

dürfte das Auftreten eines verhältnismäßig intensiven Molekülionen-Peaks im FI-Spektrum des Neopentan sein<sup>6</sup>. Während bisher in Elektronenstoß-Massenspektren auch unterhalb des Appearance-Potentials der Bruchstückionen der Masse 57, die den intensivsten Peak verursachen, keine Molekülionen nachgewiesen werden konnten, erreichen sie in FI-Spektren relative Intensitäten von einigen Prozent.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit durch Sachbeihilfen.

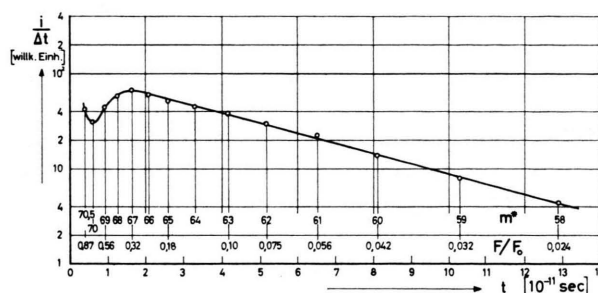


Abb. 8. Abhängigkeit der Zerfallsrate  $z$  ( $\sim i/\Delta t$ ) für die Bildung des Bruchstückions der Masse 71 aus Ionen der Masse 89 von der Lebensdauer dieser Ionen.  $i/\Delta t$  wurde aus der in Abb. 7 gezeigten Ionenstromkurve berechnet.

## Zur Temperaturabhängigkeit der Felddissoziation von Molekülionen

H. KNÖPPEL \* und H. D. BECKEY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **21 a**, 1930—1945 [1966]; eingegangen am 27. Juli 1966)

The temperature dependence of field dissociation of organic molecular ions as described in this paper can be interpreted qualitatively by means of simple models.

Very fast decomposition processes, occurring about  $10^{-12}$  sec after field ionization, are not only due to the lowering of the dissociation energy by the field, but also due to fluctuation of vibrational energy, especially at higher temperatures.

The fragment ion intensities are increased by formation of adsorbed layers on the tip anode at low temperatures, especially with substances having high dipole moments.

In the case of molecules containing a polar group and an alkyl chain, only the former is ordered preferentially, with the dipole moment parallel to the field lines, whereas the latter is relatively mobile in the electric field.

The relative fragment ion intensities depend on the orientation of the alkyl chain relatively to the polar group, however, this effect does not depend appreciably on temperature because of the mobility of the alkyl chain. The only exception from this rule was observed with pentanol. The pentanol molecules are adsorbed at the tip anode with the alkyl chains preferentially parallel to each other. This leads to a preferred formation of  $C_2H_5^+$  fragment ions. With increasing temperature, the adsorbed layer is removed and a statistical orientation of the alkyl chain becomes more important, thus reducing the relative  $C_2H_5^+$  abundance.

Die Entstehung von Bruchstückionen im Feldionen-(abgekürzt: FI-)Massenspektrum des n-Butans wurde auf Grund einer Analyse der Form der Massenlinien von BECKEY auf einen Felddissoziations-effekt zurückgeführt<sup>1</sup>. Felddissoziation wurde danach bei vielen organischen Ionen gefunden. Die FI-Massenspektrometrie erwies sich dabei als eine zur Untersuchung des Dissoziationsverhaltens von Mole-

külionen in hohen elektrischen Feldern geeignete Methode. In einer Reihe von Veröffentlichungen<sup>2-7</sup> wurde insbesondere die Abhängigkeit der Felddissoziation organischer Molekülionen von der elektrischen Feldstärke untersucht. Diese Untersuchungen ergaben Aufschlüsse über den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Verteilung der positiven Ladung in den Molekülionen, deren starken Einfluß

\* Jetzt EURATOM-Ispra.

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

<sup>2</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **16 a**, 505 [1961].

<sup>3</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **17 a**, 1103 [1962].

<sup>4</sup> H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **19 a**, 71 [1964].

<sup>5</sup> H. D. BECKEY u. P. SCHULZE, Z. Naturforschg. **20 a**, 1329 [1965].

<sup>6</sup> H. D. BECKEY u. P. SCHULZE, Z. Naturforschg. **20 a**, 1335 [1965].

<sup>7</sup> H. D. BECKEY et al., Advan. Mass Spectr., Vol. 3, Institute of Petroleum, London 1966, p. 35.



auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit bestimmter Bindungen sowie den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Dissoziationsenergien.

Die vorliegende Arbeit galt der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Felddissoziation bzw. der FI-Massenspektren einer Reihe organischer Molekülonen. Ziel dieser Untersuchungen war, Aufschlüsse über die Kinetik der Felddissoziation und über einige Fragen der Molekül- bzw. Molekülonen-Orientierung zu erhalten.

### I. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit einem konventionellen 60°-Massenspektrometer in Verbindung mit einer Feldionenquelle, wie sie schon früher<sup>3</sup> beschrieben wurde, durchgeführt. Als Feldanode wurden Platinspitzen verwendet, die an einen Wolfram-Trägerdraht punktgeschweißt waren. Der Wolframdraht und mit ihm die Spitzenanode wurden direkt mit Gleichstrom geheizt. Die Temperatur der Spitzenanode wurde aus dem Ohmschen Widerstand des Wolfram-Trägerdrahtes in unmittelbarer Umgebung der Spitze ermittelt.

Es wurde bei so niedrigen Feldstärken gearbeitet, daß die Moleküle vor der Ionisation durch mehrfache Stöße mit der Oberfläche der Spitzenanode bzw. durch längere Verweilzeit an deren Oberfläche thermisch akkommodiert wurden. Die zu untersuchenden Substanzen wurden über einen heizbaren Einlaßteil und ein Gold-leak in die Ionenquelle eingeführt.

### II. Meßergebnisse

Es wurden Messungen an n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, Dipropyläther, Diäthylketon, 1-Pentanol und 2-Methyl-3-Butanol durchgeführt. Die Messungen an Alkoholen dienten hauptsächlich der Untersuchung von Schichtbildung auf der Spitzenanode und damit zusammenhängenden Fragen der Molekülorientierung.

Die Meßergebnisse sind in den Abb. 1 bis 7 wiedergegeben. Es wurde jeweils der Logarithmus der relativen Intensitäten der einzelnen Ionenströme eines Spektrums gegen  $1/T$  aufgetragen. Dabei wurden die Ionenströme derjenigen Massen berücksichtigt, deren relative Intensität 1% und in einigen Fällen, in denen Intensität bzw. Nachweisempfindlichkeit zu gering waren, auch 1% überstieg. Von den Bruchstückionen wurden insbesondere diejenigen berücksichtigt, die durch Sprengung einer C – C-Bindung entstehen.

In früheren Veröffentlichungen<sup>2,8</sup> wurde bereits der Zusammenhang zwischen der Lebensdauer der

Molekülonen und der Form der Fragmentionen-peaks in FI-Massenspektren erläutert. Dabei ergab sich, daß nur solche Bruchstückionen im FI-Spektrum bei ihrer wahren Masse erscheinen (d. h. zum Peakmaximum beitragen), die aus Molekülonen mit Lebensdauern entstehen, welche kleiner oder gleich einer gewissen Zeit  $\Delta t_0$  von der Größenordnung  $10^{-12}$  sec sind. Bruchstückionen, die aus Molekülonen mit längerer Lebensdauer entstehen, verursachen eine Verbreiterung der Bruchstückionen-Peaks in Richtung kleinerer Massen. Das Maß für die Intensität der sehr schnell, d. h. innerhalb  $\Delta t_0$  gebildeten Fragmentionen ist daher die Höhe der im FI-Spektrum auftretenden Peaks, während die Peakfläche ein Maß für die gesamte Fragmentionen-Intensität ist. Die vorliegende Untersuchung gilt der Temperaturabhängigkeit der innerhalb  $\Delta t_0$  erfolgenden Dissoziationsprozesse. In den Abb. 1 bis 7 wurden deshalb als Maß der Fragmentionen-Intensitäten die Höhen ihrer Peaks in den FI-Spektren verwendet.

Zur Bestimmung der relativen Intensitäten wurden außerdem die Flächen derjenigen Bruchstück-peaks ausgewertet, die wesentlich zum Gesamtionenstrom beitrugen. Die Summe der relativen Intensitäten ergibt deshalb in den Abb. 1 – 7 nicht immer den Wert 1, da die den Verbreiterungen der Bruchstückpeaks entsprechenden Ionenströme in den Ausdrücken  $i_{tr}/\Sigma i$  nur im Nenner, nicht aber im Zähler berücksichtigt sind. Für einige Bruchstückionen, deren Peaks in den FI-Spektren verhältnismäßig starke Verbreiterungen zeigten, wurden auch die den Peakflächen entsprechenden relativen Intensitäten in die Abbildungen aufgenommen und durch (F) gekennzeichnet. Außerdem sind die nach einer früher<sup>8</sup> angegebenen Gleichung berechneten Zeiten  $\Delta t_0$  für die einzelnen Bruchstückionen in den Diagrammen angegeben.

Die relativen Fragmentionen-Intensitäten zeigen in der Regel eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Die Kurven  $i_{tr}/\Sigma i \rightarrow 1/T$  steigen bei niedrigen und mittleren Temperaturen mit abnehmendem  $1/T$  angenähert exponentiell an, während der Anstieg in der Regel bei hohen Temperaturen schwächer wird. Der exponentielle Anstieg setzt bei einer Reihe von Substanzen erst oberhalb der Zimmertemperatur ein. In all diesen Fällen muß bei Zimmertemperatur mit der Bildung adsorbierter Schichten auf der Spitzenoberfläche gerechnet werden, worauf später noch eingegangen wird.

<sup>8</sup> H. D. BECKEY u. H. KNÖPFEL, Z. Naturforsch. **21 a**, 1920 [1966].

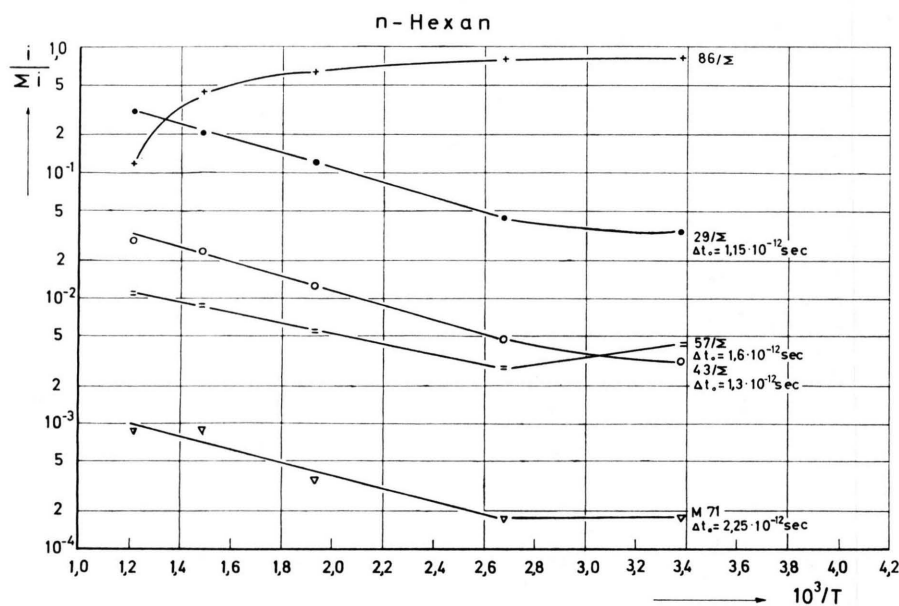


Abb. 1.

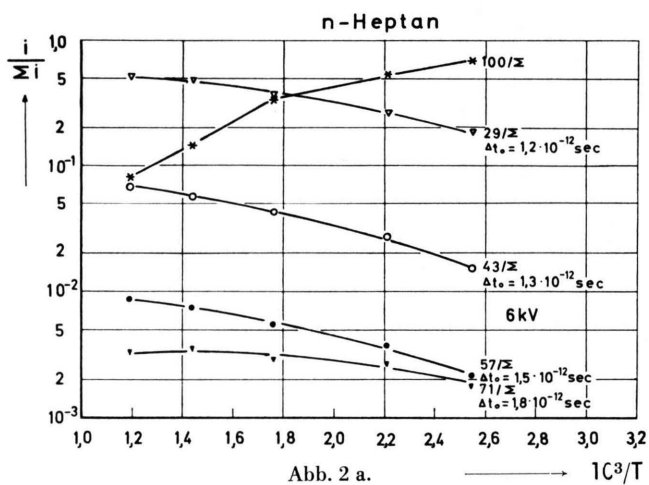


Abb. 2 a.

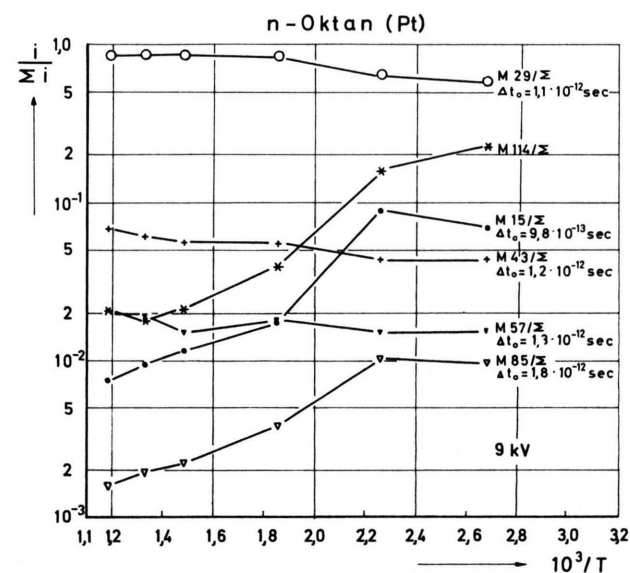


Abb. 3.

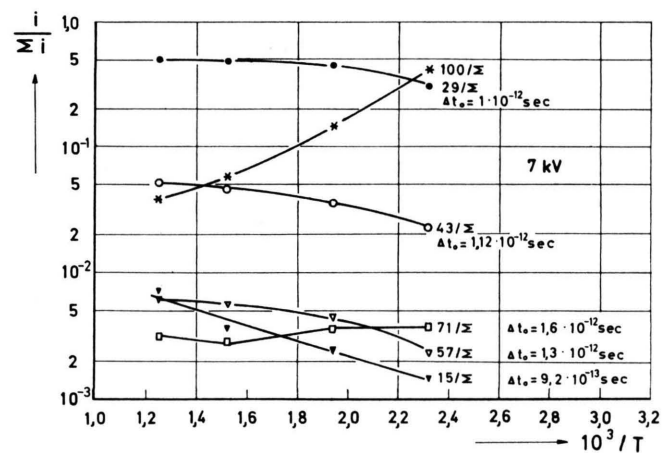


Abb. 2 b.

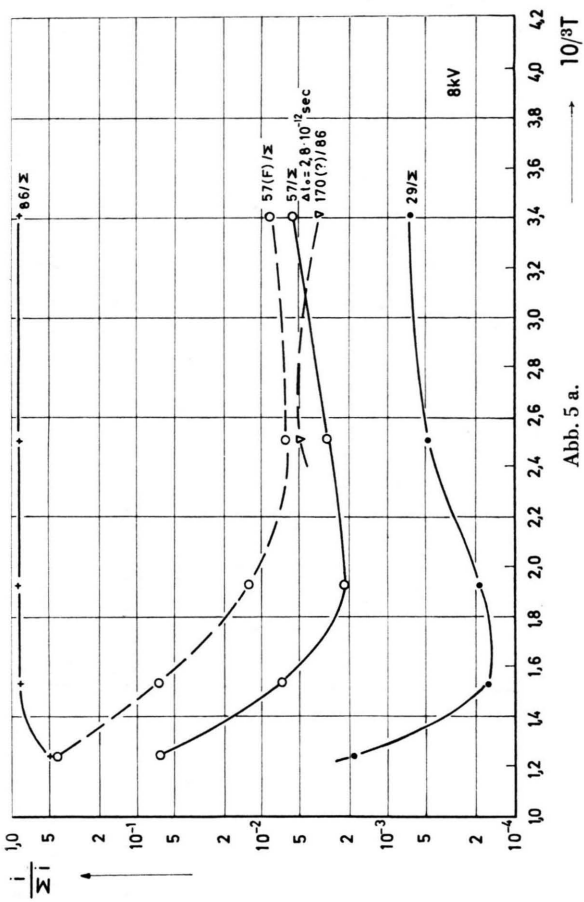


Abb. 5 a.

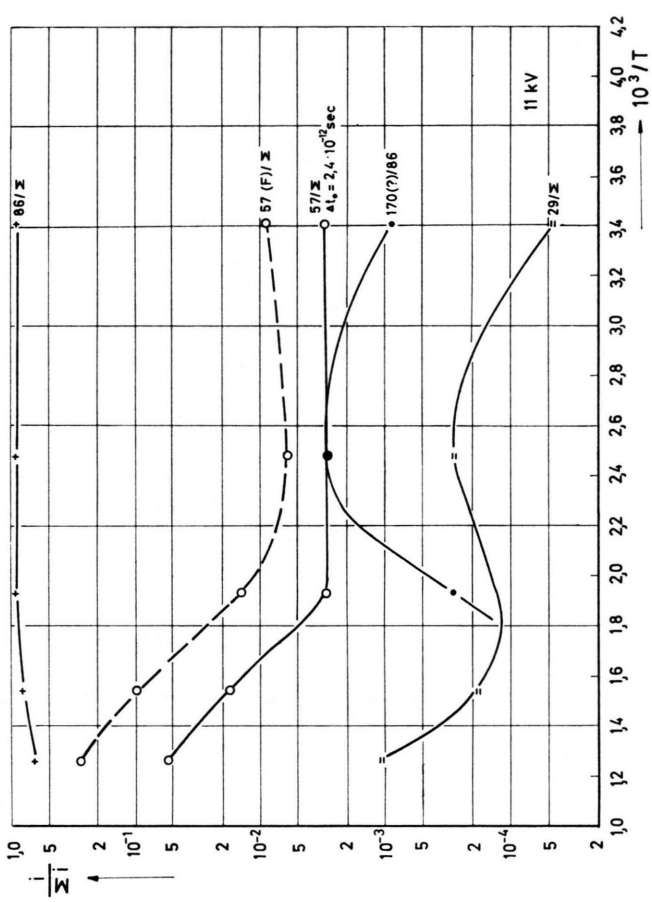


Abb. 5 b.

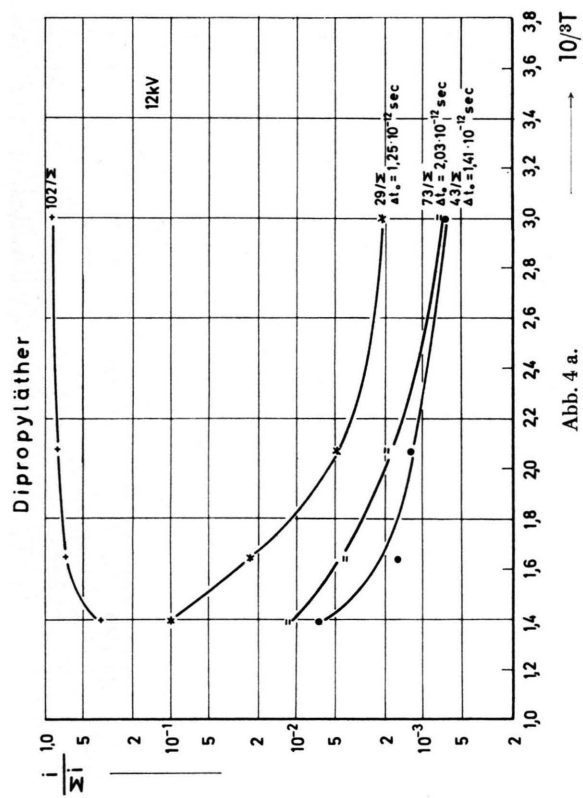


Abb. 4 a.

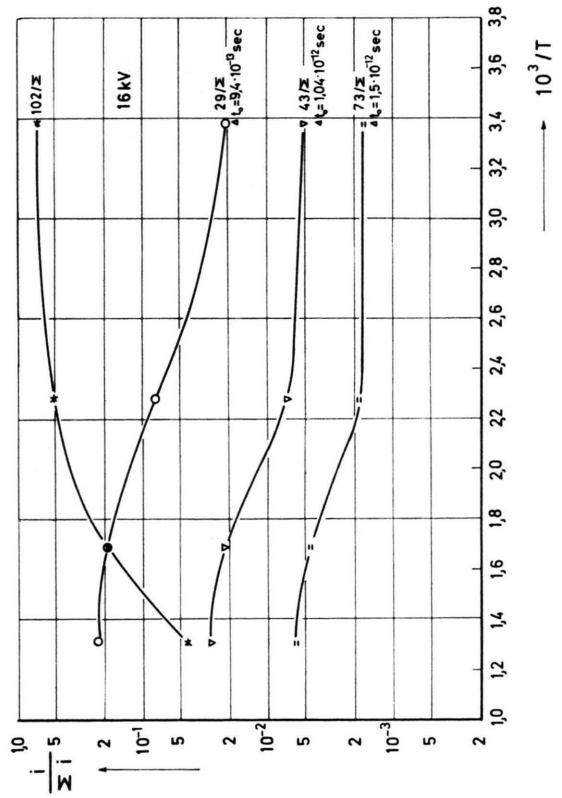


Abb. 4 b.



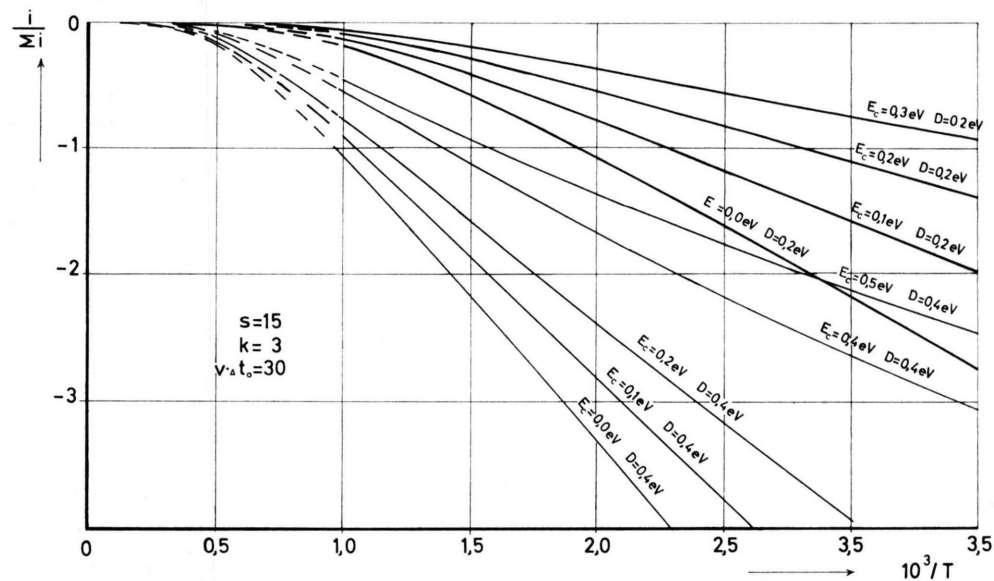
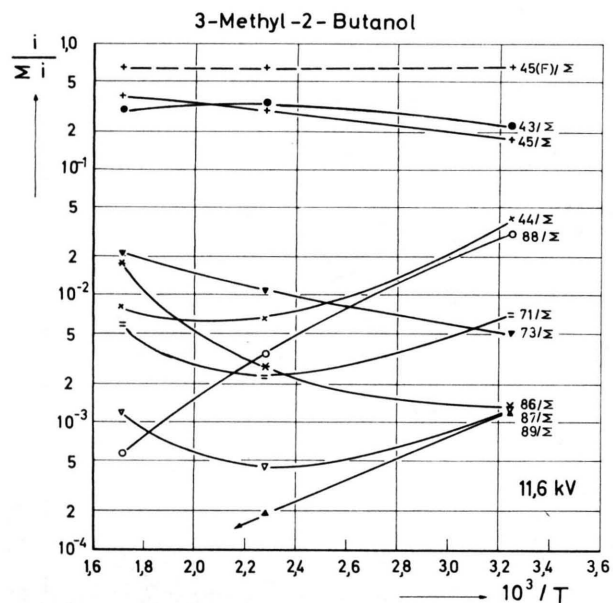
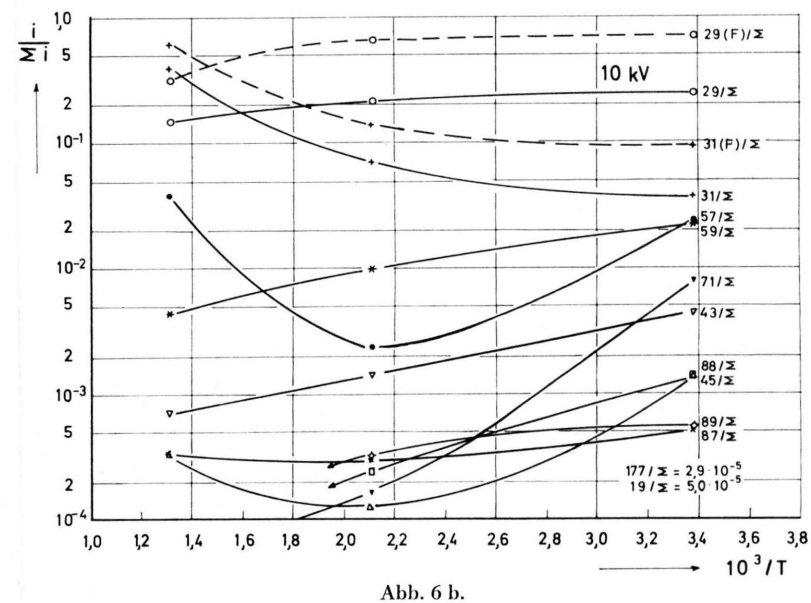
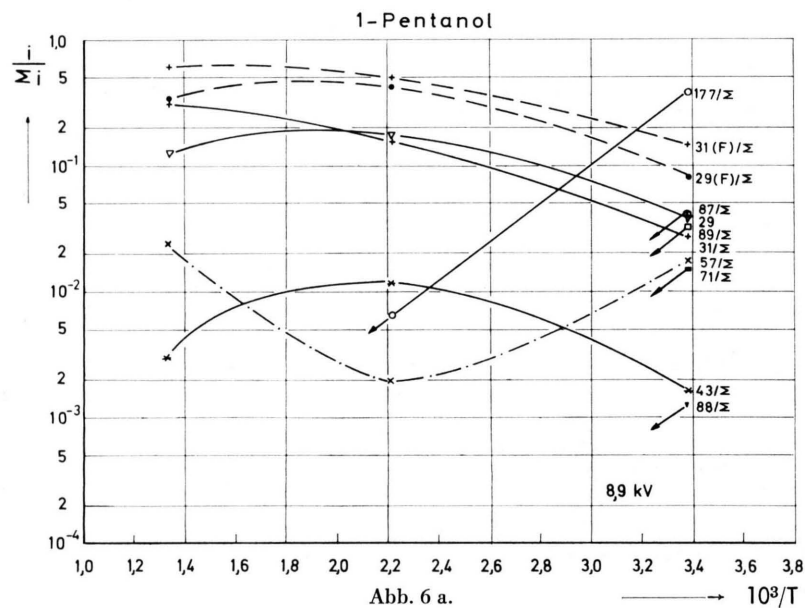


Abb. 1—7. Temperaturabhängigkeit der relativen Ionenströme in den FI-Massenspektren von n-Hexan (1), n-Heptan (2 a, 2 b), n-Oktan (3), Dipropyläther (4 a, 4 b),

### III. Diskussion der Meßergebnisse

In Abschnitt III.1 werden die Meßergebnisse unter der Annahme gedeutet, daß die Fragmentionen auf Grund von Felddissoziation in der Gasphase entstehen. Bei niedrigen Temperaturen trifft diese Annahme infolge von auf der Spitzenoberfläche adsorbierten Schichten nicht immer zu. Der Einfluß solcher Schichten auf die Meßergebnisse wird in Abschnitt III.2 diskutiert. In Abschnitt III.3 werden Einflüsse der Molekülorientierung auf die Meßergebnisse behandelt.

#### 1. Felddissoziation in der Gasphase

Eine exakte Berechnung der Felddissoziation und speziell ihrer Temperaturabhängigkeit ist nur auf quantenmechanischem Wege möglich und würde u. a. die Kenntnis der Potentialflächen der Molekülonen zumindest im Ionengrundzustand zudem unter dem Einfluß eines hohen elektrischen Feldes erfordern. Da Berechnungen dieser Art bisher nicht durchgeführt worden sind (bisher wurden lediglich die Potentialkurven einiger zweiatomiger Molekülonen<sup>9</sup> und die positive Ladungsverteilung im Ionengrundzustand für einige n-Paraffine<sup>10</sup> berechnet), wurde die Felddissoziation mittels eines halbklassischen, vereinfachenden Modells interpretiert<sup>4, 7</sup>. Dieses Modell führte zu einem guten qualitativen Verständnis der Feldstärkeabhängigkeit der FI-Massenspektren. Es wird im folgenden zusammen mit statistischen Überlegungen dazu verwendet, auch die Temperaturabhängigkeit der untersuchten FI-Spektren qualitativ zu deuten.

Neben dem Mechanismus der Ionenbildung unterscheiden sich Elektronenstoß- (kurz ES-) und FI-Massenspektrometrie wesentlich durch den bereits oben erwähnten Umstand, daß bei der letztgenannten Methode nur Fragmentionen aus Molekülonen mit Lebensdauern bis zu etwa  $10^{-12}$  sec zu den Maxima der Bruchstück-Ionenstromkurven beitragen. Zu diesen Maxima tragen dagegen in ES-Massenspektren alle Fragmentionen bei, die aus Molekülonen mit Lebensdauern bis zu etwa  $10^{-6}$  sec entstehen.  $\Delta t_0$  hat hier also gegenüber der FI-Massenspektrometrie etwa den  $10^6$ -fachen Wert. Bei Feldionisation können innerhalb  $\Delta t_0$  etwa 20–30 Valenzschwingungen der dissoziierenden Molekülonen

erfolgen, während die entsprechende Zahl bei ES-Ionisation von der Größenordnung  $10^7$  ist. Außerdem entstehen die Molekülonen bei Feldionisation i. A. im elektronischen Grundzustand, so daß – infolge des FRANCK–CONDON-Überganges – allenfalls Schwingungsenergie auf die Ionen übertragen wird. Außer im elektronischen Grundzustand können in meßbarer Intensität Molekülonen lediglich in den niedrigsten angeregten Zuständen gebildet werden. Diese Zustände liegen i. A. um einige Zehntel eV auseinander, so daß Übergänge zwischen ihnen in Zeiten von  $10^{-12}$  sec nicht sehr wahrscheinlich sind, worauf auch weiter unten noch eingegangen wird. Die verhältnismäßig schwache Anregung der Molekülonen bewirkt außerdem, daß Felddissoziation fast ausschließlich als Primärreaktion erfolgt, während bei ES-Ionisation häufig auch Sekundärreaktionen beobachtet werden.

Aus diesen Unterschieden zur ES-Massenspektrometrie ergibt sich die Frage, ob und in welchem Ausmaß Fluktuation von Anregungsenergie, die ein wesentliches Merkmal der statistischen Theorie der ES-Massenspektren (STMS) von ROSENSTOCK et al.<sup>11</sup> ist, auch zur Felddissoziation beiträgt.

Für die Temperaturabhängigkeit der schnellen, innerhalb  $\Delta t_0$  erfolgenden Molekülonenzerfälle ergeben sich aus den angeführten Überlegungen zwei mögliche Mechanismen:

a) Der überwiegende Teil dieser Zerfälle erfolgt unmittelbar im Anschluß an die Ionisation, d. h. innerhalb einer Molekülschwingung.

b) Die Zerfälle erfolgen überwiegend erst nach Fluktuation und Akkumulation von Schwingungsenergie.

Beide Mechanismen werden im folgenden diskutiert und es wird versucht, die jeweils sich ergebende Temperaturabhängigkeit qualitativ zu erfassen. Dabei wird zunächst angenommen, daß die Molekülonen alle im gleichen elektronischen Zustand entstehen. In Abschnitt III.1 c werden Fragmentionen unterschiedlicher Intensität durch Ionisierung verschiedener Molecular Orbitals (kurz: MO's) erklärt.

#### a) Temperaturabhängigkeit ohne Energiefluktuation

Die in diesem Fall auf Grund des oben erwähnten vereinfachenden Modells sich ergebende Situation erläutert Abb. 8. Die Abbildung zeigt schematisch

<sup>9</sup> J. R. HISKES, Phys. Rev. **122**, 1207 [1961].

<sup>10</sup> J. C. LORQUET, Advan. Mass Spectr. Vol. 3, Institute of Petroleum, London 1966, p. 443; J. C. LORQUET u. G. G. HALL, Mol. Phys. **9**, 29 [1965].

<sup>11</sup> H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci. US **38**, 667 [1952].

a) einen Ausschnitt aus der Potentialkurve einer beliebigen Bindung eines neutralen Moleküls, b) die Potentialkurve derselben Bindung nach Ionisierung des Moleküls. (Die Ersetzung der das gesamte Molekül bzw. Molekülion beschreibenden Potentialflächen durch einzelnen Bindungen zugeordnete Potentialkurven stellt die wesentliche Vereinfachung des erwähnten Modells dar.)

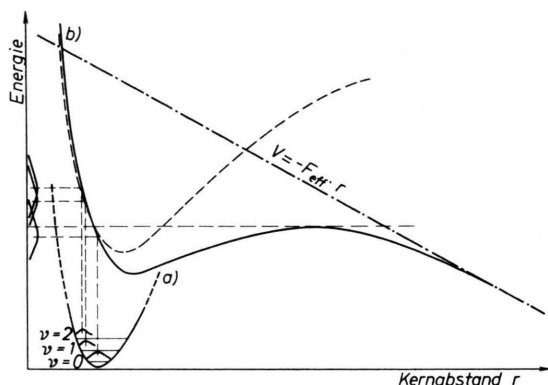


Abb. 8. Potentialkurve einer beliebigen Bindung in einem Molekül a) vor, b) nach der Ionisation mit und ohne Einfluß des elektrischen Feldes. Auf der Energieachse sind die FRANCK-CONDON-Faktoren für den Übergang aus den einzelnen Schwingungsniveaus der neutralen Bindung in die verschiedenen Schwingungsniveaus der ionisierten Bindung schematisch angedeutet.

Die Potentialkurve der ionisierten Bindung wird im Feld verbogen (ausgezogene Kurve). Die Ionisation erfolgt nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip. Danach gewinnt das ionisierte Molekül je nach Größe der Verschiebung der Potentialkurven a) und b) bzw. der Gleichgewichtsabstände gegeneinander Schwingungsenergie, deren Verteilung bezüglich einer großen Zahl von Molekülionen in Abb. 8 auf der Energieachse für verschiedene Schwingungszustände des neutralen Moleküls angedeutet ist. Molekülionen, die bei der Ionisation in einen Schwingungszustand oberhalb der Dissoziationsgrenze der Kurve b) übergehen, können innerhalb einer Schwingung zerfallen. Weitere Zerfälle können an dieser Bindung – wenn man von einem Zerfall durch Tunneffekt<sup>8</sup> absieht – nur erfolgen, wenn ihr entweder durch Energiefluktuation nachträglich Energie zugeführt wird oder wenn die Dissoziationsgrenze auf Grund einer im Anschluß an die Ionisation erfolgenden Umorientierung des Molekülions relativ zum elektrischen Feld erniedrigt wird. Beide Möglichkeiten sollen vorerst ausgeschlossen werden.

Auch ohne Kenntnis der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten von den einzelnen Schwingungsniveaus der Kurve a) in die der Kurve b), d. h. der entsprechenden FRANCK-CONDON-Faktoren, läßt sich die folgende qualitative Aussage machen: Von jedem Niveau  $v$  der Kurve a) wird ein gewisser Bruchteil  $a_v$  der Übergänge in die Kurve b) in ein Energieniveau oberhalb der Dissoziationsgrenze erfolgen. Macht man zunächst die sehr grobe Annahme, daß Übergänge nur vom abstoßenden Teil der Kurve a) ausgehen, so nimmt  $a_v$  mit zunehmender Anregung der neutralen Bindung zu. Für die relative Intensität des bei der Dissoziation der betrachteten Bindung entstehenden Bruchstückions ergibt sich unter den angeführten vereinfachenden Bedingungen der Ausdruck

$$i_{tr}/\sum i = (1 - e^{-\varepsilon/kT}) \cdot \sum_{v=0}^{\infty} a_v \cdot e^{-v\varepsilon/kT}, \quad (1)$$

wenn  $\varepsilon$  das Schwingungsquant der neutralen Bindung ist.

Durch zweifache Differentiation der logarithmierten Gl. (1) nach  $1/T$  läßt sich zeigen, daß die aus Gl. (1) resultierenden Kurven  $\log(i_{tr}/\sum i) \rightarrow 1/T$  einen „nach unten durchgebogenen“ Verlauf haben, wie er in Abb. 9 für einige willkürlich gewählte Folgen von  $a_v$  dargestellt ist. Das gemeinsame Charakteristikum aller so zu gewinnenden Kurven ist, daß sie keine Tangenten besitzen, deren Verlängerung zu kleinen  $1/T$ -Werten hin die relative Intensität 1 bei Werten von  $1/T > 0$  erreicht.

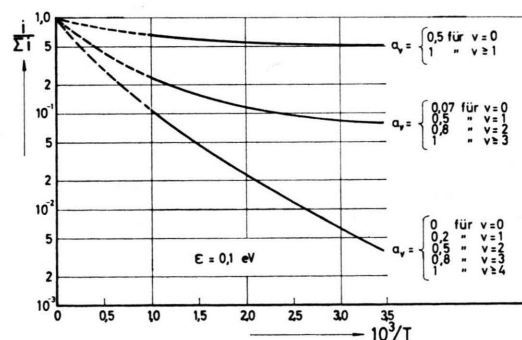


Abb. 9. Nach Gl. (1) berechnete Temperaturabhängigkeit relativer Fragmentionen-Intensitäten.

Im Bereich kleiner  $1/T$ -Werte sind die in Abb. 9 dargestellten Kurven gebrochen gezeichnet, um anzudeuten, daß bei sehr hohen Temperaturen i. allg. sekundäre Zerfallsreaktionen und damit Abweichungen vom gezeichneten Kurvenverlauf zu erwarten

sind. Im hier untersuchten Temperaturbereich konnten solche Reaktionen jedoch nicht beobachtet werden.

Untersuchungen von EHRHARD und Mitarb.<sup>12</sup> an Paraffinen haben ergeben, daß die FRANCK-CONDON-Übergänge aus schwingungsangeregten Niveaus nicht nur aus dem abstoßenden, sondern auch aus dem anziehenden Teil der neutralen Potentialkurve erfolgen, so daß die hier mit  $a_v$  bezeichneten Bruchteile mit wachsendem  $\nu$  schwächer ansteigen und nicht notwendig gegen 1 konvergieren. Daraus würde ein schwächerer Anstieg der Kurven  $\log(i_{tr}/\Sigma i) \rightarrow 1/T$  zu kleinen  $1/T$ -Werten hin folgen als er sich aus der oben gemachten Annahme ergibt. Die Aussage über die Tangenten an diese Kurven wird davon jedoch nicht berührt.

Vergleicht man das Ergebnis dieser Überlegungen mit den Meßergebnissen in den Abb. 1–7, so ergeben sich zumindest für den Intensitätsanstieg der häufigsten Fragmentionen Widersprüche. An die Kurven  $\log(i_{tr}/\Sigma i) \rightarrow 1/T$  aller dieser Fragmentionen lassen sich Tangenten legen, deren Verlängerung zu kleinen  $1/T$ -Werten hin die relative Intensität 1 bei Werten  $1/T > 0$  erreicht.

#### b) Temperaturabhängigkeit der relativen Fragmentionen-Intensitäten bei Dissoziation nach Energiefluktuation

Es soll nun versucht werden, zu einer qualitativen Vorstellung zu gelangen, welchen Einfluß Fluktuation von Schwingungsenergie auf die Temperaturabhängigkeit der relativen Fragmentionen-Intensitäten ausübt.

Damit eine solche Fluktuation möglich ist, muß angenommen werden, daß die einzelnen Oszillatoren, in die ein Molekül nach dem bisher verwendeten Modell der Felddissoziation zerlegt gedacht wird, klassisch gesprochen zumindest teilweise aneinander gekoppelt sind. Weiter wird angenommen, daß die insgesamt in den aneinandergekoppelten Freiheitsgraden vorhandene Schwingungsenergie sich statistisch auf diese verteilt, so daß sich für die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation einer Bindung mit der Dissoziationsenergie  $E_0$  der aus der STMS bekannte Wert

$$k = \nu \cdot [(E - E_0)/E]^{s-1} \quad (2)$$

(bzw. der von MARCUS<sup>13</sup> durch Abzählung der Energiezustände abgeleitete Ausdruck) ergibt.  $\nu$  ist hier ein Frequenzfaktor von der Größenordnung  $10^{13} - 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ ,  $s$  die Zahl der aneinander gekoppelten Oszillatoren bzw. Schwingungsfreiheitsgrade und  $E$  die insgesamt in ihnen vorhandene Schwingungsenergie.

Um mit Hilfe von Gl. (2) einen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der relativen Fragmentionen-Intensitäten zu gewinnen, müssen Annahmen über die Energieverteilung in den Molekülonen und ihre Temperaturabhängigkeit gemacht werden. Messungen darüber liegen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht vor.

Das folgende, stark vereinfachende Modell soll betrachtet werden: Auf einen Teil der aneinander gekoppelten Freiheitsgrade (Anzahl  $k$ ) werde beim FRANCK-CONDON-Übergang die von der Temperatur unabhängige Energie  $E_c$  übertragen, während die übrigen  $s - k$  Freiheitsgrade vor und nach der Ionisation entsprechend der Temperatur der Spitzenanode schwingungsangeregt sind.

Für die relative Intensität der innerhalb  $\Delta t_0$  durch Sprengung der ionisierten Bindung entstehenden Bruchstückionen ergibt sich dann unter Verwendung des bekannten Ausdrucks für die thermische Energieverteilung des  $(s - k)$ -dimensionalen Oszillators der Ausdruck:

$$i_{tr}/\Sigma i = \frac{1}{(s-k-1)! \int_{\text{Max}\{x_0-x_c, 0\}}^{\infty} e^{-x} x^{s-k-1} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ -\nu \Delta t_0 \left( \frac{x+x_c-x_0}{x+x_c} \right)^{s-1} \right] \right\} dx, \quad (3)$$

wo  $x_c = E_c/kT$ ,  $x_0 = D/kT$  und  $D$  die Dissoziationsenergie derjenigen Bindung ist, bei deren Sprengung das betrachtete Fragmention entsteht.  $\text{Max}\{x_0 - x_c, 0\}$  soll die größere der beiden Zahlen  $x_0 - x_c$  und Null sein.

In Abb. 10 (siehe S. 1934) sind für  $s = 15$  und  $k = 3$  sowie für einige Werte von  $D$  und  $E_c$  nach Gl. (3) berechnete Kurven  $\log(i_{tr}/\Sigma i) \rightarrow 1/T$  dargestellt.  $k$  wurde gleich 3 gewählt, weil nach den Berechnungen von LORQUET und HALL<sup>10</sup> bei Paraffinen und Feldstärken von einigen  $10^7 \text{ V/cm}$  die positive Ladung im wesentlichen über drei Bindungen verteilt ist.

<sup>12</sup> H. EHRHARDT, F. LINDER u. G. MEISTER, Z. Naturforschg. **20 a**, 989 [1965].

<sup>13</sup> R. A. MARCUS, J. Chem. Phys. **20**, 352, 355, 359, 364 [1952].

Im Bereich kleiner  $1/T$ -Werte sind die Kurven in Abb. 10 gebrochen gezeichnet, wieder um anzuzeigen, daß bei sehr hohen Temperaturen i. A. sekundäre und konkurrierende Zerfallsreaktionen stattfinden, die in Gl. (3) nicht berücksichtigt sind.

An sämtliche Kurven in Abb. 10 lassen sich im Gegensatz zu den Kurven in Abb. 9 Tangenten anlegen, deren Verlängerung zu kleinen  $1/T$ -Werten hin die relative Intensität 1 bei  $1/T > 0$  erreichen, eine Eigenschaft, die auch bei den gemessenen und in den Abbildungen 1–5 dargestellten Kurven  $\log(i_{tr}/\Sigma i) \rightarrow 1/T$  zumindest der jeweils intensivsten Fragmentionen beobachtet wird.

Auf die Messungen an Alkoholen soll in diesem Zusammenhang nicht eingegangen werden. Die Einflüsse von Schichtbildung auf der Emitteroberfläche und damit zusammenhängende Ausrichtung der Moleküle auf der Spitzenoberfläche verdecken hier die normale Temperaturabhängigkeit. Diese Messungen werden in Abschnitt III.3 eingehender diskutiert.

Der Vergleich der gemessenen Kurven mit denjenigen in den Abbildungen 9 und 10 legt den Schluß nahe, daß zumindest bei höheren Temperaturen auch die innerhalb Zeiten von  $\Delta t_0 \cong 10^{-12}$  sec erfolgenden Felddissoziationsprozesse vorwiegend nach Energiefluktuation, d. h. statistisch erfolgen, wobei allerdings die Dissoziation jeweils einer bestimmten Bindung – an der sich i. A. das Maximum der positiven Ladung befindet – auf Grund der an dieser Bindung geringen Dissoziationsenergie stark bevorzugt erfolgt (s. auch Abschn. III.1 a).

Eine weitergehende Übereinstimmung zwischen den Kurven in Abb. 10 und den gemessenen Kurven ist auf Grund der stark vereinfachenden Annahmen, die zu Gl. (3) führten, nicht zu erwarten. Insbesondere der bei niedrigen Temperaturen zunächst nur schwache Anstieg der relativen Fragmentionen-Intensitäten in den Abb. 1 und 4, der in Abb. 5 sogar in eine Abnahme übergeht (bei Heptan und Oktan setzen die Messungen erst bei mittleren Temperaturen ein), ist mit Hilfe von Gl. (3) nicht zu erklären. Die Untersuchungen von EHRHARDT und Mitarb.<sup>12</sup> lassen es möglich erscheinen, daß die im Mittel auf die Molekülionen beim FRANCK-CONDON-Übergang übertragene Energie  $E_c$  mit steigender Temperatur zunächst abnimmt, so daß die Zunahme an thermischer Energie der von der Ionisation nicht beeinflussten Freiheitsgrade zumindest teilweise kompensiert wird. Eine weitere mögliche Ursache für den bei niedrigen Temperaturen nur schwachen Anstieg bzw.

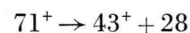
das Absinken der relativen Fragmentionen-Intensitäten mit steigender Temperatur wird in Abschnitt III.2 behandelt.

### c) Einfluß der positiven Ladungsverteilung auf die Meßergebnisse

Bei den Messungen an Paraffinen, aber auch an Dipropyläther fällt auf, daß die Kurven  $\log(i_{tr}/\Sigma i) \rightarrow 1/T$  für Fragmentionen auch sehr unterschiedlicher Intensität sehr ähnliche Steigungen aufweisen und weitgehend parallel verlaufen. Abweichungen von dieser Regel zeigen sich nur bei den Ionen mit  $m/e = 71$  bei Heptan und  $m/e = 85$  bei Oktan sowie bei dem Bruchstückion der Masse 15 bei Heptan und Oktan. Sie werden weiter unten besprochen.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit läßt sich so deuten, daß die verschiedenen Fragmentionen aus Molekülionen in verschiedenen elektronischen Zuständen entstehen, so daß die unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen Fragmentionen im wesentlichen aus unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten der entsprechenden Molecular Orbitals resultieren. Andernfalls müßten verschiedene Intensitäten einzelner Fragmentionen durch unterschiedliche Aktivierungsenergien für die Dissoziation der entsprechenden Bindungen des Molekülions bedingt sein. Dann aber sollten Fragmentionen geringer relativer Intensität eine stärkere Temperaturabhängigkeit zeigen als solche hoher relativer Intensität.

Da im allgemeinen die Fragmentionen geringer Intensität eine größere Masse haben als diejenigen hoher Intensität, könnte der Verdacht naheliegen, daß sie mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße weiter zerfallen. Im untersuchten Temperaturbereich konnten jedoch keine Anzeichen für solche aufeinanderfolgenden Zerfälle gefunden werden. Lediglich im Spektrum des n-Hexans wurde bei der höchsten Versuchstemperatur ein schwacher metastabiler Peak bei der Masse  $m/e = 26$  gefunden, der möglicherweise dem Zerfall



entspricht. Für die Bruchstückionen der Massen  $m/e = 43$  und  $m/e = 57$  wurden jedoch keine ähnlichen Zerfälle beobachtet.

Für die Entstehung der verschiedenen Fragmentionen aus Molekülionen in unterschiedlichen elektronischen Zuständen sprechen mehrere weitere Umstände:



Nach Berechnungen von LORQUET und HALL<sup>10</sup> sind die ersten Ionisierungspotentiale der n-Paraffine im feldfreien Raum um Energiebeträge von etwa 0,3–0,8 eV voneinander verschieden. Für organische Moleküle in hohen elektrischen Feldern liegen noch keine Berechnungen der Ionisierungspotentiale vor. Die Annahme scheint jedoch vernünftig, daß die Energieunterschiede zwischen den ersten Ionisierungspotentialen auch hier von derselben Größenordnung sind. Unterschiede der Ionisierungspotentiale von etwa 0,5–1,0 eV führen in elektrischen Feldern der Größenordnung 0,4–0,5 V/Å zu Unterschieden in den Ionisierungswahrscheinlichkeiten um ca. einen Faktor 10–100. Danach könnten die verschiedenen Fragmentionen von n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan (mit den oben genannten Ausnahmen) bei Ionisierung derjenigen MO's entstehen, deren Ladungsverteilung an der jeweils dissoziierenden Bindung ein Maximum besitzt.

Im MO mit der niedrigsten Ionisierungsenergie befindet sich dieses Maximum nach den Berechnungen von LORQUET und HALL bei den hier angewendeten Feldstärken an der  $\beta$ -Bindung, bei deren Dissoziation das Bruchstückion der Masse 29 gebildet wird. (Bei der Diskussion der Paraffine wird wie in einer früheren Arbeit<sup>4</sup> angenommen, daß die Molekülionen im Augenblick der Dissoziation in Feldrichtung gestreckt sind, worauf auch weiter unten noch eingegangen wird. Weiter wird die spitzenferne endständige C–C-Bindung als  $\alpha$ -Bindung, die nächstfolgende als  $\beta$ -Bindung usw. bezeichnet.)

Die Verschiebung des Maximums der positiven Ladungsverteilung von der  $\beta$ - an die  $\gamma$ -Bindung erfordert bei einer Feldstärke von 0,4–0,5 V/Å eine Energie von ca. 0,5 eV. Dieser Energiebetrag dürfte, wie oben erwähnt, etwa gleich dem Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Ionisierungspotential der n-Paraffine im elektrischen Feld sein und bedingt einen Unterschied in den Feldionisierungswahrscheinlichkeiten dieser Orbitals um größenordnungsmäßig einen Faktor 10–100. Die Annahme scheint daher berechtigt, daß die Bruchstückionen der Masse  $m/e = 43$  vorzüglich aus n-Paraffin-Ionen im ersten angeregten Niveau entstehen. Entsprechend lassen sich Intensität und Temperaturabhängigkeit der größeren Fragmentionen deuten.

Im Falle des n-Heptans spricht auch die von BECKEY<sup>14</sup> gemessene Feldstärkeabhängigkeit der relativen Fragmentionen-Intensitäten (s. Abb. 11)

für die Richtigkeit der gegebenen Interpretation: Entstehen die Molekülionen nur im elektronischen Grundzustand, d. h. werden alle Fragmentionen aus Molekülionen mit derselben Ladungsverteilung gebildet, dann sollte mit zunehmender Feldstärke stets die Dissoziation einer spitzenfernen C–C-Bindung gegenüber der einer spitzennahen zunehmen, da nach den Berechnungen von LORQUET und HALL<sup>10</sup> das Maximum der positiven Ladungsverteilung mit wachsender Feldstärke zum spitzenfernen Ende der Paraffinionen verschoben wird.

Entstehen die Fragmentionen hingegen aus Molekülionen in verschiedenen elektronischen Zuständen, so ist keine eindeutige Feldstärkeabhängigkeit der Fragmentierungswahrscheinlichkeiten einzelner Bindungen zu erwarten: Einerseits nimmt die Ionisierungswahrscheinlichkeit eines MO mit der elektrischen Feldstärke um so stärker zu, je höher seine Ionisierungsenergie im Feld ist, d. h. bei Kohlenwasserstoffen, je mehr die ihm entsprechende positive Ladungsverteilung zur Spitze hin verschoben ist. Andererseits verschiebt sich die Ladungsverteilung in den einzelnen MO's mit zunehmender Feldstärke zum spitzenfernen Ende des Moleküls.

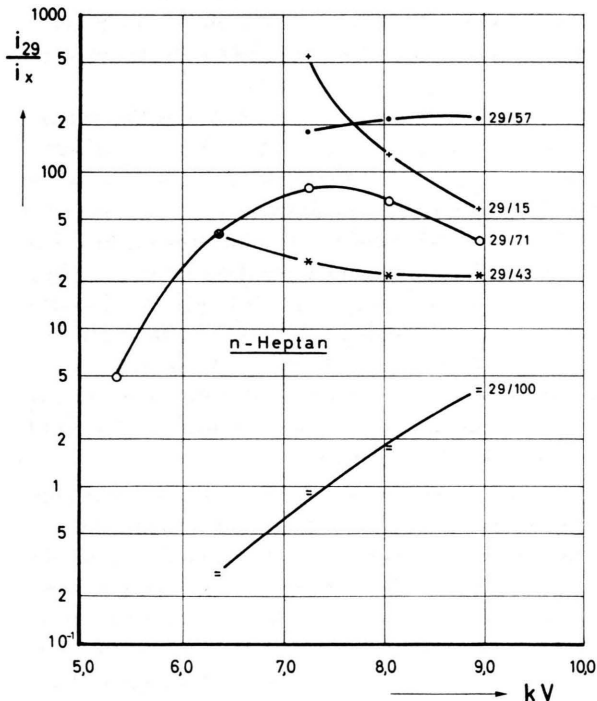


Abb. 11. Zur Feldstärkeabhängigkeit des n-Heptan-Spektrums. Es wurde jeweils das Verhältnis der Intensität des Ions  $m/e=29$  zu derjenigen der übrigen Ionen des Spektrums in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung ( $\sim$  Feldstärke) aufgetragen.

<sup>14</sup> Unveröffentlichte Messungen.

Wie Abb. 11 zeigt, nimmt die Intensität des Bruchstückions der Masse 43 bei n-Heptan mit steigender Feldstärke (bzw. Spannung zwischen Spitze und Beschleunigungselektrode) relativ zu der des Fragmentions der Masse 29 zu, obwohl sich nach den Berechnungen von LORQUET und HALL im Ionengrundzustand das Verhältnis der an der  $\gamma$ -Bindung und an der  $\beta$ -Bindung befindlichen positiven Ladung gleichzeitig zugunsten der  $\beta$ -Bindung ändert, bei deren Dissoziation das Bruchstückion der Masse 29 entsteht. Danach sollten zumindest die Bruchstückionen der Massen 29 und 43 aus Molekülionen in verschiedenen Elektronenzuständen entstehen.

Die Intensität des Fragmentions der Masse 15 nimmt gegenüber derjenigen des Ions der Masse 29 mit der Feldstärke zu, in Übereinstimmung mit der Annahme, daß diese Ionen beide aus Molekülionen im Elektronengrundzustand entstehen, in dem der Anteil der positiven Ladung an der  $\alpha$ -Bindung relativ zu dem an der  $\beta$ -Bindung mit der Feldstärke zunimmt.

Das Intensitätsverhältnis 29/57 nimmt mit der Feldstärke leicht zu. Hier ist auf Grund der Feldstärkeabhängigkeit der Fragmentionen-Intensitäten keine Aussage darüber möglich, ob die Fragmente bei Ionisierung verschiedener MO's entstehen oder nicht.

Für Dipropyläther liegen noch keine Berechnungen der Ladungsverteilung im hohen elektrischen Feld vor. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß zumindest die Fragmentionen der Massen  $m/e = 73$  und  $m/e = 29$  aus Molekülionen mit unterschiedlichen Ladungsverteilungen gebildet werden, deren Maxima sich am O-Atom bzw. — ähnlich wie bei Paraffinen — an der  $\beta$ -Bindung (s. Abb. 12) befindet. Die relativen Häufigkeiten dieser Ladungsverteilungen dürften von der Orientierung der Moleküle relativ zum elektrischen Feld abhängen, worauf in Abschnitt III.3 noch eingegangen wird.

Die hier gegebene Interpretation für die sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit von Fragmentionen-Intensitäten zum Teil sehr unterschiedlicher Größe — insbesondere bei n-Paraffinen — setzt voraus, daß die Dissoziationswahrscheinlichkeit einer Bindung im Molekülion sehr kritisch von der positiven Ladungsverteilung abhängt. Diese Abhängigkeit bewirkt, daß im wesentlichen nur diejenige Bindung in einem Molekülion dissoziiert, an der sich das Maximum der positiven Ladungsverteilung befindet. Die Annahme einer so starken Abhängigkeit der Dis-

soziationswahrscheinlichkeit einzelner Bindungen von der positiven Ladungsverteilung in einem Molekülion erscheint vernünftig, da der Betrag der positiven Ladung an einer Bindung nicht nur ein Maß für die auch bei Elektronenstoß-Ionisation beobachtete Bindungslockerung ist, sondern zusätzlich die Erniedrigung der Dissoziationsenergie der betreffenden Bindung durch die „Verbiegung“ der Potentialkurve im elektrischen Feld bestimmt<sup>4,7</sup>.

Weiter setzt die obige Interpretation voraus, daß die Lebensdauer der elektronisch angeregten Molekülzustände groß genug ist, um eine Felddissoziation des angeregten Molekülions zu erlauben.

Die oben erwähnten Ionen der Massen  $m/e = 57$  bei Hexan,  $m/e = 71$  bei Heptan und  $m/e = 85$  bei Oktan, die eine von den übrigen Ionen abweichende Temperaturabhängigkeit zeigen, besitzen gerade die jeweils zum Bruchstückion der Masse  $m/e = 29$ , d. h. zum intensivsten Bruchstückion, „komplementäre“ Masse, d. i. die Masse des zusammen mit diesem Bruchstückion neutral entstehenden Radikals. Sie entstehen überwiegend durch nachträgliche Feldionisierung dieser Radikale. Je größer die Anfangsgeschwindigkeit der Molekülionen, d. h. je höher die Temperatur ist, um so kürzer ist die Verweilzeit der bei Felddissoziation entstehenden neutralen Radikale im hohen elektrischen Feld, und um so geringer ihre Ionisierungswahrscheinlichkeit. Dadurch erklärt sich die Abnahme des Verhältnisses ihrer Intensität zur Intensität des komplementären Bruchstückions — hier der Masse 29 — mit zunehmender Temperatur.

Die beim n-Heptan (s. Abb. 2 b) im Vergleich zu den übrigen Bruchstückionen stärkere Intensitätszunahme des Ions der Masse 15 mit der Temperatur ist vermutlich durch die gegenüber den übrigen C—C-Bindungen höhere Dissoziationsenergie der endständigen Bindung bedingt.

Die Intensitätsabnahme desselben Ions wie auch des Ions der Masse 85 bei n-Oktan (s. Abb. 3) ist durch Zunahme des Spitzenradius bzw. Abnahme der Feldstärke im Laufe der Experimente, d. h. mit zunehmender Temperatur, bedingt. (Bei den Messungen an Oktan wurde zur Erzeugung einer hohen relativen Feldstärke<sup>15</sup> eine sehr feine und damit gegen Ätzung empfindliche Spitze verwendet.) Im Bereich hoher relativer Feldstärke hängt außerdem nach Untersuchungen von BECKEY und SCHULZE<sup>5</sup> bei n-

<sup>15</sup> Zur Definition von hohen und niedrigen relativen Feldstärken s. Anm. <sup>3</sup>.

Paraffinen die Intensität des Bruchstückions der Masse 15 besonders stark von der Feldstärke ab.

## 2. Einfluß von Schichtbildung auf die Meßergebnisse

Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, daß die untersuchten Substanzen auf der Oberfläche der Spitzenanode zwischen Zimmertemperatur und – je nach Substanz verschieden – etwa 90° bis 200 °C adsorbierte bzw. chemisorbierte Schichten bilden, wie dies bei Alkoholen und Wolfram als Feldanode schon früher<sup>16</sup> beobachtet worden ist. Trotz des verhältnismäßig geringen Drucks im Ionenquellenraum von etwa  $10^{-3}$  Torr können solche Schichten entstehen, wenn die untersuchten Substanzen eine genügend hohe Polarisierbarkeit oder ein Dipolmoment besitzen. Unmittelbar vor der Oberfläche der Feldanode bewirkt dann das hohe elektrische Feld eine Erhöhung der Teilchendichte, die zur Schichtbildung führen kann.

Im Spektrum des Diäthylketons (s. Abb. 5) wurde bei niedrigen Temperaturen ein Ionenstrom bei etwa der doppelten Molekülionenmasse gefunden, dessen genaue Massenzuordnung schwierig war. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Ionen der Masse 170, deren Entstehung nur durch eine Reaktion in oder auf einer Adsorptionsschicht erklärt werden kann. Im Spektrum des n-Pentanol (s. Abb. 6) wurden im Bereich ebenfalls niedriger Temperaturen Ionen der Masse 177 ( $= 2P + 1$ ,  $P$  = Parentmasse) gefunden, die ebenfalls nur in oder auf einer Adsorptionsschicht entstehen können.

Bei Paraffinen wurden bei Zimmertemperatur stärkere Schwankungen der Ionenstrom-Intensität beobachtet als bei höheren Temperaturen. Die Spitze scheint sich bei Zimmertemperatur mit einer – wahrscheinlich nicht vollständigen – adsorbierten Schicht zu bedecken, die im Feld unregelmäßig abgerissen wird und sich wieder aufbaut<sup>17</sup>. Wegen der beobachteten Intensitätsschwankungen wurden die Messungen an n-Heptan und n-Oktan erst bei Temperaturen oberhalb etwa 100 °C begonnen.

Der zwischen Zimmertemperatur und etwa 100 °C verhältnismäßig schwache Anstieg der relativen Intensitäten der Massen  $m/e = 29$ , 43 und 41 sowie die Intensitätsabnahme bei den Ionen der Masse  $m/e = 57$  bei n-Hexan geht ebenfalls auf Schichtbildung zurück und läßt sich mit Hilfe des von BECKEY<sup>4</sup> theoretisch und experimentell gefundenen „Masseneffek-

tes“ erklären: Bleibt bei der Felddissoziation ein adsorbiertes neutrales Radikal auf der Spitzenoberfläche zurück, so ist dessen Masse für den Dissoziationsvorgang praktisch unendlich groß, was einer Erhöhung der bei der Dissoziation wirksamen effektiven Feldstärke gleichkommt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Ionisation absorbierteter Moleküle relativ zur Ionisation in der Gasphase ab und damit auch der Anteil derjenigen Bruchstückionen, die durch den beschriebenen Effekt zusätzlich entstehen.

Der gemessene Kurvenverlauf  $\log(i_{tr}/\Sigma i) \rightarrow 1/T$  (s. Abb. 1) stellt so eine Überlagerung aus zwei Anteilen dar, von denen der eine auf dem durch den soeben beschriebenen Effekt gebildeten Ionenstrom beruht und mit steigender Temperatur abnimmt, während der andere von den bei Felddissoziation in der Gasphase entstehenden Fragmentionen herrührt, deren relative Intensität mit der Temperatur zunimmt.

Ähnlich wie bei n-Hexan wirkt sich der Schichteinfluß bei Dipropyläther aus, insbesondere bei der höheren Feldstärke, d. h. bei höherer Teilchendichte vor der Spitze.

Am ausgeprägtesten ist der Einfluß von Schichtbildung auf die relativen Ionenstrom-Intensitäten bei Diäthylketon. Das hohe permanente Dipolmoment dieser Substanz von  $2,72 \cdot 10^{-18}$  esu bewirkt eine starke Erhöhung der Teilchendichte vor der Feldanode, so daß der Anteil der in oder auf einer Schicht gebildeten Ionen an den relativen Fragmentionen-Intensitäten bis zu Temperaturen von etwa 230 °C überwiegt. Hinzu kommt, daß die Aktivierungsenergie für die Bildung der auftretenden Fragmentionen der Massen  $m/e = 57$  und 29 in der Gasphase relativ hoch zu sein scheint, worauf der steile Anstieg der relativen Intensitäten oberhalb etwa 250 °C hindeutet. Die Intensität dieser Ionen übertrifft deshalb erst bei hohen Temperaturen diejenige der auf Grund des Schichteinflusses gebildeten Fragmentionen.

Im Bereich niedriger Temperaturen entstehen die Ionen der Massen  $m/e = 57$  bei n-Hexan,  $m/e = 29$  bei Diäthylketon und – bei der höheren Feldstärke –  $m/e = 73$  bei Dipropyläther vorwiegend durch Ionisierung neutraler, bei der Bildung der entsprechenden komplementären Fragmentionen an der Schichtoberfläche zurückbleibender Radikale.

<sup>16</sup> H. D. BECKEY, Naturwiss. **45**, 45 [1958].

<sup>17</sup> Siehe auch H. D. BECKEY u. D. SCHÜTTE, Z. Instrumentenk. **68**, 302 [1960].

### 3. Einflüsse der Molekülorientierung auf die Meßergebnisse

Wie schon früher dargelegt<sup>4,8</sup> hängt im hohen elektrischen Feld die Ladungsverteilung in den Molekülonen von deren Orientierung relativ zur Richtung des elektrischen Feldes ab.

Da die Felddissoziation eines Molekülions wiederum von der positiven Ladungsverteilung abhängt (Abschnitt III.1), kann u. U. von den Intensitäten einzelner Bruchstückionen auf die Orientierung des Muttermoleküls im Augenblick der Ionisation oder auf die Orientierung des Molekülions im Augenblick der Dissoziation und umgekehrt geschlossen werden.

Besitzt ein Molekül oder eine Molekulargruppe im elektrischen Feld auf Grund eines Dipolmoments oder einer Anisotropie seiner Polarisierbarkeit eine Vorzugsrichtung, so bewirkt eine Temperaturerhöhung die Störung dieser Vorzugsrichtung und damit u. U. eine Änderung der Ladungsverteilung und der relativen Fragmentionen-Intensitäten. Ähnliches gilt, wenn bei Zimmertemperatur Ionisation vorwiegend aus einer felddensierten Schicht erfolgt, in der die Moleküle eine Vorzugsrichtung besitzen. Bei Temperaturerhöhung werden die Schichten abgebaut, und Ionisation in der Gasphase überwiegt. Dabei können sich wieder geänderte Ladungsverteilungen und Fragmentionen-Intensitäten ergeben.

Von den untersuchten Substanzen wurde nur bei *n*-Pentanol eine auf Molekülorientierung zurückzuführende Temperaturabhängigkeit der relativen Fragmentionen-Intensitäten gefunden.

Bei den *n*-Paraffinen reicht die Anisotropie der Polarisierbarkeit – wie die weitgehende Temperaturunabhängigkeit der Verhältnisse der einzelnen Fragmentionen-Intensitäten zueinander anzeigt – nicht aus, um eine merkliche Ausrichtung der Moleküle im elektrischen Feld zu bewirken.

Zwar sind numerische Werte für die Richtungspolarisierbarkeiten längerer gestreckter Paraffine nicht bekannt, doch zeigt eine Abschätzung mittels der C–C-Bindungspolarisierbarkeiten und der Annahme gestreckter Moleküle, daß sich deren mittlere in Feldrichtung zeigende Komponente in Feldern der verwendeten Größenordnung zwischen Temperaturen von 300 °K und 820 °K um weniger als 10% ändert. Dennoch muß auf Grund der relativen Fragmentionen-Intensitäten und ihrer Feldstärkeabhängigkeit geschlossen werden, daß die Molekülonen vorwiegend in einem in Feldrichtung gestreckten Zustand dissoziieren<sup>3,4</sup>. Die Erklärung für diesen scheinba-

ren Widerspruch dürfte darin liegen, daß die Moleküle im Raum vor der Spitzenanode in weitgehend gestrecktem Zustand Rotationsbewegungen ausführen, in deren Verlauf sie dann dissoziieren, wenn sie in Feldrichtung ausgerichtet sind.

In dieser Stellung ist die positive Ladung – zumindest im Ionengrundzustand – am stärksten konzentriert<sup>10</sup> bzw. lokalisiert und der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Dissoziationsenergien der einzelnen Bindungen besonders stark. Möglicherweise ist auch die Ionisierungsenergie von der Stellung der Moleküle relativ zum elektrischen Feld abhängig und nimmt bei Ausrichtung in Richtung des Feldes ein Minimum an. Berechnungen hierüber liegen jedoch noch nicht vor.

Die Dipolmomente von Dipropyläther und insbesondere Diäthylketon sind bei Zimmertemperatur in Feldern der verwendeten Größenordnung weitgehend in Feldrichtung ausgerichtet. Dennoch wurden mit steigender Temperatur keine Änderungen der relativen Fragmentionen-Intensitäten beobachtet, die auf einen Orientierungseffekt zurückgeführt werden könnten.

Bei Dipropyläther dürfte der Grund dafür darin liegen, daß die Alkylreste sowohl in der Gasphase als auch in der bei niedrigen Temperaturen an der Feldanode adsorbierten Schicht (s. Abschnitt III.2) relativ frei beweglich sind und dadurch die Moleküle als Ganzes nicht einheitlich ausgerichtet werden. Dieser Sachverhalt wird durch Abb. 12 verdeutlicht. Sie zeigt mehrere Orientierungsmöglichkeiten eines Dipropyläther-Moleküls relativ zum elektrischen Feld. Sowohl in Stellung I als auch in Stellung II ist das Dipolmoment (durch einen kleinen Pfeil gekennzeichnet) in Feldrichtung ausgerichtet. Dennoch hat das elektrische Feld nach den von BECKEY<sup>4</sup> aufgestellten Regeln bei Ionisation in Stellung I einen erheblich größeren Einfluß auf die positive Ladungsverteilung als in Stellung II. Entsprechendes gilt für Stellung III und die daraus durch Drehung um 90° um die Richtung des Dipolmomentes hervorgehende Stellung III a. Stellung IV kommt im hohen elektrischen Feld bei den neutralen Molekülen aus energetischen Gründen praktisch nicht vor. In den Stellungen I und III bewirkt das elektrische Feld – analog zu den *n*-Paraffinen – eine Stabilisierung der positiven Ladung an der mit  $\beta$  bezeichneten Bindung (s. Abb. 12) und begünstigt gleichzeitig die Dissoziation dieser Bindung, d. h. die Entstehung des Bruchstückions der Masse 29. In den Stellungen

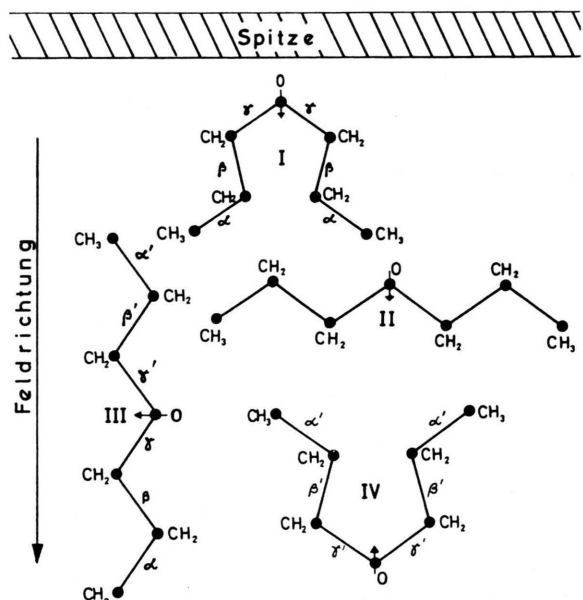


Abb. 12. Orientierungsmöglichkeiten eines Dipropyläther-Moleküls relativ zur Spitzenanode bzw. zum elektrischen Feld.

II und III dürfte die positive Ladungsverteilung am O-Atom ein Maximum besitzen, wodurch die Entstehung des Bruchstückions der Masse 73 ermöglicht<sup>8</sup>, in diesen Stellungen jedoch vom elektrischen Feld nicht begünstigt wird.

Aus dieser Betrachtung folgt insbesondere, daß bei bestimmten Orientierungen des Dipolmomentes keine bestimmten Fragmentionen bevorzugt gebildet werden.

Bei Diäthylketon befindet sich das Maximum der positiven Ladungsverteilung wegen der niedrigen Ionisierungsenergie der C=O-Gruppe unabhängig von der Orientierung des Moleküls stets an dieser Gruppe. Dabei kann das Bruchstückions der Masse 57 entstehen<sup>8</sup>, während die Ionen der Masse 29 überwiegend – wie bereits erwähnt – durch Ionisation der gleichzeitig gebildeten neutralen Radikale entstehen dürften. Die Alkylreste sind zu kurz, um eine Verschiebung der positiven Ladung im elektrischen Feld zu ermöglichen.

n-Pentanol ist – wie bereits erwähnt – die einzige der untersuchten Substanzen, bei der sich ein deutlicher Einfluß der Molekülorientierung auf die Temperaturabhängigkeit der relativen Fragmentionen-Intensitäten zeigt. Zwar haben auch die n-Pentanol-Moleküle auf Grund der relativ freien Beweglichkeit des Alkylrestes in der Gasphase praktisch

keine Vorzugsrichtung. Die Meßergebnisse zeigen jedoch an, daß die Moleküle bei niedrigen Temperaturen vorwiegend aus einer auf der Feldanode adsorbierten bzw. feldkondensierten Schicht ionisiert werden, in der sie, wie weiter unten erläutert wird, gemäß Stellung I oder IV (Abb. 13, die Lage des Dipolmomentes ist wieder durch einen Pfeil markiert) ausgerichtet sind. An Drähten als Feldanode konnten BECKEY und METZINGER<sup>18</sup> eine solche Ausrichtung mit Hilfe einer anderen Methode ebenfalls nachweisen.

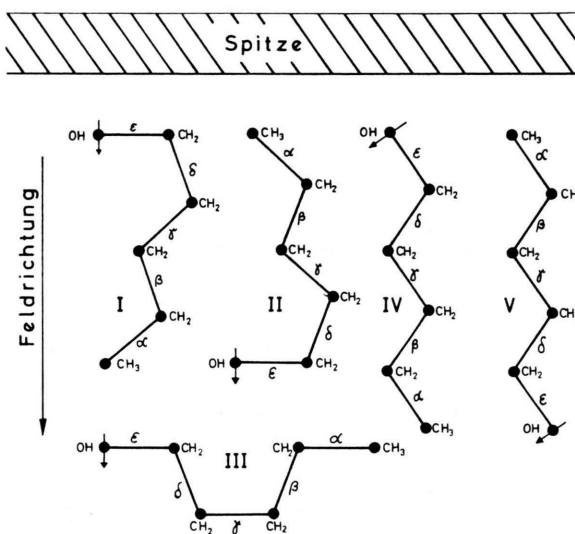


Abb. 13. Orientierungsmöglichkeiten eines 1-Pentanol-Moleküls relativ zur Spitzenanode bzw. zum elektrischen Feld.

Ohne den Einfluß des elektrischen Feldes ist das MO niedrigster Ionisierungsenergie um die OH-Gruppe konzentriert. Nach den Überlegungen von BECKEY<sup>4,7</sup> und in Analogie zu den Rechnungen von LORQUET und HALL<sup>10</sup> für Paraffine muß dagegen angenommen werden, daß in elektrischen Feldern der verwendeten Größenordnung in den Stellungen I und IV (Abb. 13) das MO niedrigster Ionisierungsenergie um die  $\beta$ -Bindung konzentriert ist, während einem MO mit einem Maximum an der OH-Gruppe in diesen Stellungen eine höhere Ionisierungsenergie bzw. geringere Ionisierungswahrscheinlichkeit zukommen dürfte. Die Unterschiede der Ionisierungswahrscheinlichkeiten zweier solcher MO's sollten mit steigender Feldstärke größer werden. Bei Ionisierung eines um die  $\beta$ -Bindung konzentrierten MO wird in den Stellungen I und IV die Bildung des Fragment-

<sup>18</sup> H. D. BECKEY u. G. METZINGER, Z. Naturforschg., im Druck.



ions der Masse 29 stark begünstigt. Wird in einer dieser Stellungen ein um die OH-Gruppe konzentriertes MO ionisiert, so sollte eine Dissoziation, bei der — durch ein Elektronenrearrangement begünstigt — das Fragment der Masse 31 entsteht, erst nach Umorientierung des Molekülions unter dem Einfluß der an der positiven Ladung angreifenden COULOMB-Kraft nach Stellung II oder V erfolgen.

Die Messungen zeigen in der Tat, daß bei Zimmertemperatur das Intensitätsverhältnis 29/31 der Ionen der Massen  $m/e = 29$  und 31 bei der höheren Feldstärke um etwa den Faktor 5 größer ist als bei der niedrigeren.

Bei einer mittleren Versuchstemperatur, die in Abb. 6 etwa bei  $480^\circ\text{K}$  liegt, setzt eine deutliche Zunahme der Ionisation in der Gasphase ein. Die feldkondensierten Schichten werden abgebaut, und evtl. noch an der Feldanode adsorbierte Moleküle sind nicht mehr ausgerichtet. In der Gasphase besitzen die 1-Pentanol-Moleküle — wie bereits erwähnt — aus ähnlichen Gründen, wie sie bereits für n-Paraffine und Dipropyläther diskutiert worden sind, praktisch keine Vorzugsorientierung. So sind hier z.B. auch die Stellungen II, III und V möglich sowie weitere Stellungen, bei denen der Alkylrest quer zum Feld gerichtet ist (z.B. nach Drehung um  $90^\circ$  aus den Stellungen I, II, IV und V). In all diesen Stellungen jedoch übt das elektrische Feld nur einen schwachen Einfluß auf die Ladungsverteilung in den Molekülionen aus oder begünstigt die Stabilisierung der positiven Ladung an der OH-Gruppe. Danach sollte das Fragmentation der Masse 31 im Verhältnis zu dem der Masse 29 bei Ionisation der 1-Pentanol-Moleküle in der Gasphase häufiger auftreten als bei Ionisation der in einer absorbierten Schicht gemäß Stellung I oder IV (Abb. 13) ausgerichteten Moleküle.

Tatsächlich steigt das Intensitätsverhältnis 31/29 der Fragmentionen  $m/e = 31$  und 29 zwischen der mittleren und der höchsten Versuchstemperatur deutlich an und erreicht überdies bei der höchsten Versuchstemperatur für beide Feldstärken innerhalb der Meßgenauigkeit denselben Wert, ein weiteres Zeichen dafür, daß die Moleküle als Ganzes durch das elektrische Feld in der Gasphase praktisch keine Ausrichtung erfahren.

Die Temperaturabhängigkeit der übrigen, hier nicht besprochenen Ionenströme wurde an anderer Stelle<sup>19</sup> diskutiert und kann hier nicht behandelt werden.

Bei dem zum 1-Pentanol isomeren 3-Methyl-2-Butanol konnte ebenso wie bei Paraffinen, Dipropyläther und Diäthylketon kein Orientierungseinfluß auf die relativen Fragmentionen-Intensitäten festgestellt werden. Der Grund liegt in der verzweigten, mehr kugeligen Struktur des Moleküls. Sie verhindert bei Schichtbildung eine ähnlich strenge Ausrichtung der Moleküle wie bei 1-Pentanol. Außerdem bewirkt sie, daß die Ladungsverteilung in den Molekülionen nicht so stark von deren Orientierung relativ zum elektrischen Feld abhängt wie bei einem gestreckten Molekül.

Die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der beiden intensivsten Fragmentionen der Massen  $m/e = 45$  und  $m/e = 43$ , die bei Stabilisierung der positiven Ladung an der OH-Gruppe bzw. am tertiären C-Atom entstehen, gibt in der Tat keinen Hinweis auf eine wesentliche Änderung der mittleren Molekül-Orientierung mit der Temperatur. Die integrierte Intensität des Ionenstromes der Masse 45 (gestrichelte Kurve in Abb. 7) ändert sich nicht mit der Temperatur, die innerhalb  $\Delta t_0$  erfolgenden Zerfälle (ausgezogene Kurve, s. auch Abschnitt II) nehmen lediglich auf Kosten der später stattfindenden zu, nach Gl. (2) ein Zeichen dafür, daß die mittlere Zerfallszeit für den entsprechenden Dissoziationsprozeß kürzer wird.

Der leichte Anstieg der relativen Intensität der Ionen der Masse 43 zwischen der niedrigsten und mittleren Versuchstemperatur dürfte auf den in Abschnitt III.1 diskutierten Temperatureinfluß zurückzuführen sein, während die schwache Intensitätsabnahme zwischen der mittleren und höchsten Versuchstemperatur wahrscheinlich die Folge konkurrierender Zerfälle bei gleichbleibender Ladungsverteilung ist. Gleichzeitig steigen nämlich die relativen Intensitäten der Massen 73 (Abspaltung eines Methylradikals) und 86 (Abspaltung von  $\text{H}_2$ ) um etwa den gleichen Betrag an.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen an, daß die Ausrichtung eines Moleküls im hohen elektrischen Feld — sei sie durch das Feld selbst oder durch Kräfte innerhalb einer Adsorptionsschicht auf der Feldanode erzwungen — nur dann einen merklichen Einfluß auf die relativen Intensitäten einzelner Fragmentationen hat, wenn das Molekül als Ganzes und nicht nur einzelne Gruppen davon betroffen werden. Vom Einfluß einer solchen Ausrichtung der Moleküle auf die Fragmentspektren zu unterscheiden

<sup>19</sup> H. KNÖPPEL, Dissertation, Universität Bonn 1965.

sind die Auswirkungen, die sich ergeben, wenn Moleküle in bestimmten Stellungen relativ zum elektrischen Feld — die sie etwa auch im Laufe einer freien Bewegung im Feld einnehmen können — bevorzugt dissoziieren, evtl. auch ionisiert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit durch Sachbeihilfen.

## Eine erweiterte Intensitätsfunktion für Elektronenbeugung an Gasen und ihre Interpretation durch kinematische Asymmetrien

### 1. Mitteilung

WERNER FREYLAND, JOACHIM HAASE und WERNER ZEIL

Lehrstuhl für Chemische Physik der Universität Kiel \*

(Z. Naturforsch. 21 a, 1945—1952 [1966] ; eingegangen am 22. Juni 1966)

Es wurden eine erweiterte Intensitätsfunktion und eine erweiterte Radialverteilungsfunktion für Elektronenbeugung an Gasen berechnet. Die Bestimmung der Atombewegung in einem Molekül mit Hilfe der Elektronenbeugung wird in diesem Zusammenhang von neuen Gesichtspunkten aus diskutiert. Eine aus den Erweiterungen resultierende Korrektur für die gemessenen Atomabstände wird angegeben.

In Anlehnung an eine Arbeit von JAMES<sup>1</sup> haben J. KARLE und I. KARLE<sup>2</sup> den Einfluß von Atom-schwingungen in Molekülen auf die Streuintensität von an Gasen gestreuten Elektronen untersucht. In ihren Rechnungen haben die letztgenannten Autoren die explizite Reihenentwicklung des Abstandes eines Atompaars im Molekül nach dem linearen Term abgebrochen und den quadratischen Term auf Grund einer mit Fehlern behafteten Abschätzung vernachlässigt. Nachdem in letzter Zeit die Strukturbestimmung von Molekülen mit Hilfe der Elektronenbeugung vom Experiment her um einiges verbessert worden ist (siehe z. B. <sup>3</sup>), schien es uns interessant zu wissen, von welcher Größenordnung die in <sup>2</sup> gemachten Vernachlässigungen sind. Bei diesen Untersuchungen, die analog den in <sup>1</sup> und <sup>2</sup> beschriebenen Lösungswegen durchgeführt wurden \*\*, und vor allem bei der Interpretation der Resultate stießen wir auf folgenden Sachverhalt.

Der maßgebliche Strukturparameter im Streuexperiment ist der Betrag des Abstandes, um den zwei Atome in jedem Augenblick voneinander entfernt sind. Danach ist es notwendig, den „wirkli-

chen Bewegungsverlauf“ der Atome und die damit verbundenen Abstandsänderungen möglichst genau zu kennen. Dies erfordert aber auch, daß man Abstandsänderungen, die auf Grund der Kinematik im Molekül unsymmetrisch bezüglich des Gleichgewichtsabstandes  $r_e$  sind, obwohl der harmonische Potentialansatz beibehalten wird, bei der Auswertung der Streuexperimente berücksichtigt. Umgekehrt wird in dieser Arbeit gezeigt, daß man diese Berücksichtigung durch Erweiterung der bisher verwendeten Intensitätsfunktion erhalten kann.

### 1. Theorie

Die Streuintensität für ein Paar ( $i, j$ ) von schwingenden Atomen ist gegeben durch <sup>4</sup>:

$$I_{ij}(s) = \text{const} \cdot f_i \cdot f_j \int_0^\infty P(r_{ij}) \frac{\sin(s r_{ij})}{s r_{ij}} dr_{ij}. \quad (1)$$

Darin bedeuten  $f_i$  und  $f_j$  die Streuamplituden des  $i$ -ten und  $j$ -ten Atoms,  $r_{ij}$  den Abstand des  $i$ -ten vom  $j$ -ten Atom,  $s = (4 \pi / \lambda) \cdot \sin(\vartheta/2)$ ; die Konstante hat

\* Derzeitige Anschrift: (75) Karlsruhe, Hertzstr. 16, Bau 35 (Westhochschule).

\*\* Bei JAMES und KARLE-KARLE ist die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade mit  $3N$  angesetzt worden, wobei  $N$  die Anzahl der Atome im Molekül bezeichnet. Wir haben im folgenden mit  $L$  Freiheitsgraden gerechnet, worin  $L = 3N - 6$  für nichtlineare Moleküle und  $L = 3N - 5$  für lineare Moleküle ist.

<sup>1</sup> R. W. JAMES, Phys. Z. 33, 737 [1932].

<sup>2</sup> J. KARLE u. I. L. KARLE, J. Chem. Phys. 18, 957 [1950].

<sup>3</sup> W. ZEIL, J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenk. 74, 84 [1966].

<sup>4</sup> P. DEBYE, J. Chem. Phys. 9, 55 [1941].