

# Vergleich der Intensitäten der mit verschiedenen Methoden gemessenen Zerfälle metastabiler Molekülionen

CH. OTTINGER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1157—1161 [1967]; eingegangen am 21. April 1967)

Relative intensities of ten previously measured metastable transitions in heptane are compared with tabulated values. The discrepancies can be explained by the different mode of observation, namely in an essentially double-focussing spectrometer as opposed to a  $180^\circ$  spectrometer. A detailed consideration of the influence of small amounts of energy set free in the decompositions shows that the resulting peak broadening can influence the measured peak height greatly, while the lateral broadening of the beam, due to the same energies, can be neglected. After correction for these effects the two sets of metastable intensities were found to be much better correlated.

In letzter Zeit wurden häufig doppeltfokussierende Massenspektrometer zum empfindlichen Nachweis metastabiler Molekülionen benutzt, siehe z. B.<sup>1–5</sup>. Dabei werden Dissoziationen im feldfreien Raum zwischen Ionenquelle und Energieanalysator durch den Unterschied an kinetischer Energie des Fragmentions und des ursprünglichen Ions nachgewiesen. Zum Beispiel wurden bei der Untersuchung von Heptan 22 verzögerte Dissoziationen nach diesem Prinzip gefunden<sup>6</sup>. Von diesen 22 Reaktionen sind 10 auch anderweitig in der Literatur aufgeführt<sup>7</sup>. Ein Vergleich der angegebenen Intensitäten zeigt jedoch große Diskrepanzen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich diese Unterschiede im wesentlichen aus der Verschiedenheit der Meßmethoden herleiten lassen. Dies bedeutet, daß man, richtige Interpretation vorausgesetzt, den Intensitätsangaben von Metastabilen allgemein mehr physikalische Bedeutung beimessen kann, als ein oberflächlicher Vergleich zu rechtfertigen scheint.

Die Werte in <sup>7</sup>, Serial No. 14, wurden mit einem magnetischen  $180^\circ$ -Spektrometer Consolidated, Typ 21-102 erhalten. Es benutzt elektrisches Scanning mit einer Beschleunigungsspannung von 3950 V für Masse 15. Die angegebenen Intensitäten sind die auf  $I_{43} = 100$  normierten Peakhöhen. Sie hängen nicht nur von der eigentlich interessierenden Zahl der Zerfälle pro Zeiteinheit ab, sondern außerdem von ver-

schiedenen geometrischen Faktoren, deren Einfluß jetzt im einzelnen diskutiert werden soll.

COGGESHALL<sup>8</sup> hat abgeleitet, welche Form die Metastabilen-Peaks in einem  $180^\circ$ -Spektrometer unendlich guter Auflösung haben. In Abb. 1 möge der

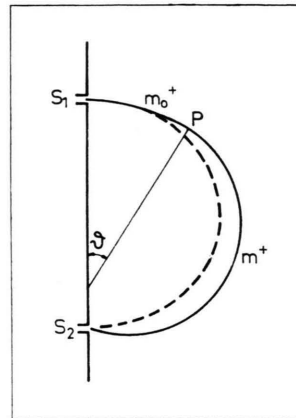


Abb. 1. Bahn der Metastabilen in einem  $180^\circ$ -Spektrometer. Die Sollbahn ist gestrichelt eingezeichnet.

Zerfall  $m_0^+ \rightarrow m^+ + \Delta m$  bei P, ein Stück weit hinter dem Eintrittsspalt  $S_1$ , erfolgen. Zwischen  $S_1$  und P durchfliegt das Ion  $m_0^+$  auf seiner Kreisbahn einen Winkelbereich  $\varphi$ . Die Bahn von  $m^+$  führt dann durch den Austrittsspalt  $S_2$ , wenn die Ionenbeschleunigungsspannung auf eine Masse  $m^*$  eingestellt ist,

<sup>1</sup> J. H. FUTRELL, K. R. RYAN u. L. W. SIECK, J. Chem. Phys. **43**, 1832 [1965].

<sup>2</sup> M. BARBER, K. R. JENNINGS u. R. RHODES, Z. Naturforsch. **22 a**, 15 [1967].

<sup>3</sup> K. R. JENNINGS u. J. H. FUTRELL, J. Chem. Phys. **44**, 4315 [1966].

<sup>4</sup> K. R. JENNINGS, J. Chem. Phys. **43**, 4176 [1965]; **44**, 4365 [1966]; Z. Naturforsch. **22 a**, 454 [1967].

<sup>5</sup> CH. OTTINGER, eingesandt an J. Chem. Phys.

<sup>6</sup> CH. OTTINGER, Z. Naturforsch. **22 a**, 20 [1967].

<sup>7</sup> Mass Spectral Data, Amer. Petroleum Inst. Research Project 44 [1953].

<sup>8</sup> N. D. COGGESHALL, J. Chem. Phys. **37**, 2167 [1962].



die mit  $\vartheta$  gemäß Gl. (15) in <sup>8</sup> zusammenhängt:

$$\cos \vartheta = \frac{2\sqrt{m_0 m^*} - 2m^* - \Delta m}{(2\sqrt{m^*} - \sqrt{m_0}) \cdot (\Delta m / \sqrt{m_0})}. \quad (1)$$

Für  $\vartheta = 0$  wird  $m^* = m^2/m_0$ , mit zunehmendem  $\vartheta$  wird  $m^*$  größer als dieser Wert:

$$m^* = (m^2/m_0) (1 + \varrho), \quad \varrho > 0. \quad (2)$$

Man erhält damit aus (1) für nicht zu große  $\vartheta$ :

$$\vartheta^2 = \frac{2m^2}{(2m - m_0) \Delta m} \cdot \varrho. \quad (3)$$

Daraus ergibt sich, daß  $\varrho$  mit zunehmendem  $\vartheta$  zuerst langsam und dann schneller wächst. Man kann die Zerfallsrate  $dN/dt$  in diesem Zeitbereich als konstant ansehen; dann ist  $dN/d\vartheta \sim 1/v$ , wo  $v$  die Ionen-geschwindigkeit bedeutet. Für die Verteilung auf der  $\varrho$ -Skala, d. h. die Form des Massenpeaks  $i(\varrho)$ , erhält man dann

$$i(\varrho) \sim dN/d\varrho = (dN/d\vartheta) (d\vartheta/d\varrho) \\ \sim \frac{1}{v} \cdot \frac{m}{\sqrt{(2m - m_0) \Delta m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varrho}}. \quad (4)$$

Die Singularität mit  $1/\sqrt{\varrho}$  beschreibt in durchsichtiger Weise die einseitig steil abfallende Peakform, die auch von COGGESHALL als Ergebnis einer Computerrechnung für ein spezielles Beispiel angegeben wurde.

Der  $\vartheta$ -Bereich, aus dem Ionen überhaupt durch  $S_2$  gelangen können, ist nun in jedem Spektrometer beschränkt. COGGESHALL zeigt, daß für  $\vartheta > \vartheta_{\max}$  die Bahn von  $m^*$  die Wand der Vakuumkammer trifft. Wenn  $h = 1 + \varepsilon$  das Verhältnis des Kammerradius zum normalen Bahnradius ist, dann gibt seine Gleichung (19) dasjenige  $m^*_{\max}$  als Funktion von  $h$  an, für das der Peak infolge von Wandstößen abbricht. Diese Gleichung ist in ihrer ursprünglichen exakten Form sehr unübersichtlich. Unter Benutzung von (1) erhält man daraus nach Entwicklung bis zur zweiten Ordnung in  $\varepsilon$  jedoch den einfachen Ausdruck

$$m^*_{\max} = (m^2/m_0) [1 + \varepsilon^2 (2m - m_0)/2 \Delta m], \quad (5)$$

bzw. durch Vergleich mit (2)

$$\varrho_{\max} = \varepsilon^2 \cdot (2m - m_0)/2 \Delta m. \quad (6)$$

Dem entspricht nach (3)

$$\vartheta_{\max} = \varepsilon \cdot (m/\Delta m). \quad (7)$$

$\varepsilon = 0$  führt auf  $m^*_{\max} = m^2/m_0$  zurück,  $\vartheta_{\max} = 0$ .

Bei der Messung eines Metastabilen-Peaks wird das ideale Peakprofil (4) infolge der endlichen Auf-

lösung mit einem „Fenster“ der Breite  $W$  auf der  $\varrho$ -Skala abgetastet. Die effektive Auflösung  $W$  ist schlechter als die theoretische Auflösung  $W_0$  (wie sie für die Messung der normalen Massenlinien gilt) infolge der beim Zerfall freigesetzten Energie  $E_z$ ; im Fluge nach vorn bzw. hinten abgespaltene Fragmentationen erscheinen ja auf verschiedenen Massen.

Die Massen werden bei elektrischem Scanning durch das Ionenquellpotential  $U_Q$  gemessen; bei Einstellung auf  $m^{*0} = m^2/m_0$  gilt:

$$(m^2/m_0) \cdot U_Q = m_x U_x = C, \quad (8)$$

wo  $C$  eine Apparatkonstante ist, nach <sup>7</sup>  $15 \cdot 3950$  Masseneinheiten · Volt. Die Peakverbreiterung auf der  $U_Q$ -Skala infolge  $E_z$  ist dann durch Formel (4 a) in <sup>6</sup> gegeben, wobei das dortige  $e U_c$ , die Energie nach dem Zerfall, noch durch  $(m/m_0) \cdot e U_Q$  zu ersetzen ist:

$$e \cdot \delta U_Q = (4/m) \cdot \sqrt{m \Delta m E_z e U_Q} \\ = 4 \sqrt{(\Delta m/m) E_z e (C m_0/m^2)}. \quad (9)$$

Die relative Verbreiterung  $V$  ist dann

$$V = \delta U_Q / U_Q = (4/\sqrt{e C}) \sqrt{(\Delta m \cdot m/m_0) E_z}. \quad (10)$$

Es wird angenommen, daß sich die effektive Auflösung  $W$  aus dieser Verbreiterung  $V$  und der theoretischen Auflösung  $W_0$  zusammensetzt gemäß

$$W = \sqrt{W_0^2 + V^2}. \quad (11)$$

Für  $W_0$  wird  $1 : 300$  angenommen (in <sup>7</sup> ist der benutzte Wert nicht angegeben). Als „Durchlässigkeitsprofil“ des „Fensters“ wird eine Verteilung

$$(1/W) e^{-\varrho^2/W^2} \quad (12)$$

angenommen, der Faktor  $1/W$  dient dabei zur Normierung auf gleiche Fläche.

Das Maximum des Metastabilen-Peaks wird sich ergeben, wenn die Verteilung (12) etwa symmetrisch zu  $\varrho = 0$  über dem idealen Profil (4) liegt. Die gesuchte Höhe des Peaks wird also proportional sein zu

$$f = \frac{1}{v} \cdot \frac{m}{\sqrt{(2m - m_0) \Delta m}} \cdot \frac{1}{W} \cdot \int_0^{\varrho'} \frac{1}{\sqrt{\varrho}} e^{-\varrho^2/W^2} d\varrho. \quad (13)$$

Man muß für  $\varrho'$  zwei Fälle unterscheiden: a) bei kleinen Breiten  $W$  ist  $W$  der bestimmende Faktor; es genügt praktisch, das Integral bis zu  $\varrho' = 2W$  zu erstrecken. b) Bei großen Breiten  $W$  ist  $\varrho' = \varrho_{\max}$  [siehe (6)] zu setzen.

Ein weiterer Effekt, der die gemessene Intensität beeinflussen kann, ist die Aufspreizung des Strahls senkrecht zur Bahnebene infolge von Anfangsenergien. Er ist schwierig abzuschätzen, da über die Höhe der Spalte nichts bekannt ist. Ferner ist eine Berücksichtigung der Winkelverteilung in jedem solchen Büschel schwierig, zumal, wenn auch die verschiedenen Entstehungsorte längs der Flugbahn in Betracht gezogen werden. Dieser Effekt wird daher hier nur summarisch dadurch berücksichtigt, daß die Intensität als zu  $\alpha = v_{\perp}/v$  umgekehrt proportional angenommen wird.  $v_{\perp}$  ist dabei die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Bahnebene, die sich aus Energie- und Impulssatz zu

$$v_{\perp} = \sqrt{(2 \Delta m / m_0) E_z} \quad (14)$$

ergibt. Damit wird

$$\alpha = (1/\sqrt{e C}) \sqrt{(m \Delta m / m_0) E_z}, \quad (15)$$

und die Peakhöhe wird nunmehr proportional zu

$$F = \frac{f}{\alpha} \quad (16)$$

$$= \sqrt{\frac{m^3 m_0}{2 \Delta m^2 (2m - m_0) E_z}} \frac{1}{W} \int_0^{e'} \frac{1}{\sqrt{\varrho}} e^{-e^2/W^2} d\varrho.$$

Schließlich wäre noch die entsprechende Aufspreizung des Bündels in der Bahnebene zu berücksichtigen. Ein bei P (Abb. 1) unter  $\alpha$  divergierendes Bündel würde sich näherungsweise eine Strecke  $l$  hinter  $S_2$  unter  $\alpha$  wieder schneiden; es wird daher beschnitten, sobald  $l \cdot \alpha$  größer als  $s_2$ , die Breite von  $S_2$ , wird. Aus der Geometrie von Abb. 1 folgt, wenn man die ungünstigsten Zerfälle bei  $\vartheta_{\max}$  betrachtet:

$$\frac{l_{\max} \cdot \alpha}{s_2} = \frac{2 \varepsilon}{C W_0} \left( \frac{2m}{m_0} - 1 \right) \sqrt{(m^2 / \Delta m) E_z}. \quad (17)$$

Dieser Wert wird nur für  $H_2$ -Abspaltungen größer als 1, weil dann  $\vartheta_{\max} = \varepsilon \cdot m / \Delta m$  sehr groß wird (die Bahnkrümmung von  $m^+$  ist bei ihnen von der von  $m_0^+$  wenig verschieden). Für diese Prozesse ist aber gerade  $2W < \varrho_{\max}$ , so daß die Zerfälle bei  $\vartheta_{\max}$  ohnehin nicht mehr von der effektiven Auflösung  $W$  erfaßt werden. Für die Aufspreizung in der Bahnebene wurde daher keine Korrektur angebracht, so daß  $F$  den endgültigen Korrekturfaktor der Intensitäten darstellt.

Tab. 1 gibt die Prozesse mit ihren Zerfallsenergien  $E_z$  (siehe <sup>6</sup>, Tab. 4), die daraus berechnete Peakverbreiterung  $V$ , die effektive Auflösung  $W$ , den Cutoff  $\varrho_{\max}$  des idealen Massenpeaks ( $\varepsilon$  für das Spektrometer in <sup>7</sup> ist unbekannt, es wurde wie in <sup>8</sup>  $\varepsilon = 0,1$  angenommen) und den Wert von  $F$ . In Spalte 7 sind dann die aus <sup>7</sup> entnommenen Peakhöhen eingetragen, die in Spalte 8 durch Division durch  $F$  in die „wahren“ relativen Intensitäten  $I_{\text{korrr}}$  umgerechnet sind. Demgegenüber enthalten die letzten zwei Spalten die in <sup>6</sup> gemessenen Intensitäten, und zwar in Spalte 9 einfach die Höhen der metastabilen Peaks, normiert auf  $I(\text{Masse } 43) = 100$ ; in der letzten Spalte sind die relativen Peakflächen eingetragen wie in <sup>6</sup>, Tab. 2, hier aber außer auf  $I(\text{Masse } 43) = 100$  noch auf gleiche Flugzeit im feldfreien Raum normiert.

Abb. 2 faßt das Ergebnis aller dieser Korrekturen zusammen. In Abb. 2 a werden die unmittelbar gemessenen Intensitäten bei beiden Messungen miteinander verglichen, indem die Werte der Spalten 9 (Ordinate) gegen 7 (Abszisse) aufgetragen sind. Abb. 2 b enthält die korrigierten Werte, Spalte 10 gegen 8. Die Maßstäbe sind willkürlich, da bei den Korrekturen Konstanten weggelassen wurden. Die eingezeichneten Geraden haben die Steigung  $45^\circ$ , da die Intensitäten beider Messungen proportional

0 Nr.	1 Prozeß	2 $E_z$ (eV)	3 $V \cdot 10^3$	4 $W \cdot 10^3$	5 $\varrho_{\max} \cdot 10^3$	6 $F \cdot 10^{-2}$	7 $I$	8 $I_{\text{korrr}} = I/F$	9 $I'$	10 $I'_{\text{korrr}}$
1	29 → 27	0,022	3,37	4,75	37,5	129	0,10	$7,75 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,08
2	41 → 39	0,35	13,3	13,7	92	33,1	0,14	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-1}$	0,39
3	43 → 41	0,43	14,8	15,2	72,5	30,2	0,67	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$5,74 \cdot 10^{-1}$	1,18
4	57 → 41	0,16	22,2	22,4	7,8	4,8	0,13	$2,73 \cdot 10^{-2}$	$7,93 \cdot 10^{-1}$	2,49
5	55 → 29	0,022	9,53	10,1	0,58	7,8	0,02	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$6,49 \cdot 10^{-2}$	0,095
6	71 → 43	0,02	9,5	10,05	2,7	15,9	0,59	$3,71 \cdot 10^{-2}$	1,98	2,50
7	100 → 71	0,022	11,2	11,7	7,2	28,2	0,12	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$2,93 \cdot 10^{-1}$	0,25
8	100 → 70	0,039	14,9	15,3	6,7	15,7	0,10	$6,36 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$	0,44
9	85 → 43	0,021	10,9	11,4	0,12	8,3	0,02	$2,42 \cdot 10^{-3}$	$5,62 \cdot 10^{-2}$	0,06
10	100 → 56	0,027	13,3	13,7	1,37	9,0	0,03	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-1}$	0,18

Tab. 1. Liste der untersuchten Zerfälle metastabiler Ionen, der Korrekturfaktoren für ihre Intensitäten und der unkorrigierten sowie der korrigierten Intensitäten.

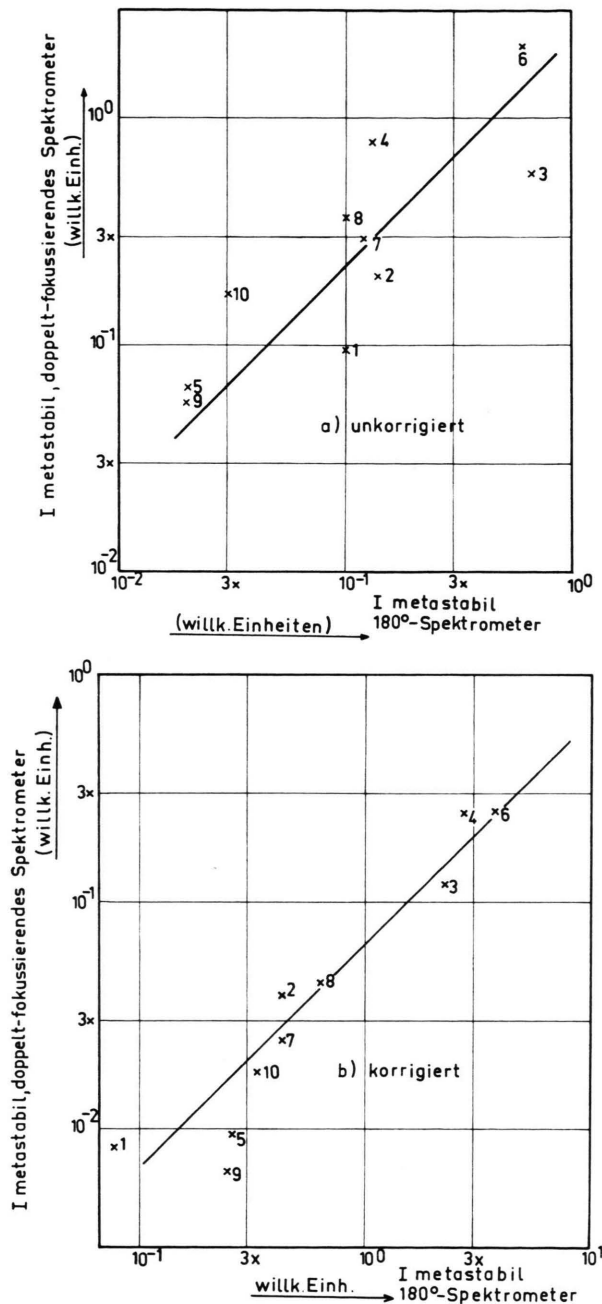


Abb. 2. Vergleich der Intensitäten metastabiler Ionen, gemessen mit verschiedenen Spektrometern. Abb. 2 a gibt einen Vergleich der direkt gemessenen Peakhöhen, die schlecht korreliert sind. Abb. 2 b zeigt die verbesserte Korrelation der korrigierten Intensitäten. Die Korrekturen berücksichtigen vor allem die Anfangsenergie der Ionen und betreffen hauptsächlich die Abszisse.

sein sollten. Man sieht, daß dies für die korrigierten Werte i. allg. viel besser erfüllt ist. Die verbliebenen Diskrepanzen links unten erklären sich daraus,

daß die Messungen der geringen Intensitäten dieser Reaktionen mit größeren statistischen Unsicherheiten behaftet sind. Die relative Lage der einzelnen Punkte wurde durch die Korrekturen z. Tl. stark verändert, z. B. rückt Reaktion 1 in Abb. 2 b weit nach links, weil das kleine  $E_z$  und  $\Delta m/m$  ein kleines  $W$  ergeben; dies täuschte in <sup>7</sup> eine zu hohe Intensität vor.

Spalte 4 und 5 in Tab. 1 zeigen übrigens die schon erwähnte Tatsache, daß für die Prozesse 1 bis 3 die Auflösung  $W$  wegen  $W < Q_{\max} \sim \vartheta_{\max}^2$  den zum Peak beitragenden  $\vartheta$ -Bereich einschränkt. Bei der numerischen Berechnung des Integrals (13) wurde hier  $Q' = 2W$  gesetzt, für alle anderen Reaktionen  $Q' = Q_{\max}$ .

Die Berücksichtigung der Strahlaufspreizung senkrecht zur Strahlebene mittels  $\alpha$  betrifft hauptsächlich die Reaktionen 1 und 4, für die  $\alpha = 8,5 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $5,6 \cdot 10^{-3}$  ist, während im Durchschnitt der übrigen Reaktionen  $\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$  ist.

An den Intensitäten in Spalte 9 wurden außer der Berücksichtigung von Peakbreiten und Flugzeiten keine weiteren Korrekturen angebracht. Dies bedeutet insbesondere, daß keine Ionenverluste infolge Anfangsenergien angenommen wurden. Daß dies gerechtfertigt ist, wurde durch ein gesondertes Experiment gezeigt. Dabei wurden die Intensitäten  $I'_{\text{kor}}$  in Abhängigkeit von der Ionenenergie  $e U_c$  gemessen. Bei steigendem  $U_c$  sollten die Werte  $I'_{\text{kor}}$  zunehmen, falls Diskriminierung infolge Anfangsenergien eine Rolle spielt. Als typische Beispiele wurden die Reaktionen 4 und 7 gewählt, bei denen das Bruchstückion besonders viel bzw. eine durchschnittliche Energie aus dem Zerfall erhält. Beide Zerfälle wurden mit  $U_c = 341$  und  $570$  V gemessen. Es ergab sich, daß bei  $100^+ \rightarrow 71^+ + 29$  und damit auch bei fast allen anderen Reaktionen praktisch keine Energiediskriminierung festzustellen ist, während bei  $57^+ \rightarrow 41^+ + 16$  zwischen  $570$  und  $341$  V eine Abnahme der Metastabilen-Intensität um rund 20% erfolgt. Im Rahmen der in Abb. 2 erreichten Genauigkeit kann man daher die aus <sup>6</sup> übernommenen Intensitäten als frei von Diskriminierung durch Anfangsenergien ansehen.

Die Möglichkeit, selbst in einem so unübersichtlichen Fall wie dem  $180^\circ$ -Spektrometer durch sorgfältige Korrektur wenigstens angenähert „wahre“ relative Intensitäten der Metastabilen zu gewinnen, erhöht das Vertrauen in die in der Literatur angegebenen Metastabilen-Intensitäten allgemein. BARBER



und ELLIOTT<sup>9</sup> haben in einem Vergleich der mit drei verschiedenen Spektrometern (90° einfach-fokussierend, NIER-JOHNSON-doppeltfokussierend und MATTAUCH-HERZOG-doppeltfokussierend) gewonnenen Metastabilen-Intensitäten gezeigt, daß man auch in diesen Fällen die beobachteten Unterschiede erklären kann. Ferner hat kürzlich NEWTON<sup>10</sup> für den Zerfall  $58^+ \rightarrow 43^+ + 15$  von Butan gezeigt, wie man durch detaillierte Betrachtung des Einflusses der Anfangs-

<sup>9</sup> M. BARBER u. R. M. ELLIOTT, ASTM-Conf., Montreal 1964.

energien auch die beobachtete *Form* der Metastabilen-Peaks aus der schematischen, von COGGESHALL angegebenen Peakform ableiten kann. Höhe und Form der Metastabilen-Peaks sind also einer quantitativeren Betrachtung zugänglich, als man bisher meist annahm.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>10</sup> A. S. NEWTON, J. Chem. Phys. **44**, 4015 [1966].

## Photodissoziationen zu elektronisch angeregten Bruchstücken von $H_2$ , $H_2O$ und $NH_3$ im extremen Vakuum-UV. II

K. D. BEYER und K. H. WELGE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1161—1170 [1967]; eingegangen am 25. Mai 1967)

Im fernen Vakuum-UV wurden unterhalb von 1000 Å Photodissoziationen von  $H_2$ ,  $H_2O$  und  $NH_3$  untersucht, bei denen elektronisch angeregte Bruchstücke auftreten. Der Nachweis der Fluoreszenz erfolgte hauptsächlich im SCHUMANN-UV, zum geringeren Teil auch oberhalb von 2000 Å. Durch geeignete Detektor- und Filterkombinationen ließen sich in einigen Fällen die Anregungszustände der Bruchstücke und damit die Dissoziationsprozesse identifizieren und deren Einsatzenergien bestimmen. Die Fluoreszenzintensitäten wurden in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge untersucht. Für gewisse Zerfallsprozesse konnten absolute Querschnitte gemessen werden.

Beim  $H_2$ -Molekül tritt im Anregungsbereich unterhalb von 849 Å die Dissoziation

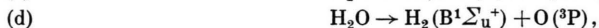


auf. Zerfälle mit höher angeregten H-Atomen:



kommen unterhalb von 750 Å ebenfalls vor.

Beim  $H_2O$ -Molekül wurden folgende Dissoziationen nachgewiesen:



Zerfälle mit angeregten O-Atomen im Tripletsystem kommen nicht vor. Die Dissoziationen (c), (d) und (e) setzen unmittelbar bei den jeweiligen Dissoziationsenergien (810 Å, 767 Å, 1360 Å) ein. Angeregte H-Atome und  $H_2$ -Moleküle entstehen bis 600 Å und angeregte OH-Radikale bis etwa 850 Å.

Beim  $NH_3$  treten zwischen 840 Å und 450 Å Dissoziationen mit angeregten H-Atomen auf. Bis 750 Å kommt von diesen Zerfällen nur der energetisch niedrigste,



vor. Dissoziationen mit angeregten  $H_2$ -Molekülen finden nicht statt.

Die absoluten Querschnitte der Zerfälle mit angeregten H-Atomen im ( $n=2$ )-Zustand wurden mittels einer Eichung der  $L_\alpha$ -Intensitäten durch den  $H_2$ -Absorptionskoeffizienten bestimmt. Sie sind wellenlängenabhängig und betragen beim  $H_2O$  bis zu 60 ( $cm^{-1}$ ) und beim  $NH_3$  bis zu 10 ( $cm^{-1}$ ).

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurden im fernen Vakuum-UV, d. h. unterhalb von etwa 1000 Å, Photodissoziationen untersucht, bei denen elektronisch angeregte Bruchstücke ( $A^*$ ) von zweiatomigen und

einfachen mehratomigen Molekülen entstehen:



Die angeregten Teilchen, bei denen es sich meist um Atome in hochangeregten Zuständen handelte, wurden durch ihre Emission im Vakuum-UV nachgewiesen.

<sup>1</sup> K. D. BEYER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **19 a**, 19 [1964].