

# Anregung und Dissoziation von Molekülen beim Elektronenbeschuß

Messung der Bildungswahrscheinlichkeit für neutrale Fragmente als Funktion der Elektronenenergie

AREND NIEHAUS

Physikalisches Institut der Universität Freiburg im Breisgau

(Z. Naturforsch. 22 a, 690—700 [1967]; eingegangen am 12. November 1966)

Die beim Elektronenbeschuß von  $N_2$ , Butan, cis-2-Buten, 1,3-Butadien und Hexan entstehenden neutralen Fragmente wurden ionisiert und massenspektrometrisch nachgewiesen, wobei zwischen Bildung und Nachweis weder Wandstöße noch Stöße mit anderen Molekülen stattfanden. Die Bildungswahrscheinlichkeit der Fragmente als Funktion der Energie, von der Schwellenenergie (DP) bis 100 eV, wird angegeben.

DP für N aus  $N_2$  ist  $(9,6 \pm 0,5)$  eV, d. h. für die Dissoziation an der Schwelle ist der Prozeß  $N_2 \rightarrow N_2^* \rightarrow 2 N (^4S)$  verantwortlich. Die DP-Werte für Fragmente aus Butan und Hexan genügen der Beziehung:  $DP = E_1 + D^*$ , wobei  $E_1$  die Energie des 1. Elektronenniveaus und  $D^*$  die jeweilige Bindungsenergie in diesem Zustand ( $E_1 \approx 8$  eV) ist. Die DP-Werte von cis-2-Buten und 1,3-Butadien liegen tiefer und genügen der gleichen Beziehung mit  $E_1 = 2 - 4$  eV.

Das Verhältnis ( $\gamma$ ) von neutralen Zerfällen zur Ionenbildung liegt bei allen untersuchten Substanzen in der Nähe von 1. Der größte Teil der neutralen Zerfälle erfolgt durch Anregung von „superexcited states“.

Der Nachweis von innerer Anregung durch Messung eines erniedrigten Ionisierungspotentials gelang nur bei dem Bruchstück  $H_2$ .

Reaktionen eines isolierten, durch Elektronenstoß angeregten Molekülions sind schon häufig massenspektrometrisch untersucht worden. Durch eine neuere Methode<sup>1,2</sup> wurde es möglich, auch die beim Elektronenstoß entstehenden neutralen Fragmente im Massenspektrometer nachzuweisen. Dazu benutzt man zwei Elektronenstrahlen. Im 1. Strahl werden die Fragmente aus dem eingelassenen Gas gebildet, und im 2. Strahl werden sie für die massenspektrometrische Analyse ionisiert. Aus Intensitätsgründen waren die Untersuchungen bisher auf Energien von mehr als 100 eV im 1. Strahl beschränkt.

Eine inzwischen neu aufgebaute Apparatur ist nun in der Lage, unter Verwendung des gleichen Meßprinzips die Intensität der am häufigsten gebildeten Bruchstücke bis herunter zur Schwellenenergie zu messen. Kurven, in denen die Intensität gegen die Energie des 1. Strahls aufgetragen ist, werden für Bruchstücke aus  $N_2$ , Butan, cis-2-Buten, 1,3-Butadien und Hexan mitgeteilt und diskutiert. Im Unterschied zur früheren Apparatur sind Wandstöße der Fragmente zwischen Bildung und Nachweis weitgehend ausgeschlossen. Über den Grad der inneren Anregung der „heißen“ Fragmente erhält man in gewissen Grenzen Auskunft über die Messung des Ionisierungspotentials im 2. Elektronenstrahl. Nach-

teilig wirkt sich das Fehlen der Wandstöße insofern aus, als es nicht mehr möglich ist, ohne Kenntnis der kinetischen Anfangsenergien aus den gemessenen relativen Intensitäten die relativen Bildungsquerschnitte der Bruchstücke zu ermitteln.

## I. Apparatur und Meßverfahren

### a) Apparatur

Abb. 1 zeigt die beiden Elektronenstoßräume zusammen mit den dazugehörigen Teilen.

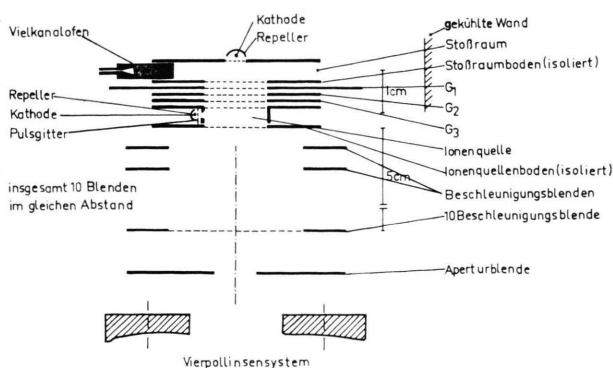


Abb. 1. Anordnung der Elektronenstoßquellen und des Beschleunigungssystems.

<sup>1</sup> D. BECK u. O. OSBERGHAUS, Z. Phys. 160, 406 [1960].

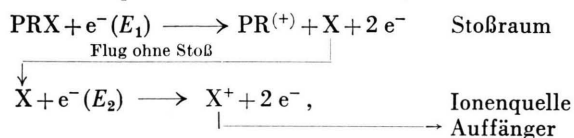
<sup>2</sup> D. BECK u. A. NIEHAUS, J. Chem. Phys. 37, 705 [1962].



Das Gas gelangt über einen Vielkanalofen in den 1. Elektronenstoßraum (Stoßraum). Die Mitte des von Elektronen durchsetzten Volumens befindet sich etwa 1 cm vom Ofen entfernt. Aus Intensitätsgründen liegen Stoßraum und Ionenquelle so nah wie möglich beieinander, und ihre von Elektronen durchsetzten Gebiete sind verhältnismäßig ausgedehnt. Als Kathoden dienen thoriierte Wolframdrähte. Die zwischen Stoßraum und Ionenquelle befindlichen Gitter ( $G_1, G_2, G_3$ ) haben die Aufgabe, vom Stoßraum kommende Ionen und Elektronen sowie die von ihnen an den Netzen oder im Gasraum gebildeten Sekundärladungsträger von der Ionenquelle fernzuhalten. Die Ionenquelle selber ist ganz „offen“, d. h. Deckel und Boden bestehen aus Netzen hoher Transmission, damit ein möglichst hoher Prozentsatz der vom Stoßraum kommenden neutralen Bruchstücke ohne vorherigen Wandstoß ionisiert wird. Die gebildeten Ionen werden mittels eines homogenen elektrischen Feldes, das durch 10 weite Blenden erzeugt wird, beschleunigt und mit einem statischen Vierpolinsensystem<sup>3</sup> auf den Eintrittsspalt des Massenspektrometers fokussiert.

### b) Meßverfahren

Betrachtet man die folgenden Vorgänge in Stoßraum und Ionenquelle für ein Molekül PRX,



so ist der Ionenstrom auf der Masse  $M_X$  ein Maß für die von  $E_1$  abhängige Produktion des Bruchstücks X. Unter der Annahme, daß sich Geschwindigkeits- und Winkelverteilung für X nicht mit  $E_1$  ändern, gilt für die Intensität des am Auffänger gemessenen Ionen-

stromes auf der Masse  $M_X$ :

$$[X^+(E_1, E_2)] = Q(E_1) K(E_2).$$

Hierbei ist  $Q(E_1)$  der energieabhängige Querschnitt für die Bildung von X aus PRX, und  $K(E_2)$  ist eine Nachweiskonstante. Für festes  $E_2$  mißt also die Energieabhängigkeit des Ionenstromes direkt die Energieabhängigkeit des Querschnittes.

Außer dem zu untersuchenden Prozeß (s. obiges Schema) tragen noch mehrere andere Prozesse zum Ionenstrom auf der jeweiligen Bruchstückmasse bei. Sie sind in einem Schema (s. Tab. 1) für das Molekül PRX aufgestellt.

Um den Prozeß (1) (Tab. 1) von den anderen Prozessen unterscheiden zu können, werden die Elektronen in Stoßraum und Ionenquelle rechteckförmig mit verschiedenen Frequenzen ( $\nu_1 = 1010$  Hz,  $\nu_2 = 750$  Hz) gepulst. Dadurch sind die Prozesse (1) bis (6) — wie in der 3. Spalte des Schemas angedeutet — charakterisiert. Mit einem Lock-in-Detektor wird nun die mit  $\nu_1 - \nu_2 = 260$  Hz gepulste Komponente des Ionenstromes gemessen, d. h. die Komponente, die allein den Prozessen (1) und (3) entspricht. Wählt man nun noch die Energie des Elektronenstrahles ( $E_2$ ) in der Ionenquelle so niedrig, daß man zwar X noch ionisieren, jedoch nicht mehr  $X^+$  aus dem Muttergas oder einem größeren Bruchstück bilden kann, so gelangt schließlich nur noch der Prozeß (1) zum Nachweis. Die dem Prozeß (1) entsprechenden Ionenstromintensitäten werden im folgenden kurz Intensitäten oder Signale genannt.

Ergebnisse für zwei verschiedene Typen von Messungen werden mitgeteilt: 1. Signale in Abhängigkeit von  $E_1$  bei festem  $E_2$ , d. h. die Energieabhängigkeit des Querschnitts für die Bildung des jeweiligen Bruchstücks (EA-Messungen); 2. Signale in Abhängigkeit von  $E_2$  bei festem  $E_1$ , d. h. Ionisierungskurven der Bruchstücke (IP-Messungen).

Prozesse im Stoßraum	$\text{PRX} \xrightarrow{e, \nu_1} \text{PR}^{(+)} + \text{X}^{(*)}$ $\text{PRX} \xrightarrow{e, \nu_1} \text{P}^{(+)} + \text{RX}^{(*)}$	$\nu_1$ $\nu_1$	Bruchstücke $\text{X}^{(*)}$ und $\text{RX}^{(*)}$ werden gebildet und gelangen in die Ionenquelle
Prozesse in der Ionen- quelle	1. $\text{X} \xrightarrow{e, \nu_2} \text{X}^+$	$\nu_1 \cdot \nu_2$	Ionisation des Bruchstücks X, Signal
	2. $\text{X}^* \xrightarrow{\text{Wandstoß}} \text{X}^+$	$\nu_1$	Ionisation von hochangeregten, langlebigen $\text{X}^{(*)}$ an den Netzen der Ionenquelle
	3. $\text{RX} \xrightarrow{e, \nu_2} \text{X}^+ + \text{R}$	$\nu_1 \cdot \nu_2$	Bildung von $\text{X}^+$ aus dem Bruchstück RX durch Elektronenstoß
	4. $\text{PXR} \xrightarrow{e, \nu_2} \text{X}^+ + \text{PR}$	$\nu_2$	Bildung von $\text{X}^+$ aus PRX durch Elektronenstoß
	5. $\text{PRX} \xrightarrow{e(\text{sek}), \nu_1} \text{X}^+ + \text{PR}$	$\nu_1$	Bildung von $\text{X}^+$ aus PRX durch sekundäre bzw. tertiäre Ladungsträger aus dem Stoßraum
	6. $\text{X} \xrightarrow{e, \nu_2} \text{X}^+$	$\nu_2$	Ionisierung des im Untergrund evtl. vorhandenen X

Tab. 1. Prozesse, die außer dem Signal (Prozeß 1) zur Intensität auf der Masse X beitragen. In der 3. Spalte ist angedeutet, wie die einzelnen Prozesse durch die Pulsung der Elektronenstrahlen mit den Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  charakterisiert sind.

<sup>3</sup> D. F. GIESE, Rev. Sci. Instrum. **30**, 250 [1959].

## II. Ergebnisse

### a) Messung der Energieabhängigkeit der Bildung von Fragmenten

Als Ergebnis der EA-Messungen sind in Tab. 2 die Energien angegeben, bei denen der erste Anstieg der Intensität festgestellt wurde. Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen der aus der Streuung der Meßpunkte entnommenen Unsicherheit. Einige der EA-Kurven sind in den Abb. 2–7 dargestellt. Für jedes einzelne Bruchstück geben diese Kurven den Verlauf des Bildungsquerschnitts  $Q(E)$  mit der Energie der Elektronen wieder, jedoch ist das Verhältnis der Ordinatenwerte zweier Bruchstücke im allgemeinen nicht gleich dem Verhältnis der Bildungsquerschnitte. Nur in den Abb. 3 und 4 ist als Ordinate für die jeweiligen Bruchstücke eine Größe  $Q^*(E)$  angegeben, für die gilt:

$$Q_{B_1}^*(E)/Q_{B_2}^*(E) = (Q_{B_1}(E)/Q_{B_2}(E)) v_2/v_1,$$

wobei  $v_1$  bzw.  $v_2$  die Geschwindigkeiten der Bruchstücke  $B_1$  bzw.  $B_2$  sind. Für die  $C_4$ -Gruppe der Bruchstücke aus Butan dürfte wegen der geringen Masse der komplementären H- und  $H_2$ -Bruchstücke in guter Näherung gelten

$$Q_{B_1}^*(E)/Q_{B_2}^*(E) \approx Q_{B_1}(E)/Q_{B_2}(E).$$

### b) Ionisierungspotentiale der Fragmente

Für eine repräsentative Anzahl von „heißen“ Fragmenten, die durch Elektronenstoß bei 100 eV

aus Butan und 1,3-Butadien gebildet werden, wurde das Ionisierungspotential gemessen (Tab. 3). Da aus Intensitätsgründen ein Elektronenstrahl mit thermischer Energiebreite benutzt werden mußte, ist die Ungenauigkeit der IP-Werte in jedem Falle mit  $\geq 0,1$  eV angegeben. Größere Fehlergrenzen haben ihre Ursache in der geringen Intensität der Signale. Die IP-Werte selber wurden nach der Methode des ersten Anstiegs durch Vergleich mit dem IP-Wert des gleichzeitig eingelassenen Kr ermittelt. Die IP-Kurve für das aus Butan gebildete  $H_2$ -Molekül zeigt Abb. 8.

### c) Messung der Verhältnisse von neutralen Zerfällen zu Ionenzerfällen

Bei diesen Messungen ist der Aufbau des Stoßraumes etwas geändert. Gas- und Elektronenstrahl im Stoßraum sind so angeordnet, wie die Abb. 9 andeutet. Durch Ionisation und Dissoziation im Stoßraum wird der Gasstrahl im Pulstakt der Stoßraumfrequenz  $\nu_1$  geschwächt, so daß ein schwach modulierter Strahl in die Ionenquelle gelangt. Ionisiert man diesen auf  $\nu_1$  modulierten Strahl mit der Ionenquellenfrequenz  $\nu_2$ , so ist auch der Ionenstrom auf der Masse des Mutterions gepulst, und die  $(\nu_1 - \nu_2 = \nu_0)$ -Komponente dieses Stromes ist proportional zur „Vernichtung“ der Moleküle im Stoßraum. Durch Ausführung der geeigneten Eichmessungen ist es dann möglich, aus der Größe des „Modulationssignales“ das Verhältnis  $\gamma$  des Querschnitts für „Vernichtung“ durch Dissoziation  $Q_N$

Fragmente	N <sub>2</sub>	Butan	cis-2-Buten	1,3-Butadien	Hexan
N	9,6 ± 0,5				
H		9,0 ± 2,0			
H <sub>2</sub>		8,0 ± 2,0			
CH <sub>2</sub>		13,5 ± 1,0			
CH <sub>3</sub>		9,0 ± 0,5	5,5 ± 1,0	6,0 ± 0,5	9,0 ± 0,5
CH <sub>4</sub>		11,0 ± 0,5	8,0 ± 1,0		11,0 ± 0,5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		13,0 ± 1,0	9,0 ± 0,5	9,0 ± 0,5	
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>		13,0 ± 1,0			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		10,5 ± 1,0			
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>		14,0 ± 2,0			
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>		14,0 ± 1,0			
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>		12,5 ± 1,0	5,5 ± 1,0		
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>		15,0 ± 1,0			
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>		14,0 ± 2,0			
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>		14,5 ± 1,0			
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>		12,0 ± 2,0			
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>		12,0 ± 1,0			

Tab. 2. Dissoziationspotentiale. Die Zahlen sind die gemessenen Schwellenenergien (in eV) für die Produktion der Fragmente aus den untersuchten Verbindungen.

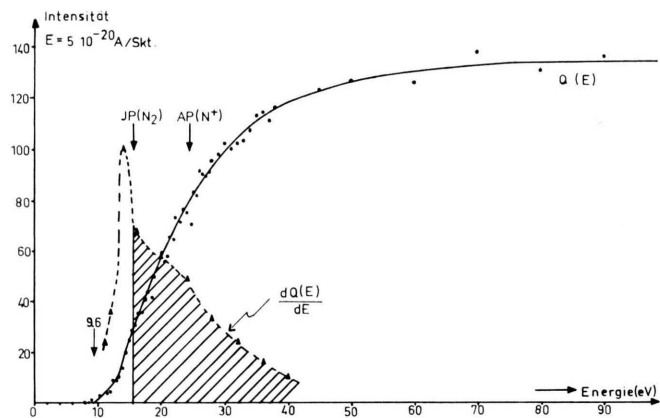


Abb. 2. EA-Kurve für N aus  $N_2$ ,  $Q(E)$ , und deren Ableitung ( $d[Q(E)]/dE$ ). Der Bereich der „superexcited states“ ist durch Schraffur angedeutet.

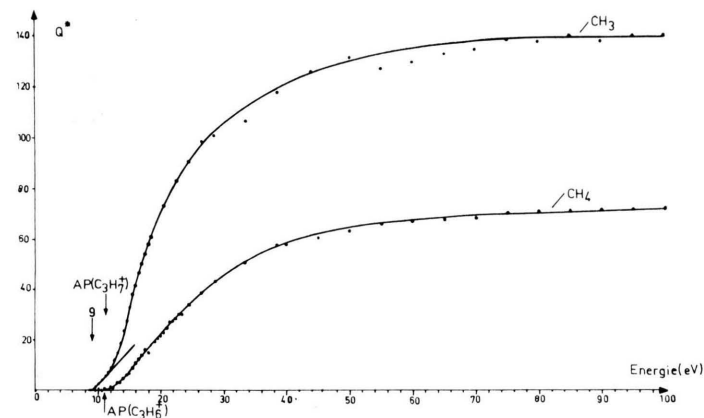


Abb. 3. EA-Kurve für  $CH_3$  und  $CH_4$  aus Butan.

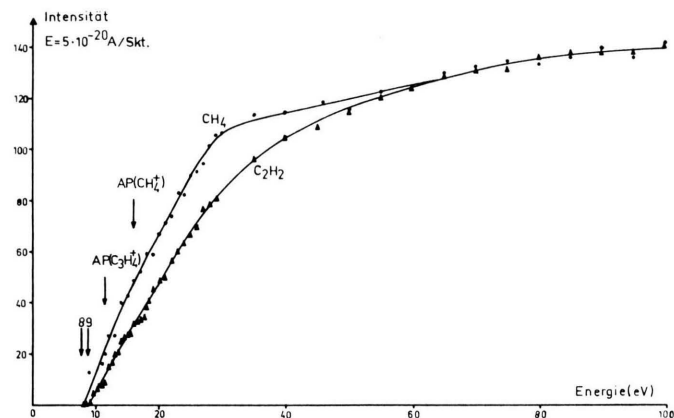


Abb. 5. EA-Kurven für  $CH_4$  und  $C_2H_2$  aus cis-2-Buten. Die Intensitäten sind normiert bei 100 eV.

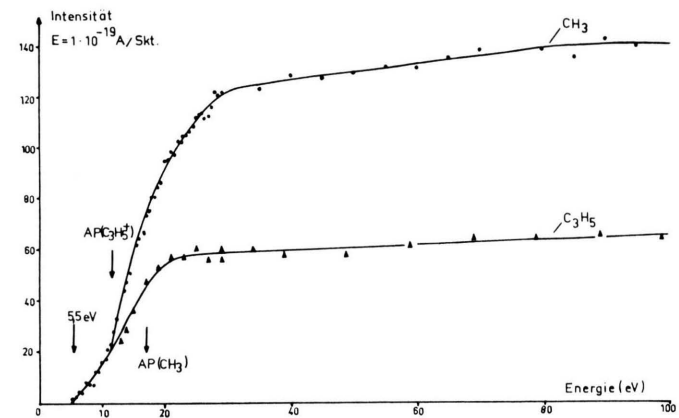


Abb. 6. EA-Kurven für  $CH_3$  und  $C_3H_5$  aus cis-2-Buten. Die Kurven sind normiert unter der Annahme, daß die Bildungswahrscheinlichkeiten für  $CH_3$  und  $C_3H_5$  unterhalb  $AP(C_3H_5)^+$  gleich sind.



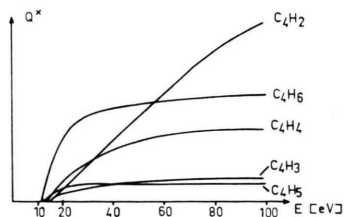


Abb. 4. EA-Kurven der Bruchstücke der  $C_4$ -Gruppe aus Butan.

Abb. 7. EA-Kurven für  $CH_3$  und  $C_2H_2$  aus 1,3-Butadien. Normiert bei 100 eV.

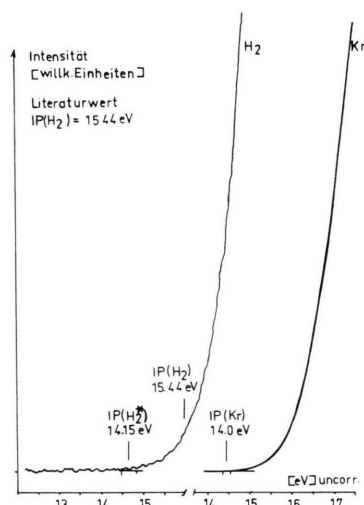
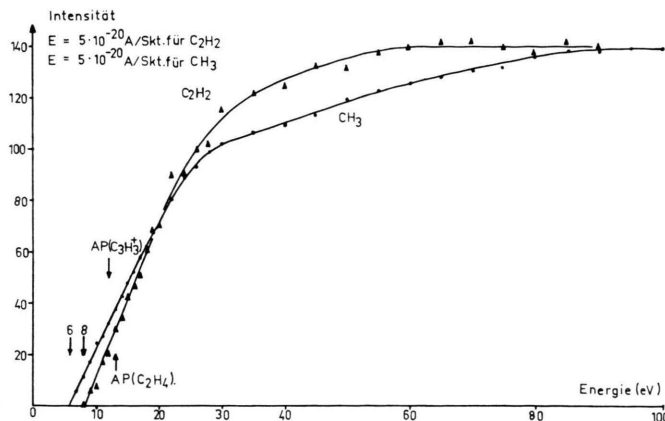


Abb. 8. IP-Kurve für  $H_2$  aus Butan zusammen mit der IP-Kurve des gleichzeitig eingelassenen Kr.

zum Querschnitt für „Vernichtung“ durch Ionisation  $Q_I$  zu bestimmen. Für Butan, bei einer Elektronenenergie 100 eV, ergibt sich so der Wert  $\gamma = (Q_N/Q_I) = 0,6 \pm 0,2$ .

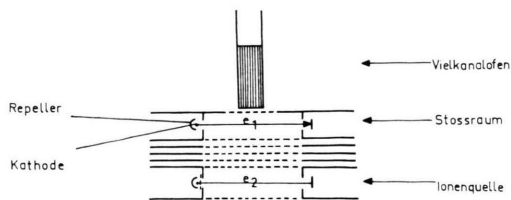


Abb. 9. Schematische Skizze der Anordnung von Vielkanalrohren und Elektronenstoßräumen für die Messung des Verhältnisses von neutralen Dissoziationen zur Ionenbildung.

#### d) Wandstöße

Aus der relativen Phasenlage des „Modulations-signal“ auf der Frequenz  $\nu_0$  für Gase mit verschiedener Masse kann die mittlere Flugzeit der Gasmoleküle vom Stoßraum zur Ionenquelle bestimmt werden. Die so bestimmte mittlere Flugzeit stimmt mit der jeweils aus der Geschwindigkeitsverteilung für den mittleren Quellenabstand ( $d$ ) errechneten Zeit für alle untersuchten Gase überein. Ein Fehler von  $\leq 10\%$  ist möglich, weil sich  $d$  (bei den in beiden Quellen intensiven Elektronenstrahlen) nicht genauer bestimmen läßt.

Die Übereinstimmung von gemessener und errechneter Flugzeit bedeutet – bei Berücksichtigung der Geometrie der Anordnung –, daß nur wenige ( $< 10\%$ ) der Moleküle, die vom Stoßraum in die Ionenquelle gelangen und dort durch Ionisation nachgewiesen werden, zwischendurch einen Wandstoß gemacht haben. Die gleiche Aussage gilt auch für Bruchstücke.

### III. Diskussion

#### a) Form der EA-Kurven

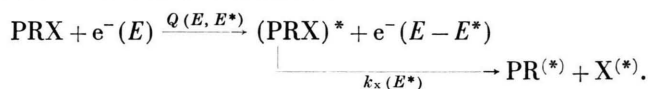
Die Form der EA-Kurven ist schwer zu diskutieren, da im Falle eines komplizierten Moleküls sowohl mehrere Ionenprozesse als auch mehrere Neutralprozesse zur gemessenen Produktion des betrachteten Bruchstücks beitragen. Der den Ionenprozessen entsprechende Anteil der EA-Kurve zeigt die gleiche Energieabhängigkeit wie die Summe aller Querschnitte für die Bildung derjenigen Fragmentationen, die das betrachtete Bruchstück als Zerfalls-

Fragment (Masse)	Fragment aus Butan 1. Anstieg (eV)	Fragment aus 1,3-Butadien 1. Anstieg (eV)	Literaturwerte		$\Delta$ IP bezüglich Spalte 2 (eV)	$\Delta$ IP bezüglich Spalte 3 (eV)
			IP (eV)	Molekül		
2	14,20 $\pm$ 0,2	14,75 $\pm$ 0,2	15,44	H <sub>2</sub>	1,24	0,70
14	10,50 $\pm$ 0,2	10,55 $\pm$ 0,3	10,39	CH <sub>2</sub>	—	—
15	9,95 $\pm$ 0,1	9,90 $\pm$ 0,1	9,96	CH <sub>3</sub>	—	—
16	10,55	10,05	9,96	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub>	?	?
	$\sim$ 13	$\sim$ 13	13,12	CH <sub>4</sub>	—	—
26	11,45 $\pm$ 0,1	11,40 $\pm$ 0,1	11,42	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—
27	—	9,40 $\pm$ 0,2	9,35	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	—	—
28	10,70 $\pm$ 0,2	10,55 $\pm$ 0,3	10,60	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—
30	$\sim$ 9,60	—	8,72	<sup>13</sup> CCH <sub>5</sub>	?	?
	$\sim$ 11,60	—	11,65	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—
38	—	9,45 $\pm$ 0,2	—	—	?	?
39	—	8,20 $\pm$ 0,5	8,25	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	—	—
40	—	10,15 $\pm$ 0,2	10,19	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	—	—
42	10,00 $\pm$ 0,3	—	9,80	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—
50	10,40 $\pm$ 0,2	—	10,74	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	0,3	—
52	10,00 $\pm$ 0,1	—	9,90	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	—	—
56	9,30 $\pm$ 0,3	—	9,30	2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	—	—
	$\sim$ 9,90	—	9,70	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	—	—

Tab. 3. Zuordnung der gemessenen Ionisierungspotentiale der Fragmente zu den IP-Werten bekannter Moleküle und Radikale. In den beiden letzten Spalten sind die Abweichungen von den Literaturwerten angegeben, die außerhalb der Fehlergrenze liegen.

partner haben. Dieser Anteil liefert daher keine wesentlich neue Information. Im allgemeinen ist es nicht möglich, Ionen- und Neutralanteile zu trennen. Häufig ist jedoch die Schwelle für Dissoziation niedriger als die niedrigste Schwelle für möglicherweise zur EA-Kurve beitragende Ionenzerfälle, so daß im Bereich zwischen diesen Schwellenenergien die EA-Kurve neutralen Zerfällen entspricht. In manchen

Fällen ist es auch möglich, aufgrund des Ionen-spektrums auszuschließen, daß Ionenzerfälle zur EA-Kurve des betrachteten Bruchstücks wesentlich beitragen (z. B. C<sub>4</sub>-Gruppe von Butan). Man kann also anhand der gemessenen EA-Kurven in den oben-erwähnten Fällen rein neutrale Zerfälle des angeregten Moleküls untersuchen. Der Prozeß eines solchen neutralen Zerfalls läßt sich schreiben



Hierbei ist  $Q(E, E^*)$  der Querschnitt für die Anregung des Moleküls um den Betrag  $E^*$ ,  $E$  die Elektronenenergie und  $k_x(E^*)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das angeregte Molekül in die Bruchstücke PR und X zerfällt. Für einen einzelnen Anregungszustand des Moleküls mit  $E^* = E_i$  ist  $k_x(E^*) = k_x(E_i) = k_{xi}$  eine Konstante, die nicht von der Elektronenenergie abhängt. Daher ist in diesem Falle die Energieabhängigkeit des Querschnitts für die Produktion des Bruchstücks X gleich der Energieabhängigkeit für die Anregung des Moleküls um den Betrag  $E_i$ . Es sind zwei wesentlich verschiedene

Arten der Anregung möglich, nämlich Anregung mit Elektronenaustausch und Anregung ohne Elektronenaustausch. Die Austausch-anregung ist in mehreren Arbeiten<sup>4,5</sup> experimentell untersucht worden. In allen Fällen wurde die theoretisch qualitativ vorausgesagte<sup>6</sup> Form der Anregungsfunktion gefunden: ein rascher Anstieg des Querschnitts mit einem Maximum unmittelbar oberhalb der Schwellenenergie und dann eine relativ schnelle Abnahme. Für die Anregung von Zuständen ohne Multiplizitätswechsel hat MORRISON<sup>7</sup> eine Verallgemeinerung des Schwellengesetzes für  $n$ -fache Ionisation<sup>8</sup> —  $Q_n(E) \sim (E - E_c)^n$

<sup>4</sup> G. J. SCHULZ u. R. E. FOX, Phys. Rev. **106**, 1179 [1957].

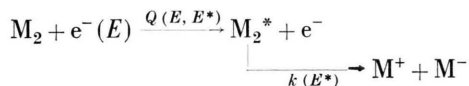
<sup>5</sup> H. F. WINTERS, J. Chem. Phys. **43**, 926 [1965].

<sup>6</sup> H. W. MESSAY u. E. H. BURHOP, Electric and Ionic Impact Phenomena, Oxford Univ. Press, London 1952.

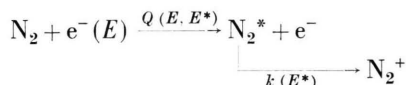
<sup>7</sup> J. D. MORRISON, J. Appl. Phys. **28**, 1409 [1957].

<sup>8</sup> S. GELTMAN, Phys. Rev. **102**, (I) 171 [1956].

— vorgeschlagen, d. h. die Möglichkeit, daß für das Schwellengesetz nur die Anzahl der den Reaktionskomplex verlassenden Elektronen verantwortlich ist und nicht die Art der Wechselwirkung. Für den Anregungsquerschnitt eines Molekülzustandes durch Elektronenstoß würde dies eine Stufenfunktion der Energie bedeuten, für Autoionisation bei Elektronen- und Photonenstoß eine Stufen- bzw. eine Deltafunktion. In den wenigen bisher ausgeführten experimentellen Untersuchungen bestätigt sich qualitativ die Anwendbarkeit dieses verallgemeinerten Gesetzes in der Nähe der Schwellenenergie. DORMAN et al.<sup>9</sup> finden z. B. für Ionenpaarprozesse



Ionenausbeutekurven, die einer FRANK-CONDON-verbreiterten Stufenfunktion der Energie entsprechen. Ebenso finden die gleichen Autoren<sup>9</sup>, daß die Ausbeutekurve, die der Autoionisation von N<sub>2</sub> und von CO<sub>2</sub> entspricht,



ebenfalls am besten durch eine stufenförmige Abhängigkeit des Anregungsquerschnitts  $Q(E, E^*)$  von der Elektronenenergie erklärt wird.

Für die folgende qualitative Diskussion des neutralen Anteiles der EA-Kurven scheint es daher gerechtfertigt, jeder Anregung des Moleküls, je nachdem, ob sie mit oder ohne Elektronenaustausch vor sich geht, das entsprechende der oben diskutierten Schwellenverhalten zuzuordnen.

Zur Produktion eines Bruchstücks durch neutrale Dissoziation tragen viele Zustände des Moleküls bei. Unter Voraussetzung der Additivität der Einzelquerschnitte erhält man daher für den gesamten Produktionsquerschnitt  $Q(E)$

$$Q(E) = \sum_i Q_i^{\text{ex}}(E) k_i^{\text{ex}} + \sum_j Q_j(E) k_j.$$

Der erste Summand entspricht dem Anteil der Austauschregungen.

Die Gesamtheit der gemessenen EA-Kurven ist nicht zu vereinbaren mit einem wesentlichen Beitrag dieses Summanden; für die weitere Diskussion wird

daher angenommen, daß der zweite Summand, der der Anregung ohne Elektronenaustausch entspricht, allein für die neutralen Zerfälle der hier untersuchten Substanzen verantwortlich ist. Wegen der Dichte der Zustände im Verhältnis zur Energiebreite des Elektronenstrahls kann die Summe durch ein Integral über die innere Energie ( $E^*$ ) ersetzt werden.

$$Q(E) = \int_0^E Q(E, E^*) k(E^*) dE^*.$$

Mit dem Schwellengesetz  $Q(E, E^*) = p(E^*) (E - E^*)^0$  erhält man

$$Q(E) = \int_0^E p(E^*) k(E^*) dE^*.$$

$p(E^*)$  ist die Verteilungsfunktion der inneren Energie des durch Elektronenstoß angeregten Moleküls. Die EA-Kurve ist — bis auf energieunabhängige Faktoren — gleich  $Q(E)$ , und ihre Steigung  $d(Q(E))/dE$  an der Stelle  $E^*$  ist gleich  $p(E^*) k(E^*)$ . Eine positive Steigung der EA-Kurve bei der Energie  $E$  bedeutet also unter den gemachten Annahmen, daß Anregungen um den Betrag  $E$  vorkommen. Die Steigung 0 bedeutet, daß entweder keine Anregungen bei der betreffenden Energie vorkommen, oder daß die Anregung zu anderen Prozessen als zur Produktion des betrachteten Bruchstücks führen.

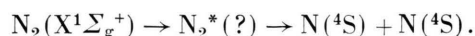
Die Diskussion der gemessenen EA-Kurven anhand der Beziehung

$$\left. \frac{dQ(E)}{dE} \right|_{E=E^*} = p(E^*) k(E^*)$$

führt in keinem Fall zu unphysikalischen Aussagen. Dies ist zumindest ein Hinweis darauf, daß „im Mittel“ — d. h. für eine große Anzahl von Anregungen — das vorausgesetzte Schwellengesetz qualitativ anwendbar ist. Im folgenden wird eine Auswahl der gemessenen EA-Kurven diskutiert.

### 1. EA-Kurven für N aus N<sub>2</sub>

Der erste Anstieg der EA-Kurve für N aus N<sub>2</sub>, (DP(N)N<sub>2</sub>), wurde zu  $(9,6 \pm 0,5)$  eV ermittelt. Da die Bindungsenergie  $D^0(\text{N}-\text{N}) = 9,76$  eV beträgt<sup>10, 11</sup>, handelt es sich um die Dissoziation in N-Atome im elektronischen Grundzustand:



<sup>9</sup> F. H. DORMAN, J. D. MORRISON u. A. J. C. NICHOLSON, J. Chem. Phys. **32**, 878 [1960].

<sup>10</sup> A. CR. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman & Hall, London 1953.

<sup>11</sup> D. C. FROST u. C. A. McDWELL, Proc. Roy. Soc. London A **232**, 272 [1955].

Die Dissoziation in  $N(^4S)$  und  $N(^2P)$  benötigt 2,38 eV mehr und ist daher nicht für den ersten Anstieg verantwortlich.

Abb. 2 zeigt den Verlauf der EA- $(N)_{N_2}$ -Kurve. Von der Schwelle bis  $AP(N^+)_{N_2}$  tragen nur neutrale Zerfälle bei. Für Energien größer als  $AP(N^+)_{N_2}$  werden neutrale N-Atome auch über den Prozeß  $N_2 \rightarrow N^+ + N$  gebildet. Der Kurvenverlauf in diesem Energiebereich – negative Krümmung und nur geringe Zunahme – zeigt jedoch, daß dieser Prozeß nicht wesentlich beiträgt. Daher kann man für den Dissoziationsquerschnitt die Ungleichung  $Q_{Diss.} \geq Q_{tot. Ion.}$  angeben. Abb. 2 zeigt auch die Ableitung der EA-Kurve, d. h. mit den oben gemachten Annahmen, den Ausdruck  $p(E^*) k(E^*)$ . Der größere Teil der zur Dissoziation führenden Anregungszustände liegt oberhalb der Ionisierungsgrenze des  $N_2$ .

## 2. EA-Kurven für rein neutrale Zerfälle

Als Beispiel für „neutrale“ EA-Kurven sind in den Abb. 4, 5 und 6 die Kurven für die  $C_4$ -Gruppe aus Butan und für  $CH_4$  und  $C_3H_5$  aus cis-2-Buten wiedergegeben. Einen Beitrag der entsprechenden Ionenprozesse zum Bildungsquerschnitt kann man aufgrund des Ionenspektrums im Rahmen dieser qualitativen Diskussion ausschließen. Die Ausschließungsgrenze ist etwa 10%. Die EA- $CH_4$ -Kurve zeigt einige charakteristische Merkmale, die mehr oder weniger ausgeprägt in allen gemessenen „neutralen“ Kurven zu finden ist: (1) einen sprunghaften Anstieg der Steigung an der Schwelle, (2) einen Bereich von mehreren eV, in dem die Steigung sich wenig ändert (meist schwach negative Krümmung), (3) einen Bereich starker negativer Krümmung, in dem die Steigung auf praktisch Null zurückgeht. Setzt man auch hier wieder Steigung gleich Produkt  $p(E^*) k(E^*)$ , bedeutet dies:  $p(E^*) k(E^*) = 0$  für  $E < DP$  und  $p(E^*) k(E^*) \approx 0$  für  $E > E_1$ . Da für andere EA-Kurven aus dem gleichen Molekül – z. B. EA- $C_3H_5$  – sowohl DP als auch  $E_1$  verschieden sind, können die „Knicke“ bei DP und  $E_1$  jeweils der plötzlichen Änderung des Faktors  $k(E^*)$  zugeordnet werden. D. h., das angeregte Molekül führt nur in gewissen Bereichen der Anregungsenergie zu bestimmten Dissoziationsprozessen. Die leider nur sehr ungenau meßbaren EA-Kurven der  $C_4$ -Gruppe aus Butan zeigen, wie der Bereich  $k(E^*) \neq 0$  sich nach hohen Energien um so mehr ausdehnt, je stärker „abgebaut“ das betrachtete Bruchstück ist.

Die Kurven der  $C_4$ -Gruppe sind auf gleiche Nachweisempfindlichkeit bezogen (s. II a). Man stellt fest, daß die stabilen Fragmente mit größerer Wahrscheinlichkeit gebildet werden als Radikale. Das gleiche findet man für die  $C_3$ - und  $C_2$ -Gruppe von Butan.

## 3. EA-Kurven mit Beiträgen von Ionen- und Neutralprozessen

Zu den EA- $CH_3$ -Kurven aus Butan, cis-2-Buten und 1,3-Butadien (s. Abb. 3, 6, 7) tragen Ionenzerfälle bei, denn in allen drei Fällen ist das Komplementärion die intensivste Masse im Ionenspektrum. Die  $CH_3$ -Kurve aus Butan entspricht dem schon früher gefundenen Ergebnis (s. Ref. <sup>2</sup>), daß das  $CH_3$ -Radikal hauptsächlich über Ionenzerfälle gebildet wird.

Für cis-2-Buten war es möglich, die zur  $CH_3$ -Kurve komplementäre EA- $C_3H_5$ -Kurve zu messen. Beide Kurven sind aneinander angeschlossen unter der Annahme, daß

$$Q(CH_3) = Q(C_3H_5) \quad \text{für} \quad E \leq AP(C_3H_5^+)$$

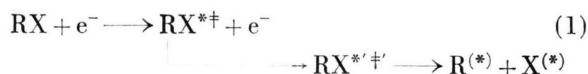
aus cis-2-Buten. Die Differenz zwischen den beiden komplementären Kurven gibt eine obere Grenze für den Beitrag der Ionenzerfälle zur  $CH_3$ -Produktion wieder. Sehr im Gegensatz zu Butan findet man also für cis-2-Buten, daß für die  $CH_3$ -Produktion neutrale und Ionenzerfälle etwa von gleicher Bedeutung sind. Da außerdem ca. 50% der Totalionisation (50 eV) von cis-2-Buten zur  $CH_3$ -Bildung führt, ist es offensichtlich, daß das Verhältnis von Neutralprozessen zur Ionenbildung von der Größenordnung 1 ist.

Die  $CH_3$ -Kurve aus 1,3-Butadien zeigt keine Änderung der Steigung bei  $AP(C_3H_3^+)$ . Andererseits ist jedoch der Ionenzerfall, der zu  $C_3H_3^+$  führt, mit ca. 70% an der Totalionisation (50 eV) beteiligt, und zumindest an der Schwelle  $[AP(C_3H_3^+) = (11,9 \pm 0,2) \text{ eV}]$  kann ihm der Prozeß  $C_4H_6 \rightarrow CH_3 + C_3H_3^+$  zugeordnet werden. Es wurden leider nicht genügend Hilfsmessungen durchgeführt, um zwischen den verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten für das Fehlen des „Knicks“ zu entscheiden. Es kommen drei Möglichkeiten in Frage: (1) Der Prozeß der neutralen  $CH_3$ -Abspaltung ist wesentlich häufiger als die Total-Ionisation; (2) die Abnahme der Steigung des neutralen Teils wird zufällig ausgeglichen durch den Beginn des Ionenprozesses, und (3) der zu  $C_3H_3^+$  führende Primärprozeß ist eine An-

regung des neutralen Moleküls, für das oberhalb  $AP(C_3H_3^+)$  die beiden konkurrierenden Zerfälle  $C_4H_6^* \rightarrow CH_3 + C_3H_3$  und  $C_4H_6^* \rightarrow CH_3 + C_3H_3^+$  möglich sind. Unabhängig von diesen Schwierigkeiten läßt sich aus der Kurve jedoch wie bei cis-2-Buten unmittelbar ablesen, daß die neutrale  $CH_3$ -Abspaltung ein sehr häufiger Prozeß ist im Verhältnis zur Totalionisation.

### b) Schwellenwerte für neutrale Dissoziation

Aus der Lage der DP-Werte für Butan ersieht man, daß ein wesentlicher Teil der dem Molekül zugeführten Energie nicht für die Dissoziation zur Verfügung steht. Dies kann am leichtesten durch die Annahme des folgenden Reaktionsablaufes erklärt werden:



(\* , \*' und  $\dagger$ ,  $\dagger'$  bedeuten elektronische bzw. Schwingungsanregung). Der niedrigste durch Elektronenstoß erreichbare Elektronenterm für Butan liegt bei etwa 8 eV<sup>12</sup>. Da oberhalb dieses Niveaus die Zustände des Moleküls dicht liegen im Verhältnis zu den auftretenden Bindungsenergien, wird in diesem Energiebereich eine Umwandlung von elektronischer in Schwingungsenergie wahrscheinlich möglich sein. Benutzt man dieses Modell, so kann man für die Dissoziation die folgende Energiegleichung schreiben

$$DP = E_0 + \Delta Q^* + E_a^* = E_0 + D^*. \quad (2)$$

Hierbei ist  $E_0$  die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Elektronenzustand, und  $\Delta Q^*$  und  $E_a^*$  sind Endothermizität der Zerfallsreaktion und Aktivierungsenergie der Rückwärtsreaktion, beide Größen für den angeregten Molekülzustand. Es ist bekannt, daß für einen einfachen Bindungsbruch, wie z. B. die  $CH_3$ -Abspaltung,  $E_a$  sowohl im Grundzustand als auch im Ionenzustand sehr klein ist und daher auch  $E_a^* \approx 0$  im Rahmen der Meßgenauigkeit von 0,5 eV gilt.  $\Delta Q^*$  muß andererseits im Bereich  $\Delta Q^+ \leq \Delta Q^* \leq \Delta Q^0$  liegen<sup>13</sup>. In der Abb. 10 sind für die Radikale  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_3H_5$  und  $C_3H_3$  die gemessenen DP-Werte gegen die rechte Seite der Gl. (2) aufgetragen

( $E_a^* = 0$ ). Die Fehlergrenzen sind Meßgenauigkeit (Ordinate) und der Bereich  $\Delta Q^+ \leq \Delta Q^* \leq \Delta Q^0$  (Abszisse). Die Lage der Meßpunkte entlang der Geraden mit der Steigung 1 spricht für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionslaufes (1) bzw. der Gl. (2).

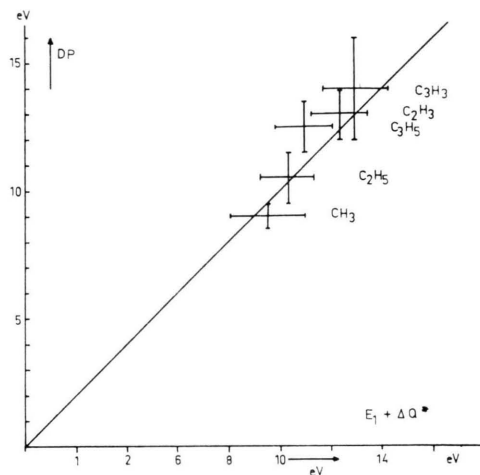


Abb. 10. Gemessene DP-Werte, aufgetragen gegen den Ausdruck  $E_1 + \Delta Q^*$ , mit  $E_1 = 8$  eV und  $\Delta Q^* =$  Endothermizität für die Zerfallsreaktion des angeregten Butanmoleküls (siehe Text). Die aufgetragenen Fehlergrenzen sind: Meßgenauigkeit (Ordinate) und der Bereich  $\Delta Q^+ < \Delta Q^* < \Delta Q^0$  (Abszisse).

Für Dissoziationen in stabile Moleküle ist im allgemeinen  $E_a$  größer. HINSCHWOOD et al.<sup>14</sup> finden für den Prozeß Butan  $\rightarrow$  Methan + Propylen in einer Untersuchung der thermischen Dissoziation von Butan  $E_a = 2,6$  eV. Berechnet man andererseits aus (2)  $E_a^*$  mit Hilfe des gemessenen DP-Wertes für die gleiche Dissoziation, so erhält man  $2,15 \text{ eV} < E_a < 3,22 \text{ eV}$  entsprechend der Unsicherheit für  $\Delta Q^*$ :  $\Delta Q^+ \leq \Delta Q^* \leq \Delta Q^0$ . Ebenso läßt sich (2) für die übrigen DP-Werte stabiler Moleküle unter Annahme von Aktivierungsenergien ( $E_a$ ) im Bereich von 1 bis 3 eV innerhalb der Fehlergrenzen befriedigen. Die Gesamtheit der DP-Werte für Butan deutet also darauf hin, daß alle neutralen Dissoziationen an der Schwelle Dissoziationen des um etwa 8 eV angeregten Moleküls sind. Die Mehrzahl der DP-Werte für Butan liegt im Bereich der „superexcited states“.

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

<sup>13</sup>  $\Delta Q^+$  ist Endothermizität des entsprechenden Ionenzerfalls;  $\Delta Q^0$  ist Endothermizität für den betrachteten Neutralzerfall des Moleküls im Grundzustand.

<sup>14</sup> M. G. PEARD, F. J. STUBBS u. C. HINSCHWOOD, Proc. Roy. Soc. London A **214**, 20, 330, 339 [1952].



Die DP-Werte der Bruchstücke aus den ungesättigten Verbindungen cis-2-Buten und 1,3-Butadien liegen wesentlich tiefer als die der entsprechenden DP-Werte für Butan und Hexan. Im Falle der  $\text{CH}_3$ -Abspaltung stimmen sie jeweils mit den niedrigsten optisch beobachteten Anregungen überein, d. h., im Gegensatz zu Butan und Hexan scheint die Möglichkeit der Umwandlung eines Teils der elektronischen Anregung in diesen Zuständen in Schwingungsanregung niedrigerer Elektronenzustände gegeben zu sein. Schätzt man mit Hilfe der wenigen gemessenen DP-Werte den Ausdruck  $E = \text{DP} - (\Delta Q^* + E_a^*)$  ab, so erhält man  $E = 3 - 4 \text{ eV}$  für 1,3-Butadien. Tatsächlich findet man<sup>15</sup> bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen in diesem Energiebereich Niveaus, die den optisch verbotenen  $n \rightarrow \pi$ -Übergängen entsprechen.

*c) Die innere Anregung der Fragmente, Ionisierungspotentiale*

Mit Ausnahme des IP-Wertes für das  $\text{H}_2$ -Bruchstück stimmen die gefundenen Ionisierungsschwellen mit den IP-Werten der Kohlenwasserstoffmoleküle bzw. -radikale gleicher Massenzahl überein (s. Tab. 3). Unsicherheit besteht bei den Massen 30 und 16, da hier die Isotope  $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_5$  und  $^{13}\text{CH}_3$  wegen ihrer großen Bildungswahrscheinlichkeiten bei Energien  $< \text{IP}(\text{Methan})$  und  $< \text{IP}(\text{Äthan})$  zu den IP-Kurven von Methan und Äthan merklich beitragen.

Die Bruchstücke gelangen ohne Stoß von ihrem Entstehungsort zum ionisierenden zweiten Elektronenstrahl. Die Flugzeit beträgt größenordnungsmäßig  $10^{-5} \text{ sec}$ , d. h., abgesehen von metastabilen Zuständen befinden sich die Bruchstücke im Moment der Ionisation im elektronischen Grundzustand. Da die Raten für unimolekulare Zerfälle ( $k_i$ ) schon bei Schwingungsanregungen, die nur wenig oberhalb der entsprechenden Bindungsenergien ( $D_i$ ) liegen, von der Größenordnung  $k \gg 10^5 \text{ sec}^{-1}$  werden<sup>16</sup>, erwartet man bei den Bruchstücken Schwingungsanregungen im Bereich von Null bis zur niedrigsten Dissoziationsenergie. Welcher Anteil dieser Anregung als Erniedrigung des IP-Wertes sichtbar wird, hängt von der speziellen Art des Bruchstücks ab. Bei Bruchstücken mit Doppelbindung – und um solche handelt es sich hier größtenteils – wird wegen der Ähnlichkeit der Potentialflächen in Grund-

zustand und Ionenzustand eine Änderung der Schwingungsquantenzahlen um große Beträge unwahrscheinlich sein. D. h., man erwartet, daß nur ein geringer Teil der inneren Anregung als Erniedrigung des IP-Wertes sichtbar wird. Das Fehlen einer meßbaren Erniedrigung des IP-Wertes für alle Bruchstücke – mit Ausnahme von  $\text{H}_2$  – scheint jedoch nicht befriedigend erklärt.

Die Intensität der Radikale  $\text{CH}_2$  (aus Butan und 1,3-Butadien) und  $\text{C}_3\text{H}_2$  (aus 1,3-Butadien) war hinreichend, um ihre Ionisierungspotentiale mit einer Unsicherheit von  $\pm 0,2 \text{ eV}$  zu bestimmen. In der Literatur sind noch keine zuverlässigen Elektronenstoß-IP-Werte für diese Radikale vorhanden.  $\text{IP}(\text{CH}_2) = (10,5 \pm 0,2) \text{ eV}$  ist in guter Übereinstimmung mit einem kürzlich von HERZBERG spektroskopisch bestimmten Wert von  $10,39 \text{ eV}$ .

Für das  $\text{C}_3\text{H}_2$ -Radikal ist noch kein Literaturwert vorhanden. Der hier bestimmte Wert ist  $\text{IP}(\text{C}_3\text{H}_2) = (9,45 \pm 0,2) \text{ eV}$ . Die Möglichkeit, daß diese IP-Werte wegen innerer Anregung zu niedrig liegen, kann nicht ausgeschlossen werden, erscheint jedoch unwahrscheinlich wegen der Übereinstimmung aller gemessenen IP-Werte mit den entsprechenden Literaturwerten.

#### IV. Zusammenfassung

Die wichtigsten Punkte der vorausgegangenen Diskussion der Meßergebnisse sind hier noch einmal zusammengefaßt.

1. Die durch Elektronenstoß angeregten gesättigten Kohlenwasserstoffe Butan und Hexan dissoziieren nur in elektronisch angeregten Zuständen. Für alle gemessenen Dissoziationen genügt die Schwellenenergie  $\text{DP}_i$  der Gleichung  $\text{DP}_i = E_1 + D_i^*$ , wobei  $E_1$  die Energie des ersten elektronisch angeregten Zustandes ( $\approx 8 \text{ eV}$ ) – gerechnet vom Grundzustand – ist und  $D_i^*$  die Dissoziationsenergie in diesem Zustand. Dies bedeutet, daß die Umwandlung von elektronischer Anregung ( $E^*$ ) in Schwingungsanregung im Bereich  $E^* > E_1$  möglich ist, jedoch nicht die Umwandlung von  $E_1$  in Schwingungsanregung im Grundzustand. Die Mehrzahl der DP-Werte liegt im Bereich der „superexcited states“.

Für die ungesättigten Verbindungen cis-2-Buten und 1,3-Butadien liegen die DP-Werte tiefer und genügen der Gleichung  $\text{DP} \approx 3 \text{ eV} + D^*$ . Einfacher

<sup>15</sup> C. R. BOWMANN u. W. D. MILLER, J. Chem. Phys. **42**, 681 [1965].

<sup>16</sup> H. M. ROSENSTOCK, J. Chem. Phys. **34**, 2182 [1961].

Bindungsbruch und Radikalbildung ist bei diesen Verbindungen ein häufiger Prozeß im Gegensatz zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen.

2. Die Annahme eines „im Mittel“ stufenförmigen Schwellengesetzes für die neutrale Anregung durch Elektronenstoß ist im Einklang mit dem Verlauf des Produktionsquerschnitts für neutrale Bruchstücke. Die Interpretation der Meßkurven anhand dieses Gesetzes führt zu der Aussage, daß die Anregung von „superexcited states“ der am häufigsten vorkommende Primärprozeß für neutrale Dissoziationen ist. Bei den vier untersuchten Kohlenwasserstoffen ist das Verhältnis von neutralen Dissoziationen zur Ionenbildung ( $\gamma$ ) von der Größenordnung 1, bei Bu-

tan  $\gamma = 0,6 \pm 0,2$ , für Elektronenenergien von 100 eV. Den Hauptbeitrag zur Dissoziation liefern Zustände, die ohne Elektronenaustausch vom Grundzustand angeregt werden.

3. Innere Anregung der durch Dissoziation gebildeten Bruchstücke konnte nur bei  $H_2$  festgestellt werden. In allen anderen Fällen ist die Erniedrigung des Ionisierungspotentials durch Anregung geringer als die Meßgenauigkeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. O. OSBERGHAUS, auf dessen Anregung hin diese Arbeit begonnen und unter dessen kritischer und anregender Leitung sie durchgeführt wurde. Ebenfalls danke ich Herrn Dr. H. EHRHARDT und Herrn Dr. D. BECK für viele wertvolle Diskussionen.

## Negative Ionen durch Elektronenstoß aus organischen Nitroverbindungen, Äthylinitrit und Äthylnitrat

K. JÄGER und A. HENGLEIN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforschg. **22 a**, 700—704 [1967]; eingegangen am 23. Dezember 1966)

Negative ion formation by electron impact has been studied in nitromethane, nitroethane, nitrobenzene, tetranitromethane, ethylnitrite and ethylnitrate. Appearance potentials, ionization efficiency curves and kinetic energies of negative ions were measured by using a Fox ion source. The electron affinities of  $C_2H_5O$  and of  $C(NO_2)_3$  are discussed as well as the energetics of processes which yield  $NO_2^-$ . The electron capture in nitrobenzene and tetranitromethane leads to molecular ions [ $C_6H_5NO_2^-$  in high,  $C(NO_2)_4^-$  in very low intensity] besides many fragment ions. A number of product ions from negative ion-molecule reactions has also been found.

Während die Bildung positiver Ionen aus organischen Nitroverbindungen<sup>1-3</sup>, Äthylinitrit<sup>4</sup> und Äthylnitrat<sup>5</sup> durch Elektronenstoß bereits untersucht worden ist, hat man bisher nur wenige Versuche zur Beobachtung negativer Ionen aus solchen Verbindungen angestellt. In einer früheren Mitteilung haben wir die Bildung von  $O^-$  aus Nitromethan und von  $C_6H_5NO_2^-$  aus Nitrobenzol erwähnt<sup>6,7</sup>. Vor kurzem wurden Ausbeutekurven von  $NO_2^-$  und  $C_6H_5NO_2^-$  aus Nitrobenzol beschrieben<sup>8</sup>. Hydratisierte Elektronen, die durch ionisierende Strahlung

in Wasser frei gemacht werden, reagieren mit Nitroverbindungen mit großer Geschwindigkeit, wobei es meist zur Bildung des negativen Molekelions kommt<sup>9,10</sup>; im Falle des Tetranitromethans wird unter diesen Umständen eine Nitrogruppe abgespalten<sup>11,12</sup>. Im folgenden wird über Elektronenstoßversuche an Nitroverbindungen, Äthylinitrit und Äthylnitrat im Massenspektrometer berichtet.

Die experimentelle Anordnung (CH-4-Atlas-Massenspektrometer mit Fox-Ionenquelle) sowie die Methode zur Bestimmung von Auftrittspotentialen

<sup>1</sup> J. COLLIN, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **23**, 194 [1954].

<sup>2</sup> R. J. KANDEL, J. Chem. Phys. **23**, 84 [1955].

<sup>3</sup> S. TSUDA u. W. H. HAMILL, Advan. Mass Spectrometry, The Institute of Petroleum, London, Vol. 3, 249 [1966].

<sup>4</sup> L. D'OR u. J. COLLIN, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **22**, 285 [1953].

<sup>5</sup> E. COLLIN, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **32**, 133 [1963].

<sup>6</sup> A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, J. Chem. Phys. **31**, 1426 [1959].

<sup>7</sup> A. HENGLEIN u. G. A. MUCCINI, in "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Internat. Atomic Energy Agency, Vol. 1, 89 [1961].

<sup>8</sup> L. G. CHRISTOPHORUS, R. N. COMPTON, G. S. HURST u. P. W. REINHARDT, J. Chem. Phys. **45**, 536 [1966].

<sup>9</sup> K.-D. ASMUS, A. HENGLEIN u. G. BECK, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 459 [1966].

<sup>10</sup> K.-D. ASMUS, A. WIGGER u. A. HENGLEIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 862 [1966].

<sup>11</sup> K.-D. ASMUS u. A. HENGLEIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 348 [1964].

<sup>12</sup> K.-D. ASMUS, A. HENGLEIN, M. EBERT u. J. P. KEENE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 657 [1964].