

Nachweis metastabiler Ionen mit langen Lebensdauern

H. TATARCYK und U. VON ZAHN

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 20 a, 1708—1710 [1965]; eingegangen am 25. September 1965)

In order to search for metastable ions with long lifetimes hydrocarbon molecules are ionized by electron impact and the fragment ions preselected by a magnetic spectrometer. Subsequently these selected ions M_0^+ pass a drift tube where they may decay into ions M_1^+, M_2^+, \dots . Behind the drift tube a quadrupole spectrometer is used to analyze the ion current for its mass components M_0^+, M_1^+, \dots .

For selected species of fragment ions M_0^+ of n-butane, n-pentane, and n-hexane it was found that between 10% and 20% of M_0^+ decay in the time interval of 10 μs to 150 μs after ionization. Furthermore, 150 μs after ionization (0.040 ± 0.025)% of mass 86⁺ ions from n-hexane decompose into 56⁺ fragment ions per 1 μs .

Nach der Ionisation vielatomiger Moleküle entsteht eine Vielfalt von Bruchstückionen. Fast alle von ihnen werden innerhalb sehr kurzer Zeit (Größenordnung 10^{-13} s) gebildet. HIPPLE und CONDON¹ beobachteten mit Hilfe eines magnetischen Spektrometers aber auch Ionen, die im feldfreien Raum zwischen Ionenquelle und Magnet dissoziieren, d. h. Mikrosekunden nach der Ionisation.

Die Zeitabhängigkeit dieser „metastabilen“ Übergänge kann in magnetischen Spektrometern nur von ca. 0,5 μs bis 5 μs gemessen werden. Dieser kleine Bereich macht es schwierig, das Zerfallsgesetz zuverlässig aufzustellen. So sind in drei Arbeiten für denselben metastabilen Übergang im n-Butan drei verschiedene Gesetze angegeben: eine Zerfallskonstante², drei Zerfallskonstanten³ und ein kontinuierliches Spektrum von Zerfallskonstanten⁴.

Um auch Zerfälle im 100 μs -Bereich nachzuweisen, wurde die in Abb. 1 schematisch dargestellte

Apparatur gebaut. Zur näheren Beschreibung sei definiert:

Mutterionen M_0^+ mit der Anzahl N_0 : In F_2 eingeschossene Ionen. Bruchstückionen M_i^+ ($i \geq 1$), Anzahl N_i : In F_2 entstehende Ionen. $t=0$: Zeit der Ionisierung. t_1 : Eintritt von M_0^+ in F_2 . t_2 : Austritt aus F_2 . t_3 : Austritt aus F_3 .

Die Apparaturteile F_1 , F_2 und F_3 führen folgende Funktionen aus:

Trennung (F_1):

Aus der Vielzahl der durch Elektronenstoß gebildeten Ionensorten wird die zu untersuchende Sorte M_0^+ mit Hilfe eines kleinen doppelfokussierenden Massenspektrometers⁵ F_1 (Feldradius $r_{\text{magn.}} = 3 \text{ cm}$) ausgesondert und in den Zerfallsraum F_2 eingeschossen.

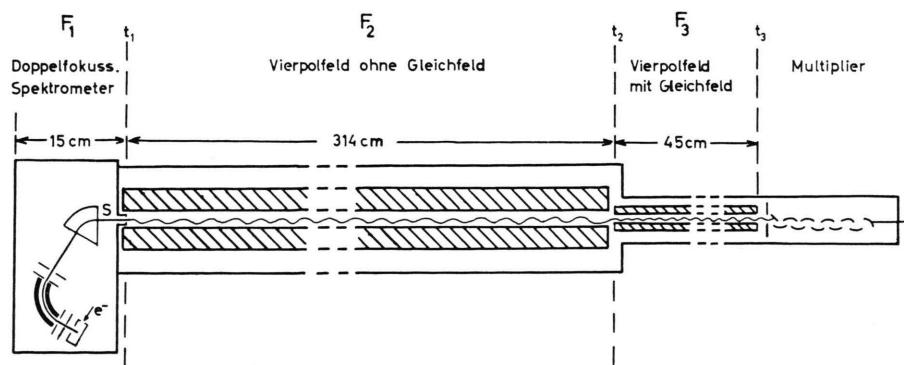


Abb. 1. Apparatur (schematisch).

¹ J. A. HIPPLE u. E. U. CONDON, Phys. Rev. 68, 54 [1945].

² J. A. HIPPLE, Phys. Rev. 71, 594 [1947].

³ N. D. COGGESHALL, J. Chem. Phys. 37, 2167 [1962].

⁴ J. C. SCHUG, J. Chem. Phys. 40, 1283 [1964].

⁵ E. G. JOHNSON u. A. O. NIER, Phys. Rev. 91, 10 [1953]. —

A. O. NIER, Rev. Sci. Instrum. 31, 1127 [1960].



Zerfall (F_2):

In F_2 bewirkt ein ohne Gleichfeld betriebenes elektrisches Vierpolfeld⁶, daß gleichzeitig sowohl aus F_1 injizierte Ionen M_0^+ als auch in F_2 entstehende Bruchstückionen M_i^+ stabile Bahnen entlang der Feldachse beschreiben (Feldradius $r_0 = 3$ cm, Frequenz $\nu = 2,6$ MHz).

Nachweis (F_3):

Die aus F_2 austretenden Mutterionen M_0^+ und Bruchstückionen M_i^+ werden durch ein normales Massenfilter (mit Gleichfeld) nach spezifischer Ladung e/m analysiert ($r_0 = 0,5$ cm, $\nu = 2,6$ MHz). Zur Verstärkung des aus F_3 austretenden Ionenstromes dient ein 17-stufiger Ionensmultiplizier.

Betrachtet man der Einfachheit halber Dissoziationen einer Ionensorte M_0^+ in nur eine geladene Bruchstücksorte M_1^+ , so liefert die hier angewandte Meßmethode die Intensitäten und damit die Anzahl N_1 der zwischen t_1 und t_2 entstandenen Bruchstückionen und die Anzahl N_0 der Mutterionen zur Zeit t_3 .

Schreibt man für die Abnahme der N_0 :

$$dN_0(t) = -N_0(t) \cdot g(t) \cdot dt,$$

so wird wegen

$$-dN_0(t) = +dN_1(t)$$

nach Integration:

$$\int_{t_1}^{t_2} g(t) dt = \ln \left(1 + \frac{N_1(t_2) - N_1(t_1)}{N_0(t_3)} \exp \left\{ - \int_{t_2}^{t_3} g(t) dt \right\} \right). \quad (1)$$

Die Exponentialfunktion weicht im allgemeinen nur sehr wenig von 1 ab und kann als Korrektur betrachtet werden. Aus Gl. (1) kann nach Messung der Größen $N_0(t_3)$ und $[N_1(t_2) - N_1(t_1)]$, Variation von t_1 oder t_2 sowie Differentiation die Zerfallsfunktion $g(t)$ zu diesen Zeiten bestimmt werden. Zu beachten ist, daß in dieser Rechnung auch die Mutterionen enthalten sind, die wegen zu kleiner innerer Energie gar nicht metastabil zerfallen können.

Die ersten Experimente wurden an n-Butan, n-Pentan und n-Hexan zunächst ohne Variation der Flugzeit ($t_2 - t_1$) bei einer Energie der ionisierenden Elektronen von 100 eV und einem Strom von 100 μA durchgeführt. Abb. 2 zeigt ein Spektrum

des aus F_2 austretenden Ionenstromes. Nach vorheriger Massenidentifizierung bei hohem Auflösungsvermögen werden die Intensitätsverhältnisse bei niedrigem Auflösungsvermögen bestimmt, weil dann die Transmission für alle Massen nahezu gleich ist. Bei Dissoziation in eng benachbarte Massen muß entsprechend korrigiert werden.

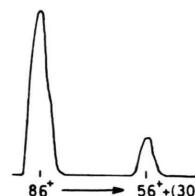


Abb. 2. Spektrum eines metastabilen Überganges im n-Hexan: Mutterpeak 86^+ mit Bruchstückpeak 56^+ zwischen $11 \mu s$ und $148 \mu s$ entstandener Ionen.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse bezüglich der untersuchten Zerfallsprozesse aufgeführt. Die letzte Spalte gibt das Verhältnis

$$x = [N_i(t_2) - N_i(t_1)] / N_0(t_1)$$

in Prozent an, also das Verhältnis der gemessenen Bruchstückintensität zur Intensität der Mutterionen zum Zeitpunkt des Einschusses in F_2 .

Molekül	Prozeß $M_0^+ \rightarrow M_i^+ + M_N$	t_1 μs	t_2 μs	x %
n-Hexan	$86 \rightarrow 56 + (30)$	11	148	19 ± 3
	$71 \rightarrow 43 + (28)$	9	123	10 ± 2
	$57 \rightarrow 41 + (16)$	7	99	$8,5 \pm 2$
n-Pentan	$72 \rightarrow 56 + (16)$	9	125	$2,7 \pm 0,4$
	$72 \rightarrow 42 + (30)$	9	125	15 ± 2
	$57 \rightarrow 41 + (16)$	7	99	11 ± 2
n-Butan	$58 \rightarrow 43 + (15)$	7	101	$4,5 \pm 1$
	$58 \rightarrow 42 + (16)$	7	101	$7,5 \pm 2$

Tab. 1. Ergebnisse der Messungen.

Die angegebenen Fehler wurden aus mehreren Messungen abgeschätzt. Aus weiter unten dargelegten Gründen war es notwendig, für alle Übergänge die Druckabhängigkeiten zu bestimmen, um auf $p \rightarrow 0$ extrapoliieren zu können. Die Meßwerte enthalten keine Korrekturen dafür, daß die Bruchstückionen den Multiplizier mit weniger Energie als die eingeschossenen Ionen erreichen (ein Teil der kinetischen Energie geht bei der Dissoziation mit dem neutralen Bruchstück verloren). Für Bruchstückionen könnte daher die Konversion in Elektronen kleiner als für Mutterionen sein.

Mit der Ausnahme $72^+ \rightarrow 56^+ + (16)$ im n-Pentan sind alle Übergänge auch in Mass Spectral Data⁷

⁷ Catalog of Mass Spectral Data (American Petroleum Institute Research Project 44), Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania.

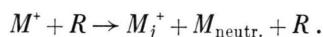
⁶ W. PAUL, H. P. REINHARD u. U. v. ZAHN, Z. Phys. **152**, 143 [1958].

aufgeführt, d. h., alle nach kurzen Zeiten stattfindenden Prozesse treten auch nach langen Zeiten auf.

Außerdem kann die Aussage gemacht werden, daß *mindestens* der angegebene Prozentsatz x von in F_2 eingeschossenen Ionen zur Zeit t_1 sich in einem angeregten Zustand befindet, von dem aus metastabile Zerfälle möglich sind. Der hier gefundene hohe Anteil x kann nicht mit den in den Arbeiten^{2,3} bei kurzen Zeiten gemessenen Zerfallskonstanten erklärt werden. Quantitativ findet man Übereinstimmung mit der statistischen Theorie⁸, die ein kontinuierliches Spektrum von Zerfallskonstanten voraussagt.

Der Einfluß von Stoßeffekten mit Restgasmolekülen R auf die gemessenen Intensitäten der M_0^+ und M_i^+ zeigt sich in:

a) Stoßinduzierten Zerfällen:



b) Umladungen:



c) Änderungen der Flugbahnen nach dem Stoß derart, daß die Ionen dem Nachweis verlorengehen.

Der unter b) genannte Effekt ist nachzuweisen, indem z. B. Krypton-Ionen in F_2 eingeschossen werden und Stickstoff als Stoßgas in F_2 , F_3 eingelassen wird. Im Spektrum findet man neben Kr^+ -Ionen auch einen Peak auf der Massenzahl des Stoßgases.

Das Vakuum in F_2 , F_3 ist im interessierenden Bereich als unabhängig von dem in F_1 anzusehen, da nur durch den kleinen Spalt S (Abb. 1) eine Verbindung dieser Apparaturteile besteht. So ist es möglich, bei konstanter eingeschossener Intensität die Druckabhängigkeit des Auffängerstromes zu bestimmen. Die Abb. 3 zeigt für einzelne Ionensorten typische Kurven:

1. Die Intensität der eingeschossenen Ionen nimmt exponentiell mit dem Druck ab.
2. Die Intensität metastabiler Bruchstücke verschwindet nicht mit $p \rightarrow 0$.

⁸ H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci. US **38**, 667 [1952]. — H. M. ROSENSTOCK, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, J. Chem. Phys. **23**, 2200 [1955].

3. Deutlicher als hier zeigt eine Darstellung mit linearer Ordinate, daß für nur stoßinduzierte Bruchstücke mit $p \rightarrow 0$ auch die Intensität $I \rightarrow 0$ geht.

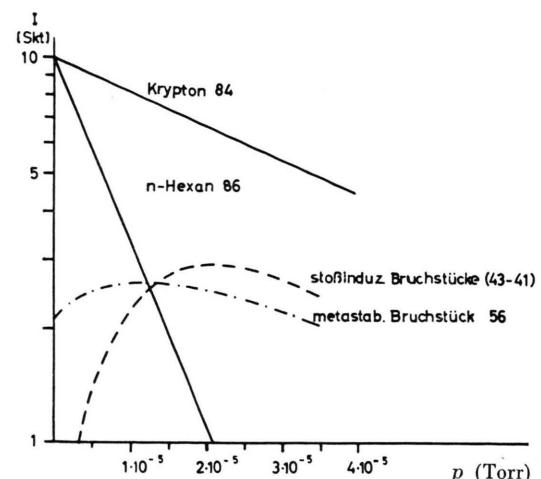


Abb. 3. Auffängerstrom als Funktion des Druckes im Zerfallsraum F_2 für in F_2 injizierte n-Hexan- und Kryptonionen, sowie für aus n-Hexan 86 $^+$ in F_2 entstandene Bruchstückionen. (Stoßgas: N₂. Flugzeit: $t_2 - t_1 \approx 148 \mu s - 11 \mu s$.)

Bei den Messungen wurde als bestes Vakuum ca. $6 \cdot 10^{-7}$ Torr erreicht.

Um die Zeitabhängigkeit der Bruchstückintensität zu bestimmen, wurde bisher nur t_2 variiert: Dazu wird allen Vierpolelektroden in F_2 dieselbe Gleichspannung zugeführt, die das Potential der Feldachse bezüglich „Erde“ festlegt. Je nach Wahl dieser Spannung lassen sich eingeschossene Ionen abbremsen oder auch nachbeschleunigen.

Wenn mit dieser Methode auch Zeiten $t_2 > 1000 \mu s$ erreicht werden können, so macht die durch den längeren Flugweg bedingte höhere Stoßzahl mit Restgasmolekülen verbunden mit einer flugzeitabhängigen Transmission die Meßfehler ziemlich groß.

Am n-Hexanübergang $86^+ \rightarrow 56^+ + (30)$ findet man für die Zerfallsfunktion bei $t_2 = 150 \mu s$:

$$g(t_2) = (4,0 \pm 2,5) \cdot 10^2 \text{ s}^{-1},$$

d. h., zu dieser Zeit zerfallen in $1 \mu s$ noch $(0,04 \pm 0,025)\%$ der vorhandenen Mutterionen.

Um genauere Ergebnisse zu erhalten, sind apparative Verbesserungen erforderlich, die die oben genannten Störeffekte betreffen.