

## Hochauflösende Elektronenstoßspektrometrie des Elektronen- und Schwingungsspektrums von Äthylen

J. GEIGER und K. WITTMACK

I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin  
(Z. Naturforschg. **20** a, 628—629 [1965]; eingegangen am 2. März 1965)

Nach der Entwicklung eines neuen Energieanalysators und einer Anordnung zur Herstellung von Elektronenstrahlen sehr kleiner Energiebreite<sup>1,2</sup> ist es jetzt möglich, Energieverlustspektren aufzunehmen, deren Auflösungsvermögen das von Lichtspektroskopischen Anordnungen im Vakuumultraviolett nahezu erreicht. In der vorliegenden Notiz wird das Energieverlustspektrum von Äthylen<sup>3</sup> (Primärelektronenenergie  $E_0 = 33$  keV) mit dem Absorptionsspektrum im Vakuumultraviolett, gemessen von ZELIKOFF und WATANABE<sup>4</sup>, verglichen.

Abb. 1 zeigt das Energieverlustspektrum<sup>5</sup> von Äthylen mit einem Auflösungsvermögen von 0,025 eV. Das

Spektrum besteht aus zwei Teilen: Die Energieverluste bei Energiewerten über 6,8 eV (vakuum-spektroskopischer Spektralbereich) entstehen durch die gleichzeitige Anregung von Elektronen- und Schwingungsübergängen; die Energieverluste bei kleinen Energiewerten (infraroter Spektralbereich) sind der Anregung von Grundschwingungen zuzuschreiben.

Dementsprechend werden die beiden Peaks bei 0,117 und 0,385 eV als Anregung der Knickschwingung  $\nu_7$  des Gesamtmoleküls und der C—H-Valenzschwingungen  $\nu_9$  und  $\nu_{11}$  gedeutet. Die Anregungsenergien der beiden letztgenannten Schwingungen liegen so dicht beieinander (0,385 und 0,371 eV), daß sie im Energieverlustspektrum noch nicht voneinander getrennt werden können. Vermutlich wird vorwiegend die Schwingung  $\nu_9$  angeregt.

Die Linien im Energieverlustspektrum bei größeren Energien sind im wesentlichen auf die Anregung von Elektronenübergängen zurückzuführen, die zu einer RYDBERG-Serie  $R^{n=1}$  bis  $R^{n=5}$  zusammengefaßt werden

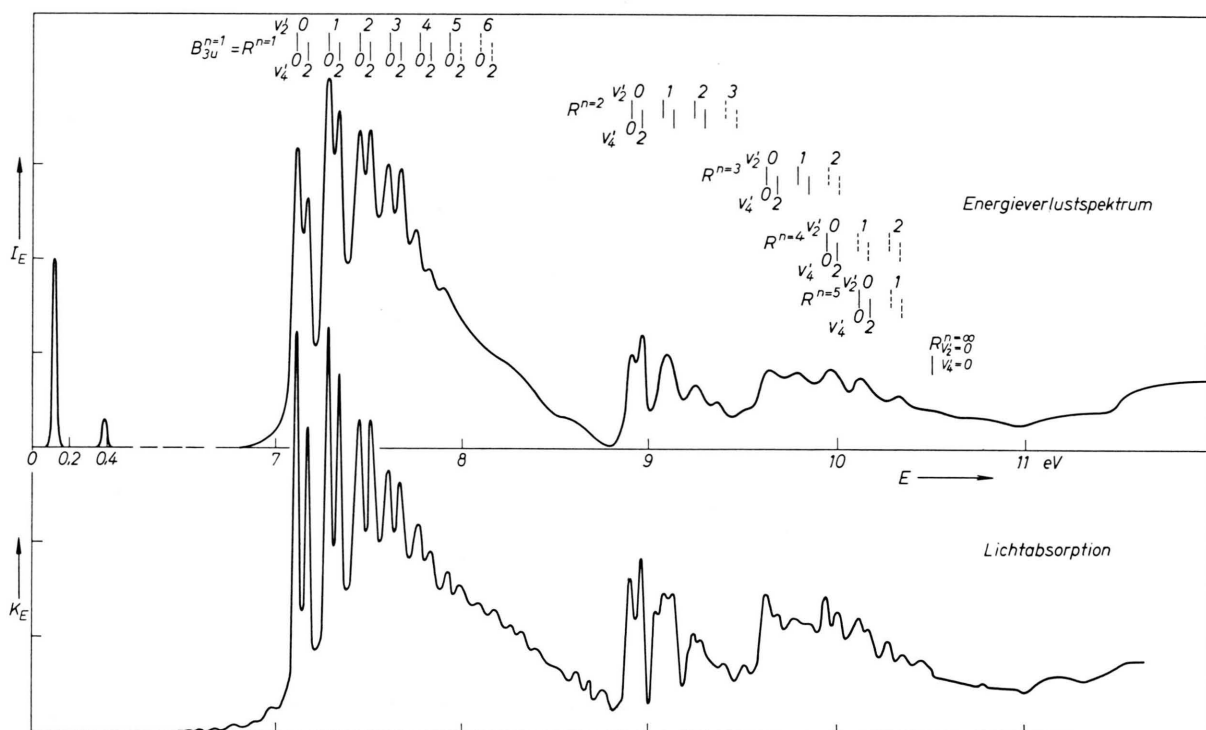


Abb. 1. Energieverlustspektrum von 33 keV-Elektronen nach dem Durchgang durch Äthylen, Auflösungsvermögen 0,025 eV,  $\vartheta \leq 1,1 \cdot 10^{-4}$ ; Absorptionsspektrum von Äthylen nach ZELIKOFF und WATANABE<sup>4</sup>. Die beiden Peaks bei kleinen Energien sind im Energieverlustspektrum intensitätsrichtig eingezeichnet.

<sup>1</sup> H. BOERSCH, J. GEIGER u. H. HELLWIG, Phys. Letters **3**, 64 [1962].

<sup>2</sup> H. BOERSCH, J. GEIGER u. W. STICKEL, Z. Phys. **180**, 415 [1964].

<sup>3</sup> Durchschnittsanalyse: 99,96 Vol.-Proz.  $C_2H_4$ , 0,04 Vol.-Proz.  $C_2H_6$ , 0,0001 Vol.-Proz.  $C_2H_2$ . Das Äthylen wurde uns freundlicherweise von den Chemischen Werken Hüls zur Verfügung gestellt.

<sup>4</sup> M. ZELIKOFF u. K. WATANABE, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 756 [1953].

<sup>5</sup> Mit langsamen Elektronen ist das Energieverlustspektrum von Äthylen von A. KUPPERMANN und L. M. RAFF ( $E_0 = 50$  eV, J. Chem. Phys. **37**, 2497 [1962]) und E. N. LASSETRE und S. A. FRANCIS ( $E_0 = 390$  eV, J. Chem. Phys. **40**, 1208 [1964]) bei einem Auflösungsvermögen von etwa 0,5 eV und von J. A. SIMPSON und S. R. MIELCZAREK ( $E_0 = 50$  eV, J. Chem. Phys. **39**, 1606 [1963]) bei einem auf 0,1 eV verbesserten Auflösungsvermögen aufgenommen worden.



können. Mit den Elektronenübergängen werden gleichzeitig Schwingungsübergänge der totalsymmetrischen C=C-Valenzschwingung  $\nu_2$  und der Torsionsschwingung  $\nu_4$  angeregt. Die Schwingung  $\nu_2$  tritt mit den Quantenzahlen  $\nu_2' = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ , die Schwingung  $\nu_4$  dagegen intensitätsstark nur mit  $\nu_4' = 0$  und 2 auf, so daß die Peaks im Energieverlustspektrum eine dublettartige Gestalt annehmen. Weitere Einzelheiten über Anregungsmöglichkeiten des  $C_2H_4$ -Moleküls sowie die Interpretation der auftretenden Kontinua und Pseudokontinua können der Arbeit von WILKINSON und MULLIKEN<sup>6</sup> entnommen werden. Die eingezeichneten, spektroskopisch<sup>4, 6</sup> ermittelten Termfolgen stimmen mit den Peaks des Energieverlustspektrums überein.

In Abb. 1 ist dem Energieverlustspektrum das Absorptionsspektrum im vakuumultravioletten Spektralbereich gegenübergestellt. Das Absorptionsspektrum wurde aus den Fig. 1, 2 und 3 der Originalarbeit<sup>4</sup> zusammengesetzt und mit Hilfe der Beziehung

$$K_E (h c / \lambda) = K_\lambda (\lambda) \cdot \lambda^2 / h c \quad (1)$$

umgerechnet ( $K_E$  Absorptionskoeffizient im Energiebereich zwischen  $E$  und  $E + dE$ ,  $K_\lambda$  Absorptionskoeffizient im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$ ).

Aus Abb. 1 geht hervor, daß das Energieverlustspektrum in seinen wesentlichen Zügen mit dem Absorptionsspektrum übereinstimmt. Einige Feinheiten treten im Absorptionsspektrum wegen der höheren Auflösung (im Mittel 0,006 eV) etwas besser hervor.

Um einen Vergleich zwischen der Intensität  $I_E$  im Energieverlustspektrum und der Größe des Absorptionskoeffizienten  $K_E$  durchzuführen, wurde der Quotient

$$Q = \int_{\Delta E} K_E dE / \int_{\Delta E} I_E dE \quad (2)$$

für einige Energiewerte  $E$  gebildet und in Abb. 2 eingetragen.

Der (z. B. über eine Spektrallinie mit der Anregungsenergie  $E_n$ ) integrierte Absorptionskoeffizient hängt mit dem Koordinatenmatrixelement  $|z_n|$  zusammen durch

$$\int_{\Delta E} K_E dE = \frac{4 \pi^2 e^2 N E_n}{\hbar c} |z_n|^2. \quad (3)$$

Hierin ist  $N$  die Dichte der absorbierenden Partikel.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Anregung des Streuers vom Grundzustand in den Zustand  $n$  lautet in 1. Bornscher Näherung pro Raumwinkel-element

$$d\sigma = \frac{4 |z_n|^2}{a_0^2 k_0^2 (E_n^2 / 4 E_0^2 + \vartheta^2)} d\Omega. \quad (4)$$

Dabei sind  $a_0$  der BOHRsche Wasserstoffradius,  $k_0$  die Wellenzahl der Primärelektronen und  $\vartheta$  der Streuwinkel ( $\vartheta \ll 1$ ). Die Integration von (4) über den vom Analysator erfaßten Streuwinkelbereich  $0 \leq \vartheta \leq \vartheta_{\max}$  ergibt den „partikulären Wirkungsquerschnitt“

$$\sigma(\vartheta_{\max}) = \frac{4 \pi}{a_0^2 k_0^2} |z_n|^2 \ln \left[ 1 + \left( \frac{2 E_0 \vartheta_{\max}}{E_n} \right)^2 \right]. \quad (5)$$

Die (z. B. über eine Spektrallinie) integrierte Intensität im Energieverlustspektrum ist mit dem partikulären Wirkungsquerschnitt verknüpft durch

$$\int_{\Delta E} I_E dE = A \sigma(\vartheta_{\max}). \quad (6)$$

$A$  enthält einen Proportionalitätsfaktor und berücksichtigt die Veränderung des Energieverlustspektrums durch die endliche Energiebreite des primären Elektronenstrahls, d. h. eine Faltung. Wir nehmen zunächst an, daß  $A$  vom Energieverlust  $E$  unabhängig ist.

Für das Verhältnis  $Q$  ergibt sich somit ( $E_n$  durch  $E$  ersetzt)

$$Q = \frac{\pi e^2 N a_0^2 k_0^2}{A \hbar c} \cdot \frac{E}{\ln[1 + (2 E_0 \vartheta_{\max}/E)^2]}. \quad (7)$$

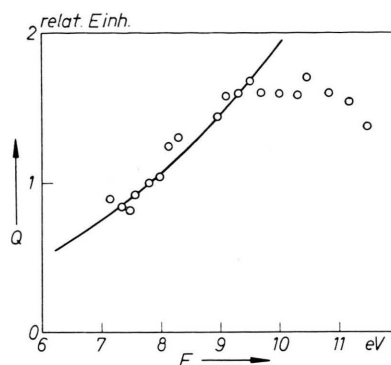


Abb. 2. Verhältnis  $Q$  von integriertem Absorptionskoeffizienten zu integrierter Intensität im Energieverlustspektrum. Ausgezogene Kurve: theoretischer normierter Verlauf nach Gl. (7).

Die Abhängigkeit  $Q = f(E)$  für  $E_0 = 33$  keV und  $\vartheta_{\max} = 1,1 \cdot 10^{-4}$  ist in die Abb. 2 eingezeichnet. Die Proportionalitätskonstante wurde experimentell nicht bestimmt, daher sind experimentelle und theoretische  $Q$ -Werte auf beste Anpassung normiert. Bei kleinen Energieverlusten  $E$  besteht innerhalb der Meßgenauigkeit Übereinstimmung zwischen Kurvenverlauf und Meßpunkten; in der Umgebung der Ionisierungsgrenze treten Abweichungen auf, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß sich  $A$  beim Übergang ins Kontinuum ändert.

Hiermit ist gezeigt, daß offenbar auch für ein kompliziertes Molekül wie Äthylen die Analogie zwischen dem unelastischen differentiellen Wirkungsquerschnitt für Schwingungsanregung mit gleichzeitigem Elektronensprung in 1. Bornscher Näherung und der optischen Absorption wie beim Wasserstoffatom<sup>7</sup> gilt, zumindest soweit es sich um diskrete Übergänge handelt. Über entsprechende Aussagen bezüglich der Anregung von Schwingungsübergängen ohne gleichzeitigen Elektronensprung wird in Kürze berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. H. BOERSCH sind wir für wertvolle Diskussionen und Anregungen sehr zu Dank verpflichtet. — Der Senator für Wirtschaft von Berlin unterstützte diese Arbeit in dankenswerter Weise durch Bewilligung von ERP-Mitteln.

<sup>6</sup> P. G. WILKINSON u. R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1895 [1955].

<sup>7</sup> H. BETHE, Ann. Phys., Lpz. (5) **5**, 325 [1930].