

Koinzidenzexperimente zur Untersuchung der Energieübertragung beim Stoß niederenergetischer Elektronen mit Molekülen

H. EHRHARDT und F. LINDER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **22 a**, 444–453 [1967]; eingegangen am 8. Dezember 1966)

Scattering experiments of 70 eV electrons from methane and n-heptane are described. The results, namely energy-loss spectra, and the energy and angular distributions of the ejected electrons of these molecules are compared with those of argon. A coincidence technique is used to determine the energy distributions of the probability for formation of the molecular ions. By subtraction of the distributions from the total energy-loss spectra, the distributions of the superexcited states are obtained. In the case of n-heptane, superexcited states are found up to 20 eV above the first ionization potential.

Bei der Untersuchung der Energieübertragung beim Stoß niederenergetischer Elektronen mit Molekülen hat man verschiedene Prozesse zu unterscheiden. Während unterhalb des ersten Ionisierungspotentials (IP_1) nur Anregungsprozesse des neutralen Moleküls auftreten, kommt es oberhalb von IP_1 zur Überlagerung von Ionisationsprozessen und von Anregungsprozessen, die hier jedoch über Autoionisation ebenfalls zur Ionisierung des Moleküls führen können. Die Prozesse, bei denen das stoßende Elektron einen über die Ionisierungsenergie des Moleküls hinausgehenden Betrag an Energie abgibt, stellen den weitaus überwiegenden Teil der Gesamtzahl aller Prozesse dar; vor allem bei komplizierteren Molekülen kann dieser Anteil 90% und mehr betragen. Daher kommt dem Bereich oberhalb des ersten IP s für die Untersuchung der Energieübertragung nicht nur durch die größere Vielfalt der Prozesse, sondern auch durch die größere Anzahl der Prozesse die stärkere Bedeutung zu.

Bei direkten Ionisationsprozessen, die im allgemeinen über mehrere Ionisationskontinua möglich sind, kann das unmittelbar während der Wechselwirkungszeit des stoßenden Elektrons ($\sim 10^{-16}$ sec) vom Molekül abgelöste Elektron einen beliebigen Betrag an kinetischer Energie mitnehmen; das entstehende Molekülion kann sowohl elektronisch wie auch schwingungsmäßig angeregt sein. Daneben werden oberhalb von IP_1 im allgemeinen zahlreiche Zustände des neutralen Moleküls angeregt. Aus diesen hochangeregten Zuständen kann das Molekül unter Aussendung eines Elektrons in ein – im allgemei-

nen angeregtes – Molekülion übergehen. Ein solcher Autoionisationsprozeß wird verhindert, wenn die Anregungsenergie in einem anderen Prozeß schneller verbraucht wird. Hier geht also entscheidend die Lebensdauer der hochangeregten Molekülzustände gegenüber Autoionisation ein. Von den in Frage kommenden Konkurrenzprozessen, Lichtemission und Dissoziation, wird der erste Prozeß wegen der relativ langen Lebensdauer der Zustände gegenüber Lichtemission ($\sim 10^{-8}$ sec) eine wesentlich geringere Rolle spielen. Die Dissoziation aus einem abstoßenden Term des Moleküls benötigt dagegen nur $10^{-14} - 10^{-13}$ sec. Auch aus einem bindenden Zustand sollte vor allem ein komplizierteres Molekül ziemlich schnell zur Dissoziation kommen können, indem es durch innere Konversion in einen anderen elektronischen Term übergeht, aus dem dann Dissoziation erfolgt. Da (hauptsächlich von Atomen her) bekannte Autoionisationszeiten in ähnlichen Größenordnungen liegen, kann man erwarten, daß Autoionisation und Dissoziation bzw. innere Konversion echt konkurrierende Prozesse sind. Daraus folgt, daß mit einer größeren Anzahl von Prozessen zu rechnen ist, bei denen die Anregung von Zuständen des Moleküls oberhalb von IP_1 nicht zur Ionisation führt.

Für einen speziellen Fall eines solchen Prozesses ($H_2 \rightarrow H^* + H$) wurde bereits vor 40 Jahren der experimentelle Nachweis erbracht^{1, 2}. Auf die allgemeine Bedeutung dieser Prozesse hat jedoch erst PLATZMAN^{3, 4} im Jahre 1962 hingewiesen, der für die zugehörigen Zustände die Bezeichnung "superexcited states" eingeführt hat. Experimentelle Hin-

¹ P. M. S. BLACKETT u. J. FRANCK, Z. Phys. **34**, 389 [1925].

² O. OLDENBERG, Z. Phys. **38**, 370 [1926].

³ R. L. PLATZMAN, Radiation Res. **17**, 419 [1962].

⁴ R. L. PLATZMAN, The Vortex **23**, 372 [1962].



weise stammten aus radiochemischen Experimenten³⁻⁹, aus Photoabsorptions- und Photoionisationsmessungen¹⁰ sowie aus massenspektrometrischen Untersuchungen¹¹ in Verbindung mit Elektronenstreuexperimenten¹². In den letzten Jahren sind nur wenige neue Ergebnisse hinzugekommen¹³⁻¹⁶. Es ist daher ein Hauptziel dieser Arbeit, in einem direkten Experiment die Anzahl sowie die Energieverteilung der "superexcited states" zu bestimmen.

In einer Zusammenfassung aller obengenannten Prozesse läßt sich die Energieübertragung durch folgende Energieverteilungsfunktionen beschreiben¹³:

1. $P_N(E)$ = Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Zustandes der Energie E des neutralen Moleküls, wobei Folgereaktionen nicht zu Ionen führen sollen;
2. $P_I(E)$ = Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines positiven Ions durch direkte Ionisation oder Autoionisation, wobei das stoßende Elektron die Energie E abgibt;
3. $P_{IS}(E_S)$ = Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekülion der Anregungsenergie E_S gebildet wird;
4. $P_K(E_K)$ = Wahrscheinlichkeit, daß ein abgelöstes Elektron die kinetische Energie E_K besitzt;
5. $P_\Sigma(E) = P_N(E) + P_I(E)$ = Wahrscheinlichkeit, daß das stoßende Elektron die Energie E abgibt.

Die so definierten Energieverteilungsfunktionen machen jeweils Aussagen über die Gesamtzahl der verschiedenen energieübertragenden Prozesse in Abhängigkeit von der abgegebenen bzw. aufgenommenen Energie.

Die Bedeutung der in den Verteilungsfunktionen steckenden Informationen kann am Beispiel der Radiochemie verdeutlicht werden. In radiochemischen Experimenten mißt man u. a. den Ionisierungsaufwand W eines Gases, der definiert ist durch das Ver-

hältnis der insgesamt vom Gas absorbierten Strahlungsenergie zur Gesamtzahl der gebildeten Ionen. Dabei gilt nach Ablauf aller Ionisations- und Anregungsprozesse:

$$W = \bar{E}_i + \bar{E}_{ex} N_{ex}/N_i + \bar{E}_K,$$

wobei im einzelnen bedeuten: N_i die Gesamtzahl der gebildeten Ionen bei einer mittleren Ionisierungsenergie \bar{E}_i (Ionenanregung eingeschlossen), N_{ex} die Gesamtzahl der angeregten Moleküle bei einer mittleren Anregungsenergie \bar{E}_{ex} , \bar{E}_K die mittlere kinetische Energie der Elektronen, die zur Anregung bzw. Ionisation nicht mehr in der Lage sind. Bei der Interpretation der W -Messungen ist man auf grobe Abschätzungen, besonders bezüglich des mittleren Terms, angewiesen.

Hier käme eine Kenntnis der obigen Verteilungsfunktionen zustatten, obwohl man berücksichtigen muß, daß für eine quantitative Anwendung auf radiochemische Fragen die Kenntnis der Verteilungsfunktionen für eine große Zahl von Primärenergien der stoßenden Elektronen erforderlich wäre, da die Elektronen, die bei der Ionisation der Moleküle durch die hochenergetische Strahlung entstehen, sich über einen weiten Energiebereich verteilen.

Die Funktion $P_N(E)$ gibt nicht nur Auskunft über die bisher mit der größten Unsicherheit behafteten Daten \bar{E}_{ex} und N_{ex}/N_i der obigen Gleichung, sondern läßt auch Schlüsse auf die möglichen Sekundärprozesse (unimolekulare Zerfallsprozesse) der angeregten Moleküle zu. Hierzu gehören z. B. die Fragen, welche Bruchstücke aus einem rein neutralen Prozeß entstehen können, wie stark die Fragmentierung sein kann und welche Anregungsenergie in den Bruchstücken stecken kann.

Ganz entsprechend kann man aus der Kenntnis der Verteilung $P_{IS}(E_S)$ auf die Zerfallsprozesse der Molekülionen schließen. In der von ROSENSTOCK und Mitarbeitern¹⁷ entwickelten statistischen Theorie vielatomiger Molekülionen wird der Versuch gemacht, über diese Zerfallsprozesse quantitative Aussagen zu machen.

⁵ R. L. PLATZMAN, J. Phys. Radium **21**, 853 [1960].

⁶ R. L. PLATZMAN, Int. J. Appl. Radiation Isotopes **10**, 116 [1961].

⁷ W. P. JESSE u. R. L. PLATZMAN, Nature **195**, 790 [1962].

⁸ W. P. JESSE, J. Chem. Phys. **38**, 2774 [1963].

⁹ R. L. PLATZMAN, J. Chem. Phys. **38**, 2775 [1963].

¹⁰ N. WAINFAN, W. C. WALKER u. G. L. WEISSLER, Phys. Rev. **99**, 542 [1955].

¹¹ D. BECK u. O. OSBERGHAUS, Z. Phys. **160**, 406 [1960].

¹² H. EHRHARDT u. U. ERBSE, Z. Phys. **172**, 210 [1963].

¹³ H. EHRHARDT, F. LINDER u. G. MEISTER, Z. Naturforsch. **20 a**, 989 [1965].

¹⁴ A. NIEHAUS, Dissertation, Freiburg 1965.

¹⁵ P. H. METZGER u. G. R. COOK, J. Chem. Phys. **41**, 642 [1964].

¹⁶ J. C. PERSON, 4. Intern. Conf. on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Quebec.

¹⁷ H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAFTIG u. H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. **38**, 667 [1952].

Die Bedeutung der Funktionen $P_S(E)$ und $P_K(E_K)$ für die Radiochemie beruht darauf, daß man aus ihrer Kenntnis abschätzen kann, wie schnell die Energie der durch die primäre Strahlung erzeugten Elektronen verbraucht wird (degradation spectrum).

Meßanordnung

Ein Elektronenstrahl wird mit einem Molekularstrahl gekreuzt und die gestreuten Elektronen mit einem zwischen 0° und 145° schwenkbaren Auffängersystem (A_I) nach Streuwinkel und Energie selektiert. Die wesentliche Erweiterung der Anordnung gegenüber einer bereits früher beschriebenen^{12, 13} besteht darin, daß durch den Einbau eines zweiten (nicht drehbaren) Auffängersystems (A_{II}) die unelastisch gestreuten Elektronen, die einen Ionisationsprozeß bewirkt haben, in Koinzidenz mit den vom Molekül abgelösten Elektronen gemessen werden können.

Abb. 1 zeigt in einer schematischen Darstellung die Anordnung der Elektronenkanone und der beiden Auffängersysteme A_I und A_{II} im Vakuumkessel. Die Molekularstrahldüse befindet sich im Zentrum der Anordnung und ist senkrecht zur Zeichenebene gerichtet.

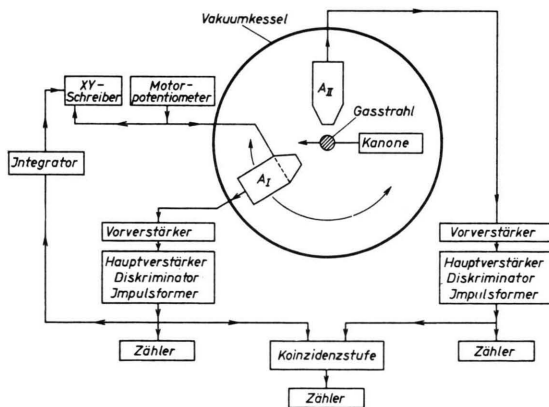


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Die beiden Nachweiskreise sind identisch. Am Multiplier werden die Einzelimpulse abgegriffen und über Kathodenfolger, Verstärker, Diskriminator und Impulsformer den Zählern bzw. der Koinzidenzstufe zugeleitet. Die Koinzidenzen werden mit einem weiteren Zähler gezählt. — Außerdem können hinter dem Impulsformer die Impulse auf einen Integrator mit variabler Zeitkonstante gegeben werden, der die Impulsraten in ein elektrisches Gleichspannungssignal umsetzt, welches dann der Y-Koordinate eines XY-Schreibers zugeführt wird. Die X-Koordinate registriert die Gegenfeldspannung des Auffängers A_I (als Maß für die Energie der von A_I nachgewiesenen Elektronen). Diese Spannung kann mit Hilfe eines Motorpotentiometers mit regelbarer Geschwindigkeit durchfahren werden. Auf diese Weise ist es möglich, die Elektronenstoßspektren (In-

tensität der gestreuten Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie) in kurzen Zeiten aufzunehmen. Die Elektronenkanone¹² liefert einen gut gebündelten Elektronenstrahl von ca. 1 mm Durchmesser und sehr geringer Winkeldivergenz ($< 1^\circ$). Die Strahlintensitäten lagen bei 10^{-11} bis 10^{-10} A bei den Koinzidenzexperimenten, bei 10^{-8} bis 10^{-7} A bei den Messungen mit A_I allein. Die Primärenergie betrug bei allen Experimenten 70 eV.

Das Auffängersystem A_I ¹³ besteht aus einem Gegenfeldsystem (zwei parallele, feinmaschige Netze hoher Transmission) und einem System planparalleler Platten, in dem die vom Gegenfeld durchgelassenen Elektronen bezüglich ihrer Energie analysiert werden (bei gleichzeitiger Umlenkung um 90°). Eine zwischen Gegenfeld und Analysator geschaltete Einzellinse und zwei Justierkondensatoren vermitteln die Fokussierung der Elektronen auf den Eintrittsspalt des Analysatorsystems. Durch diese Kombination von Gegenfeld und Analysator soll erreicht werden, daß das vom System durchgelassene Energieintervall (und damit das Auflösungsvermögen) über den gesamten Energiebereich konstant ist, so daß sich Korrekturen am gemessenen Spektrum erübrigen. Die Energie der Elektronen im Analysatorsystem ist immer dieselbe, gleichgültig welche Energie die Elektronen vor Eintritt in das Gegenfeldsystem hatten.

Für Elektronen unterhalb 7 eV (also im Energiebereich der abgelösten Elektronen) muß das Gegenfeld als Beschleunigungsstrecke benutzt werden. Dadurch ergibt sich eine Abhängigkeit der Transmission des Systems von der Energie der Elektronen und folglich eine Unsicherheit in der Intensitätsmessung sehr langsamer Elektronen. Nicht betroffen von dieser Fehlerquelle sind die Messungen der Energieverteilungen der unelastisch gestreuten Elektronen, insbesondere also die Koinzidenzexperimente, sowie sämtliche Messungen der Winkelabhängigkeiten.

Bei den Koinzidenzexperimenten wurde aus Intensitätsgründen das durch A_I durchgelassene Energieintervall gegenüber früheren Messungen¹³ dadurch erheblich vergrößert, daß die Spalte des Energieanalysators auf 2 mm erweitert wurden und die Durchlaßenergie auf 7 eV erhöht wurde. Das Energieauflösungsvermögen der Anordnung, gemessen durch die Halbwertsbreite der elastisch gestreuten Elektronen, betrug nach den Änderungen 1 eV, das Winkelauflösungsvermögen etwa $\pm 3^\circ$. Die Messungen mit dem Auffänger A_I allein, bei denen ausreichend Intensität zur Verfügung stand, wurden mit etwas günstigerer Energie- und Winkelauflösung durchgeführt (ca. 650 meV bzw. ca. 2°).

Das Auffängersystem A_{II} hat lediglich die Existenz eines abgelösten Elektrons nachzuweisen; auf eine Energieanalyse in A_{II} kann verzichtet werden. Es bestand nur aus einem Multiplier und einem vorgesetzten feinmaschigen Netz (90% Transmission), um Spannungsdurchgriffe von der Multiplierkathode ins Streuzentrum zu verhindern. Der von diesem System erfaßte Winkelbereich beträgt etwa $\pm 25^\circ$, dementsprechend der Raumwinkel etwa $4\pi/40$.

Die Wahl der Aufstellung der Auffänger A_I und A_{II} für die Koinzidenzmessungen geschieht nach den folgenden Überlegungen: Wählt man die Energie der stoßenden Elektronen (Primärenergie) nicht zu klein (z. B. 70 eV) und analysiert man nach dem Stoß die Elektronen nach Energien, so erscheinen die unelastisch gestreuten Elektronen und die bei der Ionisation vom Molekül abgelösten Elektronen als zwei weitgehend getrennte Gruppen¹³, wobei die abgelösten Elektronen vorwiegend bei sehr kleinen Energien liegen. Bezüglich der beiden bei der Ionisation das Ion verlassenden Elektronen, die prinzipiell nicht voneinander unterschieden werden können, ist die Vereinbarung getroffen, daß das höherenergetische Elektron als das unelastisch gestreute, das andere als das abgelöste Elektron bezeichnet wird. Nach Aussage der gemessenen Spektren haben die beiden Elektronen für die überwiegende Mehrzahl der Ionisationsprozesse stark verschiedene Energien, so daß die formale Trennung im Experiment möglich ist.

Die Winkelverteilungen der Elektronen der beiden Gruppen sind sehr verschieden. Während für die unelastisch gestreuten Elektronen die Winkelverteilung zu kleinen Streuwinkeln hin um mehrere Zehnerpotenzen ansteigt, ist sie für die abgelösten Elektronen nahezu isotrop¹². Aus diesem Grund ist A_I schwenkbar um kleine Winkel, d. h. in Vorwärtsrichtung (im Sinne der gestreuten Elektronen) angeordnet. Er analysiert die unelastisch gestreuten Elektronen. Auffänger A_{II} ist fest unter 90° montiert und registriert deshalb vorwiegend die abgelösten Elektronen. Elastisch und unelastisch in Richtung von A_{II} gestreute Elektronen verursachen zufällige Koinzidenzen.

Die Auflösungszeit des Koinzidenzgerätes beträgt $1 \cdot 10^{-7}$ sec und ist damit groß gegen Laufzeitunterschiede der Elektronen vom Stoßzentrum zu den Multipliern (ca. 10^{-8} sec). Etwaige Autoionisationsprozesse, die erst nach dieser Zeit erfolgen, werden also in diesem Experiment nicht mehr als Ionisationsprozesse registriert. — Für einen kleineren Streuwinkel (ca. 10°) der unelastisch gestreuten Elektronen erhält man eine Koinzidenzrate (echte Koinzidenzen) von ca. 1 pro sec, wobei wegen der geringen Intensität eine etwa gleich große Zahl von zufälligen Koinzidenzen zugelassen wird. Die Einzelraten der Auffänger A_I und A_{II} betragen ca. 30 bzw. 50 000 pro sec. Bei einem Gasdruck von ca. 10^{-3} Torr im Gasstrahl muß mit Elektronenströmen der Größenordnung 10^{-10} A gearbeitet werden. Pro Meßpunkt registrieren wir je nach Streuwinkel 200 bis 2000 echte Koinzidenzen.

Das Problem der Abschirmung des Erdmagnetfeldes ist durch die Auskleidung des Vakuumkessels mit μ -Metall und durch ein zusätzliches Paar HELMHOLTZ-Spulen gelöst¹³. Von nahezu gleicher Wichtigkeit ist die Prüfung sämtlicher im Innern des Vakuumkessels befindlicher Bauteile auf Restmagnetismus, der trotz der Verwendung von unmagnetischem Material in Einzelfällen 100 mG und mehr betragen kann. Diese Teile wurden im magnetischen Wechselfeld entmagnetisiert.

Das Restmagnetfeld im Streugebiet, bei vollständiger Anordnung mit einer Magnetfeldsonde gemessen, lag durchweg unter 5 mG.

Messung der Verteilungsfunktionen

Die Messung der vier Verteilungsfunktionen $P_\Sigma(E)$, $P_N(E)$, $P_I(E)$ und $P_K(E_K)$ wurde für Methan und Heptan und für Argon als Vergleichssubstanz durchgeführt. Das Schwergewicht der Untersuchungen liegt auf der Unterteilung der Summenverteilung $P_\Sigma(E)$ in $P_N(E)$ und $P_I(E)$, d. h. auf der Messung der Energieverteilung der „superexcited states“. Alle Messungen wurden bei einer Primärenergie von 70 eV durchgeführt.

1. Die Energieverteilung der unelastisch gestreuten Elektronen

Aus der Messung des differentiellen Wirkungsquerschnitts kann durch Integration über alle Streuwinkel der totale Wirkungsquerschnitt für die unelastische Streuung in Abhängigkeit vom Energieverlust E der Elektronen gewonnen werden. Dies ist gerade die Verteilungsfunktion $P_\Sigma(E)$.

Die Messungen wurden im Winkelbereich von 3° bis 144° durchgeführt. Die Extrapolation des Integranden nach 0° bzw. 180° dürfte nur geringe Fehler verursachen, da sie sich im ersten Falle über einen kleinen Winkelbereich erstreckt, während sie im zweiten Falle wegen der durchweg geringen Streuraten in diesem Bereich unkritisch ist. Der Fehler von $P_\Sigma(E)$ wird wahrscheinlich 5% nicht wesentlich überschreiten.

Die in Abb. 2 wiedergegebenen Winkelverteilungen der von Methan unelastisch gestreuten Elektronen zeigen das folgende Verhalten: Je kleiner der Energieverlust, um so steiler ist die Winkelabhängigkeit. Die Änderung der Streuraten mit dem Winkel geht über mehrere (hier bis zu vier) Zehnerpotenzen. Mit wachsendem Energieverlust werden die Verteilungen flacher, die Strukturen verschieben sich und sind weniger ausgeprägt.

Weiterhin ergibt sich, daß bei kleinen Streuwinkeln Prozesse mit kleinem Energieverlust sehr stark vorherrschen, während die in große Winkel gestreuten Elektronen vorwiegend zu Prozessen mit großem Energieverlust gehören. Dieser Sachverhalt gilt auch für Argon und Heptan und wird quantitativ in der Tab. 1 erfaßt. Darin ist in Abhängigkeit vom Energieverlust ΔE der Anteil an der gesamten Streuung

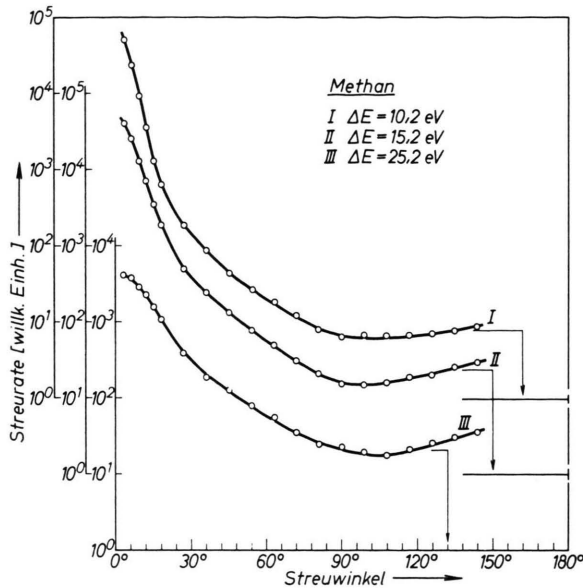


Abb. 2. Winkelverteilungen der unelastisch gestreuten Elektronen von Methan. ΔE gibt den Energieverlust der Elektronen an. Die Primärenergie beträgt 70 eV. Die Kurven stehen im wahren Intensitätsverhältnis zueinander.

Argon		Methan		Heptan	
ΔE eV	21°–180°	ΔE eV	21°–180°	ΔE eV	21°–180°
11,8	20%	10,2	8,5%	9,2	14%
16	39%	13,2	16%	10,2	16%
21,2	46%	17,2	24%	13,6	25%
25,2	57%	19,2	31%	16,6	32%
29,2	75%	23,2	44%	22,6	52%
		29,2	48%	28,6	65%

Tab. 1. Anteil (von der unelastischen Gesamtstreuung) der in den Winkelbereich von 21° bis 180° unelastisch gestreuten Elektronen. ΔE gibt den beim Stoß erlittenen Energieverlust an. Die Energie der stoßenden Elektronen beträgt 70 eV.

wiedergegeben, der in Winkel $> 21^\circ$ geht (integriert über den Raumwinkel).

In den Abb. 5, 6 und 7 sind die gemessenen Funktionen $P_S(E)$ für Argon, Methan und n-Heptan wiedergegeben.

2. Die Energieverteilung der abgelösten Elektronen

Die Verteilungen $P_K(E_K)$ werden durch das gleiche Integrationsverfahren aus den Einzelmeßkurven gewonnen. Die Unsicherheiten auf Grund der Energieabhängigkeit der Transmission des Auffängersystems sind schwer abzuschätzen, so daß aus den gemessenen Verteilungen (Abb. 3) quantitative Angaben für die "superexcited states" nicht gemacht werden (s. u.).

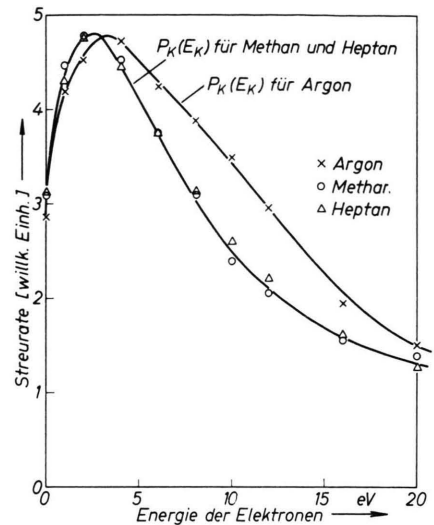


Abb. 3. Energieverteilungen der bei der Ionisation von Argon, Methan und n-Heptan abgelösten Elektronen. Die Verteilungen sind willkürlich auf gleiche Höhe im Maximum normiert. Die Primärenergie beträgt 70 eV.

Während die abgelösten Elektronen für Methan und Heptan praktisch die gleiche Verteilung haben, ist diejenige für Argon deutlich breiter. Diese Aussage sollte unabhängig von den obengenannten Unsicherheiten bestehen bleiben, da die Messungen für die verschiedenen Gase unter völlig gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Für Methan und Heptan ergibt sich eine Halbwertsbreite von ca. 10 eV, für Argon ca. 14 eV.

Als Beispiel für die Winkelverteilungen der abgelösten Elektronen sind in der Abb. 4 die Meßwerte von Methan wiedergegeben, und zwar für die Elektronen von 2 eV sowie für die Gesamtzahl der zwischen 0 eV und 20 eV liegenden Elektronen. In Übereinstimmung mit früheren Messungen^{12, 13} sind die Winkelverteilungen sehr flach und für die lang-

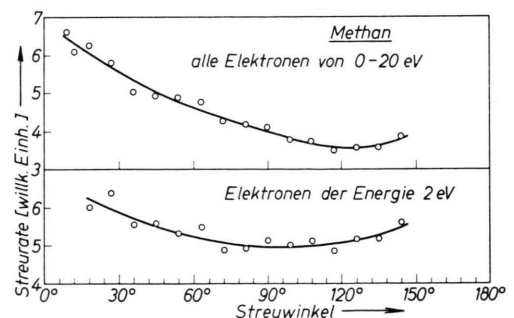


Abb. 4. Winkelverteilungen der bei der Ionisation von Methan abgelösten Elektronen.

samsten Elektronen nahezu isotrop. Im Falle des Heptan zeigen sie einen schwachen Abfall nach großen Winkeln hin, während sich bei Methan und bei Argon jenseits von 90° wieder ein Anstieg andeutet. Dieses Verhalten der Winkelverteilung der abgelösten Elektronen, das bereits früher für Neon bei 200 eV Primärenergie¹² sowie für Helium bei 100 eV Primärenergie¹⁸ gefunden wurde, steht in einer für Elektronenstoßionisation typischen Weise im Gegensatz zur Photoionisation. Dort zeigen die Winkelverteilungen der Photoelektronen, die z. B. für Argon, Krypton und Xenon gemessen wurden, ein Maximum¹⁹ bei 90° und einen deutlichen Abfall zu kleinen wie zu großen Winkeln hin (beschrieben durch $a + b \sin^2 \vartheta$)²⁰.

Die in einer anderen älteren Arbeit²¹ gefundenen stark ausgeprägten Strukturen in der Winkelverteilung der abgelösten Elektronen (für Argon bei ähnlichen Primärenergien der stoßenden Elektronen) konnten hier nicht bestätigt werden.

3. Die Energieverteilung für neutrale Anregungsprozesse und für Ionisationsprozesse

Aus den Koinzidenzexperimenten erhält man die Verteilung $P_I(E)$ für die Ionisationsprozesse. Die Verteilung $P_N(E)$ für die neutralen Prozesse ergibt sich dann aus der Differenz von $P_\Sigma(E)$ und $P_I(E)$.

Für jeden Meßpunkt, gekennzeichnet durch den Streuwinkel ϑ und den Energieverlust E des unelastisch gestreuten Elektrons wird zusammen mit der Anzahl N_K der Koinzidenzen stets gleichzeitig die Anzahl N_Σ der unelastischen Elektronen gemessen. Auf diese Weise lassen sich Intensitätsschwankungen eliminieren, indem man den Koinzidenzmessungen lediglich die von den Schwankungen unabhängigen Verhältnisse N_K/N_Σ entnimmt und die Messung von N_Σ bei erhöhter Intensität und demzufolge stark verkürzter Meßzeit (wenige Minuten pro Kurve) getrennt durchführt.

Durch die Verwendung zweier Auffänger (unterschiedliche Transmission etc.) besteht das Problem der richtigen Normierung der Werte N_K , so daß die Verhältnisse N_K/N_Σ in die Verhältnisse N_i/N_Σ übergehen. Dabei ist N_i die Anzahl der Ionisationsprozesse und N_Σ die Summe aus Ionisations- und Anregungsprozessen.

Der Normierungsfaktor α wird Messungen an Argon entnommen. In diesem Falle kann man oberhalb von IP $N_\Sigma = N_i$ setzen. Dann liefert die Messung der Verhältnisse $N_K/N_\Sigma = N_K/N_i = \alpha$ in Abhängigkeit von ϑ und E . Die Ergebnisse zeigen im gemessenen Winkel- und Energiebereich im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit der Werte N_K/N_i von Streuwinkel und Energieverlust. Auch bei Methan und Heptan sind die Verhältnisse N_K/N_Σ bei festem Energieverlust über die Winkel konstant. Da in den überstrichenen Winkelbereich (bis etwa 21°) die überwiegende Anzahl der unelastischen Elektronen hineingestreut wird (s. Tab. 1), lassen die Ergebnisse den Schluß zu, daß bei den untersuchten Gasen innerhalb der Meßgenauigkeit keine Winkelkorrelation zwischen ionisierenden und abgelösten Elektronen besteht. Dies bedeutet gleichzeitig, daß keine Beschränkung der Experimente darin liegt, daß der zweite Auffänger unter festem Winkel steht.

Um aus dem Normierungsfaktor α_A für Argon die Normierungsfaktoren α_M für Methan und α_H für Heptan zu gewinnen, muß man eine Abhängigkeit dieser Größen von der Gasart in Rechnung stellen. Hinweise für eine Abhängigkeit der Multiplizierempfindlichkeit vom Gas wurden nicht gefunden. Wegen der geringen Unterschiede in den gemessenen Winkelverteilungen der abgelösten Elektronen $W_{\Omega}^{(II)}$ gilt:

$$\alpha_M = \beta_M \cdot \alpha_A = \frac{W_{\Omega}^{(II)}(\text{Argon})}{W_{\Omega}^{(II)}(\text{Methan})} \cdot \alpha_A$$

und entsprechend für Heptan. Die Faktoren β_M und β_H stellen Korrekturfaktoren in der Nähe von 1 dar und sind daher unkritisch.

Mit den so gewonnenen Normierungsfaktoren $\alpha_A = 45$ ($\pm 5\%$), $\alpha_M = 44$, $\alpha_H = 41$ (jeweils $\pm 7\%$) ergeben sich die in den Abb. 5, 6 und 7 dargestellten integralen Verteilungen $P_\Sigma(E)$, $P_N(E)$ und $P_I(E)$ für die drei untersuchten Gase.

Die Energieverteilung der "superexcited states" konnte bei Heptan bis zu einem Energieverlust von 30 eV verfolgt werden. Dort deutet sich zwar die Tendenz an, daß die Verteilung auf Null zurückgeht, doch reicht in diesem Energiebereich die Meßgenauigkeit nicht mehr aus, um sichere Aussagen zu machen. Im Gegensatz dazu zeigen sich bei Methan "superexcited states" mit Sicherheit nur bis zu einem Energieverlust von etwa 16 eV. Darüber hinaus geht die Verteilung im Rahmen der Fehlergrenzen auf Null zurück.

¹⁸ M. GOODRICH, Phys. Rev. **52**, 259 [1937].

¹⁹ J. BERKOWITZ u. H. EHRHARDT, Phys. Letters **21**, 531 [1966].

²⁰ H. A. BETHE, Handbuch der Physik, Bd. **24**, 1 [1933].

²¹ A. L. HUGHES u. J. H. McMILLEN, Phys. Rev. **39**, 585 [1932].

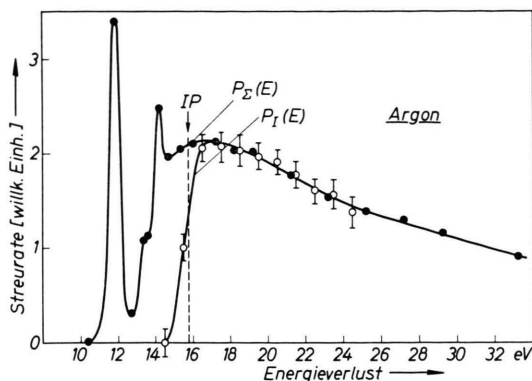


Abb. 5. Energieverteilung $P_{\Sigma}(E)$ der an Argon unelastisch gestreuten Elektronen. $P_I(E)$ gibt die Verteilung der Ionisationsprozesse wieder. Oberhalb des Ionisierungspotentials (IP) müssen sich die beiden Kurven decken. Daraus wird ein Normierungsfaktor für die gleichen Messungen an Methan und n-Heptan gewonnen.

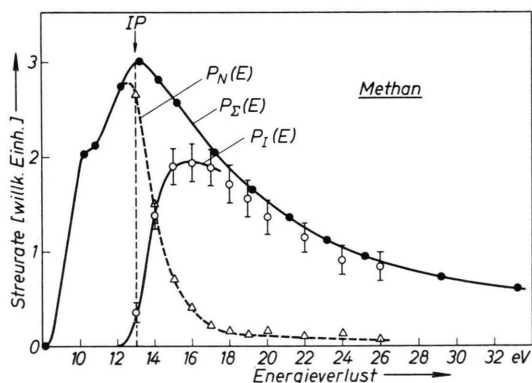


Abb. 6. Energieverteilungen der an Methan unelastisch gestreuten Elektronen. $P_I(E)$ Ionisationsprozesse, $P_N(E)$ Anregungsprozesse, $P_{\Sigma}(E) = P_I(E) + P_N(E)$. IP Ionisierungspotential. Primärenergie 70 eV.

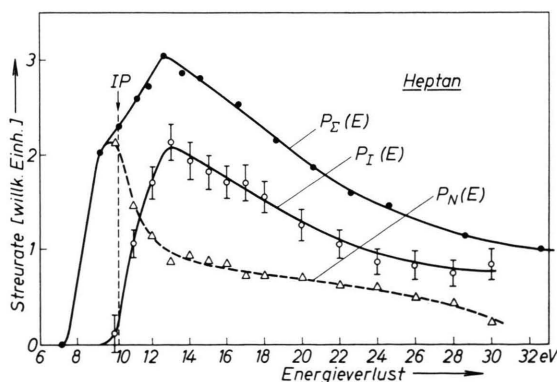


Abb. 7. Energieverteilungen der an n-Heptan unelastisch gestreuten Elektronen. Bezeichnungen wie Abb. 6. Ein beträchtlicher Anteil aller unelastischen Stöße führt zu "superexcited states" [$P_N(E)$ oberhalb IP].

Die Messungen der differentiellen Verteilungen waren aus Intensitätsgründen auf den Winkelbereich von $0,5^\circ$ bis 21° beschränkt. Darüber hinaus waren keine sinnvollen Messungen mehr möglich. Unter der Annahme, daß die Verhältnisse N_K/N_{Σ} auch oberhalb 21° vom Streuwinkel unabhängig sind, wurde die Integration für die Gewinnung der Funktionen $P_I(E)$ von 0° bis 180° durchgeführt. Diese Annahme ist schon deshalb wenig schwerwiegend, weil die Zahl der in Winkel oberhalb 21° gestreuten Elektronen im Verhältnis zur Zahl aller gestreuten Elektronen gering ist (Tab. 1).

Eine andere Möglichkeit der Normierung ist durch den Vergleich des Integrals F_1 über die Verteilung $P_{\Sigma}(E)$ (oberhalb von IP_1) mit dem Integral F_2 über die Verteilung $P_K(E_K)$ gegeben. Das erste gibt die Gesamtzahl der Anregungsprozesse (oberhalb von IP_1) und der Ionisationsprozesse wieder, das zweite die Gesamtzahl der Ionisationsprozesse allein. Dieses Verfahren scheitert in der Hauptsache an der nicht konstanten Transmission des Auffängers für Elektronen im Bereich von P_K . Daher können die Verhältnisse F_2/F_1 nicht unmittelbar aus den gemessenen Gesamtspektren entnommen werden. Auch der Versuch, die Faktoren F_2/F_1 für Methan und Heptan relativ zu Argon zu bestimmen, liefert keine brauchbaren Normierungsfaktoren, denn die Unterteilung des Gesamtspektrums in $P_{\Sigma}(E)$ und $P_K(E_K)$ ist bei den untersuchten Molekülen wegen der z. Tl. erheblichen Unsymmetrie des Gesamtspektrums ("superexcited states", Ionenanregung, Doppelionisation) verhältnismäßig unsicher. Eine grobe Unterteilung der Gesamtspektren ergibt jedoch für Argon einen deutlich größeren Wert für F_2/F_1 als für Methan und Heptan, so daß auch diese Methode die Existenz der "superexcited states" bestätigt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Zusammenfassung sämtlicher gemessenen Energieverteilungsfunktionen (s. Abb. 3, 5, 6 und 7) läßt ein wesentlich erweitertes Bild von der Energieübertragung beim Stoß niederenergetischer Elektronen mit Molekülen entstehen. Die Trennung der unelastischen Prozesse in Anregungsprozesse und Ionisationsprozesse durch die Koinzidenzexperimente macht deutlich, daß die Funktion $P_{\Sigma}(E)$, die die Verteilung der von den stoßenden Elektronen abgegebenen Energie wiedergibt, allein noch keine weitergehenden Aussagen darüber zuläßt, für welche

Prozesse diese Energie verbraucht wird und welche Energiebeträge auf Moleküle und Molekülonen übertragen werden. So erklärt sich der erhebliche Unterschied in den Verteilungen von Methan und Heptan oberhalb von IP_1 (7 eV bzw. 14 eV Halbwertsbreite) nicht etwa über die Ionisationsprozesse, sondern in der Hauptsache durch den unterschiedlichen Beitrag der Verteilung $P_N(E)$ zur Summenverteilung P_S .

Die Verteilungen $P_I(E)$, die die Ionisation beschreiben, sind dagegen für die beiden Gase sehr ähnlich. Der Anstieg ist in beiden Fällen relativ flach; das Maximum wird jeweils erst einige eV oberhalb der Ionisationsschwelle erreicht. Im Gegensatz dazu ist der Anstieg von $P_I(E)$ bei Argon deutlich steiler. (Die apparative Halbwertsbreite beträgt 1 eV.)

Aus der Breite der Verteilungen $P_I(E)$ lassen sich ebenfalls nicht unmittelbar, sondern nur im Zusammenhang mit den Verteilungsfunktionen $P_K(E_K)$ Aussagen über die auf die Ionen übertragene Energie gewinnen. Dies zeigt deutlich eine Gegenüberstellung der Verteilungen $P_I(E)$ für Argon einerseits und für Methan und Heptan andererseits. Die Halbwertsbreiten sind 15 eV bzw. 11 eV und 12,5 eV. Im Falle des Argons wird von den ionisierenden Elektronen im Mittel ein wesentlich größerer Energiebetrag abgegeben. Aus dem Vergleich der Verteilungen $P_K(E_K)$ (s. Abb. 3) folgt jedoch, daß sich dieser Mehrbetrag nicht in den Ionen, sondern bei den abgelösten Elektronen wiederfindet.

Ein entsprechender Vergleich zwischen Methan und Heptan untereinander ergibt für die Heptanionen im Mittel einen merklich größeren Betrag an innerer Energie als für die Methanionen. Dieses Ergebnis ist angesichts der wesentlich größeren Zahl von Elektronentermen und Schwingungsfreiheitsgraden des Heptanions verständlich. Quantitative Angaben, die unter der Voraussetzung einer zuverlässigen Trennung von $P_I(E)$ und $P_K(E_K)$ möglich wären, können nicht gemacht werden.

Für die Diskussion der Energieverteilung der "superexcited states" lassen sich zum Vergleich einige andere Experimente heranziehen, die zunächst kurz erläutert seien:

Aus dem Vergleich von Photoabsorption und Photoionisation, also durch Messung des Verhältnisses Y der Zahl der gebildeten Ionen zur Zahl der absorbierten Lichtquanten in Abhängigkeit von der Energie des eingestrahlten Lichts, lassen sich unmit-

telbar Aussagen über Anzahl und Energieverteilung der "superexcited states" bei Photonenanregung gewinnen. Vor allem wegen der Schwierigkeiten bei der Absolutmessung der Zahl der absorbierten Quanten waren die ersten Messungen von WAINFAN et al.¹⁰ mit Unsicherheiten behaftet, die zu etwa 30% angegeben werden. METZGER und COOK¹⁵ ersetzten die Absolutmessung der absorbierten Quanten durch eine Vergleichsmessung der Y -Werte für Moleküle und für Edelgase, wobei sie bei den letzteren $Y=1$ setzten. Ihre Meßgenauigkeit beträgt ca. 10%. Die Messungen, die für einige einfachere Moleküle durchgeführt wurden, zeigen in allen Fällen das Vorhandensein von "superexcited states". Der Energiebereich ist durch die verwendete Lichtquelle (He-Kontinuum) auf ca. 12 eV bis 21 eV eingeschränkt.

– Untersuchungen der "superexcited states" mit größerer Genauigkeit, allerdings beschränkt auf einen kleinen Energiebereich (9–11 eV), werden zur Zeit von PERSON¹⁶ für Benzol durchgeführt.

Die von BECK und OSBERGHAUS¹¹ begonnenen Untersuchungen zum unimolekularen Zerfall von Ionen und Molekülen nach Beschuß mit Elektronen geben Auskunft über das Verhältnis von rein neutralen Zerfallsprozessen zur gesamten Ionenbildung. Durch Verbesserung der experimentellen Technik konnte NIEHAUS¹⁴ die Produktion der neutralen Fragmente in Abhängigkeit von der Energie der stoßenden Elektronen bis hinunter zur Schwelle verfolgen. Unter bestimmten Annahmen über das Schwellenverhalten für Anregung und Ionisation sowie über die Zerfallswahrscheinlichkeiten der angeregten Ionen und Moleküle konnte geschlossen werden, daß für die neutralen Zerfälle, deren Anzahl vergleichbar mit der Ionenbildung ist, im allgemeinen vorwiegend "superexcited states" verantwortlich sind. Ebenso geben die Experimente unter den genannten Annahmen Hinweise, daß die Energieverteilung der "superexcited states" sich bis weit über das niedrigste IP hinaus erstrecken sollte.

Die in dieser Arbeit beim Stoß mit 70 eV-Elektronen gewonnenen Ergebnisse über Anzahl und Energieverteilung der "superexcited states" lassen sich in ihrer quantitativen Aussage nicht ohne Einschränkung mit den erwähnten Experimenten vergleichen. Sowohl der verschiedene Anregungsmechanismus wie auch die verschiedene Energie der anregenden Elektronen können Einfluß auf das Intensitätsverhältnis der "superexcited states" im Vergleich zu den anderen Prozessen haben. Solange jedoch die Sicherheit

der von den verschiedenen Experimenten gemachten Aussagen nicht größer ist, dürfte eine Diskussion der Ergebnisse unter diesem Gesichtspunkt noch verfrüht sein.

Im Falle des Methans ergibt sich aus der vorliegenden Arbeit eine Energieverteilung der "superexcited states", die von der Ionisierungsgrenze an zunächst einen verhältnismäßig raschen Abfall mit einer Halbwertsbreite von etwas mehr als 1 eV zeigt. Auch oberhalb von 17 eV liegen alle gemessenen Punkte deutlich über Null. Die Fehlergrenzen lassen jedoch keine Entscheidung zu, ob der Effekt echt ist. Ein Vergleich mit anderen Experimenten^{8, 10, 15} und mit einer theoretischen Abschätzung von PLATZMAN ergibt im ersten Bereich gute Übereinstimmung. Die Existenz von "superexcited states" bei höheren Energien bleibt jedoch weiterhin unsicher.

Läßt man diese fraglichen Prozesse, deren Beitrag jedenfalls gering ist, außer Betracht, so läßt sich die Verteilung $P_N(E)$ oberhalb von IP_1 allein aus der Schwingungsverbreiterung von elektronischen (RYDBERG-) Zuständen verstehen, die unterhalb von IP_1 liegen. Möglicherweise besteht hier keine Konkurrenz zur Autoionisation, so daß zu ihrer Erklärung schnelle Dissoziationen nicht erforderlich sind. Dementsprechend werden in den Experimenten von NIEHAUS¹⁴ auch wenig Zerfallsprodukte aus neutralen Zerfällen gefunden.

Aus den gemessenen Verteilungen erhält man für Methan folgende Zahlenangaben: Das Verhältnis N_{ex}/N_i von Anregungsprozessen zu Ionisationsprozessen ergibt sich zu 0,5 ($\pm 20\%$). Die mittlere Anregungsenergie beträgt $\bar{E}_{ex} = 12,5$ eV.

Im Falle des Heptan, welches als Vertreter eines komplizierten Moleküls angesehen werden kann, machen sich die "superexcited states" in starkem Maße bemerkbar. Ihre Energieverteilung reicht bis zu hohen Energien; es können Energiebeträge bis zu ca. 30 eV und möglicherweise mehr auf das Molekül übertragen werden, ohne daß es zur Ionisation kommt.

Die Rechnungen der MO-Theorie^{22, 23} liefern für Heptan in dichter Folge IP s bis hinauf zu 28,5 eV, die der Entfernung jeweils eines der verschiedenen stark gebundenen Valenzelektronen aus dem Molekülverband entsprechen. Demnach ist plausibel, daß infolge der Anregung von Elektronen in die gegen

das jeweilige IP konvergierenden Zustandsserien (RYDBERG-Serien) "superexcited states" bis zu diesen Energien auftreten.

Für Heptan entnimmt man den Messungen folgende Angaben: Das Verhältnis N_{ex}/N_i ergibt sich zu 0,55 ($\pm 20\%$). Von allen neutralen Anregungsprozessen gehen ca. 80% über "superexcited states". Für die mittlere Anregungsenergie folgt $\bar{E}_{ex} = 16,5$ eV; diese liegt um mehr als 6 eV über der Ionisierungsenergie (IP_1).

Die große Zahl von "superexcited states" muß sich bei den Experimenten von NIEHAUS in der Bilanz der neutralen Zerfälle niederschlagen. Dort wurde mit Butan ein Gas untersucht, das mit Heptan vergleichbar sein dürfte. Die Messungen ergeben für das Verhältnis von neutralen Zerfällen zur gesamten Ionenbildung einen Wert von $0,6 \pm 0,2$ (bei 100 eV Elektronenenergie), wobei die neutralen Zerfälle zu ca. 90% über "superexcited states" erfolgen. Ein Vergleich der Zahlen führt zu dem Schluß, daß praktisch alle "superexcited states" durch Dissoziation zerfallen.

Die bei Heptan gefundenen Ergebnisse unterstützen die bereits mehrfach ausgesprochene Vermutung^{3-9, 12}, daß bei komplizierten Molekülen wahrscheinlich ein wesentlicher Teil der gesamten Ionisation über Autoionisation erfolgt. Denn die große Zahl von "superexcited states" (mit Energien bis weit oberhalb von IP_1) läßt sich schlecht verstehen, ohne daß gleichzeitig eine beträchtliche Zahl von Autoionisationsprozessen vorliegt. Dies bestätigen auch radiochemische Experimente von JESSE^{7, 8}, in denen die Ionisation von deuterierten und nicht-deuterierten Substanzen untersucht wird, und wo aus dem gefundenen Isotopieeffekt in der Ionisierungswahrscheinlichkeit auf eine echte Konkurrenz zwischen Autoionisation und Dissoziation und auf einen maßgeblichen Anteil der Autoionisation an der Ionenbildung geschlossen werden kann. Daß sich diese Prozesse bei Experimenten mit guter Energieauflösung (z. B. Photoionisation²⁴) nicht durch Resonanz-Strukturen bemerkbar machen, dürfte daran liegen, daß sie praktisch über ein Quasikontinuum ablaufen (Schwingungsverbreiterung dicht liegender Zustände, dazu Dissoziationskontinua).

Von besonderer Bedeutung sind die gewonnenen Ergebnisse für radiochemische Probleme, wobei sich

²² R. HOFFMANN, J. Chem. Phys. **40**, 2047 [1964].

²³ J. C. LORQUET, Mol. Phys. **9**, 101 [1965].

²⁴ B. BREHM, Z. Naturforschg. **21 a**, 196 [1966].

	ADLER-BOTHE			diese Arbeit			
	$\bar{E}_{\text{ex}} N_{\text{ex}}/N_i$ eV	\bar{E}_{ex} eV	N_{ex}/N_i	$\bar{E}_{\text{ex}} N_{\text{ex}}/N_i$ eV	$\bar{E}_{\text{ex}} (\bar{E}_{\text{ex}} < IP_1)$ eV	N_{ex}/N_i	
Argon	3,2	13,7	0,23	3,4	13,5	0,25	Argon
Methan	9,2	11,3	0,81	6,3	12,5 (11,5)	0,5	Methan
Butan	8,5	9,7	0,88	9,0	16,5 (9,2)	0,55	Heptan

Tab. 2. Vergleich der aus radiochemischen Experimenten von ADLER und BOTHE²⁵ gewonnenen Größen $\bar{E}_{\text{ex}} \cdot N_{\text{ex}}/N_i$, \bar{E}_{ex} und N_{ex}/N_i mit den entsprechenden Werten dieser Arbeit (s. Text).

aus der großen Zahl und der bis zu hohen Energien reichenden Verteilung der "superexcited states" wichtige Konsequenzen ergeben.

Bei der Auswertung der W -Messungen erhält man nach Abschätzung der Größen \bar{E}_i und \bar{E}_K für den Term $\bar{E}_{\text{ex}} N_{\text{ex}}/N_i$ Werte, die für Moleküle wesentlich größer ausfallen als es bei Atomen der Fall ist. In Tab. 2 sind zum Vergleich die Ergebnisse dieser Arbeit mit den Resultaten radiochemischer Experimente zusammengestellt. Die Daten der W -Messung sind einer Arbeit von ADLER und BOTHE entnommen²⁵. Die Deutung des Terms $\bar{E}_{\text{ex}} N_{\text{ex}}/N_i$ wurde dort so vorgenommen, daß für \bar{E}_{ex} ein mittlerer Wert zwischen der Anregungs- und der Ionisierungsschwelle eingesetzt und daraus das Verhältnis N_{ex}/N_i bestimmt wurde. Für den Vergleich mit Heptan wird Butan herangezogen. — Die in Klammern angegebenen Werte $\bar{E}_{\text{ex}} < IP_1$ bedeuten die mittlere Anre-

gungsenergie der unterhalb von IP_1 gelegenen Prozesse nach den Ergebnissen der Streuexperimente dieser Arbeit.

Die Übereinstimmung in den Werten für den Gesamtterm $\bar{E}_{\text{ex}} N_{\text{ex}}/N_i$ ist erstaunlich gut, obwohl dies auf Grund der Einschränkungen für die Vergleichbarkeit der Messungen nicht unbedingt zu erwarten ist. Bei Argon, einem atomaren Gas, folgt daraus erwartungsgemäß ebenfalls eine Übereinstimmung in den Werten für \bar{E}_{ex} und N_{ex}/N_i . Im Falle eines komplizierten Moleküls dagegen, für das Butan und Heptan noch relativ einfache Vertreter sind, zeigt sich deutlich, in welcher Weise die "superexcited states" die Interpretation der radiochemischen Experimente beeinflussen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Phys. T. TEKAAT für seine freundliche Mitarbeit bei einigen Messungen sowie Herrn Prof. Dr. O. OSBERGHAUS für nützliche Diskussionen.

²⁵ P. ADLER u. H. K. BOTHE, Z. Naturforschg. **20 a**, 1700 [1965].