

Die Anfangsenergie im Rahmen der statistischen Theorie der Massenspektren *

Von R. TAUBERT, Braunschweig

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
(Z. Naturforsch. 16 a, 1394—1395 [1961]; eingeg. am 6. September 1961)

In einer früheren Arbeit¹ (im folgenden mit I bezeichnet) war gezeigt worden, daß die Anfangsenergie der ionisierten Molekülbruchstücke, die beim Elektronenbeschuß von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase beobachtet werden, im Mittel um so größer ist, je mehr (C—H)-Bindungen aufbrechen müssen, um das betreffende Bruchstückion zu bilden. Dieser Befund, der inzwischen durch neuere Messungen mit Hilfe der Ablenkmethodene bestätigt und durch quantitative Aussagen ergänzt werden konnte, wurde in I als Summationseffekt gedeutet. Dieser Interpretation liegt die Annahme zugrunde, daß Ionen, zu deren Bildung viele (C—H)-Bindungen aufbrechen müssen (z. B. C_4^+ im Butan-Spektrum), in mehreren zeitlich aufeinanderfolgenden unimolekularen Zerfalls-Schritten gebildet werden². Nimmt man an, daß bei jedem einzelnen Dissoziationsprozeß ein gewisser Betrag an kinetischer Energie frei wird, so daß sich die gesamte Anfangsenergie des Restions mit jedem Schritt etwas vergrößert, so kann man das erwähnte Anwachsen der Anfangsenergie recht gut verstehen und die angenommenen Dissoziationsketten direkt anschaulich verfolgen.

Um diese Vorstellungen zu präzisieren, muß man sich zunächst darüber klar werden, auf welche Weise sich verschiedene Geschwindigkeitsverteilungen überlagern. Um den Formalismus handlich bleiben zu lassen, betrachten wir nur zentrale Zerfälle, bei denen aus einem einfach positiv geladenen Ion ein neutrales Bruchstück und ein Restion hervorgehen. Wir nehmen ferner an, daß die Ionen rotieren und daß zwischen zwei Dissoziationen hinreichend viel Umdrehungen stattgefunden haben, so daß zwischen der Richtung der Geschwindigkeit v_0 vor dem Zerfall und der auf das Restion beim Zerfall übertragenen Geschwindigkeitsänderung $v_{0,1}$ keinerlei Beziehung mehr existiert. Das heißt: in bezug auf die Geschwindigkeitsrichtung vor dem Zerfall ist jede Richtung der beim Zerfall auf das Restion übertragenen Geschwindigkeitsänderung gleich wahrscheinlich.

Die Verhältnisse werden recht übersichtlich, wenn man sich mit der Betrachtung der mittleren Geschwindigkeitsquadrate begnügt. Man erhält dann für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\overline{v_1^2}$ nach dem Zerfall

die Beziehung³

$$\overline{v_1^2} = \overline{v_0^2} + \overline{v_{0,1}^2}$$

oder, in Energien ausgedrückt,

$${}^k\overline{E}_1 = {}^k\overline{E}_0 m_1/m_0 + \overline{Q}_{0,1} \Delta m/m_0. \quad (1)$$

Dabei ist Δm die Masse des neutralen Bruchstücks, ${}^k\overline{E}_0$ und ${}^k\overline{E}_1$ die mittlere Anfangsenergie des Ausgangs- bzw. Restions und $\overline{Q}_{0,1}$ die beim Zerfall im Schwerpunktsystem insgesamt freigesetzte kinetische Energie.

Nimmt man für eine Zerfallskette jeweils konstantes Δm als auch konstantes $\overline{Q}_{n,n+1}$ an, so ist auch $\Delta {}^k\overline{E} = {}^k\overline{E}_{n+1} - {}^k\overline{E}_n$ konstant, d. h. die Anfangsenergie der zu dieser Kette gehörenden Bruchstückionen sollte um jeweils gleiche Beträge ansteigen (*ideale Zerfallsreihe*).

Der unimolekulare Zerfall eines angeregten Ions läßt sich auf folgende Weise² beschreiben (siehe dazu Abb. 1): Von der insgesamt im Ausgangsion vorhandenen Anregungsenergie E^* muß der in einem bestimmten Freiheitsgrad akkumulierte Energieanteil $\varepsilon < E^*$ mindestens $= \varepsilon_0$ sein, damit eine Dissoziation stattfinden kann. Die Überschussenergie $\varepsilon - \varepsilon_0$ kann im Übergangszustand als innere Translationsenergie aufgefaßt werden und soll im folgenden *statistische Energie* ${}^{st}E$ genannt werden. Existiert eine *äußere Aktivierungsenergie* aE (Aktivierungsenergie für den umgekehrten Prozeß), so kann man in einer Analogie zum zweiatomigen Molekül — zu der man allerdings nur mit Einschränkungen berechtigt ist — die bei dem betreffenden Prozeß insgesamt freiwerdende kinetische Energie Q durch die Beziehung

$$\overline{Q} \approx {}^{st}E + {}^aE \quad (2)$$

ausdrücken.

Für die statistische Energie ${}^{st}E$ folgt aus dem von ROSENSTOCK, WALLENSTEIN, WAHRHAFTIG und EYRING² angegebenen Formalismus die plausible Beziehung

$${}^{st}E = (E^* - \varepsilon_0)/n,$$

wobei n die Zahl der Oszillatoren im Ausgangsion ist.

Auf Grund von Experimenten⁴ scheint man für n eine effektive Oszillatorzahl annehmen zu müssen, die kleiner ist als die Zahl der Normalschwingungen des Ausgangsions.

Bei Elektronenstoß-Versuchen ist es nun nicht möglich, Ionen einer vorgegebenen Anregungsenergie E^* zu erzeugen. Für viele praktische Fälle kann man aber trotzdem die zur Berechnung der statistischen Energie ${}^{st}E$ notwendige Größe $E^* - \varepsilon_0$ wenigstens ungefähr angeben: Bei einer Zerfallsreihe $X^+ \rightarrow Y^+ \rightarrow Z^+$ ist die

* Auszugsweise vorgetragen auf der 8. Jahrestagung des ASTM Committee E-14 in Atlantic City, Juni 1960.

¹ R. TAUBERT in „Advances in Mass Spectrometry“, herausgeg. von J. D. WALDRON, Pergamon Press Ltd., London 1959, S. 489 ff.

² H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash. 38, 667 [1952]. — H. M. ROSENSTOCK, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, „The Mass Spectra of Large Molecules II — The Application of Absolute Rate Theory“, Techn. Rep. No. II, June 25,

1952. Univ. of Utah, Inst. f. Study of Rate Processes, Salt Lake City.

³ Die Verteilung $W(v_1^2)$ ergibt sich zu

$$W(v_1^2) = \int_0^\infty [W(v_{0,1}^2)/v_{0,1}] \int [W(v_0^2)/v_0] d(v_0^2) d(v_{0,1}^2).$$

Von dieser Beziehung wird im folgenden jedoch kein Gebrauch gemacht.

⁴ Siehe z. B. W. A. CHUPKA, J. Chem. Phys. 30, 191 [1959].



zur Bildung der sekundären Ionen Y^+ notwendige Mindestanregungsenergie durch die Differenz der zugehörigen Auftrittspotentiale (AP) gegeben:

$$E^*_{\min}(X^+ \rightarrow Y^+) = AP(Y^+) - AP(X^+) = \Delta AP_1$$

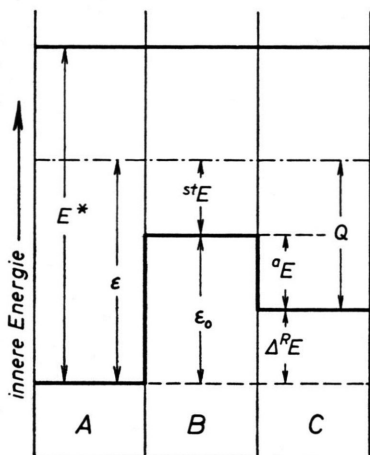


Abb. 1. Energieschema einer unimolekularen Reaktion. System vor der Dissoziation (A), im Übergangszustand (B) und nach der Dissoziation (C). Weitere Erklärungen im Text.

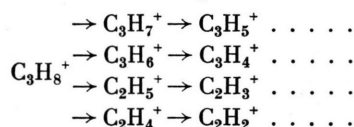
und entsprechend die zur Bildung tertiärer Z^+ -Ionen notwendige Energie durch

$$E^*_{\min}(X^+ \rightarrow Z^+) = AP(Z^+) - AP(X^+) = \Delta AP_2$$

Die meisten der beobachteten Y^+ -Ionen sind also aus X^+ -Ionen entstanden, deren Anregungsenergie E^* zwischen ΔAP_1 und ΔAP_2 lag. Setzt man nun noch $\epsilon_0 \approx \Delta AP_1$, so läßt sich $(E^* - \epsilon_0)$ und damit ^{st}E wenigstens ungefähr angeben:

$$^{st}E \approx [\Delta AP_2 - \Delta AP_1]/n = [AP(Z^+) - AP(Y^+)]/n. \quad (3)$$

Als Anwendungsbeispiel seien einige Ionen des Propanpektrums betrachtet: Das Zerfallsschema läßt sich im wesentlichen in der folgenden Form schreiben:



Die Differenzen $[AP(Z^+) - AP(Y^+)]$ [d. h. z. B.: $AP(C_3H_5^+) - AP(C_3H_7^+)$ usw.] liegen zwischen⁵ 2,4 und 3,1 eV. Setzt man für n die Zahl der Normal-

schwingungen $3N - 6 = 27$ ein, so ergibt sich ^{st}E für Primärprozesse zu ungefähr 0,1 eV.

Es wurden nun mit Hilfe der Ablenkmethod die Verteilungsfunktionen $W(^kE)$ für die Anfangsenergie kE der im Propan-Massenspektrum auftretenden Ionen gemessen⁶ und die zugehörigen Mittelwerte berechnet. Die Elektronenenergie betrug bei diesen Versuchen ca. 70 eV. Unter Benutzung der Beziehung (1) lassen sich daraus für Primärprozesse ($^kE_0 = 3kT/2$) die beim Zerfall insgesamt in kinetische Energie umgesetzten Energiebeträge Q ermitteln (Tab. 1).

Nr.	Reaktion	\bar{Q} in eV
1	$C_3H_8^+ \rightarrow C_3H_7^+ + H$	0,20
2	$C_3H_8^+ \rightarrow C_3H_6^+ + H_2$	0,75
3	$C_3H_8^+ \rightarrow C_2H_5^+ + CH_3$	0,12
4	$C_3H_8^+ \rightarrow C_2H_4^+ + CH_4$	0,09

Tab. 1. Kinetische Gesamtenergie \bar{Q} für einige Primärzerfälle im Propan-Massenspektrum.

Unter Berücksichtigung des für ^{st}E errechneten Wertes von ca. 0,1 eV interpretieren wir diese Ergebnisse im Sinne der Beziehung (2) dahingehend, daß bei den Reaktionen 1, 3 und 4 keine äußere Aktivierungsenergie existiert, wohl aber bei der Reaktion 2 (H_2 -Abspaltung). Für Reaktion 2 wird dieser Befund auch direkt durch AP-Messungen bestätigt: Für diese Reaktion findet man nämlich ein $\Delta AP_1 = 1,06$ eV, während aus thermochemischen Daten $\Delta^RE \approx 0$ folgt⁵, so daß man auch von dieser Seite her eine äußere Aktivierungsenergie in der Größenordnung 1 eV erwarten sollte.

Da es sich bei der Reaktion 2 um eine Bindungsumlagerung handelt, ist die Existenz einer äußeren Aktivierungsenergie auch plausibel. Um so auffälliger ist das Fehlen einer solchen Aktivierungsenergie bei Reaktion 4, bei der es sich ebenfalls um eine Umlagerung handelt, und zwar unter Beteiligung einer (C-C)-Bindung.

Verallgemeinern wir den experimentellen Befund dahingehend, daß wir auch für sekundäre usw. H_2 -Abspaltungen für aE einen Wert zwischen 0,5 und 1 eV annehmen und ^{st}E dagegen vernachlässigen, so kann das bereits in I gefundene gleichmäßige Ansteigen der Anfangsenergie durch das Vorliegen *quasi-idealer* Zerfallsreihen ($\Delta m = \text{const}$, $\bar{Q} \approx \text{const}$) gedeutet werden [siehe Zerfallsschema (4)].

Herrn Prof. Dr. J. FRÄNZ danke ich herzlich für sein Interesse und verschiedene wertvolle Hinweise.

⁵ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press Inc., New York 1957.

⁶ Die hier benutzten Messungen wurden zusammen mit R. FUCHS durchgeführt. Siehe auch: J. BRACHER, H. EHRHARDT, R. FUCHS, O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, Joint Conference on Mass Spectrometry, Oxford 1961.