

Die Zeitabhängigkeit des Zerfalls metastabiler Ionen im Bereich 5–500 μ sec

H. TATARCYK und U. VON ZAHN

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 27 a, 1646–1651 [1972]; eingegangen am 16. Juli 1972)

Decay Processes of Metastable Molecule Ions with Lifetimes between 5–500 μ sec

The time dependence of unimolecular decay processes of ions formed from n-paraffines has been studied for decomposition times between 5 μ sec and 500 μ sec. The apparatus used for the measurements consists of a double focusing magnetic spectrometer for selection of the ionic species the decay of which is to be studied, a drift tube of variable length and a quadrupole massfilter for mass and intensity analysis of the decomposition products. Numerical parameters of the decay functions have been determined quantitatively for a number of ionic radicals. The results are compared with predictions of the Quasi-Equilibrium Theory of Rosenstock et al. (1952). Satisfactory agreement is obtained.

In einem Massenspektrum hängt die Verteilung der Intensitäten auf die Komponenten verschiedener spezifischer Massen außer von Ionisierungsart und Molekülstruktur auch von den Verweilzeiten der Ionen in den einzelnen Abschnitten der Meßapparatur ab. In einem konventionellen magnetischen Massenspektrometer konnten HIPPLE und CONDON¹ unimolekulare Dissoziationsprozesse im Mikrosekundenbereich nachweisen. Dieser Sachverhalt sowie der Versuch, das Zerfallsverhalten theoretisch beschreiben zu können, haben zu Entwicklungen von Meßmethoden geführt, die den beobachtbaren Zeitbereich erweitern sollten.

Eine zum Nachweis metastabiler Ionen mit langen Lebensdauern erprobte neue Methode² lieferte Aussagen über den Anteil einiger zwischen 10 μ sec und ca. 150 μ sec unimolekular dissoziierender Ionen aus den Spektren von n-Paraffinen. Die Zeitabhängigkeit der Zerfallsprozesse³ konnte nur ungenau angegeben werden. Um die dafür verantwortlichen

Störeffekte zu reduzieren und den beobachtbaren Zeitbereich zu erweitern, wurde eine verbesserte Apparatur gebaut. Im folgenden werden neben einer Beschreibung ihrer Funktionsweise die Meßergebnisse in einer für den Vergleich mit der Quasi-Equilibrium-Theorie⁴ geeigneten Form gegeben.

Apparatur

In Abb. 1 ist die Apparatur schematisch dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus drei Abschnitten mit den Aufgaben: 1. Vorselektion einer Ionen sorte, 2. gleichzeitige Bahnstabilisierung eines großen Bereiches spezifischer Massen, 3. Massenanalyse des Ionenstromes.

1. Ein kleines doppelfokussierendes magnetisches Massenspektrometer vom Nier-Typ⁵ selektiert aus der durch Elektronenstoß gebildeten Vielfalt von Ionen verschiedener spezifischer Massen diejenige Sorte, deren weiterer Zerfall untersucht werden soll. Der Feldradius des Permanentmagneten beträgt 3 cm. – Es wurde ein

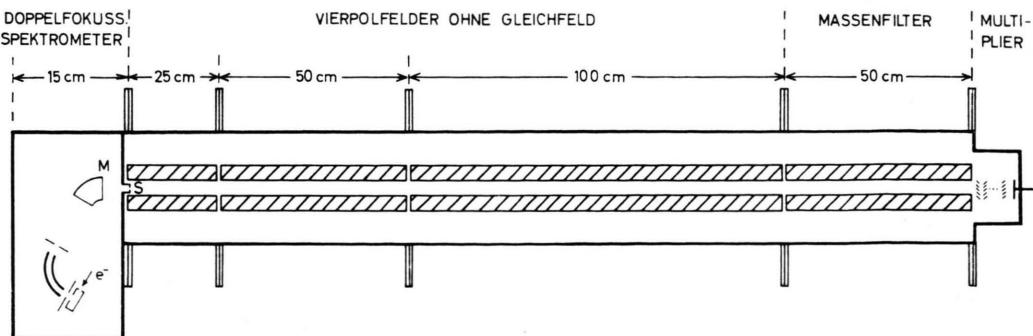


Abb. 1. Meßapparatur (schematisch).

Sonderdruckanforderungen an U. VON ZAHN, Physikalisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Nußallee 12.



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.

doppelfokussierendes Spektrometer gewählt, um bei niedrigen Beschleunigungsspannungen genügend hohes Auflösungsvermögen zu erhalten. — Die vorselektierte Ionensorte M_0^+ gelangt durch den Eintrittsspalt S in den Zerfallsraum.

2. Hier wird mit Hilfe von elektrischen Vierpolfeldern⁶ ohne Gleichfeld erreicht, daß sowohl injizierte Ionen als auch hier entstehende Bruchstückionen M_i^+ stabil entlang der Feldachse oszillieren. Ihre Verweilzeit in diesem Abschnitt kann sowohl schrittweise — durch entsprechende Kombination dreier Vierpolsysteme von 25 cm, 50 cm und 100 cm Länge — als auch kontinuierlich — durch „Hochlegen“ der Feldachsenpotentiale — geändert werden. Bei einem Elektrodenradius von 10 mm wurden für den Feldradius 9,1 mm gewählt. Bei diesem Verhältnis wird die hyperbelförmige Potentialverteilung am besten angenähert⁷. Die Wechselspannungsamplitude beträgt bei einer Frequenz von 2,6 MHz ca. 500 V. So hat die bei der Dissoziation freiwerdende kinetische Energie⁸ von im allgemeinen weit weniger als 1 eV praktisch keinen Einfluß auf die Bahnstabilität.

3. Falls Zerfälle stattgefunden haben, findet man am Ende des Zerfallsraumes ein Gemisch von Ionen vor. Dieses wird im anschließenden Massenfilter nach spezifischer Masse analysiert. Bei 50 cm Feldlänge betragen Radius und Frequenz ebenfalls 9,1 mm bzw. 2,6 MHz.

Ein 18-stufiger Ionenzähler mit effektiven Dynodenflächen von $25 \times 25 \text{ mm}^2$ verbunden mit einem Gleichstromverstärker dient der Verstärkung der Ionenströme. Die Signale werden mit einem Sechskanalschreiber bei verschiedenen Empfindlichkeiten aufgezeichnet. So können Intensitätsverhältnisse von ca. 10^{-3} noch gut ausgelesen werden.

Das magnetische Spektrometer ist vakuummäßig nur durch den kleinen Spalte S von 0,12 mm Breite und 1,2 mm Höhe mit der übrigen Apparatur verbunden. Durch differentielles Pumpen können bei einem Druck von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ Torr in der Ionenquelle ca. $1 \cdot 10^{-7}$ Torr im Zerfallsraum aufrechterhalten werden.

Als Gaseinlaß, der wie die übrige Apparatur bis auf 200°C ausheizbar ist, werden zwei parallele Systeme benutzt. Sie gestatten es, schnell hintereinander verschiedene Moleküle zu untersuchen.

Die Ionenquelle ist vom geschlossenen Typ, die Moleküle können erst nach mindestens einem Wandstoß in das Ionisierungsvolumen gelangen. Die Akkommodationskoeffizienten⁹ für Moleküle wie C_2H_6 oder C_3H_2 liegen bei verschiedenen Oberflächen im hier interessierenden Temperaturbereich um 0,9. So kann angenommen werden, daß sie auch für schwerere Kohlenwasserstoffe von gleicher Größe sind. Damit ist den Molekülen vor dem Ionisungsprozeß eine definierte Temperatur zuzuordnen, hier ca. 135°C .

Zerfallsfunktionen und Meßgrößen

Zur Beschreibung des zeitlichen Verhaltens der Dissoziationsprozesse werden Zerfallsfunktionen $g_0(t)$ und $g_i(t)$ nach Gl. (1) eingeführt.

$$g_0(t) = -\frac{1}{N_0(t)} \frac{dN_0(t)}{dt},$$

$$g_i(t) = +\frac{1}{N_0(t)} \frac{dN_i(t)}{dt}. \quad (1)$$

$N_0(t)$ bedeutet die Intensität der M_0^+ -Ionen, $N_i(t)$ die der i -ten Bruchstückionensorte jeweils zur Zeit t . $g_0(t)$ ist also identisch mit der Definition der Zerfallskonstanten beim radioaktiven Zerfall. Zweckmäßigerweise wählt man den Augenblick der Ionisierung als Zeitnullpunkt. Die Bewegung der Ionen durch die Apparatur wird stationär, d. h., daß den M_0^+ -Ionen an jedem geometrischen Ort eine feste Zeit zuzuordnen ist.

Bezeichnet man mit t_1 die Zeit, von der an Zerfälle zur Bruchstückintensität beitragen, mit t und t_2 die Ein- bzw. Austrittszeiten beim Massenfilter, so können die Intensitätsverhältnisse

$$[N_i(t) - N_i(t_1)]/N_0(t_2) \quad (2)$$

als Meßgrößen ermittelt werden. Die Gleichungen für die Zerfallsfunktionen lassen sich nach Gl. (3) und (4) auf eine hierfür geeignete Form bringen.

$$g_0(t) = \frac{d}{dt} \ln \left\{ 1 + \frac{\sum_i [N_i(t) - N_i(t_1)]}{N_0(t_2)} \cdot \exp \left(- \int_{t_1}^{t_2} g_0(t) dt \right) \right\}, \quad (3)$$

$$g_i(t) = \left\{ 1 + \frac{\sum_i [N_i(t) - N_i(t_1)]}{N_0(t_2)} \exp \left(- \int_{t_1}^{t_2} g_0(t) dt \right) \right\} \cdot \frac{d}{dt} \left\{ \frac{N_i(t) - N_i(t_1)}{N_0(t_2)} \exp \left(- \int_{t_1}^{t_2} g_0(t) dt \right) \right\}. \quad (4)$$

In Gl. (3) rechnet die Exponentialfunktion die zur Zeit t_2 gemessene Intensität der M_0^+ -Ionen auf die Zeit t um, d. h. sie berücksichtigt die Zerfälle im Massenfilter.

Um $g_0(t)$ zu erhalten, wird nach Messung der Intensitätsverhältnisse bei verschiedenen Zeiten t die als Korrektur anzusehende Exponentialfunktion zunächst gleich 1 gesetzt, und mit der so erhaltenen genäherten Zerfallsfunktion die endgültige nach Gl. (3) bestimmt. Bei nun bekannten $g_0(t)$ ist $g_i(t)$ nach Gl. (4) berechenbar.

Das oben erwähnte „Hochlegen“ der Feldachsenpotentiale durch die Bremsspannung U_F hat eine

für die Messung interessante Konsequenz: Die Energie der Bruchstückionen M_i^+ ist davon abhängig, bei welcher Spannung U_F die Dissoziation erfolgt. Denn je nach Geschwindigkeit, bei der M_0^+ zerfällt, geht mehr oder weniger viel Energie mit dem neutralen Bruchstück verloren. So bleibt den M_i^+ -Ionen die effektive Beschleunigungsspannung

$$U_{B\text{ eff}} = \frac{M_i}{M_0} (U_B - U_F) + U_F,$$

wobei U_B die Beschleunigungsspannung der M_0^+ -Ionen ist. Wählt man nun beispielsweise zwei Zerfallsfelder F_1 und F_2 und erhöht nur die Feldachsenspannung in F_2 , so ist für in F_1 entstehende Bruchstückionen $U_{B\text{ eff}} = (M_i/M_0) U_B$. Diese Ionen können das Gegenfeld in F_2 nur dann überwinden, wenn $U_{B\text{ eff}} > U_{F_2}$ ist. Bei $U_{F_2} = U_{B\text{ eff}}$ ergibt sich ein Sprung im gemessenen Intensitätsverhältnis, dessen Größe der zwischen Magnet und F_2 gebildeten Bruchstückintensität entspricht. Die M_0^+ -Ionen können weiterhin in F_2 eindringen, solange U_{F_2} kleiner als U_B ist. Jetzt tragen nur in F_2 entstehende M_i^+ -Ionen zum Bruchstückpeak bei. Es können natürlich weitere Kombinationen der Feldachsenspotentiale eingestellt werden. Man erhält so Angaben über die sich in den einzelnen Abschnitten der Apparatur bildenden Bruchstückintensitäten und damit zusätzliche Meßgrößen.

Meßergebnisse

Die Frage nach dem Zerfallsgegesetz metastabiler Ionen ist in mehreren Arbeiten¹⁰⁻¹² diskutiert worden. Speziell geht es darum, ob der Zerfall über diskrete Zerfallskonstanten oder über ein kontinuierliches Spektrum verläuft. Dieses Problem soll hier noch einmal aufgegriffen werden.

Abbildung 2 zeigt am Übergang des Pentyradikals $71^+ \rightarrow 43^+ + (28)$ aus dem Spektrum des n-Heptan den typischen Verlauf einer Zerfallsfunktion in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die Meßfehler betragen bei $5 \mu\text{sec}$ ca. 10% und erhöhen sich mit wachsender Zeit bis zu 50%. Teilt man die Gesamtheit der Ionen in Gruppen $n_j(\beta_j)$ auf, die jeweils mit der Wahrscheinlichkeit β_j zerfallen, so ergibt sich der Zusammenhang

$$g(t) = \frac{\sum_j \beta_j n_j(\beta_j) \exp\{-\beta_j t\}}{\sum_j n_j(\beta_j) \exp\{-\beta_j t\}}.$$

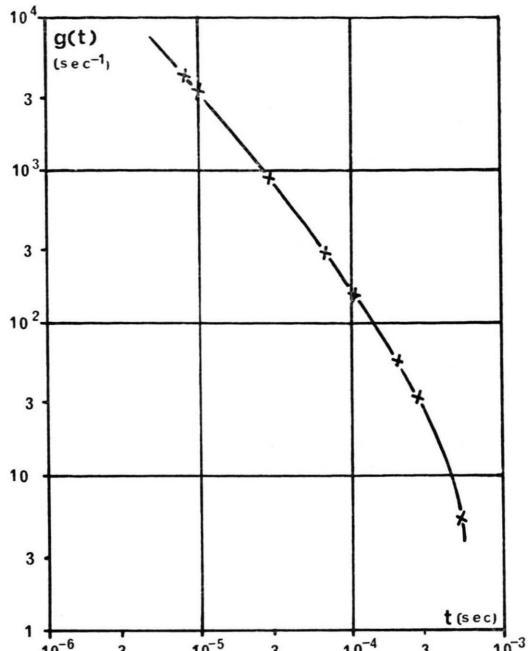


Abb. 2. Zerfallsfunktion des Pentyradikals $C_5H_{11}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + (C_2H_4)$ aus n-Heptan als Urmolekül.

Jetzt besteht die Aufgabe darin, $g(t)$ – unter Berücksichtigung der Meßfehler – durch möglichst wenige Glieder der Reihen darzustellen: Die Integration von $g(t)$ liefert zunächst den stabilen Anteil $n_0(\beta_0)$, das ist die Gruppe mit $\beta_0 = 0$. Für den Rest der Ionen wird dann eine im mittleren gemessenen Zeitbereich „wirksame“ Zerfallskonstante angenommen. Die Differenz zwischen der mit zwei Gliedern berechneten Zerfallsfunktion von der gemessenen wird dann unter Hinzunahme weiterer Glieder ausgeglichen.

Das Ergebnis war hier, daß zur Erklärung des $g(t)$ -Verlaufes mindestens vier Gruppen notwendig sind. Das läßt natürlich nicht den Schluß zu, daß nur diese vier Gruppen beim Zerfallsprozeß beteiligt sind. Denn eine bessere Meßgenauigkeit kann allenfalls eine Erhöhung der Anzahl nach sich ziehen.

Andere Messungen¹³ desselben Prozesses, von ca. $4 \cdot 10^{-6}$ sec bis ca. $5 \cdot 10^{-9}$ sec herunter, zeigen auch für diesen Bereich gleichen Anstieg der Zerfallsfunktion. Die Mitberücksichtigung der über fast drei Größenordnungen reichenden Werte erfordert – grob geschätzt – acht bis zehn $n_j(\beta_j)$.

Zusammenfassend ist festzustellen: Die Zerfallskurven lassen sich durch Gruppen erklären, wobei es zur Zeit jedoch keine Anzeichen für ihre Existenz gibt. Aus diesem Grund ist wegen der einfacheren

mathematischen Formulierbarkeit die Annahme eines kontinuierlichen Spektrums von Zerfallskonstanten, wie in der Quasi-Equilibrium-Theorie (QET) angenommen, gerechtfertigt.

Mit der sonst üblichen Nomenklatur ist nun die integrale Darstellung von $g_i(t)$ in Gl. (5) angegeben.

$$g_i(t) = \frac{\int_0^\infty k_i(E) P(E) \exp\{-k_0(E) t\} dE}{\int_0^\infty P(E) \exp\{-k_0(E) t\} dE}. \quad (5)$$

Hier bedeuten $k_i(E)$ die mit der QET berechenbare Zerfallswahrscheinlichkeit bei konkurrierenden Prozessen für den i -ten Zerfallskanal sowie $k_0(E)$ die Summe aller $k_i(E)$. Die Energieverteilungsfunktion $P(E)$ gibt an, wieviel Ionen von der Gesamtzahl eine innere Energie im Intervall $(E, E + dE)$ zur Zeit $t \rightarrow 0$ besitzen. Vor allem für M_0^+ -Bruchstückionen ist $P(E)$ als unbekannte Funktion anzusehen. Nimmt man eine neue Energieverteilung $Q(E, t_1)$, nun zu der festen Zeit t_1 , definiert durch

$$\delta N_0(E, t_1) = N_0(t_1) Q(E, t_1) dE,$$

so ändert sich an dieser Tatsache natürlich nichts. Sie liefert jedoch mit der Einführung einer modifizierten Zerfallsfunktion $G_i(t, t_1) = g_i(t) N_0(t_1) / N_0(t_1)$ die zur mathematischen Weiterbehandlung einfachere Gleichung (6).

$$G_i(t, t_1) = \int_0^\infty k_i(E) Q(E, t_1) \exp\{-k_0(E) (t - t_1)\} dE. \quad (6)$$

Da die Meßergebnisse in dieser Form dargestellt werden, soll noch der Zusammenhang zwischen den Zerfallsfunktionen angegeben werden.

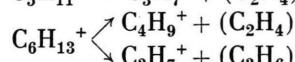
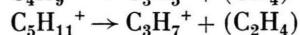
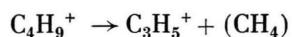
$$g_i(t) = G_i(t, t_1) / \left(1 - \int_{t_1}^t G_0(t, t_1) dt \right).$$

$G_0(t, t_1)$ bedeutet die Summe aller $G_i(t, t_1)$.

Für alle hier untersuchten Zerfallsprozesse verschiedener Kohlenwasserstoffionen ergab sich zur analytischen Beschreibung von $G_i(t, t_1)$ der Ausdruck nach Gl. (7) als am besten geeignet.

$$G_i(t, t_1) = \frac{F_i}{\alpha_i} \exp\{-\alpha_i t\}. \quad (7)$$

Die einen speziellen metastabilen Übergang charakterisierenden Parameter F_i , r_i und α_i sind für die Zerfälle der Radikalionen



aus der homologen Reihe der n-Paraffine sowie für den Zerfall des n-Hexanions



in Tab. 1 und Tab. 2 aufgeführt. Da die untere der Messung zugängliche Zeitgrenze hier 5μ sec beträgt, wurde bei allen Prozessen dieser Wert für t_1 gewählt. Er ist im Parameter F_i enthalten.

Tab. 1. Parameter der Zerfallsfunktion für das Butyl- und Pentyradikal sowie für die des n-Hexan.

Urmolekül	F_i [sec $^{r-1}$]	r_i	α_i [sec $^{-1}$]
Butylradikal $57^+ \rightarrow 41^+ + (16)$			
n-Pentan	0,0079	1,17	$2,0 \cdot 10^3$
n-Hexan	0,0045	1,19	$3,3 \cdot 10^3$
n-Heptan	0,0048	1,19	$3,9 \cdot 10^3$
n-Oktan	0,0043	1,19	$3,6 \cdot 10^3$
n-Nonan	0,0036	1,16	$1,8 \cdot 10^3$
n-Dekan	0,0032	1,15	$1,4 \cdot 10^3$
n-Undekan	0,0021	1,17	$2,3 \cdot 10^3$
n-Dodekan	0,0030	1,15	$1,3 \cdot 10^3$
n-Tridekan	0,0022	1,17	$1,9 \cdot 10^3$
Pentyradikal $71^+ \rightarrow 43^+ + (28)$			
n-Hexan	0,0046	1,21	$5,2 \cdot 10^3$
n-Heptan	0,0037	1,20	$3,4 \cdot 10^3$
n-Oktan	0,0048	1,21	$4,8 \cdot 10^3$
n-Nonen	0,0046	1,21	$3,8 \cdot 10^3$
n-Dekan	0,0028	1,20	$3,9 \cdot 10^3$
n-Undekan	0,0030	1,18	$1,9 \cdot 10^3$
n-Dodekan	0,0027	1,21	$5,3 \cdot 10^3$
n-Tridekan	0,0024	1,20	$3,5 \cdot 10^3$
Hexan $86^+ \rightarrow 56^+ + (30)$			
n-Hexan	0,0207	1,13	$6,0 \cdot 10^2$

Tab. 2. Parameter der Zerfallsfunktion für die konkurrierenden Prozesse des Hexylradikals.

Urmolekül	Prozeß	F_i [sec $^{r-1}$]	r_i	α_i [sec $^{-1}$]
n-Oktan	$85^+ \rightarrow 57^+ + (28)$	0,0144	1,06	$1,1 \cdot 10^2$
n-Oktan	$85^+ \rightarrow 43^+ + (42)$	0,0022	1,17	$1,2 \cdot 10^3$
n-Nonan	$85^+ \rightarrow 57^+ + (28)$	0,0166	1,07	$1,3 \cdot 10^2$
n-Nonan	$85^+ \rightarrow 43^+ + (42)$	0,0021	1,20	$2,6 \cdot 10^3$
n-Dekan	$85^+ \rightarrow 57^+ + (28)$	0,0183	1,07	$1,4 \cdot 10^2$
n-Dekan	$85^+ \rightarrow 43^+ + (42)$	0,0019	1,21	$3,4 \cdot 10^3$
n-Undekan	$85^+ \rightarrow 57^+ + (28)$	0,0082	1,10	$3,2 \cdot 10^2$
n-Undekan	$85^+ \rightarrow 43^+ + (42)$	0,0016	1,19	$2,0 \cdot 10^3$
n-Dodekan	$85^+ \rightarrow 57^+ + (28)$	0,0156	1,06	$1,1 \cdot 10^2$
n-Dodekan	$85^+ \rightarrow 43^+ + (42)$	0,0024	1,17	$1,4 \cdot 10^3$
n-Tridekan	$85^+ \rightarrow 57^+ + (28)$	0,0142	1,07	$1,4 \cdot 10^2$
n-Tridekan	$85^+ \rightarrow 43^+ + (42)$	0,0019	1,19	$2,0 \cdot 10^3$

Für Zeiten $t \ll 1/\alpha_i$ ist die Exponentialfunktion in Gl. (7) gleich 1 zu setzen. Man erhält ein Zerfallsgesetz, welches – von der Normierung abgesehen – die gleiche Zeitabhängigkeit wie in der

Arbeit¹³ zeigt. Für den Zerfall des Pentyradikals aus n-Heptan als Urmolekül findet man mit dort $r_i = 1,18$ gegenüber hier $r_i = 1,20$ gute Übereinstimmung. Für einen rein exponentiellen Zerfall sollte $r_i = 0$ sein.

Gleichung (7) vermag also das Zerfallsverhalten über mehr als fünf Größenordnungen bis in den 10^{-9} sec-Bereich hinein zu beschreiben; sie gilt wegen $r > 1$ natürlich nicht für $t \rightarrow 0$. Im Bereich der Schwingungszeiten in den Molekülionen, das ist unterhalb von ca. 10^{-11} sec, ist ein Abknicken der Zerfallsfunktion zu erwarten. Die dieser Zeit entsprechenden Zerfallskonstanten tragen im hier interessierenden Zeitbereich $t > 10^{-6}$ sec nicht zum Wert des Integrals in Gl. (6) bei. Deshalb kann unter der Annahme, daß $k_0(E)$ im Energiebereich zwischen der Aktivierungsenergie für den i -ten Zerfallskanal ε_{0i} und ∞ differenzierbar ist, die Integralgleichung (6) in Gl. (8) umgeformt werden.

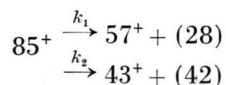
$$G_i(t, t_1) = \int_{k_0(\varepsilon_{0i})}^{\infty} \frac{k_i}{dk_0/dE} Q \exp\{k_0 t_1\} \exp\{-k_0 t\} dk_0. \quad (8)$$

Hiermit ist eine Form erreicht, die mit Hilfe von Laplace-Transformationen Zusammenhänge zwischen den Meßparametern und den durch die Theorie eingeführten Größen liefert. Man erhält den Ausdruck nach Gl. (9).

$$\frac{F_i}{\Gamma(r_i)} (k_0 - \alpha_i)^{r_i - 1} = \frac{k_i}{dk_0/dE} Q \exp\{k_0 t_1\}. \quad (9)$$

Die linke Seite ist die inverse Laplace-Transformierte, die für $G_i(t, t_1)$ nach Gl. (7) aus Tabellen entnommen werden kann. $\Gamma(r_i)$ bezeichnet die Gamma-Funktion für den Wert von r_i .

Die Bedeutung von Gl. (9) soll nun an Hand der beiden konkurrierenden Prozesse des Hexylradikals



aufgezeigt werden. Da die Energieverteilungsfunktion $Q(E, t_1)$ für beide Zerfallskanäle die gleiche ist, ergibt nach Division Gl. (10) das Verhältnis von Zerfallskonstanten als Funktion ihrer Summe $k_0 = k_1 + k_2$.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{F_1 \Gamma(r_2) (k_0 - \alpha_1)^{r_1 - 1}}{F_2 \Gamma(r_1) (k_0 - \alpha_2)^{r_2 - 1}}. \quad (10)$$

Die Ergebnisse mit Kennzeichnung der Urmoleküle, aus denen die Hexylradikationen gebildet wurden,

finden sich in Abbildung 3. Es zeigt sich, daß mit kleiner werdenden k_0 -Werten (das bedeutet Beobachtung bei längeren Zeiten) der Zerfall von $85^+ \rightarrow 57^+$ bevorzugt wird.

Bei Messungen von ROSENSTOCK et al.¹⁴ mit Hilfe eines konventionellen magnetischen Spektrometers ist das Intensitätsverhältnis $N(57^+)/N(43^+)$ gleich 1,6. Die hier bei langen Zeiten erhaltenen Werte liegen um einen Faktor 2 höher, das ist weit außerhalb der Fehlergrenzen. Setzt man nun in 1. Näherung das Verhältnis der Metastabilenintensitäten gleich dem der Zerfallskonstanten, so gibt es mit $k_1/k_2 = 1,6$ aus Abb. 3 ein $k_0 \cong 3 \cdot 10^5$ sec⁻¹. Dem entspricht eine Zerfallszeit von $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ sec. Das ist für Ionen im feldfreien Raum eines magnetischen Spektrometers eine typische mittlere Zeit. Man erhält also Übereinstimmung für das Intensitätsverhältnis, wenn die verschiedene Meßzeit berücksichtigt wird.

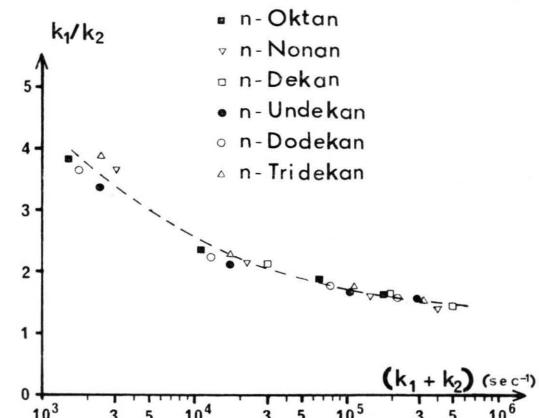


Abb. 3. Verhältnisse von Zerfallskonstanten als Funktion ihrer Summe für die konkurrierenden Prozesse des Hexylradikals aus verschiedenen Urmolekülen.

Für theoretische Berechnungen ist die Frage von Bedeutung, ob die Energie innerhalb eines Ions gleichverteilt ist. Wenn in bezug auf diese mikroskopische Verteilung Nichtgleichgewichtseffekte auftreten, so sollte sich das in einer Abhängigkeit der Verhältnisse k_1/k_2 von den Urmolekülen bemerkbar machen. Die der Abb. 3 zu entnehmende Unabhängigkeit bestätigt also eine mikroskopische Gleichverteilung. Außerdem läßt dieser Sachverhalt den Schluß zu, daß die Ionen mit der spezifischen Masse 85 in den Spektren der n-Paraffine sich in ihrem Aufbau nicht unterscheiden.

Abschließend soll durch Integration der $G(t, t_1)$ -Funktion der Anteil V der Ionen bestimmt werden,

der sich zur Zeit $t_1 = 5 \mu$ sec in einem Zustand befindet, von dem aus metastabile Zerfälle möglich sind, d. h., der eine Energie $E \geq \varepsilon_0$ besitzt. Man erhält

$$V = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} Q(E, t_1) \, dE$$

$$= \int_{t_1}^{\infty} G_0(t, t_1) \, dt = \frac{\sum_i [N_i(\infty) - N_i(t_1)]}{N_0(t_1)}.$$

In Tab. 3 ist V in Prozent angegeben.

Tab. 3. Prozentualer Anteil von Butyl-, Pentyl- und Hexylionen zur Zeit $t_1 = 5 \mu$ sec, die metastabil zerfallen können.

Urmolekül	V in %	Butyl $57^+ \rightarrow 41^+$	Pentyl $71^+ \rightarrow 43^+$	Hexyl $85^+ \rightarrow 57^+$	$85^+ \rightarrow 43^+$
n-C ₅ H ₁₂	17,1				
n-C ₆ H ₁₄	10,7	12,3			
n-C ₇ H ₁₆	11,0	9,7			
n-C ₈ H ₁₈	10,1	13,2	23,4		
n-C ₉ H ₂₀	7,0	13,4	26,4		
n-C ₁₀ H ₂₂	5,9	7,1	28,1		
n-C ₁₁ H ₂₄	4,4	7,3	16,3		
n-C ₁₂ H ₂₆	5,7	7,0	23,5		
n-C ₁₃ H ₂₈	4,7	6,2	22,6		

- 1 J. A. HIPPLE u. E. U. CONDON, Phys. Rev. **68**, 54 [1945].
- 2 U. VON ZAHN u. H. TATARCYK, Phys. Lett. **12**, 190 [1964].
- H. TATARCYK u. U. VON ZAHN, Z. Naturforsch. **20a**, 1708 [1965].
- 3 H. TATARCYK, Diplomarbeit, Bonn 1965.
- 4 H. M. ROSENSTOCK, M. B. WALLENSTEIN, A. L. WAHRHAF-TIG u. H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci. US **38**, 667 [1952].
- 5 E. G. JOHNSON u. A. O. NIER, Phys. Rev. **91**, 10 [1953].
- A. O. NIER, Rev. Sci. Instrum. **31**, 1127 [1960].
- 6 W. PAUL, H. P. REINHARD u. U. VON ZAHN, Z. Phys. **152**, 143 [1958].
- 7 I. E. DAYTON, F. C. SCHOEMAKER u. R. F. MOZLEY, Rev. Sci. Instr. **25**, 485 [1954].

Neben einem Abfall der Metastabilenintensität mit der Kettenlänge der Urmoleküle zeigen die Zahlen einige mit der Primärabspaltung bestimmter neutraler Bruchstücke verbundene Intensitäts sprünge. So findet man für alle M_0^+ -Ionen, die durch C_2H_5 -Abspaltung gebildet wurden, kleinere Intensitäten als bei den Prozessen mit benachbarten Urmolekülen. Außerdem ist der Sprung auffallend, wenn C_4H_9 abgespalten wird. Die Ursache dafür muß die spezielle Primärfragmentierung, nicht aber verschiedene bei der Ionisierung übertragene Energie sein. Vergleiche der Auftrittspotentiale zeigen für das Butyl- bzw. Pentylradikal aus n-Hexan bzw. n-Heptan, das ist C_2H_5 -Abspaltung, geringere Werte als bei anderen Urmolekülen. Auch die Massenspektren nach Ionisierung durch 11,25 eV-Photo nen¹⁵ deuten mit jeweils 14% des Gesamtionenstromes für die beiden oben genannten Prozesse gegenüber 1% bis 4% bei benachbarten Urmolekülen darauf hin, daß die durch C_2H_5 -Abspaltung gebildeten Radikale einen hohen niederenenergetischen Anteil besitzen.

Wir danken der Gesellschaft für Mathematik und Datenverarbeitung, Biringhoven, für die Bereitstellung von Rechenzeit an der IBM 7090.

- 8 J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS u. A. E. WILLIAMS, Z. Naturforsch. **20a**, 180 [1965].
- 9 M. KAMINSKY, Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces, Springer-Verlag, Berlin 1965.
- 10 J. A. HIPPLE, Phys. Rev. **71**, 594 [1947].
- 11 N. D. GOGGESHALL, J. Chem. Phys. **37**, 2167 [1962].
- 12 J. C. SCHUG, J. Chem. Phys. **40**, 1283 [1964].
- 13 CH. OTTINGER, Z. Naturforsch. **22a**, 20 [1967].
- 14 H. M. ROSENSTOCK, V. H. DIBELER u. F. N. HARLLEE, J. Chem. Phys. **40**, 591 [1964].
- 15 B. STEINER, C. F. GIESE u. M. G. INGHAM, J. Chem. Phys. **34**, 189 [1961].