

Ionisierung und Zerfall von Molekülen durch Stoße mit Atomionen

Von EINAR LINDHOLM

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforschg. 9a, 535—546 [1954]; eingegangen am 11. März 1954)

Die Umladung beim Stoß zwischen Atomionen und Molekülen ist untersucht worden, wobei die Fragmente, die aus dem Molekül entstehen, magnetisch analysiert worden sind. Die Moleküle CO_2 , H_2O , H_2S , NH_3 , CH_4 und N_2O sind mit 16 verschiedenen Atomionen bombardiert worden.

Das Ergebnis ist, daß große Stoßquerschnitte nur dann erhalten werden, wenn die Rekombinationsenergie des Atomions mit dem *Appearance Potential* des fraglichen Fragments übereinstimmt. Man muß dabei berücksichtigen, daß das gebildete Molekülion eine zusätzliche Energie als potentielle Energie, die in Kernschwingungsenergie übergehen kann, aufnehmen kann. Die Messungen zeigen aber, daß diese Kernschwingungsenergie gemäß dem Franck-Condon-Prinzip oft sehr beschränkt ist. Dieser Umstand ermöglicht eine Untersuchung der höheren Elektronenzustände des Molekülions und eine Bestimmung der höheren Ionisierungspotentiale der Moleküle, die für die Theorie der Moleküle von Bedeutung sind. In einigen Fällen gibt die Diskussion eine Erklärung für die Intensitätsverhältnisse im normalen Massenspektrum. Ferner ermöglicht die Methode eine Bestimmung der Zustände der Ionen in einem Ionenstrahl.

Stöße zwischen Ionen und Molekülen sind Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen^{1,2}. Man interessierte sich dabei hauptsächlich für den Stoßquerschnitt, den man durch Messung der neu gebildeten Ladungen bestimmte. Der Verfasser hat im Gegensatz dazu magnetische Analysen der durch die Stoße gebildeten Fragmente ausgeführt. In einer früher publizierten Arbeit³ sind Stoße zwischen Atomionen und H_2S -Molekülen untersucht worden. Es hatte sich dabei gezeigt, daß die Fragmentierungsprozesse dann stark auftreten, wenn die Rekombinationsenergie (RE) des Atomions mit dem *Appearance Potential* (AP) des fraglichen Fragments übereinstimmt, und daß viele der Atomionen, welche aus einer Ionenquelle nach Nier erhalten worden waren, sich in tief liegenden metastabilen Zuständen befanden.

Da man die Häufigkeiten der metastabilen Ionenzustände für kommende Untersuchungen wissen möchte, sind in der vorliegenden Arbeit Stoße zwischen Atomionen und mehreren einfachen Molekülen untersucht worden⁴. Bei den meisten Atomionen wurden sämtliche tief liegenden metastabilen Zustände mit großer Häufigkeit angetroffen. Für einige Atomionen konnten noch keine bestimmten

Aussagen gemacht werden, weil die AP der Molekülfragmente von den RE der Atomionen verschieden waren. Durch künftige Versuche mit anderen Molekülen wird man diese Mängel beseitigen können. Ein anderes Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der höheren Ionisierungspotentiale (IP) der Moleküle. Diese sind weitgehend vor allem von Mulliken theoretisch untersucht worden. Ihre Bedeutung für die Theorie der Moleküle ist besonders von Lennard-Jones⁵ hervorgehoben worden.

Versuchsanordnung

Die verwendete Anordnung besteht aus einem großen Vakuumgefäß, in welchem sämtliche Teile aufgestellt sind. Die Atomionen werden in einer Ionenquelle nach Nier erzeugt. Diese befindet sich auf einem Potential von + 2000 V. Die Ionen (mit A bezeichnet) werden in einem halbkreisförmigen Permanentmagneten A mit inhomogenem Feld und einem Radius von 7,5 cm analysiert. Das Potential des Magneten kann zwischen + 1700 und 0 V verändert werden. Die Ionen A gelangen vom Magneten in die Stoßkammer, welche mit dem zu untersuchenden Gas unter einem Druck von ca. $2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg gefüllt ist. Die Stoßkammer liegt auf dem Potential + 1500 V, so daß die Ionenenergie beim Stoß 500 eV beträgt. Die Ionen A verlassen darauf die Stoßkammer durch einen Spalt, werden mit einem Kollektor gesammelt und mittels

¹ H. S. W. Massey u. E. H. S. Burhop, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Oxford 1952.

² J. B. Hasted, *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 421 [1951]; *ibid.* **212**, 235 [1952].

³ E. Lindholm, *Proc. Phys. Soc., Lond. (A)* **66**, 1068 [1953].

⁴ E. Lindholm, *Conference on Applied Mass Spectrometry*, London, im Druck.

⁵ J. Lennard-Jones u. G. G. Hall, *Disc. Farady Soc.* **10**, 18 [1951].



einer auf Nullpotential befindlichen Elektrometerröhre gemessen. Der verwendete Ionenstrom A pflegte 10^{-9} — 10^{-11} Amp. zu betragen.

Um das Eindringen von Sekundärelektronen in die Stoßkammer zu verhindern, sind Sekundärelektronenblenden vor und hinter der Stoßkammer angebracht. Die Blende zwischen der Stoßkammer und dem Magneten A hat eine Spannung von —200 V gegen den Magneten A und hält vom Austrittsspalt des Magneten kommende Sekundärelektronen von der Stoßkammer zurück. Die Blende zwischen Stoßkammer und Kollektor hat eine Spannung von —200 V gegen Erde und verhindert vom Kollektor kommende Sekundärelektronen am Eintritt in die Stoßkammer. Diese negativen Blenden fungieren als starke elektrostatische Linsen und verursachen eine Defokussierung des Ionenstrahls. Deswegen war es nicht möglich, eine kleinere Stoßenergie als 500 eV zu verwenden.

In der Stoßkammer erhält man durch Umladung beim Stoß zwischen einem Atomion und einem Gasmolekül ionisierte Fragmente mit geringer Geschwindigkeit. Diese Ionen (mit B bezeichnet) werden mittels eines schwachen elektrischen Feldes seitlich herausgezogen, werden beschleunigt und in einem Permanentmagneten B analysiert, welcher genau so gebaut ist wie der Magnet A. Das Potential des Magneten B wird bei der Analyse zwischen +1200 V und —800 V verändert. Schließlich werden die Ionen B mit dem Kollektor B gesammelt und mit einem auf Erdpotential befindlichen Elektrometerröhrenverstärker gemessen. Der Ionenstrom B pflegt 10^{-12} — 10^{-14} Amp. zu betragen.

Um diesen verhältnismäßig großen Ionenstrom B zu erhalten, wurde die Stoßkammer folgendermaßen ausgeführt. Die Ionenquelle A, der Magnet A und die Stoßkammer sind in einer waagrechten Ebene angebracht, weswegen der Eingangsspalt der Stoßkammer (Höhe 10 mm, Breite 1 mm) lotrecht sein muß. Der Raum in der Stoßkammer, der dem Bombardement der Ionen A ausgesetzt ist, hat die Form einer dünnen vertikalen Platte von 1 mm Breite, 10 mm Höhe und 10 mm Länge. Um alle in diesem Raum gebildeten Ionen ausnützen zu können, werden sie nach oben herausgezogen. Zu diesem Zweck befindet sich der Eingangsspalt des Magneten B oberhalb der Stoßkammer. Die Stoßkammer, der Magnet B und der Kollektor B sind in einer Vertikalebene angebracht, senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen A in der Stoßkammer. Das Einstellen des Strahlenganges wird dadurch sehr erleichtert, daß alle Teile auf einer ebenen Platte im Vakuumbehälter frei aufgestellt sind.

Um einen möglichst hohen Wirkungsgrad der Ionenextraktion zu erhalten, wurde die quaderförmige Stoßkammer mit einem durch Glimmer isolierten Metalldeckel versehen. In letzterem ist ein symmetrisch angebrachter Spalt ausgefräst, durch welchen die Ionen B die Stoßkammer verlassen. Wenn nun der Deckel schwach negativ gemacht wird, konvergiert das elektrische Feld gegen den Spalt zu, so daß sämtliche in der Stoßkammer gebildeten Ionen durch den Spalt gezogen werden. Die erforderliche Spannung beträgt nur einige Volt. Ein Nachteil dieser Anordnung ist natürlich eine gewisse Energieunschärfe.

Folgende Gase sind untersucht worden: H_2O , CH_4 , NH_3 , CO_2 und N_2O . Die Reinheit der Gase spielt keine große Rolle, da die gebildeten Fragmente massenspektrometrisch untersucht werden. Einige Schwierigkeit bereitet dagegen die Tatsache, daß ein wenig Gas aus der Ionenquelle in die Stoßkammer strömt. Wenn z. B. CO_2 mit aus N_2 hergestellten N^+ Ionen beschossen wird, erhält man zu große Werte für die Fragmente mit der Masse 28 (CO^+), weil die Stoßkammer etwas N_2 enthält. Werden dagegen die N^+ Ionen aus NH_3 hergestellt, erhält man das richtige Resultat. Umgekehrt kann das Gas in der Ionenquelle vom Gas in der Stoßkammer beeinflußt werden. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, ist eine größere Pumpgeschwindigkeit als die bisher verwendete (260 l/s) notwendig.

Diskussion der Meßergebnisse

Wie die folgenden Tabellen zeigen, ist das Massenspektrum der mit Ionen bombardierten Moleküle manchmal einfacher als das, welches in einem gewöhnlichen Massenspektrometer mit Elektronenbombardement erhalten wird. Das kommt daher, daß eine Umladung mit darauf folgender Fragmentierung des Moleküls mit größerer Häufigkeit nur dann stattfindet, wenn die RE, die bei der Neutralisierung des Atomions erhalten wird, gleich dem AP ist, das für die Ionisierung und Fragmentierung des Moleküls nötig ist.

Die Werte der RE und AP, welche zu obiger Erklärung benötigt wurden, sind aus Untersuchungen über Atom- bzw. Massenspektren erhalten worden. Die auf diese Weise erhaltenen RE entsprechen also der Wechselwirkung zwischen einem isolierten Atom und elektromagnetischer Strahlung. Die AP entsprechen analog der Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Molekül. Die Tatsache, daß diese RE und AP zur Erklärung der Stöße zwischen einem Ion und einem Molekül herangezogen werden können, dürfte bedeuten, daß die Wechselwirkung zwischen Ionen und Molekülen, welche mit der verwendeten Apparatur beobachtet werden konnte, hauptsächlich nur dann stattfindet, wenn der Abstand zwischen dem Ion und dem Molekül groß ist.

Bei der Berechnung der RE verwendet man die Termwerte der Atome und Atomionen, die im allgemeinen aus spektroskopischen Untersuchungen⁶ wohlbekannt sind. Die Möglichkeiten für die erlaubten Übergänge bei der Neutralisierung des Ions erhält man mittels Auswahlregeln, die dem Aufbauprinzip der Elemente des periodischen Systems ent-

⁶ C. E. Moore, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circ. 467, Vol. I 1949, Vol. II 1952.

sprechen. Diese Auswahlregeln können verwendet werden, wenn man annimmt, daß das Ion bei seiner Wechselwirkung mit dem Molekül sich in großer Entfernung vom letzteren befindet. Die Auswahlregeln lauten: $\Delta S = \pm \frac{1}{2}$ und $L = L^+ + l$, $L^+ + l - 1$, $L^+ + l - 2$, ..., $|L^+ - l|$, wo L , L^+ und l die Bahndrehimpulse des Atoms, des Ions und des angelagerten Elektrons sind. Wenigstens bezüglich der häufigsten Fragmente hat es sich nicht als notwendig erwiesen, ein Durchbrechen der Auswahlregeln zur Erklärung der Meßresultate heranzuziehen. (Vergleiche die Schwierigkeiten, die mit Br^+ und P^+ auftreten und die im letzten Teil dieser Arbeit diskutiert werden.)

Zur Berechnung der RE muß man beim Atom alle möglichen Zustände berücksichtigen, beim Ion aber nur den Grundzustand und die metastabilen Zustände. Dies röhrt daher, daß in der Stoßkammer die Ionen nur in diesen Zuständen vorkommen. Zwar muß man sich vorstellen, daß die Ionen in der Ionenquelle in verschiedenen angeregten Zuständen gebildet werden, worüber wenig bekannt ist; aber während der Zeit, die für die Passage des Ions aus der Ionenquelle durch den Magnet in die Stoßkammer erforderlich ist, können die Ionen Strahlung aussenden und in einen metastabilen Zustand oder den Grundzustand des Ions übergehen. Da diese Flugzeit etwa 10^{-6} sec beträgt⁷, muß man hier diejenigen Zustände als metastabil ansehen, deren Lebensdauer wenigstens 10^{-6} sec beträgt.

Für einige Ionen sind die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet worden⁸. So beträgt die Lebensdauer für z. B. die ^2P - und ^2D -Zustände in O^+ 6 bzw. 100000 sec. Für die meisten Ionen liegen dagegen keine Berechnungen vor. Wir sind deshalb gezwungen, die spektroskopischen Auswahlregeln zu benutzen, die für Russell-Saunders-Kopplung lauten: $\Delta S = 0$; $\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta J = 0, \pm 1$ mit der Einschränkung $J = 0 \rightarrow J = 0$ verboten; gerade Terme kombinieren nur mit ungeraden. Für schwere Ionen und hoch angeregte Zustände sind die Regeln nicht mehr streng gültig. In den Fällen, in denen die Übergänge in die tieferen Ionenzustände spektroskopisch untersucht worden sind, kann man möglicherweise aus der Kenntnis der Intensität der Spektrallinien auf die Lebensdauer des Ausgangszustandes schließen.

⁷ J. A. Hipple, Phys. Rev. **71**, 594 [1947].

⁸ S. Pasternack, Astrophys. J. **92**, 129 [1940].

Die RE sämtlicher Atomionen, die in den Experimenten verwendet wurden, sind im letzten Teil dieser Arbeit tabelliert und diskutiert worden.

Die AP der Moleküle sind dagegen nicht so gut bekannt. Die Genauigkeit massenspektrometrischer Messungen ist oft relativ gering. Für einige wenige Moleküle kennt man einige AP von spektroskopischen Messungen her. Die Genauigkeit ist in diesen Fällen natürlich sehr groß, andererseits muß man aber berücksichtigen, daß man mit der spektroskopischen Methode den adiabatischen Wert des IP bekommt, während man bei massenspektrometrischen Messungen und unseren Ionenstoßexperimenten das vertikale IP verwenden muß (siehe¹, S. 222 oder⁹). Das vertikale IP ist größer als das adiabatische. Die Differenz entspricht der Vergrößerung der Kernschwingungsenergie. Bei der Ionisation eines nicht bindenden Elektrons ist die Differenz klein, da in diesem Fall die Potentialkurven sich kaum verändern, aber in anderen Fällen kann im voraus nichts über die Größe der Differenz ausgesagt werden.

Bei den Messungen konnte der Einfluß der Kernschwingungsenergie oft dadurch festgestellt werden, daß ein großer Stoßquerschnitt erhalten wurde, obwohl die RE größer als das AP war. In diesem Fall ist man zu der Annahme gezwungen, daß der Energieüberschuß vom Molekülion oder einem der Fragmente in Form von Kernschwingungsenergie aufgenommen wird.

Andererseits zeigt sich im Fall $\text{RE} < \text{AP}$, daß der Stoßquerschnitt bei wachsendem Energiedefizit schnell sehr kleine Werte annimmt. Beim Bombardement von CH_4 (AP 13,1 eV) mit B^+ (RE 12,92 eV) erhält man einen recht großen Stoßquerschnitt, weil das Energiedefizit nur 0,2 eV beträgt. Wenn aber dieses Defizit 0,3 eV beträgt, wird der Stoßquerschnitt klein, wie das Resultat beim Bombardement von N_2O (AP 12,71) mit C^+ (ER 12,40) zeigt. Dies Ergebnis ist durch spätere Messungen mit N_2 gut bestätigt worden^{9a}, was im Zusammenhang mit den Schwierigkeiten betreffs Br^+ und P^+ von Interesse ist.

Man würde möglicherweise erwarten, daß auch die Translationsenergie des Ions am Energieaustausch beteiligt sei. Dann würde man eine symmetrische Resonanzkurve erhalten¹⁰. Das oben genannte Resultat

⁹ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **3**, 506 [1935].

^{9a} E. Lindholm, Ark. Fys., im Druck.

¹⁰ F. Wolf, Ann. Phys., Lpz. **30**, 313 [1937].

hinsichtlich des Bombardements von N_2O mit C^+ zeigt, daß die Translationsenergie von geringer Bedeutung ist.

Wir haben oben vorausgesetzt, daß die Wechselwirkung zwischen Ion und Molekül, die mit der verwendeten Apparatur beobachtet werden konnte, nur dann stattfindet, wenn deren Abstand groß ist. Auf Grund der hohen Geschwindigkeit des einfallenden Ions kann es natürlich einem Molekül sehr nahe kommen, aber das Molekül und die Fragmente haben dann nach dem Stoß eine gewisse Anfangsgeschwindigkeit, und deshalb wird ein solches Fragment im Massenspektrometer B nicht beobachtet. Einige vorbereitende Versuche sind mit kleinen Stoßgeschwindigkeiten ausgeführt worden. Diese zeigen, daß in Übereinstimmung mit dieser Deutung die Verhältnisse der Stoßquerschnitte von der Stoßgeschwindigkeit einigermaßen unabhängig sind. Unsere Deutung kann deshalb als eine gute erste Näherung aufgefaßt werden.

Kohlendioxyd

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammenge stellt. In der ersten Spalte stehen die Atomionen,

| Ion | CO_2^+ | CO^+ | O^+ | C^+ | RE (Zahlen) und AP (a, b, c, siehe unten) |
|-----------|----------|--------|-------|-------|---|
| A^{++} | 2 | * | 3 | 6 | C: 27,6. |
| Kr^{++} | 0,5 | 3 | 3 | 0,5 | $CO: 23,9$, $O: 23,9$, C: 26,4. |
| Ne^+ | 1 | 4 | 1 | 2 | $CO: 21,6$, $O: 21,6$. |
| F^+ | 15 | 3 | 5 | 2 | $CO_2: 17,42$, b, $CO: 20,01$, $O: 20,01$ |
| A^+ | 3 | * | 0,5 | 0,5 | $CO_2: 15,76$, 15,94, a. |
| N^+ | 30 | 1 | 0,5 | 0,2 | $CO_2: 14,06$, a, CO und $O: 20,39$. |
| Kr^+ | 20 | 0,5 | 0,2 | 0,2 | $CO_2: 14,00$, a. |
| O^+ | 40 | 2 | 1 | 1 | $CO_2: 13,62$, a; 16,94, b; 18,64, c. |
| O^+ | 25 | 2 | 1 | 1 | $CO_2: 14,45$, 14,34, a. |
| Cl^+ | 3 | 1 | 0,5 | 0,5 | Alle Energien unter 13,25 |
| C^+ | 2 | 1 | 0,3 | 0,3 | $CO_2: 16,58$, a. |
| S^+ | 2 | 0,3 | 0,1 | 0,05 | Alle Energien unter 12,20. |
| B^+ | 4 | 0,4 | — | — | Alle Energien unter 12,92. |
| CO_2^+ | 40 | 1 | 0,5 | 1 | |
| e | 100 | 8 | 9 | 7 | |
| AP | a: 13,80 | 20,4 | 19,6 | 26,6 | |
| | b: 17,33 | | | | |
| | c: 18,11 | | | | |

* Beim Stoß mit A^{++} und A^+ störte eine geringe Verunreinigung von N_2 in der Stoßkammer. Dabei wurde N_2^+ erhalten, dessen Masse mit der von CO^+ übereinstimmt und der deshalb in dem Massenspektrometer B nicht davon abgeschieden werden konnte. Der Stoßquerschnitt ist für diesen Prozeß wahrscheinlich groß, da AP 15,58 für N_2^+ mit den RE 15,76 und 15,94 für A^+ übereinstimmt.

Tab. 1. Kohlendioxyd.

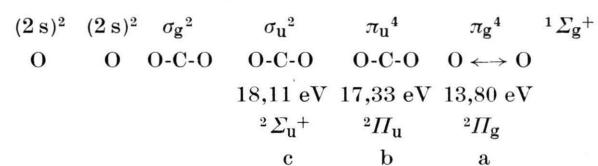
nach Ionisationsenergien geordnet. In den vier folgenden Spalten stehen die Stoßquerschnitte für die Bildung des im Tabellenkopf angegebenen Fragments. Was die Einheit für die Stoßquerschnitte betrifft, wird auf³ hingewiesen. In der letzten Spalte

¹¹ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **3**, 720 [1935]; vgl. W. Moffit, Proc. Roy. Soc. A **196**, 524 [1949] und J. F. Mulligan, J. Chem. Phys. **19**, 347 [1951].

¹² H. J. Henning, Ann. Phys., Lpz. **13**, 599 [1932]; G. Rathenau, Z. Phys. **87**, 32 [1933]; W. C. Price u. D. M. Simpson, Proc. Roy. Soc. A **169**, 501 [1939]; F. Bueso-Sanlehi, Phys. Rev. **60**, 556 [1941]; R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **14**, 204 [1942].

steht die RE des Ions, welche wahrscheinlich die Ursache für die Bildung des angegebenen Fragments ist. Da CO_2^+ auf drei verschiedene Weisen erhalten werden kann, werden diese durch die Buchstaben a, b oder c unterschieden. Die vorletzte Zeile gibt das Massenspektrum an, welches durch Elektronenbombardement in einem gewöhnlichen Massenspektrometer erhalten wird. In der letzten Zeile steht das AP für die Bildung der verschiedenen Fragmente.

Kohlendioxyd hat nach Mulliken¹¹ die folgende Struktur:



Unter der Elektronenkonfiguration sind die IP für die Ionisation der Elektronen in den drei tiefsten *orbitals* und die Termsymbole für die auf diese Weise erhaltenen Molekülionen angegeben. Zu unterscheiden sind unsere Bezeichnungen a, b und c vermerkt. Alle Niveaus sind spektroskopisch bestimmt worden^{12,13}. Der Übergang a ist außerdem massenspektrometrisch bestimmt worden^{14,15,16}.

Der Übergang a mit dem AP 13,80 eV entspricht die Ionisation eines nichtbindenden Elektrons, welches nahe dem einen Sauerstoffatom lokalisiert ist. Die Potentialkurve für das Ion CO_2^+ hat deswegen beinahe dieselbe Form wie die Potentialkurve für das Molekül CO_2 . Nach dem Franck-Condon-Prinzip kann man deswegen erwarten, daß der Elektronenübergang keine größeren Veränderungen der Kernschwingungs-Quantenzahlen mit sich bringt. Aus theoretischen Gründen kann man deshalb annehmen, daß der Stoßquerschnitt beim Stoß mit Atomionen klein sein wird, sobald die RE des Atomions 13,80 eV beträchtlich übersteigt. Aus den Messungen geht hervor, daß dies auch der Fall ist. Beim Stoß mit Kr^+ und Cl^+ beträgt der Energieüberschuß, der als Kernschwingungsenergie aufgenommen werden muß, nur 0,2 bzw. 0,5 eV, was einen großen Stoßquerschnitt ergibt. Beim Stoß mit A^+ erhält

¹³ S. Mrozowski, Phys. Rev. **60**, 730 [1941]; **62**, 270 [1942]; **72**, 682, 691 [1947]; Rev. Mod. Phys. **14**, 216 [1942].

¹⁴ H. D. Smyth u. E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **36**, 472 [1930].

¹⁵ R. E. Honig, J. Chem. Phys. **16**, 105 [1948].

¹⁶ T. Kambara, Proc. Phys. Soc., Japan **2**, 158 [1947].

man dagegen einen kleinen Stoßquerschnitt, weil der Energieüberschuß 2,0 eV beträgt.

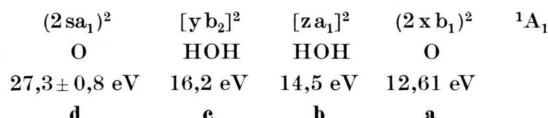
Das Niveau $^2\Pi_u$ bei CO_2^+ tritt durch Ionisierung eines bindenden Elektrons auf. Dabei ändert sich das Trägheitsmoment beträchtlich, weshalb die entsprechende Rydberg-Serie nicht beobachtet worden ist¹³. Doch scheint dieser Übergang mit dem IP 17,33 eV für die Erklärung des großen Stoßquerschnittes für die Bildung von CO_2^+ bei Bombardement mit F^+ von Bedeutung zu sein. Die kleinste RE für F^+ ist nämlich 17,42 eV, und der Energieüberschuß würde nicht weniger als 3,62 eV betragen, wenn die Reaktion nach a verliefe.

Der Übergang c konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Für die Bildung der übrigen Fragmente haben Smyth und Stueckelberg¹⁴ massenspektrometrisch folgende AP erhalten: CO^+ : $20,4 \pm 0,7$ eV; O^+ : $19,6 \pm 0,4$ eV; C^+ : $28,3 \pm 1,5$ eV. Da diese Messungen relativ zum Wert 14,4 eV für CO_2^+ ausgeführt wurden, müßten sie eigentlich mit 0,7 eV verkleinert werden. Doch zeigen unsere Ergebnisse mit F^+ (RE 20,01), daß die unveränderten Werte wahrscheinlich richtiger sind. Mit diesen wird nämlich verständlich, daß O^+ (AP 19,6) stärker als CO^+ (AP 20,4) ist. Daß das AP für CO^+ größer als das AP für O^+ sein muß, geht aus den Stoßquerschnitten beim Stoß mit Ne^+ (RE 21,6) hervor. Aus unseren Messungen folgt also, daß das AP für O^+ unter 20,01 und das AP für CO^+ gleich oberhalb 20,01 liegen muß. — Kambara¹⁵ hat neulich folgende AP erhalten: CO^+ : $20,5 \pm 0,2$ eV; O^+ : $20,3 \pm 0,2$ eV; C^+ : $26,6 \pm 0,2$ eV. Der Wert für O^+ scheint nach dem vorigen etwas zu hoch zu liegen.

Wasser

Wasser hat nach Mulliken⁹ die Struktur



Das kleinste IP wurde von Price¹⁷ spektroskopisch zu $12,61 \pm 0,02$ eV bestimmt. Die Prozesse b und c sind von Price und Sugden¹⁸ mittels einer Elektronenstoßmethode nach Mackay untersucht worden, wobei sie die Werte $14,5 \pm 0,3$ eV bzw. $16,2 \pm 0,3$ eV erhielten. Der Prozeß c wurde auch spektroskopisch von Henning und Rathenau¹⁹ als kontinuierliche Absorption beobachtet. Das IP für den Prozeß d wurde von Mulliken⁹ aus theo-

retischen Erwägungen zu 32 eV angegeben. Dabei hat er vorausgesetzt, daß der orbital (2sa_1) mit einem nicht bindenden O-Atom-orbital übereinstimmt. Auf Grund von „mixing“ mit p_z ist es aber wahrscheinlich, daß dieser Wert etwas verkleinert werden muß, z. B. auf den oben angegebenen Wert 27,3 eV (vgl.²⁰).

Der Prozeß a entspricht der Ionisation eines nicht bindenden Elektrons, das nahe dem Sauerstoffatom lokalisiert ist, weshalb der Prozeß keine großen Änderungen der Kernschwingungs-Quantenzahlen verursachen dürfte. Man kann deshalb kleine Stoßquerschnitte erwarten, sobald die RE des Atomions sich einigermaßen von 12,61 eV unterscheidet.

Der Prozeß b ist praktisch nur von Price und Sugden¹⁸ untersucht worden und daher noch relativ unsicher. Doch muß dessen Existenz vorausgesetzt werden, um die Stoßquerschnitte deuten zu

| Ion | H_2O^+ | OH^+ | O^+ | RE und AP |
|------------------------|------------------------|---------------|--------------|---|
| A^{++} | 4 | 2 | 0,7 | H_2O : 27,6, d. |
| Kr^{++} | 1 | 5 | — | OH : 23,9—26,4. |
| Ne^+ | 0,5 | 1 | 0,2 | OH : 21,6. |
| F^+ | 20 | 20 | — | H_2O : 17,42, c. OH : 20,01. |
| A^+ | 30 | 2 | 0,2 | H_2O : 15,76, b; 15,94, c. |
| N^+ | 150 | 5 | 0,5 | H_2O : 12,87, a; 14,54, b. OH : 20,39. |
| Kr^+ | 50 | 0,3 | 0,1 | H_2O : 14,67, b. |
| O^+ | 120 | 5 | 0,3 | H_2O : 13,62, a; 14,45, 14,98, b; 16,67, 16,94, c. OH : 18,64. |
| Cl^+ | 70 | 0,5 | — | H_2O : 12,90, 12,13, a; 14,45, 14,34, b |
| Br^+ | 15 | — | — | H_2O : 12,80, a. |
| C^+ | 20 | 2 | 0,1 | H_2O : 12,40, a; 16,58, c. |
| P^+ | 20 | — | — | H_2O : 11,32, a. |
| S^+ | 20 | 0,3 | — | H_2O : 12,20, a. |
| Se^+ | 3 | — | — | Alle Energien unter 11,45. |
| Zn^+ | — | — | — | Alle Energien unter 9,39. |
| B^+ | 60 | 1 | — | H_2O : 12,92, a. |
| H_2O^+ | 90 | — | — | |
| e | 100 | 23 | 2 | |
| AP | a: 12,61 | 18,7 | e: 18,8 | |
| | b: 14,5 | | f: 28,1 | |
| | c: 16,2 | | | |
| | d: 27,3 | | | |

Tab. 2. Wasser.

können. Alle Ionen, die großen Stoßquerschnitt ergeben (N^+ , Kr^+ , O^+ , Cl^+), haben eine RE in der Nähe von 14,5 eV. Ohne Annahme der Existenz des Prozesses b wird es mit Rücksicht auf das oben über den Prozeß a gesagte schwer, den großen Stoßquerschnitt, der mit Kr^+ (RE 14,00 und 14,67) erhalten wird, zu erklären.

Der Prozeß c scheint für die Deutung der großen Stoßquerschnitte mit A^+ und F^+ notwendig zu sein.

Für die Bildung von OH^+ ist das AP 18,7 eV von Mann, Hustrulid und Tate²¹ massenspektro-

¹⁷ W. C. Price, J. Chem. Phys. **4**, 147 [1936], Chem. Rev. **41**, 257 [1947].

¹⁸ W. C. Price u. T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc. **44**, 108 [1948]. C. A. Mackay, Phil. Mag. **46**, 828 [1923], Phys. Rev. **24**, 319, [1924].

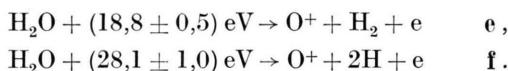
¹⁹ H. J. Henning, Ann. Phys., Lpz. **13**, 599 [1932]; G. Rathenau, Z. Phys. **87**, 32 [1934].

²⁰ F. O. Ellison u. H. Shull, J. Chem. Phys. **21**, 1420 [1953].

²¹ M. M. Mann, A. Hustrulid u. J. T. Tate, Phys. Rev. **58**, 340 [1940].

metrisch gemessen worden. Keine RE stimmt mit diesem Wert überein außer für O^+ . In diesem Fall ist aber der Stoßquerschnitt klein. Der Grund ist vermutlich der, daß beim Stoß eines O^+ -Ions im 2P -Zustand gegen ein Wassermolekül die Wahrscheinlichkeit größer für den Übergang 14,54 b ist. Für F^+ ist der Stoßquerschnitt groß und wird vermutlich von der RE 20,01 verursacht. Es scheint, daß bei der Aufnahme der 20,01 eV der Betrag von 16,2 eV als Elektronenenergie (Prozeß c) und der Rest als Kernschwingungsenergie aufgenommen wird. Diese große Kernschwingungsenergie ist ganz plausibel, denn $y b_2$ ist ein bindendes Elektron. In diesem Falle unterscheidet sich nämlich die Form der Potentialkurve für das Ion H_2O^+ beträchtlich von der des Moleküls H_2O . Wir können uns dabei vorstellen, daß das Minimum der Potentialkurve für H_2O dem steilen Teil der Potentialkurve für H_2O^+ entspricht, weshalb nach dem Franck-Condon-Prinzip Übergänge möglich sind, die sehr verschiedene Energien haben. Es ist dann möglich, daß bei dem Prozeß c die Änderung der Kernschwingungsenergie unter Umständen sehr klein sein kann, wie beim Stoß mit A^+ , oder sehr groß, wie beim Stoß mit F^+ . In diesem Zusammenhang kann auch erwähnt werden, daß das AP für die Bildung von H^+ nach Mann, Hustrulid und Tate 19,5 eV beträgt, weshalb der Mechanismus bei der Bildung von H^+ derselbe zu sein scheint.

Für die Bildung von O^+ haben Mann, Hustrulid und Tate zwei Prozesse angegeben, nämlich

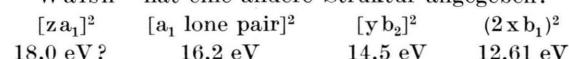


Sie haben erwähnt, daß aus der Form der Ionisierungskurve folgt, daß die Wahrscheinlichkeit für e klein im Vergleich zur Wahrscheinlichkeit für f ist. Aus unseren Stoßquerschnittsmessungen für Stoße mit Kr^{++} , Ne^+ , F^+ , N^+ und O^+ folgt weiter, daß die Wahrscheinlichkeit für e klein im Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit für die Bildung von OH^+ ist. Auch die Bildung von O^+ beim Prozeß e geschieht wahrscheinlich so, daß erst der Prozeß c stattfindet.

Für den Prozeß d ist oben das IP zu 27,3 eV angegeben. Dieser Wert ermöglicht eine einfache Erklärung teils für den Stoßquerschnitt bei der Bildung von H_2O^+ beim Stoß mit A^{++} (RE 27,6 und

höher), teils für das AP 28,1 eV beim Prozeß f. Um den Prozeß f zu deuten, haben Mann, Hustrulid und Tate die geringste erforderliche Energie zu 23,1 eV berechnet. Sie versuchten den Energieüberschuß durch die Annahme zu erklären, daß O^+ bei diesem Prozeß in einem angeregten Zustand gebildet werden muß. Eine andere Erklärung ist deshalb, daß das AP für den Prozeß f größer ist als das IP für den Prozeß d. Der Wert $27,3 \pm 0,8$ eV wurde angegeben, weil er teils tiefer liegen soll als 28,1 eV (Prozeß f), teils — doch viel unsicherer — höher als 26,4 eV (das höchste AP für Kr^{++}).

Walsh²² hat eine andere Struktur angegeben:



Er geht dabei von der Annahme aus, daß die Henning-Rydberg-Serie (16,2 eV) auf der Anregung eines nicht bindenden Elektrons beruhe. Daraus müßte aber auch folgen, daß bei Ionisation dieses Elektrons das Molekül nur wenig Kernschwingungsenergie aufnehmen kann. Um verstehen zu können, wie beim Stoß mit F^+ die Energie 20,01 eV aufgenommen werden kann, muß man annehmen, daß das IP für $[za_1]$ kleiner als 20,01 eV ist. Möglicherweise kann dessen Wert zu 18,0 eV angegeben werden mit Rücksicht auf einen Knick in der Ionisierungskurve von Price und Sugden. Die Struktur von Walsh gibt keine Erklärung für die Stoßquerschnitte beim Stoß mit A^{++} oder für das AP 28,1 beim Prozeß f. Andererseits gibt die Struktur von Mulliken keine einfache Erklärung für den Knick in der Kurve von Price und Sugden.

Schwefelwasserstoff

In unserer früheren Arbeit³ über Ionenstöße in H_2S wurde eine einfache Erklärung der Stoßquerschnitte gegeben, wobei nur das kleinste AP für H_2S^+ berücksichtigt worden war. Einige Stoßquerschnitte konnten damals nicht befriedigend erklärt werden. Wegen dieser Schwierigkeiten schien es uns unmöglich zu sein, die absoluten Stoßquerschnitte zu deuten. Wir bildeten deshalb die Verhältnisse der Querschnitte $Q_{H_2S}/(Q_{SH} + Q_S)$ usw. für jedes Atomion, um nur diese zu diskutieren. Jetzt, nachdem uns die Deutung besser gelungen ist, scheint es günstiger zu sein, die absoluten Querschnitte wie bei den anderen Molekülen zu diskutieren.

Der Grund für die bessere Deutung in dieser Arbeit ist die Berücksichtigung der höheren IP. Analog zu den Verhältnissen bei H_2O haben nämlich Price und Sugden¹⁸ und Price, Teegan und Walsh²³ folgende drei IP für die Bildung von H_2S^+ angegeben: a: $10,47 \pm 0,01$ eV; b: $12,2 \pm 0,2$ eV; c: $14,0 \pm 0,2$ eV.

Die jetzige Deutung geht aus Tab. 3 hervor (vgl. die Tabelle bei Lindholm³). Das AP für die Bildung von SH^+ , das von Neuert und Clasen²⁴ mit $15,2 \pm$

²² A. D. Walsh, J. Chem. Soc. **1953**, 2260.

²³ W. C. Price, J. P. Teegan u. A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. A **201**, 600 [1950].

²⁴ H. Neuert u. H. Clasen, Z. Naturforschg. **7a**, 410 [1952].

0,5 eV angegeben worden ist, muß mit Rücksicht auf den Stoßquerschnitt mit Kr^+ und Cl^+ auf 14,8 eV verkleinert werden.

Für die Bildung von S^+ haben Neuert und Clasen zwei Prozesse entsprechend e und f bei H_2O angegeben.

| Ion | H_2S^+ | SH^+ | S^+ | RE und AP |
|------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------|---|
| Kr^{++} | 0,5 | 3 | 6 | $\text{S}: 23,9, \text{f.}$ |
| Ne^+ | 0 | 2 | 6 | $\text{S}: 21,6, \text{f.}$ |
| F^+ | 1,5 | 7 | 9 | $\text{SH}: 17,42, \text{S}: 20,01, \text{f}; (17,42, \text{e}).$ $\text{H}_2\text{S}: 10,00?$ |
| A^+ | 0,5 | 16 | 5 | $\text{SH}: 15,94, 15,76, \text{S}: 15,94, 15,76,$ |
| N^+ | 75 | 20 | 25 | $\text{H}_2\text{S}: 10,97, \text{a}; 12,16, \text{b}; 14,06, \text{c},$ $\text{SH}: 15,03, \text{S}: 14,06, 14,54, \text{e.}$ |
| Kr^+ | 3 | 11 | 24 | $\text{SH}: 14,67, \text{S}: 14,00, 14,67, \text{e.}$ |
| O^+ | 41 | 18 | 52 | $\text{H}_2\text{S}: 13,62, \text{b}; 14,45, \text{c.}$ $\text{SH}: 14,98, \text{S}: 14,45, \text{e.}$ |
| Cl^+ | 22 | 10 | 10 | $\text{H}_2\text{S}: 13,0, \text{b}; 14,34, 14,45, \text{c.}$ $\text{SH}: 14,45, 14,34, \text{S}: 14,45, 14,34, \text{e.}$ |
| Br^+ | 14 | 4 | 3 | $\text{H}_2\text{S}: 11,39-12,32, \text{a}, \text{b};$ $12,80, 13,25, \text{b.}$ |
| C^+ | 180 | 12 | 8 | $\text{H}_2\text{S}: 11,26, \text{a}; 12,40, \text{b.}$ $\text{SH}: 16,58, \text{S}: 16,58, \text{e.}$ |
| P^+ | 260 | 1,5 | 1,5 | $\text{H}_2\text{S}: 10,66, 10,99, 11,32, \text{a.}$ |
| S^+ | 140 | 4 | 2,5 | $\text{H}_2\text{S}: 10,36, 11,05, \text{a}; 12,20, \text{b.}$ |
| Se^+ | 70 | 2,5 | 0,6 | $\text{H}_2\text{S}: 10,26, 11,06-11,45, \text{a.}$ |
| Zn^+ | — | — | — | Alle Energien unter 9,39 eV. |
| B^+ | 8 | — | 2,5 | $\text{H}_2\text{S}: 12,92, \text{b.}$ |
| Cu^+ | — | — | — | |
| H_2S^+ | 150 | — | — | |
| e | 100 | 44 | 46 | |
| AP | a: 10,47 b: 12,2 c: 14,0 | 14,8 f: 18,5 | e: 14,0 e: 18,5 | |

Tab. 3. Schwefelwasserstoff.

Im Gegensatz zu H_2O hat der Prozeß e bei H_2S eine bedeutende Wahrscheinlichkeit, was sowohl aus den Stoßquerschnitten als auch aus der Neuert-Clasenschen Ionisierungskurve hervorgeht. Worauf der Unterschied in der Wahrscheinlichkeit beruht, kann noch nicht gesagt werden.

Ammoniak

Ammoniak hat nach Mulliken⁹ die Struktur:

| | | | |
|---------------------------|---------------------------|--------------------|----------------|
| $[\text{sa}_1]^2$ | $[\pi\text{e}]^4$ | $[\text{za}_1]^2$ | $^1\text{A}_1$ |
| $22,4 \pm 0,9 \text{ eV}$ | $15,2 \pm 0,2 \text{ eV}$ | $10,52 \text{ eV}$ | |
| $^2\text{A}_1$ | ^2E | $^2\text{A}_1$ | |
| e | b | a | |

Wie bei CO_2 sind die Termsymbole für die verschiedenen Molekülionen, die bei Ionisierung der verschiedenen Elektronen erhalten werden, angegeben worden, wobei vorausgesetzt ist, daß die Molekülionen so wie das Ammoniakmolekül selbst Pyramidenform mit der Symmetrie C_{3v} haben. Diese Annahme wird von Walsh²⁵ (vgl. Mc Dowell²⁶) gestützt.

²⁵ A. D. Walsh, J. Chem. Soc. **1953**, 2296.

²⁶ C. A. Mc Dowell, Conference on Applied Mass Spectrometry, London, im Druck.

²⁷ J. D. Morrison u. A. J. C. Nicholsen, J. Chem. Phys. **20**, 1021 [1952].

Das kleinste IP wurde von Morrison und Nicholsen²⁷ und früher schon von Mann, Hustrulid und Tate²¹ bestimmt. Die übrigen IP sind aus den Messungen in dieser Arbeit bestimmt worden.

Der Prozeß a entspricht der Ionisation eines Elektrons, das nahe dem N-Atom lokalisiert ist. Bei diesem Prozeß wird nur die Kernschwingungs-Quantenzahl verändert, die der kleinsten Kernschwingungsfrequenz ($950 \text{ cm}^{-1} \approx 0,1 \text{ eV}$) entspricht²⁵ (siehe auch Duncan²⁸). Dies stimmt auch mit den Messungen am ultravioletten Absorptionspektrum des Ammoniaks überein²⁹, wo diese kleine Kernschwingungsfrequenz bewirkt, daß die Spanne der Progressionen nicht mehr als etwa 1,8 eV beträgt.

Unsere Stoßquerschnitte in Tab. 4 zeigen auch, daß beim Prozeß a keine größere Kernschwingungs-

| Ion | NH_3^+ | NH_2^+ | NH^+ | N^+ | RE und AP |
|------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------|--------------|--|
| A^{++} | 3 | 2 | 1 | 0,5 | $\text{NH}_3: 27,6, \text{c}; 11,1, \text{a.}$ |
| Kr^{++} | 1 | 3 | 0,2 | 0,2 | $\text{NH}_3: 23,9, \text{c. } \text{NH}_2: 23,9,$ |
| Ne^+ | 0,3 | 0,6 | 0,3 | 0,3 | 21,6. |
| F^+ | 20 | 50 | 1 | — | $\text{NH}_3: 17,42, \text{b. } \text{NH}_2: 17,42,$ |
| A^+ | 20 | 40 | 0,5 | 0,1 | $\text{NH}_3: 20,01,$ |
| N^+ | 120 | 10 | 1 | 0,3 | $\text{NH}_3: 15,94, 15,76, \text{b.}$ |
| Kr^+ | 5 | 2 | 0,1 | 0,1 | $\text{NH}_3: 15,94, 15,76,$ |
| O^+ | 40 | 30 | 0,8 | — | $\text{NH}_3: 14,00, 14,67, \text{a.}$ |
| Cl^+ | 8 | 3 | 0,4 | — | $\text{NH}_3: 14,98, \text{b. } \text{NH}_2: 16,67, 16,94$ |
| Br^+ | 60 | 3 | 0,4 | — | $\text{NH}_3: 13,0, \text{a.}$ |
| C^+ | 200 | 10 | 2 | — | $\text{NH}_3: 11,39, 11,8, \text{a.}$ |
| S^+ | 100 | 1 | 0,2 | — | $\text{NH}_3: 11,26, \text{a. } \text{NH}_2: 16,58.$ |
| Zn^+ | — | — | — | — | $\text{NH}_3: 10,36, 11,05, \text{a.}$ |
| B^+ | 15 | 2 | — | — | Alle RE unter 9,39. |
| NH_3^+ | 200 | 5 | 0,5 | — | $\text{NH}_3: 12,92, \text{a.}$ |
| e | 100 | 80 | 8 | 2 | |
| AP | a: 10,52 b: 15,2 c: 22,4 | 15,5 e: 23,7 | d: 19,4 e: 24,9 | | |

Tab. 4. Ammoniak.

energie aufgenommen wird. Beim Stoß mit S^+ (RE 10,36 10,65 und 11,05) und C^+ (RE 11,26) erhält man sehr große Stoßquerschnitte, was zeigt, daß Kernschwingungsenergien von 0,7 eV ohne Schwierigkeit aufgenommen werden. Beim Stoß mit B^+ (RE 12,92), Cl^+ (RE 13,0) und Kr^+ (RE 14,00) ist dagegen der Stoßquerschnitt klein und mit wachsender RE abnehmend, was zeigt, daß eine Kernschwingungsenergie von 2,4 eV oder mehr nur mit Schwierigkeit aufgenommen werden kann.

Beim Stoß von Atomionen mit noch höherer RE erhält man dagegen bedeutende Stoßquerschnitte,

²⁸ A. B. F. Duncan, J. Chem. Phys. **3**, 384 [1935].

²⁹ A. B. F. Duncan, Phys. Rev. **47**, 822 [1935]; **50**, 700 [1936]; A. B. F. Duncan u. G. R. Harrison, Phys. Rev. **49**, 211 [1936].

wie die Werte bei Stoß mit A^+ (RE 15,76 und 15,94) und F^+ (RE 17,42) zeigen. Dieser große Energieüberschuß kann natürlich nicht als Kernschwingungsenergie aufgenommen werden. Es muß sich hier vielmehr um einen anderen Elektronenübergang handeln, den wir Prozeß b nennen. Der Stoßquerschnitt für A^+ zeigt, daß das IP entweder etwas über 15,94 (z. B. 16,1), oder beträchtlich unter diesem Wert (z. B. 15,2) liegt. Die erste Möglichkeit muß verworfen werden, da das IP kleiner als das AP 15,5 eV für die Bildung von NH_2^+ sein muß (siehe unten). Mit dem IP 15,2 erhält man außerdem eine ungezwungene Erklärung für den großen Stoßquerschnitt für O^+ (RE 14,98) und den kleinen Stoßquerschnitt für Kr^+ (RE 14,67). Die Genauigkeit des Resultates dürfte etwa $15,2 \pm 0,2$ eV sein.

Daß der Prozeß b der Ionisierung eines $[\pi e]$ -Elektrons entspricht, ist wahrscheinlich, da Mulliken⁹ das IP für dieses Elektron auf 16 eV und in einer früheren Arbeit³⁰ auf 17 eV geschätzt hat.

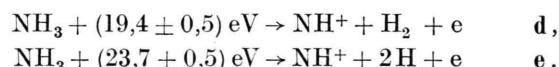
Was die Bildung von NH_2^+ betrifft, können alle Stoßquerschnitte außerdem mit N^+ erklärt werden. In diesem Fall überrascht es, daß ein so großer Stoßquerschnitt bei einem Energiedefizit von 0,67 eV erhalten wird. Die Anomalie verschwindet aber, wenn man annimmt, daß der Wert für das AP für NH_2^+ nicht 15,7 eV²¹ ist, sondern 15,5 eV.

Theoretisch kann man sich die Bildung von NH_2^+ so vorstellen, daß NH_3^+ im 2E -Zustand gebildet wird, wenn eine Energie von 15,5 eV oder mehr dem Ammoniakmolekül zugeführt wird, wobei der Energieüberschuß als Kernschwingungsenergie aufgenommen wird. Da ein bindendes Elektron ionisiert wurde, kann das Molekülion leicht dissoziieren. Da die Differenz $15,5 - 15,2 = 0,3$ eV klein ist, wird die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von NH_2^+ groß, was auch aus dem normalen Massenspektrum des Ammoniaks hervorgeht (vgl. die große Intensität 80 in der vorletzten Zeile der Tab. 4). Es verdient hervorgehoben zu werden, daß 15,2 eV das vertikale IP ist; das adiabatische IP könnte bedeutend kleiner sein, da $[\pi e]$ ein bindendes Elektron ist.

Mit gruppentheoretischen Methoden hat Mc Dowell²⁶ gezeigt, daß der Zustand 2E bei NH_3^+ nicht mit dem Grundzustand 1A_1 bei NH_2^+ in Korrelation steht, sondern mit einem angeregten Zustand B_1 . Da NH_2^+ demnach in einem angeregten Zustand gebildet wird, findet die hohe Ionisationsenergie, die Mann, Hustrulid und Tate für NH_2^+ aus ihren Messungen berechnet haben, ihre Erklärung.

³⁰ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 1, 492 [1933].

NH^+ wird aus Ammoniak auf zwei Arten erhalten²¹



Wie bei H_2O folgt aus der Form der Ionisierungskurve²¹, daß die Wahrscheinlichkeit für den Prozeß d viel kleiner als für den Prozeß e ist. Nach unseren Stoßquerschnitten ist die Wahrscheinlichkeit für d auch absolut genommen klein. Denn wenn die Übergangswahrscheinlichkeit normal wäre, hätte man bedeutende Stoßquerschnitte beim Stoß mit F^+ (RE 20,01) und Ne^+ (RE 21,56 und 21,66) erhalten. Aus dem Stoßquerschnitt für den Stoß mit Kr^{++} (RE 23,9, 24,5 und höher) geht hervor, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für den Prozeß e auch klein ist.

Es muß hervorgehoben werden, daß diese Ergebnisse nicht aus der geringen Intensität für die Bildung von NH^+ im normalen Massenspektrum des Ammoniaks erhalten werden konnten (vgl. die kleine Zahl 8 in der vorletzten Zeile der Tab. 4). Der Stoßquerschnitt für die Ionisation eines Atoms oder Moleküls bei Stoß mit Elektronen wächst nämlich schnell mit der Differenz zwischen der Energie des Elektrons und dem Schwellenwert³¹. Daraus folgt, daß die geringere Intensität im normalen Massenspektrum ebensogut mit dem hohen AP für die Bildung von NH^+ erklärt werden könnte. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von NH_3^+ und NH_2^+ , welche kleine AP haben, würde dadurch viel größer als die für NH^+ werden. Diese Erklärung muß aber auf Grund unserer Messungen mit F^+ , Ne^+ und Kr^{++} verworfen werden.

Die kleine Übergangswahrscheinlichkeit für den Prozeß d kann theoretisch erklärt werden, wenn man annimmt, daß bei der Aufnahme von 19,4 eV NH_3^+ im 2E -Zustand gebildet wird. Dabei ist die Kernschwingungsenergie sehr groß, und somit nach dem Franck-Condon-Prinzip die Wahrscheinlichkeit gering. Bei der Dissoziation des Moleküls wird NH^+ gebildet. Es kann aber statt dessen NH_2^+ gebildet werden. Bei Stoß mit Ne^+ (RE 21,6) sind aber die Stoßquerschnitte sowohl für NH_2^+ als auch für NH^+ klein, was die geringe Wahrscheinlichkeit für die Bildung von 2E beweist.

Die größere Wahrscheinlichkeit für den Prozeß e im Verhältnis zum Prozeß d beweist die Existenz eines neuen Elektronenüberganges, Prozeß e genannt. Das IP für diesen Prozeß muß zwischen 21,6 und 23,7 eV liegen. Wahrscheinlich entspricht dieser Prozeß der Ionisation eines $[sa_1]$ -Elektrons, da

³¹ G. H. Wannier, Phys. Rev. 90, 817 [1953]; T. Kjeldaaas, W. Hickam u. R. Fox, Phys. Rev. 90, 386 [1953].

Mulliken⁹ das IP eines solchen Elektrons auf 27 eV und in einer früheren Arbeit³² auf 25 eV geschätzt hat. Dieser hohe 2A_1 Zustand scheint auch anders dissoziieren zu können. Das AP für die Bildung von N^+ ist nämlich 24,9 eV und für die Bildung von H^+ 23,3 eV (s. Mann, Hustrulid und Tate²¹). Unsere Annahme bezüglich des Prozesses c wird schließlich auch von den Stoßquerschnitten beim Stoß mit Kr^{++} (RE 23,9 und höher), welche bedeutend größer als die mit Ne^+ sind, gestützt. Mit Rücksicht auf das AP für die Bildung von H^+ kann die obere Grenze für das IP von 23,7 eV auf 23,3 eV herabgesetzt werden. Unser Resultat ist also $22,4 \pm 0,9$ eV.

Methan

Methan hat nach Mulliken³³ folgende Elektronenstruktur:

| | | | |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 1s ² | [sa ₁] ² | [pt ₂] ⁶ | ¹ A ₁ |
| C | CH ₄ | CH ₄ | |
| 22,4 ± 0,5 eV | 13,2 eV | | |
| ² A ₁ | ² T ₂ | | |
| b | a | | |

Das kleinste IP und die in Tab. 5 angegebenen AP sind von Smith³⁴ bestimmt worden. Einige AP wurden auch von McDowell und Warren^{35,36}, Geerk und Neuert³⁷ sowie Branson und Smith³⁸ angegeben. Die Werte stimmen im allgemeinen gut überein, außer für den Prozeß d (siehe unten).

Der Prozeß a entspricht der Ionisation eines bindenden Elektrons. Man kann deshalb erwarten, daß der ²T₂-Zustand eine verhältnismäßig große Kernschwingungsenergie aufnehmen kann, und auch daß dieser Zustand dissoziieren kann. Aus Tab. 5 geht hervor, daß beim Stoß mit A⁺ (RE 15,8) recht große Stoßquerschnitte erhalten werden, was zeigt, daß die Kernschwingungsenergie 2,7 eV aufgenommen werden kann. Mit C⁺ (RE 16,58) erhält man dagegen kleine Stoßquerschnitte, was auf eine geringe Wahrscheinlichkeit für eine Aufnahme von 3,4 eV hindeutet. Daß dieses Niveau bei C⁺ existiert, wird durch spätere Messungen mit N₂ und CO bewiesen^{9a}.

Auch mit F⁺ (RE 17,42) erhält man kleine Stoßquerschnitte für die Bildung von CH₄⁺ und CH₃⁺. 4,3 eV können also nicht aufgenommen werden. (Der

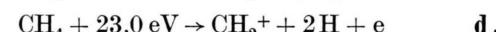
größere Stoßquerschnitt für die Bildung von CH₂⁺ hängt nicht mit der RE 17,42 zusammen, da die Wahrscheinlichkeit für den Prozeß c sehr gering ist). Tab. 5 zeigt weiter, daß die AP für CH₃⁺ und CH₂⁺ gleich oberhalb von 13,1 eV liegen, diese Frag-

| Ion | CH ₄ ⁺ | CH ₃ ⁺ | CH ₂ ⁺ | CH ⁺ | C ⁺ | RE und AP |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|--|
| A ⁺⁺ | 0,5 | 0,8 | 6 | 2 | 0,3 | CH ₃ : 27,6. CH ₂ : 23,9. C: 26,4. |
| Kr ⁺⁺ | 0,9 | 1,5 | 2 | 0,5 | 0,2 | CH ₂ : 21,6. |
| Ne ⁺ | 0,1 | 0,1 | 0,7 | 0,2 | — | CH ₂ : 22,98, d. |
| F ⁺ | 0,8 | 1 | 2 | 0,6 | 0,2 | CH ₃ : 15,94, 15,76. CH ₂ : 15,94, 15,76, c. |
| A ⁺ | 0,8 | 22 | 5 | 0,1 | — | CH ₃ : 15,94, 15,76. CH ₂ : 14,54, 15,03. |
| N ⁺ | 40 | 50 | 3 | 0,1 | — | CH ₄ : 12,87, 14,06. CH ₃ : 14,54, 15,03. |
| Kr ⁺ | 50 | 30 | 3 | — | — | CH ₄ : 14,00. CH ₃ : 14,67. |
| O ⁺ | 150 | 30 | 6 | 1 | — | CH ₄ : 13,62. Aus CO ₂ . |
| O ⁺ | 100 | 60 | 6 | 1 | — | CH ₄ : 13,62. Aus CO |
| Cl ⁺ | 80 | 30 | 2 | — | — | CH ₃ : 14,45, 14,98. u. N ₂ O. CH ₄ : 13,0. |
| Br ⁺ | 40 | 15 | 3 | — | — | CH ₃ : 14,34, 14,45. CH ₄ : 13,25, 12,80. CH ₃ : 13,25. |
| C ⁺ | 1 | 4 | 1 | — | — | CH ₃ : 16,58. |
| P ⁺ | 0,3 | 1 | 0,3 | — | — | Alle Energien unter 11,32. |
| S ⁺ | 6 | 3 | 1 | — | — | Alle Energien unter 12,20. |
| Se ⁺ | — | — | — | — | — | Alle Energien unter 11,45. |
| Zn ⁺ | — | — | — | — | — | Alle Energien unter 9,39. |
| B ⁺ | 20 | 3 | 1 | — | — | CH ₄ : 12,92. |
| CH ₄ ⁺ | 20 | 20 | 5 | 1 | — | |
| e | 100 | 85 | 16 | 8 | 3 | |
| AP | a: 13,2 b: 22,4 | 14,5 d: 23,0 | c: 15,8 e: 23,4 | 23,4 — | 26,8 | |

Tab. 5. Methan.

mente werden daher wahrscheinlich aus dem ²T₂-Zustand gebildet.

Für die Bildung von CH₂⁺ sind nach Smith zwei Prozesse möglich:



Aus den Stoßquerschnitten beim Stoß mit A⁺ (RE 15,8) und C⁺ (RE 16,58) geht hervor, daß die Wahrscheinlichkeit für den Prozeß c klein im Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit für die Bildung von CH₃⁺ (AP 14,5) ist. Daß in diesen Fällen der Stoßquerschnitt für CH₃⁺ größer ist als für CH₂⁺, ist überraschend, da die RE besser mit 15,8 als mit 14,5 übereinstimmen.

Für große RE verhält es sich dagegen umgekehrt; der Stoßquerschnitt für CH₂⁺ ist größer als für CH₃⁺. Dieses scheint die Existenz eines neuen Elektronenüberganges — Prozeß b genannt — zu be-

³² R. S. Mulliken, Phys. Rev. **40**, 55 [1932].

³³ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **3**, 517 [1935].

³⁴ L. G. Smith, Phys. Rev. **51**, 263 [1937].

³⁶ C. A. McDowell u. J. W. Warren, Mass Spectrometry, Institute of Petroleum, London 1952.

³⁷ J. Geerk u. H. Neuert, Z. Naturforsch. **5a**, 502 [1950].

³⁸ H. Branson u. C. Smith, J. Chem. Phys. **20**, 1047 [1952], J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4133 [1953].

³⁵ C. A. McDowell u. J. W. Warren, Disc. Faraday Soc. **10**, 53 [1951].

weisen. Wären nämlich die beiden Fragmente aus dem mit größerer Kernschwingungsenergie angeregten 2T_2 -Zustand gebildet worden, würde man erwarten, daß mit wachsender Kernschwingungsenergie die Stoßquerschnitte auf solche Weise abnehmen würden, daß der Stoßquerschnitt für CH_3^+ immer größer als der entsprechende für CH_2^+ sein würde. Das IP für den Prozeß b ist folgendermaßen bestimmt worden. Da entsprechende Stoßquerschnitte für sämtliche Fragmente beim Stoß mit F^+ (RE 20,01 oder 22,98) und Kr^{++} (RE 23,9 und größer) ungefähr gleich groß sind, ist es wahrscheinlich, daß die RE, die von Bedeutung sind, für beide Ionen gleich sind. Also dürfte die für die Resultate mit F^+ maßgebende RE den Wert 22,98 haben. Damit ist wohl bewiesen, daß das IP zwischen 20,01 und 22,98 liegt. Die kleinen Stoßquerschnitte, die mit Ne^+ (RE 21,6) erhalten werden, deuten darauf hin, daß das IP größer als 21,9 eV ist. Der bemerkenswert kleine Stoßquerschnitt für die Bildung von CH_4^+ beim Stoß mit Ne^+ muß bedeuten, daß 2T_2 mit so hoher Kernschwingungsenergie gebildet wird, daß CH_4^+ unmittelbar zerfällt.

Es ist anzunehmen, daß der Prozeß b der Ionisierung eines $[sa_1]$ -Elektrons entspricht, da Mulliken³³ das IP für diesen Prozeß auf 22 eV geschätzt hat.

Es ist wahrscheinlich, daß der Prozeß b mit dem größeren AP für die Bildung von CH_2^+ im Zusammenhang steht, das von Smith, Geerk und Neuert und auch von McDowell und Warren beobachtet worden ist. Da sie die Werte 23,0 eV, 21,5 eV bzw. 20,1 eV erhalten haben, kann der Zusammenhang leider nicht eindeutig angegeben werden. Möglicherweise existieren in diesem Bereich zwei AP (vgl.³⁵ Fig. 4). Das tiefere bei 20 eV würde in diesem Fall dem Zerfall eines hoch angeregten 2T_2 -Zustandes in $CH_2^+ + 2H + e^-$ entsprechen, was energetisch erst bei dieser Energie erlaubt ist. Das höhere bei 23 eV würde dem Zerfall eines 2A_1 -Zustandes in die gleichen Fragmente entsprechen, wobei der Energieüberschuß von den Fragmenten als kinetische Energie oder als Kernschwingungsenergie aufgenommen werden muß. Die Potentialkurve für den 2A_1 -Zustand dürfte also für diesen Zerfall repulsiv sein. [Ein entsprechender Fall wurde bei der Bildung von H^+ aus H_2 beobachtet, wobei die beiden AP die Werte 18 eV bzw. 28 eV haben (vgl. Massey and Burhop¹, S. 231).] Aus Tab. 5 geht hervor, daß der Stoßquerschnitt für die Bildung von CH_2^+ beim Stoß mit A^{++} (RE 27,6 und größer) überraschend groß ist. Das kann möglicherweise so gedeutet werden, daß die repulsive Potentialkurve so steil ist, daß das Franck-Condon-Prinzip Übergänge in einem relativ großen Energiebereich erlaubt.

Der 2A_1 -Zustand scheint auch auf andere Weisen dissoziieren zu können. Die AP für CH^+ und H^+ sind nämlich 23,4 eV bzw. 22,8 eV³⁴. Schließlich scheint auch C^+ aus dem 2A_1 -Zustand bei 26,8 eV entstehen zu können, was wahrscheinlich darauf beruht, daß die Dissoziation, bei der C^+ gebildet wird, erst bei dieser Energie energetisch erlaubt ist. Man kann deshalb erwarten, daß die bei dieser Dissoziation erhältliche kinetische Energie sehr klein sein wird. Dies dürfte von Interesse für die Bestimmung der Sublimationswärme von Graphit sein (vgl.³⁵ und³⁸).

Das Ergebnis für den Prozeß b ist also, daß das IP zwischen 21,9 eV (Ne^+) und 22,8 eV (AP für H^+) liegen muß.

Beim Stoß mit CH_4^+ erhält man einen überraschend kleinen Stoßquerschnitt für die Bildung von CH_4^+ , und überraschend große Stoßquerschnitte für die Bildung von CH_3^+ und CH_2^+ . Darin unterscheidet sich Methan von den anderen untersuchten Molekülen. Die Erklärung dürfte die folgende sein: Wenn in der Ionenquelle CH_4^+ nach dem Prozeß a gebildet wird, kann es nach dem oben Gesagten jede Kernschwingungsenergie zwischen 0 und 2,7 eV aufnehmen. Es kann deswegen in der Stoßkammer jede Energie zwischen 13,2 und 15,9 eV abgeben. Da diese letztere Energie größer als die AP für CH_3 (14,5) und CH_2 (15,8) ist, sind deren große Stoßquerschnitte dadurch erklärt.

Stickstoffoxydul

N_2O hat nach Mulliken¹¹ die Struktur

| $\sigma^2\sigma^2\sigma^2$ | σ^2 | π^4 | π^4 | $1\Sigma^+$ |
|----------------------------|---------------|-------------------------|---------|-------------|
| $N-N-O$ | $N-N-O$ | $N-N \leftrightarrow O$ | | |
| | 18 ± 1 eV | $12,71$ eV | | |
| c | b | | | a |

Das kleinste IP wurde von Duncan³⁹ aus einer Rydberg-Serie bestimmt. Sein Wert stimmt mit dem von Stueckelberg und Smyth⁴⁰ massenspektrometrisch bestimmten Wert gut überein. Letztere haben auch die übrigen AP in der Tab. 6 bestimmt.

Der Prozeß a entspricht der Ionisation eines nicht bindenden Elektrons, das nahe dem äußeren Stickstoffatom lokalisiert ist. Beim Stoß mit N^+ , Cl^+ , O^+ und Br^+ erhält man deswegen für die Bildung von N_2O^+ große Stoßquerschnitte, da die RE mit dem AP übereinstimmen. Aber für größere RE ist der Stoßquerschnitt klein, wie aus Kr^+ (RE 14,00 und 14,67) und A^+ (RE 15,76 und 15,94) hervorgeht.

³⁹ A. B. F. Duncan, J. Chem. Phys. 4, 638 [1936].

⁴⁰ E. C. G. Stueckelberg u. H. D. Smyth, Phys. Rev. 36, 478 [1930].

Aus demselben Elektronenzustand mit hoch ange- regter Kernschwingungsenergie können auch die Frag- mente NO^+ (AP 14,8), N_2^+ (AP 15,5) und O^+ (AP 16,3) erhalten werden, wofür aber natürlich die Wahrschein-

| Ion | N_2O^+ | NO^+ | N_2^+ | O^+ | N^+ | RE und AP |
|------------------------|------------------------|---------------|----------------|--------------|--------------|--|
| A^{++} | 0,5 | 3 | 5 | 3 | 7 | N: 27,6. |
| Kr^{++} | 0,5 | 5 | 3 | 0,5 | 2 | N: 23,9—26,4. |
| Ne^+ | 0,1 | 0,5 | 1 | 0,5 | 2 | N: 21,56, 21,66. |
| F^+ | 5 | 15 | 5 | 1,5 | 3 | N_2O : 20,01, b. N: 22,98. |
| A^+ | 3 | 2 | 2 | 0,5 | 0,5 | 15,94, 15,76. |
| N^+ | 100 | 10 | 3 | 2 | 2 | N_2O : 12,87, a. NO : 15,03. N: 20,39. |
| Kr^+ | 3 | 0,5 | 0,5 | 0,2 | 0,2 | N_2O : 14,00, 14,67. |
| O^+ | 50 | 6 | 2 | 1 | 2 | N_2O : 13,62. Aus CO_2 . N_2O : 13,62. Aus CO . |
| Cl^+ | 50 | 12 | 4 | 2 | 2 | NO : 14,98. und N_2O . N_2O : 12,90, 13,13, a. |
| Br^+ | 100 | 10 | 2 | 2 | 1 | NO : 14,45, 14,34. N_2O : 12,80, 13,25, a. |
| C^+ | 50 | 2 | 1 | — | — | N_2O : 12,40, a. |
| P^+ | 5 | 1 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | Alle Energien unter 11,32. |
| S^+ | 2 | 1 | 0,3 | 0,5 | — | Alle Energien unter 12,20. |
| Se^+ | 5 | 0,5 | 0,2 | 0,5 | 0,1 | Alle Energien unter 11,45. |
| B^+ | 3 | 1 | — | 0,5 | — | Alle Energien unter 11,45. |
| N_2O^+ | 25 | 1 | 1 | 1 | 0,5 | N_2O : 12,92. |
| e^- | 40 | 1 | 0,5 | 1 | 0,5 | |
| AP | a: 12,71 14,8 | 15,5 | 16,3 | 21,4 | | |
| | b: 18,2 | | | | | |

Tab. 6. Stickstoffoxydul.

lichkeit klein ist. Dies erklärt die kleinen Stoßquerschnitte für die Bildung von NO^+ und N_2^+ beim Stoß mit A^+ . Dabei ist die RE größer als das AP, und aus diesem Grund hätte man größere Stoßquerschnitte erwarten können.

Beim Stoß mit F^+ ist es umgekehrt: der Stoßquerschnitt für NO^+ ist jetzt größer als für N_2O^+ . Dies muß bedeuten, daß der Zerfall durch einen anderen Elektronenübergang — Prozeß b genannt — verursacht wird. Da die Stoßquerschnitte mit Ne^+ (RE 21,6) und auch der Stoßquerschnitt für die Bildung von N_2O^+ durch Kr^{++} (RE 23,9) klein sind, scheint es unwahrscheinlich zu sein, daß der Übergang von der RE 22,98 für F^+ verursacht wird. Deswegen muß der Übergang von der RE 17,42 oder 20,01 für F^+ verursacht werden, und deshalb muß das IP für den Prozeß b zwischen etwa 16 und 20,3 eV liegen. In der Arbeit von Stueckelberg und Smyth ist der Anstieg der Ionisationskurve für die Bildung von NO^+ viel langsamer als der für N_2O^+ . Da die Krümmung der Kurve bei 18,4 eV aufhört, und die Kurve danach gerade und steil ansteigend wird, liegt wahrscheinlich das IP für den Prozeß b unterhalb 18,4 eV. Möglicherweise liegt aber auch der Prozeß c in der Nähe dieses Wertes und erschwert dadurch die Deutung.

Stueckelberg und Smyth haben das AP für NO^+ mit $15,3 \pm 0,5$ eV angegeben. Der Stoßquerschnitt für NO^+ beim Stoß mit Cl^+ (RE 14,5 und 14,34) zeigt, daß das AP vermutlich auf 14,8 eV gesenkt werden muß.

Die Atomionen

Im folgenden werden für jedes Atomion der Stoff, woraus es erhalten worden ist, die für unsere Untersuchung bedeutsamen RE in eV gemessen, und schließlich die entsprechenden Übergänge angegeben⁴¹. Dabei bedeutet z. B. ($^3\text{P}—^2\text{P}$), daß das Ion sich im ^3P -Zustand befand und bei der Umladung in ein Atom im ^2P -Zustand übergeht.

Zur Erzeugung der Atomionen wurde eine Ionenquelle nach Nier mit einer Elektronenbeschleunigungsspannung von ca. 80 V verwendet.

A^{++} aus A. 27,6 ($^3\text{P}—^2\text{P}$). 29,3 ($^1\text{D}—^2\text{P}$). 31,7 ($^1\text{S}—^2\text{P}$). 11,1 und kleiner (^3P —hohe Zustände des Atoms). Nur 27,6 ist sicher.

Kr^{++} aus Kr. 23,9, 24,5, 24,6, 25,2 ($^3\text{P}—^2\text{P}$). 25,7, 26,4 ($^1\text{D}—^2\text{P}$). Der höchste Ionenzustand ^1S mit RE 28,0 und 28,7 fehlt wahrscheinlich in dem Ionenstrahl, denn die Stoßquerschnitte für die Bildung von C^+ aus CO_2 (AP 26,6) und O^+ aus H_2O (AP 28,1) sind klein.

Ne^+ aus Ne. 21,56, 21,66 ($^2\text{P}—^1\text{S}$).

F^+ aus BF_3 oder KHF_2 . 17,42 ($^3\text{P}—^2\text{P}$). 20,01 ($^1\text{D}—^2\text{P}$). 22,98 ($^1\text{S}—^2\text{P}$). Weniger sicher ist 10,00 ($^1\text{S}—^3\text{s}^2\text{P}$).

A^+ aus A. 15,76, 15,94 ($^2\text{P}—^1\text{S}$). Unsicher ist 17,86—20,41 ($3\text{p}^4\text{3d}—^4\text{D}_{3/2}$, $^4\text{F}_{4/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^2\text{F}_{3/2}—^3\text{p}^5\text{3d}$).

N^+ aus N_2 , N_2O oder NH_3 .

RE: 10,97 12,16 12,87 14,06 14,54
15,03 20,39

Übergang: $^3\text{P}—^2\text{P}$ $^3\text{P}—^2\text{D}$ $^1\text{D}—^2\text{P}$ $^1\text{D}—^2\text{D}$ $^3\text{P}—^4\text{S}$
 $^1\text{S}—^2\text{P}$ $^5\text{S}—^4\text{S}$

Der Ionenzustand ^5S scheint in nur geringem Ausmaß in dem Ionenstrahl vorzukommen, da bei Stoß mit CO_2 die Stoßquerschnitte für die Bildung von CO^+ (AP 20,4) und O^+ (AP 19,6) klein sind. Die Ursache hierfür kann möglicherweise sein, daß die Lebensdauer für ^5S zu kurz ist. Die Lebensdauer für ^5S im C-Atom ist nämlich auf $10^{-4}—10^{-5}$ sec geschätzt worden⁴¹, und die Lebensdauer des ^5S -Zustandes im N^+ Ion dürfte noch kürzer sein. Eine andere Möglichkeit ist natürlich, daß der ^5S -Zustand in der Ionenquelle nicht gebildet wird.

Kr^+ aus Kr. 14,00, 14,67 ($^2\text{P}—^1\text{S}$). Die Übergänge aus den hohen metastabilen Zuständen 15,89—18,31

⁴¹ W. A. Chupka u. M. G. Inghram, J. Chem. Phys. **21**, 371 [1953]; A. G. Shenstone, Phys. Rev. **72**, 411 [1947].

($4p^4 4d$ $4D_{3/2}$, $4F_{4/2}$, $4F_{3/2}$, $2F_{3/2} - 4p^5 4d$) sind nicht beobachtet worden.

O^+ aus CO_2 , CO oder N_2O .

RE: 13,62 14,45 14,98 16,67 16,94
18,64

Übergang: $^4S - ^3P$ $^2P - ^1S$ $^2D - ^1D$ $^2P - ^1D$ $^2D - ^3P$
 $^2P - ^3P$

Bei Bombardement von CH_4 und N_2O mit O^+ wurden verschiedene Stoßquerschnitte erhalten je nach dem Gas in der Ionenquelle. Aus CO_2 erhält man hauptsächlich O^+ Ionen im 4S -Zustand, während CO und N_2O außerdem viele Ionen im 2D - oder 2P -Zustand ergeben.

Cl^+ aus CCl_4 . 12,90—13,13 ($^3P - ^2P$). 14,34 14,45 ($^1D - ^2P$). Der Übergang 16,36, 16,47 ($^1S - ^2P$) fehlt wahrscheinlich, da bei Stoß mit NH_3 der Stoßquerschnitt für die Bildung von NH_2^+ (AP 15,5) klein ist. Daß dieses Fragment bei Stoß mit Ionen mit diesem RE gebildet werden kann, zeigen die großen Stoßquerschnitte mit A^+ (RE 15,8) und O^+ (RE 16,7). Die Übergänge 16,87—17,89 ($^5D - ^4P$ 4D 4F) sind nicht untersucht worden.

Br^+ aus CBr_4 oder $CuBr_2$. 11,39—12,32 ($^3P - ^2P$). 12,80, 13,25 ($^1D - ^2P$). 14,87, 15,32 ($^1S - ^2P$). Der 1S -Zustand ist nicht spektroskopisch gefunden⁶, sondern durch Vergleich mit Cl II und J II berechnet worden. Der Ionenzustand 1S scheint in nur geringem Ausmaß in dem Ionenstrahl vorzukommen, was aus späteren Messungen mit N_2 und CO hervorgeht^{9a}. Dies ist schon in Tab. 1—6 berücksichtigt. Bei CH_4 tritt dabei eine Schwierigkeit auf. Bei der Bildung von CH_3^+ ist der Stoßquerschnitt recht groß, obwohl das Energiedefizit 1,2 eV beträgt. Hierfür kann noch keine Erklärung gegeben werden.

C^+ aus CO_2 , CO oder CCl_4 . 8,58 ($^2P - ^1S$). 10,00 ($^2P - ^1D$). 11,26 ($^2P - ^3P$). 12,40 ($^4P - ^5S$). 16,58 ($^4P - ^3P$).

P^+ aus P_4S_3 . 8,65 ($^3P - ^2P$). 9,56 ($^3P - ^2D$). 9,75 ($^1D - ^2P$). 10,66 ($^1D - ^2D$). 10,99 ($^3P - ^4S$). 11,32 ($^1S - ^2P$). 17,50 ($^5S - ^4S$). Der Ionenzustand 5S scheint in nur geringem Ausmaß in dem Ionenstrahl vorzukommen, was aus späteren Messungen mit O_2 und CO hervorgeht^{9a}. Dies ist schon in Tab. 1—6 berücksichtigt. Der Grund hierfür kann möglicherweise sein, daß die Lebensdauer des 5S -Zustandes zu kurz ist, denn sie sollte theoretisch kürzer als für N^+ sein. Bei H_2O tritt eine Schwierigkeit auf. Der Stoßquerschnitt ist recht groß für die Bildung von H_2O^+ , obwohl das Energiedefizit 1,3 eV beträgt. Dies kann jetzt noch nicht erklärt werden.

S^+ aus H_2S . 10,36 ($^4S - ^3P$). 11,05 ($^2D - ^1D$). 12,20 ($^2D - ^3P$). Ein höherer Ionenzustand 2P mit den RE 10,65 ($^2P - ^1S$), 12,25 ($^2P - ^1D$) und 13,40 ($^2P - ^3P$) fehlt wahrscheinlich, da die Stoßquerschnitte für die Bildung von CH_4^+ (AP 13,2) und N_2O^+ (AP 12,71) klein sind. Die Lebensdauer dieses 2P -Zustandes beträgt mehrere Sekunden.

Se^+ aus SeO_2 . 9,43—9,75 ($^4S - ^3P$). 10,19, 10,26 ($^2D - ^1D$). 11,06—11,45 ($^2D - ^3P$). Ein höherer Ionenzustand 2P mit den RE 9,81, 9,91 ($^2P - ^1S$), 11,41, 11,51 ($^2P - ^1D$) und 12,28—12,70 ($^2P - ^3P$) fehlt wahrscheinlich, da die Stoßquerschnitte für die Bildung von N_2O^+ (AP 12,71) und H_2O^+ (AP 12,61) klein sind.

Zn^+ aus Zn . 9,39 ($^2S - ^1S$). Die Übergänge aus dem hohen metastabilen Zustand $^4F_{4/2}$ konnten nicht beobachtet werden.

B^+ aus BF_3 . 6,98 ($^3P - ^2D$). 8,30 ($^1S - ^2P$). 9,35 ($^3P - ^4P$). 12,92 ($^3P - ^2P$). Nur der Übergang 12,92 ist sicher.

Diese Arbeit ist mit Hilfe von Mitteln aus Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd und Chalmerska Forskningsfonden durchgeführt worden. Weiter danke ich Professor Dr. N. Ryde für wertvolle Unterstützung. Bei den Messungen hat Ing. F. Törstensson verdienstvoll teilgenommen. Für wertvolle Diskussionen danke ich Dr. I. Fischer-Hjalmars, Dr. C. A. Mc Dowell und besonders Professor Dr. N. Ryde und Professor Dr. B. Edlén.