beweglichkeit  $b$  reduziert auf die Dichte  $\rho_0$  unter Normalbedingungen (0 °C, 760 torr):

$$b_0 = \frac{\rho}{\rho_0} b = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{d^2}{V_B T} \text{ (cm}^2/\text{Vs)}. \quad (2)$$

Da  $\rho/\rho_0 = (p/760) \cdot (273/T) \cdot f(p, T)$  ist, wobei  $p$  der Druck in Torr,  $T$  die absolute Temperatur und  $f(p, T)$  eine die Abweichung vom idealen Gas berücksichtigende Korrektur ist, hat sich für  $\rho/\rho_0$  die Bezeichnung „reduzierter Druck  $p_0$ “ eingebürgert. In unserem Falle (hohe Drucke) wurde, nach Messung von  $p$  und  $T$ , der reduzierte Druck  $p_0 = \rho/\rho_0$  durch Interpolation aus entsprechenden Tabellen<sup>6</sup> erhalten. Die Meßtemperatur variierte zwischen 25 und 28 °C.

Fig. 4 gibt die nach (2) berechnete reduzierte Beweglichkeit als Funktion des reduzierten Feldes  $E/p_0$  wieder. Jeder Punkt ist der arithmetische Mittelwert aus etwa 10–15 Messungen. Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden:

1. Für  $E/p_0$ -Werte größer als 2 (V/cm torr) ist die reduzierte Beweglichkeit konstant und ergibt sich zu:  $1,55 \pm 0,01$  (cm<sup>2</sup>/V s). Es handelt

\* s. <sup>4</sup> McDaniel, p. 494.

5. PROWSE, W. A., and G. R. BAINBRIDGE: 3. Congr. Int. sui. Fen. d'Ion. nei Gas, Venezia 1957, p. 851.

6. D'ANS-LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 1, S. 842. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1967.

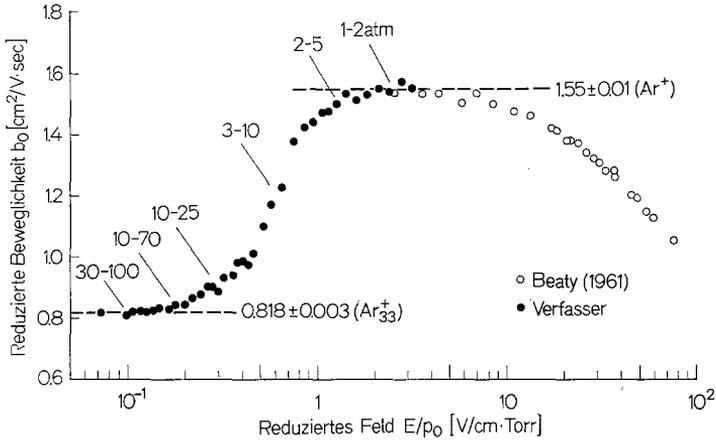


Fig. 4. Reduzierte Beweglichkeit als Funktion des reduzierten Feldes

sich hier sicher um das einfache Argon-Ion  $Ar^+$ , wie ein Vergleich mit anderen Messungen ergibt:

Tabelle

$b_0$ ( $cm^2/Vs$ )	Messung
1,63	HORNBECK <sup>7</sup> (1951)
1,60	BIONDI u. CHANIN <sup>8</sup> (1954)
1,38	BEATY <sup>9</sup> (1956)
1,535	BEATY <sup>10</sup> (1961)
1,40	MULCAHY u. LENNON <sup>11</sup> (1962)
1,60	OSKAM u. MITTELSTADT <sup>12</sup> (1963)
1,40	McAFEE, SIPLER u. EDELSON <sup>13</sup> (1967)
1,55	Verfasser (1968)

Hierbei ist  $b_0$  die durch Extrapolation erhaltene reduzierte „Null-Feld“-Beweglichkeit. Die genauesten Messungen sind die von BEATY (1961); seine extrapolierte Null-Feld-Beweglichkeit beträgt  $1,535 \pm 0,007$  ( $cm^2/Vs$ ). Darum wurden in Fig. 4 seine Meßwerte zum Vergleich mit den unseren eingetragen. Alle Messungen, bis auf die der Verfasser, wurden im Niederdruckbereich (bis höchstens 20 torr) durchgeführt.

7. HORNBECK, J. A.: Phys. Rev. **84**, 615 (1951).
8. BIONDI, M. A., and L. M. CHANIN: Phys. Rev. **94**, 910 (1954).
9. BEATY, E. C.: Phys. Rev. **104**, 17 (1956).
10. BEATY, E. C.: Proc. Vth Int. Conf. on Ioniz. Phen. in Gases, München, **1**, 193 (1961).
11. MULCAHY, M. J., and J. J. LENNON: Proc. Phys. Soc. (London) **80**, 626 (1962).
12. OSKAM, H. J., and V. R. MITTELSTADT: Phys. Rev. **132**, 1435 (1963).
13. McAFEE, K. B., JR., D. SIPLER, and D. EDELSON: Phys. Rev. **160**, 130 (1967).

Die Beweglichkeit von  $\text{Ar}^+$  in Argon wird wesentlich durch Umladungs-Effekte bestimmt, die Langevinsche Theorie ist daher nicht anwendbar. Die quantenmechanischen Berechnungen von DALGARNO<sup>14</sup> ergeben für die reduzierte Beweglichkeit den theoretischen Wert  $1,6 \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$ , in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

2. In dem Übergangsbereich  $0,17$  bis  $2 \text{ (V/cm torr)}$  nimmt die reduzierte Beweglichkeit mit sinkendem  $E/p_0$  kontinuierlich ab. Die einzelnen von uns erhaltenen Meßwerte (nicht die eingezeichneten Mittelwerte) zeigen eine starke Streuung, die größer ist als die durch die Streufehler der Einzelmessungen ( $3-4\%$ ) bedingte. Auch scheint eine leichte Druckabhängigkeit für die reduzierte Beweglichkeit zu bestehen, derart, daß für größere Drücke die Beweglichkeit schneller abnimmt als für kleinere Drücke. Aus technischen Gründen konnte diese Abhängigkeit jedoch nicht systematisch untersucht werden. Offensichtlich findet in diesem Bereich eine Vergrößerung der Ionen durch Anlagerung von neutralen Atomen statt; es ist klar, daß diese Clusterbildung sehr empfindlich von anderen Faktoren als  $E/p$  und der Temperatur abhängen kann, insbesondere auch vom Druck.

3. In dem Bereich  $E/p_0 < 0,17 \text{ (V/cm torr)}$  liegt wieder eine konstante reduzierte Beweglichkeit vor, unabhängig vom Druck und von dem  $E/p_0$ -Wert:

$$b_0 = 0,818 \pm 0,003 \text{ (cm}^2/\text{Vs)}.$$

Der gebildete Cluster soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

## 4. Diskussion

### 4.1. Qualitative Betrachtung

Nach OVERHAUSER<sup>15</sup> lassen sich Abweichungen von dem Blancschen Gesetz weder durch die Annahme eines stabilen noch eines statistischen Clusters erklären, sondern nur durch den Begriff des labilen Clusters. Dieser Begriff ist auch in unserem Falle angebracht; ein sehr großer stabiler Cluster ist für Argon schon aus energetischen Gründen bei Zimmertemperatur nicht möglich\*.

Unter labiler Clusterbildung ist folgendes zu verstehen: ein neutrales Atom  $A$  lagert sich an das Ion  $I$  an, das gebildete Ion  $I' = I + A$  ist jedoch nicht stabil, sondern das Atom  $A$  löst sich nach einer gewissen Zeit wieder, etwas später lagert sich ein anderes Atom an, das sich bald wieder löst, usw. Die beobachtete reduzierte Beweglichkeit  $\bar{b}_0$  liegt dann zwischen den reduzierten Beweglichkeiten  $b_0$  und  $b'_0$  der beiden Ionenarten  $I$

\* s. <sup>3</sup> LOEB, p. 47.

14. DALGARNO, A.: Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **250**, 426 (1958).

und  $I'$ ;  $b'_0 < \bar{b}_0 < b_0$ . Die statistische Berechnung<sup>15</sup> ergibt für die reduzierte Beweglichkeit  $b_0$

$$\frac{1}{b_0} = \frac{a}{b_0(1+a)} + \frac{1}{b'_0(1+a)}, \quad (3)$$

wobei der Koeffizient  $a$  gegeben ist durch

$$a = \frac{\bar{c}' \sigma' b_0 \nu}{\bar{c} \sigma b'_0 \mu} \quad (4)$$

Hierbei sind  $\bar{c}$  und  $\bar{c}'$  die mittleren relativen Geschwindigkeiten der beiden Ionenarten,  $\sigma$  und  $\sigma'$  die Stoßquerschnitte,  $\mu$  die Wahrscheinlichkeit pro Stoß, daß das Ion  $I$  in das Ion  $I'$  übergeht und  $\nu$  die Wahrscheinlichkeit pro Stoß, daß das Ion  $I'$  wieder dissoziiert.

a) Wie erklärt sich nun die Abnahme der Beweglichkeit mit wachsendem Druck und sinkendem  $E/p$ -Wert? – Unter der Annahme, daß zur Bildung des Clusters  $I'$  ein Dreierstoß erforderlich ist (das dritte Teilchen dient zur Aufnahme der Bindungsenergie), ergibt sich, daß die Wahrscheinlichkeit  $\mu$  zur Bildung des Clusters der Teilchenzahldichte  $n$  proportional ist. Das führt zu einem Absinken des Koeffizienten  $a$  mit wachsendem Druck. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit pro Stoß  $\nu$  ist zwar unabhängig von der Dichte, es ist jedoch einleuchtend, daß sie geschwindigkeitsabhängig ist. Kleinere  $E/p$ -Werte bedeuten kleinere Geschwindigkeiten der Ladungsträger und damit kleinere Dissoziationswahrscheinlichkeiten  $\nu$ . Das führt ebenfalls zu einem Absinken des Koeffizienten  $a$ . Kleiner Koeffizient  $a$  heißt aber kleinere Beweglichkeit: aus  $a \rightarrow 0$  folgt  $b_0 \rightarrow b'_0$ . Wachsender Druck und sinkender  $E/p$ -Wert führen also zu einer Abnahme der reduzierten Beweglichkeit, d. h., die „mittlere Größe“ des Clusters nimmt kontinuierlich zu. Hierbei braucht die Entwicklung natürlich nicht bei  $I' = I + A$  stehenzubleiben, sondern kann sich fortsetzen:  $I'' = I' + A$ ,  $I''' = I'' + A$ , usw.

Die gemessene starke Abhängigkeit der Beweglichkeit von  $E/p$  deutet darauf hin, daß die Dissoziationswahrscheinlichkeit  $\nu$  sehr stark geschwindigkeitsabhängig ist, da ja die im Felde  $E$  gewonnene zusätzliche kinetische Energie klein ist im Vergleich zu der thermischen Energie  $kT$ , die die Ionen bereits besitzen. Aus der starken Geschwindigkeitsabhängigkeit der Dissoziationswahrscheinlichkeit ergibt sich eine starke Temperaturabhängigkeit für die Bildung des Clusters. Dieser Punkt soll demnächst von den Verfassern experimentell untersucht werden.

b) Was folgt aus der sich schließlich einstellenden konstanten reduzierten Beweglichkeit? – Es ist plausibel, daß bei der Anlagerung von neutralen Atomen an das Ion zunächst die energetisch günstigsten Plätze

15. OVERHAUSER, A. W.: Phys. Rev. **76**, 250 (1949).

bevorzugt werden. Energetisch günstig heißt: kleiner Abstand zum Ladungszentrum (bei Kugelsymmetrie). Daraus ergibt sich, daß der Cluster schalenförmig aufgebaut wird. Die Plätze einer Schale sind dann energetisch gleichwertig. Wenn die äußerste Schale teilweise besetzt ist, muß bei zunehmendem Druck und abnehmendem  $E/p$ -Wert der Cluster weiter vergrößert werden; aus der teilweisen Besetzung dieser Schale folgt ja, daß die Bindungsenergie, die zu dieser Schale gehört, noch nicht zu vernachlässigen ist bei dem Aufbau des Clusters. Erst wenn die Bindungsenergie einer neuen Schale vernachlässigbar klein ist, hört die Vergrößerung des Clusters auf. Die konstante reduzierte Beweglichkeit des Clusters, die sich schließlich einstellt, bedeutet also: die Schalen von neutralen Atomen um das Argon-Ion sind abgeschlossen; eine weitere Schale kann sich nicht aufbauen, weil die Bindungsenergie hierfür zu klein gegen  $kT$  ist.

Die Bindungsenergie ist, wie aus dem kontinuierlichen Aufbau der Schalen folgt, nicht ausreichend, um einen stabilen Cluster zu bilden. Es ist aber anzunehmen, daß die Bindungskräfte nicht nur auf Polarisationskräfte zurückzuführen sind. Bedingt durch die große Teilchenzahldichte im Cluster, bleibt die positive Ladung nämlich nicht fest im Mittelpunkt, sondern springt mit großer Frequenz von einem Atom zum anderen (Resonanzumladung in komprimierten Gasen<sup>16, 17</sup>). Es ist naheliegend, daß durch diese Austauschkräfte die Bindungsenergie der Atome an den Cluster erhöht wird. In diesem Sinne könnte man sogar von einem Quasi-Molekülion  $Ar_n^+$  sprechen; die Abschätzung im nächsten Abschnitt ergibt dann  $n = 33$ .

#### 4.2. Berechnung der Größe des Clusters

Die Berechnung der reduzierten Beweglichkeit eines Ladungsträgers mit der Langevinschen Theorie<sup>1</sup> setzt voraus, daß die Natur des Ladungsträgers bekannt ist, d. h. die Masse, die Ladung und der Radius. Sind diese Größen nicht bekannt, kann, umgekehrt, bei bekannter reduzierter Beweglichkeit aus der Theorie eine Abschätzung für diese Größen gewonnen werden.

Die Ladung eines Clusters ist, da es sich um  $Ar^+$  gebildet hat, eine Elementarladung. Die Langevinsche Theorie in der Fassung von HASSÉ<sup>2</sup>, in der sowohl elastische Stöße wie auch Polarisationskräfte berücksichtigt werden, führt dann zu folgender Formel für die reduzierte Beweglichkeit:

$$b_0 = \frac{A}{\sqrt{\rho_0(K-1)}} \left(1 + \frac{M}{m}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

16. BRANDUS, L., and I. POPESCU: Proc. of Int. Conf. on Ioniz. Phen. in Gases. Paris, 1, 343 (1963).

17. POPESCU, I.: Proc. Phys. Soc. (London), A 78, 584 (1961).

Hierbei ist  $\rho_0$  die Dichte unter Normalbedingungen,  $K$  die Dielektrizitätskonstante,  $M$  die Masse eines Atoms,  $m$  die Masse des Ladungsträgers und  $A$  eine Funktion des Parameters  $\lambda$ , der gegeben ist durch

$$\lambda^2 = \frac{8pD_{12}^4}{(K-1)e^2}, \quad (6)$$

wobei  $p$  der Druck ist (für  $n=2,69 \cdot 10^{19}$  und der Meßtemperatur  $T \approx 300$  °K),  $e$  die Elementarladung und  $D_{12}$  der kleinste Abstand der Zentren der Stoßpartner, d. h. die Summe der Radien von Ladungsträger und neutralem Atom. Die Funktion  $A=A(\lambda)$  liegt tabelliert vor<sup>2,4</sup>.

In erster Näherung kann der Faktor  $(1+M/m)^{\frac{1}{2}}$  in (5) vernachlässigt werden. Setzt man nun in (5) die Werte  $b_0=0,818$  (cm<sup>2</sup>/Vs),  $\rho_0=1,7837 \cdot 10^{-3}$  (g/cm<sup>3</sup>)<sup>5</sup> und  $(K-1)=555 \cdot 10^{-6}$  (für 300 °K und  $n=2,69 \cdot 10^{19}$ )<sup>18</sup> ein, ergibt sich:  $A(\lambda)=0,244$ ; daraus erhält man, durch lineare Interpolation aus den Tabellen für  $A(\lambda)$  den Wert  $\lambda=2,99$ . Aus (6) ergibt sich dann:  $D_{12}=8,00 \cdot 10^{-8}$  cm. Legt man einen Radius von  $1,82 \cdot 10^{-8}$  cm für die Argon-Atome zugrunde<sup>4</sup>, erhält man für den Radius des Clusters:  $8,00-1,82=6,18 \cdot 10^{-8}$  cm, oder, in reduzierten Einheiten (Radius von Argon = Einheit):  $R=6,18/1,82=3,40$ .

Ebenfalls von LANGEVIN stammt eine etwas ältere Theorie der Beweglichkeit (1903), in der noch keine Polarisationskräfte berücksichtigt sind; diese einfache Theorie, die die Ionen und Atome nur als elastische, feste Kugeln betrachtet, ergibt<sup>4</sup>

$$b'_0 = 0,815 \frac{el}{Mv} \left(1 + \frac{M}{m}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

wobei  $v$  die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat ist und  $l=1/\pi n D_{12}^2$ . Diese Formel ergibt sich auch aus (5) für den Fall verschwindender Polarisationskräfte, d. h. wenn  $\lambda \cdot A \rightarrow 0,75$ . Mit dem oben berechneten Wert für  $D_{12}$  erhält man (wieder unter Vernachlässigung von  $(1+M/m)^{\frac{1}{2}}$ ):  $b'_0=0,838$  (cm<sup>2</sup>/Vs).

Dieses Ergebnis, daß  $b_0 \approx b'_0$  ist, ist nun sehr bemerkenswert. Für normale Ionen ist nämlich  $b'_0$  um etwa einen Faktor 4 größer als  $b_0$ ; das ist auf die Polarisationskräfte zurückzuführen, die die freie Weglänge stark verkürzen. Hier sind nun  $b_0$  und  $b'_0$  „fast“ gleich, d. h., es wirken „fast“ keine Polarisationskräfte. Das ist aber nur möglich, wenn das die positive Ladung tragende Argon-Ion „fast“ vollständig abgeschirmt ist, wenn es also von mindestens einer Schale von neutralen Atomen umgeben ist. Das in 4.1 eingeführte Schalenmodell erfährt also hier seine Bestätigung.

18. Handbook of chem. and phys., p. E-33. Cleveland, Ohio: The Chemical Rubber Co., 1964-1965.

Die erste Schale besteht, aus geometrischen Gründen, aus 12 Atomen. Dann ist  $m=13 M$ , und man erhält aus (5) und (6), analog wie oben, für den reduzierten Radius des Clusters  $R=3,48$ . Nun beträgt aber der Radius eines Ions mit einer Schale nur ungefähr 3 Einheiten; es liegt deshalb nahe, eine zweite Schale zu konstruieren, die den Radius des Clusters vergrößert. Um die Anordnung der Atome dieser zweiten Schale zu übersehen, wurde ein Modell aus Kugeln konstruiert. Dabei sieht man folgendes: von jeweils 3 Atomen der ersten Schale wird eine Art Loch gebildet, durch das das zentrale Ion sichtbar ist. Insgesamt gibt es 20 solcher symmetrisch verteilter Vertiefungen. Damit hat man bereits das Konstruktionsprinzip der zweiten Schale: an jedem Ort der 20 Vertiefungen lagert sich ein Atom an. Nun ist das zentrale Ion (der Kern) vollständig abgeschirmt, es ist von außen nicht mehr sichtbar. Die Form des symmetrischen Modells erinnert an ein Dodekaeder.

Mit  $m=1+12+20=33 M$  ergibt sich jetzt aus (5) und (6) für den Radius des Clusters  $6,24 \cdot 10^{-8}$  cm, oder, in reduzierten Einheiten:  $R=3,43$ . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit einem „mittleren Radius“: am Modell gemessen wurde ein maximaler reduzierter Radius von 4,2 (an den Stellen, an denen sich ein Atom der zweiten Schale befindet) und ein kleinster Radius von 3,0 (da die zweite Schale die erste Schale nur etwa zur Hälfte bedeckt).

Das hier entwickelte Cluster-Modell mit  $\text{Ar}^+$  als Kern, einer ersten Schale mit 12 und einer zweiten mit 20 Atomen ergibt somit, in die Langevinsche Gleichung (5) eingesetzt, in guter Näherung die gemessene reduzierte Beweglichkeit von 0,818 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ). Andere denkbare Modelle, z. B. die mit  $\text{Ar}_2^+$  als Kern des Clusters, liefern keine befriedigende Übereinstimmung mit dem von der Langevinschen Theorie geforderten Zusammenhang zwischen Größe und Beweglichkeit des Clusters.

Den Herren Prof. Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN und Prof. Dr. J. RICHTER danken wir für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie für wertvolle Ratschläge. Der Humboldt-Stiftung sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung ebenfalls gedankt.

Dr. IOVITZU POPESCU  
Dipl.-Phys. RÜDIGER VON DER HEIDE  
Institut für Experimentalphysik der Universität  
2300 Kiel, Olshausenstraße 40/60