

Zerfallszeiten von Molekülionen. II

I. HERTEL und CH. OTTINGER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 22 a, 1141–1156 [1967]; eingegangen am 20. März 1967)

The previously described apparatus¹ for the measurement of decomposition times of short-lived organic ions has been modified. With the improved version the accessible range of times between ionization and decomposition extends now from about $5 \cdot 10^{-9}$ sec to $5 \cdot 10^{-6}$ sec, although in one case times as short as $3 \cdot 10^{-9}$ sec could be distinguished. The substances studied were benzonitrile, n-butane, n-heptane and benzene. The logarithm of the differentially measured decomposition rate was plotted versus the logarithm of the time. All of these plots were found to be straight lines, indicating approximate decomposition laws $di/dt \sim t^{-r}$. From the empirical parameter r the distribution of rate constants contributing to the overall decay was evaluated. This distribution led to a determination of the function $k(E)$ which describes the increase of the rate constant k with increasing internal energy E in the ion and is an important molecular property, hitherto only calculable under various assumptions². The calibration of the energy scale of $k(E)$ was based on previous measurements of ionization curves of "normal" and "metastable" fragments. The $k(E)$ -curves for butane and heptane are compared with the most recent experimental and theoretical breakdown curves, with generally good agreement with regard to the energy scale and relative rate constants. The absolute magnitude of the rate constants is surprisingly small and the rise with energy quite slow. It appears that for the decomposition of benzonitrile no rate constants larger than $5 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ occur. The amount of fragmentation taking place in times shorter than 10^{-8} sec was accordingly found to be much smaller than generally assumed; in benzonitrile only 35% of all mass 76 fragments present after 10^{-6} sec are formed within the first 10^{-8} sec.

For butane and heptane partial mass spectra for an observation time of 10^{-8} sec could be evaluated. They are significantly different from the ordinary mass spectra due to different decomposition laws for different fragments.

For benzonitrile, the decomposition function was also measured for different electron energies, starting near threshold. The expected result, a decreasing contribution from high rate constants with decreasing U_{el} , was established and also reproduced by a calculation.

In einer früheren Arbeit¹ wurden Messungen von Zerfällen von Molekülionen bei kurzen Zeiten beschrieben. Die Zerfallskurven ließen auf einen Blick erkennen, daß sie durch eine Mischung einer Vielzahl von verschiedenen schnellen exponentiellen Zerfällen zustande kommen; eine detaillierte Diskussion wird in der vorliegenden Arbeit an Hand neuerer Meßergebnisse gegeben.

Apparatives

Die kürzesten meßbaren Zeiten sind bestimmt durch die maximal anwendbare Feldstärke im Ionisierungsgebiet und durch die Breite des Molekularstrahls, in dem das zu untersuchende Gas eingeschossen wird¹. Die Feldstärken reichten bei allen Messungen bis zu dem maximal möglichen Wert von 10 kV/cm. Durch Erhöhung der mechanischen Präzision gelang es, strahlbegrenzende Spalte von nur 5 μ Breite zu benutzen.

Um Verbiegungen durch Erwärmung zu vermeiden, wurde eine Oxydkathode statt der früheren Wolfram-bündchen benutzt sowie eine Wasserkühlung eingebaut. So ergab sich ein Strahl mit einer Halbwertsbreite von 10–12 μ , was etwa dem geometrisch zu erwartenden Wert entspricht. Die Dichte im Strahl war nur noch etwa 1/30 der Dichte bei 20 μ breiten Spalten, wohl infolge mechanischer Unvollkommenheiten der Spaltbacken. Sie entsprach damit ca. $3 \cdot 10^{-7}$ Torr. Abb. 1 zeigt das Profil des schmalsten erreichten Strahles.

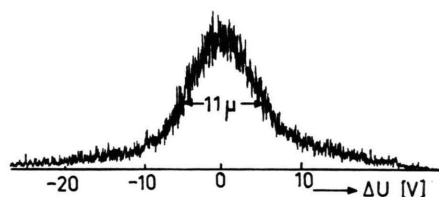


Abb. 1. Profil des Molekularstrahls, gemessen an der Muttermasse 103 von Benzonitril mit einer Ziehfeldstärke von 10 kV/cm; danach beträgt die geometrische Halbwertsbreite 11 μ .

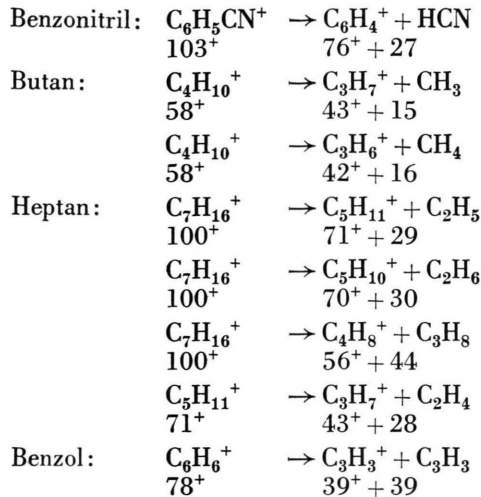
¹ CH. OTTINGER, Z. Naturforsch. 22 a, 20 [1967].

² Siehe z. B. H. M. ROSENSTOCK u. M. KRAUSS, Proc. 2nd Conf. Advan. Mass Spectrometry, Oxford 1961, p. 251 [1963]; oder H. M. ROSENSTOCK u. M. KRAUSS, in: Mass Spectrometry of Organic Ions (F. W. McLafferty, Ed.), Academic Press Inc., New York 1963.



Ergebnisse

Die folgenden Prozesse wurden gemessen:



Die Ergebnisse wurden im Gegensatz zu ¹ hier nicht in einfach-, sondern in doppelt-logarithmischem Maßstab aufgetragen, s. Abb. 2 – 6. In diesen Diagrammen stammen die Meßpunkte bei längeren Zeiten (etwa $> 10^{-7}$ sec) aus den früheren Messungen (außer Abb. 2), die Punkte bei kürzeren Zeiten sind neu gemessen.

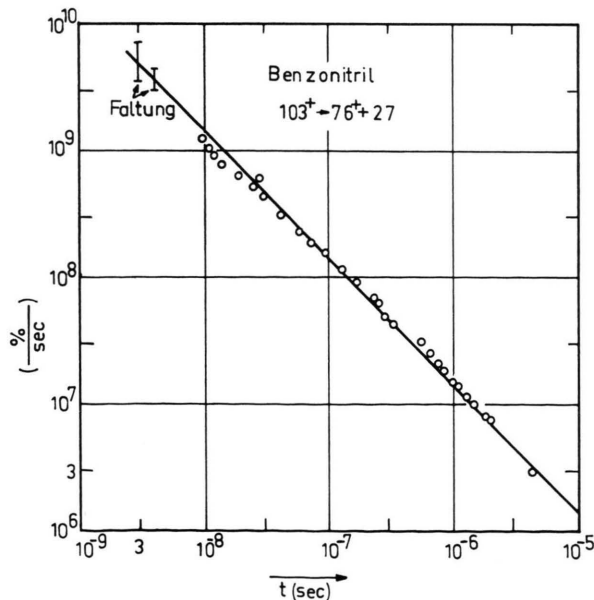


Abb. 2. Doppeltlogarithmische Darstellung der differentiell gemessenen Zerfallskurve von Benzonitril. Die Ordinate gibt die Zahl der Zerfälle pro sec in einem kleinen Zeitintervall t , $t+dt$ an, ausgedrückt in % aller Zerfälle zwischen $t=0$ und $t=10^{-6}$ sec. Es ergibt sich empirisch in guter Näherung eine Gerade, hier mit der Steigung 1. Zu „Faltung“ siehe Text.

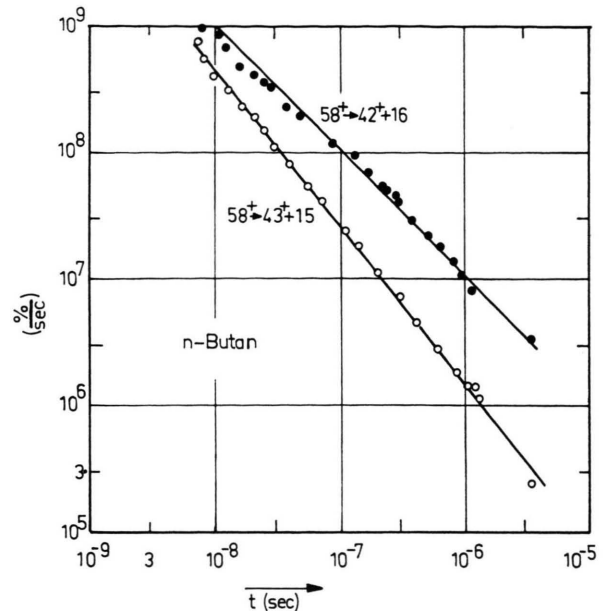


Abb. 3. Zerfallskurven für Butan für zwei konkurrierende Prozesse. Zur Art der Darstellung siehe Abb. 2. Die Kurve 43 liegt tiefer als 42, da hier der Anteil der unmeßbar schnellen Zerfälle an der Gesamtzahl der Zerfälle bis 10^{-6} sec höher ist.

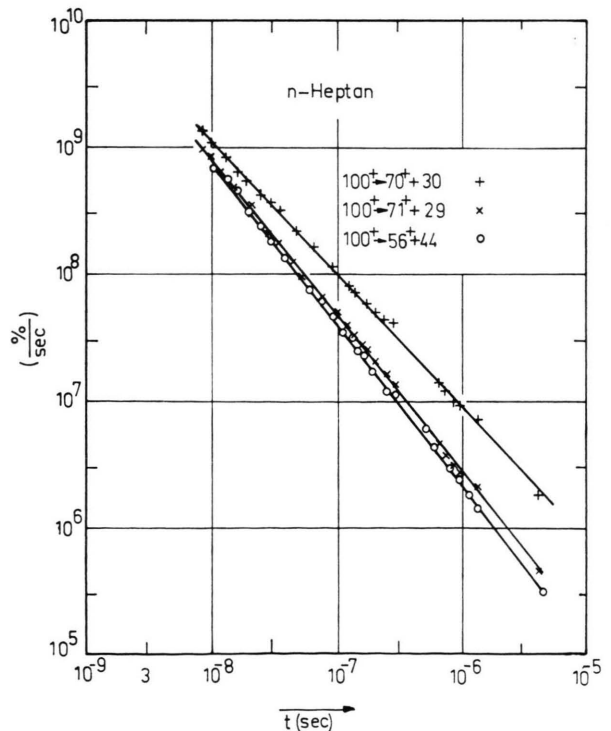


Abb. 4. Zerfallskurven für drei konkurrierende Prozesse in Heptan. Vgl. Abb. 2 und 3.

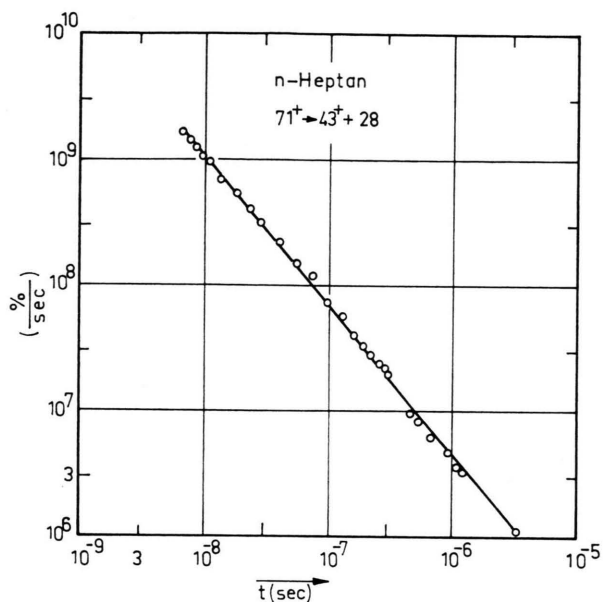


Abb. 5. Zerfallskurve für einen sekundären Prozeß in Heptan.
Vgl. Abb. 2 und 3.

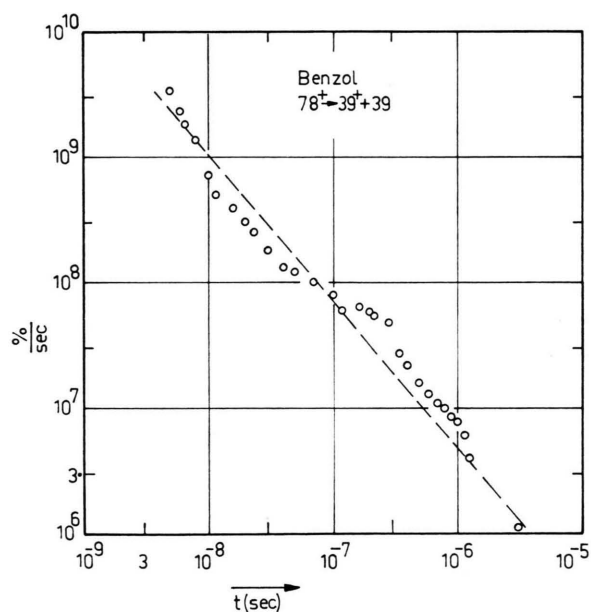


Abb. 6. Zerfallskurve für Benzol. Vgl. Abb. 2 und 3.

Man sieht, daß sich alle Zerfallskurven in der doppelt-logarithmischen Darstellung in guter Näherung durch Geraden beschreiben lassen. Diese Tatsache ist rein empirisch und nicht etwa von der Theorie gefordert. Sie erlaubt eine bequeme analytische Beschreibung (s. u.).

Ein wesentlicher Unterschied in der Auswertung und Auftragung besteht gegenüber¹. Früher wurde die Zerfallsrate in „% vom Strahl pro sec“ angegeben, d. h. als Bruchteil derjenigen Zahl von Ionen, die in unmeßbar kurzer Zeit gebildet werden. Diese Zahl ist aber eine Funktion der jeweils benutzten Feldstärke und nimmt mit steigender Feldstärke, d. h. nach kurzen Zeiten hin, ab. Die bisherige Art der Normierung führte daher bei den kürzesten jetzt erreichten Zeiten zu untragbar großen systematischen Fehlern, vor allem beim Benzonitril, wo ein sehr großer Anteil aller Zerfälle in dem durch die Messung überdeckten Zeitbereich erfolgt. In dieser Arbeit sind daher alle Zerfallsraten auf die Gesamtzahl aller bis 10^{-6} sec gebildeten Fragmentationen normiert. Diese wurde durch Ausplanimetrieren des Strahls und des Schwanzes gefunden. Die Meßpunkte aus¹ in Abb. 2–6 sind auf die neue Normierung umgerechnet.

Diskussion

a) Massenspektren nach 10^{-8} sec

Die neue Normierung erlaubt sofort, durch Integration der Meßkurven von 10^{-8} bis 10^{-6} sec den Prozentsatz der innerhalb der ersten 10^{-8} sec erfolgenden Dissoziationen zu bestimmen, bezogen auf alle Dissoziationen bis 10^{-6} sec. Dabei zeigt sich (Tab. 1, Spalte 3), daß dieser Bruchteil bei weitem nicht so hoch ist, wie gewöhnlich angenommen wird. Bei Benzonitril, dem langsamsten untersuchten Zerfall, werden nur 35% der Fragmentationen in den ersten 10^{-8} sec gebildet! Extrapoliert man die gemessenen Zerfallskurven bis 10^{-9} sec und integriert wieder, so ergeben sich die noch auffallenderen, wenn auch wegen der Extrapolation unsichereren Werte der Spalte 2. Die eingeklammerten Zahlen sind dabei vermutlich zu niedrig infolge des in diesen Fällen besonders kleinen k_{\max} (s. u.).

Die in den Spalten 2 und 3 angegebenen Prozentsätze können für verschiedene Zerfälle in derselben Substanz recht verschieden sein. Sie sind um so größer, je tiefer die entsprechende Kurve in Abb. 2–6 liegt, vgl. z. B. Heptan. Das bedeutet, daß die relativen Intensitäten verschiedener Fragmente, also das Massenspektrum, nach 10^{-8} sec anders sind als nach 10^{-6} sec. 10^{-5} – 10^{-6} sec ist aber größenordnungsweise gerade die Zeit zwischen Ionisation und Massentrennung in den üblichen Massenspektrometern.

	1	2	3	4	5	6	7
	Zerfall	bis 10^{-9} sec gebildet	bis 10^{-8} sec gebildet	Masse	bei 10^{-9} sec	Massenspektrum bei 10^{-8} sec	bei 10^{-6} — 10^{-5} sec
Butan	$58^+ \rightarrow 42^+ + 16$ $58^+ \rightarrow 43^+ + 15$	(24%) 73%	49% 86%	42 43	4 100	7 100	11,3 100
Heptan	$100^+ \rightarrow 71^+ + 29$ $100^+ \rightarrow 70^+ + 30$ $100^+ \rightarrow 56^+ + 44$ $71^+ \rightarrow 43^+ + 28$	75% 26% 55% 38%	88% 54% 80% 70%	71 70 56 43	88 12 38 100	55 14 30 100	44,4 17,4 26,5 100
Benzol	$78^+ \rightarrow 39^+ + 39$	33%	63%				
Benzonitril	$103^+ \rightarrow 76^+ + 27$	(3%)	35%				

Tab. 1. Veränderung des Massenspektrums mit der Beobachtungszeit. Spalte 3 ergibt sich durch Integration der Zerfallskurven, Spalte 2 ebenso aus den extrapolierten Zerfallskurven. Spalte 7 gibt das gewöhnliche Massenspektrum, die Spalten 6 und 5 dasjenige, das man 10^{-8} bzw. 10^{-9} sec nach der Ionisation messen würde.

Man kann daher, ausgehend von dem gewöhnlichen Massenspektrum (Tab. 1, Spalte 7), mittels der Werte aus den Spalten 2 und 3 veränderte Massenspektren berechnen, wie man sie 10^{-9} bzw. 10^{-8} sec nach der Ionisation messen würde. Diese Massenspektren sind in den Spalten 5 und 6 angegeben. In den Spalten 5–7 sind die Intensitäten jeweils auf die stärkste Masse des untersuchten Ausschnitts aus dem Spektrum bezogen.

Noch auf eine etwas andere Weise wurde der Einfluß der Beobachtungszeit auf das Massenspektrum qualitativ demonstriert. Die Massen 74, 75, 76 und 77 im Benzonitril wurden bei Einstellung auf das Maximum des Strahlpeaks mit Ionenziehspannungen von 100 bis 10 000 V gemessen. Abb. 7 zeigt die Ergebnisse. Die in der Abbildung angegebenen Zeiten sind die ungefähren Bildungszeiten für Ionen, die noch maßgeblich zum Strahlmaximum beitragen. Um sicherzugehen, daß die Justierung des Ionenstrahls die Intensitätsverhältnisse nicht beeinflusste,

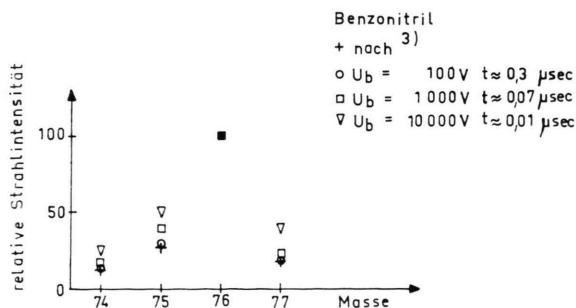


Abb. 7. Qualitative Demonstration der Veränderung des Massenspektrums mit der Beobachtungszeit. Aufgetragen sind die Strahlintensitäten von verschiedenen Massen, normiert auf Masse 76, in Abhängigkeit von der Ziehfeldstärke. Masse 76 wird am langsamsten gebildet.

wurde bei verschiedenen Justierungen gemessen. Die Streuungen sind klein im Vergleich zum Einfluß der Feldstärkeänderung. In Abb. 7 sind die Intensitäten auf die der Masse 76 normiert. Diese ist die am langsamsten gebildete, so daß die anderen drei Massen bei kürzeren Zeiten relativ intensiver erscheinen. Zum Vergleich ist auch das Massenspektrum aus der Literatur³ eingetragen, das zu einer Beobachtungszeit von einigen μsec gehört. Es erscheint sehr befriedigend, daß die hier gemessenen Spektren mit abnehmender Ziehspannung gegen die Literaturwerte konvergieren.

b) Maximale Zerfallskonstante

Den Abb. 2–6 ist als empirisches Ergebnis zu entnehmen, daß die Zerfallsfunktionen in guter Näherung durch Potenzgesetze beschrieben werden können:

$$di/dt = A/t^r.$$

	Zerfall	r	A
Butan	$58^+ \rightarrow 42^+ + 16$ $58^+ \rightarrow 43^+ + 15$	1,00 1,24	11 0,055
Heptan	$100^+ \rightarrow 71^+ + 29$ $100^+ \rightarrow 70^+ + 30$ $100^+ \rightarrow 56^+ + 44$ $71^+ \rightarrow 43^+ + 28$	1,23 1,05 1,28 1,18	0,063 4,5 0,046 0,38
Benzol	$78^+ \rightarrow 39^+ + 39$	1,15 ($\pm 0,05$)	0,7
Benzonitril	$103^+ \rightarrow 76^+ + 27$	1,00	14

Tab. 2. Die aus den Zerfallskurven abgelesenen Parameter der empirischen Zerfallsgesetze $di/dt = A/t^r$.

³ Mass Spectral Data, Amer. Petroleum Inst. Research Project 44 [1953].

Tab. 2 gibt die Werte für A und r für die verschiedenen Prozesse an. Sie wurden aus der Lage auf der Ordinaten bzw. aus den Steigungen der Geraden abgelesen. Diese Potenzgesetze können keine exakte Beschreibung der Zerfälle für alle Zeiten ab $t=0$ sein. Es würde dann nämlich $\int_0^{1\mu\text{sec}} (di/dt) dt$ divergieren, da in allen beobachteten Fällen $r > 1$ ist. Die wahren Zerfallskurven müssen bei sehr kurzen Zeiten weniger steil verlaufen als $1/t^r$, in dem zugehörigen Kontinuum der Zerfallskonstanten müssen also die größten k schwächer vertreten sein als in dem zu $1/t^r$ gehörigen Kontinuum. Schreibt man

$$\frac{di}{dt} = \int_0^{\infty} \Phi(k) e^{-kt} dk,$$

so ist $\Phi(k)$ die LAPLACE-Transformierte der Zerfallsfunktion. (Der Gewichtungsfaktor jedes einzelnen k in dem Kontinuum ist dann $\Phi(k)/k$, da nach dem hier verwendeten differentiellen Meßprinzip jedes k einen Beitrag $k \cdot e^{-kt}$ zur Zerfallsfunktion liefert.) Wäre exakt $di/dt = A/t^r$, so wäre das zugehörige

$$\Phi(k) = [A/T(r)] \cdot k^{r-1},$$

speziell z. B. für $r = 1$ (Benzonitril) $\Phi(k) = A = \text{const.}$ Es wird nun folgendes Modell angenommen, um die notwendige Unterdrückung von $\Phi(k)$ bei den größten k zu beschreiben: Bis zu einem gewissen k_{max} soll die Gewichtsfunktion des Kontinuums genau gleich der LAPLACE-Transformierten von A/t^r , dividiert durch k , sein; oberhalb von k_{max} sei sie Null.

Physikalisch kennzeichnet k_{max} den Einsatz von Sekundärzerfällen: Ist ein Mutterion ABC^+ so hoch angeregt, daß ein gebildetes Fragment AB^+ seinerseits noch weiter in $\text{A}^+ + \text{B}$ zerfallen kann, so tragen solche Zerfälle nicht mehr zum Ionenstrom auf der Masse AB^+ bei. Das Appearance-Potential von A^+ bildet die obere Grenze der Energiezustände, die zur Zerfallskurve für $\text{ABC}^+ \rightarrow \text{AB}^+ + \text{C}$ beitragen. Die Zerfallskonstante bei dieser Grenzenergie ist dann k_{max} .

Den Wert von k_{max} kann man aus der Normierung $\int_0^{1\mu\text{sec}} (di/dt) dt = 1$ berechnen. Man ermittelt zuerst aus r und A das zugehörige $\Phi(k)$, bildet dann

$$di/dt = \int_0^{k_{\text{max}}} \Phi(k) e^{-kt} dk$$

und bestimmt darin k_{max} so, daß

$$\int_0^{1\mu\text{sec}} \frac{di}{dt} dt = \int_0^{k_{\text{max}}} \frac{\Phi(k)}{k} (1 - e^{-k \cdot 1\mu\text{sec}}) dk = 1$$

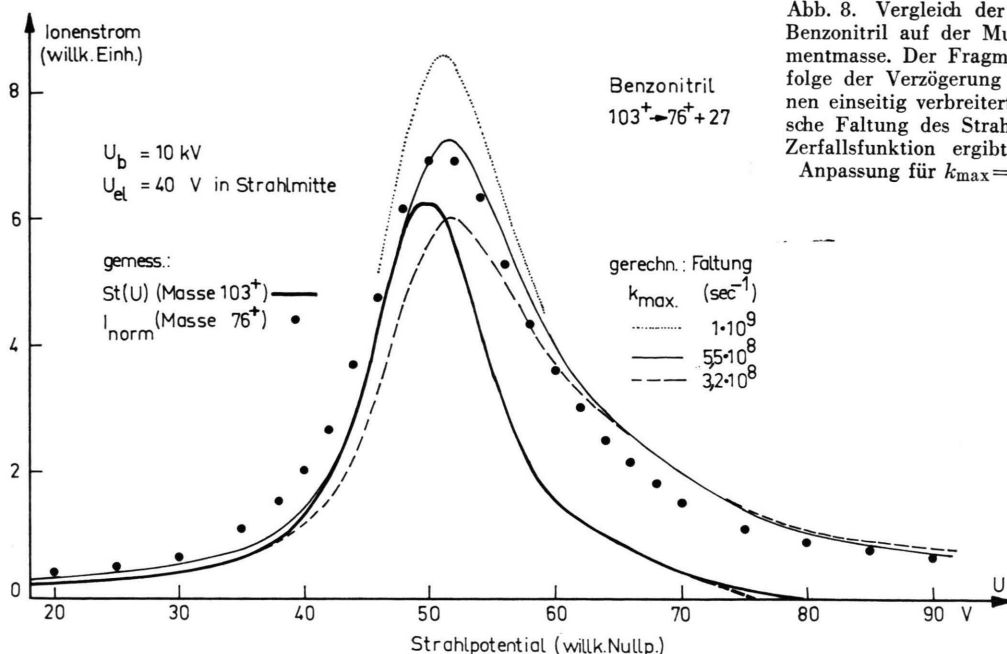
wird. Tab. 3 zeigt die Ergebnisse. Es ist bemerkenswert, daß $1/k_{\text{max}}$ in allen Fällen wesentlich kleiner als die kürzeste differentiell gemessene Zeit ist. Mit Hilfe der Normierung kann also noch eine summarische Aussage über Zerfälle gemacht werden, die für eine direkte Messung zu schnell sind. Da diese sehr schnellen Zerfälle in dem von der direkten Messung erfaßten Zeitbereich praktisch keinen Beitrag mehr liefern, ist die Lage von k_{max} für die Form der Meßkurve bedeutungslos. Dadurch wird es nachträglich gerechtfertigt, daß k_{max} aus einem $\Phi(k)$ gewonnen wurde, das zu einer exakten Geraden (in log-log-Darstellung) gehört.

	Zerfall	$k_{\text{max}} (\text{sec}^{-1})$
Butan	$58^+ \rightarrow 42^+$	$3 \cdot 10^9$
	$58^+ \rightarrow 43^+$	10^{11}
Heptan	$100^+ \rightarrow 71^+$	10^{10}
	$100^+ \rightarrow 70^+$	$5 \cdot 10^9$
	$100^+ \rightarrow 56^+$	$8 \cdot 10^9$
	$71^+ \rightarrow 43^+$	$4 \cdot 10^9$
Benzonitril	$103^+ \rightarrow 76^+$	$(5 \pm 3) \cdot 10^8$

Tab. 3. Maximale Zerfallskonstanten. Sie folgen aus einer Extrapolation der Verteilungsfunktion der Zerfallskonstanten, wie sie aus den Zerfallskurven abgelesen wurde. Um die Normierung zu erhalten, muß die extrapolierte Zerfallsfunktion bei k_{max} abgebrochen werden.

Für Benzonitril war k_{max} bereits in einer früheren Arbeit⁴ angegeben worden. Es wurde dort auf eine gänzlich andere Weise bestimmt, nämlich aus der Ionisationskurve für normale und metastabile Fragmente, mit dem Ergebnis $5 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$. In der vorliegenden Arbeit wurde noch ein drittes, sehr direktes Verfahren zur Bestimmung dieses k_{max} angewendet. Bei einer Ziehfeldstärke von 10 kV/cm wurde das Strahlprofil auf den Massen 103 und 76 ausgemessen. Es zeigte sich, daß das letztere infolge der Verzögerungszeit der Zerfälle von der Anode weg verschoben und verbreitert erschien, s. Abb. 8. Quantitativ ergibt sich die Form des Fragmentstrahlprofils aus dem Mutterstrahlprofil durch Faltung mit der Zerfallsfunktion, die von t auf ΔU als unabhängige Variable umgerechnet werden muß. Die Zerfallsfunktion $\int_0^{k_{\text{max}}} \Phi(k) e^{-kt} dk$ ist in diesem Fall wegen $\Phi(k) = \text{const}$ geschlossen darstellbar. Die Faltung wurde mit einer IBM 7040 durchgeführt, wobei für den Parameter k_{max} verschiedene Werte aus-

⁴ I. HERTEL u. CH. OTTINGER, Z. Naturforschg. **22 a**, 40 [1967].



probiert wurden. Es zeigte sich, daß

$$k_{\max} = (5,5 \pm 2,0) \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$$

die beste Anpassung liefert, wiederum in Übereinstimmung mit den beiden anderen, hiervon ganz unabhängigen Verfahren. Dieser bemerkenswert niedrige Wert von k_{\max} ist somit gut gesichert; allerdings ist er nur im Rahmen des vorausgesetzten Modells einer k -Verteilung mit einem scharfen oberen Cutoff von Bedeutung. Gibt man dieses Modell auf, so kann man unterhalb von ca. $3 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ jede beliebige Zerfallskurve annehmen, die nur der Normierung genügt, ohne in Widerspruch zu den Messungen zu geraten.

Die Berechnung der Strahlverformung im Fall des Benzonitrils ermöglichte eine Weiterführung der Zerfallskurve bis herunter zu etwa $3 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$, wo die direkte differentielle Messung schon längst versagte. Dies ist in Abb. 2 durch die mit „Faltung“ bezeichneten Meßwerte angedeutet.

c) Die Abhängigkeit $k(E)$ der Zerfallskonstanten von der Anregungsenergie

Die Zerfallsfunktion di/dt läßt sich schreiben als

$$\frac{di}{dt} = \int \varrho(E) \cdot P(E, U_{\text{el}}) \cdot k \cdot e^{-kt} dE \quad (1)$$

wo $\varrho(E)$ die Zahl der Zustände im Energieintervall $E, E + dE$ ist und $P(E, U_{\text{el}})$ die Wahrscheinlichkeit

ihrer Anregung bei einer Elektronenenergie $e U_{\text{el}}$. k ist die zu E gehörige Zerfallskonstante. Man findet den Zusammenhang $k(E)$ durch Vergleich von (1) mit der Definitionsgleichung von $\Phi(k)$

$$\frac{di}{dt} = \int \Phi(k) e^{-kt} dk. \quad (2)$$

Es ergibt sich

$$\frac{dk}{dE} = \varrho(E) \cdot P(E, U_{\text{el}}) \cdot \frac{k}{\Phi(k)}.$$

$\varrho(E)$ wurde zunächst wie in der früheren Arbeit⁴ als konstant angenommen. Ferner wurde in⁴ mit Erfolg $P(E, U_{\text{el}})$ proportional zu $e U_{\text{el}} - E$ gesetzt (sogen. lineares Schwellengesetz), für jeden Zustand mit dem gleichen Proportionalitätsfaktor. Da bei der Messung der Zerfallskurven immer $e U_{\text{el}} \gg E$ war, änderte sich $e U_{\text{el}} - E$ über den E -Bereich nahe der Schwelle kaum, und man kann auch $P(E, U_{\text{el}}) = \text{const}$ setzen. Also wird

$$dk/dE \sim k/\Phi(k), \quad (3)$$

was numerisch integriert wurde.

Die Abb. 9 und 10 zeigen die so gewonnenen Kurven $k(E)$ für zwei konkurrierende Prozesse im Butan und drei im Heptan. Bezüglich der Bedeutung der „willkürlichen Einheiten“ der Abszissenachse siehe unter „Festlegung des Energiemaßstabes“. Die Angaben über $k(E)$ bei Benzonitril wurden bereits

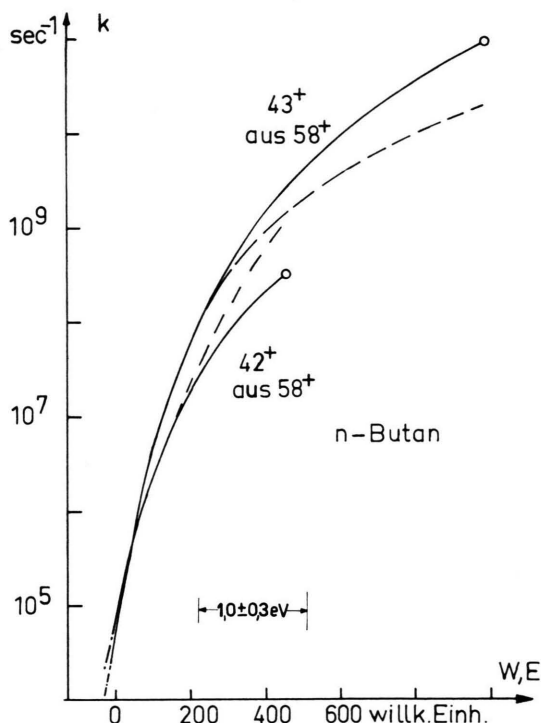


Abb. 9. Zerfallskonstanten k in Abhängigkeit von der inneren Energie E im Ion für zwei Zerfälle des Butans. Die Energieeichung wurde durch zusätzliche Messung der Ionisationskurven für normale und metastabile Fragmente gewonnen. Der obere Bereich der Zerfallskurven ist unsicher, der gestrichelte Verlauf ist wahrscheinlich besser.

in ⁴ gemacht; im logarithmischen Maßstab ergibt sich dort eine Gerade.

Eine wichtige Eigenschaft der Zerfallskurven wird durch die $k(E)$ -Kurven sofort qualitativ verständlich: $k(E)$ für Masse 43 in Butan und Masse 71 in Heptan liegt höher als die anderen $k(E)$, der Anteil großer k dominiert daher bei der Bildung dieser beiden Massen, was die stärkere Krümmung der Zerfallskurven bei kurzen Zeiten (in einfach-logarithmischer Darstellung, siehe ¹) bzw. das Zusammenlaufen der Kurven nach kurzen Zeiten hin (in log-log-Darstellung) erklärt.

Die Tatsache, daß k_{\max} für Masse 42 bei wesentlich kleinerer Energie erreicht wird als für Masse 43, bedeutet, daß ein größerer Anteil aller Fragmente 42 bei langen Zeiten gebildet wird als bei 43. Daher liegt die Kurve für Masse 42 in Abb. 3 höher als für 43. Die relative Intensität der Zerfallskurven in Abb. 2 – 6 ist also infolge der gewählten Normierung nicht allein durch den Mechanismus der ver-

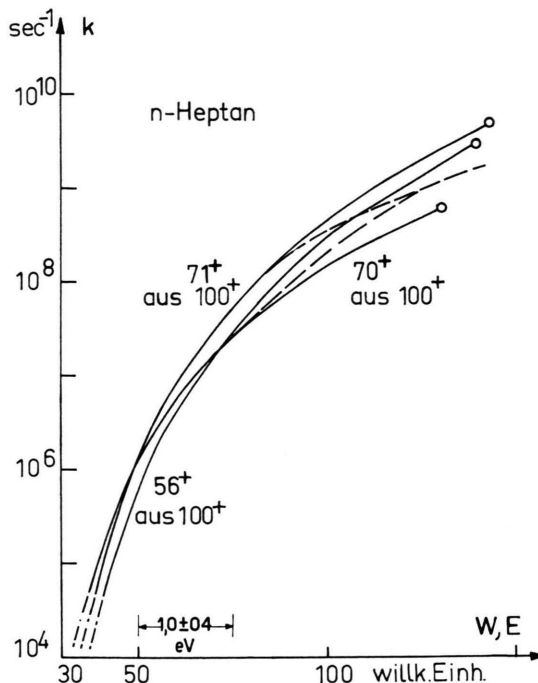


Abb. 10. Zerfallskonstanten k in Abhängigkeit von der inneren Energie im Molekülion für drei Zerfälle des Heptans. Vgl. Abb. 9.

schiedenen Prozesse, sondern auch durch das Einsetzen der Sekundärzerfälle bestimmt.

Wie erwähnt, sind die oberen Bereiche der $k(E)$ -Kurven nur durch eine Extrapolation gewonnen. Die in ⁴ beschriebenen Messungen der Ionisationskurven der normalen Fragmente geben einen Hinweis, daß diese Extrapolation nicht ganz richtig ist. Nach diesen Ionisationskurven sollte nämlich z. B. Masse 71 relativ zu 70 mit steigender Elektronenenergie nicht ganz so stark zunehmen, wie die berechneten $k(E)$ -Kurven vorschreiben. In Abb. 9 und 10 sind daher geschätzte Abänderungen der $k(E)$ -Kurven im oberen Bereich gestrichelt angegeben, die bessere Übereinstimmung mit den Ionisationskurven geben würden. Die Zerfallskurven werden hierdurch nicht berührt, da die Abänderungen nur die sehr schnellen Zerfälle betreffen.

Geht man von dem Modell eines scharfen Cutoffs der k -Verteilung ab und berücksichtigt die u. a. durch Energieeffluktuation hervorgerufene Unschärfe des Einsatzes der Sekundärzerfälle⁵, so reichen die $k(E)$ -Kurven bis zu höheren Energien und höheren k als in Abb. 9 und 10. Die höchsten k haben dann

⁵ M. B. WALLENSTEIN u. M. KRAUSS, J. Chem. Phys. **34**, 929 [1961].

aber bei der Aufsummierung zu der Zerfallskurve ein geringeres Gewicht, und zwar, um die Normierung zu erhalten, nicht nur die k oberhalb, sondern auch schon unterhalb des bisherigen k_{\max} .

d) Festlegung des Energiemaßstabes der $k(E)$ -Kurve

Die Zerfallskurven liefern primär nur die Verteilungsfunktion $\Phi(k)$. Wenn $q(E)$ genau bekannt ist, kann man daraus im Prinzip die Funktion $k(E)$ eindeutig finden. Ist allerdings $q(E) = \text{const}$, wie anscheinend beim Benzonitril, so sind die $k(E)$ nur bis auf eine lineare Transformation der E -Skala bestimmt. Beim Heptan scheint zwar ein linear ansteigendes $q(E)$ eine bessere Näherung zu sein. Es genügt dort aber, wie sich zeigt, $q(E)$ stückweise konstant anzunehmen, nämlich $q(E) = 1/2$ für denjenigen E -Bereich, der im wesentlichen die üblichen langlebigen Metastabilen liefert, und $q(E) = 1$ für alle E , die zu normalen Fragmentationen führen. Bei Butan ist es ähnlich. Auch in diesen Fällen und nicht nur beim Benzonitril ist es daher sinnvoll, die Frage nach dem Maßstabsfaktor der E -Achse der $k(E)$ -Kurven zu stellen.

Zur Beantwortung braucht man außer der Zerfallskurve noch zusätzliche Information, z. B. Messungen mit Variation der Elektronenenergie.

Beim Benzonitril⁴ wurde der Energiemaßstab durch Heranziehung der Ionisationskurven von „normal“ und „metastabil“ gebildeten Fragmenten in der Nähe des Appearance-Potentials bestimmt. Letztere sind dabei diejenigen Fragmente, die erst nach etlichen μsec Flugzeit entstehen und den sogenannten Nebenpeak liefern. Wählt man U_{el} sehr klein, so werden vorzugsweise die Zustände mit niedrigen k angeregt, die Metastabile bilden. Durch Erhöhung von U_{el} um definierte Beträge kann man dann auch nach und nach die höheren k anregen, so daß die Ausbeute an „normalen“ Fragmenten relativ stärker wächst. Es ist daher einleuchtend, daß man durch eine Messung des Verhältnisses $Q = I_{\text{normal}} : I_{\text{metastabil}}$ als Funktion von U_{el} im Prinzip die Kurve $k(E)$ in ihrem unteren Bereich eindeutig bestimmen kann, ohne andere Messungen (z. B. die Zerfallskurven) zu benötigen. In⁴ wurde von vornherein die sich als erfolgreich erweisende Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen $\log k$ und E gemacht, so daß durch die Q -Messung nur noch der Steilheitsparameter α bzw. der Energiemaßstab festgelegt werden mußte. Dank der großen Metastabilen-Intensität bei Benzonitril konnte die Messung bis zu Wer-

ten $Q < 1$ geführt werden. Dies bedeutet, daß durch die Q -Messung allein der angenommene Zusammenhang $k(E) \sim e^{\alpha E}$ etwa im Bereich $10^5 < k < 10^7 \text{ sec}^{-1}$ bestimmt wurde. Die vorliegende Arbeit bestätigte dann dieses Ergebnis mittels Zerfallsmessungen und erweiterte seinen Gültigkeitsbereich nach größeren k hin.

Bei Butan und Heptan macht die geringere Metastabilenintensität eine Messung bei kleinen Q unmöglich. Es wurde daher bereits am Ende von⁴ festgestellt, daß in diesen Fällen aus der Q -Messung allein keine Information über $k(E)$ zu gewinnen ist. Dies soll hier etwas präzisiert werden. Wie in⁴ seien dabei die Gültigkeit des linearen Schwellengesetzes und die konstante Zustandsdichte $q(E)$ vorausgesetzt.

Bei Butan und Heptan wurden bei den niedrigen U_{el} , die noch beobachtbare Metastabilen-Intensitäten ergeben, bereits Zerfälle mit $k > 10^8 \text{ sec}^{-1}$ angeregt. Alle Zustände mit $3 \cdot 10^4 \leq k \leq 10^6 \text{ sec}^{-1}$, die die Metastabilen liefern, sind dabei schon längst erfaßt und werden mit steigendem U_{el} nur immer weiter mit linear ansteigender Wahrscheinlichkeit angeregt; I_m steigt also von Anfang an linear an. Dagegen kommen für die Bildung von „normalen“ Fragmenten ständig neue Zustände hinzu, so daß I_n eine quadratische Zunahme zeigt. Ist $k(E)$ genügend steil, so kann man den Nullpunkt der Funktionen $I_m(U_{\text{el}})$ und $I_n(U_{\text{el}})$ beim gleichen U_{el} annehmen. Dann wird $Q = I_n/I_m$ eine lineare Funktion von U_{el} . Dies ist tatsächlich für die gemessenen Massen 42 und 43 in Butan und 70 und 71 in Heptan in guter Näherung der Fall, solange noch keine Sekundärzerfälle einsetzen. Diese lassen dann auch I_n in eine lineare Funktion übergehen, Q also konstant werden.

Der Bereich des linearen Anstiegs von Q ermöglicht nun in einfacher Weise einen Schluß auf die Breite δE des für die Bildung der Metastabilen verantwortlichen Energieintervalls und damit auf die Steigung von $k(E)$ zwischen $k = 3 \cdot 10^4$ und $k = 10^6 \text{ sec}^{-1}$. Es wird nämlich $I_m = 0,08 \cdot q \cdot P \cdot \delta E \cdot U_{\text{el}}$, wo q die Zustandsdichte und P die Anregungswahrscheinlichkeit jedes Zustandes sind; der Faktor 0,08 ist die aus Fig. 8 in⁴ abgelesene mittlere relative Nachweiswahrscheinlichkeit für die Metastabilen. Ferner zeigt man leicht durch Integration

$$I_n = q \cdot P \cdot U_{\text{el}}^2 / 2.$$

Also ist bei konstantem q :

$$Q = U_{\text{el}} / (2 \cdot 0,08 \cdot \delta E). \quad (4)$$

Aus der gemessenen Steigung von Q mit U_{el} findet man so δE .

Hieraus geht nun die genaue Tragweite der Q -Messungen bei Butan und Heptan hervor: Sie reichen zwar aus, um den mittleren Anstieg von $k(E)$ zwischen $3 \cdot 10^4$ und 10^6 sec^{-1} zu ermitteln. Ein Schluß auf den weiteren Verlauf von $k(E)$ ist daraus allein aber nicht möglich. Vielmehr braucht man dazu die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilte Information aus den Zerfallskurven. Diese legen zunächst die Form von $k(E)$ über einen weiten k -Bereich fest, und mittels der Eichung des Energiemaßstabes in dem begrenzten k -Bereich zwischen etwa $3 \cdot 10^4$ und 10^6 sec^{-1} ist schließlich $k(E)$ über alle k bestimmt.

Dies ist das Prinzip der hier verwendeten Energieeichung, die schließlich zu den in Abb. 9 und 10 angegebenen 1 V-Bereichen führte; Einzelheiten sind im Anhang beschrieben.

An den so ermittelten Maßstabsfaktoren ist noch eine wichtige Korrektur anzubringen. Nach den in Abb. 11 unten angegebenen Kurven trifft die Annahme $\varrho(E) = \text{const}$ bei Butan und Heptan nicht zu. Vielmehr ist in dem für die Erzeugung von Metastabilen verantwortlichen Energiebereich $\varrho(E)$ bei Butan nur ca. 0,7-mal, bei Heptan nur 0,5-mal so groß wie bei den höheren Energien, die zu normalen Fragmenten führen. Dies bedeutet, daß in (4) zusätzlich der Faktor ϱ_n/ϱ_m auftritt (anders ausgedrückt: das Gewicht der Metastabilen-Intensität wird nicht nur um den apparativen Faktor 0,08, sondern auch durch die von vornherein geringere Zustandsbesetzung ϱ_m verkleinert). Im selben Verhältnis ϱ_n/ϱ_m ändert sich dann auch der Eichfaktor der Energieskala, und zwar laufen die $k(E)$ -Kurven unter der realistischeren Annahme des linear ansteigenden $\varrho(E)$ flacher, als es bei konstantem $\varrho(E)$ der Fall wäre.

e) Vergleich der $k(E)$ -Kurven mit anderen Messungen und Rechnungen

Die vorliegende Arbeit gibt durch die Abb. 9 und 10 die unseres Wissens bisher ersten direkten Messungen von $k(E)$ für Molekülionen. Diese Funktion ist bei einer Behandlung des Zerfalls mit der statistischen Theorie das primäre Ergebnis. Eine Prüfung der Theorie war bisher nur möglich, indem man aus $k(E)$ weitere experimentell zugängliche Abhängigkeiten ableitete, wie es z. B. VESTAL⁶ für Propan

getan hat. Er berechnete das Massenspektrum und seine Abhängigkeit von der Elektronenenergie und Temperatur, die Abhängigkeit der Totalionisation und der Intensität einiger Fragmentationen von der Elektronenenergie, vor allem aber das Breakdown-Diagramm. Da dieses durch Ladungsaustauschexperimente direkt gemessen und unter Voraussetzung gewisser Schwellengesetze auch aus den Experimenten mit Elektronenstoß und Photoionisation abgeleitet werden kann, finden sich Breakdown-Diagramme häufiger in der Literatur als die ursprünglichen $k(E)$ -Kurven. Glücklicherweise hängen beide in sehr durchsichtiger Weise zusammen, wenn man den Einsatz von mehreren miteinander konkurrierenden Prozessen betrachtet: Bei jeder Energie sind die relativen Intensitäten der beiden Prozesse im Breakdown-Diagramm den entsprechenden Zerfallskonstanten proportional.

Im folgenden werden daher unsere $k(E)$ -Kurven auch mit experimentellen oder theoretischen Breakdown-Diagrammen verglichen, wo theoretische $k(E)$ -Kurven nicht verfügbar sind.

Ein Vergleich kann hinsichtlich der folgenden Merkmale durchgeführt werden:

1. Verhältnis der Zerfallskonstanten zweier konkurrierender Prozesse. Im Bereich niedriger k bedeutet dies Vergleich mit berechneten oder gemessenen Metastabilen-Intensitäten, während der Vergleich im Bereich hoher k Messungen oder Rechnungen über normale Fragmentationen heranzieht.
2. Maßstab der Kurve auf der E -Achse.
3. Maßstab der Kurve auf der k -Achse.

Vergleiche der Art 1. sind dabei am leichtesten zu ziehen, da sie im Gegensatz zu 2. und 3. nicht absolute, sondern nur relative Größen betreffen. Vergleiche der Art 2. sind im wesentlichen ein Test der in dieser Arbeit gemachten Annahmen über Schwellengesetze und über das Modell eines scharfen Cutoffs der k -Verteilung. Vergleiche der Art 3. wären vor allem ein guter Test der Rechnungen der statistischen Theorie, da die berechneten k -Verteilungen recht empfindlich von den theoretischen Voraussetzungen abhängen. Leider sind solche Vergleiche nur beschränkt möglich, da nur wenige theoretische $k(E)$ -Kurven bekannt sind.

Abb. 11 zeigt eine Übersicht über die zum Vergleich verfügbaren Messungen und Rechnungen. Sie entstammen folgenden Quellen: a), c) und h)

⁶ M. L. VESTAL, J. Chem. Phys. 43, 1356 [1965].

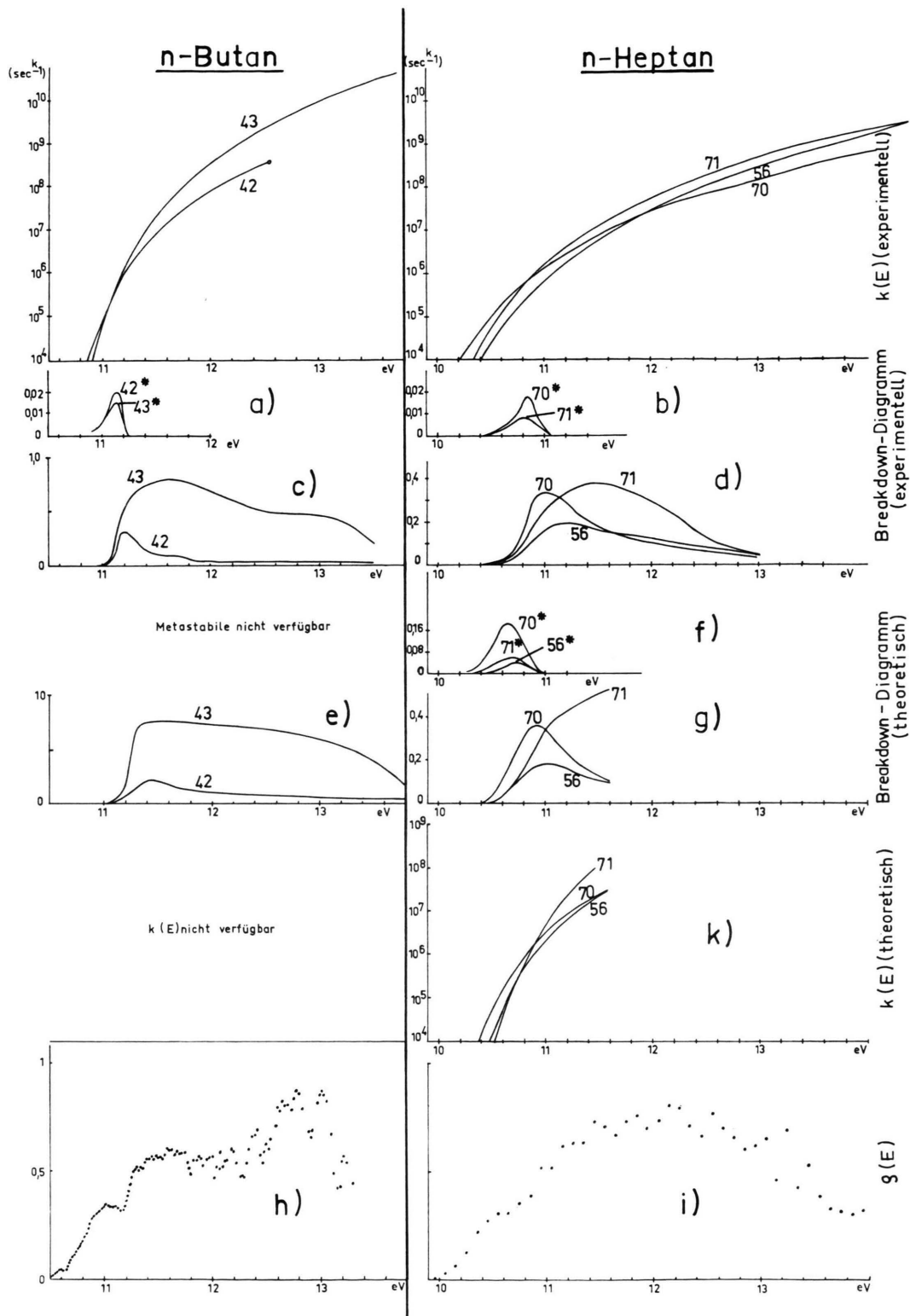


Abb. 11. Vergleich der $k(E)$ -Kurven aus Abb. 9 und 10 (oben) mit verschiedenen Messungen und Rechnungen anderer Autoren. Es ergibt sich für jedes feste E befriedigende Übereinstimmung der relativen $k(E)$ mit den relativen Intensitäten in den Breakdown-Kurven. Überraschend sind die kleinen absoluten Werte von k . Unten im Bild ist die Zustandsdichte $q(E)$ angegeben.

CHUPKA und BERKOWITZ⁷; b), d) und i) abgeleitet aus Meßergebnissen von BREHM⁸; e) VESTAL u. a.⁹; f), g) und k) TOU, HILLS und WAHRHAFTIG¹⁰. Oben sind zum Vergleich noch einmal unsere $k(E)$ -Kurven eingetragen.

Bevor der Vergleich mit diesen tatsächlich durchgeführten wird, seien noch einige Erläuterungen zu Abb. 11 gegeben.

Die Breakdown-Kurven a) bis d) sind normierte erste Ableitungen der durch Photoionisation gewonnenen Ionisationskurven, h) und i) zeigen die dazugehörigen ersten Ableitungen der Totalionisationskurven. Im Fall des Butans gibt es auch weniger genaue Photoionisationsmessungen über einen kleineren Energiebereich von STEINER, GIESE und INGRAM¹¹, ferner die Breakdown-Kurven, die CHUPKA und KAMINSKY¹² durch zweimalige Differentiation der mit Elektronenstoß gemessenen Ionisationskurven gewannen (allerdings nicht für die Metastabilen), und die von CHUPKA und LINDHOLM¹³ durch Ladungsaustausch direkt gemessenen Breakdown-Kurven. Bei letzteren sind insbesondere die Metastabilen-Kurven recht unsicher. Die allgemeine Übereinstimmung dieser alternativen Messungen mit Abb. 11 a) und c) ist jedoch gut, wenn man z. B. die Fußbreite der Kurven in Abb. 11 a), die Ähnlichkeit ihrer Form und den ähnlichen Einsatz der Kurven 42 und 43 in Abb. 11 c) in Betracht zieht. Das Intensitätsverhältnis der beiden Metastabilen (Abb. 11 a) ist in¹¹ und¹³ allerdings umgekehrt wie in⁷.

Für Heptan sind die besten verfügbaren Messungen die von BREHM⁸. Aus ihnen wurden die Breakdown-Kurven der Abb. 11 b) und d) gewonnen. Die metastabil gebildete Masse 70 und die normalen Massen 70 und 71 wurden bis 11,5 eV auch in¹¹ gemessen, wieder ist die Übereinstimmung gut. Zum Beispiel liegt auch in¹¹ der Schnittpunkt der Kurven 70/71 bei 11,1 eV.

Das berechnete Breakdown-Diagramm der Abb. 11 e) ist mit Vorbehalt anzuwenden. VESTAL hat dabei die Schwingungsfrequenzen im Molekülion gleich denen im Molekül angenommen. Dies führt zu sehr hohen Zerfallskonstanten. Zum Beispiel gibt er für $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + CH_3$ und $E = 11,3$ eV eine Zer-

fallskonstante von $\approx 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ an, was in klarem Widerspruch zu unseren Messungen steht, die dort etwa $10^6 - 10^7 \text{ sec}^{-1}$ ergeben. Auch eine andere Diskrepanz zeigt, daß VESTALS $k(E)$ -Kurven (die er leider nicht detailliert angibt) zu hoch liegen: Er berechnet das Massenspektrum von Propan nach 10^{-10} sec und findet es bei nicht zu kleinen Elektronenenergien bereits praktisch voll ausgebildet, d. h. gleich dem bei 10^{-6} sec . Tab. 1 der vorliegenden Arbeit läßt dagegen vermuten, daß auch bei Propan das Massenspektrum sogar bei 10^{-8} sec noch merklich von dem bei 10^{-6} sec verschieden sein wird.

Später wurde VESTAL durch die Betrachtung der metastabilen Ionen des Propans dazu geführt, den Molekülionen eine gegenüber dem Molekül aufgelockerte Struktur zuzuschreiben, in der einige Frequenzen von 1000 auf 100 cm^{-1} erniedrigt und einige freie Rotationen neu eingeführt waren⁶. Dadurch wird besonders an der Schwelle k stark erniedrigt. Leider gibt es noch keine entsprechend verbesserte Rechnung für Butan. Vergleicht man aber die Breakdown-Diagramme für Propan in⁶ und⁹, so sieht man, daß sie fast identisch sind. Das ist auch verständlich, da die relativen Bildungs- und damit die relativen Intensitäten die Zustandsdichte im Molekülion nicht mehr enthalten. Trotz der Mängel der Rechnung in⁹ ist daher ein Vergleich mit den relativen $k(E)$ -Werten aus Abb. 9 sinnvoll.

Im Fall des Heptans gibt es analoge Rechnungen¹⁰. Auch dort werden im Ion und im Molekül gleiche Schwingungsfrequenzen angenommen, andererseits aber auch Metastabile berechnet (Abb. 11 f), bei denen sich ja Fehler im Absolutwert besonders auswirken. Es ist aber wie beim Butan jedenfalls möglich, Verhältnisse von Intensitäten mit unserer Abb. 10 zu vergleichen, außerdem ist vielleicht tatsächlich die Auflockerung eines so großen Moleküls wie Heptan bei der Ionisation gering.

Nach diesen Erläuterungen werde nun der Vergleich mit unseren $k(E)$ beschrieben.

Butan

Die Ähnlichkeit der Intensitäten der beiden Butanmetastabilen erklärt sich daraus, daß die beiden

⁷ W. A. CHUPKA u. J. BERKOWITZ, J. Chem. Phys., im Druck.

⁸ B. BREHM, Z. Naturforsch. **21a**, 196 [1966].

⁹ M. L. VESTAL, A. L. WAHRHAFTIG u. W. H. JOHNSTON, Report ARL 62-426 [1962].

¹⁰ J. C. TOU, L. P. HILLS u. A. L. WAHRHAFTIG, J. Chem. Phys. **45**, 2129 [1966].

¹¹ B. STEINER, C. F. GIESE u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. **34**, 189 [1961].

¹² W. A. CHUPKA u. M. KAMINSKY, J. Chem. Phys. **35**, 1991 [1961].

¹³ W. A. CHUPKA u. E. LINDHOLM, Arkiv Fysik **25**, 349 [1964].

$k(E)$ -Kurven bei denjenigen k , die hauptsächlich für die Bildung der Metastabilen verantwortlich sind, fast zusammenfallen. Der Schnittpunkt liegt bei

$$k = k_1 + k_2 \approx 1,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1},$$

also schon am oberen Ende des „Metastabilen-Gebiets“, so daß I_{42}^* etwas größer als I_{43}^* sein sollte, in Übereinstimmung mit ⁷ (Abb. 11 a). Der Stern * bezeichnet hier die Metastabilen-Intensität. Die Unterschiede zwischen den Messungen ($I_{42}^*/I_{43}^* = 1,3; 0,73; 0,90$ nach ^{7, 11} und ¹³, von denen die letzten beiden in Abb. 11 nicht mit aufgenommen sind), lassen sich größtenteils durch apparative Unterschiede erklären; außerdem ist 43^* in ¹¹ ausdrücklich als „teilweise stoßinduziert“ bezeichnet.

In ¹ ist als Verhältnis der Nebenpeakintensitäten $I_{42}^* : I_{43}^* = 1,65$ angegeben.

Alle gemessenen Metastabilen-Breakdown-Kurven ^{7, 11, 13} stimmen darin überein, daß ihre Form für 43^* und 42^* praktisch dieselbe ist. Diese Tatsache wird durch unsere $k(E)$ -Kurven unmittelbar verständlich. Interessant ist, daß auch die Halbwertsbreiten von $0,13$ eV, die CHUPKA und BERKOWITZ ⁷ finden, gut zu unseren $k(E)$ -Kurven passen: Nach Abb. 9 gehört zum Überstreichen des gesamten der Metastabilen erzeugenden k -Bereichs ($3 \cdot 10^4$ bis 10^6 sec^{-1}) ein Energiezuwachs von $0,2$ eV. CHUPKA und BERKOWITZ erklären diese Breite allerdings durch die thermische Energie ($0,12$ eV) und die Photonenenergieverteilung ($0,02$ eV) und erwarten eine Halbwertsbreite des von diesen Einflüssen freien Peaks von $0,03$ eV. Dies würde eine erheblich steilere $k(E)$ -Kurve erfordern.

Vergleicht man den Anstieg der normalen Butan-Fragmente im Breakdown-Diagramm mit den $k(E)$ -Kurven, so sieht man, daß sowohl nach Abb. 11 c) als auch nach Abb. 11 e) das Verhältnis $I_{43} : I_{42}$ von etwa 1 an ansteigt, bis es am Maximum von 42 einen Wert von etwa 2 [nach Abb. 11 e): 3] erreicht (die ungenaueren Messungen ¹² und ¹³ führen zu einem Verhältnis $3,5$, ¹¹ zu $1,6$ am Maximum). Das Maximum von I_{42} liegt nach Abb. 11 c) etwa $0,3$ eV oberhalb des Appearance-Potentials von 42 und 43. Dies ermöglicht einen Vergleich mit unserer Energieskala: Wenn man das Appearance-Potential etwa mit dem Punkt identifiziert, wo $k = 10^5 \text{ sec}^{-1}$ ist, wird nach Abb. 11 oben der Abstand von diesem Appearance-Potential bis zu dem Punkt, wo $k_{43} : k_{42} = 2$ wird (d. h. der dem Maximum von I_{42} entspricht), etwa gleich $0,4$ eV.

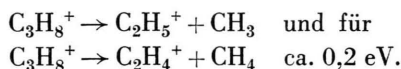
Der Abfall von I_{42} hinter dem Maximum wird durch den Einsatz sekundärer Zerfälle hervorgerufen. Der Vergleich mit $k(E)$ zeigt dann die Mängel des benutzten Modells eines scharfen Cutoffs der k -Verteilung: Die Kurve für k_{42} bricht erst ca. $1,3$ eV oberhalb des Maximums von I_{42} ab. Andererseits findet die Bildung von Masse 42 nach dem experimentellen und nach dem theoretischen Breakdown-Diagramm über einen sehr breiten Bereich statt, der sich nach oben hin sogar noch viel weiter als nur bis $1,3$ eV oberhalb des Maximums erstreckt. Es ist aber trotzdem zu sehen, warum für die Zwecke dieser Arbeit der Cutoff ein brauchbares Modell ist. Die benutzte Apparatur unterscheidet ja nicht mehr zwischen Zerfällen mit verschiedenem k , sobald k größer als etwa 10^9 sec^{-1} ist. Hierfür ist das gesamte k maßgebend, also für Butan die Summe $k_{42} + k_{43}$. Da es also für die Normierung nur auf die gesamte Zahl dieser „unendlich schnell“ gebildeten Fragmente ankommt, ohne Rücksicht darauf, wie sie sich über die Energieskala verteilen, muß man den Cutoff so legen, daß beim Vergleich mit dem tatsächlichen Breakdown-Diagramm die oberhalb des Cutoffs noch neu hinzukommenden Zerfälle, die im Modell ja weggelassen werden, durch ebenso viele unterhalb des Cutoffs gelegene, im Modell zuviel gezählte Zerfälle kompensiert werden. Setzt man nun im Breakdown-Diagramm den Anstieg der Masse 42 über das Maximum hinaus fort, und zwar gemäß der Vorschrift $I_{43} \cdot (k_{42}/k_{43})$, bis zum Cutoff bei etwa $12,5$ eV, so wird plausibel, daß man dadurch an Fläche unter der I_{42} -Kurve gerade soviel hinzufügt, wie man oberhalb des Cutoffs wegschneidet, so daß die Normierungsbedingung für diese spezielle Lage des Cutoffs gerade gewahrt bleibt.

Die zunächst überraschende Tatsache, daß nach ⁴, Fig. 4, das Fragment 42 als „stärker metastabiles“ eine kleinere Appearance-Potentialdifferenz normalmetastabil hat als 43, wird durch die Lage des Cutoffs erklärt: Metastabile werden bei beiden Zerfällen über den gleichen Energiebereich gebildet, während der Bildungsbereich für normale Fragmente bei Masse 43 wesentlich größer ist. Die Ionisationskurve für Masse 43, in einem linearen Maßstab aufgetragen, zeigt daher über einen größeren Energiebereich eine zunehmende Krümmung, was bei der gewählten Normierung eine größere Appearance-Potentialdifferenz hervorruft. Man sieht, wie diese Differenz durch die Lage des Cutoffs, also durch

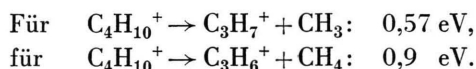
sekundäre Zerfälle, bestimmt wird, nicht aber für den Bildungsmechanismus des betrachteten Fragments charakteristisch ist⁴.

Eine summarische Betrachtung unter Benutzung sämtlicher experimentellen Informationen über die Masse 42 ist recht lehrreich: Nach dem Breakdown-Diagramm erstreckt sich die Bildung des normalen Fragments in der Hauptsache über ca. 0,6 eV. Bei hohen Elektronenenergien ist es nach Ausweis der Q -Messungen (4, Fig. 7) etwa 50-mal so intensiv wie sein Metastabiles, und dieses Verhältnis ist von U_{el} unabhängig, weil auf der Energieskala der Entstehungsbereich sowohl der Metastabilen als auch der normalen Fragmente schon völlig überstrichen ist. Unter Berücksichtigung der apparativen relativen Nachweiswahrscheinlichkeit für die Metastabilen (etwa 0,08) sowie der gemäß dem experimentellen $\rho(E)$ um den Faktor 0,7 schwächeren Besetzung der Zustände, die zu Metastabilen führen, ergibt sich dann eine Breite des Entstehungsbereiches der Metastabilen von $0,6/(50 \cdot 0,08 \cdot 0,7) = 0,2$ Volt. Diese Zahl stimmt gerade mit dem Wert 0,2 eV überein, der aus dem Verlauf von $k(E)$ direkt abgelesen wurde.

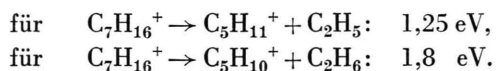
Berechnete $k(E)$ -Kurven von Butan zum Vergleich mit unseren gemessenen stehen leider nicht zur Verfügung. Daß das $k(E)$, das den berechneten Breakdown-Kurven von VESTAL⁹ zugrunde liegt, viel zu groß sein muß, wurde schon erwähnt. Ein Vergleich mit entsprechenden Zerfällen im Propan ist dagegen instruktiv: Nimmt man den Energiebereich, über den k von 10^6 bis 10^8 sec^{-1} steigt, als repräsentativ für die Kurvensteigung, so ist dieser Bereich bei VESTALS Kurven⁶ für



Aus Abb. 9 liest man ab:



Nach Abb. 10 ist ferner der entsprechende Wert



Der gleichmäßige Gang in dieser Reihe erscheint befriedigend; die Tendenz einer abnehmenden Steilheit von $k(E)$ mit zunehmender Molekülgröße entspricht qualitativ den Voraussagen der statistischen Theorie.

Heptan

Beim Heptan sind nur die *metastabilen* Prozesse $100 \rightarrow 70$ und $100 \rightarrow 71$ mit Photoionisation gemessen (Abb. 11 b), die Rechnung berücksichtigt auch $100 \rightarrow 56$ (Abb. 11 f). Die Metastabilen-Breakdown-Kurven haben wieder eine sehr ähnliche Form, das Maximum für 70^* ist 2,4-mal (experimentell) bzw. 5,4-mal (theoretisch) so hoch wie für 71^* (das Verhältnis der Nebenpeakintensitäten in¹ ist 1,7). Unsere $k(E)$ -Kurven für 70 und 71 schneiden sich etwas höher als die für 42 und 43 bei Butan, allerdings noch im Bereich der Fehlergrenzen. Das würde gerade die Bevorzugung von 70^* erklären. Ferner sollte 56^* nur etwa 1/3 der Intensität von 70^* haben. Dies stimmt mit dem berechneten Breakdown-Diagramm Abb. 11 f) etwa überein. Die Nebenpeakintensitäten $I_{56} : I_{70}$ verhalten sich nach¹ etwa wie 1 : 2.

Die Halbwertsbreiten der Metastabilen-Breakdownkurven sind nach Messung (Abb. 11 b) und Rechnung (Abb. 11 f) etwa 0,33 eV, in guter Übereinstimmung mit den $k(E)$ -Kurven, nach denen die Summe aller k innerhalb von 0,38 eV von $3 \cdot 10^4$ auf 10^6 sec^{-1} steigt.

Vergleicht man analog wie beim Butan die Anstiege der *normalen* Fragmente 70, 71 und 56, so findet man nach Abb. 11 d) am Maximum von 70, bei etwa 11,0 eV, also 0,6 eV oberhalb von AP(70), ein Verhältnis $I_{70} : I_{71} : I_{56} = 3 : 2 : 1$; auch nach Abb. 11 g) liegt das Maximum von 70 0,6 eV oberhalb des Appearance-Potentials, und es ist dort $I_{70} : I_{71} : I_{56}$ etwa gleich $3 : 2 : 1,5$. Hier ist die Übereinstimmung mit den $k(E)$ -Kurven schlechter: Sie schneiden sich offenbar unter einem zu flachen Winkel. Den großen Unterschied zwischen 70 und 71 im Bereich von 10,9 eV kann man nur erklären, wenn $k(E)$ für Masse 71 im unteren Bereich ein klein wenig stärker gekrümmt ist als in Abb. 10, so daß sie weiter unterhalb der Kurve für Masse 70 verläuft. Auf denselben Schluß führen auch die Q -Messungen (siehe Anhang 2).

Die Schnittpunkte 70/71 und 70/56 liegen nach Abb. 11 d) ca. 0,7 bzw. 1,3 eV oberhalb des AP(70); aus den $k(E)$ -Kurven liest man 0,5 bzw. 1,4 eV ab.

Der Vergleich der Cutoffs mit dem Breakdown-Diagramm zeigt deutlich, daß die $k(E)$ -Kurven in ihrem oberen Bereich unzuverlässig sind, und zwar wohl hauptsächlich infolge der Anpassung des linearen Energiemaßstabes statt einer eigentlich erforderlichen nichtlinearen Verzerrung (siehe Anhang 2).

Nach Abb. 10 sollten die Cutoffs nämlich bei $(14,2 \pm 1,5)$ eV bzw. $(14,7 \pm 1,7)$ eV liegen, und diese Werte erscheinen selbst an ihren unteren Fehlergrenzen beim Vergleich mit Abb. 11 d) zu hoch. Die Lage der Cutoffs war ja durch die Normierungsbedingung bestimmt. Falls die Zustände bei höheren E ein größeres Gewicht haben, braucht man zur Einhaltung der Normierung keinen so breiten E -Bereich, der Cutoff rückt zu niedrigeren Energien. Der Einfluß auf k_{\max} dürfte dabei geringer sein, da, wie im Anhang erwähnt, die $k(E)$ -Kurven bei Einführung eines anwachsenden $P(E)$ in ihrem oberen Bereich steiler werden.

Ein Vergleich mit den von Tou u. a.¹⁰ berechneten $k(E)$ -Kurven (Abb. 11 k) hinsichtlich der absoluten Größe von k ergibt befriedigende Übereinstimmung: Für Masse 71 erfolgt der Anstieg von 10^6 auf 10^8 sec^{-1} über 0,62 eV, für Masse 70 über ca. 1,3 eV (gegenüber 1,25 bzw. 1,8 eV nach Abb. 10).

Zum Schluß mögen nochmals die charakteristischen Eigenschaften der gemessenen Zerfallskurven qualitativ an Hand der zugehörigen $k(E)$ -Kurven diskutiert werden. Schon in ¹ war auf die auffallende Ähnlichkeit aller gemessenen Zerfallskurven hingewiesen worden, und die vorliegende Erweiterung der Messungen hat daran nichts geändert. In den Abb. 2–6 variiert z. B. die Intensität der Zerfälle bei 10^{-6} sec nur um etwa eine Größenordnung (zwischen 10^6 und $10^7\%/ \text{sec}$ aller bis $1 \mu\text{sec}$ gebildeten Fragmente), bei 10^{-8} sec liegt sie innerhalb einer halben Größenordnung bei dem Wert 10^9 . Entsprechend sind auch die Steigungen recht ähnlich, wie z. B. Tab. 2 an den r -Werten zeigt. Es ist jedoch schwierig zu entscheiden, ob diese Ähnlichkeit der Zerfallskurven grundsätzliche Bedeutung hat. Da die Auswahl der gemessenen Prozesse doch nur klein ist, können Verallgemeinerungen nur spekulativ sein.

Prinzipiell ist nicht einzusehen, warum es nicht neben langsam verlaufenden auch viel schnellere Prozesse geben sollte, die überhaupt erst mittels der hier verwendeten Technik als verzögerte Zerfälle erkennbar werden. Andererseits scheint es aber, als ob diese Technik gerade gegen das Auffinden solcher Prozesse diskriminiert. Da alle untersuchten Moleküle langsame Primärzerfälle besaßen, wurden natürlich zuerst diese untersucht. Wenn man mehrere Nebenpeaks vergleichbarer Intensität fand, die zu konkurrierenden Primärzerfällen gehörten, war

damit schon ein einigermaßen ähnlicher Verlauf ihrer gesamten Zerfallskurven festgelegt. Die Nebenpeakintensität ist ja maßgeblich durch die Steigung von $k(E)$ im Bereich $k=10^5 \text{ sec}^{-1}$ bestimmt. Bei einer ähnlichen Steigung in diesem Bereich müßten die $k(E)$ -Kurven sehr stark verschieden verlaufen, um stark verschiedene Zerfallskurven zu liefern. Nur ein Sekundärprozeß, der bereits dicht über der Schwelle eines der konkurrierenden Prozesse einsetzt und ein extrem schnell ansteigendes $k(E)$ hat, könnte für eines der konkurrierenden $k(E)$ einen tiefliegenden Cutoff verursachen und dadurch die Krümmung der einen Zerfallskurve verringern.

Durch das Auswahlprinzip, nur Zerfälle mit starken Nebenpeaks zu messen, werden also von vornherein Zerfallskurven einer bestimmten ähnlichen Form bevorzugt erfaßt. Man kann aber auch absehen, daß es sehr schwierig sein würde, Prozesse zu messen, die nur bei kurzen Zeiten intensiv sind. Diese müßten etwa eine merklich höhere Aktivierungsenergie haben als ein mit ihnen konkurrierender Prozeß, so daß sie bei langen Zeiten von dem letzteren ganz unterdrückt werden. Um sich bei hohen Anregungsenergien, entsprechend z. B. $k \approx 10^7 \text{ sec}^{-1}$, gegen ihn durchsetzen zu können, müßten sie einen hohen Frequenzfaktor haben, so daß $k(E)$ besonders steil anwachsen würde. Das bedeutet aber zwangsläufig eine geringe Nachweiswahrscheinlichkeit der Zerfälle mit $k=10^7-10^8 \text{ sec}^{-1}$. Es wurde z. B. einmal erfolglos bei kurzen Zeiten nach dem Zerfall $44 \rightarrow 29$ in Propan gesucht, der keinen Nebenpeak liefert, obwohl dieser Prozeß das stärkste Fragment im Propanspektrum erzeugt. Er kann sich gegen die konkurrierende Bildung der Massen 43 und 28 erst bei viel zu hohen k durchsetzen.

f) Zerfallskurven von Benzonitril bei verschiedenen Elektronenenergien

Alle bisher besprochenen Zerfallskurven wurden mit so hoher Elektronenenergie aufgenommen, daß alle beitragenden k -Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit angeregt werden. Die hohe Metastabilen-Intensität beim Benzonitril einerseits und die erfolgreiche Berechnung seiner Ionisationskurve in ⁴ andererseits legten es nahe, für den Benzonitrilzerfall $103^+ \rightarrow 76^+ + 27$ auch Zerfallskurven bei Elektronenenergien dicht über der Schwelle zu messen und mit entsprechenden Rechnungen zu vergleichen. Abb. 12 zeigt in halblogarithmischer Darstellung unten die frühere Kurve für $U_{\text{el}} = 30 \text{ eV}$ (Abb. 2)

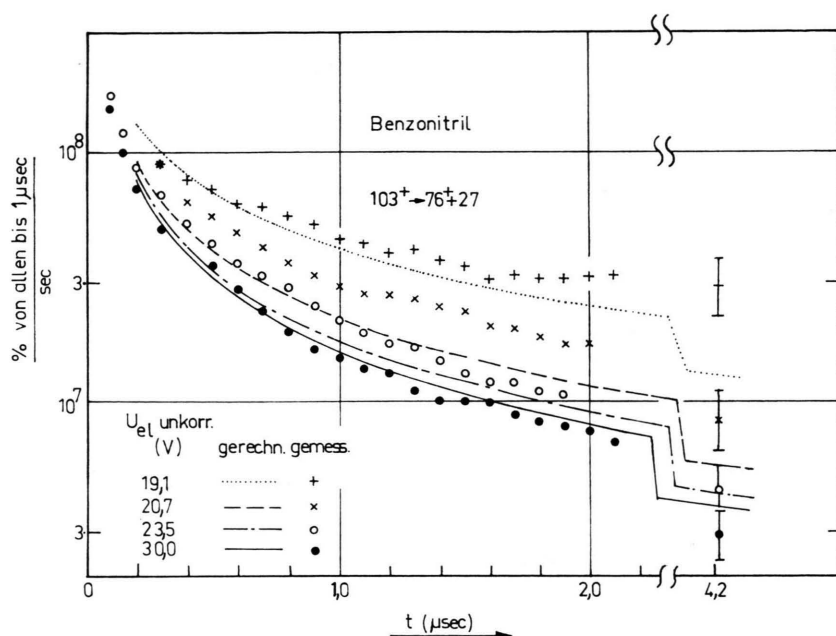


Abb. 12. Zerfallskurve für Benzonitril in Abhängigkeit von der Elektronenenergie $e \cdot U_{el}$, einfach-logarithmische Auftragung. Mit abnehmendem U_{el} werden die schnellen Zerfälle weniger angeregt. Die Punkte sind gemessen, die Kurven gerechnet unter den Annahmen: 1. $k \sim e^{\alpha E}$, 2. Gültigkeit des linearen Schwellengesetzes und 3. konstante Zustandsdichte.

und darüber drei weitere Kurven für $U_{el} = 23,5$, $20,7$ und $19,1$ eV. Diese Werte sind unkorrigiert, der letzte entspricht einer Energie etwa $(1,5 \pm 0,5)$ eV oberhalb der Schwelle. Die erwartete Tendenz ist deutlich zu sehen: Mit abnehmendem U_{el} werden die Kurven weniger gekrümmt, da die hohen k nicht mehr so stark oder sogar überhaupt nicht mehr besetzt werden. Gleichzeitig rücken die Kurven höher, da aus dem gleichen Grunde der Anteil der direkt differentiell gemessenen Zerfälle an der Gesamtzahl aller Zerfälle bis $1 \mu\text{sec}$ zunimmt. Es ist auch zu sehen, daß dicht über der Schwelle eine geringe Veränderung von U_{el} sich am stärksten auswirkt, weil dort wirklich die Zahl der angeregten k -Zustände sich verändert, während bei höherem U_{el} alle k bis zum maximalen angeregt bleiben und sich nur die relative Zustandsbesetzung gemäß dem Schwellengesetz verändert.

Diese Zusammenhänge wurden zum Vergleich auch rechnerisch behandelt. Dazu wurde wieder $\varrho(E) = \text{const}$, das lineare Schwellengesetz und für $k(E)$ der Zusammenhang $\log k_{el} = 1,54 \cdot U_{el} + 21,7$ (siehe ⁴) bis zu $k_{\max} = 5,5 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ angenommen. Die Energieunschärfe der Elektronen wurde vernachlässigt. Die so erhaltenen Zerfallskurven sind in Abb. 12 mit eingetragen. Die Übereinstimmung mit den Meßwerten ist recht gut, wenn man berücksich-

tigt, daß keinerlei freie Parameter zur Anpassung der Rechnung an die Messung benutzt wurden. Vor allem bei dem kleinsten und größten U_{el} sind die Abweichungen recht klein; bei $U_{el} = 30 \text{ eV}$ stellt die gerechnete Kurve wieder das frühere $1/t$ -Gesetz dar, weil dann $P(E) = \text{const}$ eine gute Näherung ist. Eine Berücksichtigung der Elektronenenergieunschärfe hätte vermutlich eine noch bessere Übereinstimmung erbracht, vor allem für die Nebenpeakintensität (im Bild ganz rechts), da hierdurch die kleinen k noch stärker angeregt worden wären.

Für denselben Prozeß wurden auch von MOMIGNY ¹⁴ und von SCHUG ¹⁵ Zerfallskurven bei verschiedenen U_{el} gemessen, und zwar nach der Methode von HIPPLE ¹⁶ unter Variation der Repellerspannung. In beiden Arbeiten wird auf die Mutterionenintensität normiert, so daß sich allein daher bei Veränderung von U_{el} in der Nähe des Appearance-Potentials des Fragments starke Kurvenverschiebungen ergeben, die mit unseren nicht vergleichbar sind. Außerdem findet MOMIGNY aber noch, daß die Zerfälle mit abnehmendem U_{el} schneller werden, im direkten Gegensatz zu unseren Messungen. Bei SCHUG ist nur eine sehr geringe Veränderung der Kurvenform im gleichen Sinn wie bei uns zu bemerken. Es ist bei der HIPPLEschen Meßmethode zu beachten, daß infolge des unübersichtlichen Feldes in der Ionen-

¹⁴ J. MOMIGNY, Bull. Soc. Chim. Belges **70**, 291 [1961].

¹⁵ J. C. SCHUG, J. Chem. Phys. **40**, 1283 [1964].

¹⁶ J. A. HIPPLE, Phys. Rev. **71**, 594 [1947].

quelle die Elektronenenergie am Ionisationsort etwas von der Repellerspannung ablängen und damit mit der Zeitskala gekoppelt sein kann.

Anhang

1. Ermittlung von $k(E)$ für mehrere konkurrierende Zerfälle

Bei Butan und Heptan besteht eine Schwierigkeit in der Existenz mehrerer konkurrierender Zerfälle. Es möge z. B. zwei Zerfallswege geben, deren Zerfallskonstanten bei einer jeden Energie E im Molekül $k_1(E)$ und $k_2(E)$ seien. Der Abbau der Muttermasse erfolgt dann bei der Energie E mit der Zerfallskonstanten

$$k = k_1 + k_2,$$

während die Aufteilung auf die beiden Wege im Verhältnis $k_1 : k_2$ geschieht. Das Problem ist nun, $k_1(E)$ und $k_2(E)$ aus den beiden experimentell bekannten LAPLACE-Transformierten $\Phi_1(k)$ und $\Phi_2(k)$ zu bestimmen. Statt (2) gibt es jetzt zwei getrennte Gleichungen

$$\left(\frac{di}{dt}\right)_{1,2} = \int \Phi_{1,2}(k) e^{-kt} dk; \quad (2')$$

aus (1) wird

$$\left(\frac{di}{dt}\right)_{1,2} \sim \frac{1}{N_{1,2}} \int \varrho(E) P(E, U_{el}) k_{1,2} e^{-kt} dE. \quad (1')$$

Der zusätzliche Faktor $1/N_{1,2}$ entsteht aus der Normierung der beiden Zerfallskurven auf die jeweilige Zahl $N_{1,2}$ der bis $1 \mu\text{sec}$ gebildeten Fragmente. Das Verhältnis N_1/N_2 ist etwa das Verhältnis der Intensitäten der Fragmente 1 und 2 im normalen Massenspektrum und wurde aus ³, Serial No. 14, entnommen. Durch Vergleich erhält man statt (3)

$$dk/dE \sim k_{1,2}/[N_{1,2} \cdot \Phi_{1,2}(k)],$$

also

$$k_1/k_2 = N_1 \Phi_1(k)/[N_2 \Phi_2(k)].$$

Dieses Verhältnis ist bekannt. Ferner erhält man durch Addition der mit N_1 bzw. N_2 multiplizierten Gln. (2'):

$$N_1 \left(\frac{di}{dt}\right)_1 + N_2 \left(\frac{di}{dt}\right)_2 = \int [N_1 \Phi_1(k) + N_2 \Phi_2(k)] e^{-kt} dk$$

und entsprechend für die Gln. (1') wegen $k_1 + k_2 = k$:

$$N_1 \left(\frac{di}{dt}\right)_1 + N_2 \left(\frac{di}{dt}\right)_2 \sim \int k e^{-kt} dE.$$

Vergleich ergibt analog zu (3)

$$dk/dE = k/[N_1 \Phi_1(k) + N_2 \Phi_2(k)]. \quad (3')$$

(3') liefert zunächst $k(E)$, das dann in $k_1(E)$ und $k_2(E)$ aufgeteilt werden kann.

2. Einzelheiten der Energieeichung der $k(E)$ -Kurven

Bei der praktischen Durchführung der Energieeichung wurde der für die Metastabilen verantwortliche k -Bereich nicht, wie oben, schematisch beschrieben durch ein Rechteck von $3 \cdot 10^4$ bis 10^6 sec^{-1} mit der mittleren Nachweiswahrscheinlichkeit 0,08, sondern genauer durch die Kurve „m“ der Fig. 8 in ⁴ abgegrenzt.

Wie in ⁴ ausgeführt, wurde dann mit Hilfe dieser Abbildung und unter Verwendung der Kurven $k(W)$ aus Abb. 9 und 10 der Verlauf von $Q_{\text{calc}}(W)$ berechnet, dessen linearer Teil mit dem linear ansteigenden Teil von $Q_{\text{exp}}(U_{el})$ (Fig. 7 in ⁴, auf linearen Maßstab umgezeichnet) verglichen wurde. So ergab sich die numerische Zuordnung der willkürlichen W -Einheiten zu eV.

Diese Zuordnung sollte immer denselben Wert geben, gleichgültig, für welche Masse man Q_{calc} und Q_{exp} miteinander vergleicht. Bei der praktischen Durchführung zeigte es sich allerdings, daß Q_{calc} z. B. für Masse 71 erheblich unter, für Masse 70 über Q_{exp} lag. Dies liegt daran, daß das Verhältnis der Q_{calc} -Werte sehr empfindlich gegen die genaue relative Lage der $k(E)$ -Kurven in ihrem unteren Bereich ist. Zur Bestimmung des Energiemaßstabes ist diese relative Lage aber unerheblich. Es wurde daher ein

$$\text{Gesamt-}Q_{\text{calc}} = [I_n(70) + I_n(71)]/[I_m(70) + I_m(71)]$$

gebildet, dessen Anpassung an das entsprechend definierte Gesamt- Q_{exp} viel besser gelang. Nur bei Butan ist diese Anpassung auch dann noch recht unsicher, weil für den einen der beiden Summanden (Masse 42) kaum Meßwerte zur Verfügung stehen, die von Sekundärzerfällen unbeeinflusst sind.

Die Tatsache, daß die Zustandsdichte $\varrho(E)$ nicht wirklich konstant ist, wurde oben bei der Energieeichung nachträglich durch Einführung eines Maßstabfaktors 0,7 bzw. 0,5 berücksichtigt. Dies ist streng genommen nicht richtig. Es wurde ja schon betont, daß die Unbestimmtheit des Energiemaßstabes gerade durch die Konstanz von ϱ hervorgerufen wird, während andererseits $k(E)$ durch $\Phi(k)$ exakt festgelegt ist, sobald man ein variables $\varrho(E)$ annimmt. Zum Beispiel wird mit $\varrho \sim E$ aus (3): $[\Phi(k)/k] dk \sim E \cdot dE$. Nennt man das Integral über die linke Seite $F(k)$, so gilt also bei $\varrho = \text{const}$: $F(k) \sim E$, bei $\varrho \sim E$: $F(k) \sim E^2$. Man kann also durch eine nichtlineare Verzerrung der E -Skala das ursprünglich berechnete $k(E)$ in das für $\varrho \sim E$ gültige umrechnen. Die Kurve wird dabei nach oben hin steiler. Es zeigt sich aber, daß die Formänderung über den ca. 1 V breiten Bereich, in dem ϱ mit E ansteigt, klein ist. Durch eine lineare Transformation lassen sich die verzerrte und die ursprüngliche $k(E)$ -Kurve in diesem Bereich so gut aneinander anpassen, daß eine experimentelle Unterscheidung zwischen beiden mittels der Zerfallskurven nicht möglich scheint. Dies ist die Rechtfertigung für das benutzte Verfahren, $k(E)$ unter der Annahme $\varrho = \text{const}$ zu berechnen und dann den Energiemaßstab unter der Annahme $\varrho \sim E$ festzulegen.

Herrn Prof. Dr. O. OSBERGHAUS schulden wir großen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvollen und fördernden Diskussionen. Besonders zu Dank verpflichtet sind wir auch den Herren Dr. J. BERKOWITZ und Dr. W. CHUPKA sowie Prof. A. WAHRHAFTIG, die uns noch unveröffentlichtes Material zur Verfügung stellten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung beim Aufbau der Apparatur.