

6. Zusammenfassung und experimentelle Realisierungsmöglichkeit

Es wird die Theorie der zylindrischen Photoionisationskammer bei so hoher Dichte beschrieben, daß die mittlere freie Weglänge als klein gegenüber allen anderen Längen, einschließlich der Debye-Länge, angenommen werden kann. In den dimensionslosen Grundgleichungen tritt ein Parameter α auf, der im allgemeinen sehr große Werte annimmt, so daß die Behandlung des Problems nach den Methoden der singulären Störungstheorie erfolgen kann. Die Theorie liefert explizite Ausdrücke für die Teilchendichten und die Gleichung der Charakteristik in Parameterdarstellung. Aus dem Verhältnis der Sättigungsstromdichten läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen

$$\frac{T_e}{T_i} \cdot \frac{D_i}{D_e}$$

unmittelbar gewinnen; allgemein ergibt sich der Wert dieser Größe aus den Sättigungsstromdichten bei zusätzlicher Messung der absoluten Strahlungsabsorption.

Bei einer experimentellen Anordnung ist die primäre Schwierigkeit aller Photoionisationsmessungen zu überwinden, nämlich den Photoeffekt von den Wänden auszuschalten. Dieser sollte durch eine geeignete Differenzmethode weitgehend eliminiert werden können. Hierbei werden zwei völlig gleiche Kammern von dem geteilten Lichtbündel einer Lichtquelle durchsetzt, wobei eine Kammer weitgehend evakuiert ist und die andere das zu ionisierende Gas enthält **. Aus der Differenz der Ströme läßt sich der Photoionisationsstrom bestimmen.

Da sich aus der Theorie für jeden Punkt der Charakteristik die Ladungsträgerverteilung ermitteln läßt, bietet sich hiermit die Möglichkeit an, die für große Dichten entwickelten und bisher experimentell noch nicht verifizierten Sondentheorien in der Photoionisationskammer nachzuprüfen.

Herrn Dipl.-Ing. GEORG LINKE möchte ich für die umfangreichen numerischen Rechnungen danken, die im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Aachen durchgeführt wurden.

** Eine experimentelle Anordnung dieser Art für Caesium steht unmittelbar vor der Vollendung. Über experimentelle Ergebnisse dieser Anlage wird an gleicher Stelle berichtet.

Koinzidenzmessung von Photoionen und Photoelektronen

E. v. PUTTKAMER *

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. 25 a, 1062—1071 [1970]; eingegangen am 24. März 1970)

Coincidence measurements between photoelectrons and photoions produced by 21.21 eV quanta from helium are described. The photoelectrons are energy analysed by a retarding field spectrometer, the photoions mass analysed by a magnetic mass spectrometer. The coincidence curves show the fragmentation of a molecular ion as a function of the internal energy of that ion. Molecules investigated are H₂O, NH₃, CH₄, CD₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, HCOOH, and CH₃OH. In some cases fragmentation does not seem to occur completely, though the internal energy of the ion is sufficient.

Die Untersuchung des Zerfalls angeregter Ionen steht vor der Schwierigkeit, diese in definierten Energiezuständen zu präparieren. Bei Anregung durch Photonen- oder Elektronenstoß mit nachfolgender Massenanalyse werden die Ionen jeweils in einer Vielzahl von elektronischen oder Schwingungszuständen gebildet.

Nach der Photoionisation eines einzelnen Moleküls liegt dieses jedoch in einem definierten Zustand vor. Die Differenz zwischen der Energie des

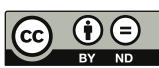
eingestrahlten Quants und dem Energiezustand des Ions wird als kinetische Energie dem herausfliegenden Elektron mitgegeben. Eine Energiemessung des Photoelektrons gibt daher Auskunft über die innere Energie des zurückbleibenden Ions. Die gleichzeitige massenspektrometrische Untersuchung des Zerfalls des Ions in einem Koinzidenzexperiment liefert damit die Zerfallswahrscheinlichkeit als Funktion der inneren Energie des Mutterions.

Die von LINDHOLM¹ eingeführte Technik des La-

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. v. PUTTKAMER, Physikalisches Institut der Universität Mainz, D-6500 Mainz, Jakob-Welder-Weg 11.

* Jetzt Institut für Physik der Universität Mainz.

¹ E. LINDHOLM, Proc. Phys. Soc. London A **66**, 1068 [1953].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

dungsaustausches mit nachfolgender Massenanalyse kann ebenfalls das untersuchte Ion in einen definierten Zustand bringen, doch ist es häufig schwierig, eine intermediäre Komplexbildung auszuschließen, die den Zerfall nachhaltig beeinflussen kann.

Auch stehen für den Ladungsaustausch nur wenige Ionen zur Verfügung, meist Edelgase, die nur in ein oder zwei Zuständen vorliegen, und somit auch nur wenige Energien, bei denen sich der Zerfall der Targetmoleküle untersuchen lässt.

Mit der Koinzidenzmethode lassen sich alle Energien zwischen dem Ionisierungspotential des Moleküls und der Energie der zur Ionisation benutzten Quanten erfassen.

Hier wurden die Moleküle mit dem Licht der He-Resonanzlinie $584 \text{ \AA} = 21,21 \text{ eV}$ ionisiert und die Zerfälle von H_2O , NH_3 , CH_4 , CD_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH und HCOOH untersucht.

Apparatur

Den Aufbau der Apparatur zeigt Abb. 1. Eine Niederdruck-Gasentladung in Helium liefert im fernen UV

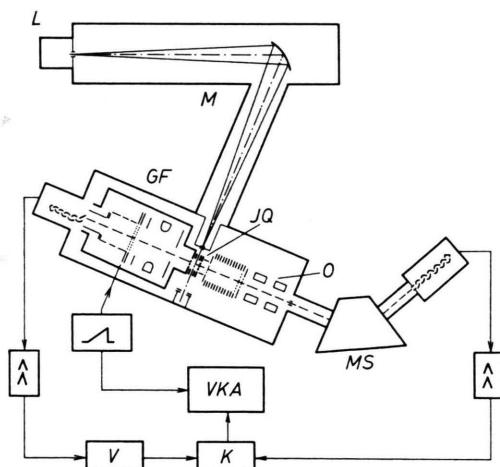


Abb. 1. Schema der Apparatur. L Lampe, M Monochromator, IQ Ionenquelle, GF Gegenfeld, O Ionenoptik, MS Massenspektrometer, V Verzögerungsleitung, K Koinzidenzstufe, VKA Vielkanalanalysator, A Sägezahngenerator.

die Resonanzlinie des He bei 584 \AA ². Daneben noch die beiden nächstfolgenden Linien der Resonanzserie, allerdings nur im Verhältnis $100 : 3 : 0,5$. Ein angeschlossener Vakuummonochromator vom Seya-Typ³ wurde hier aus Intensitätsgründen meist nur in nullter Ordnung zur Fokussierung des Lichtes in die Ionenquelle benutzt.

In der Ionenquelle werden durch ein Ziehfeld von $2,2 \text{ V/cm}$ die Photoionen abgesaugt, durchlaufen einen Driftraum, werden in einem Satz von Ringblenden beschleunigt und mit einer Quadrupollinse auf den Einfallsplatz eines konventionellen 60° -Massenspektrometers fokussiert⁴. Hinter dem Spektrometer werden die Ionen mit einem offenen Multiplier nachgewiesen und gezählt. Die Photolektronen werden in einem Gegenfeldspektrometer nach Energien selektiert und ebenfalls mit einem offenen Multiplier nachgewiesen und gezählt.

Um die Laufzeit der Ionen im Massenspektrometer auszugleichen, werden die Elektronenimpulse zusätzlich verzögert. Ionen- und Elektronenimpulse laufen in einer Koinzidenzstufe mit regelbarer Torbreite zusammen, und Koinzidenzimpulse werden in einem Vielkanalanalysator (RCL 128) gezählt, in dem 120 Kanälen feste Gegenspannungsintervalle zugeordnet sind, die ein Sägezahngenerator an das Gegenfeld liefert, der synchron mit dem als Multiscaler geschalteten Vielkanalanalysator läuft. Die restlichen Kanäle dienen zur Überwachung der Synchronisation von Vielkanal und Sägezähngenerator. Im Vielkanal baut sich ein Spektrum auf, das die Zahl der Koinzidenzen zwischen den durch das Massenspektrometer ausgewählten Fragmentionen und denjenigen Elektronen angibt, die mit dem Ion zugleich entstanden und deren Energie größer ist als die durch die Gegenspannung festgelegte Schwellenergie. Elektronen der Energie Null gehören dabei zu Ionen, die in einem Zustand der Energie $E = h\nu$ gebildet wurden; die maximale Energie der Elektronen ist $E = h\nu - IP$ der Muttermasse.

Zwei Effekte sind beim Koinzidenzverfahren besonders zu berücksichtigen: die endliche Laufzeit der Ionen und die Unsicherheit ihrer zeitlichen Ankunft am Multiplier. Die endliche Laufzeit der Ionen wird bestimmt durch die Beschleunigungsfelder in Ionenquelle und Fallraum und die Länge ihres Weges von der Ionenquelle bis zum Multiplier. Die Gesamtlaufzeit ist hier $3,01 \cdot 10^{-6} \sqrt{M} \text{ sec}$.

Die Laufzeiten der Elektronen im Gegenfeldspektrometer können gegen die Ionenlaufzeiten vernachlässigt werden. Insgesamt müssen die Elektronenimpulse um die Laufzeit der Ionen verzögert werden, um Koinzidenzen zu erhalten.

Die Unsicherheit der Ankunftszeit der Ionen am Multiplier bestimmt die notwendige Torbreite der Koinzidenzstufe und damit das Verhältnis von wahren zu zufälligen Koinzidenzen. Sie hat drei Ursachen:

1. Die thermische Bewegung der Moleküle in der Ionenquelle,
2. Wegunterschiede im Spektrometerrohr auf Grund der Divergenz des Ionenstrahls,
3. Die verschiedenen Entstehungsorte der Ionen im Absaugfeld der Ionenquelle, hier kompensiert durch einen feldfreien Driftraum zwischen Ionenquelle und Fallraum.

² B. BREHM u. H. SIEGERT, Z. Angew. Phys. **19**, 244 [1964].

³ K. L. BATH u. B. BREHM, Z. Angew. Phys. **19**, 39 [1964].

⁴ B. BREHM, Z. Naturforsch. **21 a**, 196 [1966].

Insgesamt ist die Zeitunsicherheit und damit die notwendige Torbreite hier $2 \cdot 10^{-7} \sqrt{M}$ sec. Die Zeitunsicherheit durch die thermische Bewegung der Moleküle ließe sich durch ein stärkeres Ziehfeld verkleinern. Damit verbesserte sich das Verhältnis wahre/zufällige Koinzidenzen. Doch würde damit die Energieverschmierung der Photoelektronen größer: bei einer Breite des Lichtstrahls von 1 mm in der Ionenquelle ist sie hier schon 220 meV und wächst linear mit der Ziehfeldstärke.

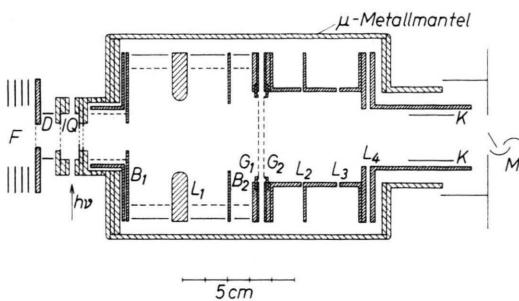


Abb. 2. Gegenfeld. F Fallraum, D Driftraum, IQ Ionenquelle, $B_1 L_1 B_2$ Einzellinse, G_1, G_2 Gegenfeldnetze, $L_2 L_3 L_4$ Rohrlinsen, K Ablenkkondensator, M Multiplier.

Um einen möglichst großen Teil der Photoelektronen zu erfassen, wurde als Spektrometer ein Gegenfeld benutzt, das hohe Lichtstärke mit einer guten Auflösung – hier 50 meV – verbindet und den Nachteil integrierer Spektren in Kauf genommen, daß kleine Strukturen bei kleinen Elektronenenergien, d. h. großen inneren Energien der Ionen, vom statistischen Rauschen der Signale aller höherenergetischen Elektronen zugedeckt werden.

Die Gegenfeldanordnung zeigt Abb. 2. Das eigentliche Gegenfeld besteht zwischen zwei planen Netzen hoher Transmission und sehr kleiner Maschenweite. Eine Einzellinse vor dem Gegenfeld parallelisiert die in der Ionenquelle divergent auseinanderlaufenden Elektronen und vergrößert das Auflösungsvermögen des Gerätes. Hinter dem Gegenfeld fokussiert ein System von Rohrlinsen die Elektronen auf den Multiplier. Um das Erdmagnetfeld abzuschirmen, ist die Ionenquelle aus 2 mm starken Mumetalplatten gebaut, die gegeneinander durch Glimmerplättchen isoliert sind, und die ganze Gegenfeldordnung in einen Topf aus Mumetal gesetzt.

Signal und Fehlerquellen

Die Zahl der Koinzidenzen ist klein: 1 – 10 Koinzidenzenimpulse/sec. Um bei 120 Kanälen eine annehmbare Statistik zu erhalten, werden die Meßzeiten so recht lang. – Wegen der großen Torbreite ist das Verhältnis wahrer/zufälliger Koinzidenzen 1 : 1 bis 3 : 1. Doch läßt sich die Korrektur für die

zufälligen Koinzidenzen durchführen: mißt man neben dem Koinzidenzspektrum das aus dem Elektronensignal abgeleitete Photoelektronenspektrum allein, so ist dieses proportional dem Spektrum der zufälligen Koinzidenzen. Dann genügt die Kenntnis des Verhältnisses echte/zufällige bei einer Photoelektronenenergie, um den Umrechnungsfaktor zu liefern und damit das Spektrum der zufälligen Koinzidenzen vom gemessenen Spektrum abziehen zu können. Dieses Verhältnis läßt sich aber wegen der kleinen Zählraten nur auf 5% bestimmen und dieser Fehler geht in die Gestalt der Koinzidenzkurven ein.

Zur Verbesserung der Statistik wurden je drei oder vier der 120 Meßpunkte eines Spektrums zusammengefaßt und gemittelt. Die Eichung der Energieskala der Spektren geschieht mit Hilfe der aus Photoelektronenspektroskopie und Photoionisationsmessungen bekannten Auftrittspotentiale von Ionen, Bruchstücken und elektronischen Zuständen der Mutterionen.

Die Auflösung der Gegenfeldkurven ohne Ziehfeld in der Ionenquelle ist 50 meV, die der Koinzidenzkurven 270 meV, da hier der Einfluß des Ziehfeldes von 220 meV mitspielt.

Zwei weitere Fehlerquellen, die die Gestalt der Spektren beeinflussen können, sind kinetische Energien der Bruchstücke und nicht konstante Transmission des Gegenfeldspektrometers.

Das schwache Absaugfeld von 2,2 V/cm ist nicht in der Lage, Bruchstücke mit Anfangsenergien hinreichend schnell in den Fallraum zu treiben, bevor sie an die begrenzenden Blenden der Ionenquelle gelaufen sind, so daß hier eine offene Fehlerquelle liegt.

Auch die Elektronen entstehen im Absaugfeld und damit wird der vom Spektrometer erfaßte Raumwinkel energieabhängig. Elektronen von 2 eV werden aus einem um 15% größeren Raumwinkel erfaßt als Elektronen 10 eV. Im Spektrometer selber ist die Linse eingestellt zur optimalen Parallelisierung der Elektronen, die gerade die Sollenergie haben, d. h. die Energie, die der Spannung zwischen den Gegenfeldnetzen entspricht.

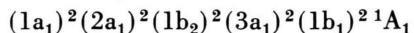
Elektronen kleinerer Energien werden zu stark, größerer zu schwach fokussiert.

Solange die Elektronenenergie größer ist als 2 eV reicht die Brechkraft der Linse aus, um zusammen mit der sphärischen Aberration, die sich besonders bei den Randstrahlen bemerkbar macht, alle Elektronen von 12 – 2 eV in das Gegenfeld zu sammeln.

Messungen

1. Wasser

Nach ELLISON und SHULL⁵ hat H_2O im Grundzustand die Konfiguration



in c_{2v} -Symmetrie. Bis zu einer Energie von 21,21 eV gibt es drei elektronische Zustände des Ions, deren Energien nach TURNER⁶ bei 12,61 eV $^2\text{B}_1$, 13,7 eV $^2\text{A}_1$, 17,22 eV $^2\text{B}_2$ liegen. Nach DIBELER⁷ beginnt der Zerfall von H_2O^+ in $\text{OH}^+ + \text{H}$ bei 18,05 eV, d. h. aus dem $^2\text{B}_2$ -Zustand heraus. Weitere Bruchstücke werden bis 21,21 eV nicht beobachtet.

Der $^2\text{B}_2$ -Zustand setzt mit sehr kleinen Intensitä-

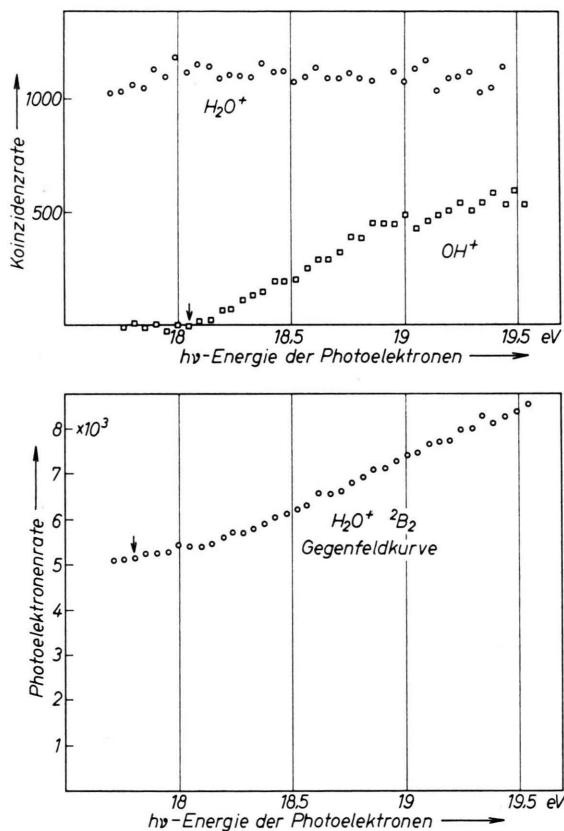


Abb. 3. Gegenfeldspektrum von Wasser und Koinzidenzkurven von H_2O^+ und OH^+ . Der Einsatz des $^2\text{B}_2$ -Zustands und das AP von OH^+ sind durch Pfeile gekennzeichnet.

⁵ F. O. ELLISON u. H. SHULL, I. C. P. **23**, 2348 [1955].

⁶ C. W. BRUNNELL u. D. W. TURNER, Proc. Roy. Soc. London A **307**, 27 [1968].

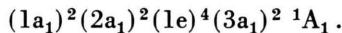
⁷ V. H. DIBELER u. H. M. ROSENSTOCK, I. Res. NBS **70 A**, 459 [1966].

⁸ F. FIQUET-FAYARD u. P. M. GUYON, Mol. Phys. **11**, 17 [1966].

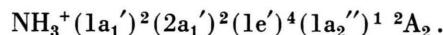
ten ein, und die erste deutliche Linie ist bei 17,8 eV zu sehen. Abbildung 3 zeigt die Koinzidenzkurven von H_2O^+ , OH^+ und das Photoelektronenspektrum von H_2O^+ . Aufgetragen ist, wie in allen folgenden Kurven, die Koinzidenz- bzw. Elektronenrate in Abhängigkeit von der Gesamtenergie des Mutterions, d. h. Quantenenergie minus Energie der Photoelektronen. Oberhalb von 18,05 eV steigt die Koinzidenzkurve des Mutterions nicht mehr an, die Bildungsrate wird Null: H_2O^+ im $^2\text{B}_2$ -Zustand mit größeren Energien zerfällt vollständig in $\text{OH}^+ + \text{H}$. Das Photoelektronenspektrum von TURNER⁶ zeigt dort eine Verbreiterung der Schwingungsniveaus, was auf Prädissoziation schließen läßt. Nach FIQUET-FAYARD und GUYON⁸ wird H_2O^+ im $^2\text{B}_2$ -Zustand über L-S-Kopplung in einen abstoßenden $^4\text{A}_2$ -Zustand überführt und zerfällt oberhalb des Kreuzungspunktes der Potentialkurven durch Prädissoziation. Ladungsaustauschmessungen von SJÖGREN⁹ zeigen ein anderes Bild: Beim Ladungsaustausch von H_2O^+ mit Xe^{++} sieht er keinen Zerfall, erst bei 20 eV bricht die Produktion von H_2O^+ ab. Das ließe die Erklärung zu, daß beim Ladungsaustausch der $^2\text{B}_2$ -Zustand nicht erreicht wird, und sich Ergebnisse Ladungsaustausch – Photoionisation nur mit Vorsicht vergleichen lassen.

2. Ammoniak

NH_3 hat im Grundzustand c_{3v} -Symmetrie und nach HERZBERG¹⁰ die Konfiguration



Der Grundzustand des Ions ist aller Wahrscheinlichkeit nach planar, D_{3h} -Symmetrie (SCHLEIFF¹¹), mit der Konfiguration



Ein Zerfall von NH_3^+ in $\text{NH}_2^+ + \text{H}$ wird erst oberhalb von 15,73 eV beobachtet (DIBELER⁷). Das liegt mitten im zweiten elektronischen Zustand $^2\text{E}'$, der nach TURNER¹² bei 15,02 eV beginnt. Daß NH_3^+ auch in diesem Zustand eben ist, läßt sich aus dem entsprechenden Zustand des isoelektronischen CH_3 schließen. Das Zerfallsprodukt NH_2^+ ist isoelektrisch

⁹ H. S. SJÖGREN, Ark. Fysik **33**, 597 [1967].

¹⁰ G. HERZBERG, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1966.

¹¹ A. SCHLEIFF, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1967.

¹² M. I. AL-JOBOURY u. D. W. TURNER, J. Chem. Soc. GB **1964**, 4434.

nisch zum linearen CH_2 , so daß NH_3^+ nach der Gleichung zerfallen sollte:



Wenn die Annahme eines ebenen Ions und Bruchstücks richtig ist, dann kann aus Symmetriegründen der Zerfall nur aus einem A_2'' - oder E'' -Zustand des Mutterions heraus erfolgen. Solch ein Zustand kann entweder durch vibronische Kopplung einer Normalschwingung v_2 vom Symmetrietyp a_2'' an den Zustand ${}^2\text{E}'$ gebildet werden, oder durch eine L-S-Kopplung an einen abstoßenden Quartettzustand der Symmetrie A_2'' oder E'' . Die Koinzidenzkurven für NH_3^+ und das Bruchstück NH_2^+ , Abb. 4, jedenfalls zeigen wie beim H_2O ein abruptes Abbrechen der Produktion von NH_3^+ am Einsatzpunkt der Bruchstückbildung. Ladungsaustauschmessungen von SJÖGREN¹³ mit Ar-Ionen bestätigen das Ergebnis dieser Messungen: Er findet nur NH_2^+ -Ionen, obschon der ${}^2\text{P}_{3/2}$ -Zustand des Ar^+ nur 20 meV oberhalb des AP von NH_2^+ liegt.

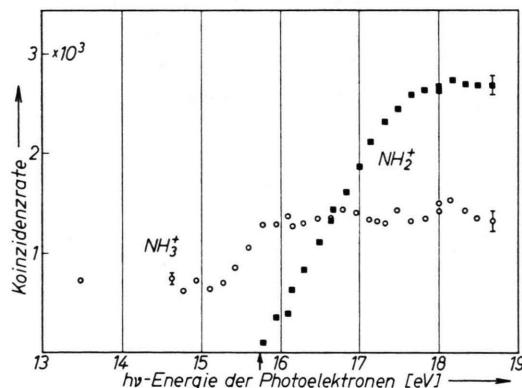
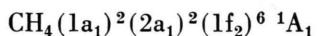


Abb. 4. Koinzidenzkurven von NH_3^+ und NH_2^+ aus Ammoniak. Der Pfeil kennzeichnet das AP von NH_2^+ .

3. Methan

Nach HERZBERG¹⁰ haben der Grundzustand des Moleküls und des Ions Tetraedersymmetrie Td und die Konfiguration



und $\text{CH}_4^+ (1\text{a}_1)^2 (2\text{a}_1)^2 (1\text{f}_2)^5 {}^2\text{F}_2$.

Nach BREHM³ liegt das Auftrittspotential des Ions bei 12,55 eV, allerdings mit einem sehr weichen

¹³ H. S. SJÖGREN, Diskussionsbeitrag zu B. BREHM, in: Adv. Mass Spectr. 4, 597 [1968].

¹⁴ V. H. DIBELER et al., ICP 42, 3791 [1965].

¹⁵ W. A. CHUPKA, ICP 48, 2337 [1968].

Einsatz. Die Bruchstückbildung $\text{CH}_4^+ \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}$ hat ein AP von 14,25 eV nach den Messungen von DIBELER¹⁴; CHUPKA¹⁵ gibt ein AP von 14,23 eV an. Der Zerfall geschieht aus dem Grundzustand des Ions heraus; der zweite elektronische Zustand liegt erst oberhalb von 20 eV. Das Photoelektronenspektrum von CH_4^+ und die Koinzidenzkurven von Muttermasse und erstem Bruchstück zeigt Abb. 5.

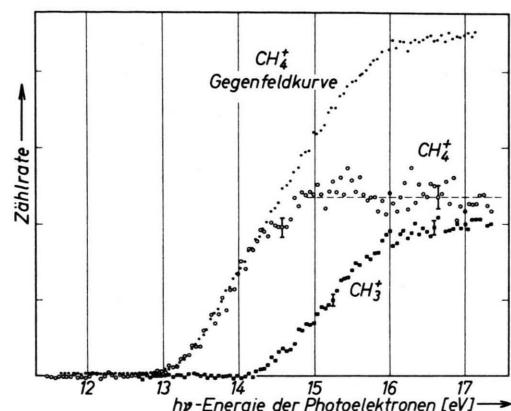


Abb. 5. Gegenfeldspektrum von Methan und Koinzidenzkurven von CH_4^+ und CH_3^+ .

Die Bildung von CH_4^+ bricht anscheinend nicht am Einsatzpunkt der Fragmentierung ab, sondern setzt sich noch bis $14,8 \pm 0,27$ eV fort. Es gäbe danach CH_4^+ -Ionen, deren innere Energie 550 ± 270 meV über der Schwelle der Bruchstückbildung liegt, ohne daß sie zerfallen¹⁶.

Eine mögliche Erklärung dafür kann eine Betrachtung der Korrelation zwischen dem Molekül und den Bruchstücken geben:

Im ${}^2\text{F}_2$ -Grundzustand des Moleküls ist eine Jahn-Teller-Aufspaltung zu erwarten. Eine Verzerzung des tetraedrischen Ions längs einer Normalkoordinate der Darstellung F_2 führt zu einer Aufspaltung und teilweisen Aufhebung der Entartung¹⁷:



Anregung von einem oder mehreren Quanten der im Ion möglichen Normalschwingungen macht aus den Zuständen A_1 und E neue vibronische Zustände. Diese müssen mit den Zuständen des Bruchstücks CH_3^+ und des herausfliegenden H-Atoms korreliert werden. CH_3^+ ist sehr wahrscheinlich planar, Sym-

¹⁶ B. BREHM u. E. v. PUTTKAMER, Z. Naturforsch. 22a, 8 [1967].

¹⁷ C. A. COULSON u. H. L. STRAUSS, Proc. Roy. Soc. London 269 A, 443 [1965].

metrie D_{3h} , da die Rydberg-Zustände, die zum Grundzustand des Ions führen, eben sind. In CH_3^+ sind dann Normalschwingungen a_1' , a_2'' , e' und e'' möglich, und der Grundzustand ist ein A_1 -Zustand. Damit ein Zerfall möglich wird, müssen die irreduziblen Darstellungen des vibronischen Zustandes im CH_4^+ und von $\text{CH}_3^+ + \text{H}$ in C_{3v} übereinstimmen.

Unter den möglichen vibronischen Zuständen des CH_4^+ sind hier interessant ein E-Zustand und ein A_2 -Zustand, letzterer entstanden z. B. durch vibronische Kopplung des E-Zustands und einer Schwingung der Symmetrie e. Beide Zustände ändern sich nicht beim Übergang nach C_{3v} . Damit aber diese Symmetriezustände beim Übergang von D_{3h} nach C_{3v} Zustände kommen, muß CH_3^+ im ersten Fall im Zustand E' oder E'' vorliegen, möglich durch Anregung von Schwingungen der Symmetrie e' oder e'' . Im zweiten Fall muß im Bruchstück ein vibronischer A_2' -Zustand vorliegen, der gebildet werden kann, wenn gleichzeitig ein Quant der Schwingung e' und e'' in CH_3^+ angeregt sind. Diese Schwingungsenergien müssen zusätzlich vom Mutterion her geliefert werden und könnten der Grund sein, warum der Zerfall oberhalb der Schwelle nicht vollständig ist.

Die Photoionisationskurve von CHUPKA¹⁵ für CH_4^+ zeigt eine ausgeprägte Spitze am Einsatzpunkt der Fragmentierung und fällt danach über einen Bereich von etwa 1 Volt stetig ab. Er vermutet, daß an der Schwelle jedenfalls ein Teil der CH_4^+ -Ionen unter Mitbeteiligung eins autoionisierenden Zustandes des neutralen Moleküls gebildet wird, womit auch eine Rückwirkung auf den Zerfallsprozeß selbst verbunden sein könnte. Von solch einem Autoionisationsprozeß ist hier nichts zu merken, da die Ionisation mit Quanten viel größerer Energie geschieht.

Die Messungen von v. KOCH¹⁸ ergeben keine Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Ergebnis: Er findet für Kr^+ , das beim Ladungsaustausch Energien von 14,00 und 14,67 eV übertragen kann, auf den Massen 16 und 15 ein Verhältnis der Ionenströme von 61,5 : 38,5 und interpretiert das Ergebnis dahin, daß der $^2\text{P}_{3/2}$ -Zustand nur CH_4^+ , der $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand dagegen nur $\text{CH}_3^+ + \text{H}$ liefert. Das entsprechende Verhältnis für Hg^+ , das 14,83 eV übertragen kann, ist 2,2 : 92,8; den Rest findet er auf Masse 14, die nach CHUPKA¹⁵ allerdings erst bei $15,19 \pm 0,002$ eV gebildet wird. Das läßt ver-

muten, daß entweder kinetische Energie beim Stoß übertragen wurde, oder eine Ionen-Molekülreaktion $\text{Hg}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HgH} + \text{CH}_3^+$ auftritt. Messungen mit wesentlich besserer Statistik sollten die Diskrepanz aufklären können.

4. Deuteriertes Methan

Die Koinzidenzkurven für CD_4^+ und CD_3^+ , Abb. 6, zeigen ein dem Methan sehr ähnliches Verhalten:

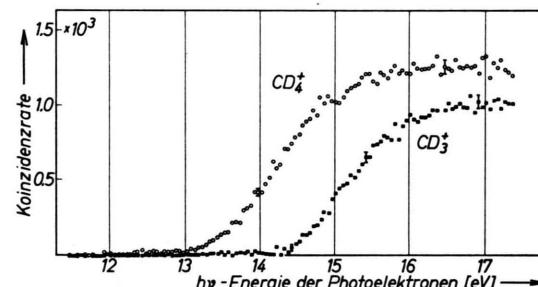
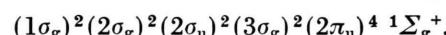


Abb. 6. Koinzidenzkurven von CD_4^+ und CD_3^+ .

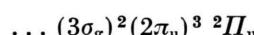
die Produktion der Muttermasse kommt nicht zum Stillstand mit dem Einsatz der Bruchstückbildung beim AP von CD_3^+ , das nach DIBELER¹⁴ bei 14,38 eV liegt, sondern erst oberhalb von $15,4 \pm 0,27$ eV.

5. Acetylen

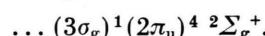
Der Grundzustand des Acetylen ist linear und hat nach COLLIN und DELWICHE¹⁹ die Konfiguration



Der Ionengrundzustand ist dann



und sein AP liegt nach BREHM³ bei 11,40 eV. Weitere elektronische Zustände beginnen nach TURNER¹² bei 16,41 eV und 18,56 eV. Der 2. elektronische Zustand hat die Konfiguration



In ihm wird ein $3\sigma_g$ -Elektron entfernt, das stark C – C-bindend ist, und es ist kräftige Anregung der C – C-Bindungsschwingung zu erwarten. Das Photoelektronenspektrum von Turner zeigt auch eine kräftige Schwingungsanregung, doch sind neben der erwarteten Progression zugleich auch Knickschwingungen mit angeregt. Der Zerfall $\text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}^+ + \text{H}$

¹⁸ H. v. KOCH, Ark. Fysik **28**, 529 [1965].

¹⁹ J. E. COLLIN u. J. DELWICHE, Can. J. Chem. **45**, 1883 [1967].

beginnt mitten in diesem elektronischen Zustand, und DIBELER²⁰ findet das Auftrittspotential bei 17,22 eV. Die Koinzidenzkurven, Abb. 7, zeigen, daß $C_2H_2^+$ noch weiter gebildet wird, obschon die Fragmentbildung eingesetzt hat. Erst oberhalb von $17,9 \pm 0,27$ eV wird die Koinzidenzkurve der Muttermasse flach. Bei 18,5 eV deutet sich in der Koinzidenzkurve des C_2H^+ der dritte elektronische Zustand an, den auch Dibeler in der Kurve dieses Fragments hier sieht.

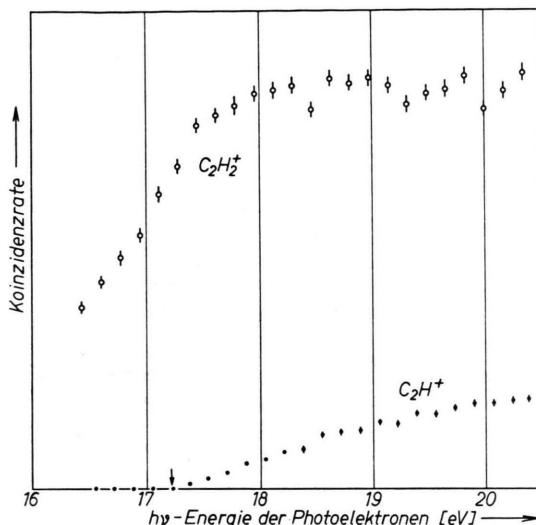


Abb. 7. Koinzidenzkurven von $C_2H_2^+$ und C_2H^+ aus Acetylen.
Der Pfeil kennzeichnet das AP von C_2H^+ .

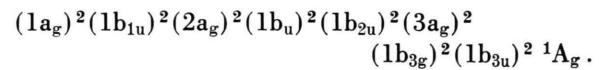
Wenn man mit HAARHOFF²¹ annimmt, daß der Zerfall, jedenfalls aus dem 2. elektronischen Zustand, über den Grundzustand des Ions läuft, dann ist die Aktivierungsenergie 5,8 eV und nach Dibeler an der Schwelle die Zerfallsrate $5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$. Dann überwiegt dort der Konkurrenzprozeß der Strahlung in den Grundzustand. Ferner muß bei der Annahme von Haarhoff ein Kopplungsmechanismus existieren, der die Symmetrie des oberen Zustandes in die des Grundzustandes π_u in $D_{\infty h}$ überführt. Solange aber im 2. Zustand nur totalsymmetrische Schwingungen wie die C – C-Bindungsschwingungen angeregt sind, können nur Anharmonizitäten eine Kopplung machen. Knickschwingungen v_5 hingegen liefern einen vibronischen Zustand π_u , der mit dem Grundzustand koppeln kann.

²⁰ V. H. DIBELER u. H. M. ROSENSTOCK, ICP **44**, 1271 [1966].
²¹ P. C. HAARHOFF, Mol. Phys. **8**, 49 [1964].

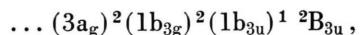
²² R. J. BUENKER, S. G. PEYERIMHOFF u. J. L. WHITTEN, ICP **46**, 2092 [1967].

6. Äthylen

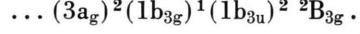
C_2H_4 ist nach BUENKER, PEYERIMHOFF und WHITTEN²² ein ebenes Molekül der Symmetrie D_{2h} und der Konfiguration



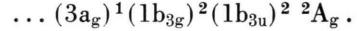
Das oberste Orbital $1b_{3u}$ wird dabei von den $2p_x$ -Elektronen der C-Atome gebildet und bewirkt die π -Bindung. Entfernen eines Elektrons aus diesem Orbital liefert den Grundzustand des Ions



dessen AP nach BREHM³ bei 10,51 eV liegt. Abb. 8 zeigt das Photoelektronenspektrum von $C_2H_4^+$ mit dem von Brehm angegebenen AP als Energiefixpunkt. Der zweite elektronische Zustand liegt bei $12,34 \pm 0,05$ eV. DIBELER²³ findet ihn bei 12,28 eV, TURNER¹² bei 12,50 eV, BRANTON und FROST²⁴ geben 12,46 eV an. Auch dieser Zustand sollte eben sein, denn das bindungsversteifende $1b_{3u}$ -Orbital ist hier wieder voll besetzt. Dann ist seine Konfiguration



Der dritte Zustand beginnt bei $14,32 \pm 0,05$ eV, Dibeler findet ihn bei 14,10 eV, Turner bei 14,39 eV und Branton und Frost bei 14,46 eV. Er hat, wenn das Molekülion noch eben ist, die Konfiguration



Schließlich ist noch ein vierter Zustand zu sehen, der bei $15,61 \pm 0,05$ eV beginnt, und den Turner bei 15,63 eV und Branton und Frost bei 15,78 eV finden; es ist vermutlich der $^2B_{2u}$ -Zustand. Branton und Frost geben die gleiche Zuordnung der Zustände an.

In den Koinzidenzkurven, Abb. 9, wird die Bildung der Muttermasse bis zum Auftritt des Bruchstücks $C_2H_3^+$ fortgesetzt, obwohl schon das Bruchstück $C_2H_2^+$ nebenher entsteht. Nach Brehm sind die AP der Bruchstücke $C_2H_2^+$ 12,96 eV und $C_2H_3^+$ 13,37 eV. CHUPKA²⁵ findet $C_2H_2^+$ erst bei 13,13 eV. Aus thermochemischen Daten, die von BREHM diskutiert worden sind, und Isotopenmessungen von Dibeler ergibt sich, daß die H_2 -Abspaltung, die zu $C_2H_2^+$ führt, zum Großteil so geschieht, daß von den

²³ R. BOTTER, V. H. DIBELER et al., ICP **45**, 1298 [1966].

²⁴ G. R. BRANTON, D. C. FROST et al., ICP **52**, 802 [1970].

²⁵ W. A. CHUPKA, J. BERKOWITZ u. K. M. A. REFAY, ICP **50**, 1938 [1969].

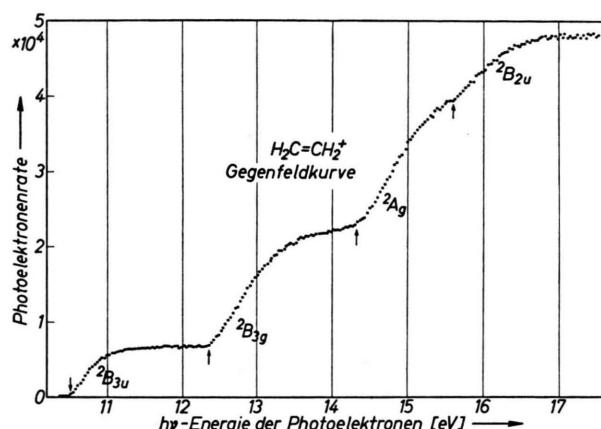


Abb. 8. Gegenfeldspektrum von Äthylen. Die Pfeile kennzeichnen die gemessenen Einsatzpunkte der elektronischen Zustände.

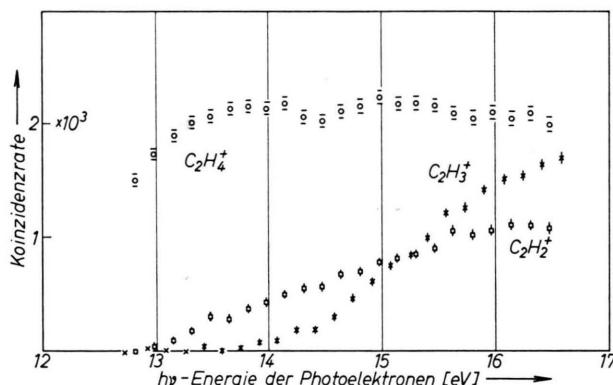


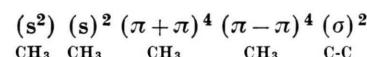
Abb. 9. Koinzidenzkurven von $C_2H_4^+$, $C_2H_3^+$ und $C_2H_2^+$ aus Äthylen.

beiden C-Atomen her je ein H-Atom abgespalten wird und ein Acetylenion zurückbleibt. Dabei wird die gesamte im Ion vorhandene innere Energie aufgebraucht. Dann muß dieser Prozeß über den Grundzustand ablaufen und eine Kopplung des $^2B_{3g}$ -Zustands vorliegen. Dazu könnte eine Drehschwingung $v_4(a_u)$ führen. BRANTON und FROST sehen im Photoelektronenspektrum Schwingungsanregung im $^2B_{3g}$ -Zustand, die sie allerdings nur totalsymmetrischen Schwingungen v_1, v_2, v_3 zuschreiben. Solange nicht Anharmonizitäten die Kopplung machen, sollte der $^2B_{3g}$ -Zustand gegen Zerfall in $C_2H_2^+ + H$ stabil sein.

Der dritte elektronische Zustand deutet sich besonders in der Koinzidenzkurve des $C_2H_3^+$ an. Aus dem vierten Zustand heraus zerfällt schließlich das $C_2H_4^+$ -Ion nur noch in $C_2H_3^+ + H$, die Produktion von $C_2H_2^+$ hört kurz oberhalb der Schwelle auf.

7. Äthan

Hier wurden neben der Muttermasse die Fragmente $C_2H_5^+$, $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+$ untersucht. Äthan hat nach v. KOCH²⁶ im Grundzustand die Konfiguration:



Der Grundzustand des Ions entsteht dann durch Abtrennen eines C – C-bindenden σ -Elektrons. Das AP von $C_2H_6^+$ ist nach TURNER²⁷ 11,49 eV. Einen zweiten elektronischen Zustand findet er bei 14,74 eV. Schon bei 12,08 eV, also noch im Grundzustand des Ions, beginnt nach CHUPKA und BERKOWITZ²⁸ der Zerfall in $C_2H_4^+ + H$. Die Koinzidenzkurven, Abb. 10, zeigen ein unerwartetes Verhalten: die Produktion von Ionen der Muttermasse hört bei $12,5 \pm 0,27$ eV auf, beginnt aber bei $12,9 \pm 0,27$ eV erneut und erst bei $13,4 \pm 0,27$ eV wird die Kurve flach. Aus einer SCF-MO-Rechnung von BUENKER, PEYERIMHOFF und WHITTEN²² läßt sich auf einen weiteren elektronischen Zustand schließen, der zwischen dem Grundzustand und dem von Turner gefundenen bei 14,74 eV liegt. Sie berechnen Orbitalenergien von 12,80; 13,23; 15,59 und 22,50 eV. Gefunden

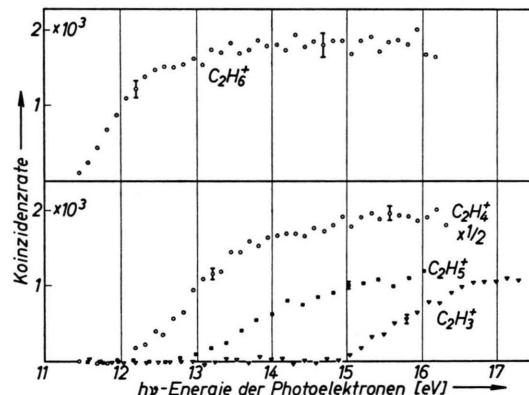


Abb. 10. Koinzidenzkurven von $C_2H_6^+$, $C_2H_5^+$, $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+$ aus Äthan.

wurden bisher Energien 11,49, ..., 14,74 und 20,13 eV. CHUPKA und BERKOWITZ sehen in ihren WQ-Kurven für das Mutterion ein weiteres Ansteigen oberhalb von 12,08 eV mit einem Maximum bei 12,48 eV und einem Abfall bis 13,4 eV. Sie schla-

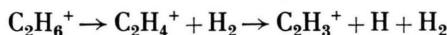
²⁶ H. v. KOCH, Ark. Fysik **28**, 559 [1965].

²⁷ M. I. AL-JOBOURY u. D. W. TURNER, J. Chem. Soc. GB **1967**, 373.

²⁸ W. A. CHUPKA u. J. BERKOWITZ, JCP **47**, 2921 [1967].

gen als eine mögliche Interpretation vor, daß ein Zustand bei der Ionisation erreicht wird, aus dem heraus nur ein teilweiser Zerfall möglich ist, was die Koinzidenzkurven auch zeigen. In Ladungsaustauschmessungen von v. KOCH²⁶ finden sich bei 12,16 eV noch 18% des Gesamtionenstromes auf der Muttermasse.

Der Einsatz des elektronischen Zustandes bei 14,74 eV zeigt sich hier in der Koinzidenzkurve des $C_2H_6^+$. Mit dem Beginn der $C_2H_3^+$ -Bildung hört dann die Produktion jenes Bruchstücks auf, so daß vermutlich ein Prozeß



stattfindet.

8. Methanol

CH_3OH hat nach WILMENIUS und LINDHOLM²⁹ die Konfiguration:

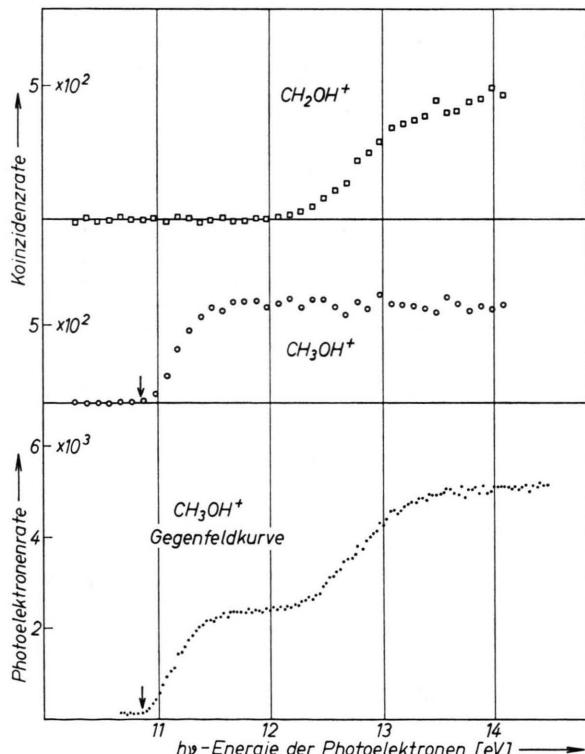
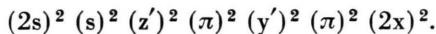


Abb. 11. Gegenfeldspektrum von Methanol und Koinzidenzkurven von CH_3OH^+ und CH_2OH^+ . Das AP von CH_3OH^+ ist durch Pfeile gekennzeichnet.

²⁹ P. WILMENIUS u. E. LINDHOLM, Ark. Fysik **21**, 97 [1962].

Dabei sind die Orbitale 2s, s und 2x lokalisiert, alle anderen nicht lokalisiert. Ein nicht bindendes 2x-Elektron am Sauerstoff kann am leichtesten abgetrennt werden und führt zum Grundzustand des Ions, der nach TURNER²⁷ bei 10,83 eV beginnt. WATANABE³⁰ gibt ein AP von 10,85 eV und CHUPKA³¹ 10,84 eV an. Hier wurde der Wert von WATANABE als Eichpunkt des Photoelektronenspektrums und der Koinzidenzkurven, Abb. 11, benutzt. Der zweite elektronische Zustand beginnt nach Turner bei 12,33 eV, hier wurde er zu $12,25 \pm 0,05$ eV bestimmt und der angegebene Wert kann noch zu hoch sein, denn es wird hier ein bindendes π -Elektron ionisiert. Man wird dann eine Änderung der Gleichgewichtsabstände erwarten können, verbunden mit kräftiger Schwingungsanregung des Ions. Dann

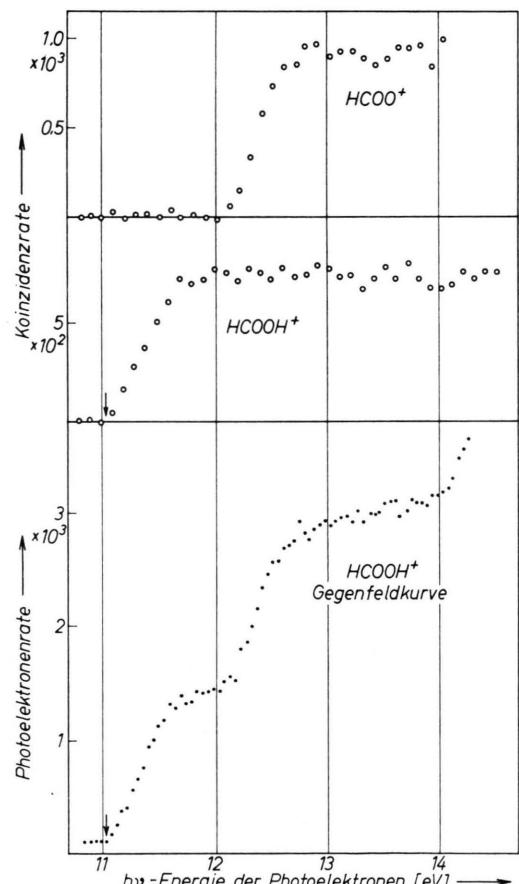


Abb. 12. Gegenfeldspektrum von Ameisensäure und Koinzidenzkurven von $HCOOH^+$ und $HCOO^+$. Das AP von $HCOOH^+$ ist durch Pfeile gekennzeichnet.

³⁰ K. WATANABE, JCP **26**, 542 [1957].

³¹ W. A. CHUPKA u. K. M. A. REFAY, JCP **48**, 5205 [1968].

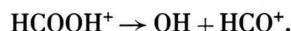
kann aber der Franck-Condon-Faktor für die Anregung der ersten Quanten u. U. sehr klein werden.

Der Zerfall $\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}$ beginnt nach Chupka bei 11,67 eV. In der Koinzidenzkurve hört die Bildung von CH_3OH^+ im Einklang mit der geringen Besetzungsdichte, die bei der Photoionisation erreicht wird, oberhalb 11,4 eV auf, bevor die Fragmentbildung in Gang kommt. Wilmenius und Lindholm sehen ebenfalls ein abruptes Abbrechen der Muttermasse im Zerfallsdiagramm am Einsatzpunkt der Bruchstückbildung. Die Koinzidenzkurve des CH_2OH^+ folgt in ihrem Verhalten der Gegenfeldkurve; Ionen im zweiten elektronischen Zustand zerfallen in $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$.

9. Ameisensäure

HCOOH ist ein relativ einfaches, unsymmetrisches Molekül. Das AP des Ions wurde von Watanabe³⁰ zu 11,05 eV bestimmt. Dieser Wert wurde

hier als Eichpunkt von Gegenfeldkurve und Koinzidenzcurven, Abb. 12, benutzt. Bei $12,00 \pm 0,05$ eV beginnt ein zweiter, bei $13,91 \pm 0,05$ eV ein dritter elektronischer Zustand des Ions. In der Koinzidenzkurve hört die Produktion von HCOO^+ mit dem Ausklingen des Grundzustandes auf; das AP des Bruchstückes HCOO^+ , nach MARINER und BLEAKNEY³² bei $12,1 \pm 0,1$ eV, fällt zusammen mit dem Beginn des zweiten elektronischen Zustands. Bei $12,9 \pm 0,25$ eV hört auch die Bruchstückbildung von HCOO^+ auf, nach Mariner und Bleakney beginnt bei 12,8 eV der Zerfall



Ich danke Herrn Prof. Dr. O. OSBERGHAUS für die Anregung zu dieser Arbeit und besonders Herrn Dr. B. BREHM für viele klärende Diskussionen.

³² T. MARINER u. W. BLEAKNEY, Phys. Rev. **72**, 792 [1947].

Zur Thermodynamik flüssiger unvollständig dissoziierter binärer Elektrolytmischungen

K.-H. DÜCKER

Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

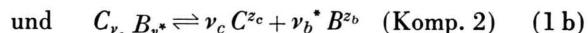
(Z. Naturforsch. **25 a**, 1071—1080 [1970]; eingegangen am 4. April 1970)

Für eine Elektrolytmischung aus zwei Komponenten, deren Moleküle in einer Stufe dissoziieren und die ein gemeinsames Ion (Kation oder Anion) besitzen, werden die chemischen Potentiale der Komponenten und der in der Mischung vorhandenen Teilchenarten zueinander in Beziehung gesetzt. In Analogie zur „idealen assoziierten Mischung“ oder „idealen vollständig dissozierten Mischung“ wird die „ideale unvollständig dissozierte Mischung“ definiert. Die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten dieser idealen Mischung haben im gesamten Konzentrationsbereich den Wert 1. Die Betrachtung des Verdampfungsgleichgewichtes liefert Ausdrücke zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten aus Partialdampfdruckmessungen. Einige Spezialfälle werden erörtert.

Einführung

Wir betrachten eine flüssige Mischung aus zwei Komponenten 1 und 2. Die Moleküle der beiden Komponenten können teilweise in einer Stufe in geladene Teilchen dissoziert sein, wobei insgesamt drei verschiedene Ionenarten entstehen. Ein Molekül der Komponente 1 bzw. 2 zerfällt in die Kationen A^{z_a} und Anionen B^{z_b} bzw. Kationen C^{z_c} und die gleichen Anionen¹ B^{z_b} . z_a , z_b und z_c sind die Ladungszahlen der Dissoziationsprodukte A , B und C . Die

Komponente 1 bzw. 2 mit den Zerfallszahlen ν_a und ν_b bzw. ν_c und ν_b^* ihrer Ionen A^{z_a} , B^{z_b} bzw. C^{z_c} und B^{z_b} hat die Formel $A_{\nu_a} B_{\nu_b}$ bzw. $C_{\nu_c} B_{\nu_b^*}$. Es liegen also in der Mischung die Dissoziationsgleichgewichte



vor, die bei der Komponente 1 durch den Dissoziationsgrad α_1 und bei der Komponente 2 durch den Dissoziationsgrad α_2 charakterisiert sind. Wegen der Elektroneutralität gelten die Beziehungen:

¹ Die Annahme gleicher Anionen ist willkürlich. Die folgenden Überlegungen lassen sich natürlich auch für Systeme mit gleichen Kationen durchführen.