

Dissoziative Ionisation von Molekülen durch Alpha-Teilchen- und Elektronenstoß bei gleichen Stoßteilchen-Geschwindigkeiten

F. Däublin

Deutsch-Französisches Forschungsinstitut St. Louis,
(Haut-Rhin) Frankreich

(Z. Naturforsch. **29a**, 531–532 [1974];
eingegangen am 16. Januar 1974)

Dissociative Ionization of Molecules by Impact of α -Particles and Electrons at the same Velocities

The mass spectra of CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 and C_2H_4 produced by bombardment with α -particles and electrons show near agreement. This is approximately in accordance with the theoretical expectations. In contrast to the observations made by Melton and Rudolph, no essential stabilization by collision of excited ions was established.

Bei Radiolyseprozessen erhebt sich die Frage, ob durch Stöße von Ionen und δ -Elektronen (energie-reiche Sekundärelektronen) die gleichen dissoziativen Ionisationsprodukte erzeugt werden¹. Zur Beantwortung dieser Frage wird von der bekannten Formel für den Ionisationsquerschnitt von Bethe² ausgegangen:

$$\Phi_{\text{i}}^{n,l} = \frac{2 \pi e^4 z^2}{m v^2} C_1 \ln \{2 m v^2 / C_2\} ;$$

darin bedeuten:

$\Phi_{\text{i}}^{n,l}$ = Wirkungsquerschnitt für die Ablösung eines Elektrons der Elementarladung e und Masse m von einer atomaren Schale mit den Quantenzahlen n, l in das Kontinuum,
 z = Zahl der Ladungen des Stoßteilchens,
 v = Geschwindigkeit des Stoßteilchens,
 C_1 = Konstante, enthält im wesentlichen das Matrixelement für den Elektronenübergang im Targetatom,
 C_2 = Konstante von der Größenordnung der Ionisationsenergie für ein Elektron der n, l -Schale des Targetatoms.

Das Stoßteilchen geht nur mit seiner Geschwindigkeit v und seiner Anzahl Ladungen z in die Formel ein. Für ein bestimmtes Targetgas und verschiedene Stoßteilchen ist daher der Ionisationsquerschnitt gleich bzw. nur von z^2 abhängig, wenn ihre Geschwindigkeiten gleich und genügend groß sind (Born-Approximation)*, siehe z. B. auch³. Darüber hinaus haben Elektronenstoßuntersuchungen¹ und Bestimmungen von Ionisationsquerschnitten ge-

zeigt, daß die Bethe-Formel, ursprünglich nur für Atome abgeleitet, auch für Moleküle (zumindest für einfache Moleküle) anwendbar ist und Werte liefert, die mit den experimentellen in befriedigender Weise übereinstimmen^{4, 5}. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß der Anregungsmechanismus beim Stoß verschiedenartiger Stoßteilchen, aber gleicher und genügend großer Geschwindigkeit (von z sei zunächst abgesehen), gleich ist und daß diese Stoßteilchen das Molekül in gleicher Weise anregen. Konsequenterweise sollten dann auch der nachfolgende Molekülzerfall und die dissoziativen Ionisationsprodukte, wie sie vom Massenspektrometer registriert werden, gleich sein. Unterschiedliche Ladungen z der Stoßteilchen liefern lediglich eine um z^2 verschiedene Häufigkeit des Molekülions und seiner Fragmentionen. Die Massenspektren geben jedoch nur Relativwerte, wodurch ihre z -Abhängigkeit irrelevant ist. Dagegen ist ihre v -Abhängigkeit relevant, und man muß die Massenspektren bei gleichen Stoßteilchen-geschwindigkeiten vergleichen.

Die Massenspektren der bisherigen Experimente^{3, 5–9}, bei denen außer α -Teilchen auch He^+ und H^+ als Stoßteilchen verwandt wurden, zeigen jedoch gegenüber den durch Elektronenstoß erhaltenen Spektren mehr oder weniger große Abweichungen.

Mit unserer α - und e -Stoßanordnung, ausführlich in¹⁰ beschrieben, waren wir in der Lage, ähnlich wie Rudolph und Melton⁵ (im folgenden mit R. u. M. abgekürzt) die Massenspektren durch α - und e -Stoß, jedoch bei höheren Energien, zu erzeugen und zu vergleichen. Außerdem war bei uns der Gasdruck in der Ionenquelle viel höher ($7 \cdot 10^{-5}$ Torr) als bei R. u. M. (etwa 10^{-6} Torr). Unsere α -Teilchenenergie betrug nach dem Durchgang durch ein $3,8\text{-}\mu$ -Nickelfenster 3,5 MeV (R. u. M.: 2,2 MeV) und die Elektronenenergie 475 eV (R. u. M.: 300 eV), d. h. beide Stoßteilchen hatten die gleiche Geschwindigkeit. Nach Kebarle und Godbole bleiben die Massenspektren von einer e -Stoßenergie ab etwa 500 eV bemerkenswert konstant¹. Unsere Energie liegt etwa bei diesem Wert. Dagegen ist die Empfindlichkeit unserer Anordnung bei α -Stoßbetrieb (etwa 200 mCi Polonium-210) wesentlich geringer als bei R. u. M. (2,7 Ci Polonium-210), vergleiche¹⁰.

Unter den beschriebenen Voraussetzungen haben wir die Massenspektren von Methan, Äthan, Propan und Äthylen abwechselnd durch α - und e -Stoß erzeugt und mehrmals gemessen. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt; die Häufigkeit des Muttermolekülions wird = 100 gesetzt.

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. Däublin, D-7859 Efringen-Kirchen, Hölzleweg 5.

* Sie verlangt, daß $v \gg v_0$ ist. v = Geschwindigkeit des Stoßteilchens, v_0 = Geschwindigkeit des Elektrons auf einer Bohrschen Bahn n, l .

Tab. 1. Massenspektren von Methan, Äthan, Propan und Äthylen durch 3,5 MeV α - und 475 eV e-Stoß erzeugt.

| Relative Häufigkeit | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----|-----|------|------|------|-----|------|-----|------|-----|------|
| <i>Methan</i> | | | | | | | | | | | |
| <i>M/e</i> | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | | | | | | |
| α -Stoß | 0,8 | 2,0 | 5,5 | 73,0 | 100 | | | | | | |
| e-Stoß | 1,0 | 2,5 | 5,5 | 72,5 | 100 | | | | | | |
| <i>Äthan</i> | | | | | | | | | | | |
| <i>M/e</i> | 14 | 15 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | | | |
| α -Stoß | 1,8 | 4,0 | 3,4 | 40,4 | 77,6 | 310 | 76,0 | 100 | | | |
| e-Stoß | 3,0 | 6,0 | 3,6 | 41,0 | 77,0 | 302 | 76,0 | 100 | | | |
| <i>Propan</i> | | | | | | | | | | | |
| <i>M/e</i> | 15 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 |
| α -Stoß | 1,7 | 4,2 | 49,0 | 135 | 210 | 3,0 | 3,4 | 4,9 | 21,0 | 3,2 | 30,0 |
| e-Stoß | 2,5 | 5,3 | 52,0 | 138 | 210 | 3,0 | 3,2 | 5,3 | 21,0 | 3,2 | 31,0 |
| <i>Äthylen</i> | | | | | | | | | | | |
| <i>M/e</i> | 14 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | | | | | |
| α -Stoß | 1,2 | 1,0 | 4,5 | 40,0 | 53,0 | 100 | | | | | |
| e-Stoß | 1,4 | 1,2 | 4,0 | 45,0 | 58,0 | 100 | | | | | |

Die angeführten Massenspektren zeigen, daß in qualitativer Übereinstimmung mit den Spektren von Wexler³ (durch 2,25 MeV Protonen und 1225 eV Elektronen erzeugt) und R. u. M.⁵ die Fragmentenhäufigkeiten niedriger Massenzahlen bei α -Stoß niedriger sind als bei Elektronenstoß. Unsere Abweichungen sind jedoch viel geringer (etwa 20 bis 50%) als bei Wexler sowie R. u. M., bei denen die entsprechenden Unterschiede einige 100% betragen. In unserem Falle könnten unter anderem die im Vergleich zu R. u. M. höheren Stoßteilchenenergien der Grund für die bessere Übereinstimmung sein. Möglicherweise besitzen die durch α - und e-Stoß erzeugten Fragmentionen unterschiedliche Translationsenergien³. In unserem Falle könnten sie z. T. durch das in der Ionenquelle existierende elektrische Gegenfeld (Anm.¹⁰, Abb. 1) derart abgebremst werden, daß sie einer Diskriminierung durch das Massenspektrometer nicht unterliegen. In Anlehnung an die Interpretation von Wexler (Anm.³, Abschn. IV B) führen bei unseren Messungen nahezu alle Stoße (im Durchschnitt 98% für die angegebenen Gase) zur Übereinstimmung der Spektren. Das ist im Einklang mit den Erwartungen nach der eingangs erwähnten Theorie. Vergleichsweise ergibt sich nach Wexler für die gleichen Gase ein Durchschnittswert von 77% (Anm.³, Tabelle VII). In Anm.³, Abschn.

IV D und E diskutiert Wexler sehr ausführlich mögliche Gründe für die Abweichungen der gemessenen Spektren. Anders interpretieren R. u. M. ihre Ergebnisse: „Die Nichtübereinstimmung der gemessenen Massenspektren zeigt, daß sie nicht vollständig durch die Geschwindigkeit der Stoßteilchen bestimmt sind, wie es die Bethe-Formel erwarten ließe“ (Anm.⁵, Abschn. III B).

In früheren Arbeiten berichten Melton und Rudolph⁶ über sehr vereinfachte Massenspektren von Azetylen und Methan, die sie beim Stoß mit 5,3 MeV α -Teilchen und einem Gasdruck von nahezu 10^{-4} Torr in der Ionenquelle erhielten. Azetylen ergab nur das Mutterion $C_2H_2^+$ und das Fragmention C_2H^+ mit den entsprechenden Häufigkeiten von 100 und 7,3; Methan lieferte CH_4^+ und CH_3^+ mit den Häufigkeiten entsprechend 100 und 42. Nach Melton⁹ kann ein Teil der angeregten Ionen durch Stöße im Gas stabilisiert werden, so daß sie nicht dissoziieren. Unsere gemessenen Spektren (siehe Tab. 1) widerlegen diese Interpretation. Bei einem Gasdruck von $7 \cdot 10^{-5}$ Torr erhalten wir praktisch vollständige Massenspektren. Die Vermutung von Wexler³, daß die extrem vereinfachten Spektren durch die von den α -Teilchen aus den Wänden herausgeschlagenen Sekundärelektronen erzeugt wurden, wird durch unser Ergebnis gestützt.

¹ P. Kebarle u. E. W. Godbole, J. Chem. Phys. **36**, 302 [1962].

² H. Bethe, Ann. Physik **5**, 325 [1930].

³ S. Wexler, J. Chem. Phys. **41**, 2781 [1964].

⁴ D. W. Martin, R. A. Langley, D. S. Harmer, J. W. Hooper u. E. W. McDaniel, Phys. Rev. **136**, A 385 [1964].

⁵ P. S. Rudolph u. C. E. Melton, J. Chem. Phys. **45**, 2227 [1966].

⁶ C. E. Melton u. P. S. Rudolph, J. Chem. Phys. **30**, 847 [1959].

⁷ S. Wexler u. D. C. Hess, J. Chem. Phys. **38**, 2308 [1963].

⁸ R. H. Schuler u. F. A. Stuber, J. Chem. Phys. **40**, 2035 [1964].

⁹ C. E. Melton, J. Chem. Phys. **37**, 562 [1962].

¹⁰ F. Däublin, Vakuum-Technik **20**, 72 [1971].