

bar, nach dem die Störstellen an den Domänenwänden sitzen und so die Domänen stabilisieren. Die damit verbundene erhöhte Aktivierungsenergie für die Domänenorientierung bewirkt ein Festhalten der Dipole in der Nähe der Kupfer-Komplexe.

Wir danken Herrn Prof. Dr. LÖSCHE für die Anregung zu dieser Arbeit sowie zahlreiche fördernde Diskussionen. Den Kollegen der EPR-Gruppe danken wir für ihr Interesse; Fr. R. GRUSSER sind wir für ihre Hilfe bei der Aufnahme und Auswertung der Spektren zu besonderem Dank verpflichtet.

## Koinzidenzmessung von Photoionen und Photoelektronen bei Methan

BURKHARD BREHM \* und EWALD VON PUTTKAMER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 22 a, 8–10 [1967]; eingegangen am 6. Oktober 1966)

A new approach to the experimental investigation of unimolecular decay kinetics is described. It consists of a coincidence measurement of electrons and ions produced by photoionization with monochromatic light. Mass analysis of the ions and energy analysis of the electrons provide unambiguously the needed information. First results on  $\text{CH}_4$  including  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  and  $\text{CH}_2^+$  are presented.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Photoionisation von Molekülen, wie sie zuerst von HÜRZELER, INGHRAM und MORRISON<sup>1</sup> angewandt wurde, ergibt primär relative Photoionisations- und Fragmentierungsquerschnitte als Funktion der Photonenenergie. DIBELER und Mitarb.<sup>2</sup> und BREHM<sup>3</sup> haben auf diese Weise Methan untersucht. Die zu einem Vergleich mit Theorien der Zerfallskinetik notwendigen Zerfallsdiagramme (breakdown diagrams) lassen sich daraus wegen des Auftretens von Autoionisationsphänomenen und der Unsicherheit des Schwellengesetzes (threshold law) nur schwer gewinnen. Die Photoelektronenspektroskopie von TURNER<sup>4</sup> legt zwar die auf das Molekül übertragene Energie eindeutig fest, liefert jedoch keine Information über Zerfallsprozesse der Ionen. Auch die Summe der Ergebnisse beider Methoden kann die Energiebilanz und den Zerfallsweg nicht mit Sicherheit quantitativ festlegen. Erst eine gleichzeitige Messung von Elektronenenergie und Ionenmasse an durch das Koinzidenzverfahren eindeutig einander zugeordneten Ionisationsprodukten beseitigt diese Unsicherheit. Gegenüber dem von LINDHOLM<sup>5</sup> entwickelten und von VON KOCH<sup>6</sup> auf Methan angewandten Verfahren des Ladungsaustausches hat diese Methode die Vorteile höherer Energieauflösung und einer praktisch kontinuierlich variierbaren Anregungsenergie.

In Abb. 1 ist die verwendete Apparatur kurz skizziert. Eine Niederdruckentladungslampe L, mit Helium bei 1 Torr betrieben, sendet Licht der Resonanzlinie 584 Å aus. Da im Emissionsspektrum der Lampe dies die einzige intensive Linie ist, die  $\text{CH}_4$  ionisieren kann, konnte der angeschlossene Monochromator in Seydel-Anordnung M in diesem Experiment in nullter Ord-

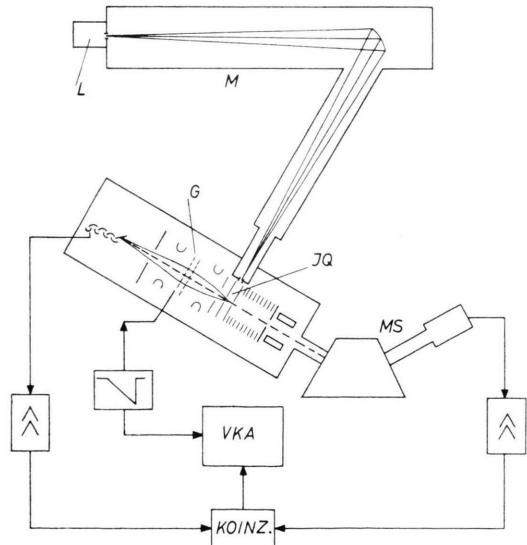


Abb. 1. Skizze der Gesamtapparatur. L = Lichtquelle, M = Monochromator, IQ = Ionenquelle, MS = Massenspektrometer, G = Gegenfeld zur Elektronenenergieanalyse, VKA = 127-Kanalanalysator.

\* Jetzt Joint Institute for Laboratory Astrophysics, Boulder, Colorado 80304.

<sup>1</sup> H. HÜRZELER, M. G. INGHRAM u. J. D. MORRISON, J. Chem. Phys. **28**, 76 [1958].

<sup>2</sup> V. H. DIBELER, M. KRAUSS, R. M. REESE u. F. H. HARLEE, J. Chem. Phys. **42**, 3791 [1965].

<sup>3</sup> B. BREHM, Z. Naturforschg. **21 a**, 196 [1966].

<sup>4</sup> D. W. TURNER, M. I. AL-JOBOURY u. D. P. MAY, J. Chem. Phys. **37**, 3007 [1962].

<sup>5</sup> E. LINDHOLM, Proc. Phys. Soc. London A **66**, 1068 [1953].

<sup>6</sup> H. VON KOCH, Arkiv Fysik **28**, 529 [1964].



nung betrieben werden. Die in der Ionenquelle IQ gebildeten Photoionen werden durch ein Ziehfeld von 1,5 V/cm abgesaugt und hinter dem  $60^\circ$ -Massenspektrometer MS gezählt<sup>3</sup>. Die Photoelektronen werden in der Ionenquelle durch das gleiche Ziehfeld nach der anderen Seite hin abgezogen. Eine elektrostatische Einzellinse macht das divergent einfallende Bündel von Elektronen parallel. Die Elektronen durchlaufen dann ein ebenes Gegenfeld. Am Gegenfeldnetz G liegt über einer Basisspannung eine Sägezahnspannung, die synchron läuft mit einem Multiscaler (127-Kanal-Analysator). Elektronen, die das Gegenfeld passieren, werden auf die Kathode eines SEV abgebildet und dessen Impulse gezählt<sup>7</sup>. Um die Laufzeit der Ionen in der Ionenquelle und im Massenspektrometer  $t \sim 2,8 \sqrt{M} \mu\text{s}$  zu kompensieren, werden die Elektronenimpulse durch eine Verzögerungsleitung (0,5–27  $\mu\text{s}$ ) geschickt. Danach werden sie zusammen mit den Ionenimpulsen auf die Eingänge einer Koinzidenzstufe gegeben, deren Torbreite auf 0,1 bis 1,6  $\mu\text{s}$  eingestellt werden kann. Die Koinzidenzimpulse werden auf den Multiscaler gegeben.

Der Lichtstrahl hat in der Ionenquelle in Richtung des Ziehfeldes eine Breite von 1,4 mm. Für die Photoelektronen ergibt sich daraus eine Energieverschmierung von 0,2 eV. Ionen, die an verschiedenen Stellen im Lichtstrahl gebildet werden, brauchen unterschiedlich lange, bis sie in den Beschleunigungsraum der Ionenoptik gelangen. Auch die Laufzeit auf verschiedenen Bahnen im Massenspektrometer ist von der Bahn abhängig. Zusammen ergibt sich eine Zeitverschmierung der Ionenimpulse einer Masse von etwa  $0,28 \sqrt{M} \mu\text{s}$ . Damit ist die Torbreite der Koinzidenz festgelegt und zugleich leider auch die Zahl der zufälligen Koinzidenzen – sie ist proportional zur Torbreite. Die Gegenfeldbasisspannung wurde so eingestellt, daß alle Elektronen mit Energien größer als 9,3 eV durchgelassen werden. Der überlagerte Sägezahn senkt die Gegenfeldspannung periodisch ab und hatte hier einen Hub von 6 V. Auf dem Vielkanal erscheint dann die Gegenfeldkurve der Elektronen, die in Koinzidenz mit den Photoionen gezählt werden.

Die Apparatur wurde mit Xenon und Krypton geeicht. Die Elektronenimpulse des Xenon wurden direkt, ohne Koinzidenzstufe mit dem Multiscaler analysiert. Der Einsatzpunkt der Xe-Gegenfeldkurve liefert den Eichpunkt der Gegenfeldkurve bei 12,14 eV für die Energieskala. Aus der Stufenform folgt als Energieauflösung der Apparatur 0,2 eV, bedingt durch die Energieverschmierung der Photoelektronen im Ziehfeld der Ionenquelle. Oberhalb 14 eV, d. h. bei Elektronenenergien unter 7 eV steigt die Kurve noch um etwa 10%/eV an. Wahrscheinlich sind Elektronen dafür verantwortlich, die durch Streuung an

den Wänden der Ionenkammer einen Teil ihrer Energie verloren haben. In der Hoffnung, daß diese Elektronen wegen ihres längeren Flugweges nicht mehr voll zu den Koinzidenzen beitragen, wurden mit Krypton bei 15,5 V, 16,5 V und 17,5 V, d. h. im theoretisch waagerechten Teil dieser Gegenfeldkurve, die wahren Koinzidenzen gemessen. Die Koinzidenzraten waren innerhalb des statistischen Fehlers dieser Messung von 13,5% einander gleich. Ein geringer Beitrag zur Steigung der Kurven läßt sich dadurch jedoch nicht mit Sicherheit ausschließen.

Für die Messungen an Methan wurde das Gas (Research Grade Methane der Phillips Petroleum Comp.) bis zu einem Druck von etwa  $9 \times 10^{-6}$  Torr in die Apparatur eingelassen. Mit der He-Resonanzlinie 584 Å  $\cong 21,3$  eV lassen sich in Methan die Ionen

$\text{CH}_4^+$  Auftrittspotential 12,55 eV<sup>3</sup>

$\text{CH}_3^+$  Auftrittspotential 14,23 eV<sup>3</sup> und

$\text{CH}_2^+$  Auftrittspotential 15,16 eV<sup>2</sup> bilden.

Für alle Ionen wurde eine Torbreite von 0,5  $\mu\text{s}$  gewählt. Die Ionenintensitäten waren

für  $\text{CH}_4^+$  2000 Ionen/s,

für  $\text{CH}_3^+$  1400 Ionen/s

und für  $\text{CH}_2^+$  90 Ionen/s.

Mit den oben angegebenen Einstellungen des Gegenfeldes wurden für die drei Ionen die Gegenfeldkurven (wahre + zufällige Koinzidenzen) gemessen und dann mit auf 1,2  $\mu\text{s}$  eingestellter Verzögerungszeit die zufälligen Koinzidenzen allein. Die Gegenfeldkurve der zufälligen Koinzidenzen wurde mit Hilfe einer Rechenmaschine geglättet. Am Anfang der Gegenfeldkurven können nur zufällige Koinzidenzen auftreten. Photoelektronen haben dort zwar nicht genug Energie, das Gegenfeld zu durchstoßen, wohl aber schnelle Sekundärelektronen, gebildet neben der Eintrittsöffnung in die Ionenoptik am Boden des Ionenbeschleunigungsraumes. Deshalb wurden die geglätteten Werte für die zufälligen Koinzidenzen jeweils an den Anfang der Meßkurven der Methanionen angepaßt und dann abgezogen. Außerdem wurden bei 17,5 eV die wahren Koinzidenzraten der drei Ionen gemessen und die drei Kurven auf diese Werte normiert. Die Meßzeit für eine Gegenfeldkurve betrug etwa 5 Stunden.

Abb. 2 zeigt die Resultate. Um die Statistik zu verbessern, wurden, im Einklang mit der Energie-

<sup>7</sup> R. SPOHR, Diplomarbeit, Physikalisches Institut Freiburg i. Br. 1966.

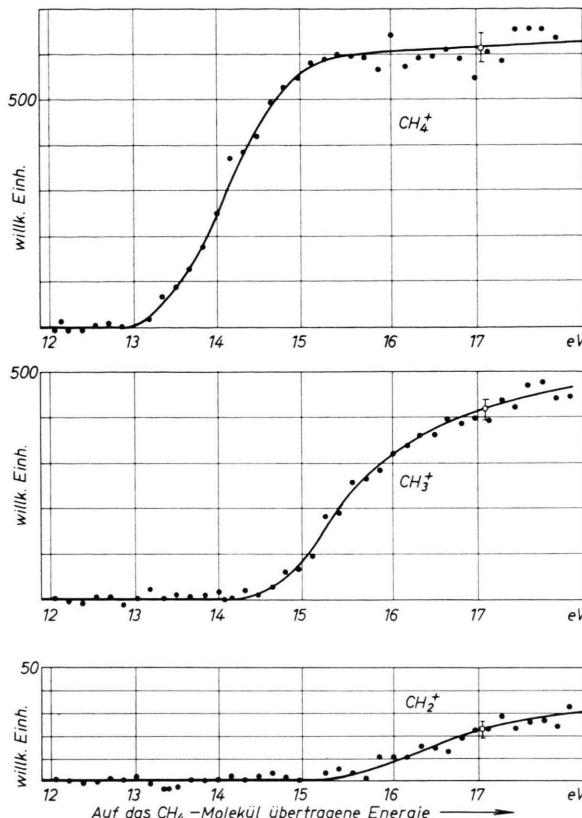


Abb. 2. Zahl der Koinzidenzen als Funktion der Differenz von Quantenenergie und Gegenfeldspannung. Die Kurven sind zueinander normiert. Die Energieskala wurde mit Kr und Xe geeicht.

auflösung, die Zählraten von jeweils drei benachbarten Kanälen zusammengefaßt. Auf der Abszisse ist die Differenz von Photonenenergie und Gegenfeldspannung aufgetragen, d. h. diejenige Energie, die beim Photoionisationsprozeß auf das Molekül übertragen wurde. Die innere Energie des Molekülions erhält man daraus, wenn man die Ionisationsenergie davon abzieht. Leider ist das IP von  $\text{CH}_4$  noch nicht mit Sicherheit bekannt. Der oben zitierte Wert stellt wahrscheinlich nur eine obere Schranke dar<sup>3</sup>. Auf der Ordinate ist die Zahl der Ionen aufgetragen, die durch Übertragung einer Energie gebildet wurden, die kleiner war als der Wert auf der Abszisse. Das Verhältnis der Ableitungen dieser Kurven nach der Energie zur Ableitung der Summe der Kurven nach der Energie ergibt das Zerfallsdiagramm (breakdown diagram).

Abb. 3 zeigt das so gewonnene Zerfallsdiagramm von  $\text{CH}_4^+$ . Zum Vergleich sind die Ergebnisse von von KOCH<sup>6</sup> eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist im Hinblick auf die noch recht große Unsicherheit

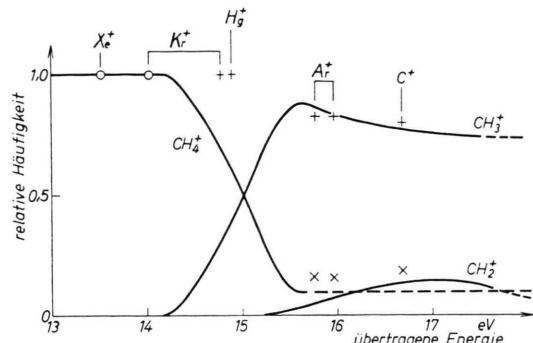
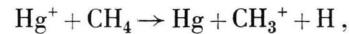


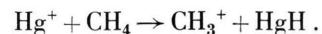
Abb. 3. Zerfallsdiagramm (breakdown diagram) von  $\text{CH}_4^+$ . Die eingezeichneten Punkte sind der Arbeit von von KOCH<sup>6</sup> entnommen. ○ =  $\text{CH}_4^+$ , + =  $\text{CH}_3^+$ , × =  $\text{CH}_2^+$ .

der Kurven nicht schlecht, doch erscheinen einige Abweichungen einer Diskussion wert. Es scheint, daß von KOCH für die beiden Bruchstücke nahe deren Auftrittspotential höhere Intensitäten erhält, als sie sich aus unserem Experiment ergeben.

Es liegt nahe, die Erklärung darin zu suchen, daß sich die Ionen bei von KOCHs Experiment länger in der Ionenquelle aufhalten als bei unserem (ca. 4  $\mu\text{s}$ ), doch ist dieser Punkt noch nicht klar. Die Energieverschmierung reicht jedenfalls nicht aus, die Abweichungen zu deuten. Läßt man unsere Ergebnisse an  $\text{CH}_2^+$  außer acht und schreibt die Abweichung des Ladungsaustausch-Meßpunktes für die  $\text{Kr}^+$ -Ionen der Unsicherheit des Verhältnisses der Besetzungszahlen für die beiden Zustände  ${}^2\text{P}_{1/2}$  und  ${}^2\text{P}_{3/2}$  des  $\text{Kr}^+$ -Ions zu, so bleibt nur noch von KOCHs Ergebnis mit  $\text{Hg}^+$ -Ionen zu erklären. Eine Alternative zum Deutungsversuch oben ergibt sich dann, wenn man annimmt, daß es sich hier nicht um den einfachen Ladungsaustausch handelt,



sondern überwiegend um die Ionen-Molekül-Reaktion



Für das Gelingen dieser Arbeit war das Interesse und die Förderung durch Herrn Prof. Dr. O. OSBERGHAUS wesentlich. Herrn R. SPOHR haben wir für den Aufbau des Elektronendetektors zu danken.