

Zweistufige metastabile Zerfallsprozesse in Feldionisations-Massenspektren

H. D. BECKEY

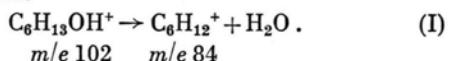
Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. 26 a, 1243—1244 [1971]; eingegangen am 14. Mai 1971)

The kinetics of metastable decomposition of primary fragment ions of organic molecules is studied by a field ionization mass spectrometer. It is shown that a water molecule is eliminated from 1-hexanol within a very short time interval after field ionization ($10^{-12} < t < 10^{-8}$ sec). The $(M - H_2O)^+$ ion eliminates CH_3 , CH_4 or C_2H_4 , respectively, in a second step after about 2×10^{-6} sec. The equations for calculation of the apparent mass of a metastable secondary fragment ion formed by a fast primary fragment ion are given.

Die bei der Feldreaktion auf organische Moleküle übertragene Energie ist bekanntlich so gering, daß normalerweise nur primäre Zerfallsprodukte gebildet werden. In wenigen Fällen wurde über den metastabilen Zerfall primärer Fragmente berichtet. PATTERSON und SEAKINS¹ beobachteten in den Feldionisations-(FI)-Massenspektren von 1-Hexin $C_2H_2^+$ - und $C_2H_3^+$ -Ionen, die durch metastabilen Zerfall von $C_5H_7^+$ -Fragment-Ionen gebildet werden. In diesem Falle wäre es denkbar, daß zunächst neutrale C_5H_7 -Radikale auf der Oberfläche der Feldanode gebildet werden, die dann als Ionen felddesorbiert werden und nach etwa 10^{-6} sec metastabil, d. h. im feldfreien Raum des Massenspektrometers zerfallen. Die $C_5H_7^+$ -Ionen können aber auch durch Felddissoziation von 1-Hexin-Ionen in der Gasphase innerhalb von 10^{-14} — 10^{-12} sec gebildet werden und dann in einem zweiten Schritt metastabil zerfallen. Da zwischen diesen beiden Möglichkeiten zunächst nicht

experimentell entschieden werden kann, sind Zweistufenreaktionen von Interesse, bei denen der erste Zerfallsschritt eindeutig einer Gasphasendissoziation zugeordnet werden kann.

Solche Prozesse wurden vom Verfasser und später von DAHMEN² in den FI-Massenspektren von 1-Pentanol und 1-Hexanol beobachtet. Sie sollen an Hand des Beispiels von 1-Hexanol diskutiert werden. Ein sehr intensiver Prozeß ist die Eliminierung von Wasser aus 1-Hexanol:



Dieser Prozeß spielt sich einerseits auf der Oberfläche der Feldanode ab und erzeugt somit einen scharfen Peak auf der exakten Massenposition $m/e 84$, andererseits erfolgt der Zerfall auch in der Gasphase, wobei ein breiter „schneller metastabiler Peak“ zwischen den Massenlagen $m/e 84$ und $m^* = m_1^2/M$ entsteht (M = Molekülmasse 102)³. Ferner wird ein „normaler metastabiler Peak“ $m^* = m_1^2/M$ gebildet (Abb. 1).

Der schnelle metastabile Zerfall erfolgt im Zeitbereich von etwa 10^{-12} — 10^{-8} sec⁷, der normale metastabile Zerfall nach etwa 2×10^{-6} sec.

Abb. 2 zeigt schematisch die Potentialverteilung in der Ionenquelle. U_A ist das Potential der Feldanode A, bezogen auf das Erdpotential, U_0 das Potential zwischen Feldanode und Kathode K, U_g das Abbremspotential zwischen der Kathode und der geerdeten Elektrode E. Die Ionen treten bei E in den Massenanalysator ein.

Die kinetische Energie eines zwischen A und E bei einem Potentialwert U_1 zerfallenden Molekülions ist:

$$e U_1^* = e [(U_0 - U_1) m_1/M + U_1 - U_g] . \quad (1)$$

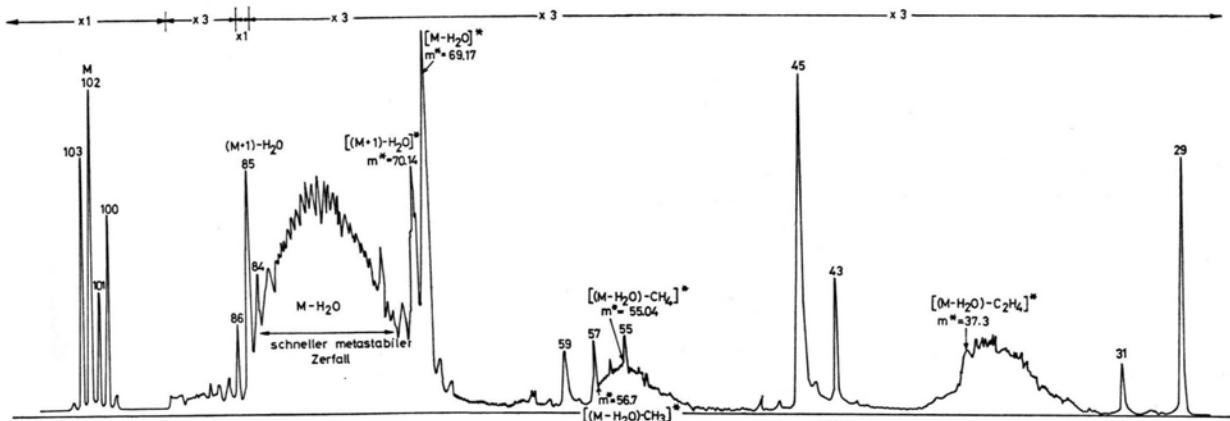


Abb. 1. FI-Massenspektrum von 1-Hexanol. FI-Emitter: 2,5 μ m

Platindraht, mit Aceton aktiviert. $U_0 = 7,5$ kV, $U_g = 3,1$ kV.

¹ B. C. PATTERSON u. M. SEAKINS, Trans. Faraday Soc. **63**, 1863 [1967].

² J. DAHMEN, Dissertation, Bonn 1968.

³ KRONE⁴ konnte mit Hilfe eines doppelfokussierenden Massenspektrometers unter Anwendung der Defokussierungs-technik^{5,6} zeigen, daß der breite Peak zwischen $m/e 84$ und $m/e 69,17$ nicht dem Prozeß $(M + 1 - H_2O)^+$, sondern $(M - H_2O)^+$ entspricht.

⁴ H. KRONE (Bonn), die Messung wird in Zitat² beschrieben.

⁵ M. BARBER u. R. M. ELLIOTT, 12th Ann. Conf. on Mass Spectrometry, Committee ASTM E-14, Montreal 1964.

⁶ J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS u. A. E. WILLIAMS, Nature London **204**, 67 [1964].

⁷ H. D. BECKEY u. K. KNÖPPEL, Z. Naturforsch. **21a**, 1920 [1966].

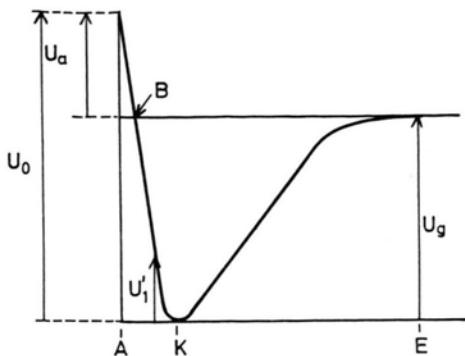


Abb. 2. Potentialverteilung in einer FI-Quelle (schematisch). Abszisse: Abstand von der Feldanode A. K = Kathode, E = geerdete Elektrode am Eingang des Massenanalysators.

Für die scheinbare Masse m^* eines schnellen oder normalen metastabilen Ions gilt:

$$m^* = U_1^* m_1 / U_a . \quad (2)$$

Durch Kombination von (1) und (2) erhält man:

$$m^* = \left(\frac{U_0 - U_1}{U_a} \right) \frac{m_1^2}{M} + (U_1/U_a - U_g/U_a) m_1 . \quad (3)$$

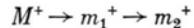
Im feldfreien Massenanalysatorrohr und bei Punkt B der Ionenflugbahn (s. Abb. 2) ist $U_1 = U_g$. Aus Gl. (3) ergibt sich: $m^* = m_1^2/M$, die bekannte Beziehung für normale metastabile Ionen. Beim Zerfall der Molekülionen zwischen der Feldanode und Punkt B ergeben sich Massenwerte $m_1 \geq m^* \geq m_1^2/M$.

Beim Zerfall zwischen B und der Kathode K errechnet man aus Gl. (3) Massenwerte, die kleiner als $m^* = m_1^2/M$, d. h. kleiner als die scheinbare Masse der normalen metastabilen Ionen, sind. Unterhalb eines gewissen Grenzwertes des Potentials U' wird die kinetische Energie der Fragmentionen zu klein, um gegen das Gegenfeld U_g anlaufen und in das Massenspektrometer eintreten zu können⁸. Es ergibt sich aus der Bedingung $m^* = 0$ aus (3):

$$U' = (U_g - U_0 \cdot m_1/M) / (1 - m_1/M) . \quad (4)$$

Aus Abb. 1 erkennt man, daß die Intensität der $(M-18)^+$ -Ionen im Massenbereich $m^* < m_1^2/M$ klein ist. Die $(M-18)^+$ -Ionen werden also im wesentlichen im Gebiet zwischen der Feldanode A und Punkt B (s. Abb. 2), d. h. im Potentialbereich zwischen $U_1 = U_0$ und $U_1 = U_g$ gebildet.

Wenn die primären Fragmentionen m_1 in sekundäre Fragmentionen m_2 zerfallen, d. h. wenn die Reaktionsfolge vorliegt:



und wenn der sekundäre Zerfall im feldfreien Ionendriftraum des Massenspektrometers erfolgt (zwischen Punkt E der Abb. 2 und dem Eintrittsort der Ionen in das Magnetfeld), so entspricht die kinetische Energie der Ionen einem Potential U_2^* .

$$U_2^* = U_1^* \cdot (m_2/m_1) . \quad (5)$$

⁸ H. D. BECKY, Z. Naturforsch. 16a, 505 [1961].

Für die scheinbare Masse der metastabilen Sekundärionen gilt:

$$m_2^* = (U_2^*/U_a) \cdot m_2 . \quad (6)$$

Durch Kombination von (1), (5) und (6) erhält man:

$$m_2^* = \left(\frac{U_0 - U_1}{U_a} \right) \frac{m_2^2}{M} + \left(\frac{U_1 - U_g}{U_a} \right) \frac{m_2^2}{m_1} . \quad (7)$$

Die beiden oben geschilderten Grenzfälle des Zerfalls der Primär-Ionen bei A und B sollen diskutiert und die scheinbare Masse der metastabil zerfallenden Sekundärionen m_2 berechnet werden.

$$1. \quad U_1 = U_0, \quad m_2^* = \left(\frac{U_0 - U_g}{U_a} \right) \frac{m_2^2}{m_1} = \frac{m_2^2}{m_1} , \quad (8)$$

weil $U_0 - U_g = U_a$,

$$2. \quad U_1 = U_g, \quad m_2^* = \left(\frac{U_0 - U_g}{U_a} \right) \frac{m_2^2}{M} = \frac{m_2^2}{M} . \quad (9)$$

Zwischen diesen beiden Grenzwerten müssen die anderen Massenwerte m_2^* liegen. Wenn der Ionenstrom der Primärfragmente ein Maximum zwischen m_1 und m_1^2/M aufweist, so muß sich dieses Maximum auf die Intensität der Sekundärfragmente zwischen m_2^2/m_1 und m_2^2/M übertragen. Abb. 1 zeigt, daß dies der Fall ist.

Es werden drei metastabile Sekundärreaktionen beobachtet:



Reaktion (III) ist in Abb. 1 nicht klar gegen Reaktion (II) abgegrenzt, jedoch konnte DAHMEN² zwei getrennte Intensitätsmaxima für (II) und (III) feststellen.

Auf Grund der Gln. (8) und (9) sollten die Sekundärreaktionen in folgenden Massenbereichen erscheinen:

$$\frac{69^2}{84} > m_2^* > \frac{69^2}{102} , \quad \text{d. h. } 56,67 > m_2^* > 46,68 , \quad (\text{II})$$

$$\frac{68^2}{84} > m_2^* > \frac{68^2}{102} , \quad \text{d. h. } 55,05 > m_2^* > 45,33 , \quad (\text{IV})$$

$$\frac{56^2}{84} > m_2^* > \frac{56^2}{102} , \quad \text{d. h. } 37,33 > m_2^* > 30,74 . \quad (\text{III})$$

Diese Ergebnisse werden durch Abb. 1 bestätigt. Außer der intensiven, stark verbreiterten Massenlinie, die dem Prozeß $(M-18)^+$ entspricht, findet man zwei weitere, stark verbreiterte Massenlinien, deren obere Begrenzung bei den Massenwerten 56,68 bzw. 37,33 liegt, und deren untere Begrenzung wegen der kleinen Ionensintensitäten zwar nicht sehr scharf ist, die aber nicht im Widerspruch zu den theoretischen Werten 46,68 bzw. 30,74 steht.

Man kann also durch kinetische Untersuchungen mit dem FI-Massenspektrometer feststellen, daß bei Zweistufenzerfällen des 1-Hexanols zunächst sehr schnell ein Wassermolekül eliminiert wird ($10^{-12} < t < 10^{-8}$ sec) und dann anschließend sehr viel langsamer CH_3 , CH_4 oder C_2H_4 aus dem primären Fragment abgespalten wird ($t \cong 2 \times 10^{-6}$ sec).