

Die dissoziative Ionisation von N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 und Äthan

H. EHRHARDT und A. KRESLING

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. 22 a, 2036—2043 [1967]; eingegangen am 8. August 1967)

Simultaneous analysis of e/m , the kinetic energies of the fragment ions, and their appearance potentials were made in order to separate dissoziative ionization processes according to the electronic states of the fragments. The energy dependencies of absolute total cross sections have been determined for three different processes leading to the formation of both energetic N^+ and O^+ -ions from N_2 resp. O_2 .

Trifft ein Elektron mit vorgegebener und ausreichender Energie ein Molekül, so kann ein dissoziativer Ionisationsprozeß ausgelöst werden. Die Fragmente befinden sich häufig in angeregten Elektronen- und/oder Schwingungszuständen. Der Beitrag der kinetischen Energie, der beim Dissoziationsprozeß auf die Bruchstücke übertragen wird, hängt von der Lage der betreffenden abstoßenden Potentialkurve des Molekülions ab, d. h. von der Energiedifferenz zwischen der Dissoziationsasymptote und dem Schnittbereich zwischen der FRANCK-CONDON-Zone und der Potentialkurve. Die Energiebilanz der Reaktion



(i und j kennzeichnen den Anregungszustand) lautet:

$$AP^{ij} = AP_0^{ij} + E_a(\text{X}^i) + E_a(\text{Y}^{+j}),$$

wobei $E_a(\text{X}^i)$ und $E_a(\text{Y}^{+j})$ die Anfangsenergien der Fragmente, AP_0^{ij} das Auftrittspotential des Bruchstückions Y^{+j} abzüglich der Summe der kinetischen Energien bedeutet.

Im Massenspektrometer können die Größen AP^{ij} durch die Messung von Ionisierungskurven (Ionenintensität gegen Elektronenenergie) und die Größen $E_a(\text{Y}^{+j})$ sehr genau mit Hilfe der Ablenkmethode^{1–6} gewonnen werden. Da die Impulse von X und Y entgegengesetzt gleich sind, ist mit $E_a(\text{Y}^{+j})$ auch $E_a(\text{X}^i)$ bekannt. Die gleichzeitige Durchführung einer Auftrittspotential-, Anfangsenergie- und Massenanalyse^{6,7} ermöglicht folglich die genaue Er-

mittlung von

$$\begin{aligned} AP_0^{ij} &= D(\text{XY}) + I(\text{Y}) + E^i(\text{X}) + E^j(\text{Y}^+) \\ &= I(\text{XY}) + D(\text{XY}^+) + E^i(\text{X}) + E^j(\text{Y}^+) \\ &= \dots \end{aligned}$$

Dabei bedeutet D die Dissoziations-, I die Ionisations- und E die Anregungsenergie des in der Klammer stehenden Teilchens. $D(\text{XY}) + I(\text{Y}) = I(\text{XY}) + D(\text{XY}^+) = \dots$ ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Moleküls und der niedrigsten Dissoziationsasymptote des Moleküls. Zur Ermittlung der einzelnen Energiegrößen dieser letzten Gleichung müssen stets Werte aus verschiedenen Meßverfahren kombiniert werden.

Da die Anregungsenergien von Atomen oder einfachen Radikalen häufig aus spektroskopischen Messungen bekannt sind, ermöglicht die Messung von AP_0^{ij} die Bestimmung von Dissoziations- oder Ionisationsenergien. Diese Methode wird insbesondere bei drei- oder mehratomigen Molekülen von Bedeutung sein, da in diesem Falle spektroskopische oder thermochemische Daten häufig fehlen.

Außer den Energiegrößen sind in einer Ionisierungskurve die Intensitäten (als Funktion der Elektronenenergie) für verschiedene Prozesse von Interesse. Insbesondere bei den zweiatomigen atmosphärischen Gasen N_2 und O_2 (deren Ionenschemata nahezu vollständig bestimmt sind) sind Wirkungsquerschnitte der dissoziativen Ionisation weitgehend unbekannt, aber z. B. für die Physik der Ionosphäre von Bedeutung.

¹ C. E. BERRY, Phys. Rev. 78, 597 [1950].

² O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, Angew. Chem. 63, 287 [1951].

³ R. TAUBERT, Z. Naturforsch. 19a, 484 (1964).

⁴ R. TAUBERT, Z. Naturforsch. 19a, 911 [1964].

⁵ R. FUCHS u. R. TAUBERT, Z. Naturforsch. 19a, 494 [1964].

⁶ H. EHRHARDT u. T. TEKAAT, Z. Naturforsch. 19a, 1382 [1964].

⁷ J. APPELL, J. DURUP u. F. HEITZ, Advan. in Mass. Spectrometry 3, 457 [1964].



In der vorliegenden Arbeit wird die dissoziative Ionisation in verschiedene Reaktionskanäle ij von N_2 und O_2 sowie H_2O , CO_2 und Äthan untersucht. Infolge der Selektion von Ionen eines schmalen Anfangsenergie-Bereiches sind die Ionisierungskurven wesentlich stärker strukturiert als ohne Selektion, was die Bestimmung von AP_0 -Werten und Wirkungsquerschnitten begünstigt.

Meßanordnung

Eine Darstellung der Meßanordnung ist in Abb. 1 gegeben. Die im Ionisationsraum (zwischen IR und KB) des Massenspektrometers durch Elektronenstoß gebildeten Ionen werden mit Hilfe eines Ziehfeldes zwischen IR und KB in ein ionenoptisches System gezogen, dessen elektrostatische Immersionslinse den Ionenstrahl auf eine lochförmige Blende DS (Diskriminierungsspalt) fokussiert. In der Höhe des DS besitzen die Ionen eine Endenergie von 1,8 keV. Alle Spalte, bis auf den Diskriminierungsspalt, sind in y -Richtung lang, so daß die y -Komponente der Anfangsenergie eines Ions beim Durchgang durch das ionenoptische System unbeeinflußt bleibt. In x -Richtung kommen alle Anfangsenergien vor. Soweit sie innerhalb des Auflösungsvermögens des Massenspektrometers liegen, findet keine Diskriminierung statt.

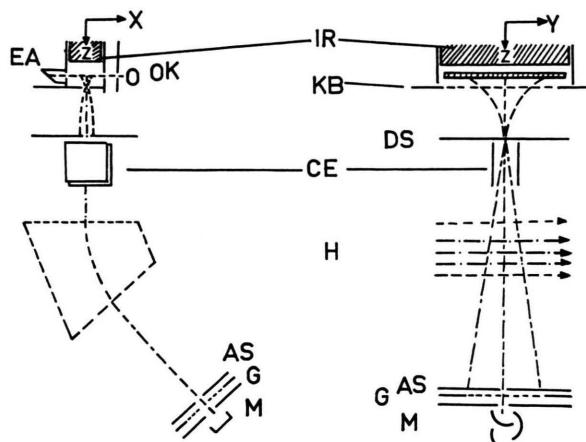


Abb. 1. Schematische Darstellung der Meßanordnung (Bezeichnung siehe Text).

Hinter dem Spalt DS verbreitert sich der Ionenstrahl wieder (je nach Betrag des Impulses der Ionen in y -Richtung) und durchläuft das 60° -Trennmagnetfeld. Auch hier wird die y -Komponente der Geschwindigkeit der Ionen wegen der Parallelität zum Magnetfeld nicht beeinflußt. Nach der e/m -Analyse treffen die Ionen auf den Auffängerspalt AS, der in y -Richtung schmal ist.

Mit Hilfe des Parallelplattenkondensators CE, der hinter dem Spalt DS angebracht ist und dessen Feld in y -Richtung zeigt, kann der Ionenstrahl am Auffängerspalt vorbeige-

schwenkt werden. Damit wird ein bestimmter y -Impulsbereich aussortiert. Die der Impulsbreite entsprechende Energiebreite ist durch die Blendenabstände (DS – AS) und die Blendengrößen gegeben. Die Energieunschärfe beträgt im vorliegenden Gerät:

$$\Delta E_g = 0,167 \sqrt{E_g} \text{ eV}, \quad E_g \text{ in eV eingesetzt.}$$

Dabei wird unter E_g die im Laborsystem gemessene kinetische Energie eines Bruchstückions verstanden.

Nach Passieren des Auffängerspaltes durchlaufen die Ionen das Gegenfeld G, dessen Aufgabe darin besteht, metastabile und Streuionen zu unterdrücken, die sonst in den Bereich der Ionen mit Anfangsenergie gelangen können. In G werden die Ionen von 1800 auf 200 eV abgebremst. Sie treffen schließlich mit etwa 2,5 keV auf die Kathode des Multipliers M. Das Signal des Multipliers wird an einem hochohmigen Widerstand abgenommen und auf einen Schwingkondensatorverstärker gegeben. Ein Zweikoordinatenstrahler registriert den verstärkten und geglätteten Signalstrom und die Energie der Elektronen im Stoßraum. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage wurde bereits in einer früheren Arbeit⁶ gegeben.

Die Auswertung der Ionisierungskurven umfaßt die Bestimmung von Auftrittspotentialen und von Kurvensteigungen als Maß für die Wirkungsquerschnitte der in Frage stehenden Prozesse.

Ein Kriterium für die Zuverlässigkeit der Gestalt der gemessenen Kurven war das lineare Verhalten der Intensität von He^+ bis ca. 8 eV oberhalb der Ionisierungsspannung und die dann folgende Krümmung. Die Ionisierungskurve von He^+ wurde verglichen mit einer Kurve, die mit einer Totalionisationsapparatur aufgenommen war⁸. Mit dem dort gezeigten Ergebnis konnte sehr gute Übereinstimmung gewonnen werden. Dieselbe Prüfung wurde für andere Ionen, z. B. H_2^+ und H^+ aus H_2 durchgeführt.

Die Auftrittspotentiale (AP) wurden bestimmt durch den Punkt des verschwindenden Ionenstromes bzw. durch Knicke in den Ionisierungskurven und an die spektroskopisch bekannten Ionisationspotentiale von Helium und Neon angeschlossen. Zwei Beispiele sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Die hier gemessene kinetische Anfangsenergie ($\geq 0,25$ eV) der Bruchstückionen ist im allgemeinen erheblich größer als die thermische Energie der Gasmoleküle; trotzdem verursacht die thermische Bewegung eine bedeutende Verbreiterung der An-

⁸ (a) P. ENGLANDER u. D. RAPP, Total Cross Sections for Ionization of Atoms and Molecules by Electron Impact; Lockheed Missiles and Space Company, Palo Alto (Calif.) 1964. — (b) D. RAPP, P. ENGLANDER-GOLDEN u. D. D. BRIGLIA, J. Chem. Phys. **42**, 4081 [1965].

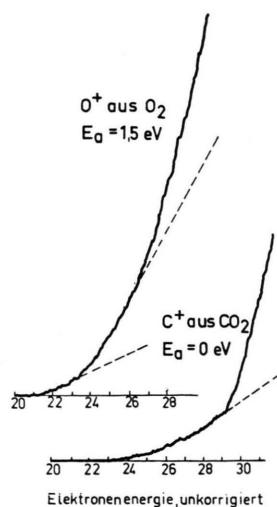


Abb. 2. Meßbeispiele von Ionisierungskurven. Schwächer ausgeprägte Knicke als in der oberen Kurve wurden nicht mehr ausgewertet.

fangsenergieverteilung der Ionen⁹ und eine Verschiebung des Auftrittspotentials um ca. 0,5 eV. Diese Verschiebung lässt sich erfassen und die gemessene Anfangsenergie bzw. das Auftrittspotential wie folgt korrigieren. Für die gemessene kinetische Energie E_g gilt

$$E_g = E_a \pm \sqrt{4(m/M) E_a E_T}, \quad (1)$$

wobei E_a die beim Zerfall des Molekülions (Masse M und thermische Energie E_T) auf das Bruchstück der Masse m übertragene Anfangsenergie bedeutet (Zweierzerfall). Hier interessiert nur das $+$ -Zeichen, weil nur Ionen mit der Anfangsenergie E_a , aber einer der Zerfallsrichtung gleichgerichteten thermischen Bewegung ein tieferes Auftrittspotential haben als solche mit gleichem E_g , aber einem höheren E_a -Wert und einer thermischen Bewegung, die der Zerfallsrichtung entgegengerichtet ist.

Die Abhängigkeit des Auftrittspotentials von der insgesamt beim Dissoziationsprozess auf die beiden Bruchstücke übertragenen kinetischen Energie ist gegeben durch die Gleichung

$$AP(E_g) = AP_0 + \frac{M}{M-m} E_a. \quad (2)$$

Aus den Gln. (1) und (2) folgt

$$AP(E_g) = AP_0 + \frac{M}{M-m} (E_g) - \sqrt{4(m/M) E_g E_T}.$$

⁹ P. J. CHANTRY u. G. J. SCHULZ, Phys. Rev. Letters **12**, 6, 449 (1964).

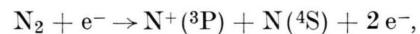
Da ferner für die Spannung U_c am Ablenkkondensator $U_c = C\sqrt{E_g}$ gilt, folgt für AP als Funktion von U_c

$$AP(U_c) = AP_0 + a U_c + b U_c^2, \quad (3)$$

wobei $a = -[M/(M-m)] \sqrt{4(m/M) E_T}/C$

und $b = [M/(M-m)]/C^2$ ist.

Die Ionenquellentemperatur (ca. 500 °K) wird zwar mit Hilfe von Thermoelementen gemessen und im Experiment stets kontrolliert, aber die Temperatur des Repellers (IR) und Bodens (KB) ist etwas verschieden (ca. 50 °C). Wir betrachten also E_T und C als Konstanten, die aus a und b gewonnen werden. Dazu benutzt man eine möglichst einfache Reaktion, z. B.



von der man die Werte $AP(U_c)$ und $AP_0 = (24,4 \pm 0,1)$ eV bestimmt und durch Anpassung an Gl. (3) die Größen

$$E_T = 0,065 \text{ eV} \quad \text{und} \quad C = 19,25 \text{ (Volt/eV}^{1/2}\text{)}$$

gewinnt

Die gemessenen AP -Werte werden gegen die korrigierte Anfangsenergie (E_a) aufgetragen und Geraden nach der Methode kleinsten Fehlerquadrat hindurchgelegt (als Beispiel s. Abb. 3).

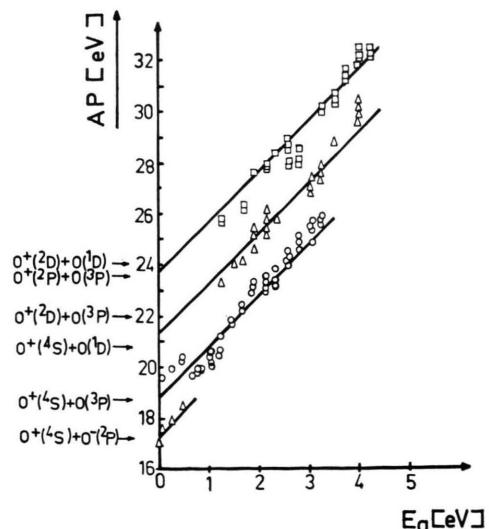


Abb. 3. O^+ aus O_2 . Auftrittspotentiale als Funktion der kinetischen Energie von O^+ . Links sind die aus spektroskopischen Daten (mit $D(0-0) = 5,1$ eV) berechneten Dissoziationsasymptoten aufgetragen. Es wurde kein dissoziativer Doppelionisationsprozess beobachtet.

Meßergebnisse und deren Diskussion

Aus den $AP(E_a)$ -Darstellungen erhält man zwei Informationen, die AP_0 -Werte und die Steigungen. Beides wurde für die meisten Ionen aus H_2O , CO_2 und Äthan bestimmt. Diese Ergebnisse sind in den Tab. 1, 2 und 3 eingetragen und werden dort mit gemessenen Werten anderer Autoren bzw. mit gerechneten AP_0 verglichen. Ein gefundener AP_0 -Wert legt für dreiatomige Moleküle weitgehend die Reaktionsgleichung (s. Spalte 4 in Tab. 1 und 2) fest, denn einerseits kennt man durch die Massenanalyse das Bruchstückion, andererseits sind von den Energiegrößen, aus denen sich AP_0 zusammensetzt, praktisch immer einige aus anderen Messungen^{10, 11} bekannt. Mit Hilfe der für möglich befindenen Reaktionsgleichung und dem gemessenen AP_0 -Wert läßt sich eine nicht bekannte Energiegröße (Ionisations-, Dissoziations- oder Anregungsenergie) ermitteln.

Bei mehratomigen Fragmenten kann ein Teil der beim Elektronenstoß auf das Molekül übertragenen Anregungsenergie als Schwingungsenergie im Fragment vorliegen. Wenn sich der Betrag dieser Energie mit der Stoßenergie ändert, muß sich das in einer Änderung der Steigung der Kurven im $AP(E_a)$ -Diagramm zeigen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurden in dieser Arbeit stets Geraden gefunden,

deren Steigungen mit den nach Gl. (2) erwarteten Steigungen weitgehend übereinstimmen. Das bedeutet einmal, daß Reaktionen, bei denen das angeregte Molekülion innerhalb einer Schwingungsdauer in drei Fragmente zerfällt, nicht sehr häufig vorkommen können, andererseits, daß sich die Schwingungsenergie im Fragment nicht wesentlich mit der Stoßenergie ändert. Für die abstoßende Potentialfläche (z. B. eines dreiatomigen linearen Moleküls) bedeutet das, daß sie im Bereich der FRANCK-CONDON-Zone und senkrecht zur Reaktionskoordinate eine gleichbleibende Krümmung besitzt.

AP_0 -Werte anderer Autoren sind in den Tabellen in eckige Klammern gesetzt, wenn die Messungen ohne zusätzliche E_a -Analyse durchgeführt wurden. Im Fall einer Anfangsenergieverteilung, die mit genügender Intensität bis zu $E_a = 0$ reicht, sollten diese AP_0 -Werte nicht schlechter sein als die unter Berücksichtigung der Anfangsenergie gemessenen. Bei E_a -Satelliten müssen aber Fehler auftreten; der AP_0 -Wert sollte um einen Betrag zu hoch liegen, der von der E_a -Verteilung und von der Meßempfindlichkeit abhängt.

H_2O

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Mit den bekannten Werten für $D(\text{OH}) +$

| Nr. | Ion | AP_0 eV | Steigung ber. | Steigung gem. | möglicher Prozeß Einsatzenergie in eV | AP_0 -Werte anderer Autoren in eV |
|-----|----------------|----------------|------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | H^+ | $20,1 \pm 0,4$ | 1,1 | 1,0 | $18,7 \text{ H}^+ + \text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ mit Schwingungsenergie | $[18,9]^{14} [19,6]^{15}$ $[19,5 \pm 0,2]^{16}$ $18,8 \pm 0,3^{17}$ D^+ aus D_2O Steigung 1,9 |
| 2 | H^+ | $23,8 \pm 0,3$ | 1,1 | 1,0 | Wahrscheinlich $22,6 \text{ H}^+ + \text{OH}^*(\text{A}^2\Sigma^+)$ mit Schwingungsenergie | $\text{D}^+ : 22,5 \pm 0,3^{17}$ Steigung 2,0 |
| 3 | H^+ | $26,8 \pm 0,3$ | | 1,1 | $\text{H}^+ + \text{H} + \text{O}(\text{^1S})$ | $25,7 \pm 0,5^{17}$ $\text{D}^+ + \text{D} + \text{O}(\text{^1D})$ Steigung 2,0 |
| 4 | H_2^+ | $20,7 \pm 0,4$ | geringe E_a | | $20,5 \text{ H}_2^+ + \text{O}(\text{^3P})$ | — |
| 5 | O^+ | $19,0 \pm 0,2$ | geringe E_a | | $18,7 \text{ O}^+(\text{^4S}) + \text{H}_2$ | $18,5 \pm 2,0^{14}$ $18,8 \pm 0,5^{16}$ |
| 6 | O^+ | $26,5 \pm 0,3$ | $9,0 \sim 8,0$ | | $26,4 \text{ O}^+(\text{^2D}) + 2\text{H}$ | $[28,1 \pm 1,0]^{16}$ |
| 7 | OH^+ | $18,4 \pm 0,2$ | ohne E_a | | $\text{OH}^+ + \text{H}$ | $18,7 \pm 0,2^{16}$ $18,1^{18}; 18,8^{15}$ |
| 8 | OH^+ | $23,5 \pm 0,3$ | | | $\text{OH}^+ + \text{H}$ | $18,9 \pm 0,5^{14}$ |

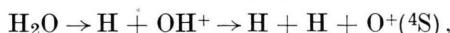
Tab. 1. Dissoziative Ionisationsprozesse des H_2O .

¹⁰ C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Vol. I, Nat. Bur. Stand. Circular 467, Washington 1949.

¹¹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1966.

$D(\text{H}-\text{OH}) = 9,5 \text{ eV}$ ¹² und $D(\text{OH}) = 4,4 \text{ eV}$ ¹¹ (und daraus $D(\text{H}-\text{OH}) = 5,1 \text{ eV}$) folgt aus dem AP_0 -Wert der Reaktion 7 die Ionisierungsenergie des OH-Radikals zu $I(\text{OH}) = (13,3 \pm 0,2 \text{ eV})$. Im Vergleich hierzu haben FONER et al.¹³ den Wert $(13,2 \pm 0,1 \text{ eV})$ erhalten.

Betrachtet man die beiden Prozeßfolgen



so ist die insgesamt aufzubringende Energie in beiden Fällen gleich

$$\begin{aligned} AP_0 &= D(\text{H}-\text{OH}) + D(\text{OH}) + I(\text{O}) \\ &= D(\text{H}-\text{OH}) + I(\text{OH}) + D(\text{OH}^+). \end{aligned}$$

Mit Hilfe thermochemischer und spektroskopischer Daten und $I(\text{OH})$ lässt sich daraus $D(\text{OH}^+) = (4,7 \pm 0,3) \text{ eV}$ bestimmen.

Die Reaktion 8 ist ein deutlich ausgeprägter Prozeß (AP_0 bei verschwindendem Strom gemessen), der einem elektronischen Zustand des OH^+ entsprechen muß. Aus der Differenz zwischen den AP_0 -Werten der Reaktionen 7 und 8 folgt $E^i(\text{OH}^+) = (5,1 \pm 0,4) \text{ eV}$.

Die Reaktionen 3 bis 6 enthalten keine interessanten Energiedaten, die errechneten und gemessenen AP_0 -Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

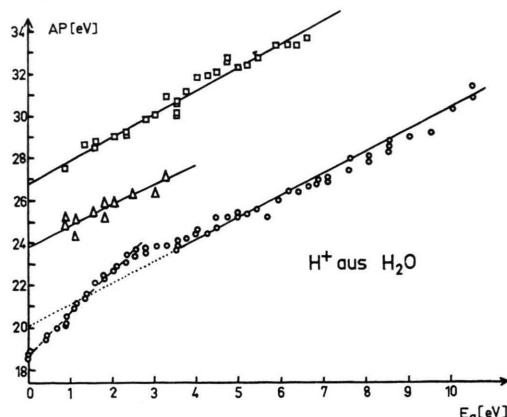


Abb. 4. $AP - E_a$ -Diagramm für H^+ aus H_2O . Die untere Kurve entspricht in ihrem oberen Teil ($E_a > 3 \text{ eV}$, Steigung 1,0) dem Zerfall in $\text{H}^+ + \text{OH}$ (Reaktion 1 der Tabelle 1), im unteren Teil (Steigung 2,0) der Reaktion $\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}$ (Bildung von H_2 aus H_2O an der Glühkathode). Die beiden oberen Kurven entsprechen den Reaktionen 2 und 3 der Tab. 1 (siehe Text).

¹² T. C. COTTRELL, The Strengths of Chemical Bonds, 2nd ed. Butterworths, London 1958.

¹³ S. N. FONER u. R. L. HUDSON, J. Chem. Phys. **25**, 602 (1956).

Für die Reaktion 1 kann nicht entschieden werden, ob das gefundene tiefste AP_0 in den Grundzustand von OH führt. Durch Zersetzung des H_2O -Dampfes an der heißen Kathode entsteht Wasserstoff. Anhand der Meßpunkte in Abb. 4 ist ersichtlich, daß die AP -Kurve mit der Steigung 2 beginnt, d. h. dieser Teil gehört zu H^+ aus H_2 [experimentell durch Elektronenstoß: H^+ aus H_2 : $18,0 - 18,1 \text{ eV}$ ¹⁹, hier $(18,6 \pm 0,3) \text{ eV}$]. Wegen dieses störenden Einflusses wurde zur Ermittlung des AP_0 durch die oberen Meßpunkte eine Gerade der Steigung 1,1 gelegt. Das führt zu einem AP_0 -Wert, der erheblich über dem berechneten Wert liegt. Daraus muß man schließen, daß das OH-Radikal schwingungsmäßig angeregt ist. Die gemessene Steigung entspricht ungefähr der berechneten, d. h. daß sich die innere Anregungsenergie des OH-Radikals mit zunehmender übertragener kinetischer Energie nicht ändert.

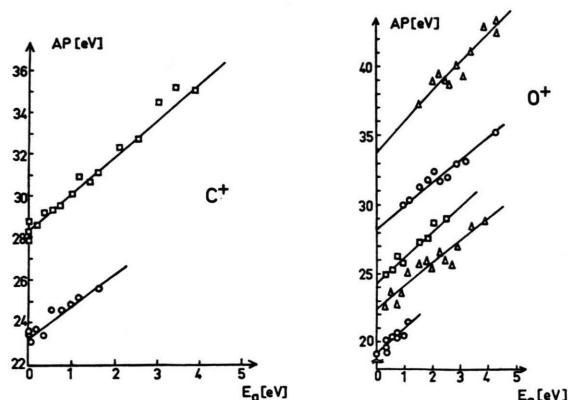
Das OH-Radikal, das aus Reaktion 2 entsteht, befindet sich entweder im elektronischen Zustand $A^2\Sigma^+$ mit ca. $(1,2 \pm 0,3) \text{ eV}$ Schwingungsenergie, oder es ist bereits dissoziiert ($\text{H}^+ + \text{H} + \text{O}^{(3P)}$, $AP_0 = 23,1 \text{ eV}$). Im Fall der Reaktion 6 ist bemerkenswert, daß der energetisch tiefste Dissoziationsprozeß in drei Teilchen, der gefunden wurde, zu angeregten O^+ -Ionen (2D) führt. Die Dissoziation in die Grundzustände aller Partner, also $\text{O}^{+(4S)} + 2 \text{ H}$ würde bei $22,9 \text{ eV}$ liegen und hat nach den vorliegenden Messungen einen nicht nachweisbaren Wirkungsquerschnitt, d. h. er beträgt maximal ein Fünftel des Wirkungsquerschnitts der Reaktion 6. Kein Doppelionisationsprozeß wurde im Fall des H_2O gefunden.

CO_2

Die Meßergebnisse sind in Tab. 2 und Abb. 5 wiedergegeben. Aus den beiden vorliegenden Meßwerten für AP_0 von C^+ läßt sich die Dissoziationsenergie von CO gewinnen unter Verwendung der gut bekannten Energiegrößen $I(\text{C}) = 11,3 \text{ eV}$, $D(\text{O}_2) = 5,1 \text{ eV}$ und $D(\text{O}-\text{CO}) = 5,5 \text{ eV}$ ¹². Man erhält aus dem AP_0 -Wert der Reaktion 1 $D(\text{CO}) = (11,5 \pm 0,2) \text{ eV}$ und aus Reaktion 2 $D(\text{CO}) = (11,4 \pm 0,2) \text{ eV}$. Bis vor kurzem¹¹ wurden verschiedene Dissoziationsenergien zwischen 9,1 und 11,1 eV diskutiert, der spektroskopische Wert von 11,108 eV gilt aber jetzt als gesichert.

¹⁹ F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press Inc., New York 1957.

| Nr. | Ion | AP_0 eV | Steigung ber. gem. | möglicher Prozeß Einsatzenergie in eV | AP_0 -Werte anderer Autoren in eV |
|-----|-----------------|--------------|--------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | C ⁺ | 23,2 ± 0,2 | 1,4 | 1,5 | C ⁺ (² P) + O ₂ (X) |
| 2 | C ⁺ | 28,2 ± 0,2 | | 1,7 | C ⁺ (² P) + 2 O(³ P) |
| 3 | O ⁺ | 19,1 ± 0,4 | 1,6 | 1,8 | 19,1 CO(X ¹ Σ ⁺) + O ⁺ (⁴ S) |
| | | | | | 18,4 + 0,8 ¹⁷ 19,0 ± 0,3 ⁷ [19,2 ± 0,3] ²² [19,6 ± 0,4] ²¹ 20,3 ± 0,4 ⁷ [20,3 ± 0,2] ²² |
| 4 | O ⁺ | 22,4 ± 0,3 | 1,6 | 1,6 | 22,4 CO(X ¹ Σ ⁺) + O ⁺ (² D) |
| 5 | O ⁺ | 24,3 ± 0,3 | 1,6 | 1,9 | 24,1 CO(X ¹ Σ ⁺) + O ⁺ (² P) |
| 6 | O ⁺ | 28,3 ± 0,3 | 1,6 | 1,5 | 27,1 CO(¹ A ¹ II) + O ⁺ (⁴ S) mit Schwingungsenergie |
| 7 | O ⁺ | 33,9 ± 0,3 | | 1,9 | intensiv O ⁺ + O + C + E ⁱ |
| 8 | CO ⁺ | 21,2 ± 0,3 | 2,8 | 2,7 | 19,5 CO ⁺ + O mit Schwingungsanregung oder 21,5 CO ⁺ + O(¹ D) |
| | | | | | [20,5] ²⁰ [20,4 ± 0,7] ²¹ |

Tab. 2. Dissoziative Ionisationsprozesse des CO₂.Ab. 5. AP - E_a-Diagramme für C⁺ und O⁺ aus CO₂.

Da die Reaktion 2 bei allen Anfangsenergien mit wesentlich höherer Intensität auftritt als die Reaktion 1 (Faktor 10), spielt offenbar die Abtrennung von molekularem Sauerstoff bei der dissoziativen Ionisation des CO₂ keine wesentliche Rolle (Rearrangement-Prozeß). O₂⁺ konnte wahrscheinlich aus demselben Grunde nicht nachgewiesen werden.

Mit großer kinetischer Energie treten die Reaktionen 6 und 7 auf, besonders die zuletzt genannte.

Energetisch könnte es sich hier um den Doppelionisationsprozeß CO⁺ + O⁺ (mindestens 33,1 eV) handeln. Da aber CO⁺ bei dieser Elektronenenergie nicht gefunden wurde, handelt es sich hier vermutlich um die Dissoziation des CO₂⁺-Ions in seine Bestandteile, wobei einer der Partner O⁺, O oder C elektronisch angeregt ist.

Äthan

Im Fall des Äthan wurde auf die detaillierte Angabe von Zerfallsprozessen verzichtet, weil die elektronischen Anregungszustände der Fragmentionen nur teilweise bekannt sind. Andererseits können diese Zustände langlebig genug sein, um ihre Energie teilweise in Form von Licht abzustrahlen. Aus energetischen Gründen lässt sich nur noch mit Sicherheit sagen, welche AP₀-Werte Zerfallsprozessen aus einfach geladenen Molekülien zuzuordnen sind (siehe Tab. 3).

FUCHS und TAUBERT⁵ fanden in der Anfangsenergieverteilung der H⁺-Ionen bei einer Elektronenstoßenergie von 70 eV einen Satelliten mit $E_a = 0,9$ eV und einen zweiten bei ca. $E_a = 3,25$ eV. Diese beiden Satelliten sind den gefundenen AP₀-Werten

¹⁴ H. D. SMYTH u. D. W. MULLER, Phys. Rev. **43**, 116 [1933].

¹⁵ M. COTTIN, J. Chem. Phys. **56**, 1024 (1959).

¹⁶ M. M. MANN, A. HUSTRULID u. J. T. TATE, Phys. Rev. **58**, 340 [1940].

¹⁷ J. APPELL, Doktorarbeit Universität Paris 1967 (Etude de l'ionisation dissociative de quelques molécules par la mesure de l'énergie des ions fragments).

¹⁸ W. C. PRICE u. T. M. SUGDEN, Trans. Faraday Soc. **44**, 108 (1948).

²⁰ T. KAMBARA, Proc. Phys. Soc. Japan **2**, 158 (1947).

²¹ H. D. SMYTH, Rev. Mod. Phys. **3**, 347 [1931].

²² G. L. WEISSLER, J. A. R. SAMSON, M. OGAWA u. G. P. COOK, J. Opt. Soc. Am. **49**, 339 [1959].

| Ion | $A P_0$ -Wert in eV | $A P_0$ -Werte anderer Autoren in eV |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| H^+ | $20,6 \pm 0,3$ 4 $34,9 \pm 0,5$ | $[20,9 \pm 1,0]^{23}$ — |
| CH^+ | $23,0 \pm 0,5$ e $28,1 \pm 0,5$ $35,1 \pm 2$ intensiv | $[24,5 \pm 1,0]^{23}$ |
| CH_2^+ | $14,6 \pm 0,2$ e thermisch $20,7 \pm 0,5$ e $24,5 \pm 0,5$ e $27,7 \pm 0,5$ | $16,2 \pm 1,0^{23}$ |
| CH_3^+ | $13,8 \pm 0,2$ e $18,0 \pm 0,5$ e $20,7 \pm 0,5$ e $25,6 \pm 1$ $28,3 \pm 0,5$ d intensiv | $[13,95 \text{ bis } 14,5]^{16}$ $14,65 \pm 0,03^{24}$ |
| C_2H_2^+ | $15,2 \pm 0,3$ e thermisch $23,9 \pm 0,4$ e | $28 \pm 5^{25}; 30 \pm 3^{26};$ $30,3 \pm 0,2^{27}$ |
| C_2H_3^+ | $15,5 \pm 0,4$ e thermisch $20,7 \pm 0,4$ e | $15,3 \text{ bis } 15,5^{19}$ |

Tab. 3. Dissoziative Ionisationsprozesse des Äthans. e bzw. d bedeutet, daß der Zerfall aus einem einfach bzw. doppelt geladenen Molekülionen erfolgt.

20,6 bzw. 34,9 eV zuzuordnen. Dieselben Autoren fanden einen schwach ausgeprägten CH^+ -Satelliten bei ca. 2,4 eV. Er dürfte den Prozessen mit $AP_0 = 28,1$ und 35,1 eV entstammen. CH_3^+ gibt bei $E_a = 2,3$ eV einen breiten Satelliten⁵. Er entsteht vermutlich aus der Überlagerung mehrerer Verteilungen. Das CH_3^+ -Ion entsteht mit verhältnismäßig großer Intensität und ist deshalb von mehreren Autoren beobachtet worden. KANDEL²⁴ fand beim niedrigsten AP_0 (14,65 eV) eine Anfangsenergie von 0,7 eV. Ein breiter Satellit besteht bei ca. $E_a = 2,4$ eV^{5, 25, 26}. Den Hauptbeitrag zu dieser Verteilung leistet der Prozeß mit dem AP_0 -Wert 28,3 eV. Der einfachste Dissoziationsvorgang aus einem doppelt geladenen Äthanmolekilion, nämlich $\text{C}_2\text{H}_6^{++} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CH}_3^+$, wobei die CH_3^+ -Ionen sich in ihren Grundzuständen befinden (23,6 eV), konnte nicht nachgewiesen werden. Er muß somit, wenn er überhaupt auftritt, äußerst intensitätsschwach sein.

$$\begin{aligned}
 n=1: \quad & \text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N}^+(3\text{P}) + \text{N}^+(4\text{S}) + 2e^-; \quad AP_0^{(1)} = (24.4 \pm 0.1) \text{ eV}; \\
 n=2: \quad & \text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N}^+(3\text{P}) + \text{N}^+(2\text{D}) + 2e^-; \quad AP_0^{(2)} = (26.7 \pm 0.2) \text{ eV}; \\
 n=3: \quad & \text{N}_2 + e^- \rightarrow \text{N}^+(1\text{S}) + \text{N}^+(4\text{S}) + 2e^-; \\
 & \quad \rightarrow \text{N}^+(1\text{D}) + \text{N}^+(2\text{D}) + 2e^-; \quad AP_0^{(3)} = (28.3 \pm 0.3) \text{ eV}.
 \end{aligned}$$

²³ J. A. HIPPLE, Phys. Rev. **53** 530 (1938).

²⁴ R. J. KANDEL, J. Chem. Phys. **22**, 1496 [1954].

25 F. L. MOHLER et al., J. Chem. Phys. **22**, 394 (1954).

²⁶ T. TSUCHIYA, Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 1221 (1962).

Bestimmung von Wirkungsquerschnitten

Die Messung der Steigungen innerhalb einer Ionisierungskurve (bei jeweils fest eingestellter Anfangsenergie) ermöglicht die Bestimmung von Wirkungsquerschnitten für dissoziative Ionisationsprozesse, die zum gleichen Ion, aber zu verschiedenen angeregten Reaktionspartnern führen.

Die Abhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnitts $\sigma(E; E_a)$ von der Elektronenenergie E bei festgehaltenem E_a ist unter Annahme linearen Schwellenverhaltens und für homonukleare zweiatomige Moleküle

$$\sigma(E; E_a) dE_a = \sum_n P_n(E_a) (E - A P_0^{(n)} - 2 E_a) dE_a ,$$

wobei P_n die Übergangswahrscheinlichkeit in einen abstoßenden Zustand ist, der auf die Dissoziations-asymptote n führt. Diskriminiert man nicht bezüglich E_a , so erhält man

$$\sigma(E) = \sum_n \sigma_n(E) \quad (3)$$

mit

$$\sigma_n(E) = \int_0^{E-AP_0^{(n)}} P_n(E_a) (E - AP_0^{(n)} - E_a) dE_a. \quad (4)$$

Aus den Gln. (3) und (4) folgt

$$\frac{d^2\sigma(E)}{dE^2} = \sum_n p_n(E_a) = p_1(1 + P_2/P_1 + P_3/P_1 + \dots). \quad (5)$$

Die Größen P_2/P_1 , $P_3/P_1, \dots$ entnimmt man den gemessenen Steigungen der Ionisierungskurven (bei festgehaltenem E_a), $d^2\sigma(E)/dE^2$ einer Messung von $\sigma(E)$ in absoluten Einheiten, die von RAPP et al. 8 für N^+ und O^+ ($E_a \geq 0,25$ eV) aus N_2 bzw. O_2 durchgeführt wurde. Der absolute Wert für P_1 und damit P_2 , P_3 , ... ergibt sich dann aus Gl. (5). Integration gemäß Gl. (4) führt zu $\sigma_n(E)$.

Im Fall der dissoziativen Ionisation von N_2 unterhalb 40 eV Elektronenenergie lassen sich die drei folgenden Reaktionen in den Ionisierungskurven gut trennen und die AP_0 -Werte bestimmen:

Dasselbe gilt für die folgenden Sauerstoffreaktionen:

$$\begin{aligned}
 n = 1: \text{O}_2 + \text{e}^- &\rightarrow \text{O}^{+(4\text{S})} + \text{O}^{(3\text{P})} + 2\text{e}^-; \quad AP_0^{(1)} = (18,9 \pm 0,2) \text{ eV}; \\
 n = 2: \text{O}_2 + \text{e}^- &\rightarrow \text{O}^{+(4\text{S})} + \text{O}^{(1\text{D})} + 2\text{e}^-; \\
 &\rightarrow \text{O}^{+(2\text{D})} + \text{O}^{(3\text{P})} + 2\text{e}^-; \quad AP_0^{(2)} = (21,3 \pm 0,4) \text{ eV}; \\
 n = 3: \text{O}_2 + \text{e}^- &\rightarrow \text{O}^{+(2\text{P})} + \text{O}^{(3\text{P})} + 2\text{e}^-; \\
 &\rightarrow \text{O}^{+(2\text{D})} + \text{O}^{(1\text{D})} + 2\text{e}^-; \quad AP_0^{(3)} = (23,7 \pm 0,3) \text{ eV}.
 \end{aligned}$$

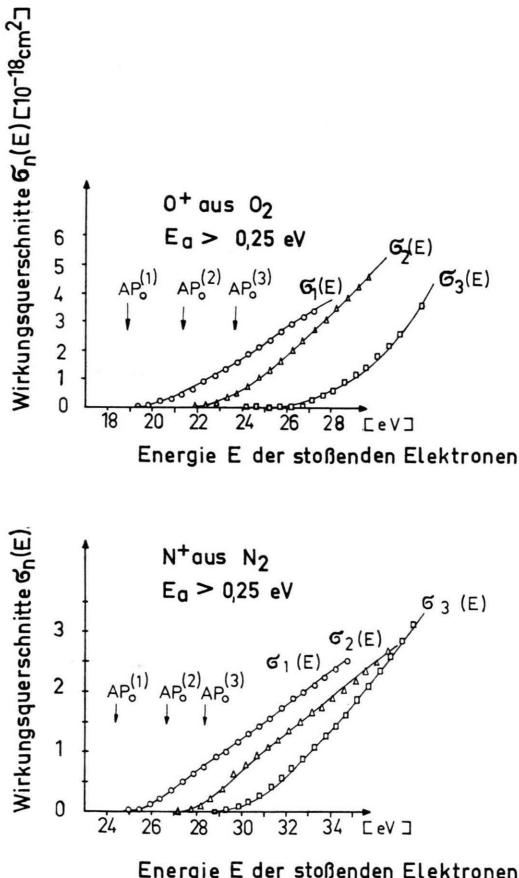


Abb. 6. Energieabhängigkeiten einiger absoluter, totaler Wirkungsquerschnitte für die dissoziative Ionisation von O_2 und N_2 , wobei sich die Reaktionsprodukte in verschiedenen elektronischen Zuständen ($n = 1, 2, 3$ mit $AP_0^{(n)}$, siehe Reaktionsgleichungen im Text) befinden. Die Messungen beginnen $0,5 \text{ eV}$ oberhalb $AP_0^{(n)}$, weil die beiden Fragmente eine Mindestenergie E_a von $2 \cdot 0,25 \text{ eV}$ haben.

Die $\sigma_n(E)$ dieser Reaktionen sind in der Abb. 6 wiedergegeben. Die größte Unsicherheit liegt in der unbekannten Winkelverteilung der Bruchstückionen (gegen die Richtung des einfallenden Elektronenstrahls) aus den verschiedenen Einzelprozessen. Nach Messungen von KIEFFER und VAN BRUNT²⁸ ist die Anisotropie der Summe der N^+ -Ionen aus allen Prozessen für Elektronenenergie oberhalb 60 eV nicht sehr groß. Dieses Ergebnis braucht jedoch weder für die Einzelprozesse noch für kleine Elektronenenergien zu gelten. Eine starke Anisotropie der Ionisierungswahrscheinlichkeit könnte deshalb einen zusätzlichen Fehler von möglicherweise etwa 50% bedeuten, der bei weitem die Meßfehler überwiegt.

Die Wirkungsquerschnitte für Doppelionisation bei gleichzeitiger Fragmentierung von O_2 , H_2O und CO_2 in schnelle Bruchstücke sind kleiner als ca. 10^{-19} cm^2 . Dagegen ist der Wirkungsquerschnitt für $\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+(3\text{P})} + \text{N}^{+(3\text{P})}$ ungefähr $2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ bei 45 eV Elektronenenergie (5 eV über der Schwelle).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

²³ J. A. HIPPLE, Phys. Rev. 53, 530 [1938].