

Moleküldissoziation durch hohe elektrische Felder

Von H. D. BECKEY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforschg. **19 a**, 71–83 [1964]; eingegangen am 17. Oktober 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

It has been shown by different experiments using field ion mass spectrometers that molecules may be dissociated by very high electric fields (several 10^7 – 10^8 V/cm) immediately after field ionization. The large variety of field dissociation processes observed in field ion mass spectrometers is treated systematically. This is done by assuming a basic model underlying the effect of field dissociation. The rules derived from the model are confirmed experimentally by the field ion mass spectra of homologous series of organic substances.

After derivation of the model it is shown that field dissociation of organic ions is dependent on factors such as: Charge distribution in the molecule rearranged by the electric field, interaction of the positively charged parts of the molecule with the external electric field, internal interaction of the field dissociating parts of the molecule.

Each of these main factors in turn is dependent on further factors which will be discussed, the most important ones being the mass to charge ratio and the electronic structure of both the field ionized molecule and the subsequently formed fragments.

Bis vor kurzem war relativ wenig über die chemischen Veränderungen bekannt, die Moleküle durch Wechselwirkung mit sehr hohen elektrischen Feldern (einige 10^7 – 10^8 V/cm) erfahren. Derartige Vorgänge können mit Hilfe von Feldionen-Massenspektrometern untersucht werden.

Durch massenspektrometrische Analyse der in hohen elektrischen Feldern ionisierten und in vielen Fällen chemisch veränderten Moleküle erhält man Auskunft über die verschiedenartigen physikalisch-chemischen Prozesse, denen die Moleküle im elektrischen Feld unterworfen sind. Durch Bestimmung der Massenzahl kann man Aufschluß über die Produkte feldabhängiger chemischer Zerfallsreaktionen gewinnen, und aus der Form der Massenlinien sowie aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Massenspektren kann man Rückschlüsse auf die Energetik und Kinetik der im elektrischen Felde ablaufenden Prozesse ziehen.

Im Vordergrund der folgenden Betrachtungen steht – unabhängig von massenspektrometrischen Problemstellungen – die Frage nach dem Dissoziationsverhalten von Molekülionen in hohen elektrischen Feldern. Andererseits können die Ergebnisse dieser Arbeit als erste Ansatzpunkte für eine Theo-

rie der Feldionen-Massenspektren gelten. Es ist nützlich, einen Vergleich zu der schon weiter fortgeschrittenen Theorie der Elektronenstoß-Massenspektren zu ziehen. Letztere wird unter zwei verschiedenen Aspekten betrachtet. Auf der einen Seite zeigt es sich, daß die anfängliche Elektronenverteilung eines Moleküls nach Stoßionisation einen gewissen Einfluß auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit bestimmter Bindungen hat. Hier liegt ein spezifisch quantenmechanisches Problem vor, das mit Hilfe halbempirischer Formulierungen der molecular orbital-Theorie bearbeitet wurde^{1,2}. Diese wurden durch Elektronenstoßexperimente überprüft³. Durch Ladungsaustauschversuche wurde der Einfluß der Elektronenverteilung im Molekülion auf die Massenspektren experimentell aufgezeigt⁴.

Andererseits genügt – insbesondere bei hohen Elektronenenergien – diese Betrachtungsweise nicht, um die ganze Fülle von konkurrierenden, aufeinanderfolgenden Ionen-Zerfallsreaktionen zu erfassen. Hierzu ist die Anwendung statistischer Methoden erforderlich, die zuerst von ROSENSTOCK et al.⁵ in der „quasi-equilibrium“-Theorie der Massenspektren zusammengefaßt wurden. Diese Theorie hat in den vergangenen zehn Jahren bedeutende Verfeinerun-

¹ J. E. LENNARD-JONES u. G. G. HALL, Trans. Faraday Soc. **48**, 581 [1952] und Discuss. Faraday Soc. **10**, 18 [1951].

² R. G. LESTER, Advances of Mass Spectrometry, Vol. 1; Pergamon Press, London 1959.

³ W. A. CHUPKA u. M. KAMINSKY, J. Chem. Phys. **35**, 1991 [1961].

⁴ E. PETTERSON u. E. LINDHOLM, Arkiv Fysik **24**, 49 [1963] (s. dort weitere Zitate).

⁵ H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. **38**, 667 [1952]; zusammenfass. Darstellung von H. M. ROSENSTOCK in „Mass Spectrometry of Organic Ions“, edit. by F.W. McLAFFERTY, Academic Press, New York 1963.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

gen und Erweiterungen erfahren. Dennoch ist wegen der außerordentlichen Vielfältigkeit und Kompliziertheit des Problems gegenwärtig eine Absolutberechnung der Massenspektren großer, vielatomiger Moleküle nicht in allen Details möglich.

Im Vergleich zur quasi-equilibrium-Theorie der Massenspektren befindet sich die Theorie der Feldionen-Massenspektren in einem noch früheren Stadium. Experimentelle Ergebnisse, auf die die Theorie sich beziehen könnte, liegen erst seit acht Jahren vor, und Ansätze zu einer nicht auf spezielle Systeme beschränkten Theorie der Feldionen-Massenspektren werden erstmalig in der vorliegenden Arbeit gegeben. Es kann daher keinesfalls erwartet werden, daß eine Absolutberechnung von Feldionen-Massenspektren gegenwärtig bereits möglich wäre. Im wesentlichen geht es zur Zeit darum, die grundlegenden Prinzipien, die für die Dissoziation von Molekülonen in hohen elektrischen Feldern gültig sind, aufzuzeigen und diese durch experimentelle Ergebnisse zu stützen, indem die Änderungen der Massenspektren als Funktion gewisser Parameter, wie Feldstärke, Druck, Temperatur, Molekulargewicht der Glieder homologer Reihen organischer Substanzen etc., diskutiert werden.

Die Theorie der Feldionen-Massenspektren ist gegenüber derjenigen der Elektronenstoß-Massenspektren insofern etwas einfacher, als bei Feldionisation die primären, direkt beobachtbaren Zerfallsreaktionen in einer Zeit von größenordnungsmäßig 10^{-13} sec erfolgen; diese Zeit ist so kurz, daß Atomumlagerungs- oder monomolekulare Folgereaktionen im allgemeinen nicht erwartet werden können. Bezüglich der Primärspektren scheint daher der Einfluß der Anfangsverteilung der Valenzelektronen nach Feldionisation eines Moleküls wichtiger zu sein als statistische Effekte.

Andererseits kann man jedoch bei Feldionisation ebenso wie bei Ionisation durch Elektronenstoß metastabile Zerfallsprozesse mit Halbwertszeiten bis zu etwa 10^{-5} sec beobachten. Auf diese Prozesse sollte die statistische Theorie der Massenspektren anwendbar sein, und ein Vergleich der metastabilen Zerfallsprodukte, die durch Elektronenstoß, Photo-

ionisation⁶ und Feldionisation aus den gleichen Molekülen entstehen, wäre daher von Interesse. Hierüber soll in einer weiteren Arbeit berichtet werden.

Auf die Versuchsmethode soll hier nicht näher eingegangen werden, da über den Aufbau von Feldionen-Massenspektrometern schon mehrfach ausführlich berichtet wurde⁷⁻¹⁰. Abgesehen von einigen Untersuchungen, bei denen u. a. auch modifizierte Feldionenmikroskope zur Massenanalyse herangezogen wurden^{11, 12}, wurden bisher magnetische Massenspektrometer konventioneller Bauart benutzt, bei denen die Elektronenstoß-Ionenquelle durch eine Feldionenquelle ersetzt wurde. In letzterer werden die erforderlichen elektrischen Feldstärken von etwa $2 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^8$ V/cm durch Metallspitzen von einigen 1000 Å Krümmungsradius erzeugt, die sich auf einem positiven Potential von einigen kV bezogen auf eine Gegenelektrode in einigen mm Abstand befinden.

Neuerdings werden auch dünne Drähte oder Metallschneiden zur Felderzeugung in Feldionenquellen benutzt¹³.

I. Die Modellvorstellung über die Molekülonen-Felddissoziation

Der Verfasser und seine Mitarbeiter bemühten sich, Modellvorstellungen zur Deutung des ab 1957 von ihnen gewonnenen umfangreichen Versuchsmaterials zum Verhalten von Molekülen in hohen elektrischen Feldern zu entwickeln und bestimmte Gesetzmäßigkeiten aus den Feldionen-Massenspektren homologer Reihen organischer Substanzen abzuleiten. (Noch zu veröffentlichende Beiträge wurden von H. KNÖPPEL, P. SCHULZE und G. WAGNER geleistet.)

Aus der Reihe der Effekte, die sich durch Wechselwirkung von Molekülen mit sehr hohen elektrischen Feldern ergeben und von denen einige bereits in der Arbeit von INGRAM und GOMER⁷ beschrieben wurden (zusammenfassende Darstellung siehe⁹), soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur die Molekülonen-Felddissoziation behandelt werden.

⁶ B. STEINER, C. F. GIESE u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. **34**, 189 [1961].

⁷ M. G. INGRAM u. R. GOMER, Z. Naturforsch. **10 a**, 863 [1955].

⁸ H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. **14 a**, 712 [1959].

⁹ H. D. BECKEY, Advances of Mass Spectrometry Vol. 2, Pergamon Press, London 1963; zusammenfassende Darstellung.

¹⁰ W. SCHMIDT, Dissertation, Freie Universität Berlin 1962.

¹¹ E. W. MÜLLER u. K. H. BAHADUR, Phys. Rev. **102**, 624 [1956].

¹² T. C. CLEMENTS u. E. W. MÜLLER, J. Chem. Phys. **37**, 2684 [1962].

¹³ H. D. BECKEY, Z. Instrumentenkde. **71**, 51 [1963].

Aus einer Untersuchung über die Feldionen-Massenspektren der n-Paraffine¹⁴ ergab sich, daß Molekülonen in der Gasphase durch Einwirkung eines hohen elektrischen Feldes dissoziiert werden können. Daß die nachgewiesenen Dissoziationsprodukte nicht durch Oberflächenreaktionen an den felderzeugenden Spitzen gebildet wurden, konnte aus den Massenspektren der n-Paraffine an Platin- und Goldspitzen geschlossen werden. Trotz der sehr unterschiedlichen Katalysatoreigenschaften der Platin- und Goldspitzen waren die Hauptlinien der Spektren von praktisch gleicher Intensität.

Dies schließt nicht aus, daß bei anderen Substanzklassen zusätzlich oberflächenspezifische Prozesse an Emissionsspitzen aus bestimmtem Material beobachtet werden können. Außerdem ist durch Änderung der Versuchsführung, z. B. durch Einsatz einer von INGRAM und GOMER⁷ angegebenen und von BLOCK¹⁵ weiterentwickelten und z. T. intensiv angewandten Impulsmethode, eine wesentlich spezifischere Beobachtung von Oberflächenprozessen möglich.

Auch aus der Form der Massenlinien konnte geschlossen werden, daß die Dissoziation der n-Paraffine und anderer Substanzen in einem Gebiet relativ weit vor der Spitzenoberfläche erfolgt. Bei vielen organischen Molekülen erfolgt die Feldionisation an der Oberfläche einer multimolekularen Adsorptionsschicht. Die Mutterionen werden felddesorbiert und anschließend in einigen Å Entfernung vor der Adsorptionsschicht felddissoziiert. Der Gesamtvorgang der Überführung eines neutralen Moleküls in ein geladenes und ein ungeladenes Bruchstück spielt sich also in zwei Phasen — an einer Oberfläche und in der Gasphase — ab. Bei einer Reihe von organischen Substanzen kann jedoch bei sehr hohen Feldstärken sowohl die Feldionisation des Muttermoleküls als auch die anschließende Felddissoziation in der Gasphase stattfinden. So wurde z. B. die Felddissoziation des Butans bei so hohen Feldstärken beobachtet, daß eine multimolekulare Schicht bei Zimmertemperatur nicht gebildet werden konnte. Damit ist gezeigt, daß die Molekülonen-Felddissoziation grundsätzlich als reiner Gasphasenprozeß verlaufen kann. In dieser Arbeit soll die Diskussion auf die Felddissoziation als reine Gasphasenreaktion beschränkt bleiben. Zusätzliche Einflüsse von multimolekularen Adsorptionsschichten müssen später diskutiert werden.

Auf Grund der Untersuchungen über die Feldionen-Massenspektren der n-Paraffine konnte eine Modellvorstellung der Molekülonen-Felddissoziation entwickelt werden¹⁴, deren wesentlichste Punkte hier kurz wiederholt werden mögen.

Es soll die Felddissoziation eines möglichst einfachen Ions, z. B. des H_2^+ -Ions, betrachtet werden. Man kann das im Feld stark polarisierte H_2^+ -Ion näherungsweise durch ein polarisiertes H-Atom, das mit einem Proton in Wechselwirkung steht, beschreiben.

Bei einer Schwingungsbewegung im Felde einer positiv geladenen Spitze nimmt das Proton die Energie $V_F = -eFx$ auf, wenn es sich von der Spitze fortbewegt.

F = Feldstärke, x = der vom Proton im Feld zurückgelegte Weg. Da die Translation des Wasserstoffmolekülonen auf den Dissoziationsvorgang keinen Einfluß hat, wird in den später behandelten Gleichungen die Bewegung des Molekülschwerpunktes von der Gesamtbewegung der Kerne abgespalten und nur die Bewegung relativ zum Molekülschwerpunkt berücksichtigt. Für die vom Proton im Felde aufgenommene Energie ergibt sich dann $V_F = -\frac{1}{2} e F dr$, dr = Abstandsänderung der Kerne, Ableitung s. Abschnitt II, 2.

Durch Überlagerung des inneren Potentials $V_i(r)$ des Molekülonen und des Feldpotentials V_F ergibt sich eine Potentialkurve für die Schwingungsbewegung, bei der die Dissoziationsenergie gegenüber dem feldfreien System stark herabgesetzt ist. Bei hinreichend hoher Feldstärke kann eine Dissoziation

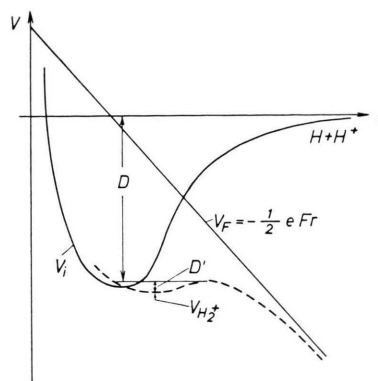


Abb. 1. Potentialkurven eines H_2^+ -Ions in einem hohen elektrischen Feld in „klassischer“ Näherung (Wechselwirkung eines Protons mit einem polarisierten H-Atom). Aufspaltung des Gesamtpotentials $V_{H_2^+}$ in ein inneres Potential (V_i) für die Wechselwirkung des Protons mit dem H-Atom und ein äußeres Potential (Feldkraftpotential V_F) für die Wechselwirkung des Protons mit dem angelegten elektrischen Feld.

¹⁴ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **17 a**, 1103 [1962].

¹⁵ J. BLOCK, Z. Naturforschg. **18 a**, 952 [1963].

aus dem Schwingungsgrundzustand des Ions heraus erfolgen (Abb. 1) *.

Diese Modellvorstellung für die Felddissoziation des H_2^+ -Ions wurde verallgemeinernd auf die Felddissoziation beliebiger mehratomiger Molekülonen, insbesondere die Dissoziation von C—C-Bindungen organischer Ionen übertragen.

Diese Verallgemeinerung erschien um so mehr angebracht, als etwa gleichzeitig HISKES¹⁶ von einer ganz anderen Problemstellung und Versuchsanordnung ausgehend eine quantenmechanische Berechnung der Felddissoziation des H_2^+ -Ions durchführte. Die Ergebnisse der quantitativen Berechnung der vom Felde verzerrten Potentialkurven bestätigten unsere Modellvorstellung von der Felddissoziation und den daraus resultierenden qualitativen Verlauf der Potentialkurven. HISKES gab auch eine einfache klassische Ableitung für den Potentialverlauf bei großen Werten von r an (r = Abstand der dissoziierenden Molekülteile), indem er die Bewegungsgleichungen für geladene, miteinander wechselwirkende Teilchen im elektrischen Feld integrierte.

II. Gesetzmäßigkeiten für die Felddissoziation vielatomiger Moleküle

Es sollen nunmehr alle aus unseren Modellvorstellungen bzw. Experimenten sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten für die Felddissoziation großer, insbesondere organischer Moleküle diskutiert werden. Diese werden zu gewissen Leitsätzen zusammengefaßt, in die einige bereits früher veröffentlichte Ergebnisse¹⁴ in verallgemeinerter Form einbezogen werden.

1. Ladungsverteilung im Molekülion

Aus der Form der Massenlinien der durch feldinduzierten Zerfall gebildeten Fragmente kann geschlossen werden¹⁷, daß die Ionen-Felddissoziation in einer Zeit von einigen 10^{-14} bis 10^{-13} sec nach der Feldionisation des Muttermoleküls erfolgt.

Da die Feldionisation, d. h. das Austunnen eines Elektrons aus dem Molekülpotentialwall, ein sehr rascher Vorgang ist, der sich in einer Zeit von etwa 10^{-16} sec abspielt, kann man die Feldionisation und die Felddissoziation als Folgereaktionen auffassen, wobei erstere um einige Größenordnungen schneller als letztere erfolgt.

Es soll zunächst nur der erste der beiden Teilschritte diskutiert werden. Es möge ein größeres organisches Molekül, z. B. ein n-Paraffin betrachtet werden, das sich zur felderzeugenden Spitze hin bewegt.

Wenn sich das stark polarisierte Molekül bis auf einige Å der Spitze genähert hat, durchdringt ein Elektron den Molekülpotentialwall und tritt in die Spitze ein. Nach dem Ionisierungsprozeß bewegt sich das Molekülion von der positiv geladenen Spitze fort.

Die meisten Molekülionen sind mit ihrer Längsachse parallel zu den elektrischen Feldlinien orientiert. Dies ergibt sich aus den Massenspektren einer großen Zahl von organischen Verbindungen, die nur bei Zugrundelegung dieser Molekülionen-Orientierung einheitlich interpretierbar sind. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher nur parallel zu den Feldlinien orientierte Ionen organischer Kettenmoleküle diskutiert werden.

Der energetisch günstigste Ionenzustand des Moleküls ist unter der Einwirkung des hohen elektrischen Feldes nicht der gleiche wie im feldfreien Zustand.

Bezüglich der Lage des Schwerpunktes der positiven Ladung eines im Bereich hoher Feldstärke befindlichen Moleküls im Vergleich zu einem in feldfreiem Zustand befindlichen Molekül ergibt sich folgende Regel, die experimentell überprüfbar ist:

Ein hohes elektrisches Feld verschiebt die positive Ladung eines Molekülions unter Änderung des Elektronenzustandes zum spitzenfernen Molekülende, falls nicht eine spitzennahe Bindung niedriger Ionisierungsenergie dieser Verschiebung entgegenwirkt.

Im folgenden wird häufig die abkürzende Ausdrucksweise „spitzennahes“ bzw. „fernendes“ Ende eines Moleküls benutzt. Hierbei wird vorausgesetzt, daß das hohe elektrische Feld durch eine Metallspitze erzeugt wird und sich das Molekül mit der Längsachse parallel zu den Feldlinien, d. h. senkrecht zur Spitzenoberfläche orientiert. Auf felderzeugende Drähte oder Schneiden ist die genannte Bezeichnung sinngemäß zu übertragen.

Zunächst möge die Ladungsverteilung in einem n-Paraffin ohne Einwirkung eines elektrischen Feldes betrachtet werden. (Die n-Paraffine werden in dieser Arbeit häufig als Beispiel herangezogen, weil die Feldionen-Massenspektren dieser homologen

* Schon vor Erreichen dieser Grenzfeldstärke kann Dissoziation infolge Austunnens des Protons durch den Potentialwall erfolgen.

¹⁶ J. R. HISKES, Phys. Rev. **122**, 1207 [1961].

¹⁷ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **16 a**, 505 [1961].

Reihe am genauesten untersucht wurden und weil sie relativ einfach und aus der Modellvorstellung heraus gut interpretierbar sind.) Wird ein n-Paraffin durch Elektronenstoß ionisiert, so ergibt sich nach LENNARD-JONES und HALL¹ bei Anwendung der molecular orbital-Methode ein Maximum der Dichte der positiven Ladung in der Mitte des Moleküls. Hierbei wird angenommen, daß bei der Ionisation ein Valenzelektron aus dem energetisch am höchsten liegenden orbital entfernt wird. Die Verteilung der positiven Ladung im Molekül entspricht dann der Elektronendichteverteilung dieses (nicht lokalisierten) orbitals.

Im Gegensatz hierzu nimmt LESTER² an, daß bei der Ionisierung durch Elektronenstoß alle orbitals gleichmäßig betroffen werden. Diese Annahme kann durch den Vergleich der Massenspektren der verschiedenen Isomeren einer bestimmten organischen Verbindung begründet werden.

Sowohl aus der Theorie von LENNARD-JONES und HALL als auch der von LESTER ergibt sich, daß die Ladungsverteilung symmetrisch in bezug auf den Mittelpunkt des n-Paraffinmoleküls ist. Der Schwerpunkt der positiven Ladung liegt also bei Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes in der Mitte des Paraffinmoleküls.

Befindet sich das Molekül jedoch in einem hohen elektrischen Feld, so wird die positive Ladung unter Energiegewinn durch Wechselwirkung mit dem Feld zum spitzenfernen Molekülende hin verschoben. Die Energieänderung, die sich aus der Differenz der Polarisierbarkeit des neutralen Moleküls und des Ions ergibt, ist klein im Vergleich zum Energiegewinn, den das Molekül durch den Übergang von einem bestimmten Elektronenausgangszustand zu einem anderen Elektronenzustand unter Einwirkung des elektrischen Feldes erfährt. Letzterer läßt sich durch folgenden Kreisprozeß berechnen.

An einer bestimmten, spitzennahen Bindung (1) des Moleküls möge Ionisierung erfolgen. Das freie Elektron werde im elektrischen Felde um eine Entfernung Δx in Richtung des spitzenfernen Molekülendes verschoben, bis es den gleichen Abstand wie die Bindung (2) von der Spitze hat. Hierbei muß die Energie $+eF(x_2 - x_1)$ geleistet werden [x_2 , x_1 = Abstand von Bindung (2), (1) von der Spitze]. Nun erfolge eine Elektronenumlagerung im Molekül, so daß Bindung (2) vom neutralen zum ionisierten und Bindung (1) vom ionisierten zum neutralen Zustand übergeht. Die Energieänderung betrage ΔE . Schließ-

lich soll das vorher betrachtete freie Elektron am Ort x_2 mit dem Ionenzustand (2) rekombinieren, wobei die Ionisierungsenergie I_2 frei wird.

Für den gesamten Kreisprozeß gilt:

$$I_1 + eF(x_2 - x_1) + \Delta E - I_2 = 0.$$

Für die gesuchte Energieänderung ΔE ergibt sich also:

$$\Delta E = I_2 - I_1 - eF(x_2 - x_1).$$

(Frei werdende Energiebeträge sind mit dem Minuszeichen versehen.)

Es soll nun die Ladungsverteilung in einem parallel zu den Feldlinien orientierten n-Paraffinmolekül näher diskutiert werden. Abb. 2 zeigt das Kohlenstoffgerüst des vor einer Emissionsspitze befindlichen Kohlenwasserstoffs schematisch.

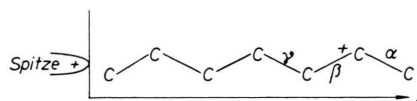


Abb. 2. Kohlenstoffgerüst eines n-Paraffinmoleküls vor einer felderzeugenden Spitze (schematisch).

Im folgenden werden immer die gleichen Bezeichnungen α , β , γ für die drei spitzenfernen C-C-Bindungen und stets das gleiche Koordinatensystem benutzt, bei dem der Nullpunkt der x -Koordinate an der Oberfläche und in der Mitte der Spitze liegt; die jeweils diskutierten Moleküle befinden sich in diesem Koordinatensystem rechts von der Spitze.

Es ergibt sich die Frage, ob in einem Felde von etwa $5 \cdot 10^7$ V/cm die energetisch günstigste Ionisierung an der α -, β - oder γ -Bindung erfolgt. Hierzu muß geprüft werden, ob eine Verschiebung der positiven Ladung von γ nach β oder von β nach α mit Energiegewinn- oder -Aufwand verbunden ist. Es müssen also Energiegrößen von der Form

$$I_\alpha - I_\beta - eF(x_\alpha - x_\beta)$$

berechnet werden. Die Ionisierungsenergien I spezieller Bindungen sind wegen der Delokalisierung der molecular orbitals bei n-Paraffinen nicht eindeutig definiert. Dagegen kann die Ionisierungsenergie der einzelnen orbitals nach der „equivalent orbital“-Methode^{1, 2} berechnet werden.

Als Beispiel sind die nach dieser Methode berechneten Ladungsdichten der drei orbitals niedrigster Ionisierungsenergie des Hexans in Abb. 3 wiedergegeben. Im orbital (1), das die kleinste Ionisierungsenergie aufweist, ist die Ladungsdichte an der

γ -Bindung am größten; an den übrigen Bindungen hat sie kleine, aber nicht vernachlässigbare Werte. Beim orbital (2) liegt das Ladungsdichte-Maximum bei der β -Bindung und beim orbital (3) bei der α -Bindung. Für jede Bindung ergeben sich also verschiedene Ionisierungsenergien mit verschiedenen Ionisierungswahrscheinlichkeiten.

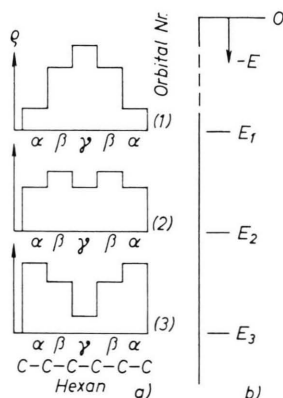


Abb. 3. a) Dichte der drei instabilsten molecular orbitals des n-Hexans am Ort der α -, β - und γ -Bindungen. b) Die zu den orbitals (i) gehörigen Energieniveaus E_i (die Reihenfolge der Niveaus ist richtig, ihr Abstand und Maßstab willkürlich wiedergegeben).

Um eine qualitative Aussage über die Ladungsverteilung des Molekülions in einem hohen elektrischen Feld machen zu können, sollen die molecular orbitals für den feldfreien Fall in sehr stark vereinfachter Weise dargestellt werden, wobei aber die wichtigsten Ergebnisse der quantitativen Berechnung (s. Abb. 3) beachtet werden sollen. Hierzu wird die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Zustand (1) an der γ -Bindung zu treffen, gleich 1, es an den übrigen Bindungen zu finden, gleich Null gesetzt. Entsprechend ist für das orbital (2) bzw. (3) die Wahrscheinlichkeit an der β - bzw. α -Bindung gleich 1 und an den anderen Bindungen gleich Null. Nach dieser Vereinfachung ergibt sich für jede Bindung eine genau definierte Ionisierungsenergie: $I_\gamma = E_1$, $I_\beta = E_2$, $I_\alpha = E_3$. Für E_1 , E_2 , E_3 sollen die Energiewerte benutzt werden, die sich aus der genauer berechneten Ladungsverteilung (Abb. 3) ergeben. Da $|E_1| < |E_2| < |E_3|$, folgt, daß die Ionisierungsenergie von der mittleren zu den endständigen Molekülbindingen hin zunimmt. Für n-Octan berechneten LENNARD-JONES und HALL Unterschiede von etwa 0,5 eV für die Differenz der Ionisierungsenergien der instabilsten orbitals.

Bei einer anderen Methode zur Abschätzung der Energiedifferenzen setzt man die Ionisierungsenergie der α - bzw. β - bzw. γ -Bindung etwa gleich der des Äthans bzw. des Butans bzw. des Hexans, wobei man mit LENNARD-JONES und HALL annimmt, daß sich das Maximum der Ladungsdichte des instabilsten orbitals ohne Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes in der Mitte des Moleküls befindet. Für die Differenz der Ionisierungsenergien der α - und β -Bindung ergibt sich 1,00 eV, für die β - und γ -Bindung 0,45 eV. Da diese Differenzen sich wie 2,2 : 1 verhalten und der Mittelwert der Differenzen nach der zuerst diskutierten Abschätzungsmethode bei 0,5 eV liegt, wird als Endergebnis der beiden Abschätzungen angesehen, daß die Differenz der Ionisierungsenergien der α - und β -Bindung etwa 0,7 eV, für die β - und γ -Bindung etwa 0,3 eV beträgt.

Diese Abschätzungen sind nur äußerst approximativer Natur, sie dürften jedoch in der richtigen Größenordnung liegen und es gestatten, eine Voraussage über die Dissoziationswahrscheinlichkeit der α -, β - bzw. γ -Bindung zu machen und diese mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

Dies möge numerisch am Beispiel des n-Octans gezeigt werden. Für die Verschiebung der positiven Ladung von der β - zur α -Bindung muß infolge der unterschiedlichen Ionisierungsenergien ein Betrag von 0,7 eV aufgebracht werden. Die durch Wechselwirkung der Ladung mit einem elektrischen Feld von 0,3 V/Å frei werdende Energie $-eF(x_\alpha - x_\beta)$ beträgt jedoch nur 0,38 eV. ($x_\alpha - x_\beta$ ist die Komponente einer C-C-Bindungslänge in Richtung der x -Achse und hat einen Wert von 1,27 Å.)

Daher befindet sich die positive Ladung in einem Felde von 0,3 V/Å an der β -Bindung, wobei der Energiegewinn gegenüber dem ionisierten Zustand der α -Bindung 0,3 eV beträgt.

In gleicher Weise ergibt sich, daß eine Verschiebung der positiven Ladung von der β - zur γ -Bindung mit einem Netto-Energieaufwand von etwa 0,1 eV verknüpft ist.

In den folgenden Abschnitten wird gezeigt werden, daß an den Orten größter positiver Ladungsdichte im Molekül die Dissoziationswahrscheinlichkeit am größten ist. Die eben durchgeführte Abschätzung der Ladungsdichten an der α -, β - und γ -Bindung kann daher zu einer angenäherten Voraussage über die Dissoziationswahrscheinlichkeiten dieser Bindungen in einem elektrischen Felde von einigen 10^7 V/cm benutzt werden.

Nimmt man an, daß sich die Ladungsdichte, bezogen auf einen Wert ρ_β für die β -Bindung, nach

einem Exponentialgesetz ändert, so ergibt sich

$$Q = Q_{\beta} \exp\{-\Delta E/kT\},$$

wobei ΔE den Energiebetrag für den Übergang der positiven Einheitsladung von der β - zur α -Bindung ($\Delta E = +0,3$ eV) oder zur γ -Bindung ($\Delta E = +0,1$ eV) bedeutet.

Ohne den absoluten Zahlenwerten große Bedeutung beizumessen, erkennt man doch, daß die Dissoziationswahrscheinlichkeit der γ -Bindung (d. h. $C_3H_7^+$ -Abspaltung) um eine Größenordnung, die der α -Bindung (d. h. CH_3^+ -Abspaltung) um mehrere Größenordnungen kleiner als die Dissoziationswahrscheinlichkeit der β -Bindung ($C_2H_5^+$ -Abspaltung) sein muß. (Diese Aussage gilt für die relativ niedrige Feldstärke von $3 \cdot 10^7$ V/cm, die nur um etwa einen Faktor 1,2 größer als die auf einer praktischen Definition¹⁴ beruhende „Einsatzfeldstärke“ des n-Octans ist.)

Diese theoretische Voraussage befindet sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen; einige Daten aus den Feldionen-Massenspektren des n-Octans sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Intensitäten der $C_3H_7^+$ - und CH_3^+ -Fragmente sind auf die auf 100 normierte Intensität des $C_2H_5^+$ -Fragments bezogen. In die Tabelle sind die Fragment-Intensitäten bei einer relativ niedrigen und einer um etwa den Faktor 1,4 höheren Feldstärke eingetragen.

	$C_3H_7^+$	$C_2H_5^+$	CH_3^+
$F = 3 \cdot 10^7$ V/cm	6,6	100	< 0,1
$F = 4,1 \cdot 10^7$ V/cm	1,9	100	1,1

Tab. 1. Relative Ionenintensitäten von n-Octan-Fragmenten als Funktion der Feldstärke.

Die experimentellen Daten bestätigen noch eine weitere Voraussage, die sich aus der Diskussion der Ladungsverschiebung im elektrischen Feld ergibt. Die Verschiebung der positiven Ladung sollte wegen des Energieterms $-eF\Delta x$ um so größer sein, je größer die Feldstärke ist.

Mit steigender Feldstärke müßte die Ladungsdichte an der γ -Bindung abnehmen und an der α -Bindung zunehmen. Dasselbe gilt für die Dissoziationswahrscheinlichkeiten. Wenn es z. Zt. auch noch nicht möglich ist, die Intensitätsverschiebungen einzelner Bruchstücke im Feldionen-Massenspektrum als Funktion der Feldstärke quantitativ zu berechnen, so ersieht man aus Tab. 1 doch, daß in Übereinstim-

mung mit den angestellten Überlegungen die relative Intensität der $C_3H_7^+$ -Ionen mit steigender Feldstärke abnimmt und die der CH_3^+ -Ionen zunimmt. Bei sehr hohen Feldstärken kann die Intensität der CH_3^+ -Ionen bei einigen n-Paraffinen sogar die der $C_2H_5^+$ -Ionen übersteigen. Bezüglich der n-Paraffine kann zusammenfassend gesagt werden:

Eine der Ursachen für die bevorzugte Bildung von $C_2H_5^+$ -Fragmenten (Massenzahl 29) aus sämtlichen n-Paraffinen oberhalb des Propans liegt in der Überlagerung zweier einander entgegenwirkender Effekte. Ein hohes elektrisches Feld hat die Tendenz, die positive Ladung an das spitzenferne Ende des Moleküls zu verschieben; die Ionisierungsenergien der verschiedenen C—C-Bindungen nehmen andererseits vom spitzenfernen Ende zur Mitte des Moleküls ab, wodurch eine Tendenz zur Ladungsverschiebung vom Ende zur Mitte des Moleküls verursacht wird. Wie die numerische Abschätzung zeigte, wird ein Energieminimum erreicht, wenn die positive Ladung an der β -Bindung stabilisiert ist. Weitere Ursachen für den bevorzugten Bruch der β -Bindung werden in Abschnitt 2 behandelt.

Eine weitere experimentelle Stütze für den Effekt der Ladungsverschiebung und die zugehörigen Energieänderungen bietet der Vergleich der Feldionen-Massenspektren des 1-Hexens und des 2-Hexens. Diese Spektren wurden von P. SCHULZE aufgenommen.

Es soll wieder die Abspaltung des $C_2H_5^+$ -Fragments aus den Molekülonen diskutiert werden. Aus Abb. 4 sind die jeweils betrachteten Entfernungen ersichtlich.

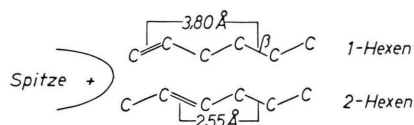


Abb. 4. 1-Hexen und 2-Hexen im Felde einer positiven Spitze (schematisch).

Bei der Ionisierung eines Olefinmoleküls ohne Einwirkung eines elektrischen Feldes ist die positive Ladung relativ stark auf den Bereich der Doppelbindung lokalisiert. Zur Abspaltung eines $C_2H_5^+$ -Ions im elektrischen Feld muß die Ladung — ebenso wie im Beispiel des n-Octans — zur β -Bindung verschoben werden. Für die Ionisierungsenergie dieser Bindung wird wieder näherungsweise die des n-Butans eingesetzt. Die zur Ladungsverschiebung gehörigen

Energiewerte ΔE_F sind unter Annahme einer Feldstärke von $0,5 \text{ V/\AA}$ in Tab. 2 eingetragen. Die Differenzen der Ionisierungsenergien ΔI der Hexene und des Butans sind ebenfalls in Tab. 2 eingetragen, ebenso die Differenzen $\Delta E_F - \Delta I$ (frei werdende Energiebeträge mit negativem Vorzeichen). In der letzten Spalte von Tab. 2 sind die relativen Ionenintensitäten der C_2H_5^+ -Fragment-Ionen angegeben.

	ΔI	ΔE_F	$\Delta E_F - \Delta I$	% C_2H_5^+
1-Hexen	+1,21	-1,9	-0,69	30
2-Hexen	+1,64	-1,28	+0,36	1

Tab. 2. Energiebeträge für die Verschiebung der positiven Ladung im 1-Hexen und 2-Hexen und Häufigkeit der C_2H_5^+ -Fragment-Ionen ($I_{\text{Butan}} = 10,8 \text{ eV}$, $F = 0,5 \text{ V/\AA}$, Energiebeträge in eV).

Man sieht, daß im Falle des 1-Hexens der Energiegewinn durch Ladungsverschiebung größer als die Differenz der entsprechenden Ionisierungsenergien ist. Für das 2-Hexen gilt das umgekehrte. Wie hiernach theoretisch zu erwarten ist, ergibt sich experimentell eine weitaus größere C_2H_5^+ -Intensität beim 1-Hexen als beim 2-Hexen.

Die hier durchgeführten Berechnungen stellen — wie erwähnt — nur qualitative Abschätzungen dar, durch die die Richtung der zu erwartenden Effekte geklärt werden soll. Manche Einzelheiten von Feldionen-Massenspektren organischer Moleküle konnten auf diese Weise qualitativ gedeutet werden. Zur quantitativen Berechnung der Ladungsverteilung eines Molekülions im elektrischen Feld sind jedoch quantenmechanische Rechnungen erforderlich, die bisher — abgesehen von den Fällen einfacher, zweiatomiger Moleküle¹⁶ — noch nicht durchgeführt wurden.

2. Wechselwirkung des positiv geladenen Molekülrestes mit dem äußeren elektrischen Feld

In Abschnitt 1 war die durch Feldionisation hervorgerufene Umlagerung der Ladungswolke von Molekülen behandelt worden. An diesen äußerst rasch verlaufenden Vorgang schließt sich der in Zeiten von einer oder wenigen Molekülschwingungen ablaufende Vorgang der Molekülionen-Felddissoziation an. Die jeweils betrachtete, felddissoziierende Bindung möge im folgenden als „kritische“ Bindung bezeichnet werden. Da die Elektronenumgruppierung in einer Zeit erfolgt, die kurz gegen die einer Molekülschwingung ist, kann die Schwingung eines unge-

ladenen Molekülrestes A gegen einen positiv geladenen Molekülrest B^+ in einem definierten Elektronenzustand betrachtet werden. Zunächst wird nur die Schwingung der „kritischen“ Bindung des Molekülions $\text{A}-\text{B}^+$ behandelt, wobei A und B^+ als starre Körper aufgefaßt werden. Die inneren Schwingungen der mehratomigen Molekülreste A und B^+ werden anschließend diskutiert.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, läßt sich die Potentialkurve eines Molekülions in einem hohen elektrischen Feld in zwei Anteile aufspalten: Die Wechselwirkung des Molekülrestes B^+ mit dem äußeren Feld, die in diesem Abschnitt behandelt wird und die innere Wechselwirkung der Molekülreste A und B^+ , die in Abschnitt 3 diskutiert werden soll.

Es ergibt sich sowohl experimentell aus den Feldionen-Massenspektren als auch theoretisch aus der Modellvorstellung für die Molekülionen-Felddissoziation folgende Gesetzmäßigkeit:

- a) Eine Molekülionen-Felddissoziation einer bestimmten Bindung tritt nur ein, wenn sich die positive Ladung auf der spitzenfernen Seite dieser Bindung befindet.

Bei der der Abb. 1 zugrunde liegenden Orientierung des H_2^+ -Ions (positive Spitze — Wasserstoffatom — Proton) war die in Regel a) gemachte Voraussetzung von vornherein erfüllt.

In dem hypothetischen Falle einer H_2^+ -Orientierung, bei der das Proton zur Spitze weist, muß in der Dilationsphase der Schwingung das Proton gegen die Richtung des elektrischen Feldes wandern und daher elektrische Energie aufbringen. Die zugehörige Potentialkurve zeigt Abb. 5. Wie aus dem

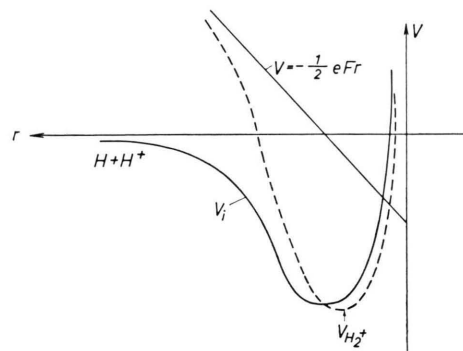


Abb. 5. Potentialkurven für die Schwingung der kritischen Bindung eines Ions mit Schwerpunkt der positiven Ladung zwischen kritischer Bindung und Spitze. Feldstabilisierung der Bindung. (Klassische Näherung, Bezeichnungen wie in Abb. 1.)

resultierenden Potentialverlauf ersichtlich, wird bei dieser Orientierung die Dissoziation des H_2^+ -Ions durch das elektrische Feld verhindert. Beim H_2^+ -Ion ist die zuletzt genannte Möglichkeit ohne praktische Bedeutung, weil die Neuverteilung der Ladungsdichte nach Feldionisation des H_2 -Moleküls in einer Zeit erfolgt, die klein gegen die einer Molekülschwingung ist. Dabei ist der Elektronenzustand niedrigster Energie derjenige, bei dem das Elektron zur Spitze hin verschoben ist.

Zur weiteren Erläuterung der Regel a) soll die Möglichkeit der Felddissoziation der β -Bindung in verschiedenen organischen Verbindungen diskutiert werden.

Bei n-Paraffinen ist — wie in Abschnitt 1 ausgeführt — die Verschiebung der positiven Ladung zum spitzen Ende des Moleküls so groß, daß in Übereinstimmung mit Regel a) ein feldinduzierter Bruch der β -Bindung erfolgt.

Andererseits gibt es Moleküle, bei denen der Schwerpunkt der positiven Ladung auch bei sehr hohen elektrischen Feldern zwischen der β -Bindung und dem spitzennahen Molekülende liegt. In diesen Fällen dürfte nach Regel a) keine Felddissoziation der β -Bindung eintreten.

Als Beispiel hierfür möge das Feldionen-Massenspektrum des Dipropylketons diskutiert werden (Abb. 6). Das Spektrum wurde von H. KNÖPEL aufgenommen. Wegen der niedrigen Ionisierungsenergie der Carbonylgruppe liegt aus den in Abschn. 1 angeführten Gründen der Schwerpunkt der positiven Ladung zwischen der β -Bindung und der Carbonylgruppe.

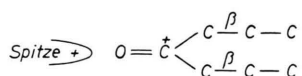


Abb. 6. Dipropylketon im Felde einer positiven Spitze (schematisch).

Die Abspaltung von $C_2H_5^+$ -Ionen müßte also nach Regel a) durch das elektrische Feld verhindert werden. Experimentell findet man, daß bei Feldstärken, bei denen aus dem Pentan-Ion $C_2H_5^+$ -Ionen mit einer Intensität von 100% der Mutterionenintensität abgespalten werden, aus dem Dipropylketon-Ion $C_2H_5^+$ -Ionen nur mit einer Intensität von höchstens 0,01% abgespalten werden.

Im folgenden soll Regel a), die sich auf Grund der Modellvorstellung bereits qualitativ an Hand von Abb. 5 ergab, quantitativ aus den zugrunde liegenden Bewegungsgleichungen abgeleitet werden.

Die Grundlage hierzu bildet die Berechnung des Potentialverlaufes für die Relativbewegung zweier geladener Molekülteile $A^{(a)+}$ und $B^{(b)+}$ im elektrischen Feld, wie sie z. B. von HISKES für zweiatomige Ionen durchgeführt wurde*. Die folgenden Ableitungen sind jedoch nicht auf zweiatomige Molekeln beschränkt, sondern gelten auch für vielatomige Molekeln, falls die Schwingungsbewegungen innerhalb der Molekülteile A und B gegenüber der Schwingung von A gegen B vernachlässigt werden können. Diese Frage wird noch näher diskutiert. Die Bewegungsgleichungen für zwei geladene, miteinander wechselwirkende Teilchen $A^{(a)+} - B^{(b)+}$ im elektrischen Feld lauten:

$$M_A \ddot{r}_A = -f(r_B - r_A) + e a F, \quad (I)$$

$$M_B \ddot{r}_B = +f(r_B - r_A) + e b F. \quad (II)$$

Hierbei soll $f(r_B - r_A)$ die zwischen A und B wirkende Kraft bedeuten.

Wenn man Gl. (I) mit M_B und Gl. (II) mit M_A multipliziert und Gl. (I) von Gl. (II) subtrahiert, so folgt mit $r_B - r_A = r$

$$\frac{M_B M_A}{M_A + M_B} \ddot{r} = f(r) + e F \frac{(b M_A - a M_B)}{M_A + M_B}. \quad (III)$$

Für große Werte von r wird $f(r)$ gleich Null, und für das relative Potential ergibt sich:

$$V_F = -e F \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} (b/M_B - a/M_A) r \quad (r \rightarrow \infty) \quad (IV)$$

Im folgenden werde unter A immer das zur Spitze hin orientierte Molekülteil verstanden. Aus Abb. 1 ersieht man, daß eine Molekülionen-Felddissoziation nur dann eintritt, wenn das Ion bei der Schwingung Energie aus dem elektrischen Feld aufnimmt, d. h. wenn dV_F/dr negativ ist. Diese Bedingung ist in Übereinstimmung mit Regel 1 a), wenn $b = 1$ und $a = 0$ ist, d. h. wenn sich die gesamte positive Einheitsladung beim Molekülteil B befindet. Im Ansatz der Gln. (I) und (II) war jedoch die Voraussetzung enthalten, daß sich die positive Ladung sowohl auf Molekülteil B als auch auf A, d. h. also im allgemeinen kontinuierlich über das ganze Molekül erstrecken kann. Um die Aussage von Regel 1 a) den Gegebenheiten einer kontinuierlichen Ladungsverteilung im Molekül anzupassen, ist es angebracht, im Sinne der Quantenmechanik die Wahrscheinlichkeit dafür zu betrachten, daß sich die ge-

* (a) bzw. (b) bedeuten die Ladungsmengen in Einheiten der elektrischen Elementarladung e .

samte positive Einheitsladung an einer bestimmten Stelle des Moleküls befindet. Durch diese Betrachtungsweise wird es verständlich, warum bei mittleren Feldstärken im Feldionen-Massenspektrum von n-Paraffinen neben einer sehr großen $C_2H_5^+$ - eine kleine CH_3^+ -Ionenintensität beobachtet wird. Da die Wahrscheinlichkeit, die positive Einheitsladung an der α -Bindung zu finden, einen endlichen – wenn auch geringen – Wert besitzt, steht die Felddissoziation dieser Bindung nicht im Widerspruch zu Regel 1 a).

Aus Gl. (IV) ergibt sich weiterhin folgende Regel:

- b) Eine Felddissoziation des Molekülions $A-B^+$ tritt um so leichter ein, je größer die Masse des neutralen Bruchstücks A im Vergleich zu derjenigen des positiv geladenen B^+ ist.

Hierbei wird zunächst vorausgesetzt, daß sich bei dem jeweils betrachteten Molekül die positive Einheitsladung gänzlich beim Molekülteil B befindet ($a=0$, $b=1$). Unter dieser Voraussetzung vereinfacht sich Gl. (IV) zu

$$V_F = -eF \frac{M_A}{M_A + M_B} r. \quad (V)$$

Es mögen zwei Fälle diskutiert werden:

- a) $M_A \gg M_B \rightarrow V_F = -eFr$,
 b) $M_A = M_B \rightarrow V_F = -\frac{1}{2}eFr$.

Im ersten Falle ist dem inneren Molekülionenpotential V_i das volle äußere Feldpotential $V_F = -eFr$ zu überlagern, im zweiten nur der halbe Wert des Feldpotentials. Nach Abb. 7 ist im Falle a) bei einer bestimmten Feldstärke F' eine Felddissoziation aus dem Schwingungsgrundzustand des Ions heraus möglich, im Falle b) nicht. Eine Felddissoziation tritt im Falle b) erst bei der Feldstärke $F = 2F'$ ein.

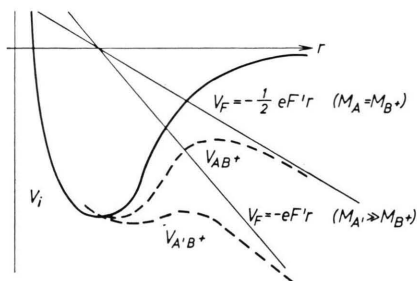


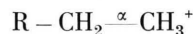
Abb. 7. Potentialkurven zweier Ionen $A-B^+$ und $A'-B^+$ in einem hohen elektrischen Feld. $M_A = M_B$; $M_{A'} \gg M_{B+}$. Das Potential V_i (ausgezogene Kurve) sei für beide Ionen gleich. V_F = Feldkraftpotential.

Qualitativ ist dieses Ergebnis folgendermaßen zu verstehen: Wenn $M_A \gg M_B$, dann liegt der Molekülschwerpunkt praktisch bei M_A . Bei einer Molekülschwingung $A-B^+$ bewegt sich nur B^+ relativ zum Schwerpunkt. Bei einer Vergrößerung des Abstandes von $A-B^+$ um z. B. 2 Å nimmt B^+ eine Energie aus dem elektrischen Feld auf, die einer Verschiebung um 2 Å entspricht. Ist jedoch $M_A = M_B$, so liegt der Molekülschwerpunkt in der Mitte von $A-B^+$, A verschiebt sich um 1 Å gegen und B^+ um 1 Å in Feldrichtung. Die elektrostatische Wechselwirkung von B^+ ist daher im Falle b) um den Faktor 2 kleiner als im Falle a). Regel b) wird durch die Feldionen-Massenspektren der n-Paraffine experimentell bestätigt. Bei einem Vergleich der Spektren der einzelnen Glieder dieser homologen Reihe soll immer das gleiche, weitaus häufigste Fragmention $C_2H_5^+$ ($M=29$) betrachtet werden. Masse und Ladungszustand des Fragments B^+ ist also bei allen Gliedern der Reihe gleich. Bei wachsender Kettenlänge des n-Paraffins nimmt M_A zu, d. h. nach Gl. (V) sollte die Größe dV_F/dr , die man als „Feldkraft“ bezeichnen kann, mit steigendem Molekulargewicht immer größer werden; die Felddissoziation des Molekülions muß also zunehmen. Tatsächlich beobachtet man auch, daß bei konstanter Feldstärke die Intensität des $C_2H_5^+$ -Fragmentes von n-Butan zum n-Nonan erheblich zunimmt (siehe Tab. 3).

Substanz	Propan	Butan	Pentan	Hexan	Heptan	Octan	Nonan
$C_2H_5^+$ -Intensität	7	18	90	155	240	300	440

Tab. 3. Relative Intensitäten der $C_2H_5^+$ -Ionen im Feldionen-Massenspektrum verschiedener n-Paraffine, bezogen auf die auf 100 normierten Intensitäten der Mutterionen bei konstanter Feldstärke.

Die oben genannten Bewegungsgleichungen gelten streng nur für die Relativbewegung zweier starrer, miteinander wechselwirkender Körper A und B. Bei einer verfeinerten Betrachtung müssen auch die inneren Schwingungsbewegungen der Molekülteile A und B berücksichtigt werden. Zum Beispiel möge die Dissoziation der Bindung α im n-Paraffin



betrachtet werden. Die Ladung befinde sich unter dem Einfluß des elektrischen Feldes bei der endständigen CH_3 -Gruppe. Die Masse von R sei so groß, daß R relativ zum Molekülschwerpunkt ruht. (R

werde zunächst als starrer Molekülrest betrachtet.) Dann schwingt zu Beginn des Dissoziationsvorganges die CH_2 -Gruppe etwa um den gleichen Betrag in Richtung des Molekülrestes R wie die CH_3 -Gruppe in umgekehrter Richtung. In diesem Falle wäre also nicht die Schwingung des gesamten Molekülrestes A gegen B^+ , sondern nur die Schwingung der durch die α -Bindung verbundenen C-Atome zu betrachten.

Berücksichtigt man in dem eben diskutierten Beispiel auch sämtliche Schwingungen innerhalb des Molekülrestes R, so muß man eine vollständige Schwingungsanalyse des Moleküls durchführen und aus den Normalschwingungen die für die Dissoziation der betrachteten Bindung günstigste herausuchen. Für diese Normalschwingung muß V_F berechnet werden.

Dieses Verfahren wäre sehr kompliziert. Durch eine Näherungsbetrachtung wird man jedoch zur Berechnung der Schwingung der starren Molekülteile A und B gegeneinander zurückgeführt. Wie in Abschnitt 1 gezeigt wurde, verschiebt sich die positive Ladung im elektrischen Feld zum spitzenförmigen Molekülende. Sie ist dort im allgemeinen ziemlich scharf lokalisiert (im Gegensatz zur Ladungsverteilung im feldfreien Zustand¹).

An der dissoziierenden („kritischen“) C–C-Bindung ist das Elektronendefizit besonders groß, d. h. die Bindung ist besonders schwach und der Gleichgewichtsabstand der beiden C-Atome im Ion dementsprechend größer als im neutralen Molekül. Wegen der Gültigkeit des FRANCK–CONDON-Prinzips für den Vorgang der Feldionisation befindet sich die kritische Bindung nach dem Austunneln eines Elektrons aus dem neutralen Molekül in einem „gespannten“ Zustand, d. h. die Schwingungsanregungsenergie in dieser Bindung ist hoch.

Da die positive Ladung überwiegend am Ort der kritischen Bindung konzentriert ist, ist die Elektronendichte an den übrigen Bindungen im Ion nur wenig von derjenigen des neutralen Moleküls verschieden, d. h. diese Bindungen befinden sich nicht in einem gespannten Zustand. Wenn also die innere Energie der neutralen Moleküle etwa der thermischen Energie bei Zimmertemperatur entspricht, ist die Schwingung der nicht – oder nur mit geringer Häufigkeit – dissoziierenden Bindungen nur wenig angeregt. Bei n-Paraffinen $\text{R}-\beta-\text{C}_2\text{H}_5^+$ z. B. ist zu erwarten, daß die Schwingung der durch die β -Bindung gekoppelten Molekülreste R und C_2H_5^+ sehr stark im Vergleich zu denjenigen der übrigen C–C-

und C–H-Schwingungen innerhalb der Molekülreste ist. Daher kann man näherungsweise die innere Schwingungsbewegung in den Molekülresten gegenüber der starken Bewegung der Reste A und B^+ gegeneinander vernachlässigen. Es ist also näherungsweise die oben durchgeführte Ableitung gültig, bei der in einem vielatomigen Molekulation $\text{A}-\text{B}^+$ die Molekülteile A und B als starre Körper angesehen werden. Für n-Paraffine ist diese Näherung offenbar brauchbar, wie der oben erwähnte experimentelle Befund einer Zunahme der C_2H_5^+ -Intensität mit steigender Länge des n-Paraffinmoleküls bestätigt.

Bei Molekülen, in denen mehrere Bindungen mit etwa vergleichbarer Häufigkeit aufbrechen können (z. B. Alkohole), sind die Verhältnisse komplizierter, und die Molekülteile können dann offensichtlich nicht näherungsweise als starre Körper beschrieben werden.

3. Innere Wechselwirkung der dissoziierenden Molekülreste

Ein wesentlicher Faktor für die Molekulationen-Felddissoziation ist der Verlauf des Wechselwirkungspotentials V_i als Funktion des Abstandes der dissoziierenden, durch das elektrische Feld stark polarisierten Molekülreste (siehe Abb. 1). Eine quantitative Berechnung dieses Potentials ist nur quantenmechanisch möglich, das Gesamtpotential ist bisher nur für das H_2^+ -Ion berechnet worden¹⁶.

Obwohl das Wechselwirkungspotential V_i für organische Moleküle z. Zt. noch nicht explizit angegeben werden kann, ist es doch möglich, qualitative Angaben über dessen Abhängigkeit von gewissen Parametern zu machen und hieraus Folgerungen für die Felddissoziation bestimmter Bindungen zu ziehen.

Eine zu der in Abb. 1 gezeigten Wechselwirkungskurve (V_i) ähnliche Kurve kann grundsätzlich für C–C- oder C–H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen im ionisierten Zustand angenommen werden. Dabei handelt es sich um die Potentialkurve eines speziellen Elektronenzustandes des Ions.

Bei einer genaueren Diskussion der Wechselwirkungskurve (V_i) des Ions muß deren Überschneidung mit der Potentialkurve des neutralen Moleküls betrachtet werden. Formal ergeben sich gewisse Ähnlichkeiten mit dem von GOMER¹⁸ behandelten Problem der Überschneidung von Potentialkurven eines

¹⁸ R. GOMER, Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1961.

an einer Metalloberfläche adsorbierten Atoms im ionisierten und neutralen Zustand.

Bei Ionisierung eines Moleküls AB wird die „vertikale“ Ionisierungsenergie I' aufgebracht, und beim Eintritt des vom Molekül abgetrennten Elektrons in das Feldanoden-Metall wird Energie vom Betrage der Austrittsarbeit Φ gewonnen. Ohne elektrisches Feld beträgt der Abstand der Potentialkurven AB und AB^+ (Abb. 8 a) also $I' - \Phi$. Erfolgt Feldionisa-

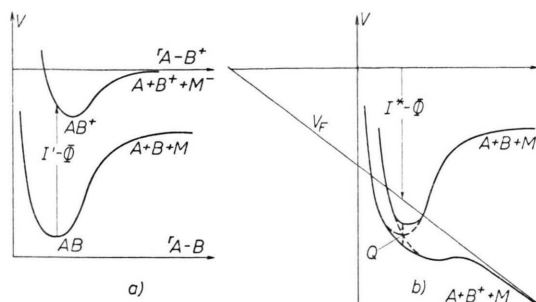


Abb. 8. Potentielle Energie des Moleküls AB im neutralen und ionisierten Zustand als Funktion des Bindungsabstandes r_{AB} bzw. r_{AB^+} . Der Energiebetrag Φ für den Übergang des Elektrons von AB zum Metall M ist in der oberen Potentialkurve enthalten. Der Abstand zwischen AB (bzw. AB^+) und der Metalloberfläche sei so groß, daß die Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen und dem Metall vernachlässigt werden können. a) Potentialkurve ohne Feld, b) mit Feld (untere Kurve: $A+B^+M^-$). Die Polarisationsenergien des neutralen bzw. ionisierten Moleküls, $\frac{1}{2} \alpha F^2$ bzw. $\frac{1}{2} \alpha_i F^2$, sind in den Kurven mit berücksichtigt. Q = Energieaufspaltung am Kreuzungspunkt der Kurven.

tion des Moleküls, so befinden sich die Energieniveaus seines neutralen und ionisierten Zustandes auf gleicher Höhe. Die Potentialkurven werden im elektrischen Feld durch Polarisation deformiert. Die Ionisierungsenergie betrage unter diesen Verhältnissen I^* . Durch das äußere elektrische Potential wird das Ionenpotential am Ort r_0 (Schwingungsgrundzustand des neutralen Moleküls) um den Betrag $I^* - \Phi$ herabgesetzt, so daß sich die Potentialkurven des ionisierten und des neutralen Moleküls (gestrichelte Kurven) dort schneiden (Abb. 8 b).

Da die Voraussetzungen der „non crossing rule“ erfüllt sind, tritt eine Energieaufspaltung vom Betrag Q am Kreuzungspunkt der Kurven auf. Wenn Feldionisation eintritt, folgt das System der ausgezogenen, unteren Kurve von Abb. 8 b. Die Dissoziationsenergie D' (Abb. 1) wird durch die Energieaufspaltung am Schnittpunkt der Potentialkurven um etwa den Betrag $\Theta/2$ modifiziert. Eine weitere Änderung der Dissoziationsenergie kann eintreten,

wenn sich die Potentialkurve des Ions bei größeren Bindungsabständen mit der Potentialkurve eines Abstoßungszustandes des Ions oder eines angeregten Ionenzustandes niedriger Dissoziationsenergie schneidet.

Wenn die Überschneidung von Potentialkurven des Moleküls auch grundsätzlich beachtet werden muß, so soll hierauf im folgenden doch nicht weiter eingegangen werden, weil bei ihrer Berücksichtigung im wesentlichen nur der Betrag der Dissoziationsenergie einer Korrektur bedarf. (Dieser Betrag ist in den meisten Fällen ohnehin nicht bekannt.) Die anschließenden allgemeinen Überlegungen werden durch diese vereinfachte Darstellung nicht eingeschränkt.

Bezüglich der inneren Wechselwirkung der dissoziierenden Molekülreste ergibt sich folgende Regel: *Eine Molekülionen-Felddissoziation erfolgt bei gleicher Feldkraft um so leichter, je geringer die Wechselwirkungsenergie der dissoziierenden Molekülteile ist. Diese ist um so geringer, je größer cet. par. die Dichte der positiven Ladung an der kritischen Bindung und je größer der Energiegewinn eines der Molekülbruchstücke durch Resonanz ist.*

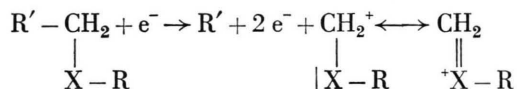
Bei Kohlenwasserstoffen bietet der Vergleich der Bindungsstärken im neutralen Molekül einen Anhalt für die Felddissoziationswahrscheinlichkeit der betreffenden Bindungen. Entsprechend der Zunahme der Bindungsstärken von der C—C-, der C—H- bis zur C=C-Bindung ist eine Abnahme der Fragmentierungswahrscheinlichkeit zu erwarten.

In Feldstärkebereichen, in denen ein durch Bruch einer C—C-Bindung entstehendes Fragment maximal 100% der Molekülionenintensität besitzt, weist ein durch Bruch einer C—H-Bindung entstehendes Fragment höchstens eine relative Intensität von 1% auf. Erst bei den höchsten erreichbaren Feldstärken wird die Dissoziation einer C—H-Bindung vergleichbar mit der einer C—C-Bindung. Selbst bei diesen extrem hohen Feldstärken ist die Fragmentierungswahrscheinlichkeit einer C=C-Bindung vernachlässigbar klein. Das gleiche gilt für die Abspaltung von Fragment-Ionen aus dem Kohlenstoffring von cyclischen bzw. aromatischen Verbindungen.

Bei einer genaueren Betrachtung ist es notwendig, die Bindungsstärken des Moleküls im ionisierten Zustand unter Einwirkung eines elektrischen Feldes zu betrachten. Qualitativ ist die Lockerung einer Bindung im ionisierten Zustand im Vergleich zum neutralen Ausgangszustand proportional dem Defizit

an Elektronenladung am Ort dieser Bindung, d. h. proportional der positiven Ladungsmenge². Beispielsweise ist bei einem n-Paraffin-Ion in einem hohen elektrischen Feld die positive Ladung — im Gegensatz zum feldfreien Zustand — relativ scharf an einer „spitzenfernen“ Bindung lokalisiert. Die Dissoziationsenergie D' (siehe Abb. 1) einer kritischen Bindungen am spitzenfernen Molekülende ist daher besonders klein.

Die Bindungsstärken im ionisierten Molekül werden noch durch weitere Effekte beeinflusst. Es ist aus der Elektronenstoß-Massenspektrometrie bekannt, daß Fragmente, die durch Elektronenumlagerung während des Dissoziationsvorgangs viel Energie gewinnen, besonders leicht aus dem Molekülion abgespalten werden. Die einsamen Elektronenpaare von Heteroatomen in organischen Verbindungen können die Ladung am benachbarten Kohlenstoffatom sehr wirkungsvoll stabilisieren¹⁹.



In Alkoholen und Äthern ($\text{X} = \text{O}$), Mercaptanen und Sulfiden ($\text{X} = \text{S}$) sowie Aminen ($\text{X} = \text{NH}$) wird

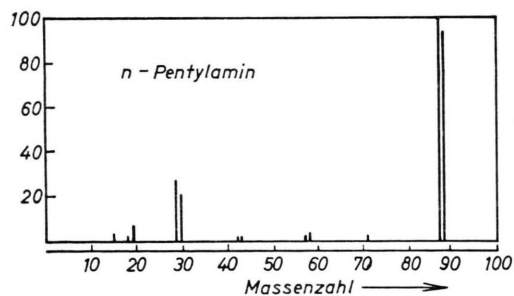


Abb. 9. Feldionen-Massenspektrum von n-Pentylamin.

¹⁹ K. BIEMANN, Angew. Chem. **74**, 102 [1962].

daher die dem Heteroatom benachbarte Bindung sehr leicht gesprengt.

Ebenso wie für Elektronenstoß-Ionisation gilt dieses Prinzip für Feldionisation.

In Abb. 9 ist das Feldionen-Massenspektrum eines n-Amins dargestellt. Neben dem C_2H_5^+ -Fragment (Masse 29) ist das CH_2NH_2^+ -Fragment (Masse 30) das weitaus häufigste.

In den Feldionen-Massenspektren der aliphatischen Alkohole tritt ein intensives CH_2OH^+ -Fragment (Masse 31) auf. Sowohl bei den Aminen als auch bei den Alkoholen ist also das Prinzip einer C—C-Bindungslockerung durch Resonanzstabilisierung eines Fragment-Ions wirksam.

Ein weiteres experimentell geprüft Beispiel bieten die Feldionen-Massenspektren der n-Olefine. Im Falle des 1-Heptens wird die der Doppelbindung benachbarte C—C-Bindung nicht, die nächste C—C-Bindung jedoch stark fragmentiert. Es wird also ein C_3H_5^+ -Fragment abgespalten, das durch Mesomerie der Doppelbindung stabilisiert ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich durch Superposition der in Abschnitt 1 bis 3 diskutierten Effekte, die teilweise entgegengesetzte Vorzeichen haben, vielfach ein ausgeprägtes Maximum der Fragmentierungswahrscheinlichkeit für eine bestimmte Bindung ergibt.

In einer weiteren Veröffentlichung gemeinsam mit H. KNÖPPEL soll die Temperaturabhängigkeit der Feldionen-Massenspektren und die damit zusammenhängenden Fragen der Molekülorientierung sowie der Kinetik von feldinduzierten, schnellen und metastabilen Zerfallsprozessen behandelt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danke ich für die Förderung der vorliegenden Arbeit durch Sachbeihilfen.