

nicht wesentlich erhöht ist, abgesehen von den Linien mit höheren Ausgangsniveaus ( $7s^1S$  und  $4d^3D$ ), die von der höherenergetischen elektrodenlosen Entladung stärker angeregt werden können.

### 2.5. Spektroskopische Anwendungen: Raman-Linien farbiger Substanzen

Mit Hilfe der elektrodenlosen He-Entladung gelang es, Raman-Messungen an mit den üblichen Methoden schwer zugänglichen farbigen Substanzen durchzuführen. Untersucht wurden die  $NO_2$ -Valenzschwingungen der gelbfärbten Benzolderivate Ni-

trobenzol, m-Dinitrobenzol und p-Dinitrobenzol, ferner rote Substanzen wie  $\beta$ -Carotin (Pro-Vitamin A) und Azobenzol, bei denen keinerlei photochemische Zersetzung während der Bestrahlung festzustellen war.

Eine Begrenzung Raman-spektroskopischer Anwendungsmöglichkeiten liegt im Auftreten von  $He_2^+$ -Banden und störenden Linien, die Gasverunreinigungen zugeordnet werden müssen.

Für die Überlassung von Institutsmitteln und großzügige Förderung danken wir Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, herzlich.

## Wechselwirkung kondensierter Molekularstrahlen mit festen Oberflächen

E. W. BECKER, R. KLINGELHÖFER UND H. MAYER

Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **23 a**, 274–279 [1968]; eingegangen am 16. November 1967)

The reflection of a beam of nitrogen clusters from a polished stainless steel surface is investigated. The scattered flux shows a strong maximum at an angle of reflection almost  $90^\circ$ , independent of angle of incidence. The mean velocity of the reflected beam is about equal to the tangential velocity component of the incident beam. Measurements with increased background pressure demonstrate that the reflected beam still consists essentially of clusters.

Durch Expansion von Gasen aus Düsen und Überführung des Strahlkernes ins Hochvakuum lassen sich unter geeigneten Bedingungen „kondensierte Molekularstrahlen“ herstellen<sup>1,2</sup>. Sie bestehen aus Molekülagglomeraten, in denen die Einzelteilchen durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die Zahl der Einzelteilchen pro Agglomerat kann dabei viele Tausend betragen<sup>3</sup>.

Für die Anwendung dieser Strahlen in der Grundlagenforschung und in der Plasmaphysik<sup>4–6</sup> interessiert die Frage, wie die Agglomerate sich beim Auftreffen auf glatte Oberflächen verhalten. In der vorliegenden Arbeit werden entsprechende Untersuchungen mit kondensierten Stickstoffmolekularstrahlen unter Verwendung polierter V2A-Stahl-Oberflächen durchgeführt. Messungen der Winkelverteilung

und der Geschwindigkeit der reflektierten Teilchen zeigen, daß die Agglomerate beim Auftreffen auf eine glatte Oberfläche den größten Teil der Normalkomponente ihrer Geschwindigkeit verlieren, während die Tangentialkomponente weitgehend erhalten bleibt. Das Stromdichtemaximum des reflektierten Strahls liegt also, unabhängig vom Einfallswinkel, bei einem Reflexionswinkel von nahezu  $90^\circ$ .

Durch die räumliche Konzentrierung der Strahlmaterie in unmittelbarer Nachbarschaft der Oberfläche kann die Stromdichte des Strahls beträchtlich erhöht werden. Messungen der Persistenz des reflektierten Strahls in einem Streugas zeigen, daß der Strahl auch nach der Wechselwirkung mit der Oberfläche noch überwiegend aus Molekülagglomeraten besteht.

<sup>1</sup> E. W. BECKER, K. BIER u. W. HENKES, Z. Phys. **146**, 333 [1956].

<sup>2</sup> E. W. BECKER, R. KLINGELHÖFER u. P. LOHSE, Z. Naturforsch. **17 a**, 432 [1962].

<sup>3</sup> H. BURGHOF u. J. GSPANN, Z. Naturforsch. **22 a**, 684 [1967].

<sup>4</sup> E. W. BECKER, Beams of Condensed Matter in High Vacuum, Brookhaven Conf. on Molecular Beams, Heidelberg 1959.

<sup>5</sup> W. HENKES, Phys. Letters **12**, 322 [1964].

<sup>6</sup> E. W. BECKER u. R. KLINGELHÖFER, J. Nucl. Energy **8**, 413 [1966].



## 1. Apparatur

Das Strahlerzeugungssystem wurde in einer früheren Arbeit<sup>7</sup> beschrieben. Der in senkrechter Richtung verlaufende Agglomeratstrahl wird von dem Reflektor umgelenkt. Die Verteilung der Molekelstromdichte kann mit einem Staurohr (Öffnung: 0,5 mm) gemessen werden, das mit einem Membranmikromanometer<sup>8</sup> verbunden ist.

Als Ausgangsmaterial für die Erzeugung des kondensierten Stickstoffstrahls dient bei den meisten Versuchen ein Gemisch aus 20 Mol-% Stickstoff und 80 Mol-% Wasserstoff. Der als Kondensationshilfe benutzte Wasserstoff scheidet bereits in den beiden ersten Druckstufen des Strahlerzeugungssystems weitgehend aus dem Strahl aus<sup>2</sup>. Die Düse wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Kryostat zur Aufnahme des flüssigen Stickstoffs kann mit Überdruck betrieben werden, wodurch der Einlaßdruck des Strahlgas, bei der der Stickstoff in der Düsenzuleitung auszukondensieren beginnt, heraufgesetzt wird. Die Versuche mit dem Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch werden bei 4,5 und 8,0 ata Einlaßdruck durchgeführt. Der Kühlbaddruck, der durch einen Manostat konstant gehalten wird, beträgt dabei 1,03 bzw. 2,0 ata (1 ata = 735 mm Hg).

Der Reflektor ist auf einem Schlitten montiert, der in der Einfallsebene rechtwinklig zur Einfallsrichtung verschoben werden kann. Mit dieser Vorrichtung läßt sich der Reflektor justieren und, zur Messung der Stromdichte des nicht abgelenkten Strahls, aus dem Strahlbereich herausfahren. Der Reflektor ist auf dem Schlitten drehbar angebracht, wobei die Drehachse in der Reflektoroberfläche liegt. Der Abstand Düsenmündung – Drehachse beträgt 12,8 cm. Die Änderung des Einfallwinkels durch Verstellen des Reflektors gegenüber dem Strahl kann nur bei geöffneter Vakuumkammer vorgenommen werden.

Der Auffänger läßt sich azimutal bzw. parallel zur Drehachse des Reflektors bewegen. Der Reflektor wird bei der Justierung so in den Strahl gebracht, daß die Strahlachse die Drehachse schneidet. Der Abstand zwischen der Drehachse und der Auffängermündung beträgt bei der Untersuchung der Winkelverteilung der umgelenkten Teilchen 3,3 cm.

Zur Messung der mittleren Agglomeratgeschwindigkeit wird der Strahl 5,5 cm oberhalb der Reflek-

tordrehachse mit einer Elektronenkanone rechtwinklig zur Ausbreitungsrichtung des Strahls für 10  $\mu$ s mit Elektronen beschossen. Die etwa 1 mm lange Markierung kann nach Durchlaufen eines Weges von 24,7 cm mit einem Ionisationsdurchflußdetektor nachgewiesen werden, der an Stelle des Manometerauffängers angebracht und in gleicher Weise bewegt wird. Die Triggerung der Zeitablenkung des zum Nachweis benutzten Oszillographen erfolgt durch das Steuergerät für den Elektronenimpuls. Bei den Profilmessungen wird der Ionisationsdurchflußdetektor zur Kontrolle des Düsentastverhältnisses verwendet. Er ist dann am Boden der Vakuumkammer im Bereich des ungestörten Strahls fest montiert.

Zur Verminderung der erforderlichen Pumpkapazität werden die Strahlen im Impulsbetrieb erzeugt. Die Düse ist dazu mit einem Schnellschlußventil<sup>9</sup> versehen, das bei allen Versuchen in Abständen von 1,8 s für 7 ms geöffnet wird. Bei den Messungen mit der Kombination aus Staurohr und Membranmikromanometer bewirkt die große Trägheit dieses Systems eine zeitliche Mittelung. Die Anordnung wurde mit einem nicht kondensierten Ofenstrahl bekannter Intensität geeicht. Da die Agglomerate in dem Auffänger mit Sicherheit verdampfen, wird mit der Kombination aus Staurohr und Membranmikromanometer auch bei den kondensierten Strahlen die Molekelstromdichte gemessen.

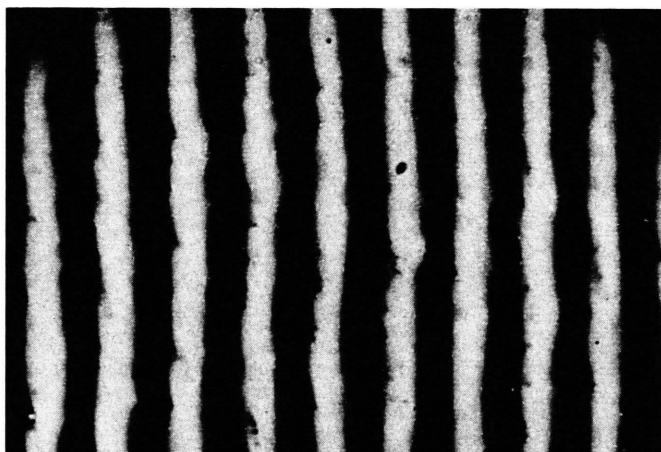


Abb. 1. Michelson-Interferogramm eines repräsentativen Teils der Oberfläche des V 2 A-Stahl-Reflektors. Die Wellenlänge des verwendeten Lichts beträgt  $\lambda = 535$  nm.

<sup>7</sup> R. KLINGELHÖFER, Beiträge aus der Plasmaphysik, Heft 4/1966, S. 261.

<sup>8</sup> E. W. BECKER u. K. BIER, Z. Naturforsch. **9 a**, 975 [1954].

<sup>9</sup> O. HAGENA, Z. Angew. Physik **16**, 183 [1963].

Als Reflektor dient eine polierte V2A-Stahlplatte von  $1,6 \cdot 2,0 \text{ cm}^2$  Größe. Die V2A-Platte wurde mit Diamantschleifpaste von  $1/4 \mu$  maximaler Korngröße rotationspoliert\*. Abb. 1 zeigt das Michelson-Interferogramm\*\* eines repräsentativen Ausschnittes der Oberfläche. Der Reflektor kann mit einer auf seiner Rückseite angebrachten Heizpatrone erwärmt, oder durch eine Kupferverbindung mit dem Stickstoffbad abgekühlt werden. Die mittlere Temperatur des Reflektors wird mit einem Thermoelement bestimmt.

## 2. Experimente

### a) Winkelverteilung

In Abb. 2 ist als Ordinate das Verhältnis der Stromdichte des umgelenkten Strahls zu der in gleichem Abstand von der Düse gemessenen maximalen Stromdichte des nichtumgelenkten Strahls („normierte Stromdichte“) aufgetragen. Abszisse ist der Reflexionswinkel  $\alpha_r$ , bzw. die Koordinate  $x_{\perp}$  recht-

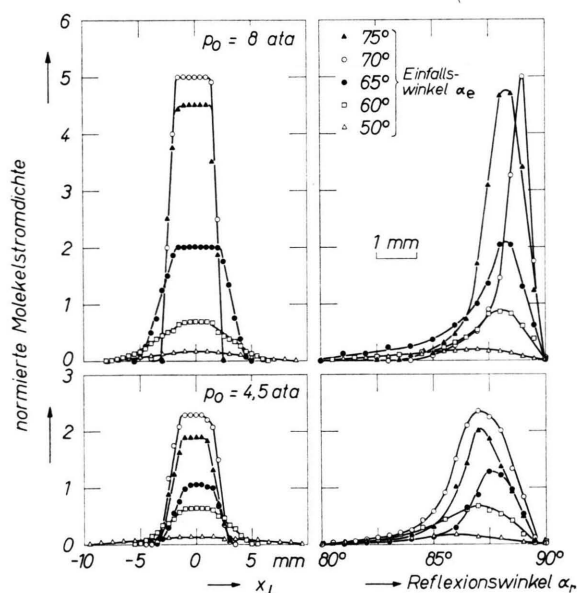


Abb. 2. Verhältnis der Molekelstromdichte des reflektierten Strahls zu der in gleichem Abstand gemessenen Molekelstromdichte des einfallenden Strahls („normierte Stromdichte“) in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel  $\alpha_r$  bzw. von der Koordinate  $x_{\perp}$  rechtwinklig zur Einfallsebene. Reflektor auf Zimmertemperatur; Entfernung Reflektordrehachse—Auffänger = 3,3 cm.  $p_0$  = Einlaßdruck des  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Gemisches.

\* Für das Polieren der Platten danken wir Herrn HÜNLICH vom Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe.

winklig zur Einfallsebene. Parameter ist der Einfallswinkel  $\alpha_e$ , der zwischen  $50$  und  $75^\circ$  variiert wird. Er ist nach oben durch die endliche Ausdehnung des Reflektors begrenzt. Einfallswinkel und Reflexionswinkel werden, wie üblich, gegen das Einfallslot gemessen. Der Reflektor wurde bei diesen Experimenten auf Zimmertemperatur gehalten.

Man bemerkt, daß das Stromdichtemaximum für alle Einfallswinkel bei einem Reflexionswinkel oberhalb  $85^\circ$  liegt. Bei beiden Einlaßdrücken werden mit großen Einfallswinkeln erheblich über 1 liegende normierte Stromdichten erreicht. Die Umlenkung bewirkt also unter diesen Bedingungen eine Steigerung der Stromdichte des Strahls. Die maximale Stromdichte des reflektierten Strahls steigt beim Übergang von  $\alpha_e = 75^\circ$  auf  $70^\circ$  etwas an, fällt dann aber bei einer weiteren Verkleinerung des Einfallswinkels auf Werte von einigen Prozent ab. Der leichte Abfall des Stromdichtemaximums beim Übergang von  $\alpha_e = 70^\circ$  auf  $75^\circ$  ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß bei sehr großen Einfallswinkeln die weniger gut polierten Randzonen des Reflektors getroffen werden.

Für große Einfallswinkel zeigen die Stromdichteprofile in der Einfallsebene eine Verkleinerung der Halbwertsbreite gegenüber dem nicht-reflektierten Strahl. In der Ebene senkrecht dazu stimmen die Halbwertsbreiten der Stromdichteprofile von einfallendem und reflektiertem Strahl bei großen Einfallswinkeln praktisch überein. Mit abnehmendem Einfallswinkel zeigt die Stromdichteverteilung in beiden Richtungen eine Aufweitung. Aus Abb. 3 geht hervor, daß eine Erhöhung der Reflektortemperatur von

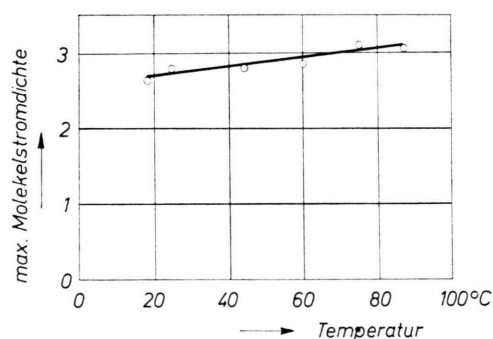


Abb. 3. Abhängigkeit der maximalen Molekelstromdichte (willkürliche Einheit) von der Temperatur des Reflektors.

\*\* Wir danken Herrn Dr. PETZOW vom MPI für Sondermetalle, Stuttgart, für seine Unterstützung bei der Herstellung polierter Oberflächen und der Aufnahme der Interferogramme.

Zimmertemperatur auf 90 °C, die Maximalintensität des reflektierten Strahls um etwa 15% erhöht. Gleichzeitig beobachtet man eine schwache Einschnürung des reflektierten Strahls in der Einfallsebene. Bei Abkühlung des Reflektors unter Zimmertemperatur durch metallische Verbindungen mit dem Kühlbad läßt sich kein reflektierter Strahl nachweisen.

### b) Geschwindigkeit

Das Oszillogramm in Abb. 4 zeigt das Ausgangssignal des zur Messung der Teilchengeschwindigkeit benutzten Ionisationsdurchflußdetektors. Die obere Spur ist das Signal des einfallenden, die untere die des reflektierten Strahls. Die mit der Elek-

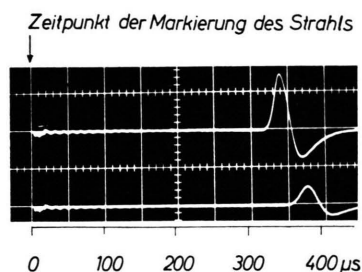


Abb. 4. Laufzeitmessung am einfallenden (oben) und am reflektierten Strahl (unten). Die Ordinate zeigt das Signal des Ionisationsdurchflußdetektors. Abszisse: 50  $\mu\text{sec}$ /Rastereinheit.

tronenmarkierung ermittelte Geschwindigkeit des einfallenden Strahls stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der durch mechanische Markierung<sup>2</sup> bestimmten überein, wenn zur Auswertung der Zeitpunkt benutzt wird, bei dem sich das Oszillographensignal in Abb. 4 gerade über die Nulllinie zu erheben beginnt.

Tab. 1 zeigt für das verwendete Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch einen Vergleich der Teilchengeschwindigkeiten von einfallendem und reflektiertem Strahl für die Einfallswinkel 60° und 70° bei einem Ein-

Strahlgas	$\alpha^\circ$	$v$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	$v'$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	$v \cdot \sin \alpha^\circ$ ( $\text{ms}^{-1}$ )
$\text{N}_2$	60°	405	354	350
Gemische				
20% $\text{N}_2$	60°	758	690	705
+ 80% $\text{H}_2$	70°	772	668	648

Tab. 1. Einfluß der Umlenkung auf die Geschwindigkeit kondensierter Stickstoffmolekularstrahlen, die mit reinem Stickstoff bzw. einem Gemisch aus 20%  $\text{N}_2$  und 80%  $\text{H}_2$  erzeugt wurden.  $v$  und  $v'$  sind die Geschwindigkeiten der einfallenden bzw. reflektierten Strahlen.  $\alpha_e$  = Einfallswinkel<sup>10</sup>.

laßdruck von 8 ata. Daneben sind entsprechende Zahlen für einen Strahl angegeben, der mit reinem Stickstoff als Ausgangsgas bei einem Einlaßdruck von 1 ata und einem Baddruck von 1,03 ata erzeugt wurde. Der Reflektor hatte bei allen in Tab. 1 erfaßten Experimenten Zimmertemperatur. Bei der Berechnung der Geschwindigkeiten der reflektierten Strahlen wurde die Tatsache berücksichtigt, daß die Strahlen von der Markierungsstelle bis zur Umlenkung mit den Geschwindigkeiten der einfallenden Strahlen laufen.

In allen Fällen wird die Teilchengeschwindigkeit durch die Reflexion deutlich verkleinert. In der letzten Spalte der Tabelle ist die Tangentialkomponente der Geschwindigkeiten der einfallenden Strahlen angegeben ( $v \sin \alpha_e$ ). Man bemerkt, daß die letzten beiden Spalten der Tabelle annähernd übereinstimmen. Das bedeutet, daß die Tangentialkomponente der Geschwindigkeit der auftreffenden Teilchen praktisch erhalten bleibt, während die Normalkomponente bei der Reflexion nahezu auf Null reduziert wird.

### c) Persistenz

In einer früheren Untersuchung<sup>2</sup> wurde gezeigt, daß kondensierte Molekularstrahlen beim Durchgang durch ein Streugas wesentlich weniger beeinflusst werden als nicht kondensierte. Die Untersuchung der Persistenz des Strahls beim Durchgang durch ein Streugas ist also eine einfache Methode zur Feststellung seines Kondensationszustandes. Sie wurde in der vorliegenden Arbeit zur Entscheidung der Frage angewendet, ob der kondensierte Molekularstrahl auch nach der Umlenkung an einer festen Oberfläche noch aus Agglomeraten besteht.

Bei diesen Untersuchungen befand sich der Auffänger des Membranmikromanometers in 18,5 cm Entfernung von der Reflektorachse. Der Kammerdruck wurde durch teilweises Schließen des zwischen der Kammer und der Diffusionspumpe liegenden Ventils erhöht.

Abb. 5 zeigt, daß eine Erhöhung des Kammerdruckes von  $5 \cdot 10^{-6}$  auf  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr das Stromdichteprofil des umgelenkten Strahls auf der Seite großer Reflexionswinkel praktisch nicht beeinflusst. Dagegen zeigt sich eine Abschwächung des Strahls

<sup>10</sup> Die beiden Gemischversuche mit verschiedenen Einfallswinkeln  $\alpha_e$  wurden an verschiedenen Tagen durchgeführt. Der Unterschied in den Angaben für die Geschwindigkeit  $v$  des einfallenden Strahls liegt innerhalb der Fehlergrenze der Auswertung der Oszillogramme.

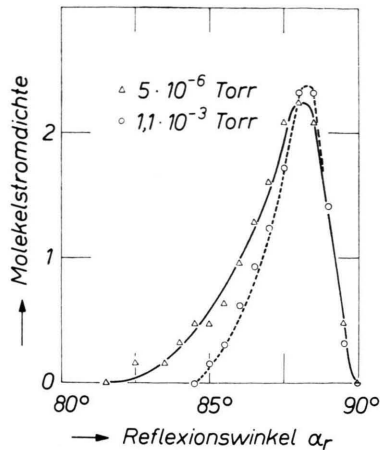


Abb. 5. Stromdichteprofil (willkürliche Einheit) des reflektierten Strahls in 18,5 cm Entfernung vom Reflektor bei verschiedenen Drücken in der Vakuumkammer. Einlaßdruck des  $N_2/H_2$ -Gemisches = 8 ata,  $\alpha_e = 70^\circ$ .

auf der Seite kleiner Reflexionswinkel. Beim verwendeten Produkt aus Kammerdruck und Laufweg werden unkondensierte Stickstoffmolekularstrahlen so stark gestreut, daß sie mit der benutzten Nachweis-anordnung nicht mehr als Strahl zu erkennen sind.

### 3. Diskussion

Integriert man die in Abb. 2 gezeigten Stromdichteprofile über die Koordinatenbereiche, in denen das Membranmikromanometer eine außerhalb der Fehlergrenze liegende Anzeige liefert und dividiert durch die Stromstärken der einfallenden Strahlen, so erhält man unbenannte Zahlen, die im folgenden als Reflexionskoeffizient bezeichnet werden. Der Verlauf des Reflexionskoeffizienten ist in Abb. 6 dargestellt. Er erreicht für den höheren Einlaßdruck bei  $\alpha_e = 75^\circ$  nahezu den Wert 1. Mit dem niedrigen Ein-

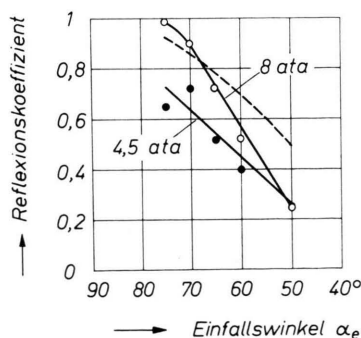


Abb. 6. Der Reflexionskoeffizient in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\alpha_e$  bei einem Einlaßdruck des  $N_2/H_2$ -Gemisches von 8,0 bzw. 4,5 ata. Gestrichelte Kurve siehe Text.

laßdruck wird dagegen nur ein Maximalwert von etwa 0,7 erzielt. Bei  $\alpha_e = 50^\circ$  ist der Reflexionskoeffizient für beide Einlaßdrücke auf etwa 0,25 abgefallen.

In Abb. 6 ist gestrichelt der Verlauf eines Reflexionskoeffizienten eingetragen, der unter der Voraussetzung berechnet wurde, daß die zur Normalkomponente der Geschwindigkeit der auf den Reflektor treffenden Teilchen gehörende Bewegungsenergie zur teilweisen Verdampfung eines aus makroskopischem festen Stickstoff bestehenden Agglomeratmaterials verwendet wird, und daß das verdampfte Material nicht nachgewiesen werden kann. Man bemerkt, daß der so berechnete Reflexionskoeffizient in dem untersuchten Winkelbereich nur bis auf etwa 0,5 abfällt. Der Unterschied gegenüber dem experimentellen Ergebnis dürfte, außer auf der zu groß angenommenen Verdampfungswärme, auf mechanischen Fehlern der Reflektoroberfläche beruhen. Da erwartet werden kann, daß der Einfluß der Fehlstellen mit zunehmendem Verhältnis von Agglomerat zu Fehlstellendurchmesser kleiner wird, beruht die Abhängigkeit des Reflexionskoeffizienten vom Einlaßdruck vermutlich auf einer Zunahme der mittleren Agglomeratgröße beim Übergang von 4,5 zu 8,0 ata Einlaßdruck. Die stärkere Winkelabhängigkeit des experimentell ermittelten Reflexionskoeffizienten ergibt sich im Rahmen dieser Vorstellung dadurch, daß die für den Strahl sichtbare Ausdehnung der Fehlstellen bei der Vergrößerung des Einfallswinkels abnimmt.

Für die Annahme, daß die Agglomerate bei der Umlenkung keine wesentliche Energie von der Wand übernehmen, spricht die Tatsache, daß eine Aufheizung des Reflektors die maximale Stromdichte des reflektierten Strahls nicht vermindert, sondern sogar etwas erhöht (Abb. 3). Die Integration der entsprechenden Stromdichteverteilung zeigt, daß der effektive Reflexionskoeffizient bei der Temperaturerhöhung praktisch konstant bleibt.

Der positive Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Stromdichte des reflektierten Strahls dürfte auf der Befreiung der Reflektoroberfläche von Pumpenöl oder anderen Verunreinigungen beruhen. Entsprechend läßt sich die negative Wirkung der Temperaturerniedrigung mit einer stärkeren Verschmutzung der Oberfläche erklären, die sich bei längerer Versuchszeit auch durch eine deutliche Verminderung des Oberflächenglanzes bemerkbar macht.

Die Abhängigkeit der Persistenz des reflektierten Strahls vom Reflexionswinkel (Abb. 5) spricht dafür, daß die kleineren Agglomerate und der nicht kondensierte Anteil des reflektierten Strahls eine andere Winkelverteilung haben als die größeren Agglomerate. Durch Ausblenden entsprechender Winkelbereiche nach der Reflexion sollten sich daher Strahlen mit verschiedener mittlerer Teilchengröße herstellen lassen.

Versuche mit verschiedenen Reflektoren zeigen, daß die Reflexionseigenschaften stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängen. Es erscheint deshalb nicht ausgeschlossen, daß man mit glatteren Reflektoroberflächen bei großen Einfallswinkeln eine noch stärkere Einschnürung des reflektierten Strahls erzielen kann, so daß es möglich sein sollte, Agglomeratstrahlen räumlich zu fokussieren.

## Massenspektrometrische Untersuchungen an Kondensationsprodukten von Aceton

HANS KNOF und BERND MAIWALD\*

I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **23 a**, 279—282 [1968]; eingegangen am 23. September 1967)

Mass spectra of positive and negative ions from acetone fragments are well known. This paper is concerned with heavy ions beyond the acetone mass (58). Positive ions generated by electron impact at 130 eV can be divided into groups which correspond each other through a multiple of mass 14. For negative ions the lightest mass of each group can be identified as a complex of carbon atoms as is known by measurements with high frequency sparses between graphite electrodes. The nature of these heavy ions is shown to be complexes of molecules bounded by intermolecular forces. This could be verified by measurements of the pressure dependence of the ion current.

Molekülkomplexe, deren Einzelmoleküle untereinander nur durch Van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden, sind bereits an  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Ar,  $\text{N}_2$  und anderen Gasen und an Gasgemischen beobachtet worden<sup>1-5</sup>. Der Nachweis der Ionen erfolgte entweder mit einem Massenspektrometer oder mit einer elektrischen Gegenfeldmethode.

Während die bisherigen Versuche an Atomen und einfachen Molekülen durchgeführt wurden, beschreibt diese Arbeit Versuche mit Aceton.

Die meisten Massenlinien mit Massen oberhalb der Acetonmasse wurden bisher durch Feldionisation erhalten<sup>6</sup>. Die Ionen oberhalb der Acetonmasse waren wesentlich instabiler und damit schlechter reproduzierbar als die Ionen unterhalb der Acetonmasse. Die Bildung der schweren Ionen wird auf katalytische Effekte der Schneidenoberfläche der Feldionenquelle zurückgeführt.

Unsere Messungen an Aceton wurden mit einem speziellen Massenspektrometer durchgeführt. Es ge-

stattet durch differentiell Pumpen in Verbindung mit einer Molekularstrahltechnik insbesondere instabile Moleküle und Molekülkomplexe zu untersuchen.

Es wurde Aceton<sup>7</sup> mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,5% benutzt. Als Trägergas wurde nachgereinigter Stickstoff oder Argon verwendet, dessen Reinheitsgrad mit dem Massenspektrometer direkt überprüft wurde und keine für diese Versuche störenden Verunreinigungen enthielt.

a) *Positive Ionen*: Positive Ionen wurden durch Elektronenstoß mit Energien von 60 bis 200 eV, jedoch meist bei 100 eV erzeugt. Die Elektronenströme betragen dabei 0,1 bis 60  $\mu\text{A}$ . Der Linienreichtum des Massenspektrums für positive Ionen geht weit über die Zahl der bisher veröffentlichten Massenlinien mit Massen oberhalb des Molekulargewichtes von Aceton ( $M=58$ ) hinaus. Dieses Spektrum wurde mit einer Elektronenenergie von 130 eV aufgenommen. Abb. 1 zeigt die gut aufge-

\* Diplomarbeit 1968.

<sup>1</sup> E. W. BECKER, K. BIER u. W. HENKES, Z. Phys. **146**, 333 [1956].

<sup>2</sup> W. HENKES, Z. Naturforsch. **16 a**, 842 [1961]; **17 a**, 786 [1962].

<sup>3</sup> F. T. GREENE u. F. A. MILNE, J. Chem. Phys. **39**, 3150 [1963].

<sup>4</sup> R. E. LECKENBY, E. J. ROBBINS u. P. A. TREVALION, Proc. Roy. Soc. London **1280**, 409 [1964].

<sup>5</sup> J. BAUCHERT u. O.-F. HAGEN, Z. Naturforsch. **20 a**, 1135 [1965].

<sup>6</sup> J. H. BEYNON, A. E. FONTAINE u. B. E. JOB, Z. Naturforsch. **21 a**, 776 [1966].

<sup>7</sup> Firma Merck, Darmstadt, Aceton p. a.