

estimate. The general behaviour of the phase shift is the same for all cases: All phase shifts are negative as expected from a repelling potential. For increasing energy they decrease steeply and then rather gradually showing no minimum.

All calculations are performed on the G 2 electronic computer.

I thank Dr. TREFFTZ for many valuable discussions and Professor HEISENBERG and BIERMANN for their interest. The work of the calculating group here in tabulating the results and drawing is very much appreciated.

## Messung extrem kurzer Zerfallszeiten organischer Ionen mit dem Feldionisations-Massenspektrometer

Von H. D. BECKEY

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 16 a, 505—510 [1961]; eingegangen am 4. April 1961)

Mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle in Verbindung mit einem Massenspektrometer kann man sehr kurze Zerfallszeiten organischer Ionen bis zu Minimalwerten von einigen  $10^{-14}$  sec messen. Beispiele für derart kurze Zerfallszeiten wurden bisher nur bei organischen Ionen gefunden; jedoch ist die Methode nicht auf organische Stoffe beschränkt, sondern kann zur Messung aller zwischen einigen  $10^{-14}$  und  $10^{-7}$  sec liegenden Ionen-Zerfallszeiten benutzt werden. Damit ist der Bereich der massenspektroskopischen Meßbarkeit der Lebensdauer von Ionen um mehrere Zehnerpotenzen gegenüber der Elektronenstoßmethode erweitert.

Die Beziehungen zwischen den Zerfallszeiten der Ionen und der Verbreiterung der Linien im Massenspektrum werden theoretisch abgeleitet. Vorläufige Versuche über die Dissoziation des Butans und Neopentans bestätigen die Anwendbarkeit der Feldionisationsmethode zur Messung extrem kurzer Zerfallszeiten; es wurden Lebensdauern der Mutterionen von etwa  $5 \cdot 10^{-14}$  sec gefunden.

Die Zerfallszeiten angeregter organischer Ionen können grundsätzlich mit Hilfe des Massenspektrometers gemessen werden. Bei Verwendung einer Elektronenstoß-Ionenquelle üblicher Bauart liegt der Bereich der meßbaren Zerfallszeiten zwischen etwa  $10^{-5}$  und  $10^{-6}$  sec.

Mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle kann man den Meßbereich bis zu kürzesten Zerfallszeiten im Bereich einiger  $10^{-14}$  sec erweitern. Der Grund liegt darin, daß der Entstehungsort der Mutterionen in diesem Falle äußerst scharf lokalisiert ist (im allgemeinen bis auf einige Å) und daß dort der elektrische Potentialgradient so groß ist (etwa  $10^8$  V pro cm), daß die Ionen, die einige Å von der Ionen erzeugenden Spitze entfernt zerfallen, sich im elektrischen Potential um einige Volt von dem Spitzenpotential unterscheiden. Der Potentialunterschied der Fragmentionen gegenüber den näher an der Spitze gebildeten Mutterionen läßt sich bei einer Gesamtspannung zur Ionenerzeugung von einigen KV gut als Verschiebung bzw. Verbreiterung der Linien im Massenspektrum nachweisen. Da einer Flugstrecke von einigen Å eine Laufzeit von einigen  $10^{-14}$  sec entspricht, ist dies die untere Grenze für die Mes-

sung der Laufzeit der Mutterionen von ihrer Bildung bis zum Zerfall.

Im folgenden sollen die theoretischen Beziehungen zwischen den Zerfallszeiten organischer Ionen und der Verbreiterung der Linien des Massenspektrums theoretisch abgeleitet und vorläufige experimentelle Ergebnisse über den Zerfall des Butans und Neopentans mitgeteilt werden.

### Berechnung der Laufzeit der Mutterionen als Funktion von $r/r_0$ bzw. $U/U_0$

Für die nachfolgenden Rechnungen genügt es vorerst, das Potential vor einer Spitze mit dem Krümmungsradius  $r_0$  durch die Potentialverteilung zwischen einer Kugel mit dem Radius  $r_0$  und einer konzentrischen kugelförmigen Gegenelektrode mit dem Radius  $R$  anzunähern. Das Potential zwischen Spitze und Gegen elektrode im Abstand  $r$  vom Krümmungsmittelpunkt der Spitze hat folgenden Verlauf:

$$U = U_0 \left[ \frac{r_0/r - r_0/R}{1 - r_0/R} \right], \quad (1)$$

wobei  $U_0$  das positive Potential der Spitze gegenüber dem auf Null befindlichen Potential der Gegen elektrode bedeutet.



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 digitized 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 Laufzeit eines an der Spitze (bei  $r_0$ ) gebildeten Ions ist in folgender Weise von der durchlaufenen Strecke  $r$  abhängig:

$$t = \int_{r_0}^r \frac{dr}{v(r)} \quad (2)$$

$$= \frac{r_0}{v_0} \sqrt{1 - r_0/R} [V\beta(\beta - 1) + \Re \Im \sqrt{V\beta}].$$

( $v$  bzw.  $v_0$  = Ionengeschwindigkeit am Orte  $r$  bzw. nach Durchlaufen der Gesamtspannung  $U_0$ ;  $r_0/R \ll 1$ , z. B.  $r_0 = 10^{-5}$  cm,  $R = 0,1$  cm,  $\beta = r/r_0$ ).

Die Laufzeit der Ionen kann auch als Funktion des Parameters  $\alpha = U/U_0$  dargestellt werden, wobei  $\alpha$  das Verhältnis der potentiellen Energie der Mutterionen am Zerfallsort zu ihrer Energie an der Spitzenoberfläche bedeutet.

Aus (1) folgt

$$\alpha = \frac{1/\beta - r_0/R}{1 - r_0/R}, \quad \text{d. h. } \alpha \simeq 1/\beta. \quad (3)$$

Mit (2) ergibt sich

$$t = \frac{r_0}{v_0} \left[ \frac{1}{\alpha} \sqrt{1 - \alpha} + \Re \Im \sqrt{V\beta} \right], \quad (4)$$

solange  $\alpha \gg r_0/R$ .

$$t = \frac{r_0}{v_0} \left[ \frac{1}{\{[1 - (r_0/R)][(1 - U_g/U_0)(m^*/M) - (m/M) + (U_g/U_0)]/[1 - (m/M)]\} + (r_0/R)} \right. \\ \cdot \sqrt{1 - \{[1 - (r_0/R)][(1 - U_g/U_0)(m^*/M) - (m/M) + (U_g/U_0)]/[1 - (m/M)]\} - (r_0/R)} \\ \left. + \Re \Im \sqrt{\frac{1}{\{[1 - (r_0/R)][(1 - U_g/U_0)(m^*/m) - (m/M) + (U_g/U_0)]/[1 - (m/M)]\} + (r_0/R)}} \right]. \quad (11)$$

Die Glieder  $r_0/R$  brauchen nur in dem kleinen Bereich  $10^{-3} > \alpha \geq 0$  berücksichtigt zu werden, falls  $r_0/R \simeq 10^{-4}$ .

Wenn  $U_g = 0$ , gilt im Bereich  $1 \geq \alpha > 10^{-3}$ :

$$t = \frac{r_0}{v_0} \left[ \frac{1 - (m/M)}{(m^*/m) - (m/M)} \sqrt{1 - \frac{(m^*/m) - (m/M)}{1 - (m/M)}} \right. \\ \left. + \Re \Im \sqrt{\frac{1 - (m/M)}{(m^*/m) - (m/M)}} \right]. \quad (12)$$

Typische Werte sind:  $r_0 = 10^{-5}$  cm,  $v_0 = 1,82 \cdot 10^7$  cm/sec bei  $U_0 = 10$  kV,  $M = 58$  (Butan); d. h.  $r_0/v_0 = 5,5 \cdot 10^{-13}$  sec.

Für die gesamte Laufzeit eines Ions von der Spitze bis zur Gegenelektrode R ( $R = 0,1$  cm) ergibt sich aus (2):

$$t_R = R/v_0 = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ sec.} \quad (13)$$

### Berechnung der Ionen-Laufzeit aus dem Meßwert $m^*$ der scheinbaren Masse der Fragmentionen

Wenn ein Mutterion der Masse  $M$  nach einer Laufzeit  $t$  an einem Ort mit dem Potential  $U$  zerfällt, so erhalten die Fragmentionen der Masse  $m$  die Energie  $eU^*$ , wobei

$$U^* = (U_0 - U) m/M + U. \quad (5)$$

Dem virtuellen Potential  $U^*$  entspricht im Massenspektrum eine virtuelle Masse:

$$m^* = m U^*/U_0. \quad (6)$$

Aus (5) und (6) ergibt sich

$$m^* = (1 - \alpha) m^2/M + \alpha m, \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{m^*/m - m/M}{1 - m/M}. \quad (8)$$

Werden die Ionen durch eine weitere Elektrode auf eine zwischen  $U_0$  und Null liegende Spannung  $U_g$  abgebremst, so gilt:

$$m^* = m \frac{[(1 - \alpha) m/M + \alpha - U_g/U_0]}{1 - U_g/U_0}, \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{(1 - U_g/U_0) m^*/m - m/M + U_g/U_0}{1 - m/M}. \quad (10)$$

Aus (2), (3), (9) und (10) folgt

### Berechnung der Fragment-Ionenstromprofile

Um die Intensitätsverteilung der Linien des Massenspektrums berechnen zu können, muß ein bestimmtes Zerfallsgesetz für die Mutterionen zugrunde gelegt werden. Im folgenden werde angenommen, daß der Zerfall der Mutterionen entsprechend einer Reaktion erster Ordnung mit einer Zerfallskonstante  $k$  erfolgt. (Damit soll nicht gesagt sein, daß diese Voraussetzung bei den zu untersuchenden Zerfallsreaktionen tatsächlich erfüllt ist; es soll lediglich unter der gemachten Voraussetzung die Intensitätsverteilung der Fragmentionen im Massenspektrum theoretisch abgeleitet und mit den experimentell gefundenen Peakformen verglichen werden.)

$I_0$  sei der an der Emissionsspitze zur Zeit  $t = 0$  entstehende Mutterionenstrom. Der innerhalb von

$t$  sec nach Bildung der Mutterionen gebildete Fragmentionenstrom  $I_t$  beträgt:

$$I_t = I_0 (1 - e^{-k t}) . \quad (14)$$

Während des differentiellen Zeitelements  $dt$  zur Zeit  $t$  entstehen  $I_0 k e^{-k t} dt$  Fragmentionen. Die Zeit  $t$  lässt sich nach Gl. (11) als Funktion von  $m^*/m$  darstellen; es ist

$$t = f(m^*/m) .$$

Der einem Massenintervall  $d(m^*/m)$  im Massenspektrum entsprechende differentielle Fragmentionenstrom (bezogen auf den Mutterionenstrom  $I_0$ ) beträgt:

$$\frac{dI(m^*/m)}{I_0} = k e^{-k f(m^*/m)} f'(m^*/m) d(m^*/m) , \quad (15)$$

$$f'(m^*/m) \equiv \frac{df(m^*/m)}{d(m^*/m)} = - \frac{r_0}{v_0} \frac{(1-r_0/R)^{3/2}}{[(1-r_0/R) \alpha + (r_0/R)]^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-(1-r_0/R) \alpha - (r_0/R)}} \frac{d\alpha}{d(m^*/m)} , \quad (16)$$

wobei  $\alpha$  nach Gl. (10) als Funktion von  $m^*/m$  dargestellt werden muß. Das differentielle relative Massenintervall  $d(m^*/m)$ , das von einem Massenspektrometer mit dem Auflösungsvermögen  $A = M/dM$  bei einem bestimmten Wert des Magnetfeldes und der Ionenbeschleunigungsspannung erfasst wird, beträgt:

$$d(m^*/m) = (1/A) (m^*/m) . \quad (17)$$

Aus (15) und (17) ergibt sich

$$A \frac{dI}{I_0} \equiv \mathcal{F}_{(m^*/m)} = k e^{-k f(m^*/m)} f'(m^*/m) (m^*/m) . \quad (18)$$

Diese Gleichung gibt das „Ionenstromprofil“, d. h. die Peakform eines durch metastabilen Zerfall gebildeten Fragmentionenstromes im Massenspektrum wieder, falls unendlich feine Eingangs- und Ausgangsspalte des Massenspektrometers angenommen werden. Bei endlichen Spaltweiten gibt Gl. (18) die Peakform noch gut wieder, wenn – wie im vorliegenden Falle – das Auflösungsvermögen etwa 100 beträgt. Lediglich im Bereich  $1 > m^*/m > 0,98$  und  $1,02 M > m^*/m > M/M$  muß Gl. (18) über die Breite des Massenintervalls integriert werden. (Einzelheiten werden in einer späteren Veröffentlichung behandelt.)

Die Ionenstromprofile sind in Abb. 1 für den Zerfall des Butans ( $M = 58$ ) in Fragmente der Masse  $m = 29$  für eine Spannung  $U_0 = 10$  kV und  $r_0 = 10^{-5}$  cm für Zerfallskonstanten zwischen  $10^{13}$  und  $10^{10}$  sec $^{-1}$  aufgezeichnet.

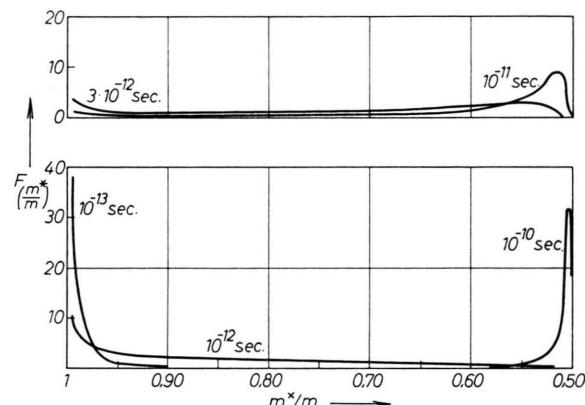


Abb. 1. Nach Gl. (18) berechnete Ionenstromprofile für verschiedene Lebensdauern  $\tau$  der Mutterionen.

Als wesentlichstes Ergebnis erkennt man, daß Ionen mit einer mittleren Lebensdauer von  $1/k = 10^{-13}$  und  $10^{-12}$  sec Massenlinien ergeben, die in der Richtung zu kleineren Massen hin verbreitert sind, während Ionen mit mittleren Lebensdauern von  $10^{-11}$  bis  $10^{-10}$  sec Massenlinien ergeben, die in Richtung größerer Massen verbreitert sind. Ionen mit Lebensdauern zwischen  $10^{-12}$  und  $10^{-11}$  sec liefern flache Peaks, die über das ganze Massenspektrum zwischen  $m^* = m$  und  $m^* = m^2/M$  „verschmiert“ sind. Dieser Bereich der Zerfallszeiten ist also meßtechnisch schwer erfaßbar; er kann durch Erhöhung bzw. Erniedrigung der Beschleunigungsspannung auf etwa 1,4 bis  $7 \cdot 10^{-11}$  sec eingeengt werden.

Der Bereich der zu messenden Zerfallszeiten kann zu längeren Zeiten hin erweitert werden, wenn der Abstand  $R$  zwischen Spalte und Gegenelektrode vergrößert wird. Zum Beispiel würde sich entsprechend Gl. (13) eine Erhöhung der Ionenlaufzeit auf  $1,1 \cdot 10^{-7}$  sec ergeben, wenn  $R$  von 0,1 auf 2 cm erhöht wird.

### Abbremsung der Ionen durch ein Gegenfeld

Es ist oft zweckmäßig, die Ionen nach der Beschleunigung zwischen  $r_0$  und  $R$  mit Hilfe einer weiteren Elektrode G durch eine Gegenspannung  $U_g$  abzubremsen. Die kleinere Energie der Ionen vor dem Eintritt in das Magnetfeld des Massenspektrometers hat zur Folge, daß man mit schwächeren Magnetfeldern auskommt oder daß man schwerere Massen erfassen kann.

Ein weiterer Vorteil der Abbremsung der Ionen kann darin liegen, daß die Linienvverbreiterung der Fragmentionen bei Zerfallszeiten von der Größen-

ordnung  $10^{-13}$  sec um den Faktor  $1/(1 - U_g/U_0)$  im Vergleich zur Linienverbreiterung ohne Abbremsung der Ionen vergrößert wird.

Dies kann meßtechnisch bei der Untersuchung kürzester Zerfallszeiten im Bereich zwischen einigen  $10^{-14}$  und  $10^{-13}$  sec von Bedeutung sein, weil dort die Linienverbreiterung ohne Abbremsung der Ionen u. U. sehr gering ist. Die Verstärkung der Linienverbreiterung durch Abbremsung wird weiter unten am Beispiel des Butan-Zerfalls deutlich gemacht.

Bei zu starkem Abbremsen der Ionen können die in der Nähe von der Elektrode R gebildeten Fragmentionen u. U. nicht gegen die Spannung  $U_g$  anlaufen. Es ergibt sich dann eine Lücke im Bereich der zu messenden Zerfallszeiten. Die Fragmentionen sind nur nachweisbar, wenn ihr virtuelles Potential (unter Berücksichtigung von  $U_g$ ) größer als Null ist; dann ist auch  $m^* > 0$ . Hieraus ergibt sich unter Benutzung von Gl. (9) und (10) eine Minimumsbedingung für  $\alpha$ , die den kleinsten Wert von  $\alpha$  angibt, bei dem noch Fragmentionen bei einer Gegenspannung  $U_g$  nachgewiesen werden können:

$$\alpha \geq [(U_g/U_0) - (m/M)]/(1 - m/M). \quad (19)$$

Wenn  $\alpha$  Werte zwischen 1 und dem unteren Grenzwert von (19) annimmt, werden Fragmentionen im Bereich  $m \geq m^* \geq 0$  erfaßt, während ohne Gegenspannung nur Ionen im Bereich  $m \geq m^* \geq m^2/M$  erfaßt werden.

Zwischen den Elektroden R und G, deren Abstand mit  $d_{RG}$  bezeichnet werde, soll ein lineares Potentialgefälle angenommen werden:

$$U/U_g = \gamma = x/d_{RG}.$$

Für die zwischen R und G zerfallenden Ionen gilt dann analog zu Gl. (9) und (10) :

$$m^* = \frac{m[(1 - \gamma \cdot U_g/U_0)(m/M) - (1 - \gamma)(U_g/U_0)]}{1 - (U_g/U_0)}, \quad (20)$$

$$\gamma = (1 - U_g/U_0)(m^*/m) - (m/M) + (U_g/U_0). \quad (21)$$

Die Fragmente von zwischen R und G zerfallenden Ionen sind nur nachweisbar, wenn

$$\gamma > [(U_g/U_0) - (m/M)]/[U_g/U_0(1 - m/M)]. \quad (22)$$

Für die Laufzeit der Ionen vom Ort R an gerechnet gilt

$$t_g = d_{RG} \cdot \sqrt{2m\gamma/eU_g}, \quad (23)$$

wobei  $\gamma$  nach Gl. (21) einzusetzen ist.

<sup>1</sup> H. D. BECKEY, Z. anlyt. Chem. **170**, 359 [1959].

In der Tabelle sind die zum Nachweis von Fragmentionen bei einer Reihe von Abbremspotentialen  $U_g$  notwendigen Mindestwerte von  $\alpha$  und  $\gamma$  angegeben.

| $U_g/U_0$ | $m/M$      | 0,2   | 0,5   | 0,7   | 0,9 |
|-----------|------------|-------|-------|-------|-----|
| 0,2       | $\alpha >$ | 0     | 0     | 0     | 0   |
|           | $\gamma >$ | 0     | 0     | 0     | 0   |
| 0,5       | $\alpha >$ | 0,375 | 0     | 0     | 0   |
|           | $\gamma >$ | 0,750 | 0     | 0     | 0   |
| 0,7       | $\alpha >$ | 0,625 | 0,40  | 0     | 0   |
|           | $\gamma >$ | 0,893 | 0,57  | 0     | 0   |
| 0,9       | $\alpha >$ | 0,875 | 0,800 | 0,677 | 0   |
|           | $\gamma >$ | 0,972 | 0,889 | 0,741 | 0   |

Tab. 1. Erforderliche Mindestwerte von  $\alpha$  und  $\gamma$  zum Nachweis von Fragment-Ionen nach Abbremsung durch die Gegenspannung  $U_g$ .

## Vorläufige experimentelle Ergebnisse

### a) Zerfall des Butans

Schon Anfang 1959 wurde eine durch Molekül-dissoziation stark verbreiterte Massenlinie im Feld-ionisations-Massenspektrum des Butans gefunden<sup>1</sup>; es wurde eine Zerfallszeit von etwa  $10^{-13}$  sec angenähert berechnet und auf die Bedeutung der Feld-ionisationsmethode für die Messung extrem kurzer Ionen-Zerfallszeiten hingewiesen<sup>2</sup>.

Abb. 2 zeigt die Massenlinie des Butan-Mutterions ( $M = 58$ ), die scharf und völlig symmetrisch ist; ferner ist die Massenlinie des  $C_2H_5^+$ -Ions ( $M = 29$ ) wiedergegeben, die stark in Richtung kleinerer Massen verbreitert ist. Infolge Abbremsung der Ionen von 15,4 kV auf 2 kV ist die Linienverbreiterung um den Faktor 7,7 größer als sie ohne Abbremsung sein würde.

Mit Hilfe der oben angegebenen Gleichungen ergibt sich (unter Berücksichtigung der endlichen Spaltweiten des Massenspektrometers) eine mittlere Lebensdauer für das Butanion gegenüber Zerfall in  $C_2H_5^+$ -Ionen von  $5,3 \cdot 10^{-14}$  sec ( $k = 1,9 \cdot 10^{13}$  sec<sup>-1</sup>).

Die durch Integration über die Peakfläche berechnete Intensität des  $C_2H_5^+$ -Ions beträgt etwa 30% derjenigen des Mutterions. (Das Verhältnis der Peakhöhen von Fragment- und Mutterionen in Abb. 2 beträgt 0,084.)

Wenn für den Butanzerfall nur eine Zerfallszeit  $1/k = 5,3 \cdot 10^{-13}$  sec bestimmt wäre, so müßte die

<sup>2</sup> H. D. BECKEY, Mitteilung auf der Tagung der Fachgruppe Analytische Chemie in Freiburg/Br., April 1959.

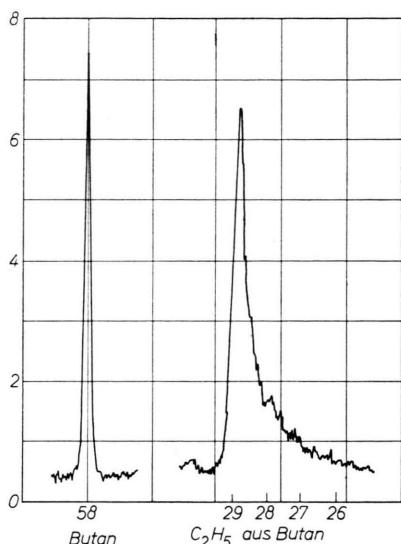


Abb. 2. Massenlinie 58 und 29 aus dem Feldionisations-Massenspektrum des Butans. Die Empfindlichkeit des Schreibers ist bei Massenlinie 29 um den Faktor 10 gegenüber Massenlinie 58 erhöht.

Intensität der Mutterionen nach Durchlaufen sämtlicher Felder des Massenspektrometers vernachlässigbar klein sein. Da jedoch die Intensität der Mutterionen im Massenspektrometer beträchtlich ist, muß ein erheblicher Teil der Ionen eine mittlere Lebensdauer  $1/k > 10^{-6}$  sec besitzen.

Man sollte erwarten, daß die Dissoziation des Butans mit einer Vielzahl von Zerfallszeiten zwischen den zwei angegebenen Grenzwerten erfolgen würde. Tatsächlich zerfällt jedoch nur ein sehr kleiner Bruchteil von Ionen mit Lebensdauern, die zwischen  $10^{-13}$  und  $10^{-6}$  sec liegen; d. h. in Gebieten niedriger Feldstärke zerfällt nur ein kleiner Teil, im Gebiet sehr hoher Feldstärke jedoch ein großer Teil der Ionen. Die Dissoziation der Butanionen wird also wahrscheinlich durch das hohe elektrische Feld und durch die Wechselwirkung mit der Wolframspitze während des Desorptionsvorganges stark beeinflußt. Der Anregungs- und Zerfallsmechanismus, der zweifellos sehr verschieden von den Bedingungen in Elektronenstoß-Ionenquellen ist, soll in der vorliegenden Mitteilung noch nicht diskutiert werden.

### b) Zerfall des Neopentans

Es ist schon seit langem bekannt, daß im Massenspektrum des völlig symmetrischen Pentanisomeren

„Neopentan“ nur eine vernachlässigbar kleine Intensität an Mutterionen gefunden wird und daß die Hauptintensität beim Bruchstück  $C_4H_9^+$  (Masse 57) erscheint. Dies läßt auf einen sehr raschen Zerfall des Mutterions schließen. Mit einer Feldionisationsquelle neuerer Bauart<sup>3</sup> wurde das Massenspektrum des Neopentans untersucht.

Es wurde nur eine sehr kleine relative Intensität der Mutterionen gefunden, während im allgemeinen im Feldionisations-Massenspektrum die Intensität der Mutterionen weitaus am größten ist<sup>4</sup>.

Die Intensität der Neopentan-Mutterionen beträgt etwa 3% der Intensität der  $C_4H_9^+$ -Ionen (im Elektronenstoß-Massenspektrum beträgt sie nur etwa 0,01%).

Die Massenlinie 57 zeigt (ohne Abbremsung der Ionen) eine sehr schwache Verbreiterung, aus der eine mittlere Lebensdauer des Neopentan-Mutterions von  $5,3 \cdot 10^{-14}$  sec (ebenso wie beim Butan) gefunden wurde. Dies entspricht etwa der Dauer einer C-C-Schwingung.

In einem Vorversuch wurde das Feldemissions-Massenspektrum des Neopentans bei einer Temperatur der Emissionsspitze und deren Umgebung von  $-183^{\circ}\text{C}$  untersucht. Die relative Ionenintensität des Mutterions stieg hierbei um etwa einen Faktor 3 an, die Massenlinie 57 wurde etwas stärker als bei dem entsprechenden Versuch bei Zimmertemperatur verbreitert. Beides weist – wie zu erwarten – auf kleinere Zerfallsgeschwindigkeiten bei tieferen Temperaturen hin. Spätere Versuche in einem größeren Temperaturbereich werden vermutlich einige Auskünfte über die Anregungsbedingungen geben.

Außer den extrem schnell gebildeten Fragmentionen wurden zahlreiche langsamer entstehende Bruchstücke mit Zerfallszeiten der Mutterionen  $> 5 \cdot 10^{-9}$  sec mit kleinen relativen Intensitäten ( $\approx 0,1\%$ ) gefunden. Sie erscheinen im Massenspektrum an der Stelle  $m^* = m^2/M$ . Derartige durch langsameren Zerfall entstehende Fragmente der scheinbaren Masse  $m^* = m^2/M$  wurden auch im Feldemissions-Massenspektrum der Wasserpolymeren – zuerst von SCHISSEL<sup>5</sup> und später auch vom Verfasser – gefunden. Die hier beschriebene Methode ist also nicht auf organische Ionen beschränkt, sondern kann auf alle zwischen einigen  $10^{-14}$  und  $10^{-7}$  sec zerfallenden Ionen angewandt werden. Unsymmetrische

<sup>3</sup> H. D. BECKEY u. D. SCHÜTTE, Z. Instrumentenkde. **68**, 302 [1960].

<sup>4</sup> M. INGHAM u. R. GOMER, Z. Naturforschg. **10 a**, 863 [1955].

<sup>5</sup> P. O. SCHISSEL, Union Carbide Corp., Parma Research Laboratory, Ohio, USA., unveröffentlichte Untersuchungen.

Linienverbreiterungen, denen Zerfallszeiten von einigen  $10^{-14}$  sec entsprechen, wurden bisher jedoch nur bei organischen Ionen gefunden.

### Schlußbemerkung

In der vorliegenden Mitteilung sollten in erster Linie die Beziehungen zwischen Zerfallszeiten organischer Ionen und Linienverschiebungen bzw. Verbreiterungen im Feldemissions-Massenspektrum theoretisch abgeleitet werden.

Die Experimente stehen noch am Anfang. Die hier angegebenen Zahlenwerte der Zerfallszeiten sind um etwa einen Zahlenfaktor 2 unsicher, weil der Spitzenradius nur zu  $10^{-5}$  cm grob abgeschätzt, aber nicht genau gemessen wurde, was bei künftigen Messungen notwendig wäre. Durch die hier beschriebenen vorläufigen Experimente sollte gezeigt werden, daß es organische Ionen gibt, die unter speziellen Bedingungen in Zeiten von der Größenordnung  $10^{-13}$  sec dissoziieren und daß diese Zeiten mit Hilfe eines Feldionisations-Massenspektrometers gemessen werden können.

## Berücksichtigung der Elektronenablösung von negativen Ionen\* bei der Messung des Elektronenstoßionisierungs- und Anlagerungskoeffizienten $\alpha$ und $\eta$

Von H. SCHLUMBOHM

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg  
(Z. Naturforsch. 16 a, 510—512 [1961]; eingegangen am 13. März 1961)

The influence of the detachment of electrons from negative ions on the simultaneous stationary measurement of the coefficients of ionisation  $\alpha$  and attachment  $\eta$  is discussed by calculating  $\log i$  versus  $d$  curves. Comparison of values of  $(\alpha - \eta)$  obtained by the pulse-method with stationary measurements shows the expected tendency as caused by the detachment process.

Während im anlagerungsfreien Gas, in dem nur die Elektronenstoßionisierung wirksam ist, der stationäre gasverstärkte Strom bei konstanter Kathodenbestrahlung exponentiell mit dem Elektrodenabstand  $d$  zunimmt ( $i = i_0 e^{\alpha d}$ ), zeigt sich beim negativen Gas insbesondere bei kleinen Abständen eine Abweichung von der exponentiellen Zunahme. Der gasverstärkte Strom ergibt sich zu

$$i = i_0 \frac{\alpha}{\alpha - \eta} (e^{(\alpha - \eta)d} - \eta/\alpha),$$

worin  $\alpha$  die Zahl der von einem Elektron pro cm Weg in Feldrichtung erzeugten Elektronen angibt und  $\eta$  die Zahl der pro cm Weg durch Anlagerung von Elektronen gebildeten negativen Ionen<sup>1</sup>. Bei fehlender Anlagerung ergibt sich bei halblogarithmischem Auftragung  $i$  gegen  $d$  eine Gerade, aus deren Neigung sich  $\alpha$  unmittelbar bestimmen läßt. Im elektronegativen Gas dagegen erhält man eine konkav gekrümmte Kurve durch den Term  $\eta/\alpha$ , aus der

sich nur durch sorgfältigen Kurvenangleich  $\alpha$  und  $\eta$  ermitteln lassen<sup>1, 2</sup>.

Die bisherige Diskussion des stationären gasverstärkten Stromes setzt unausgesprochen stets voraus, daß die durch Anlagerung gebildeten Ionen als stabile Ionen zur Anode abwandern. Bei einer Umladung der primär gebildeten Ionen oder der Clusterbildung bleibt die Strom-Abstands-Gleichung unverändert, da sich lediglich die Beweglichkeit ändert und das übertragene Ladungsäquivalent jedoch unabhängig von der Beweglichkeit ist. Sollte dagegen eine Dissoziation der negativen Ionen in Elektron und Molekül bzw. Atom (detachment) auftreten, erwarten wir jedoch einen geänderten Zusammenhang, da der Prozeß zusätzlich Elektronen liefert, die wiederum durch Stoßionisation weitere Elektronen und positive Ionen bilden. Die Elektronenablösung von negativen Ionen kann im Ion-Molekül-Stoß auftreten, falls z. B. die Ionen hinreichend niedrige Elektronenaffinität (einige Zehntel eV) haben.

\* Hierunter verstehen wir den in der englischsprachigen Literatur als „detachment“ bezeichneten Prozeß.

<sup>1</sup> M. A. HARRISON u. R. GEBALLE, Phys. Rev. 91, 1 [1953].

<sup>2</sup> A. N. PRASAD, Proc. Phys. Soc., Lond. 74, 33 [1959]. — A. N. PRASAD u. J. D. CRAGGS, Proc. Phys. Soc., Lond. 76, 223 [1960].