

Für ihre Mithilfe bei der Ausführung der experimentellen Arbeiten danken wir Fräulein H. HARASIN, Fräulein M. MONERJAN und Herrn B. SPETTEL. Die Arbeit wurde unterstützt durch die leihweise Überlassung von Geräten der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch das Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, denen wir zu Dank verpflichtet sind.

Für die bereitwillige Überlassung von Meteoritproben danken wir herzlich den Herren Dr. W. S. CURVELLO,

Rio de Janeiro (Cacilandia, Ibitira), Dr. E. P. HENDERSON, Washington (Cavour, Dismal, Rose City), Prof. Dr. W. HERR, Köln (Achilles, Demsmore), Prof. Dr. K. K. TUREKIAN, New Haven (Bath, Castalia) und Dr. H. B. WIIK, Helsinki (Salla). Die Meteorite Carcote und Monze entstammen der Sammlung F. A. PANETH. Der Großteil der übrigen Proben wurde vom American Meteorite Laboratory erworben.

Unelastische Streuung niederenergetischer Elektronen an Methan, Propan und n-Heptan

H. EHRHARDT, F. LINDER und G. MEISTER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. **20 a**, 989—997 [1965]; eingegangen am 24. Mai 1965)

The inelastic scattering of 70 eV electrons (0.3 eV half width) by methane, propane, and n-heptane has been measured in the angular range of 0 to 145°. From these data the relative total cross sections versus energy loss of the electrons for propane and n-heptane are calculated. The energy distributions of the scattered electrons and the electrons ejected during the ionization processes are largely separated. In the case of n-heptane the ratio of the total number of processes leading to neutral excited states and the total number of processes leading to ionized states is determined. About 25% of the neutral excitations have energies below the first ionization potential, 75% above. Electronic levels of the ionized species are observed; some of them have been predicted by MO calculations. The amount of vibrational energy transferred to one electronic state is discussed, and the rapid change of the form of the energy transfer function with temperature (from 50 to 850 °C) is experimentally demonstrated.

Die Übertragung von Anregungsenergie auf vielatomige Moleküle beim Stoß langsamer Elektronen wurde bisher wenig untersucht, obwohl sie in der Radiochemie von außerordentlichem Interesse ist. Beim Durchgang hochenergetischer Strahlung (α , β , γ) durch Materie entstehen vorwiegend Elektronen bis ca. 100 eV, die ihrerseits Ionisations- und Dissoziationsprozesse bewirken. Solche primären Zerfallsprozesse lassen sich verhältnismäßig einfach bei niedrigen Drucken ($< 10^{-5}$ Torr) im Massenspektrometer untersuchen. Eine theoretische Beschreibung mittels unimolekularer Zerfallsreaktionen, zugeschnitten auf die Entstehung der Massenspektren vielatomiger Moleküle, wurde von ROSENSTOCK und Mitarbeitern¹ angegeben.

Streuexperimente an einigen gesättigten Kohlenwasserstoffmolekülen mit Elektronen zwischen wenigen eV und einigen 100 eV wurden früher im Win-

kelbereich von 20 bis 140° (s. Anm.²) und bei 0° (s. Anm.³) ausgeführt. Die Messung der Streuung in großer Winkel (oberhalb 20°) erfaßt nur einen Bruchteil (ca. 20%) aller unelastisch gestreuten Elektronen, während die Messung der Vorwärtsstreuung bei hoher Primärenergie praktisch nur die optisch erlaubten Übergänge anzeigt. Aus diesem Grund konnten LASSETTRE und FRANCIS³ ihre Messungen in Vorwärtsrichtung mit UV-Absorptionsspektren vergleichen und fanden im Fall des Methans^{4–6} Übereinstimmung. Wegen der verschiedenen Winkelbereiche zeigen die beiden oben angeführten Streuexperimente verschiedene Ergebnisse und geben nur grobe Hinweise auf die Form der Energieübertragungsfunktion, d. h. der Wahrscheinlichkeit der Übertragung eines gewissen Betrags der vorgegebenen Energie der stoßenden Elektronen.

¹ H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) **38**, 667 [1952]. — V. VESTAL, A. L. WAHRHAFTIG u. W. H. JOHNSTON, J. Chem. Phys. **37**, 1276 [1962].

² H. EHRHARDT u. U. ERBSE, Z. Phys. **172**, 210 [1963].

³ E. N. LASSETTRE u. S. A. FRANCIS, J. Chem. Phys. **40**, 1208 [1964].

⁴ A. B. F. DUNCAN u. J. P. HOWE, J. Chem. Phys. **2**, 851 [1934].

⁵ G. MOE u. A. B. F. DUNCAN, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3140 [1952].

⁶ P. H. METZGER u. G. R. COOK, J. Chem. Phys. **41**, 642 [1964].



Während unterhalb des niedrigsten Ionisierungspotentials (IP) beim unelastischen Elektronenstoß Elektronen- und Schwingungsniveaus des Moleküls angeregt werden, können darüber nicht nur Übergänge zu Zuständen des neutralen Moleküls, sondern auch zu verschiedenen Energieniveaus des Molekülionen stattfinden. Im Fall der Ionisation wird die übertragene Energie E für die Ablösung eines Elektrons, für dessen kinetische Energie E_k und die innere Anregung E_s des gebildeten Molekülionen aufgewendet. Man hat also mehrere Energieübertragungs- bzw. Verteilungsfunktionen zu unterscheiden,

1. die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Zustandes der Energie E des neutralen Moleküls, $P_N(E)$; Folgereaktionen sollen nicht zu Ionen führen;
2. die Wahrscheinlichkeit $P_I(E)$ für die Bildung eines positiv geladenen Ions. Dabei gibt das stoßende Elektron die Energie E ab, entweder unter Bildung eines Zustandes E_I des Molekülionen und eines abgelösten Elektrons mit der kinetischen Energie $E_k(E = E_I + E_k)$ oder durch Anregung eines Zustandes der Energie E des neutralen Moleküls, der über Autoionisation zum Molekülion und einem abgelösten Elektron bzw. weniger häufig zu einem positiven und einem negativen Ion führt;
3. die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekülion der Anregungsenergie E_s gebildet wird, $P_{Is}(E)$;
4. die Wahrscheinlichkeit, daß ein abgelöstes Elektron die kinetische Energie E_k besitzt, $P_k(E_k)$;
5. die Summenverteilung $P_\Sigma(E) = P_N(E) + P_I(E)$.

In der vorliegenden Arbeit wird u. a. über die Messung der Verteilungen $P_\Sigma(E)$, $P_k(E)$ und der Verteilung $P_N(E)$ unterhalb des Ionisierungspotentials berichtet.

Über $P_N(E)$ oberhalb IP und $P_I(E)$ liegen bisher keine experimentellen Arbeiten vor; für den Fall des Methan hat PLATZMAN⁷ eine Abschätzung angegeben. Wenig ist bisher über die beim Ionisationsprozeß abgelösten Elektronen bekannt, weil die Messung verhältnismäßig schwierig ist (s. Kapitel Meßanordnung). Bei der Ionisation von n-Heptan² mit Elektronen über 70 eV ist die Winkelverteilung der abgelösten Elektronen praktisch isotrop, die Verteilung $P_k(E_k)$ selbst wurde bisher nicht gemessen.

Bezüglich $P_{Is}(E_s)$ liegen die Verhältnisse etwas günstiger. Unter der Annahme, daß der Wirkungsquerschnitt σ für die Erzeugung eines einfach positiv geladenen Ions aus einem diskreten Zustand linear mit der Energie der stoßenden Elektronen anwächst⁸⁻¹⁰, also $\sigma(E) = \text{const} (E - IP)$ ist, erhält man die Energieübertragungsfunktion $P_{Is}(E_s)$ aus der Summierung der zweiten Differentialquotienten aller Ionisierungskurven im Massenspektrum. Der Geltungsbereich des linearen Schwellengesetzes ist unbekannt. Aus Experimenten mit monoenergetischen Elektronen an einfachen Atomen folgt jedoch, daß sich der Bereich für diese Systeme über mehrere eV erstreckt. Angewendet wurde dieses Verfahren auf Propan und n-Butan¹⁰. Die Ergebnisse zeigen eine Verteilungsfunktion (s. auch Abb. 8) mit einer Halbwertsbreite von ca. 3 eV. Ähnliche Resultate erhält man aus der Auftragung der relativen Häufigkeit einer Ionensorte im Massenspektrum über dem zugehörigen Auftrittspotential. STEVENSON¹¹ hat mit Hilfe dieser Größen mittlere Anregungsenergien für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bestimmt.

Meßanordnung

Die Meßanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Da sie in einer früheren Arbeit² im einzelnen beschrieben wurde, soll hier nur auf die Änderungen gegenüber der dort benutzten Apparatur eingegangen werden.

Bei allen Messungen betrug die Energie der stoßenden Elektronen 70 eV. Die Energieinhomogenität des Elektronenstrahls konnte durch Verwendung einer in-

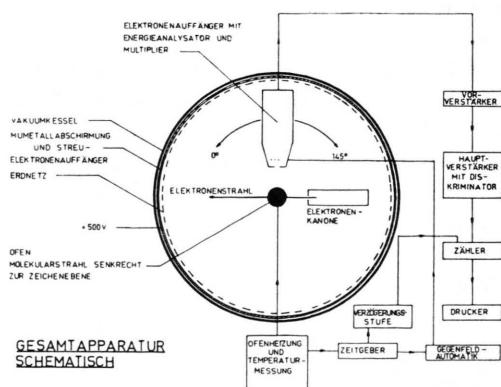


Abb. 1. Schematische Darstellung der Gesamtapparatur.

⁷ R. L. PLATZMAN, Meeting of the California Section, American Chemical Society, January 1962.

⁸ G. H. WANNIER, Phys. Rev. **100**, 1180 [1956]. — S. GELTMAN, Phys. Rev. **102**, 171 [1956].

⁹ J. D. MORRISON, Rev. Pure Appl. Chem. **5**, 22 [1955].

¹⁰ W. A. CHUPKA u. M. KAMINSKY, J. Chem. Phys. **35**, 1991 [1961].

¹¹ D. P. STEVENSON, Radiation Res. **10**, 610 [1959].

direkt geheizten Oxydkathode auf 0,3 eV Halbwertsbreite verringert werden. Der Strahlstrom beträgt einige 10^{-8} A. Der gesamte Streuraum ist mit einer 2 mm dicken Mumetal-Abschirmung umgeben; das Restmagnetfeld im Streuraum beträgt weniger als 5 mG.

Der Molekularstrahl kann in einem Tantalofen bis auf ca. 1000 °C aufgeheizt werden. Um Magnetfelder infolge der Ofenheizung zu vermeiden, wird während der Heizzeit nicht gezählt. Die Temperaturänderung während des Zählens ist zu vernachlässigen.

Das von 0° bis 145° schwenkbare Auffängersystem (Abb. 2) besteht aus einer Kombination von einem Gegenfeld und einem Analysator aus planparallelen Platten¹². Zwischen beiden befinden sich eine Einzellinse

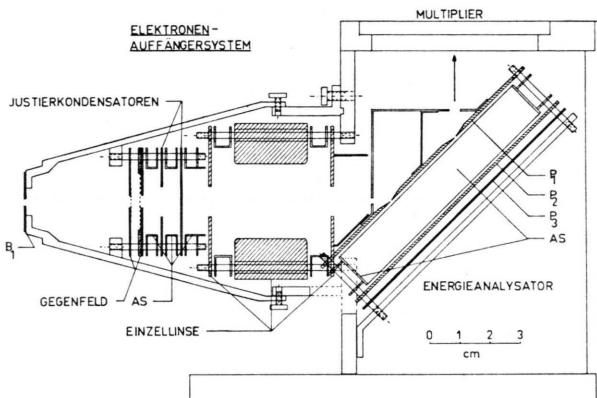


Abb. 2. Elektronen-Auffängersystem; alle Potentiale rechts vom Gegenfeld sind mit dem Gegenfeldpotential veränderlich. AS Abschirmung, P_1 und P_2 Kondensatorplatten, P_3 Absaugplatte zur Aufnahme von an Metalloberflächen gestreuten Elektronen.

und zwei Justierkondensatoren. Die aus dem Austrittsspalt des Analysators tretenden Elektronen werden über einen Multiplier mit einer Zählanordnung nachgewiesen. Der Analysator ist auf eine feste Durchlaßenergie E_a eingestellt, im vorliegenden Fall meistens 3 eV. Durchläuft das Gegenfeld die Werte zwischen 0 und der Primärenergie E_p der stoßenden Elektronen vermindert um die Durchlaßenergie E_a , dann erhält man das Elektronenstoßspektrum zwischen den Energieverlusten $E_p - E_a$ und 0. Die Spaltbreiten des Analysators betragen 0,5 mm, der entsprechende Durchlaßbereich ist etwa 7% von E_a . Da der Analysator mit konstanter Durchlaßenergie betrieben wird (bei variabler Gegenfeldspannung), ist die Energiebreite des Auffängersystems und die Nachweisempfindlichkeit unabhängig vom gemessenen Energieverlust der Elektronen. Mit der Energieinhomogenität des Primärelektronenstrahls hat die gesamte Anordnung eine apparativ bedingte Halbwertsbreite der Linien des Elektronenstoßspektrums von ca. 0,4 eV. Die Winkelauflösung der Anordnung beträgt etwa 2°. Abb. 3 zeigt ein Elektronenstoßspektrum von Helium bei einem Streuwinkel von 6°.

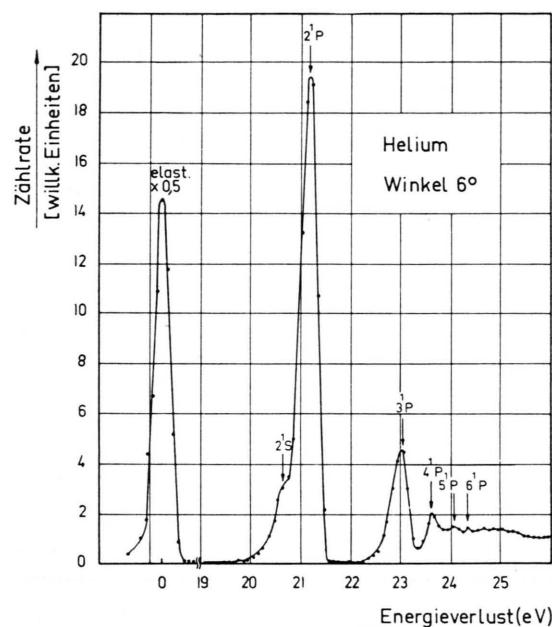


Abb. 3. Elektronenstoß-Spektrum von Helium, Energie der stoßenden Elektronen 70 eV, Streuwinkel 6°.

Besondere Vorsichtsmaßnahmen erfordert die Messung der bei Ionisationsprozessen aus dem Elektronenverband der Moleküle abgelösten Elektronen, weil diese vorwiegend geringe Energien besitzen (0 bis 10 eV). Überwiegend im gleichen Energiebereich liegen nämlich auch Elektronen aus dem Primärstrahl, die einen oder mehrere Wandstoß erlebt haben. Um also die Untergrundrate klein zu machen, sind die Platten P_2 und P_3 des Energieanalysators (Abb. 2) aus Netzen hoher Transmission gefertigt, und zwischen ihnen liegt eine Absaugspannung von ca. 20 V. Auf diese Weise durchfliegen die meisten der zu schnellen Elektronen den Kondensatorraum ohne Wandstoß und solche, die dennoch einen Wandstoß ausgeführt haben, werden in der Mehrzahl nach einem oder zwei Stößen abgesaugt. Bei der Messung niederenergetischer Streuelektronen unter kleinen Streuwinkeln trägt ein weiterer Effekt zur Untergrundrate bei. Trifft nämlich der Elektronenstrahl auf die Blende B_1 , so wird der größte Teil der Elektronen reflektiert, ein Teil davon gelangt auf die Vorderseite der Elektronenkanone und von dort durch die Eintrittsöffnung in B_1 in das Elektronen-Auffängersystem. Die auf diese Weise entstandene Untergrundrate kann ein Vielfaches der echten Gasstreuung im Energiebereich von 0 bis 10 eV ausmachen. Aus diesem Grund wurden auf B_1 und auf der Vorderseite der Elektronenkanone Systeme angebracht, die (zum Streuzentrum hin) aus einem Netz hoher Transmission (auf Erdpotential) bestehen und etwa 5 mm dahinter aus einer Platte, die auf etwa 40 V positiver Spannung liegt. Tritt ein Elektron in ein solches System ein, so wird es zuerst zur Platte hin beschleunigt, verliert beim Wandstoß meistens einen großen Teil seiner Energie

¹² G. A. HARROWER, Rev. Sci. Instr. **26**, 850 [1955].

und kann deshalb beim Zurücklaufen das Gegenfeld nicht mehr überwinden. Auf diese Weise konnte der Untergrund insgesamt um einen Faktor 100 bis 1000 gesenkt werden. Für Streuwinkel oberhalb 10° ist der Untergrund kleiner als 10% der echten Streurate, oberhalb 15° vernachlässigbar. — Diese Verbesserungen wurden erst in einer späteren Phase der vorliegenden Arbeit eingeführt, so daß die bei der Ionisation entstandenen langsamten Elektronen nur bei n-Heptan gemessen wurden.

Meßergebnisse und deren Diskussion

Die Meßkurven setzen sich aus Meßpunkten zusammen, die im Abstand von 0,1, 0,2 oder 0,5 eV folgen. Die Eichung der Energieskala geschieht aus der Lage der elastisch gestreuten Elektronen und ist im allgemeinen besser als $\pm 0,2$ eV. Die Streuraten betragen max. $3 \cdot 10^4$ Elektronen pro sec, die Zählzeiten liegen zwischen 1 und 10 sec; die statistischen Fehler der Streuintensitäten liegen meist zwischen 1 und 3%; im Fall kleiner Zählraten, also bei gro-

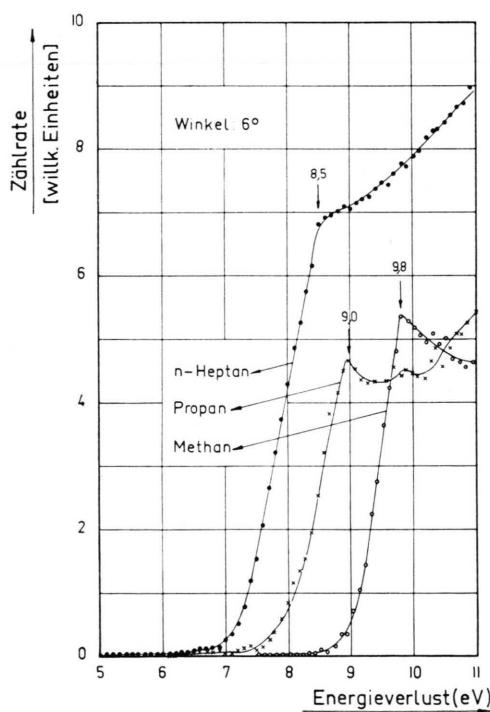


Abb. 4. Elektronenstoß-Spektrum von Methan, Propan und n-Heptan in der Nähe der Einsatzenergie. Energie der stoßenden Elektronen 70 eV. Das Verhältnis der Streuraten zueinander für die drei Gase ist willkürlich.

¹³ J. POTTS JR., J. Chem. Phys. **20**, 803 [1952].

¹⁴ H. OKABE, Phys.-Chem. Colloquium, Freiburg, 19. 12. 1964.

ßen Streuwinkeln, steigen sie bis auf 10%. Die Integration der differentiellen Wirkungsquerschnitte führt zu zusätzlichen Fehlern, so daß die totalen Wirkungsquerschnitte bei großen Energieverlusten (> 16 eV) mit einem Fehler von ca. 20% behaftet sein können.

Die unelastische Streuung von 70 eV-Elektronen an n-Heptan, Propan bzw. Methan ist mindestens mit einem Energieverlust von 6,5 bzw. 7,1 bzw. 8,5 eV verbunden (Abb. 4). Diese Zahlen sind in Übereinstimmung mit absorptionsspektroskopischen Messungen^{4, 5, 13, 14} und Elektronenstoßexperimenten³, bei denen die Energie der Primärelektronen 390 eV beträgt und die Streuung unter 0° beobachtet wird. Die beobachtete Form des Anstiegs (unmittelbar oberhalb der Einsatzenergie) der Streurate mit wachsender Verlustenergie ist zu erwarten, wenn die Minima der Potentialflächen der Moleküle im Grundzustand und im ersten angeregten elektronischen Zustand gegeneinander verschoben sind, also die FRANCK–CONDON-Faktoren für Übergänge zu höher gelegenen Schwingungszuständen mit den Schwingungsquantenzahlen zuerst anwachsen (und dann wieder kleiner werden). Die Breite des Anstiegs (zwischen 1,3 und 2 eV für die untersuchten Moleküle) ist nicht eine Folge der Schwingungsanregung im Grundzustand eines Moleküls, die bei Raumtemperatur und n-Heptan nur etwa 0,25 eV im Mittel beträgt^{15, 16}. Unter der Annahme, daß nur ein elektronischer Zustand beim ersten Anstieg eine wesentliche Rolle spielt, ist der Betrag der auf diesen Zustand übertragenen Schwingungsenergie etwa doppelt so groß wie die Breite des Anstiegs, also etwa 3 eV.

Methan

Die beobachteten Strukturen (Abb. 5) zwischen dem ersten Anstieg der unelastischen Streuung und dem Ionisierungspotential (*IP*) sind schwer zu diskutieren, weil sich in diesem Bereich die elektronischen Zustände zum *IP* hin häufen. Infolge der Reduktion der Symmetrie beim Übergang von Methan (T_d) zum Methanion (C_{3v}) muß der Grundzustand des Ions (13,1 eV) in zwei Zustände aufspalten (JAHN–TELLER-Effekt). 0,5 eV oberhalb des *IP* finden wir bei 3° ein erneutes Ansteigen des Wirkungs-

¹⁵ H. EHRHARDT u. O. OSBERGHAUS, Z. Naturforsch. **15a**, 575 [1960].

¹⁶ K. S. PITZER, Chem. Rev. **27**, 39 [1940].

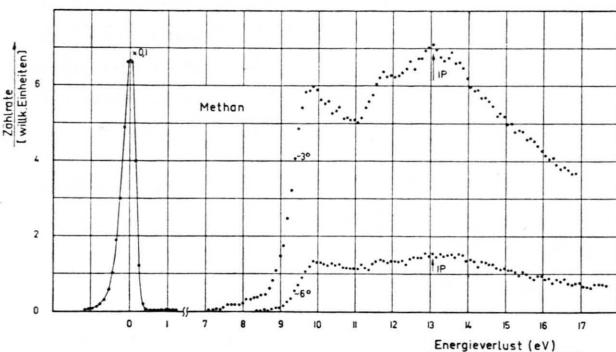


Abb. 5. Elektronenstoß-Spektrum von Methan bei zwei verschiedenen Streuwinkeln, 3° und 6° ; IP Ionisierungspotential.

querschnittes und schreiben diesen Zustand der JAHN-TELLER-Aufspaltung zu. Eine andere Deutungsmöglichkeit ist die Anregung eines Zustandes des neutralen Methans ($0,6\text{ eV}$ oberhalb IP), der u. a. in CH_3^+ und H^- dissoziiert^{17, 18}. Zu höheren Verlustenergien hin nimmt die Zählrate stetig ab, bis sich oberhalb von 19 eV (in der Abb. nicht gezeigt) ein erneuter geringfügiger Anstieg zeigt. In Übereinstimmung damit haben FROST und McDOWELL¹⁹ bei $19,4\text{ eV}$ einen Knick in der Auftrittspotentialkurve von CH_4^+ gefunden; LORQUET²⁰ hat bei $19,30\text{ eV}$ ein zweites Ionisierungspotential von Methan berechnet.

Propan

Abb. 6 zeigt die Intensität der gestreuten Elektronen in Abhängigkeit vom Energieverlust mit verschiedenen Streuwinkeln als Parameter. Die Kurven sind bei 16 eV willkürlich auf 100 normiert, die Intensität der 0° -Kurve an diesem Punkt ist etwa 350-mal größer als die der 27° -Kurve. Der Kurvenverlauf des differentiellen Wirkungsquerschnittes für Propan im Normierungspunkt stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit gleichen Messungen an n-Heptan bei $13,5\text{ eV}$ (Abb. 10) überein. Die Maxima in den Streuraten sind insbesondere in der Vorwärtsrichtung ausgeprägt; oberhalb $11,2\text{ eV}$ geben sie möglicherweise die Lage höherer Ionisierungspotentiale an. Teilweise stimmt die gemessene energetische Lage der Maxima mit errechneten (MO-Theorie)

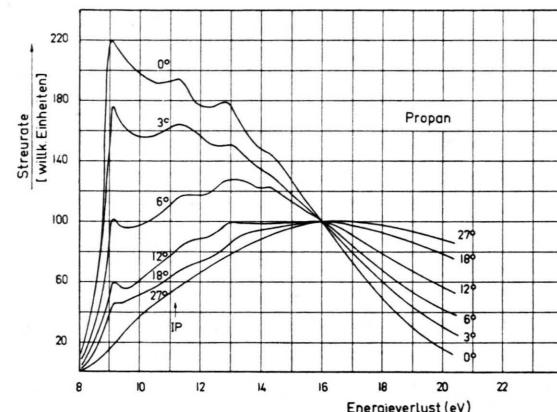


Abb. 6. Elektronenstoß-Spektrum von Propan bei verschiedenen Streuwinkeln. Die Kurven sind bei 16 eV Energieverlust willkürlich auf 100 normiert; IP niedrigstes Ionisierungspotential.

Werten von LORQUET²⁰ (Pfeile in Abb. 7) überein. Ähnliche Rechnungen wurden von HOFFMANN²¹ ausgeführt.

Elektronen, die einen verhältnismäßig großen Energiebetrag beim Stoß verloren haben, werden bevorzugt in große Winkel gestreut, wie aus Abb. 6

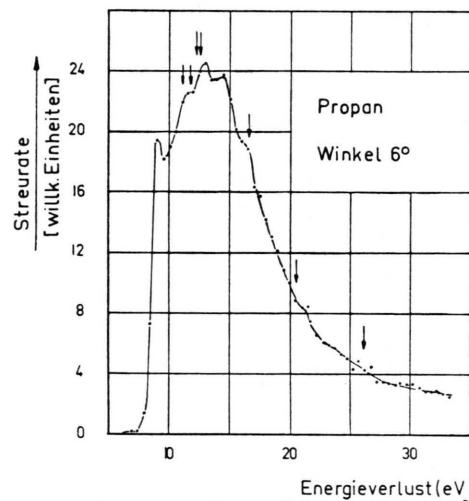


Abb. 7. Elektronenstoß-Spektrum von Propan bei einem Streuwinkel von 6° . Die Pfeile geben die Lage verschiedener Ionisierungspotentiale nach Rechnungen von LORQUET²⁰ an.

¹⁷ C. E. MELTON u. W. H. HAMILL, J. Chem. Phys. **41**, 546 [1964].

¹⁸ B. BREHM, Physikalisches Institut Freiburg, fand bei Photoionisationsmessungen in diesem Energiebereich keinen autoionisierenden Zustand von Methan, auch wurde CH_3^+ noch nicht gebildet. Das schließt diese zweite Deutungsmöglichkeit nicht aus, macht sie aber unwahrscheinlich.

¹⁹ D. C. FROST u. C. A. McDOWELL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **241**, 194 [1957].

²⁰ J. C. LORQUET, ASTM-Conference, Paris 1964. — Siehe auch T. WATANABE, J. Phys. Soc. Japan **16**, 510 [1961].

²¹ R. HOFFMANN, J. Chem. Phys. **40**, 2047 [1964].

zu ersehen ist. Die Häufigkeit derartiger Prozesse ist relativ groß, z. B. werden etwa 35% aller Elektronen, die einen unelastischen Stoß an Propan unter Einbuße von ca. 16 eV Energie ausgeführt haben, in den Winkelbereich zwischen 20° und 180° gestreut. Die gleichzeitige Anregung zweier Valenzelektronen erfordert wenigstens ca. 15 eV; diese Prozesse machen wahrscheinlich nur einen verhältnismäßig kleinen Bruchteil aller hochenergetischer Stöße aus. Hinweise hierzu erhält man aus massenspektrometrischen Messungen, z. B. werden bei einer Primärenergie von 70 eV nur etwa 7 bis 10% doppelt positiv geladener Ionen aus Propan²² gebildet.

Abb. 8 zeigt die Energieabhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnittes für die unelastische Streuung an Propan, die durch Integration der gemessenen

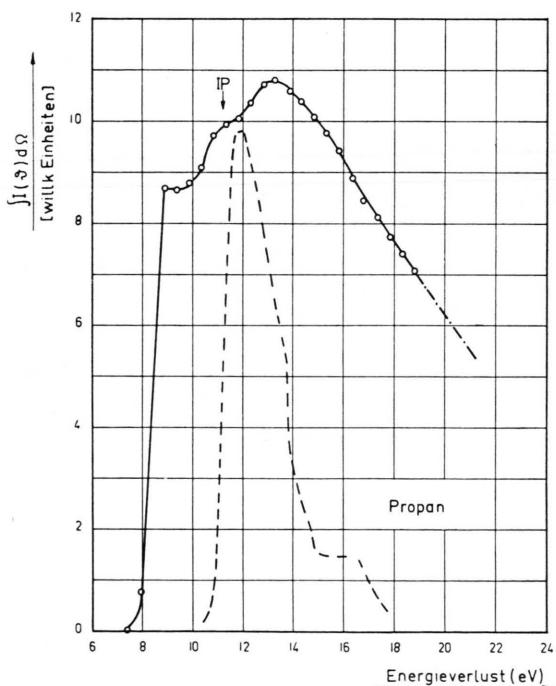


Abb. 8. Totaler Wirkungsquerschnitt für die unelastische Streuung von 70 eV-Elektronen an Propan in Abhängigkeit vom Energieverlust der gestreuten Elektronen [$P_{\Sigma}(E)$, durchgezogene Kurve]; IP niedrigstes Ionisierungspotential. Die gestrichelte Kurve ist einer Arbeit von CHUPKA und KAMINSKY¹⁰ entnommen und gibt die Funktion $P_{IS}(E_s)$ wieder. Die Ordinatenverhältnisse der beiden Kurven zueinander sind willkürlich.

²² R. FUCHS und R. TAUBERT (Z. Naturforschg. **19a**, 1181 [1964]) haben abgeschätzt, daß ca. 10% aller Ionen aus Propan in Form von Bruchstücken mit großer kinetischer Energie im Massenspektrum erscheinen und verweisen auf die Möglichkeit der Entstehung dieser Ionen aus doppelt

differentiellen Wirkungsquerschnitte errechnet wurde [$P_{\Sigma}(E)$ und unterhalb IP die Funktion $P_N(E)$]. In die gleiche Abbildung ist die Verteilung der übertragenen Anregungsenergie $P_{IS}(E_s)$ gestrichelt eingezeichnet, die unter den eingangs gemachten Voraussetzungen aus der Summierung der zweiten Differentialquotienten aller Ionisierungskurven^{9, 10} im Massenspektrum von Propan gewonnen wurde. Sie ist der Arbeit von CHUPKA und KAMINSKY¹⁰ entnommen. Die Normierung ist willkürlich und steht in keiner Beziehung zu den Zahlenwerten des totalen Wirkungsquerschnittes. Während die Halbwertsbreite der Anregungsverteilung $P_{IS}(E_s)$ nur etwa 3 eV beträgt, ist die der Verteilung des totalen Wirkungsquerschnittes oberhalb IP etwa 10 eV. Der Unterschied zwischen diesen beiden Verteilungsfunktionen liegt [abgesehen von $P_N(E)$, s. u.] natürlich an dem Betrag der Energie E_k , den die bei der Ionisation abgelösten Elektronen wegtragen. E_k ist definitionsgemäß in $P_{IS}(E_s)$ nicht enthalten im Gegensatz zu den Funktionen $P_{\Sigma}(E)$ und $P_I(E)$. Es gilt

$$E = IP + E_s + E_k.$$

Bei einer Energie E können im allgemeinen verschiedene Ionisierungszustände IP gebildet werden mit jeweils unterschiedlicher Anregungsenergie E_s , so daß auch E_k verschiedene Werte annehmen kann. Trotz dieser komplizierten Verhältnisse lassen sich aus dem Vergleich der Verteilung $P_{IS}(E_s)$ und $P_{\Sigma}(E)$ qualitative Schlüsse bezüglich der Funktion $P_k(E_k)$ ziehen. Unter der Annahme der Richtigkeit der gestrichelten Kurve besitzen die bei der Ionisation abgelösten Elektronen eine Energieverteilung, die ein Maximum im Bereich zwischen etwa 2 und 4 eV und einem intensitätsreichen und zu großen Energien reichenden Schwanz aufweist (s. auch Abb. 13). Daran ändert auch eine möglicherweise oberhalb IP vorhandene große Zahl von Zuständen des neutralen Moleküls [$P_N(E)$] nichts, da diese vorzugsweise nur wenig oberhalb IP liegen müssen und damit die Intensitätsverteilung der abgelösten energiereichen Elektronen praktisch nicht beeinflussen.

n-Heptan

Die Ergebnisse der unelastischen Streuung von 70 eV-Elektronen an n-Heptan (Abb. 9–11) sind

geladenen Molekülionen. — Auftrittspotentialmessungen an solchen Anfangsenergie-Satelliten von H. EHRHARDT und T. TEKAAT (Z. Naturforschg. **19a**, 1382 [1964]) haben ergeben, daß ein Teil dieser Prozesse auch aus einfach geladenen Molekülionen resultiert.

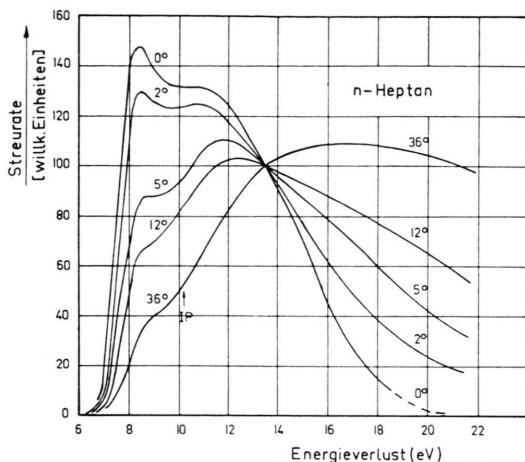


Abb. 9. Elektronenstoß-Spektrum von n-Heptan bei verschiedenen Streuwinkeln. Die Kurven sind bei 13,5 eV Energieverlust willkürlich auf 100 normiert. IP niedrigstes Ionisierungspotential. Energie der stoßenden Elektronen 70 eV.

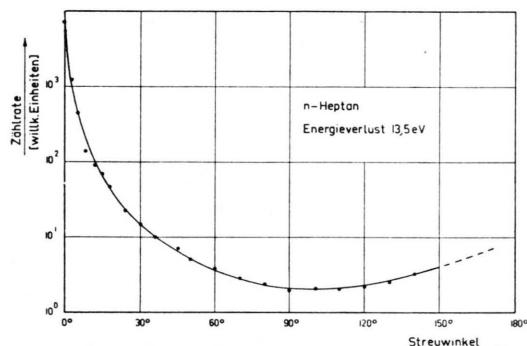


Abb. 10. Differentieller Wirkungsquerschnitt für die unelastische Streuung bei einem Energieverlust der stoßenden Elektronen von 13,5 eV.

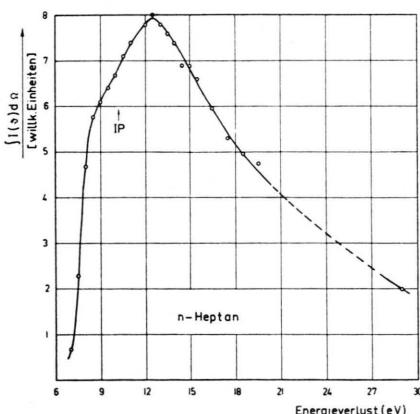


Abb. 11. Totaler Wirkungsquerschnitt für die unelastische Streuung von 70 eV-Elektronen an n-Heptan in Abhängigkeit vom Energieverlust der gestreuten Elektronen [$\Sigma(E)$]. IP niedrigstes Ionisierungspotential.

den Propanmessungen sehr ähnlich. Entsprechend der größeren Dichte der elektronischen Zustände sind Strukturen oberhalb des niedrigsten Ionisierungspotentials kaum vorhanden. Die Streuintensitäten bei verschiedenen Winkeln sind für einen Energieverlust von 13,5 eV willkürlich auf 100 normiert, die im Normierungspunkt gemessene Winkelabhängigkeit ist in Abb. 10 dargestellt. Abb. 11 zeigt die Energieabhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnittes der unelastischen Streuung. Wiederum sind die Ergebnisse für Heptan den Werten von Propan auffallend ähnlich (abgesehen von den Streuraten der beiden Gase, die sich bei sonst gleichen Versuchsverhältnissen etwa wie 2 : 1 verhalten), z. B. stimmen die Lage der Maxima und die Halbwertsbreiten der beiden Kurven auf wenige Zehntel eV überein, obgleich in n-Heptan die Zahl der Valenzelektronen und die räumliche Ausdehnung mehr als doppelt so groß ist. Allerdings ist die gleichzeitige Anregung zweier Valenzelektronen erst oberhalb 15 eV zu erwarten und die Wirkungsquerschnitte für derartige Prozesse scheinen klein zu sein.

Im Fall des n-Heptan wurden auch die bei der Ionisation abgelösten Elektronen gemessen. Diese können natürlich grundsätzlich nicht von den unelastisch gestreuten Elektronen unterschieden werden, jedoch zeigt die Energieverteilung der gestreuten Elektronen zwei ausgeprägte Maxima (Abb. 12), wenn nur die Energie der stoßenden Elektronen groß genug ist. Die Gruppe der Streuelektronen mit kleiner Energie ist vorwiegend den bei der Ionisation entstandenen Elektronen zuzuordnen, die Gruppe mit großer Energie bzw. kleinem Energieverlust stellen die unelastisch gestreuten Elektronen dar. Die gestrichelten Kurven der Abb. 12 b zeigen die wahrscheinlichen Extrapolationen der Energieverteilungen der einzelnen Gruppen. Gleiche Messungen bei 30 eV Primärenergie zeigen, daß sich die beiden Gruppen praktisch nicht trennen lassen, die Halbwertsbreiten der Einzelgruppen scheinen weitgehend unabhängig von der Energie der stoßenden Elektronen zu sein. Der differentielle Wirkungsquerschnitt $\sigma(\vartheta, E)$ der Elektronen der niederenergetischen Gruppe ist bis auf eine leichte Erhöhung (30%) in Vorwärtsrichtung für alle Werte von E unabhängig vom Winkel. Abb. 13 zeigt den totalen Wirkungsquerschnitt der gesamten unelastischen Streuung an n-Heptan in Abhängigkeit von der Energie der gestreuten Elektronen. Die Energie der stoßenden Elektronen beträgt 70 eV. Da die bei Ionisierungspro-

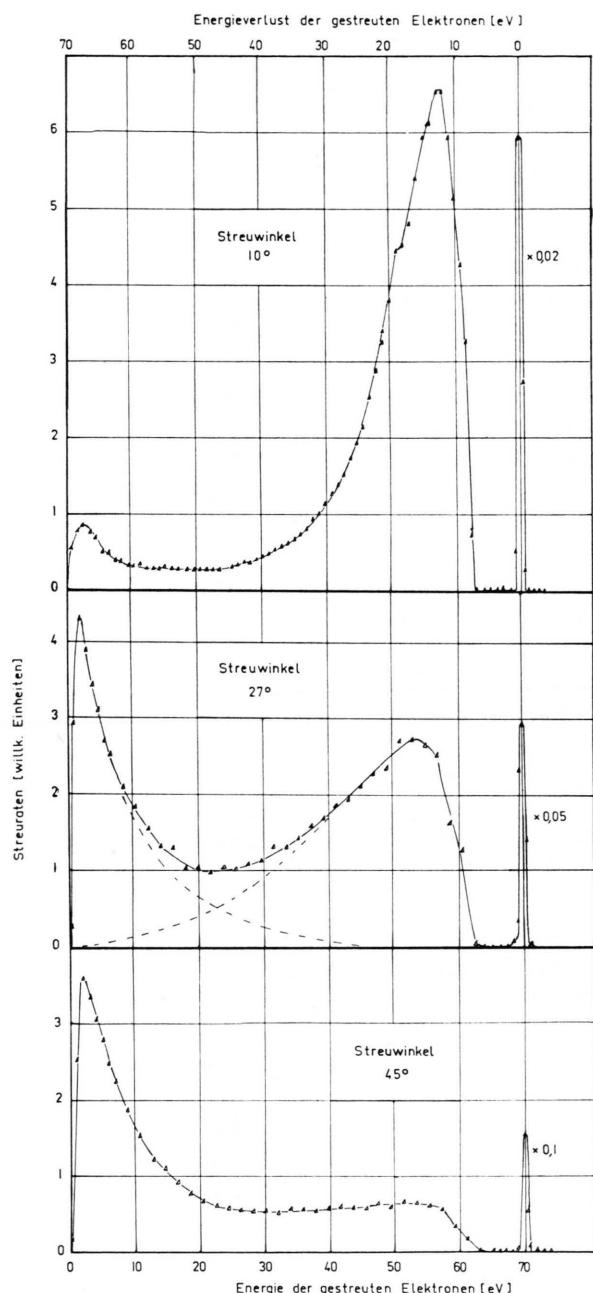


Abb. 12. Elektronenstoß-Spektren von n-Heptan bei drei verschiedenen Streuwinkeln. Die bei der Ionisation aus dem Elektronenverband der Moleküle abgelösten Elektronen besitzen geringe kinetische Energie und sind als Gruppe weitgehend von den unelastisch gestreuten Elektronen (Energieverlust zwischen 7 eV und ca. 40 eV) getrennt. Die gestrichelten Kurvenstücke in Abb. 12 b geben den wahrscheinlichen extrapolierten Verlauf der beiden Gruppen an.

²³ D. BECK u. O. OSBERGHAUS, Z. Phys. **160**, 406 [1960].

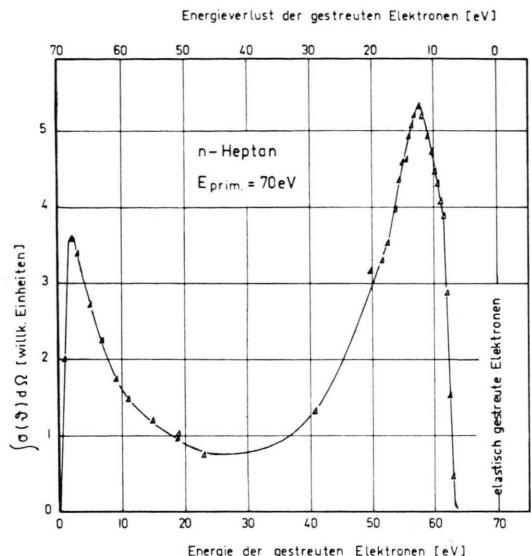


Abb. 13. Totaler Wirkungsquerschnitt für die unelastische Streuung von 70 eV-Elektronen an n-Heptan in Abhängigkeit von der Energie der gestreuten Elektronen. Die niedrenergetische Gruppe gibt $P_k(E_k)$ wieder, die hochenergetische die Funktion $P_{\Sigma}(E)$.

zessen abgelösten Elektronen (also die niedrenergetische Gruppe) nur im Bereich der Streuwinkel von 10° bis 145° gemessen werden konnten, ergeben sich bei der Integration Fehler, die zwar praktisch nicht die Kurvenform der beiden einzelnen Gruppen beeinflussen, wohl aber das Verhältnis

$$\frac{N_{n+i}}{N_i} = \frac{\text{Zahl aller unelastisch gestreuten Elektronen } (30 \leq E_R \leq 64 \text{ eV})}{\text{Zahl aller abgelösten Elektronen } (0 \leq E_R \leq 30 \text{ eV})} .$$

Hierbei ist E_R die „Restenergie“ der Elektronen nach dem Stoß. Dieses Verhältnis ist möglicherweise mit einem Fehler von ca. 30% behaftet. Da N_i wegen der geringen Wahrscheinlichkeit für Prozesse, die zu mehrfacher Ionisation führen, im wesentlichen die Zahl der Ionisationsprozesse angibt, ist

$$N_n = N_{n+i} - N_i$$

gleich der Zahl der Anregungsprozesse ohne Ionisation. Das Verhältnis N_n/N_i ergibt sich aus Abb. 13 zu etwa 0,9, unter Berücksichtigung der oben erwähnten Fehler zu $0,9 \pm 0,2$. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit massenspektrometrischen Untersuchungen^{23, 24}, wobei allerdings nur neutrale Dissoziationsprodukte nachgewiesen wurden. Weiterhin kann man Abb. 13 entnehmen, daß 75% aller Anregungsprozesse ohne Ionisation oberhalb des niedrigsten Ionisierungspotentials liegen.

²⁴ D. BECK u. A. NIEHAUS, J. Chem. Phys. **37**, 2705 [1962].

Wird das zu untersuchende Gas beim Durchströmen des Molekularstrahlofens hochgeheizt, so ändert sich die Energieverteilung der Streuintensität bei festgehaltenen Streuwinkeln (Abb. 14 und 15) außerordentlich stark. Die verhältnismäßig wenig strukturierte Kurve niedriger Temperatur erhält ausgeprägte Maxima und Minima. Auch weniger auffällige Strukturen, z. B. der Knick bei 9 eV bzw. das Nebenmaximum bei 14 eV, sind reproduzierbar.

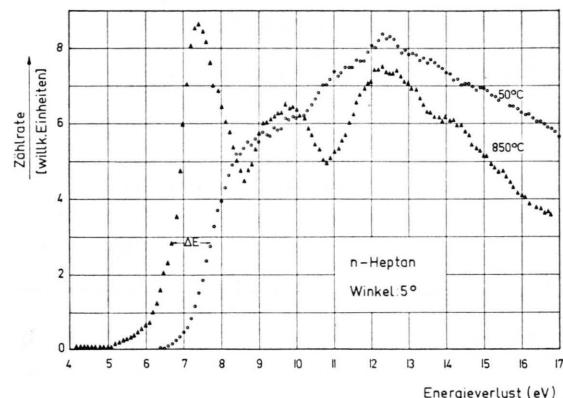


Abb. 14. Elektronenstoß-Spektrum von n-Heptan (Streuwinkel 5°) bei niedriger und hoher Gastemperatur. ΔE zeigt die Verschiebung der Einsatzenergie für die unelastische Streuung infolge der erhöhten Gastemperatur. Die Intensitätsverhältnisse der beiden Spektren zueinander sind willkürlich gewählt.

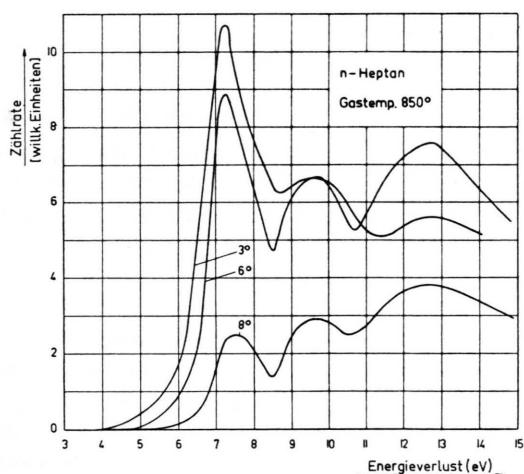


Abb. 15. Elektronenstoß-Spektrum von n-Heptan bei drei verschiedenen Streuwinkeln und einer Gastemperatur von 850°C . Die Intensitätsverhältnisse der drei Kurven sind willkürlich gewählt.

Durch thermische Zersetzung der Moleküle im Ofen können diese Strukturänderungen nicht verursacht worden sein, da bei den Messungen im heißen Zustand kein Druckanstieg, d. h. kein merklicher An-

teil von Verbindungen auftrat, die mit flüssigem Stickstoff nicht ausfrierbar sind. Es müßte aber angenommen werden, daß bei einem derartigen Verfahren Äthylen, Propylen oder ähnliche schlecht ausfrierbare Verbindungen entstehen. Gesättigte Verbindungen geringerer C-Zahl scheiden wegen der geringen Struktur ihrer Spektren und den höheren Einsatzenergien der inelastischen Streuung ohnehin zur Deutung aus. Aus dem Ofen stammende Verunreinigungen kommen ebenfalls nicht in Frage; das wurde durch Aufnahme des Neonspektrums im heißen und im kalten Zustand des Ofens geprüft.

Das obige Versuchsergebnis unterstützt die Annahme (s. Abschnitt Methan), daß die Minima der Potentialflächen des Grundzustandes und der angeregten elektronischen Zustände gegeneinander verschoben sind. Die Anregung höherer Schwingungsniveaus im Grundzustand der Moleküle führt zu einer Verbreiterung des FRANCK-CONDON-Bereiches, so daß nun Übergänge zu den untersten Schwingungsniveaus der elektronisch angeregten Zustände mit erhöhter Intensität möglich sind. Die Überlappungsintegrale (im Fall zweiatomiger Moleküle) sind für derartige Übergänge besonders groß. — Die Verschiebung des Auftrittspotentials für unelastische Streuung (ΔE in Abb. 14) ist kleiner als die Differenz der gesamten mittleren Schwingungsenergie (ca. 1,8 eV) in den Molekülen der zugehörigen Temperatur.

Die Strukturänderung in der Energieübertragungsfunktion bei erhöhter Schwingungsanregung (also überhöhte Gastemperatur) ist bei der quantitativen Deutung der Temperaturabhängigkeit der Massenspektren^{13, 25} von Bedeutung. Bisher wurde in Ermangelung eines besseren Modells angenommen, daß die für den Zerfall eines Moleküls zur Verfügung stehende innere Energie sich additiv aus der Schwingungsenergie des Moleküls und der beim Elektronenstoß übertragenen Anregungsenergie zusammensetzt. Der Verlauf der Anregungsfunktion zeigt aber nach den Versuchsergebnissen der Abb. 14 und 15 bereits eine starke Temperaturabhängigkeit, so daß das obige Modell in dieser einfachen Form nicht verwendet werden kann. Vielmehr ist die Anregungsfunktion für jede Temperatur experimentell zu bestimmen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die wirksame Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Phys. T. TEKAAT für seine freundliche Hilfe bei einigen Auswertungen und Herrn Prof. Dr. O. OSBERGHAUS für zahlreiche und nützliche Diskussionen.

²⁵ M. L. VESTAL, Symp. on Unimolecular Reactions, Salt Lake City, 1963.