

# Die Streuung niederenergetischer Elektronen an Methan. Das zweite Ionisierungspotential

H. EHRHARDT und F. LINDER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 22 a, 11–14 [1967]; eingegangen am 15. Oktober 1966)

Measurements are made of the inelastic scattering of electrons from methane into large scattering angles. The results show the appearance of a collision process at  $19.5 \pm 0.2$  eV. From the measured angular dependence of the differential scattering cross section, this collision process is identified as an optically forbidden transition. The classification of this transition ( $2s_a \rightarrow 3s_a$ ) and a value of the second appearance potential of methane (between 23.5 and 24 eV) are deduced from analogous transitions in neon.

Die Elektronenkonfiguration des Methanmoleküls wird von MULLIKEN zu

$$(1s)^2 (s_a)^2 (p_t)^6$$

angegeben<sup>1</sup>. Für die beiden Ionisierungspotentiale (IP), die der Entfernung eines  $p_t$ - bzw. eines  $s_a$ -Elektrons entsprechen, werden in verschiedenen Arbeiten Werte zwischen 12,2 eV und 14,9 eV bzw. 24,3 eV und 27,4 eV ausgerechnet. Während das erste IP im Experiment relativ leicht festgelegt werden kann, die Werte schwanken allerdings zwischen 12,5 eV<sup>2</sup> und etwa 13 eV, ist die Lage des höheren IPs noch umstritten und gerade in letzter Zeit stark diskutiert worden.

Im Jahre 1957 hatten FROST und McDOWELL<sup>3</sup> bei der Messung von Auftrittspotentialkurven für das  $CH_4^+$ -Ion einen Knick bei 19,4 eV gefunden. Sie interpretierten das Ergebnis so, daß bei 19,4 eV das zweite IP des Methans erreicht wird. Die Messungen wurden mit der gleichen Methode von COLLIN<sup>4</sup> bestätigt. Die Konsequenzen für die MO-Theorie bestanden darin, daß mit Hilfe dieser beiden experimentellen Daten zwei Parameter der Theorie festgelegt werden konnten<sup>5</sup>. Da diese ebenso in die Berechnung der höheren Alkane eingehen, ist es für die Theorie von besonderer Wichtigkeit, ob die von FROST und McDOWELL gegebene Interpretation richtig ist.

Die Richtigkeit dieser Interpretation wurde aus verschiedenen Gründen angezweifelt:

VON KOCH<sup>6</sup> fand bei Ladungsaustauschexperimenten, daß  $CH_4^+$ -Ionen oberhalb von etwa 15 eV, d. h. bei etwa 2 eV innerer Energie, instabil sind. Außerdem stellte er bei 21,6 eV ( $Ne^+$ ) einen besonders kleinen Wirkungsquerschnitt fest, welcher erst bei 24,5 eV ( $He^+$ ) wieder einen merklichen Anstieg zeigt. Beides steht in Widerspruch zu der Interpretation von FROST und McDOWELL. VON KOCH schlug deshalb als Möglichkeit vor, daß ab 19,4 eV hochangeregte Zustände des neutralen Moleküls gebildet werden, die über Autoionisation zu stabilen  $CH_4^+$ -Ionen führen.

Die Ergebnisse der UV-Spektroskopie sprechen ebenfalls gegen ein IP des Methan bei 19,4 eV. Weder METZGER und COCK<sup>7</sup> noch DIBELER et al.<sup>8</sup>, die mit kontinuierlichem Licht bis 21 eV die Photoabsorption und Photoionisation des Methan untersuchten, stellten bei ihren Messungen Anzeichen für das Einsetzen eines neuen Prozesses in der Gegend von 19,4 eV fest. Ebenso findet man in Experimenten, bei denen Methan mit der 21,21 eV-He-Linie bestrahlt wird, keine Intensitätszunahme der Photoelektronen der entsprechenden Energie<sup>9</sup>.

Das Fehlen sowohl eines IPs wie auch von autoionisierenden Zuständen im fraglichen Energiebereich führt SJÖGREN<sup>10</sup> zu der Vermutung, daß bei den

<sup>1</sup> R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **1**, 492 [1933].

<sup>2</sup> B. BREHM, Z. Naturforsch. **21 a**, 196 [1966].

<sup>3</sup> D. C. FROST u. C. A. McDOWELL, Proc. Roy. Soc. London A **241**, 194 [1957].

<sup>4</sup> J. E. COLLIN, Colloq. Spectrosc. Int. 9<sup>th</sup> Lyon, **3**, 596 [1962].

<sup>5</sup> J. C. LORQUET, Mol. Phys. **9**, 101 [1965].

<sup>6</sup> H. VON KOCH, Ark. Fysik **28**, 529 [1965].

<sup>7</sup> P. H. METZGER u. G. R. COOK, J. Chem. Phys. **41**, 642 [1964].

<sup>8</sup> V. H. DIBELER, M. KRAUSS, R. M. REESE u. F. N. HARLEE, J. Chem. Phys. **42**, 3791 [1965].

<sup>9</sup> J. BERKOWITZ, H. EHRHARDT u. T. TEKAAT, Z. Phys., im Druck.

<sup>10</sup> H. SJÖGREN, Phys. Lett. **19**, 210 [1965]; Ark. Fysik **31**, 159 [1966].



Massenspektrometer-Experimenten von FROST und McDOWELL und von COLLIN möglicherweise Ionen-Molekül-Reaktionen oberhalb einer bestimmten Energie für eine erhöhte Produktion von  $\text{CH}_4^+$ -Ionen verantwortlich sein können. Als möglichen Prozeß diskutiert er den Ladungsaustausch zwischen angeregten  $\text{CH}_2^+$ -Ionen und neutralen  $\text{CH}_4$ -Molekülen.

Zur Klärung dieses umstrittenen Sachverhalts können einfache Elektronenstreuexperimente beitragen, die mit einer bereits früher<sup>11</sup> beschriebenen Anordnung durchgeführt wurden. Ein Elektronenstrahl einstellbarer Energie kreuzt einen Molekularstrahl. Die gestreuten Elektronen werden in Abhängigkeit von ihrer Restenergie und ihrem Streuwinkel mit einem Multiplier nachgewiesen, der sich hinter einem energiewählenden elektrostatischen Parallelplattensystem befindet. Die Halbwertsbreite der Energieauflösung ist in diesem Experiment verhältnismäßig groß gewählt, sie beträgt ca. 0,6 eV, die Winkelauflösung etwa  $2^\circ$ .

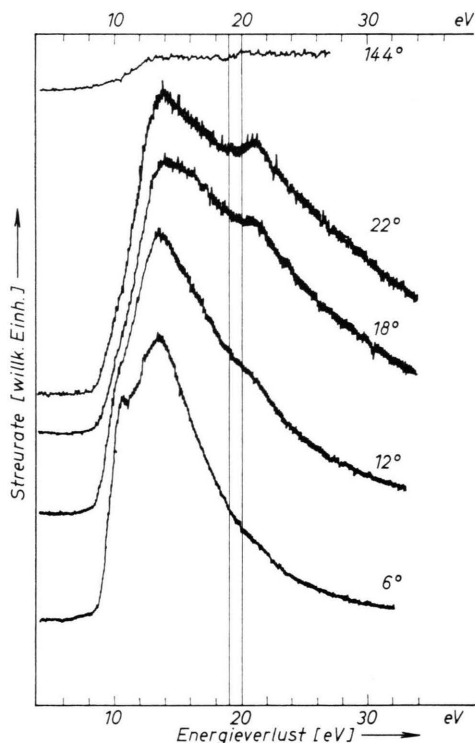


Abb. 1. Elektronenstoßspektrum von Methan bei verschiedenen Streuwinkeln, Primärenergie 70 eV. Die Intensitätsverhältnisse sind willkürlich gewählt.

In Abb. 1 sind für verschiedene Streuwinkel die Energieverlustspektren von Methan angegeben. Die Primärenergie der stoßenden Elektronen betrug 70 eV. Den Spektren ist klar zu entnehmen, daß es bei 19,5 eV ( $\pm 0,2$  eV) zum Einsetzen eines neuen Prozesses kommt. Es liegt nahe, daß der hier gefundene Prozeß mit dem von FROST und McDOWELL beobachteten identisch ist, und daß es sich in beiden Fällen um die Anregung eines optisch verbotenen Zustandes des neutralen Moleküls handelt, die über Autoionisation zur Bildung stabiler  $\text{CH}_4^+$ -Ionen führt. Wenn diese Vermutung, die im folgenden geprüft werden soll, zutrifft, dann finden alle bisher beobachteten Ergebnisse eine einfache Erklärung.

Zunächst läßt sich die Aussage, daß es sich um einen optisch verbotenen Prozeß handelt, durch die Ergebnisse der hier durchgeführten Experimente stützen:

a) An den Spektren der Abb. 1 erkennt man deutlich, daß zu dem fraglichen Prozeß eine andere Winkelverteilung der gestreuten Elektronen gehört als zu den Elektronen, die bei gleichem Energieverlust andere Prozesse bewirken haben. Das Verhältnis dieser beiden verschiedenen Winkelverteilungen ist in Abb. 2 (mittlere Kurve) wiedergegeben. Es ergibt sich ein Verlauf der Kurve, wie er für den Vergleich eines optisch verbotenen mit einem optisch erlaubten Prozeß typisch ist<sup>12</sup>. Obwohl die zum Vergleich herangezogenen Prozesse wahrscheinlich nicht einheitlicher Art sind, dürfte doch die Winkelverteilung stark durch den optisch erlaubten Prozeß der Ionisierung eines  $\text{pt}_2$ -Elektrons bestimmt werden. Entsprechend ist der Vergleich der Winkelverteilungen für die Primärenergien 40 eV und 100 eV durchgeführt und in Abb. 2 zusammen mit der Kurve für 70 eV Primärenergie dargestellt.

b) Bei den hier verwendeten Primärenergien ist der Effekt in der integralen Verteilung (totaler Wirkungsquerschnitt) bereits verschwindend klein ( $< 3\%$ ). Eine Abhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnitts von der Primärenergie konnte daher nicht untersucht werden. In dem Experiment von FROST und McDOWELL, bei dem die Elektronenenergie in der Nähe der Schwelle liegt, macht sich der Prozeß wesentlich stärker bemerkbar (die entstehenden Ionen bewirken eine Änderung der Steigung um

<sup>11</sup> H. EHRHARDT, F. LINDER u. G. MEISTER, Z. Naturforschg. **20 a**, 989 [1965].

<sup>12</sup> H. S. W. MASSEY u. E. H. S. BURHOP, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Oxford Univ. Press, London and New York, 1952.

ca. 12%). Dieses Hervortreten in der Nähe der Schwelle ist ebenfalls charakteristisch für einen optisch verbotenen Prozeß<sup>12</sup>.

Aus dem Ergebnis, daß es sich um einen optisch verbotenen Prozeß handelt, kann der Schluß gezogen werden, daß bei 19,5 eV nicht das zweite Ionisationskontinuum des Methan erreicht wird, sondern daß der Prozeß der optisch verbotenen Anregung eines Zustandes des neutralen Moleküls zugeschrieben werden muß. Die Tatsache der Autoionisation folgt aus dem Vergleich mit dem Experiment von FROST und McDOWELL. Der Versuch, die Autoionisation in dem

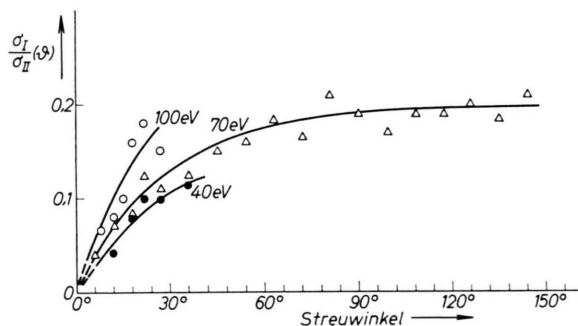


Abb. 2. Vergleich des Verhältnisses der Winkelverteilungen der an Methan inelastisch gestreuten Elektronen, die bei 20,8 eV Energieverlust verschiedene Prozesse bewirkt haben. Primärenergien 40, 70 und 100 eV.  $\sigma_I(\theta)$  diff. Wirkungsquerschnitt für den optisch verbotenen Prozeß,  $\sigma_{II}(\theta)$  diff. Wirkungsquerschnitt für die (vorwiegend) optisch erlaubten Prozesse. Die gesamte Streurate bei 20,8 eV Energieverlust ist die Summe aus  $\sigma_I$  und  $\sigma_{II}$ .

hier beschriebenen Elektronenstreuexperiment direkt nachzuweisen, war aus plausiblen Gründen nicht erfolgreich. Es kann nämlich nicht erwartet werden, daß die aus den Autoionisationsprozessen stammenden Elektronen im Bereich der abgelösten Elektronen in der Gegend von 7 eV meßbar sind; die Gründe liegen in der Geringfügigkeit des Gesamteffektes bei den verwendeten Primärenergien, in der zu erwartenden isotropen Richtungsverteilung der emittierten Elektronen und in der nochmaligen Verflachung des möglichen Maximums durch weitere Schwingungsverbreiterung bei der Autoionisation.

Durch die folgenden Betrachtungen soll versucht werden, zu einer Klassifikation des gefundenen Zustandes des Methan-Moleküls zu kommen und daraus möglicherweise weitere Aussagen zu gewinnen:

MULLIKEN<sup>1, 13</sup> vergleicht die Zustände des Methan-Moleküls, die er durch die LCAO-Methode gewinnt, mit Atom-Zuständen und stellt qualitativ eine beträchtliche Ähnlichkeit fest, die auf der hohen Symmetrie des Methan-Moleküls beruht. In einer einfachen Näherung kann daher der Grundzustand des Methan-Moleküls durch die Konfiguration

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 {}^1S$$

beschrieben werden; für die höheren Molekülzustände ist die Näherung durch Atomzustände (3s, 3p usw.) wesentlich besser.

In dieser Näherung sind Methan und Neon isoelektronisch, so daß man qualitative Ähnlichkeiten in den inelastischen Prozessen erwarten kann. So schreibt MULLIKEN den ersten inelastischen Prozeß bei Methan der Anregung eines 2p-Elektrons in den antibindenden 3s-Zustand zu. Wenn dies berechtigt ist, dann kann man aus der energetischen Lage dieses Prozesses zum ersten IP und aus der energetischen Lage des oben diskutierten optisch verbotenen Prozesses zu den berechneten Werten des zweiten IPs die Vermutung ableiten, daß der letztgenannte Prozeß durch den Übergang  $2s \rightarrow 3s$  zu erklären ist. Damit erhebt sich aber die Frage, ob es mit dieser Deutung verträglich ist, daß der optisch erlaubte Übergang  $2s \rightarrow 3p$ , der mit dem Prozeß  $2s \rightarrow 3s$  ebenfalls vorhanden sein müßte, und der bei etwas höherer Energie liegen sollte, offensichtlich weder bei den hier beschriebenen Elektronenstreuexperimenten noch bei Photoabsorptions- und Photoionisationsmessungen merklich auftritt (auch dann nicht, wenn die letzteren Experimente einen über 21 eV hinausgehenden Energiebereich überstreichen)<sup>14, 15</sup>. Dazu seien zum Vergleich die Experimente herangezogen, die die Anregung bei Neon untersuchen.

Bei der Streuung von Elektronen an Neon finden SIMPSON et al.<sup>16</sup> autoionisierende Zustände bei 43,7 und 45,6 eV, die sie den Prozessen

$$(2s)^2 (2p)^6 {}^1S \rightarrow (2s) (2p)^6 (3s) {}^1S$$

$$\text{und } (2s)^2 (2p)^6 {}^1S \rightarrow (2s) (2p)^6 (3p) {}^1P$$

zuschreiben. Für den Vergleich mit Methan sei folgendes herausgestellt: Der erste inelastische Prozeß an Neon, bei dem ein 2s-Elektron angeregt wird, ist der optisch verbotene Übergang  $2s \rightarrow 3s$ , welcher bei

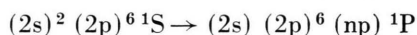
<sup>13</sup> R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **3**, 517 [1935].

<sup>14</sup> N. WAINFAN, W. C. WALKER u. G. L. WEISSLER, Phys. Rev. **99**, 542 [1955]. — G. L. WEISSLER, Handbuch d. Physik **21**, 304 [1956].

<sup>15</sup> R. RUSTGI, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 464 [1964].

<sup>16</sup> J. A. SIMPSON, G. E. CHAMBERLAIN u. J. R. MIELCZAREK, Phys. Rev. **139**, A 1039 [1965].

kleiner Energie der stoßenden Elektronen keineswegs nur schwach auftritt, sondern vielmehr den optisch erlaubten Übergang  $2s \rightarrow 3p$  um ein Mehrfaches an Intensität übertrifft. Das Verhältnis der Intensitäten steigt zu kleinen Elektronenenergien hin steil zu Gunsten des optisch verbotenen Prozesses an. MADDEN und CODLING<sup>17</sup>, die die Photoabsorption von Neon mit einer Synchrotron-Strahlung im Bereich 180–470 Å untersuchen, beobachten nur eine einzige deutliche Serie, die sie den Übergängen



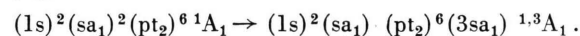
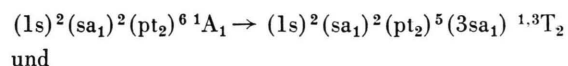
zuschreiben. Die Serie konvergiert gegen ein IP bei 48,5 eV.

Der Vergleich mit den bei Neon gewonnenen Ergebnissen bezüglich der Anregung eines 2s-Elektrons unterstützt die obige Deutung des in Frage stehenden Prozesses als Übergang  $2s \rightarrow 3s$ . Der optisch erlaubte Prozeß  $2s \rightarrow 3p$  ist vermutlich so intensitätsschwach, daß er sich nicht aus dem intensiven (optisch erlaubten) Kontinuum, dem er überlagert ist, abhebt.

Die vorstehenden Betrachtungen ergeben, daß es durchaus berechtigt zu sein scheint, zumindest einzelne inelastische Prozesse bei Methan in Anlehnung an das Neon-Spektrum zu interpretieren. Danach ist wahrscheinlich die folgende Deutung des Methan-Spektrums möglich, wobei die Beschreibung der Zustände wieder durch die Molekülzustände erfolgen soll:

Während die erste inelastische Anregung (die bei 8,5 eV einsetzt und bei 9,8 eV ein sich deutlich abhebendes Maximum erreicht<sup>11</sup> und auf Grund der Winkelverteilung auch ohne Zweifel einem optisch erlaubten Prozeß zuzuschreiben ist) durch den Übergang eines  $pt_2$ -Elektrons in den  $3sa_1$ -Zustand zustande kommt, kann der oben diskutierte Prozeß,

der bei 19,5 eV einsetzt, als die optisch verbotene Anregung eines  $sa_1$ -Elektrons in denselben Zustand gedeutet werden. Es handelt sich also um die Prozesse:



Wenn man die Differenz zwischen den Energien für die Anregung eines  $sa_1$ -Elektrons bzw. eines  $pt_2$ -Elektrons in den  $3sa_1$ -Zustand gleich der Differenz der Bindungsenergien der betreffenden Elektronen setzt (bei Neon stimmen die entsprechenden Differenzen der experimentell ermittelten Wert auf 1% überein), kann man das zweite IP des Methan ausrechnen. Für die Differenz entnimmt man aus den Einsatzenpunkten der beiden Anregungsprozesse einen Wert von 11 eV. Mit einem Wert von 12,5–13 eV für das erste IP folgt damit für das zweite IP eine Energie von 23,5–24 eV, was in vernünftiger Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen ist.

Mit einem solchen Wert für das zweite IP stehen auch die Ergebnisse der bereits zitierten Ladungsaustauschexperimente in Einklang, bei denen sich für  $He^+$  (24,5 eV) ein um einen Faktor 10 größerer Wirkungsquerschnitt als für  $Ne^+$  (21,6 eV) ergibt. Der dennoch sehr geringe Wirkungsquerschnitt für  $He^+$  im Vergleich zu den Querschnitten in der Nähe des ersten IP spricht dafür, daß die Prozesse, die über das zweite Ionisationskontinuum ablaufen, nur eine sehr geringe Rolle spielen. Hierin dürfte der Grund liegen, weshalb bei Photoabsorption und Photoionisation<sup>14, 15</sup> als auch im vorliegenden Experiment diese Prozesse nicht in Erscheinung treten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. J. BERKOWITZ, Argonne National Laboratory, Argonne, Ill./USA, für wertvolle Diskussionsbeiträge im Verlauf der Auswertung der experimentellen Daten.

<sup>17</sup> R. P. MADDEN u. K. CODLING, Phys. Rev. Lett. **10**, 516 [1963].