

Die Verteilungskurven bei konstanter Masse und Energie erweisen sich als durchweg schmäler als in ¹ abgeschätzt; der Grund hierfür liegt wahrscheinlich an dem dort verwendeten relativ dicken (und inhomogenen) Uranpräparat. Ein Hinweis hierfür ist auch die über alle Energien und Massen gemittelte schmalere Ionenladungsverteilung in diesem Experi-

Gruppe	L ²	OKS ¹	dieses Experiment
leichte Gruppe	5,5 MeV	4,8 MeV	4,7 MeV
schwere Gruppe	7,4 MeV	7,3 MeV	6,0 MeV

Tab. 1. Halbwertsbreiten der über alle Energien und Massen jeweils einer Spaltproduktgruppe gemittelten Ionenladungsverteilung.

ment. Zum Vergleich gibt Tab. 1 die Halbwertsbreiten über alle Teilchen jeder Gruppe von dieser Arbeit mit den in ¹ abgeschätzten (OKS) und denen von LASSEN ² (L) an. Von diesen Änderungen bleibt aber die in ¹ gegebene generelle Diskussion der Abhängigkeit der mittleren Ionenladung von Geschwindigkeit und Masse unberührt.

Herrn Prof. H. EWALD danken wir für die stete Förderung, Herrn Prof. H. MAIER-LEIBNITZ für sein Interesse an der Arbeit. Den Kollegen unserer Arbeitsgruppe, Dipl.-Phys. H. GUNTHER, Dipl.-Phys. H. RÖSLER, cand. phys. R. GEBERT, H. GÖBEL, K. HETWER, K. KÜRZINGER und R. WINTER, schulden wir Dank für die Mithilfe bei den Messungen, Frl. H. REHSE für den Großteil der mikroskopischen Auswertung.

Massenspektrometrische Untersuchung der Photoionisation von Molekülen

BURKHARD BREHM *

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 21 a, 196—209 [1966]; eingegangen am 4. Oktober 1965)

Für die Atome Xe und Hg und die Moleküle O₂, H₂O, D₂O, C₂H₂, C₂H₄, C₄H₆, C₆H₆, CH₄ und C₇H₁₆ wurden relative Ionisationsquerschnitte gemessen. Die mit Quantenenergien unter 14,5 eV auftretenden, geladenen Bruchstücke dieser Moleküle wurden ebenfalls untersucht. Die Auflösung des Monochromators, $\Delta\lambda=1 \text{ \AA}$, erlaubt es, Ionisierungspotentiale auf $\pm 0,005 \text{ eV}$ genau anzugeben.

Die Entwicklung intensiver Strahlungsquellen für das ferne Vakuum-Ultraviolett hat es in den letzten sechs Jahren möglich gemacht, Photoionisations- und Fragmentierungsprozesse von Molekülen auch in der Ionenkammer eines Massenspektrometers zu untersuchen. Aus den seit 1959 erschienenen Arbeiten ¹⁻⁷ läßt sich der rasche Fortschritt in dieser experimentellen Technik ablesen. Die Kombination eines Ultraviolett-Monochromators mit einem Massenspektrometer vereinigt die Vorteile der beiden älteren Untersuchungsmethoden von Molekülen, Massenspektrometrie und Ultraviolett-spektroskopie.

Der allgemeine Aufbau der Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt.

Licht von der Lichtquelle (L) tritt durch einen Strömungskanal und den Spalt (Se) in den Monochromator ein und trifft dort auf das Konkavgitter (G). Hinter dem Austrittsspalt (Sa) des Monochromators durchsetzt es den Ionisationsraum (IR) und wird dann mit Hilfe

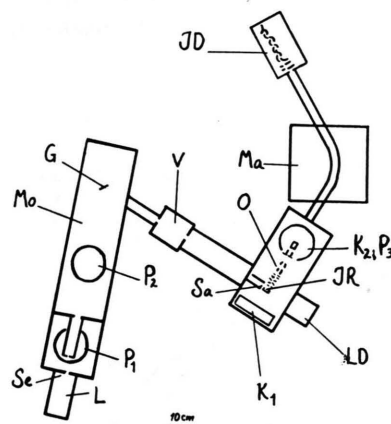


Abb. 1. Schematische Darstellung der Apparatur. L = Lichtquelle; Mo = Monochromator; IR = Ionisationsraum; LD = Lichtdetektor; Ma = Magnet; ID = Ionendetektor; Se, Sa = Spalte des Monochromators; G = Gitter; V = Ventil, O = Ionenoptik; P₁, P₂, P₃ = Diffusionspumpen; K₁, K₂ = Kühlfallen.

* Jetzt Joint Institute for Laboratory Astrophysics, Boulder, Colorado 80304.

¹ H. HÜRZELER, M. G. INGRAM u. J. D. MORRISON, J. Chem. Phys. **28**, 76 [1958].

² B. STEINER, C. F. GIESE u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. **34**, 189 [1961].

³ F. A. ELDER, C. F. GIESE, B. STEINER u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. **36**, 3292 [1962].

⁴ R. I. SCHOEN, J. Chem. Phys. **37**, 2032 [1962].

⁵ E. MURAD u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. **40**, 3263 [1964].

⁶ F. J. COMES u. A. ELZER, Z. Naturforschg. **19 a**, 721 [1964].

⁷ V. H. DIBELER, M. KRAUSS, R. M. REESE u. F. H. HARLEE, J. Chem. Phys. **42**, 3791 [1965].



des Lichtdetektors (LD) nachgewiesen. Die im Ionisationsraum gebildeten Ionen werden in der Ionenoptik (O) auf 2,7 kV beschleunigt und auf den Eintrittsspalt des Massenspektrometers abgebildet. Hinter dem Austrittsspalt des magnetischen 60°-Massenanalysators treffen sie auf die Kathode eines 17-stufigen CuBe-Multipliers (ID).

Beim Aufbau der Apparatur wurde auf zwei Punkte besonders geachtet: 1. Entwicklung einer Lichtquelle, die bei möglichst großer Leuchtstärke im Vakuum-UV der Geometrie des nachfolgenden Monochromators optimal angepaßt ist. 2. Streulichtarmer Aufbau des Monochromators mit gutem Auflösungsvermögen und möglichst großer Transmission.

Die Lichtquelle ist in einer früheren Arbeit ausführlich beschrieben worden⁸.

Eine H₂-Gasentladung brennt zwischen einer Oxydpaste-Kathode und einer Anode aus Molybdän mit Strömen bis zu 15 A im Dauerbetrieb. Eine isolierte Zwischenblende konzentriert die Entladung 10 mm vor der Anode auf einen Spalt aus Molybdän von 1,5 mm Breite und 20 mm Höhe. Auf diese Weise wird der 20 mm hohe Eintrittsspalt des Monochromators optimal ausgeleuchtet. Brauchbare Lichtintensitäten emittiert die Lampe nur zwischen 7,5 und 14,5 eV. Die Beschränktheit des Energiebereichs dieser Lampe wird durch die angenehmen Betriebseigenschaften ausgeglichen: sehr gute Konstanz und Reproduzierbarkeit der Emission, große Leuchtstärke, relativ geringer Aufwand, praktisch unbegrenzte Lebensdauer.

Der Monochromator hat den Aufbau nach SEYA⁹. Das verwendete Gitter (B a u s c h & L o m b) hat einen Krümmungsradius von 998 mm, eine Gitterkonstante von 6950 Å und eine geritzte Fläche von 30 × 50 mm². Mit Hilfe gekrümmter Spalte¹⁰ konnte eine Auflösung von $\Delta\lambda = 0,2$ Å erreicht werden. Bei den Messungen betrug die Auflösung im allgemeinen $\Delta\lambda = 1$ Å. Es wurden jedoch auch einige Messungen mit $\Delta\lambda = 0,5$ Å durchgeführt. Die Oberfläche des Gitters ist mit Platin bedampft.

Zur Energieeichung des Monochromators wurde das H₂-Emissionsspektrum analysiert. Die meisten beobachteten Linien konnten in den Tabellen von HERZBERG¹¹ oder JEPPESEN¹² gefunden werden. Der Einfluß des nicht ganz vermeidbaren Streulichtes auf die Ergebnisse konnte mit Hilfe einfacher Korrekturen beseitigt werden. Die Unsicherheit dieser Korrekturen spielt nur für $\lambda < 900$ Å eine Rolle.

Die Ionenoptik besteht aus einem mit 20 Ringblenden erzeugten, angenähert homogenen Beschleunigungsfeld und zwei elektrischen Vierpollinsen¹³. Die Ionisationskammer besteht aus 5 mit Glimmerscheiben gegeneinander isolierten Teilen. Die Potentiale der Einzelteile sind so bemessen, daß ein angenähert homogenes Feld im Inneren entsteht, das die Ionen auf das 5 × 5 mm² große, vernetzte Austrittsloch zu beschleunigt.

Das Meßgas wird durch einen 35 mm langen Kanal mit einem Querschnitt von 1×10 mm² in die Ionisationskammer eingelassen. Die ganze Kammer kann zusammen mit dem Kanal während der Messung auf bis zu 350 °C aufgeheizt werden. Die Ionisationskammer liegt mit dem Austrittsspalt des Monochromators auf +2,7 kV.

Der Lichtdetektor besteht aus einem Natriumsalicylat-Schirm¹⁴ und einem Photomultiplier. Die Natriumsalicylatschicht ist auf eine Filterglasplatte sedimentiert, die nur das Fluoreszenzband des Natriumsalicylates bei 4000 Å durchläßt. Langwelliges Streulicht und die thermische Strahlung der aufgeheizten Ionenquelle werden dadurch unterdrückt. Bei der Auswertung der Messungen wurde angenommen, daß die Quantenausbeute des Natriumsalicylat-Leuchtschirmes im betrachteten Energiebereich konstant ist^{14, 15}.

Die Signale an der Anode des Multipliers im Ionen-detektor werden mit einem „schnellen“ Gleichstromverstärker¹⁶ (Bandbreite 0–30 kHz) verstärkt und entweder mit einem Schreiber oder einem Zähler (oder mit beiden gleichzeitig) gemessen.

Der Monochromator wird mit zwei Öldiffusionspumpen von je 500 l/sec (P₁, P₂ in Abb. 1) evakuiert (differenzielles Pumpen). Der Vorvakuumstutzen der zweiten Pumpe (P₂) ist dabei an das Hauptvakuum der ersten (P₁) angeschlossen. Eine 600 l/sec Hg-Diffusionspumpe evakuiert das Massenspektrometer. Bei den Messungen betrugen die Drucke etwa 0,5–1 Torr H₂ in der Lampe, 10^{-3} Torr über P₁, 10^{-5} Torr im Hauptraum des Monochromators (über P₂), $\sim 10^{-4}$ Torr in der Ionisationskammer und 10^{-6} Torr im Massenspektrometer. Wenn kein Meßgas eingelassen wurde, konnte im Massenspektrometer ein Druck von $2 \cdot 10^{-7}$ Torr erreicht werden.

Ergebnisse

Die Ergebnisse werden in drei Abschnitten diskutiert. Im ersten Abschnitt werden Messungen an den Atomen Xe, Hg und den „kleinen“ Molekülen O₂, H₂O, D₂O und C₂H₂ beschrieben. Bei diesen Molekülen treten im zugänglichen Energiebereich (7,5 bis 14,5 eV) keine geladenen Fragmente auf. Die Ergebnisse werden durch Vergleich mit spektroskopischen Daten diskutiert.

Im zweiten Abschnitt werden die Meßergebnisse an C₂H₄, C₄H₆, C₆H₆, CH₄ und C₇H₁₆ und ihren Fragmentionen mitgeteilt. Hier werden zum Vergleich auch massenspektrometrische Daten (Elektronenstoßionisation) und in zwei Fällen thermochemische Daten herangezogen.

⁸ B. BREHM u. H. SIEGERT, Z. Angew. Phys. **19**, 244 [1964].

⁹ M. SEYA, Sci. Light Tokyo **2**, 8 [1952].

¹⁰ K.-L. BATH u. B. BREHM, Z. Angew. Phys. **19**, 39 [1964].

¹¹ G. HERZBERG u. L. L. HOWE, Can. J. Phys. **37**, 636 [1959].

¹² C. R. JEPPESEN, Phys. Rev. **54**, 68 [1938].

¹³ C. F. GIESE, Rev. Sci. Instr. **30**, 260 [1959].

¹⁴ F. S. JONSON, K. WATANABE u. R. TOUSEY, J. Opt. Soc. Am. **41**, 702 [1951].

¹⁵ I. F. HAMANN, Z. Angew. Phys. **10**, 187 [1958].

¹⁶ I. PELCHOWITCH, Philips Res. Rep. **9**, 1 [1954].

Im dritten Abschnitt wird die Bestimmung von Ionisierungspotentialen und Auftrittspotentialen genauer diskutiert. Eine ins Einzelne gehende Deutung der bis zu 0,5 eV unter bekannten Daten liegenden Auftrittspotentiale geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Bei den Kurven ist jeweils der Bildungsquerschnitt des betreffenden Ions oder Bruchstückes in beliebigen Einheiten gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen. Mit Ausnahme von Xenon wurde überall ein logarithmischer Maßstab für den Querschnitt verwendet. Bei Xenon soll der lineare Maßstab den Vergleich mit den älteren Messungen erleichtern. Punkte auf der Energieachse sagen nur aus, daß der relative Querschnitt dort kleiner ist als der dazugehörige Ordinatenwert. Absolute Werte können für die Querschnitte nicht angegeben werden. Solche Daten lassen sich leichter und genauer mit Ionisierungskammern messen.

I. Atome und kleine Moleküle

1. Xenon (Abb. 2)

Xenon ist oft und genau untersucht worden. Mehrere Arbeiten über die Absorption¹⁷⁻¹⁹ und mehrere Arbeiten über die Ionisation^{20, 21} sind bekannt. Die Struktur zwischen der $^2P_{3/2}$ - und der $^2P_{1/2}$ -Kante konnte von FANO^{22, 23} in allen Einzelheiten erklärt werden. Xenon eignet sich daher gut dazu, die Apparatur zu überprüfen. Die Übereinstimmung mit den zitierten Arbeiten ist gut.

2. Quecksilber (Abb. 3)

Die Absorption von Hg ist photographisch von BEUTLER²⁴ untersucht worden. Die in Abb. 3 für die autoionisierenden Zustände angegebenen Konfigurationen sind seiner Arbeit entnommen. Die Form des Ionisationskontinuums wird ganz durch die autoionisierenden Zustände bestimmt. Die Form der energieatisch niedrigsten Linie kann mit der von

FANO²³ angegebenen Kurvenform verglichen werden.

$$Q(e) = Q_a \frac{(q+e)^2}{1+e^2} + Q_b, \quad e = \frac{E-E_r}{B/2}.$$

Dabei ist Q_a der Querschnitt des mit dem diskreten Zustand in Wechselwirkung stehenden Kontinuums, Q_b die Summe der Querschnitte der übrigen Kontinua und e die mit der halben Breite B der Linie reduzierte Abweichung der Energie von der Resonanzenergie E_r .

$$E_r = (10,98 \pm 0,01) \text{ eV}, \quad B = (0,205 \pm 0,005) \text{ eV},$$

$$q = +10,2 \pm 0,5, \quad P^2 = \frac{Q_a}{Q_a + Q_b} = 0,34 \pm 0,05.$$

Der Parameter P kann nur grob abgeschätzt werden, da das zur Linie gehörende Minimum unter dem I. Ionisierungspotential liegen müßte und der hochenergetische Schwanz durch die nächste Linie verformt wird. Eine Auswertung der Form der übrigen Linien ist bei der verwendeten Auflösung nicht lohnend. Die Halbwertsbreiten sind alle kleiner als 0,02 eV. Die Punkte in den Minima zwischen den Linien geben nur obere Schranken für den relativen Ionisationsquerschnitt an.

3. Sauerstoff O₂ (Abb. 4)

Der relative Ionisationsquerschnitt von O₂ ist in Abb. 4 wiedergegeben. Die hohen Linien sind Schwingungsbanden autoionisierender elektronischer Zustände (H, H'). Diese Zustände gehören zu RYDBERG-Serien, die gegen die Zustände $^2\Pi_u$ und $^4\Pi_u$ des O₂⁺-Ions konvergieren²⁵. RYDBERG-Serien, die gegen den Grundzustand $^2\Pi_g$ von O₂⁺ konvergieren, sind in Absorptionmessungen bisher genau so wenig gefunden worden, wie der Einsatz des Ionisationskontinuums selbst. Der beste Wert für das erste Ionisationspotential stammt vielmehr aus Ionisationskammermessungen von WATANABE und Mitarbeitern²⁶. Diese Autoren geben $IP(O_2) = (12,075 \pm 0,01) \text{ eV}$ an, ein Wert, der sehr gut mit dem in dieser Arbeit gewonnenen übereinstimmt:

$$IP(O_2) = (12,078 \pm 0,005) \text{ eV}.$$

¹⁷ H. BEUTLER, Z. Phys. **93**, 177 [1935].

¹⁸ R. E. HUFFMAN, Y. TANAKA u. J. C. LARRABEE, J. Chem. Phys. **39**, 902 [1963].

¹⁹ F. M. MATSUNGA, R. S. JACKSON u. K. WATANABE, J. Quant. Spectr. Radiative Transfer **5**, 329 [1965].

²⁰ A. J. C. NICHOLSON, J. Chem. Phys. **39**, 954 [1963].

²¹ V. H. DIBELER, R. M. REESE u. M. KRAUSS, Inst. Petroleum Am. Soc. Testing Mater. Mass Spectrometry Symposium, Paris 1963.

²² U. FANO, Phys. Rev. **124**, 1866 [1961].

²³ U. FANO, Phys. Rev. **137 A**, 1364 [1965].

²⁴ H. BEUTLER, Z. Phys. **86**, 710 [1933].

²⁵ R. E. HUFFMAN, J. C. LARRABEE u. Y. TANAKA, J. Chem. Phys. **40**, 356 [1964].

²⁶ K. WATANABE u. F. M. MARMO, J. Chem. Phys. **25**, 965 [1956].

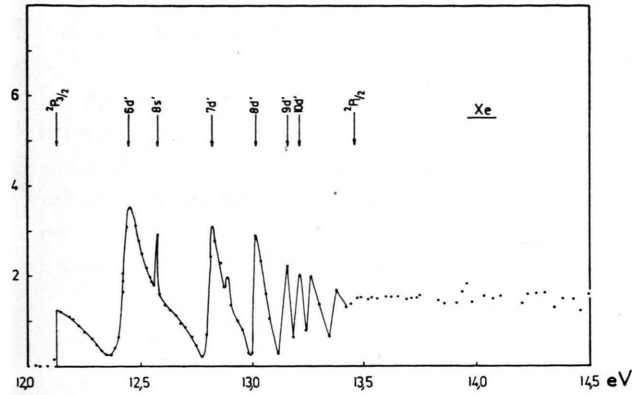


Abb. 2. Photoionisationsquerschnitt von Xenon in willkürlichen Einheiten und linearem Maß gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen. Die beiden äußeren Pfeile bezeichnen Ionisationskanten des Xenons. Die übrigen Pfeile geben die Lage autoionisierender Zustände des Atoms an, wobei sich das angeregte Elektron in den angegebenen Bahnen befindet.

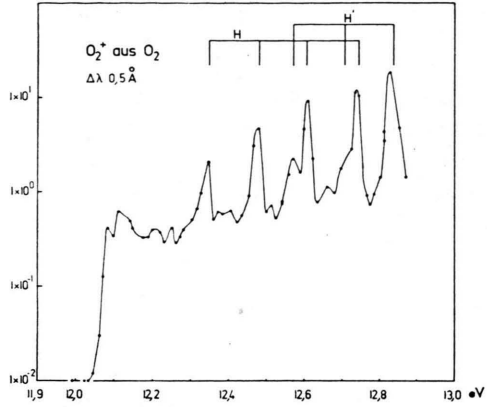


Abb. 4. Photoionisationsquerschnitt von Sauerstoff O_2 , $\Delta\lambda = 0,5 \text{ \AA}$ in willkürlichen Einheiten und logarithmischem Maß gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen. H und H' bezeichnen zwei autoionisierende elektronische Zustände des O_2 -Moleküls mit ihren Schwingungsbanden.

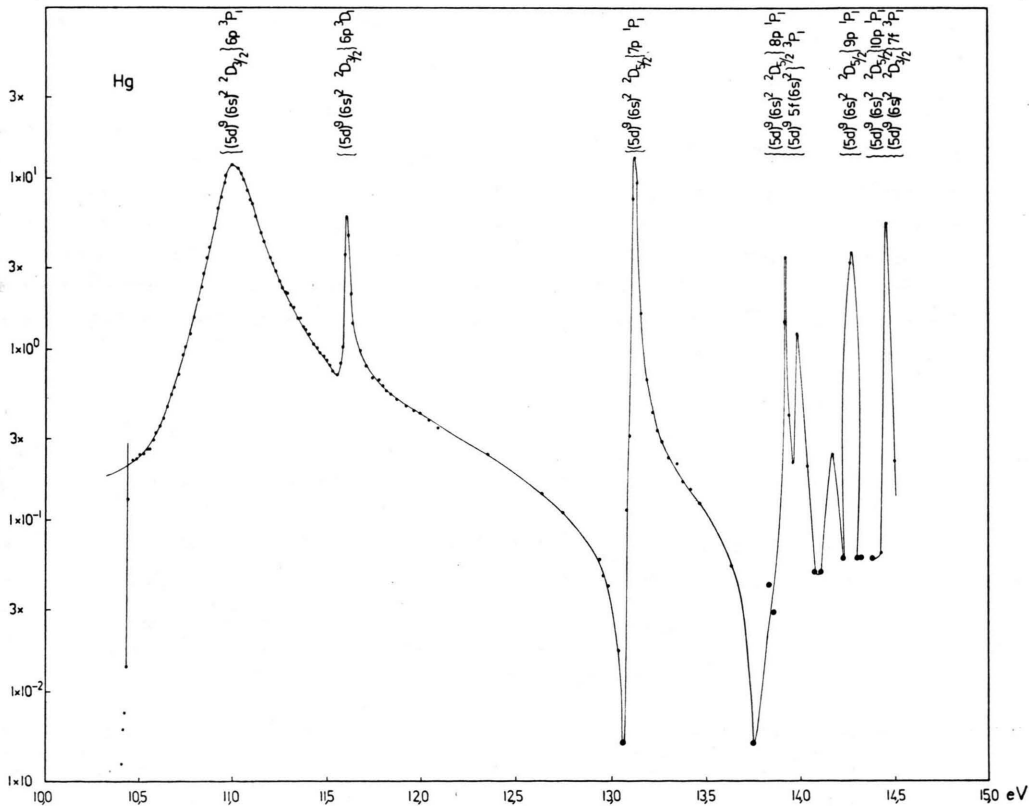


Abb. 3. Photoionisationsquerschnitt von Quecksilber in willkürlichen Einheiten und logarithmischem Maß gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen. Die über den Linien eingetragenen Bezeichnungen geben die Konfiguration der autoionisierenden Zustände des Hg-Atoms an. Die dick eingezeichneten Punkte haben nur die Bedeutung oberer Grenzen für den Ionisationsquerschnitt.

4. Wasser H_2O (Abb. 6) und schweres Wasser D_2O (Abb. 5)

Für das niedrigste Ionisierungspotential von H_2O findet PRICE²⁷ ($12,62 \pm 0,02$) eV als Grenze mehrerer RYDBERG-Serien. Aus Ionisationskammermessungen sind Werte zwischen 12,59 und 16,62 eV bekannt²⁸⁻³⁰.

Aus je zwei Messungen wurde in dieser Arbeit

$$IP(\text{H}_2\text{O}) = (12,614 \pm 0,005 \text{ eV},$$

$$IP(\text{D}_2\text{O}) = (12,637 \pm 0,005 \text{ eV}$$

bestimmt. Der Wert für D_2O kann nur mit dem Ergebnis von JOUBOURY und TURNER³¹ 12,69 eV verglichen werden; diese Autoren messen die Energie der bei der Ionisation mit 21,21 eV-Photonen gebildeten Photoelektronen. Ihr Wert ist vermutlich zu groß, er würde zu unvernünftigen Werten für die Frequenz der unsymmetrischen Schwingung ω_3 führen (siehe unten). Der Unterschied zwischen den beiden Ionisierungspotentialen von H_2O und D_2O geht auf Unterschiede zwischen den Nullpunktsenergien G zurück:

$$\begin{aligned} IP(\text{D}_2\text{O}) - IP(\text{H}_2\text{O}) \\ = G(\text{H}_2\text{O}) - G(\text{H}_2\text{O}^+) - G(\text{D}_2\text{O}) + G(\text{D}_2\text{O}^+). \end{aligned}$$

Mit Hilfe der direkt aus den Kurven ablesbaren Werte für Frequenzen der symmetrischen Valenzschwingung ω_1 und der symmetrischen Biegungsschwingung ω_2 (siehe Pfeile in den Kurven) und unter Verwendung der TELLER-REDLICH-Regel³² gelingt die Bestimmung aller Schwingungsquanten der

beiden Ionen H_2O^+ und D_2O^+ in ihren elektronischen Grundzuständen. Tab. 1 faßt die Ergebnisse zusammen.

Die zweite Zeile in Tab. 1 gibt zum Vergleich die Werte von JOHNS³³ an für einen der zum untersten Ionisierungspotential gehörenden RYDBERG-Zustände der neutralen Moleküle. In der dritten Zeile befinden sich die Schwingungsfrequenzen der neutralen Moleküle in ihren elektronischen Grundzuständen nach HERZBERG³².

5. Acetylen C_2H_2 (Abb. 7)

Aus drei Messungen ergibt sich ein adiabatisches Ionisierungspotential von

$$IP(\text{C}_2\text{H}_2) = (11,400 \pm 0,005) \text{ eV}$$

in guter Übereinstimmung mit PRICE³⁴, der zwei RYDBERG-Serien mit den Grenzen 11,400 eV und 11,416 eV fand. NAKAYAMA und WATANABE³⁵ geben 11,41 eV an, DIBELER und REESE³⁶ finden ($11,406 \pm 0,006$) eV. Die in der Kurve deutlich sichtbare Stufe (Pfeil) gehört zur symmetrischen C-C-Valenzschwingung $\omega_2 \Sigma_g^+ = (1860 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$. (Die Bezeichnung der Schwingungen folgt HERZBERG³².) Die feine Linienstruktur unmittelbar über dem IP ist reproduzierbar. Es handelt sich dabei vermutlich um Autoionisationsprozesse von zum untersten IP gehörenden RYDBERG-Zuständen aus unter Desaktivierung von Schwingungen. Solche Prozesse sind im Rahmen der BORN-OPPENHEIMER-Näherung unmöglich.

	H_2O^+				D_2O^+			
	ω_1^{H} cm^{-1}	ω_2^{H} cm^{-1}	ω_3^{H} cm^{-1}	IP eV	ω_1^{D} cm^{-1}	ω_2^{D} cm^{-1}	ω_3^{D} cm^{-1}	IP eV
Diese Arbeit	3190 ± 50	1420 ± 50	3150 ± 100	$12,614 \pm 0,005$	2280 ± 50	1050 ± 50	2310 ± 100	$12,637 \pm 0,005$
JOHNS ³³	3170	1422	3224	—	2290	1038,4	2365	—
neutrale Moleküle nach ³²	3825	1654	3936	—	2758	1210	2884	—

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen der Ionen H_2O^+ und D_2O^+ .

²⁷ W. C. PRICE, J. Chem. Phys. **26**, 542 [1957].

²⁸ P. H. METZGER u. G. R. COOK, J. Chem. Phys. **41**, 642 [1964].

²⁹ K. WATANABE, J. Chem. Phys. **26**, 542 [1957].

³⁰ K. WATANABE u. A. S. JURSA, J. Chem. Phys. **41**, 1650 [1964].

³¹ M. I. AL-JOUBOURY u. D. W. TURNER, J. Chem. Soc. **1964**, 4434.

³² G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand Co., Princeton, N.J., 1945.

³³ J. W. C. JOHNS, Can. J. Phys. **41**, 209 [1963].

³⁴ W. C. PRICE, Phys. Rev. **47**, 444 [1935].

³⁵ T. NAKAYAMA u. K. WATANABE, J. Chem. Phys. **40**, 558 [1964].

³⁶ V. H. DIBELER u. R. M. REESE, J. Res. Nat. Bur. Stand. **68A**, 409 [1964].

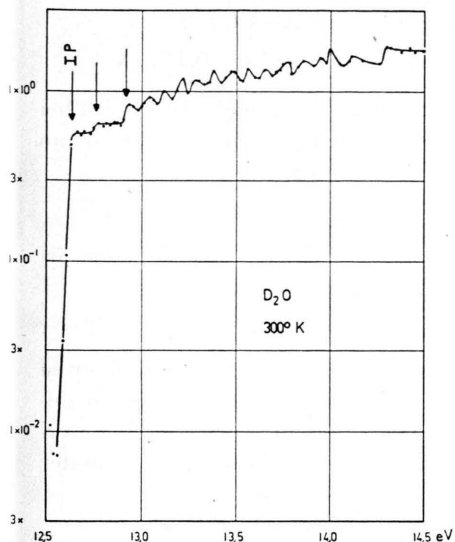


Abb. 5. Photoionisationsquerschnitt von schwerem Wasser D_2O in willkürlichen Einheiten und logarithmischem Maß gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen. Die Pfeile bezeichnen das Ionisierungspotential und den Ort der durch Schwingungsanregung im D_2O^+ -Ion verursachten Stufen. Die oberhalb 13 eV sichtbaren Linien sind vermutlich Banden autoionisierender elektronischer Zustände des D_2O .

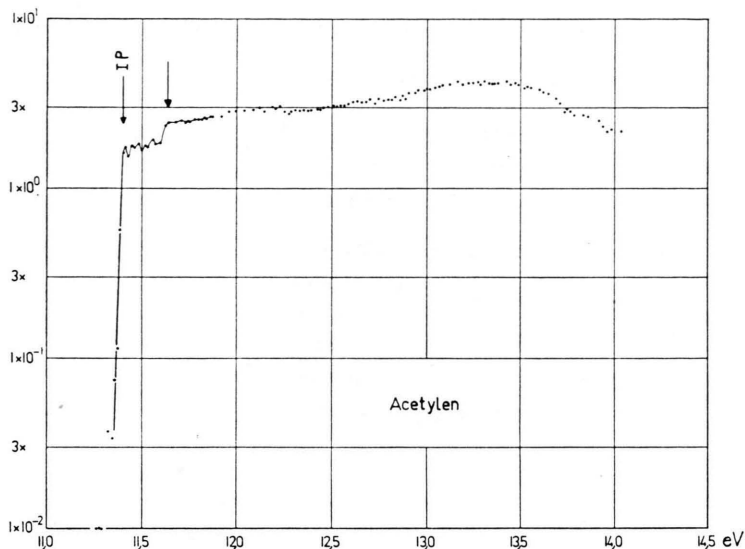


Abb. 7. Photoionisationsquerschnitt von Acetylen C_2H_2 in willkürlichen Einheiten und logarithmischem Maß gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen. Das Ionisierungspotential und die Schwingungsstufen sind durch Pfeile markiert.

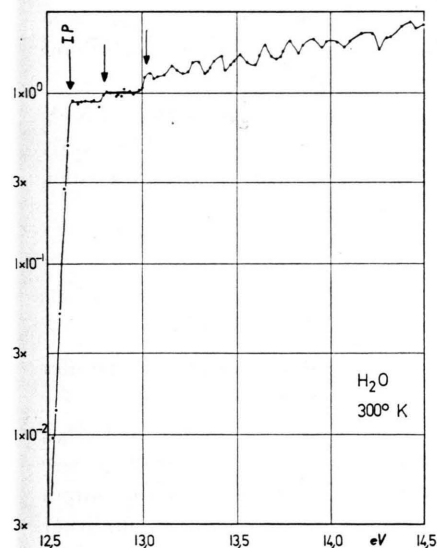


Abb. 6. Photoionisationsquerschnitt von Wasser H_2O in willkürlichen Einheiten und logarithmischem Maß gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen. Die Pfeile bezeichnen wie bei D_2O das Ionisierungspotential und die Schwingungsstufen. Wie bei D_2O verformen auch hier Linien autoionisierender Zustände den Querschnitt.

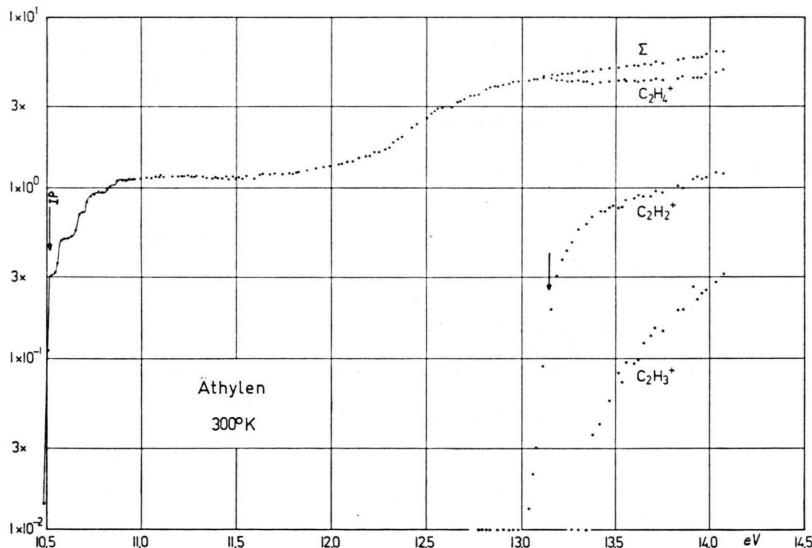


Abb. 8. Photoionisations- und Fragmentierungsquerschnitte von Äthylen C_2H_4 und seinen Fragmenten, willkürliche Einheiten, logarithmisches Maß, Photonenenergie in eV. Σ = Summe der Ionenströme. Die vier Querschnitte sind in ihrer relativen Höhe gegeneinander geeicht. Die Pfeile bezeichnen das Ionisierungspotential von C_2H_4 und das mit Hilfe thermochemischer Daten berechnete Auftretspotential von $C_2H_2^+$ aus C_2H_4 .

II. Größere Moleküle, Fragmentierungsprozesse

6. Äthylen C_2H_4 (Abb. 8)

Das Ionisierungspotential von C_2H_4 ist, als Ergebnis von drei Einzelmessungen:

$$IP(C_2H_4) = (10,511 \pm 0,005) \text{ eV.}$$

Die Übereinstimmung mit dem Wert von WATANABE³⁷ $(10,516 \pm 0,01) \text{ eV}$ und dem spektroskopischen Wert von PRICE und TUTTE³⁸ $10,507 \text{ eV}$ ist gut. Auf die Schwelle folgen 5 Schwingungsstufen, davon 3 klar erkennbar. Die Schwingungsfrequenzen sind:

$$\omega_1 = (0,155 \pm 0,005) \text{ eV} \triangleq (1250 \pm 40) \text{ cm}^{-1},$$

$$\omega_2 = (0,050 \pm 0,005) \text{ eV} \triangleq (400 \pm 40) \text{ cm}^{-1}.$$

Die von PRICE und TUTTE³⁸ in den RYDBERG-Übergängen gefundenen Schwingungsfrequenzen haben die größeren Beträge 1370 cm^{-1} und 470 cm^{-1} . Vermutlich handelt es sich um die Anregung der symmetrischen C—C-Valenzschwingung und derjenigen Schwingung, bei der sich die beiden CH_2 -Gruppen gegeneinander verdrehen.

Bei etwa $11,83 \text{ eV}$ beginnt die Kurve wieder zu steigen. Besonders oberhalb $12,5 \text{ eV}$ ist Schwingungsstruktur erkennbar. Dieser Anstieg ist auf die Ionisation einer der σ -Elektronen zurückzuführen.

Für die beiden Bruchstücke $C_2H_2^+$ und $C_2H_3^+$ wurden die Auftrittspotentiale

$$AP(C_2H_2^+) = (12,96 \pm 0,02) \text{ eV},$$

$$AP(C_2H_3^+) = (13,37 \pm 0,03) \text{ eV}$$

gemessen. Diese Daten können nur mit Elektronenstoßwerten verglichen werden:

$$AP(C_2H_2^+) = (13,5 \pm 0,2) \text{ eV}$$

$$\text{und } AP(C_2H_3^+) = (14,06 \pm 0,1) \text{ eV}^{39}.$$

Auf Grund der beiden folgenden Gleichungen

$$AP(C_2H_2^+) - IP(C_2H_2) = D(C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2), \quad (1)$$

$$AP(C_2H_3^+) - IP(C_2H_3) = D(C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H) \quad (2)$$

können die Schwellenenergien D für die beiden angegebenen neutralen Zerfallsprozesse berechnet werden. Die Ionisationsenergie $IP(C_2H_3) = (9,35 \pm 0,15) \text{ eV}$ ist von BECK und OSBERGHAUS⁴⁰ gemessen

worden. Es ergibt sich damit aus Gl. (2)

$$D(C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H) = (4,0 \pm 0,17) \text{ eV.}$$

Der Literaturwert³⁹ liegt bei $3,96 \text{ eV}$. Da es sich bei dem aus C_2H_4 gebildeten $C_2H_2^+$ -Ion vermutlich um das Acetylen-Ion handelt, folgt aus Gl. (1)

$$D(C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2) = (1,56 \pm 0,03) \text{ eV.}$$

Dieser Wert kann auch direkt aus den Bildungswärmen der beiden Moleküle berechnet werden⁴¹:

$$D_{th}(C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2) = 39,807 \text{ kcal/Mol} = 1,72 \text{ eV.}$$

Der Unterschied zwischen diesen beiden Werten muß, wenn man die Richtigkeit der thermochemischen Daten unterstellt, darauf zurückgeführt werden, daß ein geringer Teil der C_2H_4 -Moleküle in der Ionenquelle thermisch angeregt ist.

7. 1-3-Butadien C_4H_6 (Abb. 9)

Das Ionisierungspotential von 1-3-Butadien $IP(C_4H_6) = (9,075 \pm 0,005) \text{ eV}$ ist mit den Resultaten von PRICE⁴² $(9,062 \pm 0,02 \text{ eV})$ und WATANABE³⁷ $(9,070 \pm 0,01) \text{ eV}$ zu vergleichen. Die Schwingungsstruktur an der Schwelle konnte nicht aufgelöst werden. Das erste Maximum in der Kurve für die Muttermasse 54 bei $9,75 \text{ eV}$ wird sicher durch autoionisierende elektronische Zustände des neutralen Moleküls verursacht. PRICE⁴² fand dort Absorptionsbanden, die er der Anregung eines der energetisch tiefer liegenden π -Elektronen zuschreibt.

Für die drei mit Photonenenergien unter $14,5 \text{ eV}$ aufgefundenen Bruchstückionen $C_4H_5^+$ (Masse 53), $C_3H_3^+$ (39) und $C_2H_4^+$ (28) wurden die folgenden Auftrittspotentiale

$$AP(C_3H_3^+) = (11,35 \pm 0,05) \text{ eV},$$

$$AP(C_4H_5^+) = (11,39 \pm 0,05) \text{ eV},$$

$$AP(C_2H_4^+) = (12,45 \pm 0,1) \text{ eV}$$

gemessen. Aus Elektronenstoßexperimenten ist der Wert $AP(C_3H_3^+) = (11,9 \pm 0,2) \text{ eV}$ bekannt.

Kurz oberhalb des Auftrittspotentials von $C_3H_3^+$, bei $11,5 \text{ eV}$ fängt der Querschnitt der Muttermasse an, deutlich abzufallen. Die Totalionisation nimmt im ganzen Energiebereich monoton zu. Ein ähnlicher Abfall findet sich in der Kurve für die metastabile

³⁷ K. WATANABE, J. Chem. Phys. **22**, 1564 [1954].

³⁸ W. C. PRICE u. W. T. TUTTE, Proc. Roy. Soc. London **174 A**, 207 [1940].

³⁹ F. J. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press Inc., New York 1957.

⁴⁰ D. BECK u. O. OSBERGHAUS, Z. Phys. **160**, 406 [1960].

⁴¹ F. D. ROSSINI, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and related Compounds, American Petroleum Institute Research Project 44, Carnegie Press, Pittsburgh 1953.

⁴² W. C. PRICE u. A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc. London **174 A**, 220 [1940].

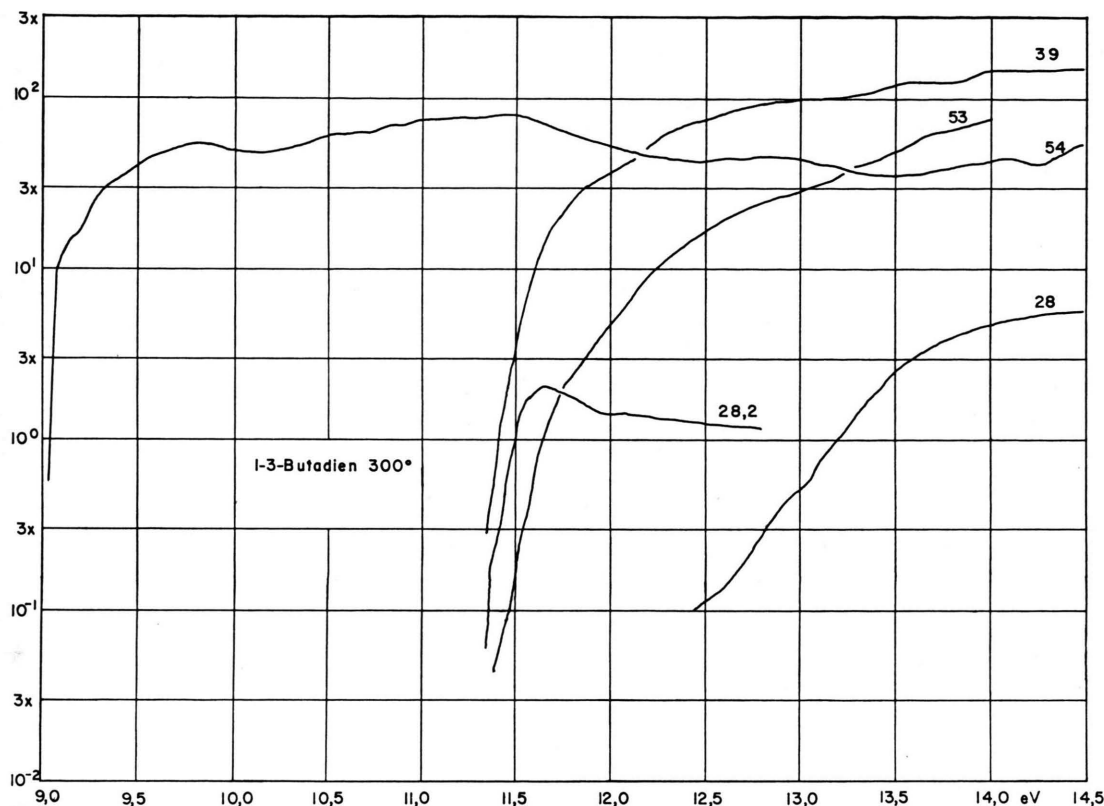


Abb. 9. Photoionisations- und Fragmentierungsquerschnitte von 1-3-Butadien in willkürlichen Einheiten und logarithmischem Maß, Photonenenergie in eV. Die fünf Querschnitte sind in ihrer relativen Höhe gegeneinander geeicht. Die relative Höhe der Kurve für das metastabile Ion der Masse 28,2 ist wegen der geringeren Sammelwahrscheinlichkeit um einen unbekannten Faktor zu klein.

Masse 28,2 wieder. (Bei der Masse 28,2 handelt es sich um Ionen, bei denen der Zerfallsprozeß $C_4H_6^+ \rightarrow C_3H_3^+ + CH_3$ nicht schon in der Ionenquelle stattfindet, sondern erst zwischen Beschleunigungsfeld und Magnetfeld, nach $4,3 - 9,0 \cdot 10^{-6}$ Sekunden.)

Da es sich bei dem Bruchstück $C_2H_4^+$ sicher um das Äthylen-Ion handelt und das neutrale Bruchstück C_2H_2 sich schnell in das Acetylen-Molekül umformt⁴³ (falls diese Umordnung nicht sogar schon gleichzeitig mit dem Zerfall erfolgt), kann man die über die Gleichung

$$AP(C_2H_4^+) - IP(C_2H_4^+) = D_{Ph}(C_4H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_2)$$

definierte Größe $D_{Ph}(C_4H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_2)$ wieder mit thermochemischen Daten vergleichen⁴¹:

$$D_{th}(C_4H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_2) = Hf^\circ(C_2H_4) + Hf^\circ(C_2H_2) - Hf^\circ(C_4H_6).$$

Aus den Photoionisationsdaten ergibt sich:

$$D_{Ph}(C_4H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_2) = 12,45 - 10,51 = (1,94 \pm 0,1) \text{ eV},$$

aus den Bildungswärmen jedoch der um 0,24 eV kleinere Wert:

$$\begin{aligned} D_{th}(C_4H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_2) &= 14,52 + 54,33 - 29,78 \\ &= 39,07 \text{ kcal/Mol} = 1,70 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Im Gegensatz zum Äthylenzerfall muß hier angenommen werden, daß in den Reaktionprodukten $C_2H_4^+$ und C_2H_2 (vermutlich in C_2H_2) Schwingungen angeregt sind. Dieses Ergebnis ist wegen des Umordnungsprozesses plausibel.

Bei auf 600 °K aufgeheiztem Meßgas sind die Auftrittspotentiale der Bruchstückionen zu kleineren Energien hin verschoben. Die Verschiebungen haben die Beträge:

$$\begin{aligned} \Delta AP(C_4H_5^+) &\sim 0,40 \text{ eV}, \quad \Delta AP(C_3H_3^+) \sim 0,40 \text{ eV}, \\ \Delta AP(C_2H_4^+) &\sim 0,55 \text{ eV}. \end{aligned}$$

⁴³ H. OKABE u. J. R. McNESBY, J. Chem. Phys. 36, 601 [1962].

8. Benzol C_6H_6 (Abb. 10)

Die Ionisation dieses Moleküls ist von DIBELER und REESE³⁶ und die Absorption von WILKINSON⁴⁴ untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Autoren konnten in allen Einzelheiten bestätigt werden. Insbesondere das hier gemessene erste *IP*

$$IP(C_6H_6) = (9,246 \pm 0,005) \text{ eV}$$

ist mit dem Wert von WILKINSON $(9,247 \pm 0,002) \text{ eV}$ im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Auch die übrige Struktur in der Kurve stimmt mit der Messung von DIBELER und REESE überein; die Banden um 10,5 eV (Autoionisation) sind klar erkennbar.

Als einziges Bruchstück konnte $C_6H_5^+$ gefunden werden:

$$AP(C_6H_5^+) = (13,8 \pm 0,1) \text{ eV.}$$

Bei Elektronenstoßmessungen gewonnene Werte³⁹ liegen zwischen 14,3 eV und 14,6 eV.

9. Methan CH_4 (Abb. 11)

Die Ionisation von CH_4 ist von mehreren Autoren untersucht worden^{28, 29, 45}. Die angegebenen Ionisierungspotentiale liegen zwischen 12,8 und 13,12 eV, doch handelt es sich hierbei nicht um ein adiabatisches Ionisierungspotential wie bei den ungesättigten Verbindungen. Das Entfernen eines Elektrons aus dem neutralen Molekül führt zu einer starken Verformung des Kerngerüsts. Der adiabatische Übergang (ohne Anregung von Schwingungen) liegt außerhalb der FRANCK-CONDON-ZONE.

Es wurde versucht, die relativ große Empfindlichkeit der Apparatur zur Messung des adiabatischen Ionisierungspotentials von CH_4 auszunutzen, doch konnte nicht sichergestellt werden, daß es sich bei dem gemessenen Auftrittspotential um die Energie des adiabatischen Überganges handelt.

$$AP(CH_4^+) = (12,55 \pm 0,05) \text{ eV.}$$

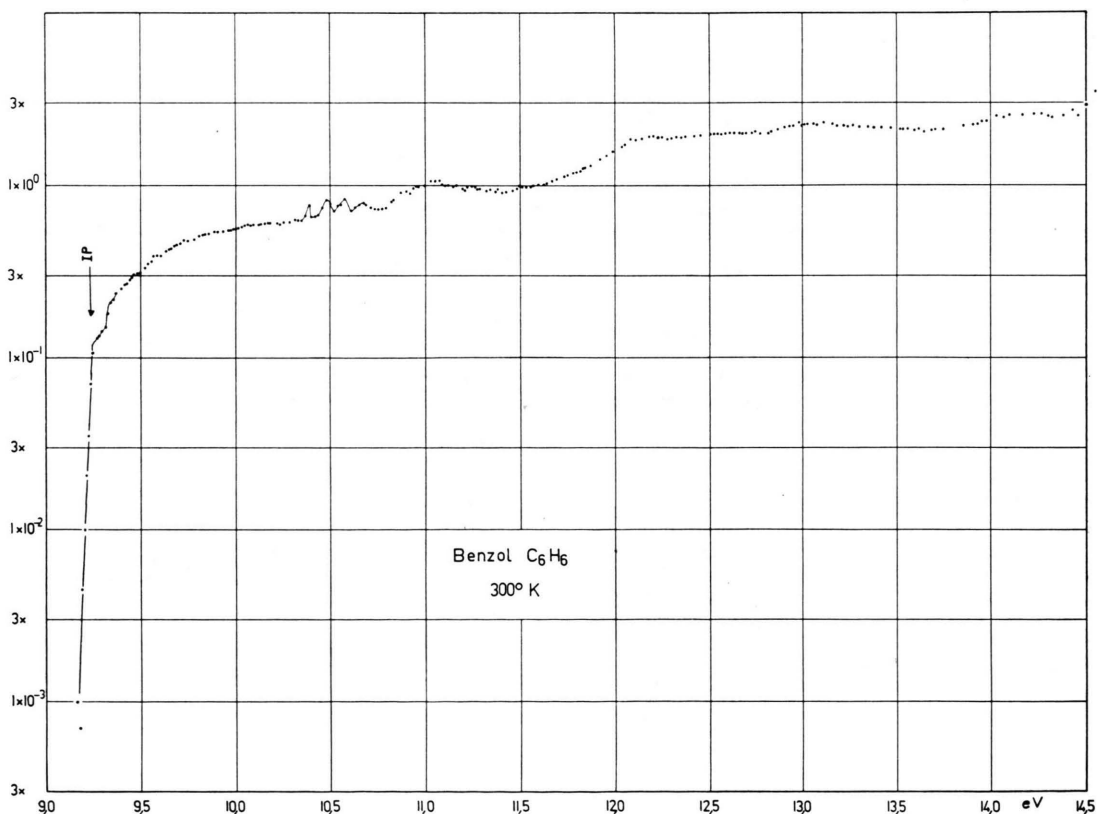


Abb. 10. Photoionisationsquerschnitt von Benzol C_6H_6 in willkürlichen Einheiten logarithmisch gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen.

⁴⁴ P. G. WILKINSON, Can. J. Phys. **34**, 596 [1956].

⁴⁵ N. WAINFAN, W. C. WALKER u. G. L. WEISSLER, Phys. Rev. **99**, 542 [1955].

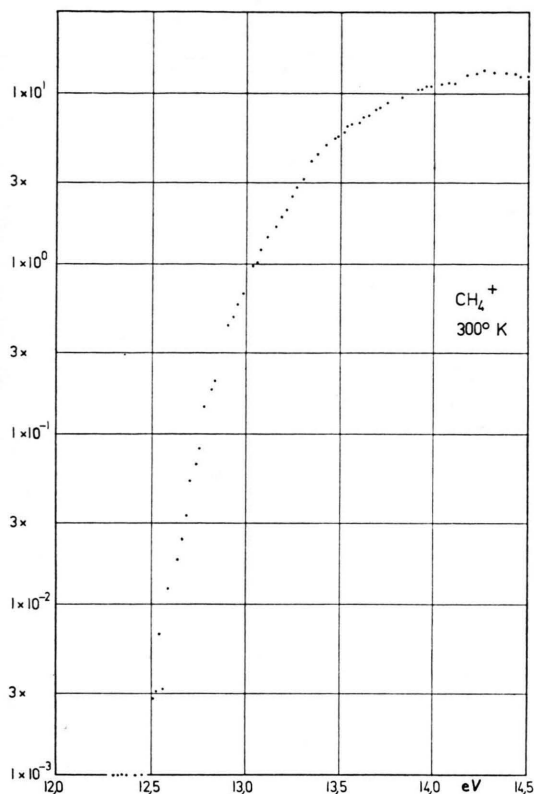


Abb. 11. Photoionisationsquerschnitt von Methan CH_4 in willkürlichen Einheiten logarithmisch gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen.

Das Bruchstück CH_3^+ wurde ebenfalls beobachtet.

$$AP(\text{CH}_3^+) = (14,23 \pm 0,05) \text{ eV}.$$

Die kürzlich veröffentlichte Arbeit von DIBELER und Mitarbeitern⁷ enthält die Daten

$$AP(\text{CH}_4^+) = (12,71 \pm 0,02) \text{ eV}$$

und $AP(\text{CH}_3^+) = (14,25 \pm 0,02) \text{ eV}.$

Daß es sich bei den angegebenen Auftrittspotentialen nicht um Übergänge aus thermisch angeregten Zuständen handelt, kann dadurch belegt werden, daß Messungen an 600 °K heißem Gas keine Verschiebung der Auftrittspotentiale ergaben.

10. n-Heptan C_7H_{16} (Abb. 12)

Bei n-Heptan wurden außer der Muttermasse C_7H_{16} ($M=100$) die Bruchstücke $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$ (85), $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ (71), $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$ (70), C_4H_9^+ (57), C_4H_8^+ (56), C_4H_7^+ (55), C_3H_7^+ (43), C_3H_6^+ (42) und C_3H_5^+ (41) gefunden.

Die metastabilen Ionen auf den Massen 50,4 ($\text{C}_7\text{H}_{16}^+ \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}^+$), 49,0 ($\text{C}_7\text{H}_{16}^+ \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10}^+$) und 26,0 ($\text{C}_5\text{H}_{11}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7^+$) konnten ebenfalls untersucht werden. Die Messungen wurden bei 300 °K und 600 °K Gastemperatur durchgeführt.

Die Kurven sind im Rahmen der Meßgenauigkeit ohne Feinstruktur. Sie steigen im gesamten Meßbereich monoton an und haben, mit Ausnahme der Masse 43 (C_3H_7^+) überall negative Krümmung im logarithmischen Bild. Die Kurven der Bruchstücke C_3H_7^+ und C_3H_6^+ steigen auch an der oberen Grenze des Energiebereichs, bei 14,5 eV, noch schwach an. Bei den Bruchstücken C_4H_7^+ (55) und C_3H_5^+ (41) ist der Anstieg bei 14,5 eV noch groß. Alle anderen Massen erreichen im Energiebereich ein Plateau. Die Kurven der beiden metastabilen Massen 50,4 und 49,0 zeigen bei 10,4 eV einen scharfen Knick.

Zur Charakterisierung der Kurven sind in Tab. 2 die folgenden Parameter angegeben (Kopien der Originalkurven können auf Wunsch zur Verfügung gestellt werden):

1. Auftrittspotential nach der „Methode des verschwindenden Stromes“ in eV (AP).
2. Die logarithmische Steigung der Kurven am Auftrittspotential in eV^{-1} (AS).
3. Das Verhältnis des Querschnitts am Eichpunkt, bei 13,47 eV, zum Querschnitt am Auftrittspotential (Q_E/Q_{AP}). Dieser Parameter ist ein Maß für die erreichte Empfindlichkeit.
4. Das Energieintervall, innerhalb dessen der Querschnitt auf $1/e$ ($e=2,72$) seines Wertes bei 13,47 eV ansteigt, in eV (Breite des Anstiegs AB).
5. Die relativen Querschnitte bei 13,47 eV $q_i/\sum q_i$.
6. Vergleichswerte für die Auftrittspotentiale aus Elektronenstoßmessungen³⁹ und in Klammern die Werte von STEINER und Mitarbeitern².

Die Auftrittspotentiale geben an, bei welcher Energie die gemessene Kurve den apparativen Rauschpegel schneidet; dabei wurde ein glatter Kurvenverlauf angenommen. Die relativen Querschnitte wurden durch Zählen der Ionen mit dem Ionendetektor gemessen. Da die mittlere Impulshöhe der Einzelionenimpulse am Ausgang des Verstärkers 40 Volt betrug und der Diskriminator alle Impulse über 2 Volt durchließ, ist diese Methode wahrscheinlich zuverlässiger als andere bei Strömen um 10^{-15} A anwendbare Verfahren. Es ergab sich dabei, daß die Multiplerverstärkung von Masse 41 aus Heptan bis

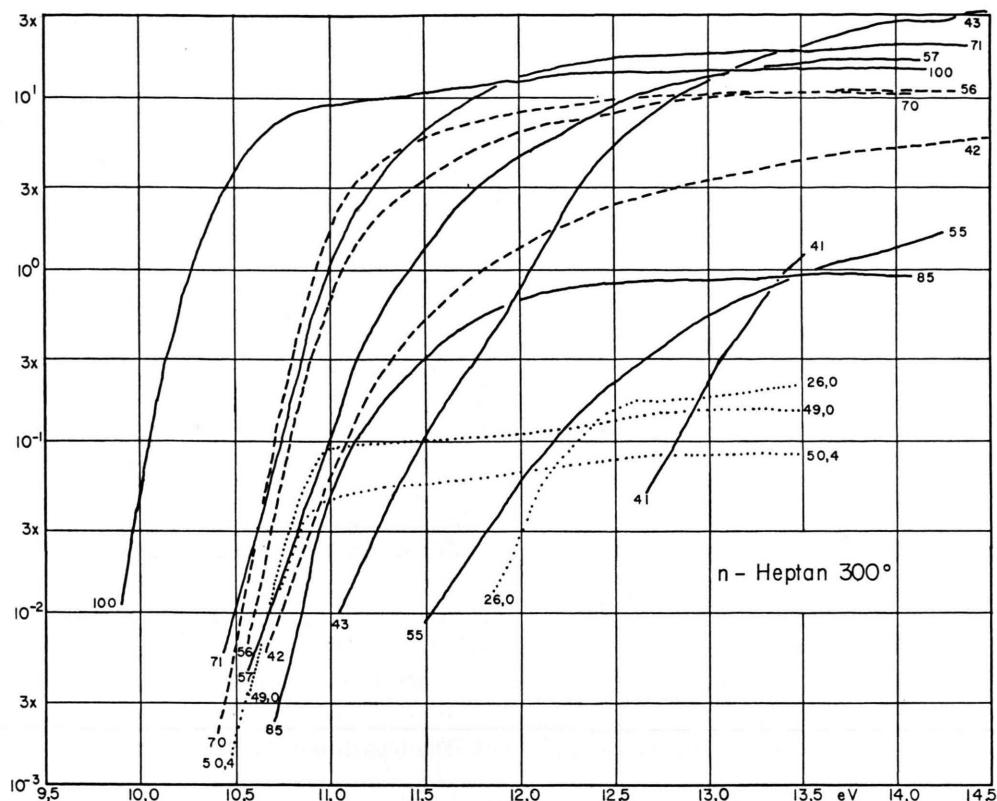


Abb. 12. Photoionisations- und Fragmentierungsquerschnitte von n-Heptan C_7H_{16} in willkürlichen Einheiten logarithmisch gegen die Photonenenergie in eV aufgetragen. Die metastabilen Ionen mit den Massen 26,0, 49,0 und 50,4 sind wegen ihrer geringeren Sammelwahrscheinlichkeit um einen unbekannten Faktor zu klein aufgetragen. Die Höhen der übrigen zehn Kurven sind gegeneinander geeicht.

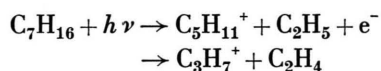
	1	2	3	4	5	6
Masse	AP eV	AS eV ⁻¹	Q_E/Q_{AP}	$\Delta E(1/e)$ eV	$q_i/\Sigma q_i$ %	AP Literatur ² und ³⁹
100	$9,90 \pm 0,05$	14,8	$1,5 \cdot 10^3$	0,71	14,4	10,0 — 10,35
85	$10,7 \pm 0,1$	14,1	$5,7 \cdot 10^2$	0,81	0,92	$(10,79 \pm 0,06)$
71	$10,43 \pm 0,05$	9,2	$3,2 \cdot 10^3$	1,08	18,6	$10,12 \pm 0,05$ $(10,80 \pm 0,05)$
70	$10,40 \pm 0,05$	13,1	$5,5 \cdot 10^3$	0,82	10,6	$10,5 \pm 0,2$ $(10,81 \pm 0,01)$
57	$10,56 \pm 0,05$	7,1	$3,3 \cdot 10^3$	1,60	15,6	$10,45 \pm 0,05$ $(10,95 \pm 0,04)$
56	$10,56 \pm 0,05$	12,1	$1,7 \cdot 10^3$	1,04	10,9	$10,9 \pm 0,2$ $(10,87 \pm 0,05)$
55	$11,5 \pm 0,1$	3,7	(100)	(1,20)	0,87	$13,7 \pm 0,2$
43	$11,05 \pm 0,05$	5,6	$1,8 \cdot 10^3$	1,59	18,7	$11,36 \pm 0,1$
42	$10,65 \pm 0,1$	7,0	$7,1 \cdot 10^2$	1,44	4,25	$11,6 \pm 0,2$ $(10,96 \pm 0,02)$
41	$12,7 \pm 0,1$	5,2	(21)	(0,45)	1,08	$15,4 \pm 0,3$
50,4	10,4 ₇	9,3	54	0,37	0,08	
49,0	10,5 ₆	12,3	51	0,30	0,15	
26,0	11,8 ₇	6,4	17	0,32	0,21	

Tab. 2. Kurvenparameter für die beobachteten Bruchstücke von n-Heptan C_7H_{16} bei einer Gastemperatur von 300 °K.

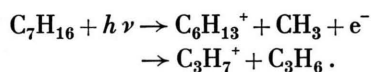
zur Masse 100 nur um 3,5% abnimmt. Die Ionen hatten beim Auftreffen auf die CuBe-Kathode des Multipliers eine Energie von 4,7 keV. Die metastabilen Massen hatten andererseits wegen ihrer kleineren Energie eine um 20% kleinere Multiplerviervärkung, ein Merkmal, das sich leicht zur Identifizierung metastabiler Massen ausnutzen läßt.

Die in Spalte 4 von Tab. 2 für die Anstiegsbreite der Massen 41 und 55 eingeklammerten Werte sind nicht mit den Daten der anderen Massen vergleichbar, da sich bei diesen Massen unter 14,5 eV noch kein Plateau in den Kurven ausbildet.

Die Form der Kurve des Bruchstücks $C_3H_7^+$ (43) weicht deutlich von der der übrigen Bruchstücke ab. Eine Erklärung liefert die Annahme, daß zwei Prozesse zur Bildung dieses Bruchstücks beitragen. Der Prozeß



kann durch das Auftreten der metastabilen Masse 26,0 belegt werden. Das Auftrittspotential der Masse 26,0 (11,87 eV) ist aber um 0,82 eV höher als das der Masse 43 (11,05 eV). Der Prozeß, der bei 11,05 eV beginnt, ist vermutlich der folgende:



Tab. 3 gibt die Parameter für die mit einer Gastemperatur von 600 °K gemessenen Kurven. In der letzten Spalte ist die thermische Verschiebung der Auftrittspotentiale ΔAP in eV angegeben. Auf eine Untersuchung der Masse 85 und der metastabilen Massen mußte bei 600 °K verzichtet werden; die Ionenströme waren zu klein.

	1	1	3	4	5	
Masse	AP eV	AS eV ⁻¹	Q_E/Q_{AB}	$\Delta E(1/e)$ eV	$q_i/\Sigma q_i$ %	ΔAP eV
100	9,85 ± 0,1	10,5	240	0,56	4,9	0,05
71	10,09 ± 0,1	12,2	580	1,05	18,7	0,34
70	9,95 ± 0,1	9,8	950	1,03	7,5	0,45
57	10,23 ± 0,1	6,2	650	1,63	19,3	0,33
56	10,16 ± 0,1	9,3	340	1,22	9,9	0,40
55	11,55 ± 0,1	2,3	(20)	(0,95)	1,2	—
43	10,78 ± 0,1	2,4	570	1,54	27,3	0,27
42	10,4 ± 0,1	4,7	140	1,48	4,5	0,26
41	12,25 ± 0,1	4,2	(22)	(0,63)	1,5	0,45

Tab. 3. Kurvenparameter für die beobachteten Bruchstücke von n-Heptan C_7H_{16} bei einer Gastemperatur von 600 °K.

III. Ionisierungspotentiale und Auftrittspotentiale

A. Ionisierungspotentiale

Mit dem Wort „Ionisierungspotential IP “ werden hier ausschließlich Energien für Übergänge vom schwingungslosen Grundzustand der Moleküle zum schwingungslosen Grundzustand der Ionen bezeichnet. Bei O_2 , H_2O , D_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , C_4H_6 und C_6H_6 weisen die Kurven an der Stelle der IP 's einen deutlichen Knick auf (siehe Abb. 13 unterste Kurve). Der langwellige Schwanz ist im logarithmischen Bild praktisch linear^{29, 37}. Dehnt man den Energiemaßstab auf der Abszisse so, daß der Winkel zwischen den beiden Kurventeilen vor und hinter dem Knick möglichst nahe bei 90° liegt, so ist die energetische Lage des Knicks als Schnittpunkt zweier Geraden im logarithmischen Bild sehr genau definiert. Struktur in der Kurve oberhalb des Knicks hat dabei auf die energetische Lage des Schnittpunktes nur noch geringen Einfluß, da die Kurve dort durch das Dehnen des Energiemaßstabes fast waagrecht wird. Inwieweit der durch den Schnittpunkt definierte Energiewert das Ionisierungspotential des Moleküls angibt, wurde im einzelnen untersucht. Die folgenden Gründe sprechen dafür:

1. Der Ort des Schnittpunktes war in allen Fällen auf $\pm 0,002$ eV reproduzierbar.
2. Die Übereinstimmung der so gewonnenen IP 's mit präzisen Literaturwerten ist gut.
3. Bei Messungen mit aufgeheiztem Gas ändert sich zwar die Steilheit des Schwanzes, nicht aber die Lage des Schnittpunktes.
4. Messungen mit unterschiedlicher Auflösung, $\Delta\lambda = 0,9$ Å und $\Delta\lambda = 1,5$ Å, ergaben bei Benzol keine merklichen Abweichungen in der Steilheit und der Lage des Schnittpunktes.
5. Bei Hg liegt das so gewonnene IP nur um 0,0017 eV über dem spektroskopischen Wert, obwohl die Form des Schwanzes in diesem Falle durch die Transmissionskurve des Monochromators bestimmt ist.

Das Verfahren erscheint daher sehr zuverlässig zur genauen Bestimmung von Ionisierungspotentialen.

Bei Benzol wurde die Form der Kurve in der Umgebung des Ionisierungspotentials eingehender untersucht. Abb. 13 zeigt die Ergebnisse. Drei Messungen mit einer Auflösung von $\Delta\lambda = 0,9$ Å bei einer Gastemperatur von $T = 300$ °K, eine Messung mit

$\Delta\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ und $T = 300^\circ\text{K}$ und zwei Messungen mit $\Delta\lambda = 0,9 \text{ \AA}$ und $T = 460^\circ\text{K}$ ergaben Schnittpunktenergien, die alle in einem Intervall $\pm 0,002 \text{ eV}$ um das angegebene IP lagen. Die Messung mit $\Delta\lambda = 1,0 \text{ \AA}$, $T = 600^\circ\text{K}$ ergab einen um $0,009 \text{ eV}$ niedrigeren Wert, doch sind bei dieser Messung die Meßfehler größer und der Schnittpunkt ist wegen des kleinen Schnittwinkels nicht so gut definiert.

Der Ursprung des Schwanzes kann bei keinem der untersuchten Moleküle in der endlichen Auflösung des Monochromators gesucht werden, da ein dadurch verursachter Schwanz eine logarithmische Steigung von $d \ln Q/dE > 150 \text{ eV}^{-1}$ haben müßte (siehe Hg Abb. 3).

Die logarithmische Steigung hat bei Benzol die Werte 58 eV^{-1} für $T = 300^\circ\text{K}$, 37 eV^{-1} für $T = 460^\circ\text{K}$ und $\sim 25 \text{ eV}^{-1}$ für $T = 600^\circ\text{K}$. Die Änderung der Steigung zeigt, daß Ionisationsprozesse aus thermisch angeregten Zuständen die Schwänze verursachen. Rotationszustände können vernachlässigt werden, da die angegebenen Werte für die Steigung nur durch unmöglich große Rotationskonstanten oder durch eine unmöglich große Änderung der Rotationskonstanten erklärbar wären. Übergänge vom Typ $v=1 \rightarrow v=0$ unter Desaktivierung von Schwingungen würden im Querschnitt Stufen erzeugen, die um mindestens ein Schwingungsquant vom adiabatischen Übergang $v=0 \rightarrow v=0$ entfernt sind. Die dadurch verursachte Struktur hätte im Falle von Benzol aufgelöst werden müssen. Anders ist es mit

Übergängen vom Typ $v=1 \rightarrow v=1$, $v=2 \rightarrow v=2$, ... ohne Änderung der Schwingungsquantenzahlen. Sie liegen bei Benzol energetisch vor dem adiabatischen Übergang $v=0 \rightarrow v=0$, da die Schwingungsquanten des Ions kleiner sind als die des Moleküls:

$$\Delta E = \hbar \Delta \omega v.$$

Jeder solche Übergang trägt eine Stufe der relativen Höhe

$$N_v = \exp\{-\hbar \omega_0 v / (k T)\}$$

zum Querschnitt bei, wenn man Entartung außer Betracht läßt und annimmt, daß die Änderung der Schwingungsfrequenz ω die Übergangswahrscheinlichkeit nur geringfügig ändert. Der Querschnitt erhält damit die Form:

$$Q = Q_0 \exp\{\omega_0 \Delta E / (\Delta \omega k T)\} \quad \text{für } \Delta E \leq 0$$

$$\text{und } Q = Q_0 \quad \text{für } \Delta E \geq 0.$$

Die Formel kann die experimentellen Ergebnisse nur qualitativ deuten. Der gemessene Anstieg vor dem Knick ist kleiner als es danach zu erwarten wäre. Die Annahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten bei Benzol nicht von den Schwingungsquantenzahlen abhängen, ist nicht gerechtfertigt. Es muß vielmehr mit WILKINSON⁴⁴ angenommen werden, daß die Übergänge wegen einer mit der Ionisation verbundenen Deformation des Kerngerüsts mit wachsendem v wahrscheinlicher werden.

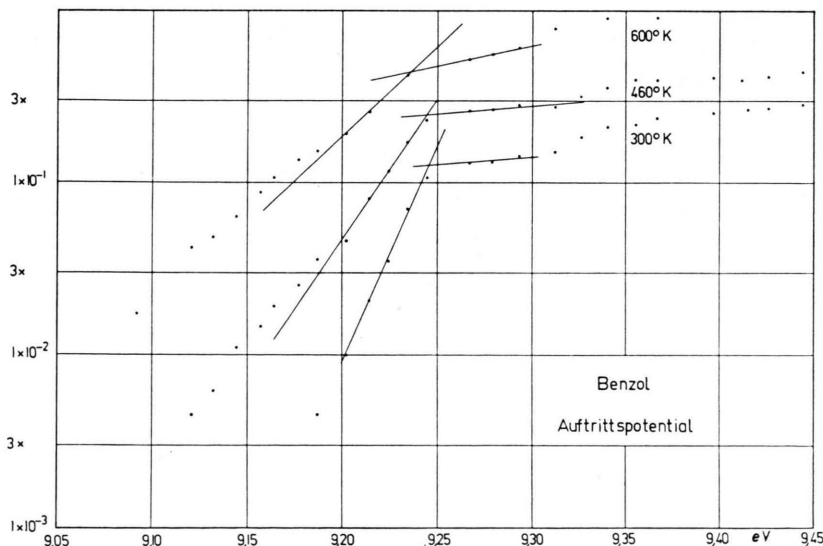


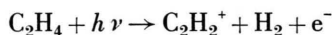
Abb. 13. Photoionisationsquerschnitt von Benzol C_6H_6 mit gedehntem Energiemaßstab in der Umgebung des Ionisierungspotentials bei drei verschiedenen Gastemperaturen, in willkürlichen Einheiten und logarithmischem Maß.

B. Auftrittspotentiale von Molekülionen

Für CH_4 und C_7H_{16} können auf Grund der Messungen keine Ionisierungspotentiale angegeben werden. Die angegebenen Auftrittspotentiale sagen nur aus, daß bei dieser Energie die Kurve des Ionisationsquerschnitts den apparativen Rauschpegel schneidet. Aus der Tatsache, daß sich das $AP(\text{C}_7\text{H}_{16}^+)$ kaum und das $AP(\text{CH}_4^+)$ gar nicht mit der Temperatur ändert, kann nur gefolgert werden, daß Übergänge aus thermisch angeregten Schwingungszuständen keine Rolle spielen. Die angegebenen AP 's sind daher sehr wahrscheinlich größer als die IP 's dieser Moleküle. Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen und besonders bei Methan sollten Messungen mit gekühlten Meßgasen genauere Werte für die Schwellenenergien liefern.

C. Auftrittspotentiale von Fragmentionen

Bei den beobachteten Fragmenten geben die Auftrittspotentiale auch nur den Schnittpunkt der Kurve mit dem Rauschpegel an. In zwei Fällen konnten die gemessenen AP 's mit präzisen thermochemischen Daten verglichen werden. Während sich bei dem Prozeß



ein um 0,16 eV zu niedriger Wert ergab, wurde bei dem Prozeß



ein um 0,24 eV zu hohes Auftrittspotential gemessen. Die Tatsache, daß im ersten Falle die Steilheit der Kurve am Auftrittspotential groß und im zweiten Falle klein ist, ist danach verständlich. Ob sich mit Hilfe der gemessenen Auftrittssteilheit und der thermischen Verschiebung der AP 's eine genauere Bestimmung der Schwellenwerte durchführen läßt, ist aus den vorliegenden Ergebnissen nicht zu übersehen.

Für die Anregung dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. O. OSBERGHAUS herzlich danken. Viele Diskussionen mit ihm und anderen Mitgliedern des Physikalischen Instituts Freiburg, insbesondere den Mitgliedern der Abteilung von Prof. OSBERGHAUS, haben die Arbeit entscheidend gefördert. Die enge Zusammenarbeit in dieser Abteilung möchte ich dankbar anerkennen. Für ihre Mitarbeit beim Aufbau der Apparatur bin ich den Herren H. SIEGERT, K. L. BATH und F. SORGER sehr zu Dank verpflichtet. F. SORGER und R. SPOHR habe ich außerdem für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen zu danken.