

Interner Bericht
DESY F41-74/8
Oktober 1974

DESY-Bibliothek
3. DEZ. 1974

Die Resonanz-Photoionenspektren der isomeren Verbindungen
Propylen-Cyclopropan und Äthylenoxyd-Acetaldehyd

von

Reinhard Kräbig



Die Resonanz-Photoionenspektren der isomeren Verbindungen
Propylen-Cyclopropan und Äthylenoxyd-Acetaldehyd

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

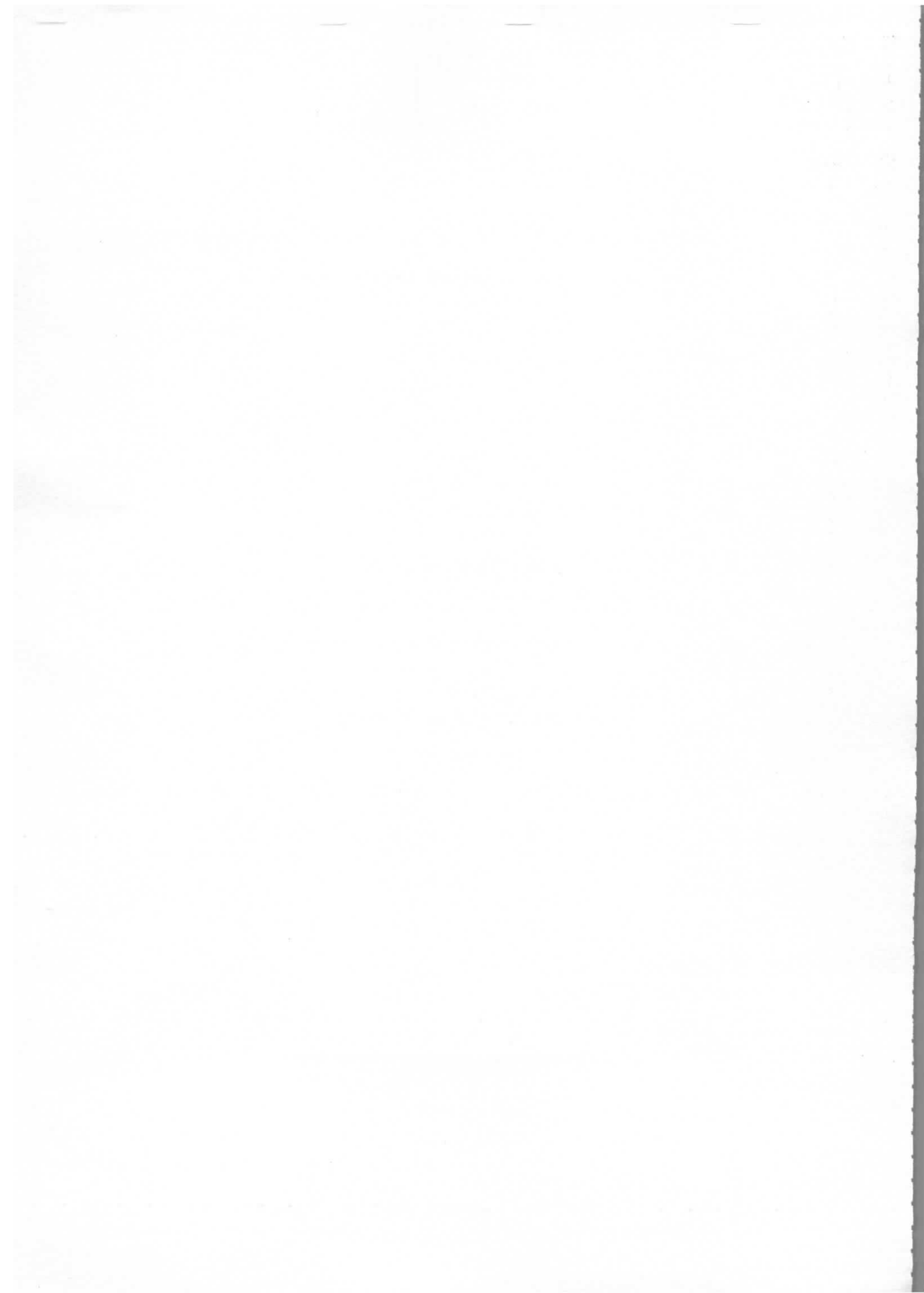
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i.Br.

vorgelegt von

Reinhard Kräbig

aus Mannheim

Oktober 1974



Dekan: Professor Dr. Th. Ackermann

Leiter der Arbeit: Dozent Dr. H. Baumgärtel

Referent:

Korreferent:

Tag der Verkündigung des Prüfungsergebnisses:

Auszugsweise erschienen in:

- 1) Photoreactions of Small Organic Molecules I. Mass-Spectrometric Study of Vinylchloride, Vinylfluoride and 1,1-Difluoroethylene in the Vacuum Ultraviolet
D. Reinke, R. Kräbig, H. Baumgärtel; Z. Naturforsch. 28a, 1021 (1973)
- 2) Photoreaktionen kleiner organischer Moleküle II. Die Photoionenspektren der Isomeren Propylen-Cyclopropan und Acetaldehyd-Äthylenoxyd
R. Kräbig, D. Reinke, H. Baumgärtel; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 425 (1974)
- 3) Photoreaktionen kleiner organischer Moleküle III. Vergleich der VUV-Absorptionsspektren, Photoelektronenspektren und differentiellen Photoionenspektren von Propylen, Cyclopropan und Äthylenoxyd
R. Kräbig, D. Reinke, H. Baumgärtel; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78 (1974) im Druck
- 4) Dissociative Photoionization of Propene and Cyclopropane
R. Kräbig, D. Reinke, H. Baumgärtel; IV. Int.Conference on VUV-Radiation Physics, Hamburg July 1974 -- erscheint in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", Verlag Pergamon/Vieweg, Braunschweig 1974, paper Nr. 2.22

| <u>Inhaltsverzeichnis</u> | <u>Seite</u> |
|--|--------------|
| 1. Einleitung und Problemstellung | 5 |
| 2. Methodische Grundlagen | 7 |
| 2.1. Quantentheoretische Grundlagen | 7 |
| 2.2. Photoabsorption von Gasen | 7 |
| 2.3. Photoionisation, Autoionisation | 8 |
| 2.4. Dissoziative Ionisation, Prädissoziation | 12 |
| 2.5. Thermodynamische Energiebilanz | 15 |
| 2.6. Vergleich der Resonanz-Photoionenspektren mit den Photoelektronenspektren | 16 |
| 3. Experimenteller Teil | 19 |
| 3.1. Das Resonanz-Photoionenspektrometer | 19 |
| 3.1.1. Lichtquelle und Monochromator | 19 |
| 3.1.2. Ionisationskammer, Massenspektrometer | 20 |
| 3.1.3. Meßelektronik | 29 |
| 3.1.4. Auswertung der Messungen | 30 |
| 3.2. Die Photoelektronenspektren, die Absorptionsspektren, die Substanzen | 30 |
| 4. Meßergebnisse und ihre Interpretation | 31 |
| 4.1. Die Resonanz-Photoionenspektren, thermodynamische Auswertung der Auftrittspotentiale | 31 |
| 4.1.1. Photoionisation und Photodissoziation von Propylen und Cyclopropan | 31 |
| 4.1.2. Photoionisation und Photodissoziation von Acetaldehyd und Äthylenoxyd | 45 |
| 4.2. Der Vergleich der differentiellen Resonanz- Photoionenspektren mit den Photoelektronenspektren | 61 |
| 4.2.1. Propylen | 62 |
| 4.2.2. Cyclopropan | 68 |
| 4.2.3. Äthylenoxyd | 74 |
| 4.2.4. Acetaldehyd | 79 |
| 5. Zusammenfassung | 84 |
| 6. Literaturverzeichnis | 85 |
| Danksagung | 97 |
| Lebenslauf | 98 |

1. Einleitung und Problemstellung

Die verschiedenartigsten Experimente über die Wechselwirkung von Licht mit Materie führten in den letzten 100 Jahren zu einem immer besseren Verständnis der Atome und Moleküle; dabei haben sich vielfache Spezialdisziplinen der Spektroskopie entwickelt. In neuerer Zeit ist für die Beantwortung chemischer Fragestellungen in zunehmendem Maße die Photoelektronen-Spektroskopie¹⁻⁵ herangezogen worden. Aus der Energie der Photoelektronen zieht man Schlüsse auf die Energie und Eigenschaften der Molekülorbitale, aus denen ionisiert wurde. Das Schicksal der gleichzeitig entstandenen Photoionen kann mit dieser Methode nicht verfolgt werden. Hierzu bedarf es einer Analyse, die die Charakterisierung der Photoreaktion und ihrer Produkte erlaubt^{4,6-9}.

In der vorliegenden Arbeit wird diese Analyse anhand der Resonanz-Photoionenspektren der Verbindungen Propylen, Cyclopropan, Äthylenoxyd und Acetaldehyd durchgeführt. Diese Verbindungen sind strukturell verwandt, so daß ähnliche Photofragmentierungsprozesse erwartet werden konnten. Verstärkt wurde diese Annahme durch die Massenspektren, die bei der Einstrahlung von Licht der Energie 22,5 eV beobachtet wurden (Abb. 1).

Für die Aufnahme der Resonanz-Photoionenspektren wird außer einem Massenspektrometer monochromatisches Licht in einem größeren Energiebereich (8 - 27 eV) benötigt¹⁰⁻¹²; dieses wurde aus dem Kontinuum der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY gewonnen¹³⁻¹⁵.

Zur genaueren Charakterisierung der beobachteten Ionen zieht man ihre Bildungsenthalpien heran, die über die thermodynamische Auswertung der Auftrittspotentiale zugänglich sind. Bei der resonanten Anregung der Moleküle werden außer Ionenzuständen auch hochangeregte Neutralzustände besetzt, die sich durch Autoionisation bzw. Prädissoziation stabilisieren können. In der Photoelektronen-Spektroskopie ist dies praktisch nicht möglich, da die Resonanzbedingung meist nicht erfüllt ist. Aus dem Vergleich von Resonanz-Photoionenspektren mit Photoelektronenspektren können daher Hinweise auf das Vorliegen von Autoionisations- bzw. Prädissoziationsprozessen erhalten werden.

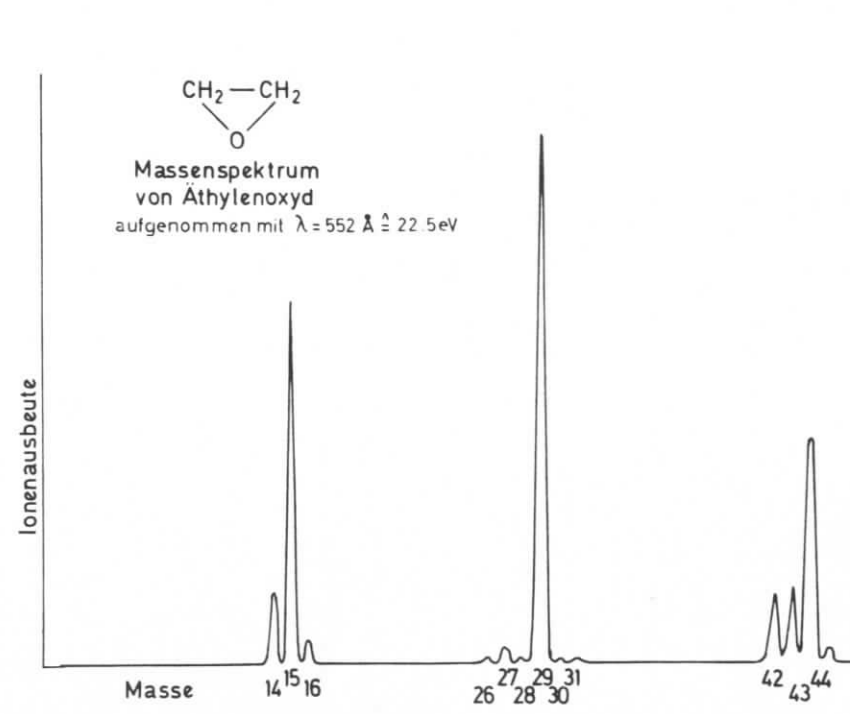
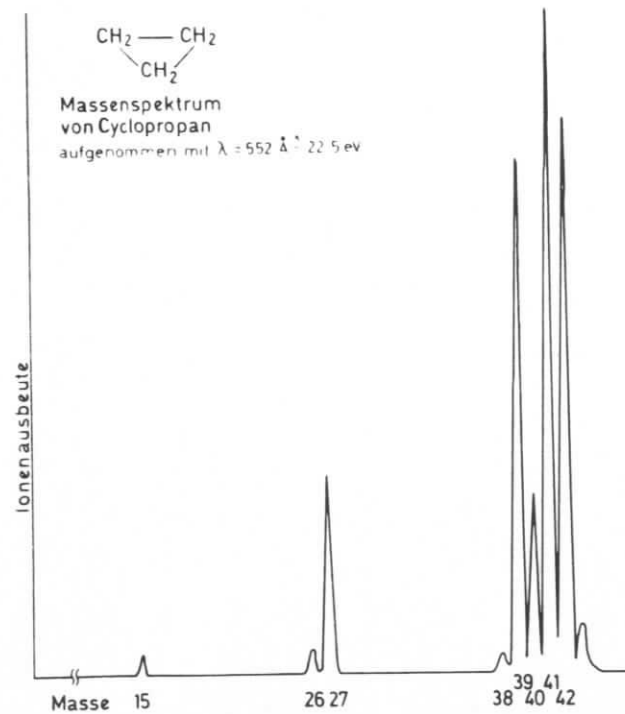
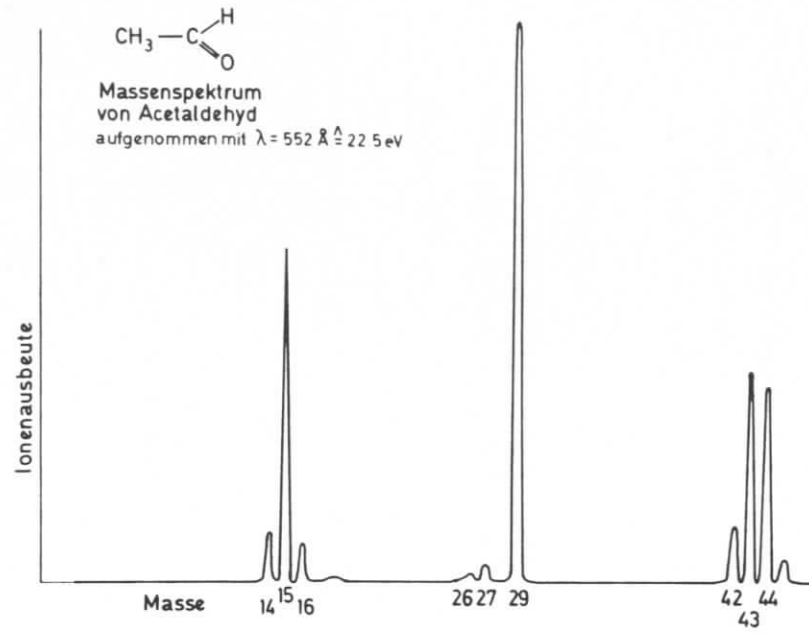
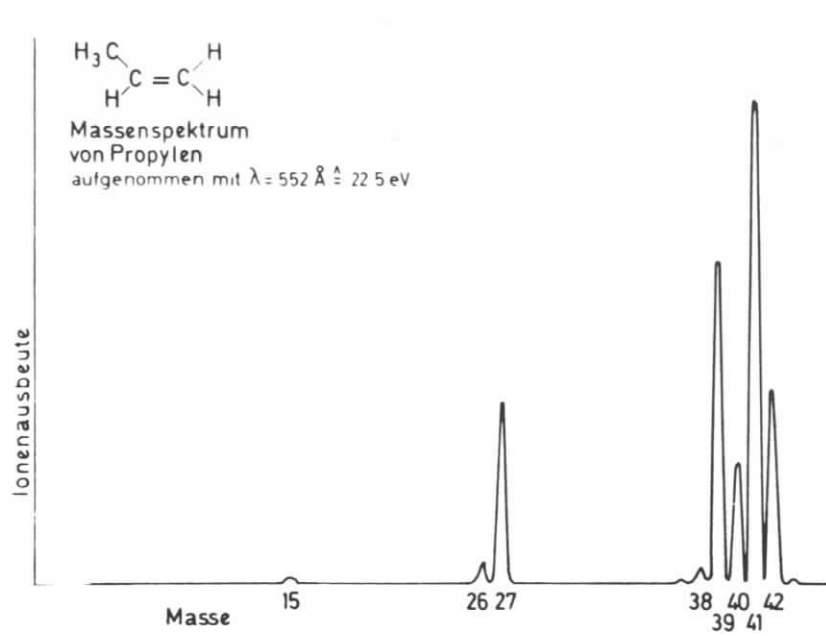


Abb. 1 Die Massenspektren von Propylen, Cyclopropan, Acetaldehyd und Äthylenoxyd

2. Methodische Grundlagen

2.1. Quantentheoretische Grundlagen

Die Grundgleichung der Quantenmechanik, die Schrödinger-Gleichung, ist für Moleküle nicht exakt lösbar. Deshalb sind Näherungsverfahren und die aus ihnen ableitbaren Molekülmodelle umso nützlicher, je unmittelbarer sie mit Meßgrößen verknüpft werden können¹⁷⁻²⁰. Wesentliche Meßgröße der Spektroskopie ist die Energie des Moleküls und ihre Verteilung auf die Translations-, Schwingungs- und Elektronenbewegungen. Es hat sich gezeigt, daß die gesonderte Betrachtung des elektronischen Molekülzustandes eine gute Näherung ist: Born-Oppenheimer-Approximation (BOA). Ein weiteres Fundament der theoretischen Behandlung eines Moleküls ist die Molekülorbitalapproximation. Ihr liegt die Annahme zugrunde, daß sich die Elektronen unabhängig voneinander im Feld der Kerne und dem gemittelten Feld der Elektronen bewegen. Aus der dann möglichen Separierbarkeit der Schrödinger-Gleichung in gekoppelte Eielektronenprobleme ergibt sich der Aufbau des Mehrelektronensystems durch Auffüllen der Elektronen in Eielektronenzustände. Diese "Molekülorbitale" werden in der Reihenfolge steigender Energie unter Beachtung des Pauli-Prinzips besetzt: SCF-Hartree-Fock-Methode. Für die Energiedifferenz zwischen Molekülgrundzustand und den verschiedenen Ionenzuständen, die man experimentell als Ionisierungspotentiale IP_n beobachtet, besteht eine direkte Korrelation mit berechneten Energieorbitaleigenwerten E_n von SCF-Qualität. Nach dem Theorem von Koopmans²¹ gilt:

$$- E_n^{SCF} = IP_n \quad (1)$$

Die Anwendbarkeit des Koopmans-Theorems unter den experimentellen Gegebenheiten der Photoelektronenspektroskopie wurde in letzter Zeit mehrfach diskutiert^{5,22-25}.

2.2. Photoabsorption von Gasen

Das optische Absorptionsverhalten von Gasen wird durch den energieabhängigen totalen Absorptionsquerschnitt σ_t beschrieben, der durch die Absorptionsgleichung

$$I(h\nu) = I_0(h\nu) \cdot \exp(-n\sigma_t \ell) \quad (2)$$

definiert ist.

$I_0(h\nu)$: einfallender Lichtfluß auf Absorptionszelle

$I(h\nu)$: transmittierter Lichtfluß

ℓ : Länge der Absorptionsstrecke in cm

n : Zahl der absorbierenden Moleküle pro cm^3

Der totale Absorptionsquerschnitt läßt sich als Summe partieller Wirkungsquerschnitte^{26,27} darstellen:

$$\sigma_t = \sigma_a + \sigma_i + \sigma_d + \sigma_{st} \quad (3)$$

- σ_a : Photoanregungsquerschnitt
 σ_i : Photoionisationsquerschnitt
 $\sigma_d = \Sigma\sigma^+ + \Sigma\sigma\cdot$: Photodissoziationsquerschnitt für alle Fragmentierungsprozesse in Ionen und Radikale
 σ_{st} : Photonenstreuquerschnitt

Experimentell wird der totale Absorptionsquerschnitt durch Transmissionsmessungen, bei denen das Verhältnis I/I_0 gemessen wird, bestimmt. Meist werden für die Wirkungsquerschnitte nur relative Verhältnisse angegeben.

2.3. Photoionisation, Autoionisation

Für eine Energie $E_0 = h\nu_0$ des absorbierten Lichtquants, die größer ist als das niedrigste Ionisierungspotential IP_1 des Moleküls AB, findet mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ein Kontinuumsübergang unter Bildung eines Ions und eines freien Elektrons statt:



Die kinetische Energie $E_{k,l}$ des Elektrons wird durch die Differenz aus Anregungsenergie E_0 und Ionisationsenergie IP_1 bestimmt, da sich aus Energie- und Impulssatz für das Ion nur eine vernachlässigbare kinetische Energie ergibt.

Die Ionisierungswahrscheinlichkeit η ist durch

$$\eta = \frac{\text{Zahl der pro sec erzeugten Ionen}}{\text{Zahl der pro sec absorbierten Photonen}} \quad (5)$$

^{6,30} definiert; sie verknüpft σ_t und σ_i nach

$$\sigma_i = \eta \cdot \sigma_t \quad (6)$$

In massenspektroskopischen Photoionisationsarbeiten wird meistens die Ionenausbeute IA ⁸ bestimmt:

$$IA = \frac{\text{Zahl der erzeugten Ionen pro sec}}{\text{Zahl der transm. Photonen pro sec}} \quad (7)$$

Mit (2), (6) und (7) ergibt sich:

$$\sigma_i/IA = I_0 \exp(-\sigma_t nl) \sigma_t / (I_0(1 - \exp(-\sigma_t nl)))$$

Für einen Druck $p \leq 10^{-3}$ Torr im Absorptionsraum folgt $\sigma_t nl \ll 1$, in der Reihenentwicklung von $\exp(-\sigma_t nl)$ kann mit dem quadratischen Glied abgebrochen werden:

$$nl \cdot \sigma_i / IA \approx 1$$

Die Ionenausbeute IA stellt also ein direktes Maß für den partiellen Ionisierungsquerschnitt σ_i dar:

$$\sigma_i \approx IA \quad (8)$$

Ist die Lebensdauer des Ion-Elektron-Paares kleiner als eine Bohrperiode ($\approx 10^{-15}$ sec), definiert man Prozeß (4) als direkte Ionisation.

Die Abspaltung des Elektrons aus der obersten Moleküleigenfunktion erfordert die Energie IP_1 und führt zum Grundzustand des Ions AB^+ . Den Ionisierungsprozessen mit den Energien $E_0 \geq IP_2$ bzw. IP_n entsprechen Ionisierungen aus energiereicheren Orbitalen, sie führen zu angeregten Zuständen von AB^+ . IP_2 führt in den ersten angeregten Ionenzustand.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird das Übergangsmoment für einen Übergang zwischen zwei Elektronenzuständen (e', e'') durch

$$M = \overline{M_{e'e''}} \int \psi_{v'} \psi_{v''} dR \quad (9)$$

gegeben.

- $M_{e'e''}$: elektronisches Übergangsmoment, in der BOA durch einen über die Kernkoordinaten R gemittelten Wert \overline{M} ersetzbar
- $\psi_{v'}, \psi_{v''}$: Schwingungswellenfunktionen des Ausgangs- bzw. Endzustandes
- $\int \psi_{v'} \psi_{v''} dR$: Überlappungsintegral, wird auch Franck-Condon-Faktor "FCF" genannt

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $\sigma_i^! = d\sigma_i/dE$ ist dem Quadrat des Übergangsmatrixelementes proportional:

$$\sigma_i^! \approx |\overline{M_{e'e''}} \cdot FCF|^2 \quad (10)$$

Vom FC-Faktor hängt es also ab, welche Schwingungszustände des angeregten Zustandes (hier: Ionenzustand) mit welcher Übergangswahrscheinlichkeit besetzt werden. Schematisch zeigt Abb. 2 die Übergangsintensitäten für ein zweiatomiges Molekül.

Den Übergang in den Schwingungsgrundzustand des Ions nennt man adiabatisch, (IP_{ad}), den Übergang mit dem maximalen FCF vertikal, (IP_{vert}).

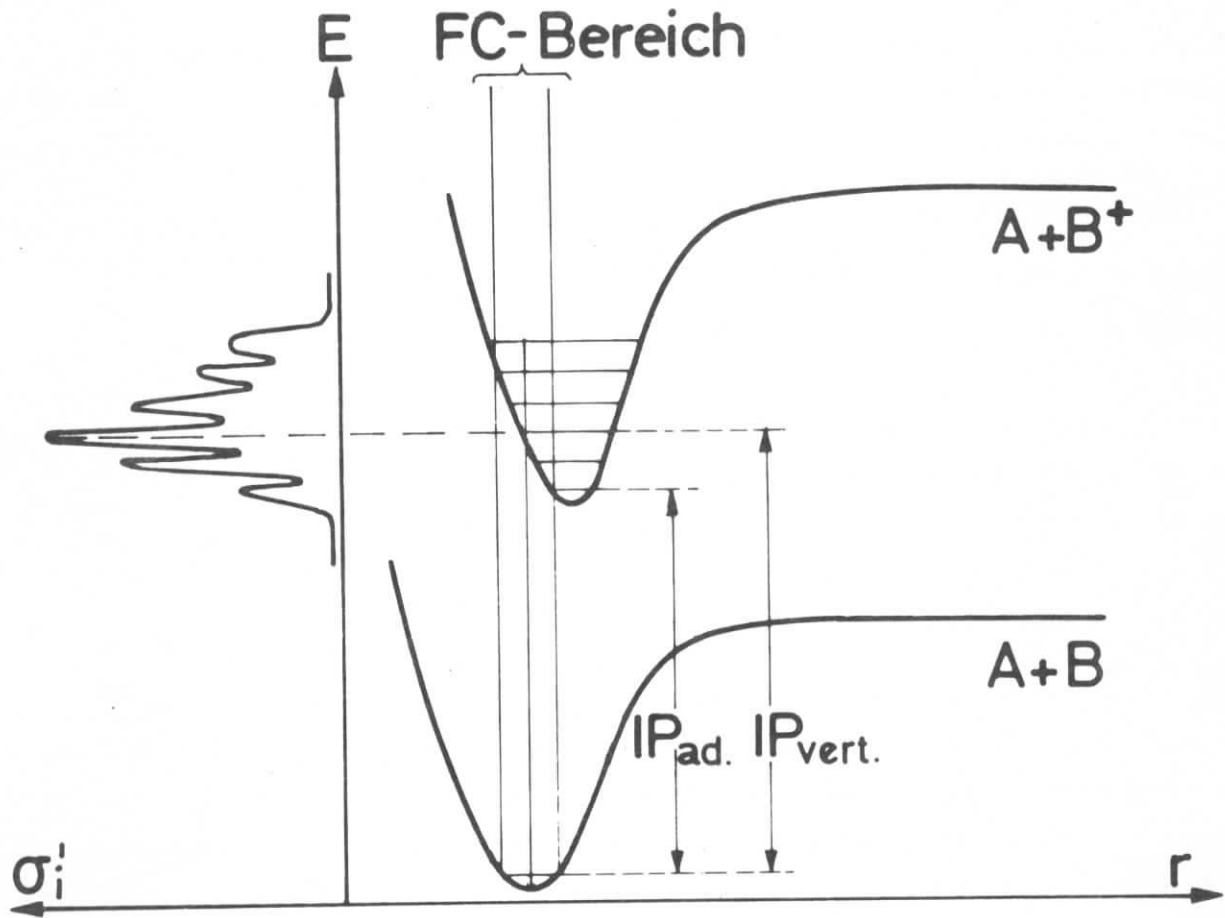


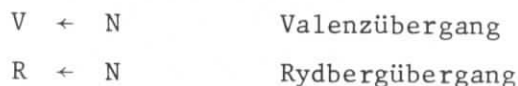
Abb. 2 Potentialkurven und Übergangswahrscheinlichkeit für ein zweiatomiges Molekül

Bei ausreichender Energie des einfallenden Lichts können auch Molekülresonanzzustände AB^* angeregt werden, die energetisch über dem niedrigsten Ionisierungspotential liegen. Durch Konfigurationswechselwirkung mit dem Ionisationskontinuum²⁰ können diese Resonanzzustände zerfallen:



Diesen Vorgang nennt man als Sonderfall eines Auger-Prozesses Autoionisation; da der Übergang über einen neutralen Zustand verläuft, nennt man ihn indirekt.

Die beiden häufigsten Übergänge in Resonanzzustände, die im nahen UV beobachtet werden, charakterisiert man schematisch mit folgenden Bezeichnungen²⁸:



Mit V werden unbesetzte, meist antibindende Anregungssingulettzustände (Gesamtspinquantenzahl $S = 0$) bezeichnet, mit N der elektronische Singulettgrundzustand.

Ähnlich wie in Atomspektren treten auch in Molekülspektren Systeme von scharfen Linien auf, die man durch eine Rydbergformel erfassen kann²⁹:

$$E_n = E_\infty - R/(n - \delta)^2 \quad (12)$$

- E_∞ : Seriegrenze, entspricht einem Ionisierungspotential
- R: Rydbergkonstante
- n: Hauptquantenzahl des angeregten Elektrons
- E_n : Übergangsenergie
- δ : Quantendefekt

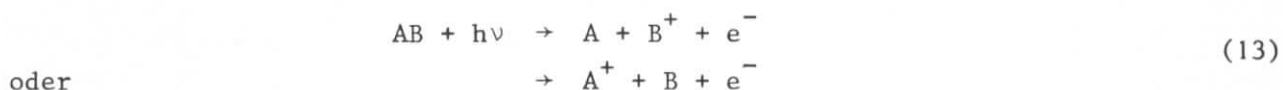
Diese Beschreibung beinhaltet, daß die angeregten Elektronen wasserstoffähnliche Bahnen besetzen, die steigenden Quantenzahlen n zugeordnet werden können. Diese Art von angeregten Zuständen ist nur dann zu erwarten, wenn für das angeregte Elektron der Molekülrumpf ein effektives Zentralfeld mit $1/r$ -Abhängigkeit des Potentials darstellt. Daraus folgt, daß Rydbergserien in Molekülen vor allem für die Anregung von Elektronen in lokalisierten, nichtbindenden Orbitalen zu erwarten sind. Der Quantendefekt δ gibt den Abschirmeffekt der inneren Elektronen auf das Rydbergorbital an. Je nach Symmetrie der Rydbergeigenfunktion erhält man verschiedene Werte für δ :

- $\delta \approx 0.1$ für d-Rydbergorbitale
- $\delta \approx 0.5$ für p-Rydbergorbitale
- $\delta \approx 1.0$ für s-Rydbergorbitale

Als Autoionisationsniveaus in Molekülen erwartet man sowohl Valenzzustände wie auch Rydbergorbitale, die energetisch höher als das niederste Ionisierungspotential liegen.

2.4. Dissoziative Ionisation, Prädissociation

Wenn als Folge eines Absorptionsprozesses in einer Photoreaktion ein positiv geladenes Fragment und ein Elektron auftreten, spricht man von dissoziativer Ionisation:



Die Dissoziation in Kation und Anion bezeichnet man als Paarbildungsprozeß:



Im einfachsten Fall - Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls - hängt die Elektronenenergie nur von einer Koordinate ab, dem Kernabstand, und läßt sich graphisch als Potentialkurve darstellen. Der Kernabstand ist gleichzeitig Reaktionskoordinate. Die Geschwindigkeit, mit der der Dissoziationsschritt verläuft, hängt von der Lage und dem Charakter der im vertikalen FC-Übergang besetzten Potentialkurve ab. In den Abbildungen 3 und 4 sind die wichtigsten Fälle schematisch dargestellt. In Abb. 3 erreicht man mit der Anregungsenergie $AP(B^+)_{\text{exp}}$ direkt einen antibindenden Zustand von AB^+ . Dieser zerfällt in weniger als einer Schwingungsperiode ($\approx 10^{-13}$ sec). Die Besetzung dieses Ionenzustandes führt nur zu einem Anstieg in der Ionenausbeutekurve von B^+ , nicht aber von AB^+ , dem Molekülion. Auch die Dissoziation nach $A^+ + B$ in Abb. 4 stellt einen "schnellen" Zerfall dar, hier vom dissoziativen Teil einer bindenden Potentialkurve. Für den Zerfall nach $A + B^+$ in Abb. 4 dagegen muß eine geringere Dissoziationsfrequenz erwartet werden. Diese Reaktion verläuft über einen bindenden Zustand von AB^+ , dessen Energie über der Dissoziationsasymptote für $A + B^+$ im Grundzustand liegt. Den strahlungslosen Zerfall eines stationären Zustandes durch Wechselwirkung mit dem Dissoziationskontinuum nennt man Prädissociation. Da auch für den prädissoziativen Übergang das FC-Prinzip gültig ist, die Übergangswahrscheinlichkeit also von der Überlappung der Schwingungswellenfunktion abhängt, müssen sich die Potentialkurven schneiden oder eng annähern, damit Prädissociation stattfinden kann.

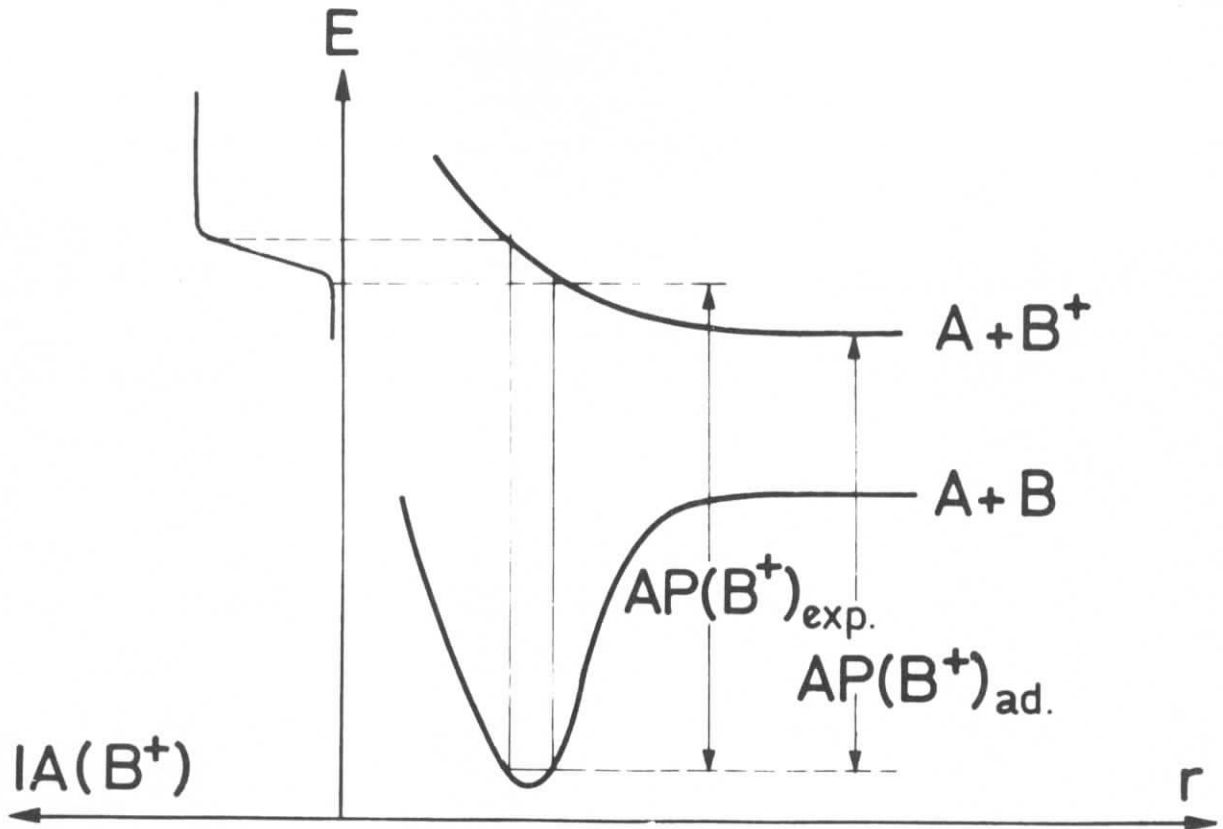


Abb. 3 Schematische Darstellung eines FC-Übergangs auf eine antibindende Potentialkurve

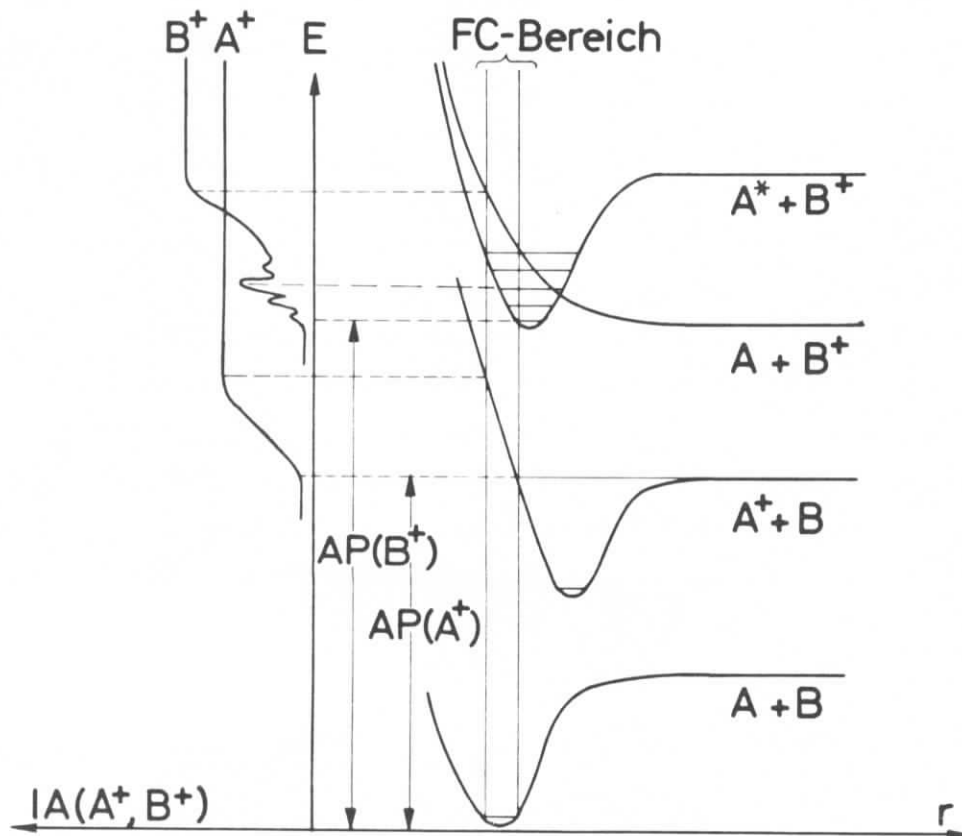


Abb. 4 Zerfallsmöglichkeiten aus bindenden Potentialzuständen, schematisch dargestellt für ein zwiatoiges Molekül AB

Wenn im vertikalen FC-Übergang nicht die Dissoziationsasymptote erreicht wird (adiabatisches AP), entspricht das Aufttrittspotential einem experimentellen Wert $AP_{\text{exp}}(B^+)$, der mit der der adiabatischen Größe über

$$AP_{\text{exp}}(B^+) = AP_{\text{ad}}(B^+) + E \quad (15)$$

verknüpft ist. Die Überschussenergie E wird auf die Reaktionsprodukte übertragen. Sie kann als kinetische Energie der Zerfallspartner auftreten (Abb. 3), aber auch als elektronische Anregungsenergie und für Fragmente mit mindestens zwei Atomen als Schwingungsenergie.

Das vorstehende Schema für zweiatomige Moleküle kann nicht in anschaulicher Weise auf mehratomige Moleküle übertragen werden, da deren Gesamtenergie von $3N-6$ bzw. $3N-5$ inneren Koordinaten abhängt. Die Fragmentierungen können nur noch dargestellt werden, indem man bestimmte Freiheitsgrade einfriert und nur die Änderung charakteristischer Geometrieparameter (z. B. einer Bindungslänge) betrachtet^{20,31}. Dieses Bild ist nur dann sinnvoll, wenn die Ionisation aus einem MO erfolgt, das hauptsächlich für eine bestimmte Bindung zweier Atome des Moleküls bindende Eigenschaften besitzt. Eine solche Zuordnung hängt in der theoretischen Beschreibung davon ab, ob die Elektronenbesetzungsdichte eines Molekülorbitals auf eine Bindung beschränkt ist oder sich weitgehend über mehrere Atome und Bindungen verteilt.

Die Fragmentierungsvorgänge in einem Molekül mit mehr als zwei Atomen werden auch dadurch komplizierter, daß innerhalb eines Elektronenzustandes mehrere Dissoziationsgrenzen vorliegen. Nun kann auch Prädissoziation aus Schwingungsniveaus, die gegen eine höhere Dissoziationsgrenze konvergieren, in ein niedriger liegendes Dissoziationskontinuum innerhalb des gleichen Elektronenzustandes erfolgen.

2.5. Thermodynamische Energiebilanz

Die Elektronenstoß-³² bzw. die Photoionisation mit Massenanalyse ist eines der wichtigsten Hilfsmittel der chemischen Thermodynamik zur Bestimmung von Bildungsenthalpien, Dissoziations- und Ionisierungsenergien. Die experimentelle Meßgröße, das Auftrittspotential AP eines Ionenfragments, stellt die Reaktionsenthalpie für den Prozeß $AB + h\nu \rightarrow A + B^+ + e^-$ dar. Mit den Standardbildungsenthalpien $\Delta H_{f,T}$ der Reaktionspartner hängt $AP(B^+)$ über

$$AP(B^+) = \Delta H_{f,T}(B^+) + \Delta H_{f,T}(A) - \Delta H_{f,T}(AB) + E \quad (16)$$

zusammen. Der Term E enthält eventuell auftretende kinetische Energien sowie Anregungsenergien innerer Freiheitsgrade der Reaktionsprodukte. Im allgemeinen ist E beim Auftrittspotential jedoch Null oder vernachlässigbar klein. Da die Standardbildungsenthalpien für die meisten Atome bzw. Moleküle bekannt sind, kann die Standardbildungsenthalpie $\Delta H_{f,T}(B^+)$ berechnet werden. Eine andere Schreibweise für (16) lautet:

$$AP(B^+) = D(A-B) + IP(B) \quad (17)$$

D: Dissoziationsenergie der Bindung A-B

IP: Ionisierungsenergie für B

Durch Fragmentierung verschiedener Moleküle, die zu den gleichen Produkten führen, kann versucht werden, ein System thermodynamischer Energiegrößen zu erstellen. Oft kann so ohne weitergehende Untersuchungen festgestellt werden, ob in einem Prozeß Überschußenergien auftreten.

Da die Reaktionstemperatur in den Experimenten immer ca. 298° K war, werden alle gemessenen und indirekt abgeleiteten Werte auf diese Temperatur bezogen. Die Temperaturabhängigkeit des Auftrittspotentials ist meist kompliziert; sie kann nur in speziellen Fällen theoretisch erfaßt werden und wird nur selten experimentell untersucht³³⁻³⁵.

2.6. Vergleich der Resonanz-Photoionenspektren mit den Photoelektronenspektren

In den vorliegenden Messungen wurde die Ionenausbeute IA für das Molekülion und die einzelnen Fragmentionen in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtenergie gemessen: man erhält die Photoionenspektren (PIS) der untersuchten Verbindung. Genauer müssen diese Spektren Resonanz-Photoionenspektren genannt werden wegen der kontinuierlich-monochromatischen Anregung über den gesamten Wellenlängenbereich, und um den Gegensatz zu den Photoelektronenspektren (PES) zu betonen. Bei diesen wird mit einer konstanten Wellenlänge (meist die He-I-Linie 21,21 eV) eingestrahlt und die Energie der Photoelektronen analysiert.

Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen (s. S. 9) ist die Ionenausbeute IA direkt den entsprechenden Wirkungsquerschnitten σ_i bzw. σ^+ proportional.

Addiert man die relativen Ionenausbeuten der einzelnen Photoionenspektren, so kann die gewonnene Kurve, die den Verlauf der Gesamtwirkungsquerschnitte $\Sigma\sigma^+$ bzw. $\Sigma\sigma^+ + \sigma_i$ darstellt, mit dem jeweiligen totalen Absorptionsquerschnitt σ_t verglichen werden.

In den Photoelektronenspektren wird meist eine differentielle Gesamtelektronenausbeute $dI_{e1}/dE = \sigma'$ angegeben^{1,2}. Dieser Größe entspricht die differentielle Gesamtionenausbeute $d\Sigma IA/dE$ aller Photoionenspektren einer Verbindung. Man erwartet deshalb zunächst die Beziehung

$$dI_{e1}/dE \text{ (PES)} \approx d\Sigma IA/dE \text{ (PIS)}. \quad (18)$$

Die Photoelektronenspektren werden daher den differentiellen Gesamtionenausbeutekurven gegenübergestellt. Im Idealfall sollten sich beide Kurven genau entsprechen³⁶.

Der photoelektronenspektroskopisch bestimmte differentielle Ionisierungsquerschnitt σ' (PES) gibt Auskunft über die Wahrscheinlichkeit, mit der im Ionisierungsprozeß ein Molekülion der Anregungsenergie $E = IP_n$ gebildet wird. Bei der Anregung von Ionenzuständen mit $n > 1$ schreibt man den Ionen eine innere Energie $U = IP_n - IP_1$ zu, mit IP_1 als niedrigstem Ionisierungspotential. Über das Schicksal dieser Ionenzustände liefert das Photoelektronenspektrum keine Aussage. Aus den Resonanzphotoionenspektren dagegen erhält man Aufschluß über den Bruchteil der primär erzeugten Ionen, die durch Zerfall zur Fragmentionenausbeute $IA_m(E)$ eines Fragments der Masse m beitragen. In Abbildung 5 ist dieser Zusammenhang schematisch dargestellt.

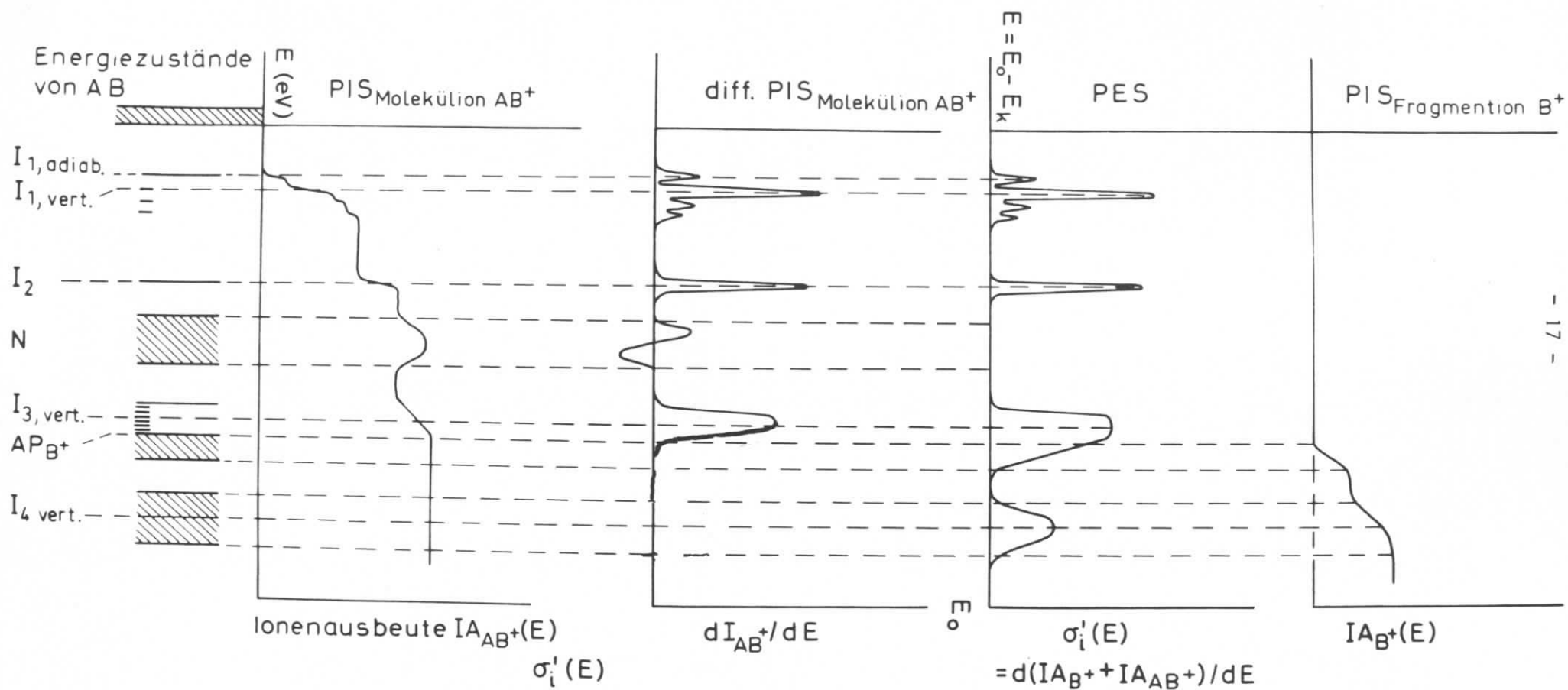


Abb. 5 Schematische Darstellung des Resonanzphotoionenspektrums und des Photoelektronenspektrums eines Moleküls A-B. Für die Übergänge nach I_1 wird die Besetzung verschiedener Schwingungszustände, für die nach I_2 nur die des Schwingungsgrundzustands angenommen. Der Ionenzustand I_3 dissoziiert teilweise, I_4 vollständig nach $A + B^+$. N soll einen angeregten Elektronenzustand AB^* darstellen, der vollständig autoionisiert.

Zwischen der Fragmentionenausbeute und dem differentiellen Gesamtionisationsquerschnitt σ' des Photoelektronenspektrums besteht folgende Beziehung:

$$IA_m(E_o) \approx \int_{IP}^{E_o} Z_m(U) \cdot \sigma'(E_o, U) dU \quad (19)$$

Die graphische Darstellung der Zerfallswahrscheinlichkeit Z_m in Abhängigkeit von der inneren Energie U des Molekülions nennt man die "breakdown-curve"³⁷ des betreffenden Fragments der Masse m . Um zu Aussagen über die Zerfallswahrscheinlichkeit Z_m zu kommen, wird der Verlauf der differentiellen Photoionenkurven mit dem Photoelektronenspektrum entsprechend

$$dIA_m/dE \approx Z_m \cdot \sigma' \quad (20)$$

verglichen. Gegen eine direkte Bestimmung von Z_m durch Division von dIA_m/dE durch σ' sprechen folgende Einwände:

In Photoionisationsmessungen über einen "kleinen" Energiebereich nimmt man das elektronische Übergangsmoment als konstant an, da die Ionenausbeutekurven, speziell im Auftrittsgebiet, meist eine Stufenfunktion besitzen^{34,38}. Diese Eigenschaft zeigen auch Photoelektronenspektren. Im Gegensatz dazu ist bei den Resonanzphotoionenspektren, die über einen "größeren" Energiebereich beobachtet werden, die Energieabhängigkeit des elektronischen Übergangsmoments zu beachten; da dieses und damit auch der Wirkungsquerschnitt mit steigender Energie i. a. kleiner wird, können in den differentiellen Photoionenspektren negative Werte von dIA/dE auftreten. Der qualitative Vergleich von PES mit PIS wird durch diesen Effekt nicht beeinträchtigt.

Der angestrebte Vergleich kann jedoch durch Autoionisations- und Prädissoziationseffekte, die über Resonanzzustände verlaufen, erschwert sein. Da die Photoionenspektren unter resonanten Anregungsbedingungen aufgenommen werden, können solche Zustände eine große Rolle spielen^{2,4,36}. In den differentiellen Photoionenspektren machen sich Autoionisations- und Prädissoziationsprozesse durch starken Anstieg und anschließenden Abfall in negative Werte von dIA/dE bemerkbar; sie können je nach Intensität das Bild der Spektren stark beeinflussen (Abb. 5). In Photoelektronenspektren treten Banden, die durch diese Effekte bewirkt werden, im allgemeinen nicht auf, da die Resonanzbedingung nicht erfüllt ist; aus diesem Grunde kann der Vergleich von Photoelektronenspektren mit differentiellen Photoionenspektren zur Lokalisierung von Autoionisations- bzw. Prädissoziationsprozessen herangezogen werden. Als einschlägige Resonanzzustände, die auch in den Absorptionsspektren zu beobachten sind, kommen neben Valenzzuständen in erster Linie Rydbergzustände²⁹ in Frage.

3. Experimenteller Teil

3.1. Das Resonanz-Photoionenspektrometer

Die Abbildungen 8a,b zeigen das für die Photoionisationsmessungen mit Massanalyse benutzte Spektrometer, die verwendete Elektronik ist in Abb. 9 dargestellt.

3.1.1. Lichtquelle und Monochromator

Als Lichtquelle dient die Strahlung des 7,5 GeV-Elektronenbeschleunigers DESY. Die Synchrotronstrahlung entsteht bei der Ablenkung der umlaufenden Elektronen in den Bahnführungsmagneten als Folge der Radialbeschleunigung. Die Strahlung ist in Tangentialrichtung zur Elektronenbahn scharf vorwärts gebündelt ($\sim 1,5$ mrad). Ihre Spektralverteilung reicht kontinuierlich vom Sichtbaren bis ins Röntgengebiet; Abb. 6 zeigt die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung eines auf verschiedene Endenergien beschleunigten Elektrons. Im interessierenden Wellenlängengebiet von $450 - 1500 \text{ \AA}$ ($\hat{=} 8 - 27 \text{ eV}$) ändert sich die Strahlungsleistung nur wenig mit der Elektronenenergie¹³⁻¹⁵. Der Beschleuniger wird bei einer Impulslänge von 10 msec mit 50 Hz betrieben, stellt also eine gepulste Lichtquelle dar. Da der Druck im Synchrotron besser als 10^{-6} Torr ist, kann die Meßapparatur direkt über ein ca. 40 m langes evakuiertes Strahlrohr ohne Fenster mit der Strahlungsquelle verbunden werden. Auf dem Weg zum Monochromator wird das Licht zweimal unter einem Einfallswinkel von 83° durch Planspiegel aus Kronglas reflektiert. Es gelangt dadurch auf eine zur Synchrotronebene parallel verschobene zweite Experimentierfläche (Abb. 7). Für die Spektralzerlegung des Primärlichtes wurde ein Monochromator mit senkrechtem Einfall gebaut (Abb. 8). Seine Konzeption gleicht der ähnlicher Monochromatoren, die speziell für den Gebrauch der Synchrotronstrahlung entworfen wurden^{27,39}. Die geringe Strahldivergenz gestattet es, in einer modifizierten Wadsworthmontierung^{40,41} ohne Eintrittsspalt zu arbeiten. Die Dispersionsebene steht senkrecht zur Synchrotronebene. Bei allen Messungen wurde ein fokussierendes Konkavgitter der Firma Bausch & Lomb benutzt, das folgende Spezifikationen besitzt:

| | | | |
|----------------------|------------|-------------------|----------------------|
| Oberflächenmaterial: | Gold | Striche pro mm: | 1200 |
| Radius: | 2217,6 mm | Blaze 1. Ordnung: | 600 \AA |
| Geritzte Fläche: | 30 x 52 mm | Lineardispersion: | $7,5 \text{ \AA/mm}$ |

Die Breite des Austrittsspalt es ist 200μ . Zusammen mit der Spektralverteilung der Synchrotronstrahlung, der Reflektivität der im Strahlengang befindlichen Spiegel und der Nachweischarakteristik des Photonendetektors bestimmt das Gitter die in Abb. 10 gezeigte Intensitätsverteilung hinter dem Austrittsspalt des Monochromators. Grobe Abschätzungen ergeben, daß bei 20 mA Elektronenstrom 10^8 bis 10^9 Pho-

tonen pro sec und pro Ångstroem im Maximum bei ca. 600 Å zu erwarten sind. Durch Absorptionskantenmessungen an In- und Sb-Filtern⁴⁰ wurde der Beitrag von Strahlung 2. Ordnung zum Spektrum 1. Ordnung für einige Wellenlängen bestimmt. Er beträgt ca. 0,4 % bei 800 Å und 15 % bei 1500 Å. Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt über eine Drehung des Gitters. Dazu wird die Drehbewegung des Gittertriebschrittmotors über eine Präzisionsspindel und einen Hebelarm auf die Gitterdrehachse übertragen. Die Eichung erfolgt mit Hilfe von Spektren, die eine gut vermessene Struktur zeigen. Dazu wurden verwendet die Ionisationsspektren der Edelgase im Auftrittsgebiet^{40,41} (Abb.11) sowie die N₂⁺- und O₂⁺-Ionenausbeutekurven (Abb.12) zwischen 750 - 800 Å bzw. 850 - 1030 Å^{41,42}. Über den gesamten Wellenlängenbereich ergibt sich eine maximale Abweichung von ±1,5 Å; die optimale Auflösung beträgt etwa 1 Å.

3.1.2. Ionisationskammer, Massenspektrometer

Nach dem Monochromatoraustrittsspalt durchqueren die Photonen eine 30 mm breite Ionisationskammer (Abb. 8). Die auf diesem Weg erzeugten Photoionen werden durch einen schwach gewölbten Repeller (ca. 200 V) aus der auf ca. 100 V gelegten Ionisationskammer extrahiert. Der Boden der Ionisationskammer bildet die erste von drei Elektroden einer elektrostatischen Einzellinse, die die Ionen auf die geerdete Einschubblende des Quadrupolmassenspektrometers⁴³ (Balzers QMG 101) fokussieren soll. Der Monochromator ist durch den Austrittsspalt, der Quadrupol durch seine Eintrittsblende vom Ionisationsgehäuse getrennt. Ein Druck von ca. $< 10^{-3}$ Torr in der Ionisationskammer führt zu einem Druck $\leq 10^{-5}$ Torr im Monochromator und ca. 10^{-5} Torr im Quadrupolraum. Beide werden von je einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TVP 250 und TVP 900) evakuiert. Im Ionisationsraum kann der Absolutdruck durch ein Präzisionsmembranvakuummeter (Datamatrix Modell 511-15), an anderen Stellen der Apparatur durch Ionisationsmanometer (Balzers IMG 2, Alcatel ACF 104) bestimmt werden. Der Gaseinlaß erfolgt über ein Druckreduziersystem und ein Feindosierventil. Die Verbindung zur Ionisationskammer besteht aus einem Kanal von 10 x 1 mm innerer Weite. Die Öffnungen der Ionisationskammer in Strahlrichtung sind so dimensioniert, daß die Photonen ungehindert auf den Photonendetektor gelangen (offene Ionisationskammer). Ionisation durch Sekundärelektronen kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

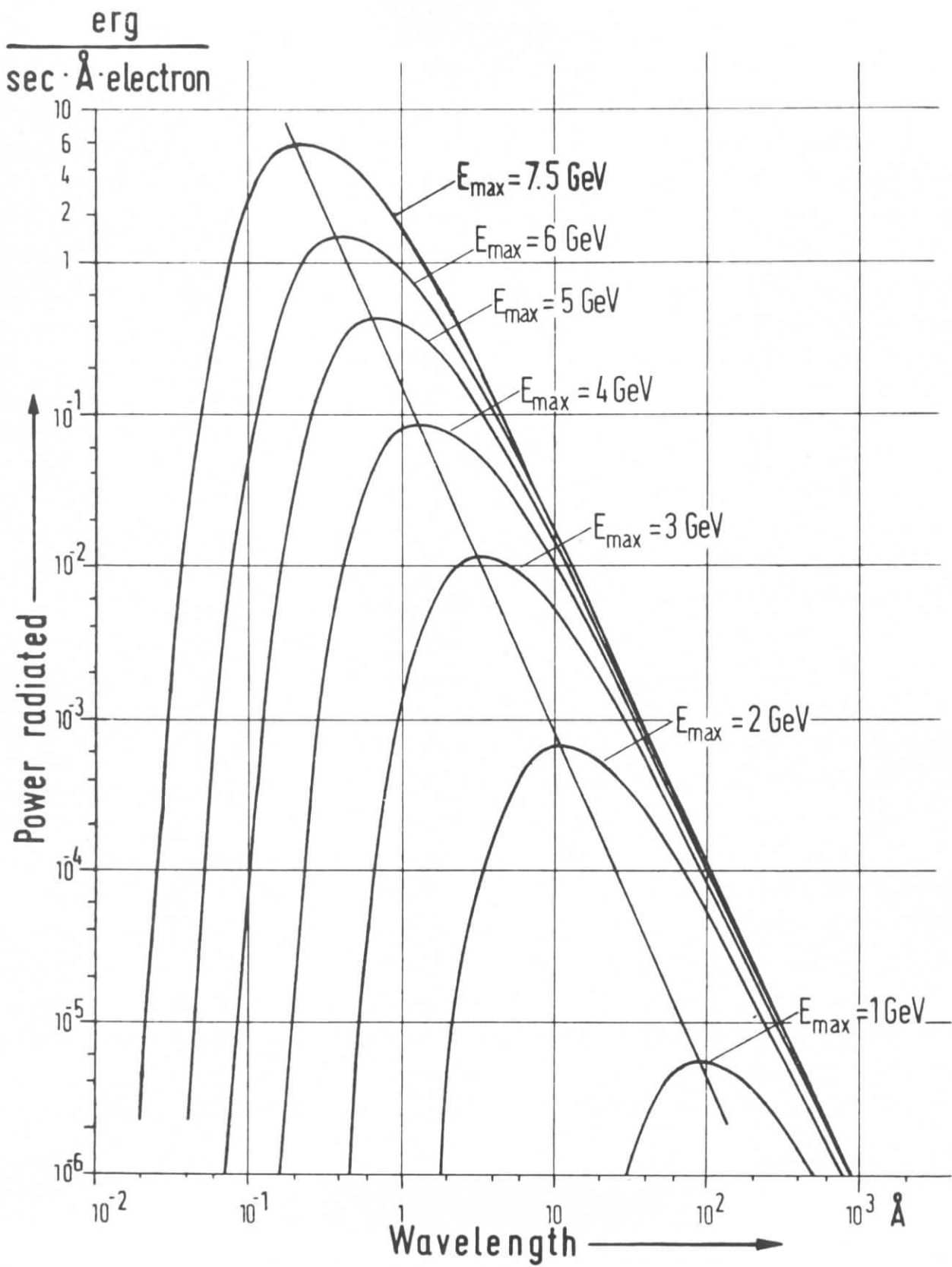


Abb. 6 Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung eines auf verschiedene Endenergien beschleunigten Elektrons.¹³⁻¹⁶

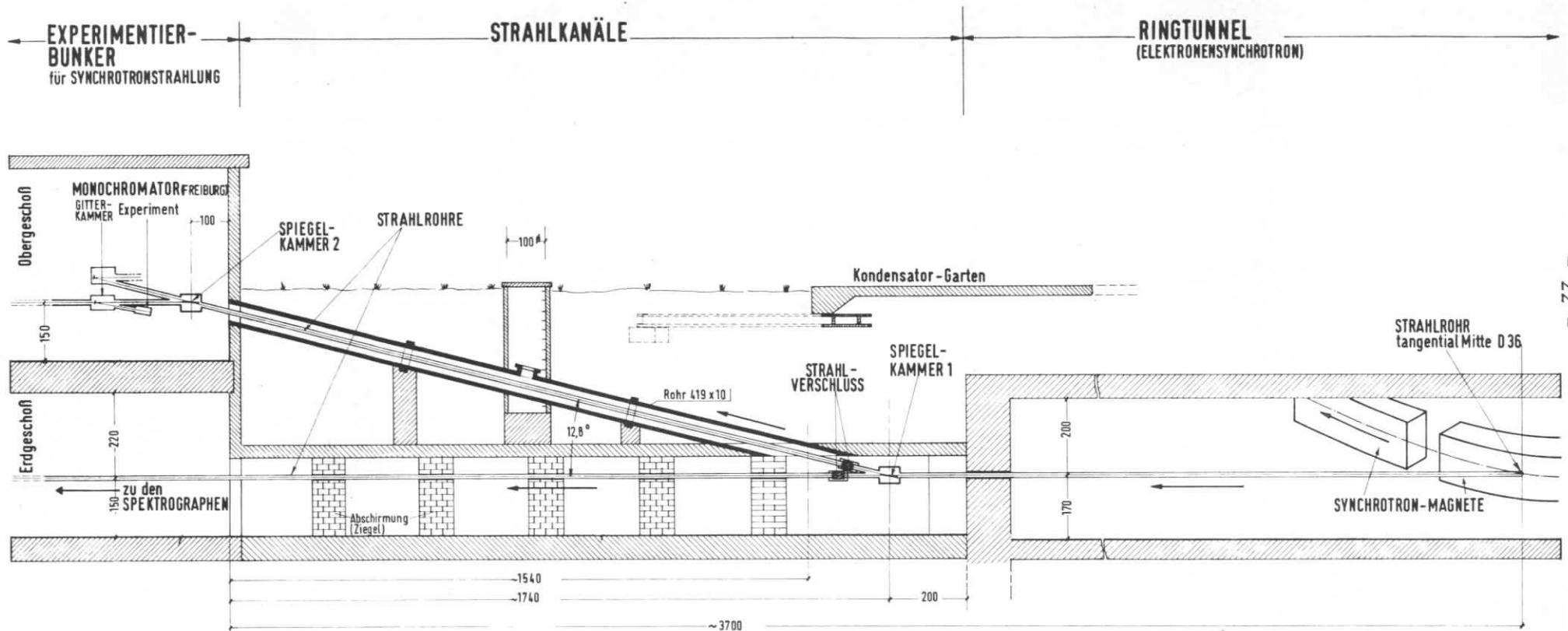


Abb. 7 Strahlführung Synchrotron - Experimentierbunker, vertikaler Schnitt

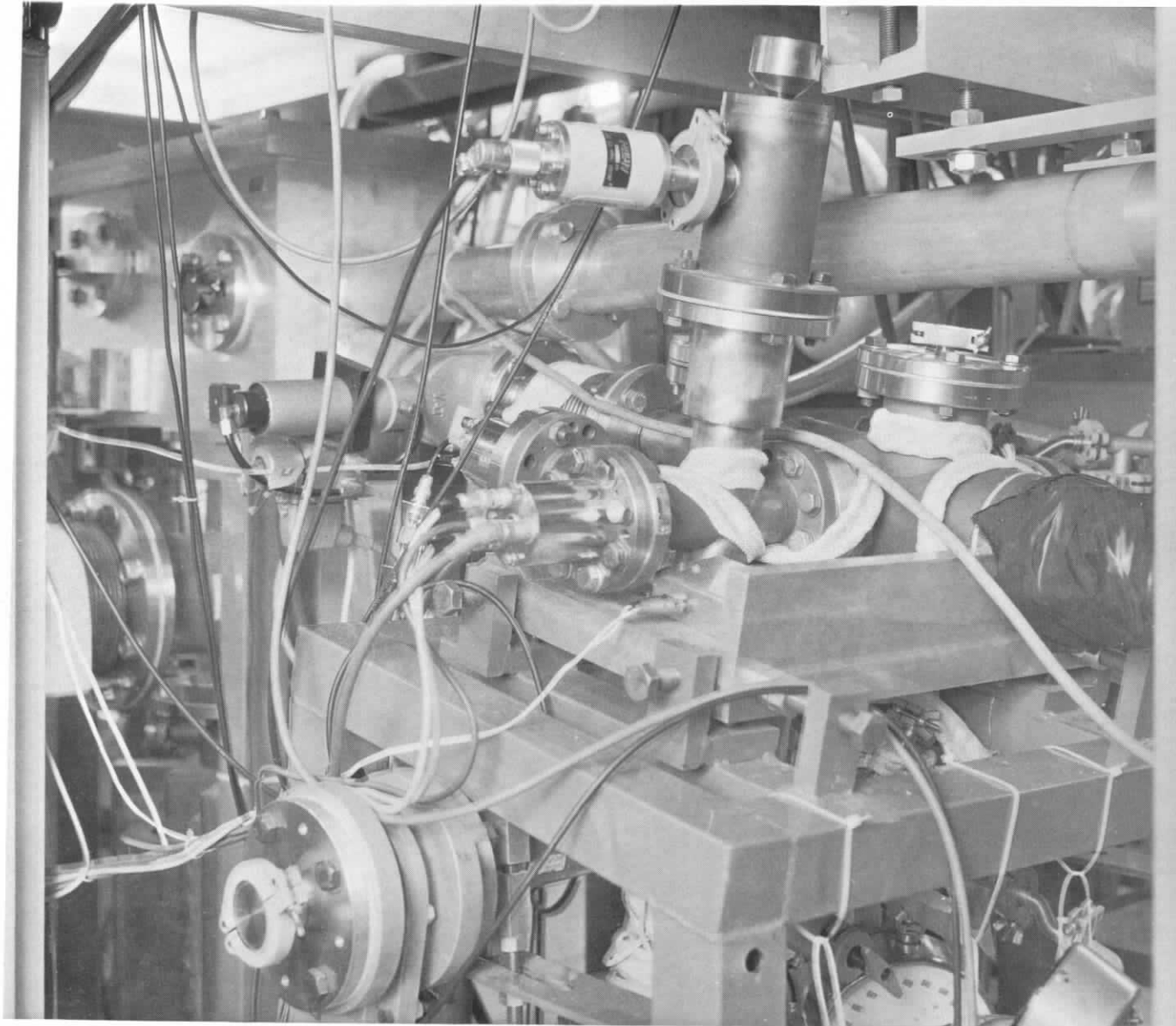
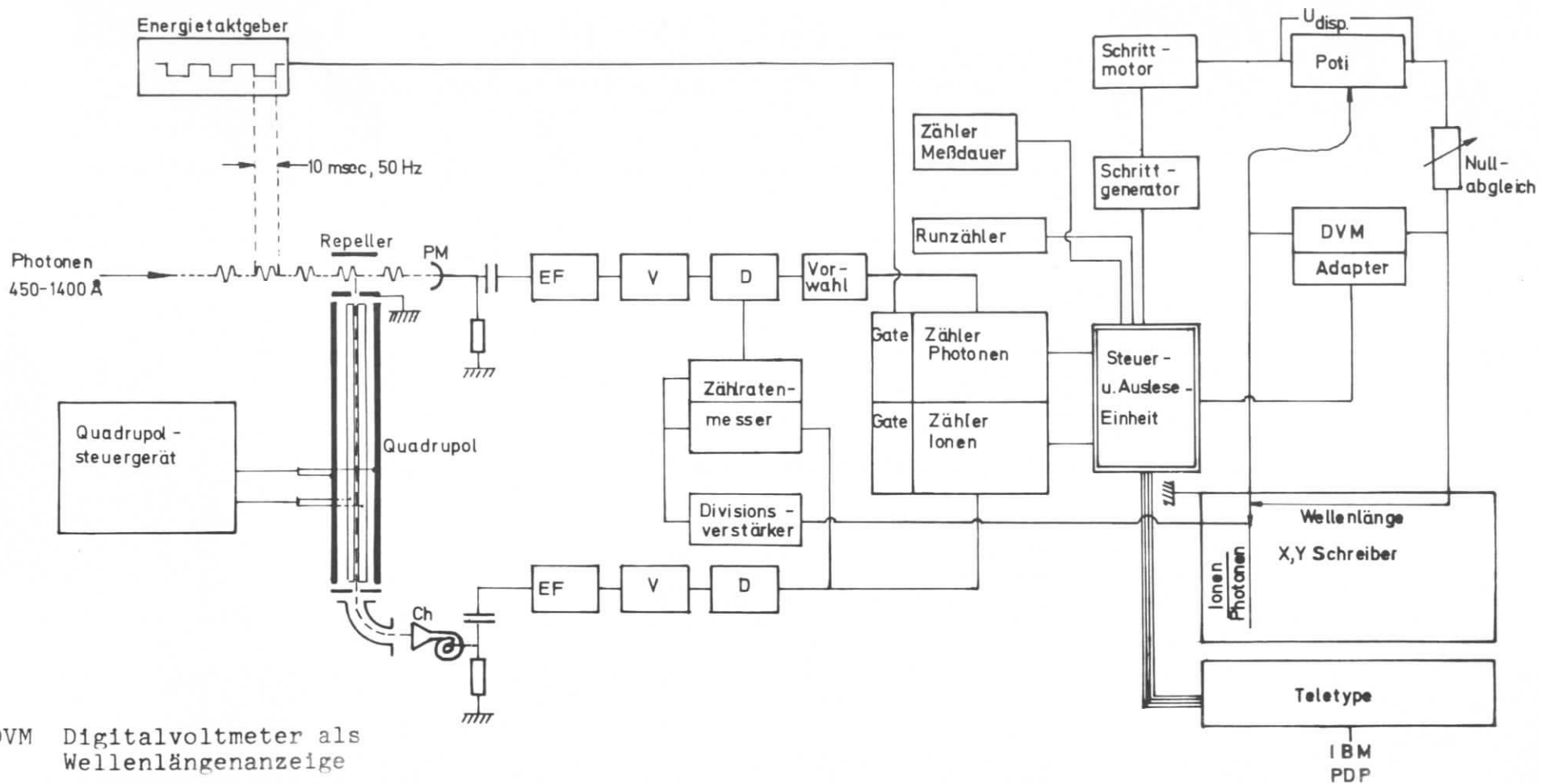
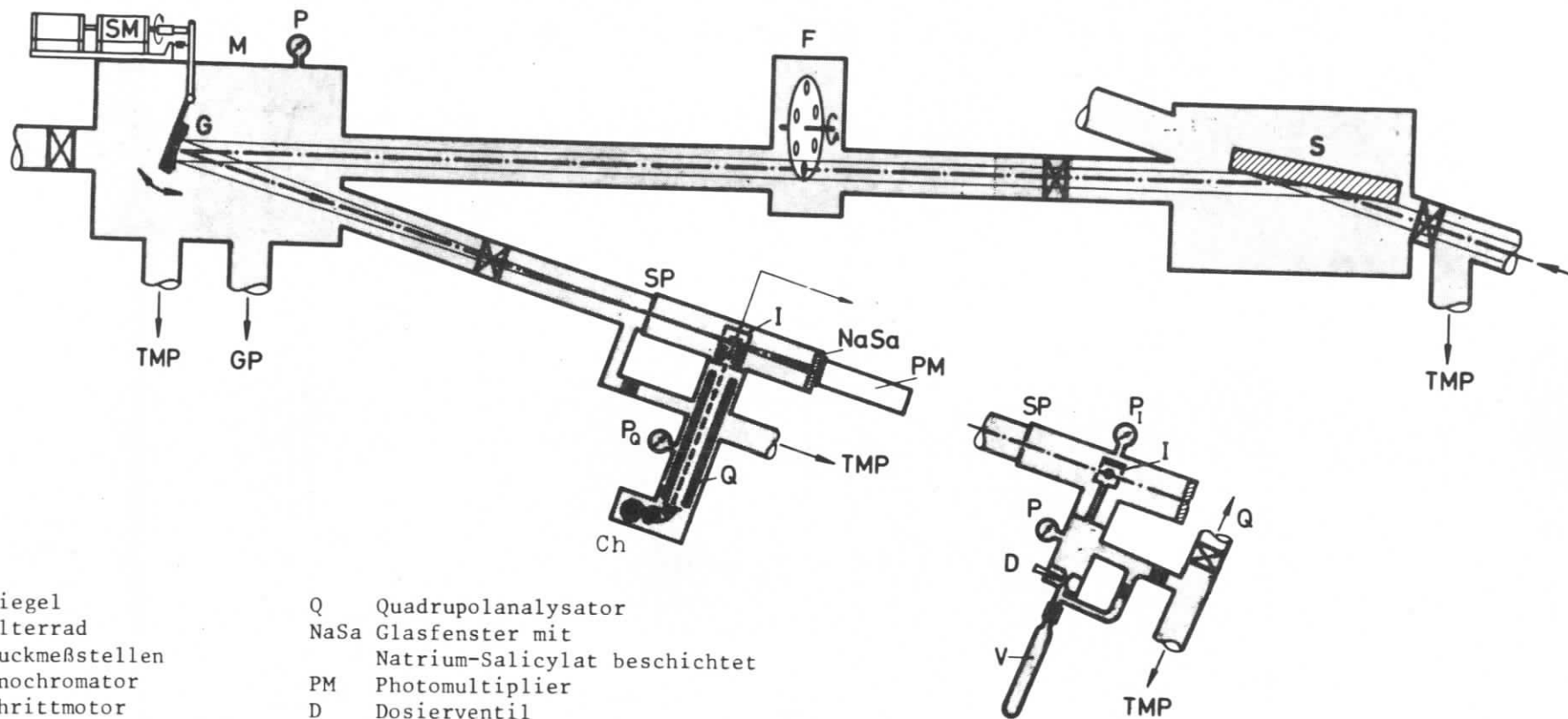


Abb. 8a Das Photoionenspektrometer



- DVM Digitalvoltmeter als Wellenlängenanzeige
- PM Photomultiplier
- Ch Channeltron
- EF Emitterfolger
- V Verstärker
- D Diskriminator

Abb. 9 Schema der Meßelektronik des Photoionenspektrometers



- | | | | |
|-----|---------------------|------|---|
| S | Spiegel | Q | Quadrupolanalysator |
| F | Filterrad | NaSa | Glasfenster mit Natrium-Salicylat beschichtet |
| P | Druckmeßstellen | PM | Photomultiplier |
| M | Monochromator | D | Dosierventil |
| SM | Schrittmotor | V | Gasvorrat |
| G | Gitter | Ch | Channeltron |
| TMP | Turbomolekularpumpe | | |
| GP | Getterpumpe | | |
| SP | Austrittsspalt | | |
| I | Ionisationskammer | | |

Abb. 8b Meßanordnung zur Aufnahme von Photoionenspektren

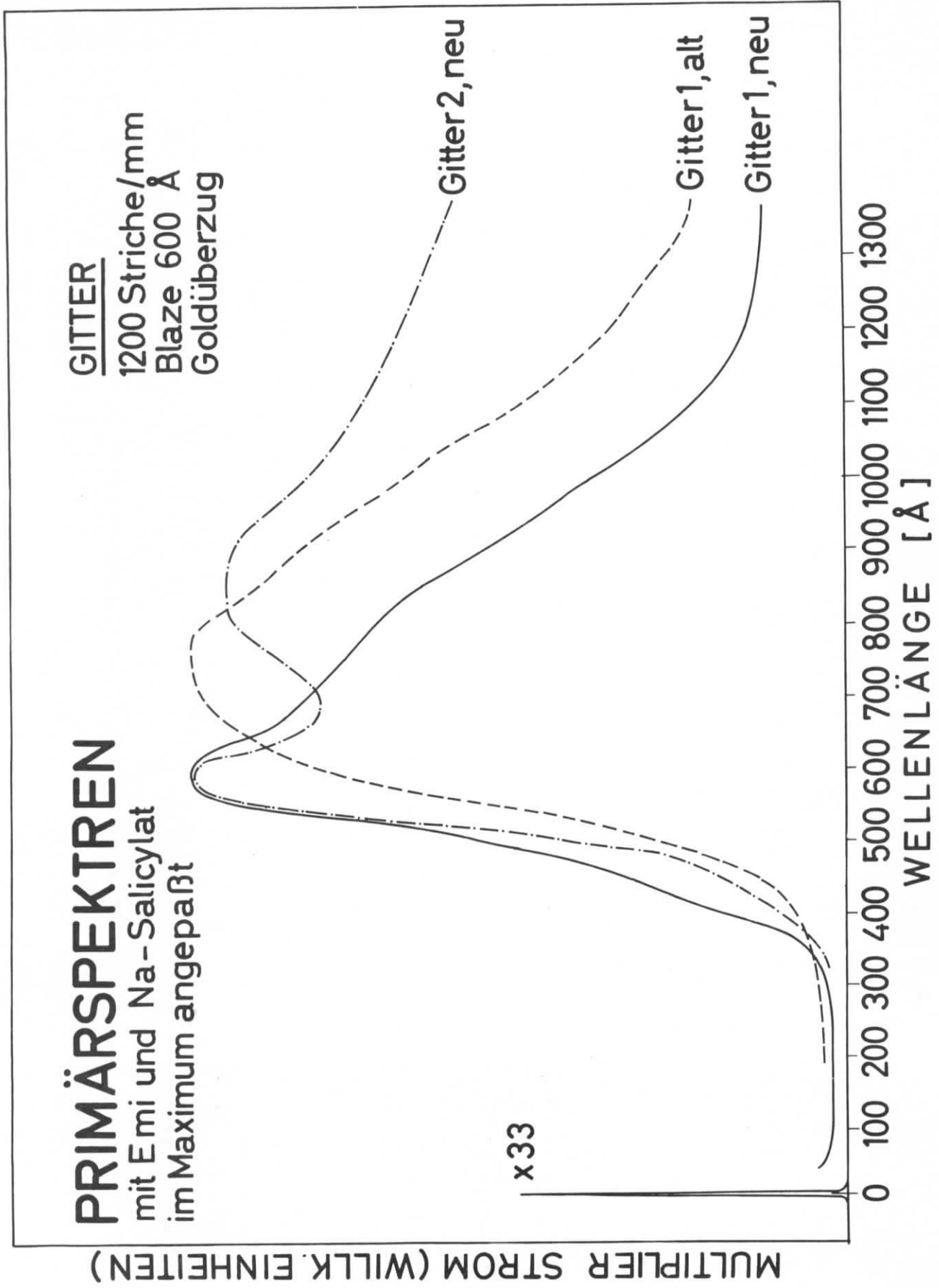


Abb. 10 Primärspektren des Monochromators mit zwei Gittern gleicher Spezifikation, einmal nach 16-monatiger Benutzung (Gitter 1, alt)

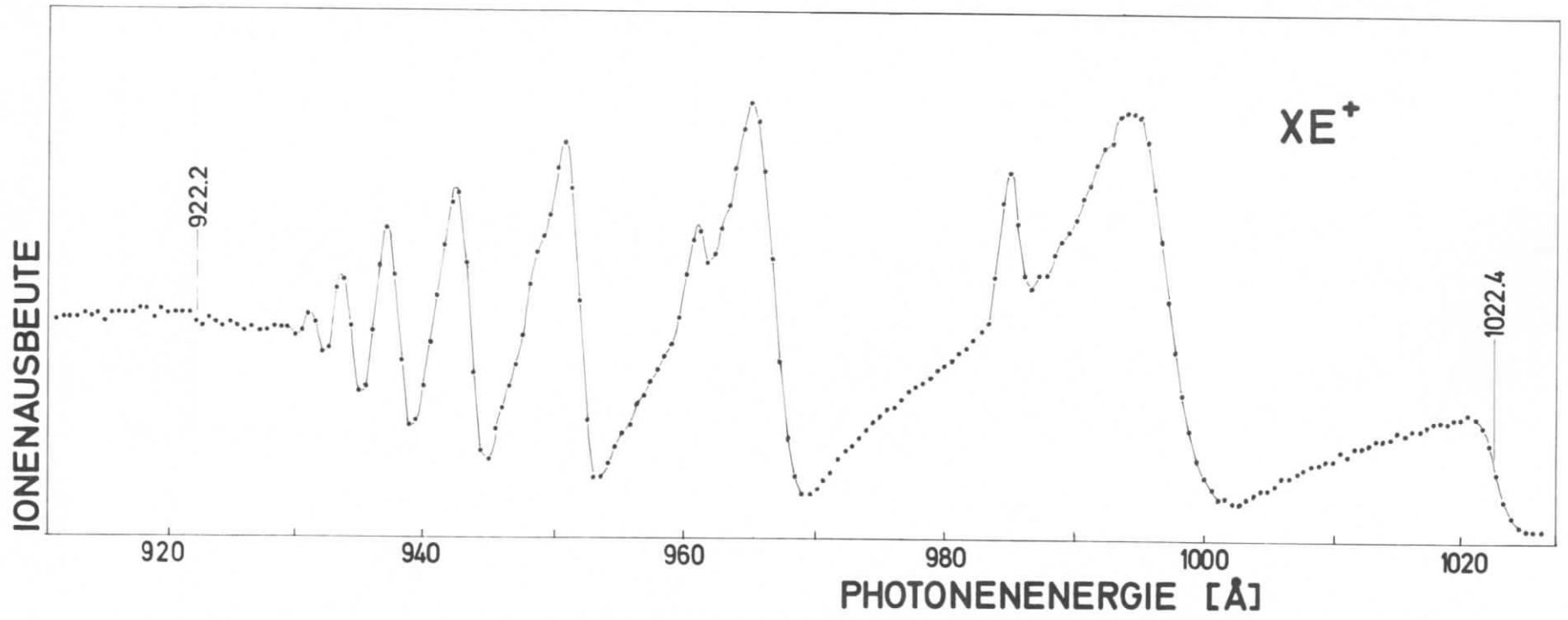
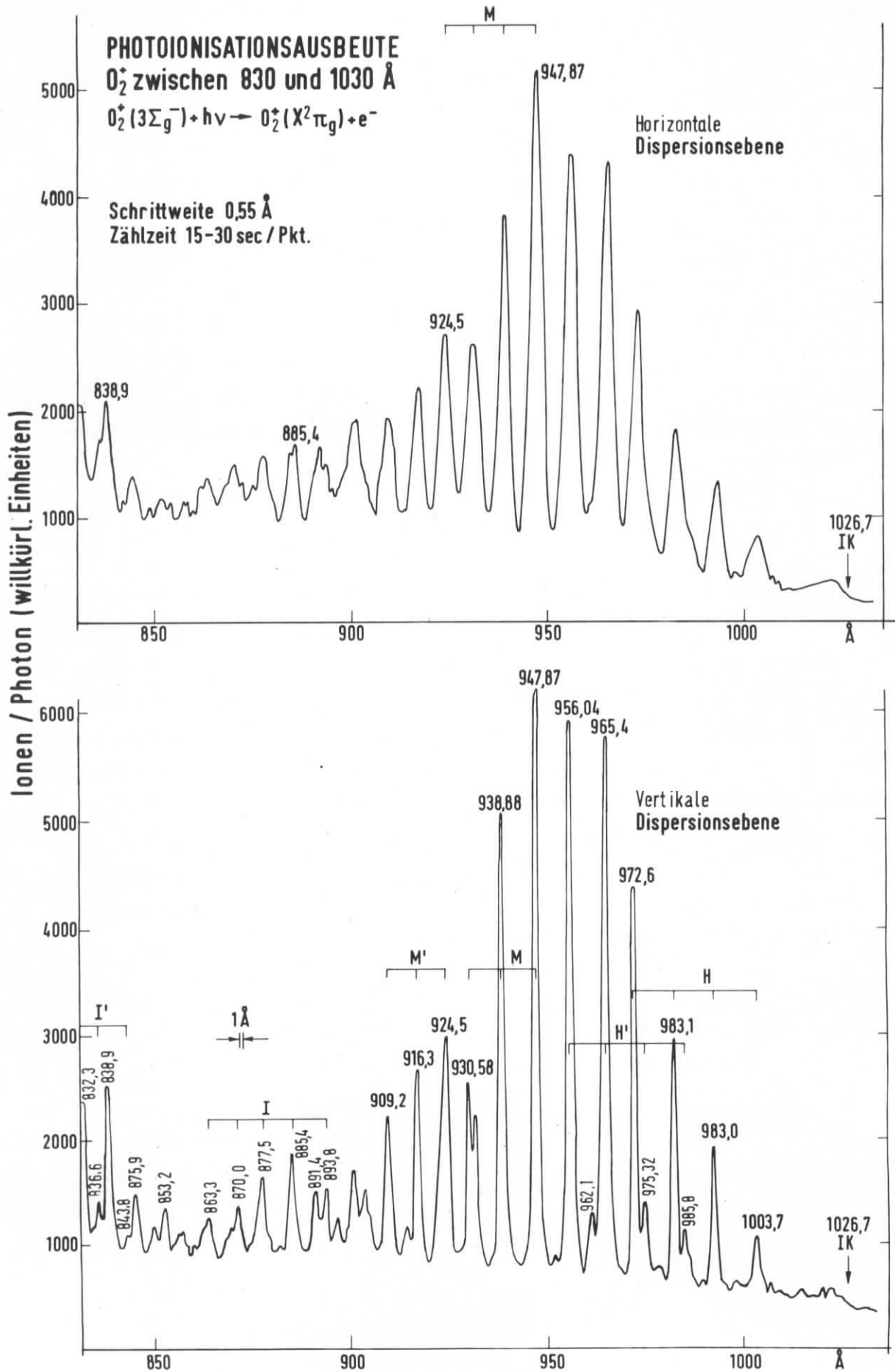


Abb. 11 Xe⁺-Photoionenspektrum als Eichspektrum



3.1.3. Meßelektronik

Die im Experiment erreichten geringen Ionenzählraten (ca. 5 - 400 Ionen/sec) machen ein digitales Nachweissystem unumgänglich (Abb. 9). Die transmittierten Photonen treffen auf ein mit Natrium-Salicylat beschichtetes Fenster. Mit einem Photomultiplier (EMI 9502 S) werden die entstandenen Fluoreszenzphotonen (ca. 4000 \AA) gezählt. Die Fluoreszenzausbeute von Natrium-Salicylat ist im verwendeten Energiebereich konstant^{40,41}. Für den Nachweis der massenselektierten Ionen wurde ein Kanalelektronenvervielfacher (Bendix CEM 4028, Valvo B 318 BL) verwendet. Die absolute Nachweiswahrscheinlichkeit (Ausgangsimpulse pro eintreffendes Ion) ist unbekannt; sie ist abhängig von der Masse und der kinetischen Energie der Ionen^{44,45}. Die kapazitiv abgekoppelten Ausgangsimpulse des Ionen- und Photonendetektors gelangen über Emitterfolger, je eine Vorverstärkerstufe und Impulsformer in die Zähler (System SEN 300) (Abb. 9). Eine Torschaltung aktiviert die Zähler mit der Beschleunigerfrequenz des Synchrotrons (50 Hz) nur während der 10 msec Umlaufzeit der Elektronen.

Die Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Photonenenergie wird schrittweise gemessen. Die Wellenlängenpositionierung geschieht über den extern angesteuerten Gittertriebschrittmotor (Superior Electric, SLO-SYN HS 50). Die Wellenlänge wird über ein Digitalvoltmeter angezeigt. Die durch den Motor (200 Schritte pro Umdrehung) und die Mechanik festgelegte minimale Schrittbreite beträgt 0,27 \AA . Nachdem im Referenzkanal eine vorgewählte Anzahl von Photonenimpulsen gezählt ist, wird der Zählvorgang beendet und die Meßdaten (Ionenzahl, Photonenzahl, Wellenlänge, Meßzeit, Runzahl) als Meßprotokoll und auf Lochstreifen über eine Teletype ausgelesen. Darauf wird die Schrittmotorelektronik angesteuert, der Motor dreht eine vorgewählte Schrittzahl zur nächsten Wellenlängenstellung weiter, der Zählvorgang beginnt erneut.

Indem bei jeder Wellenlänge eine konstante Photonenzahl abgezählt wird, erfolgt eine direkte Normierung der gemessenen Ionenausbeute auf die einfallende Primärintensität. Zur Bestimmung der Energieabhängigkeit von Ionenausbeuten wird über das Quadrupolsteuergerät eine Masse gewählt und deren Ionenzählrate in Abhängigkeit von der Wellenlänge registriert. Zur Orientierung während der laufenden Messung können die Photoionenspektren auch analog aufgenommen werden.

3.1.4. Auswertung der Messungen

Die Lochstreifen mit den gemessenen Photoionenspektren wurden über das Rechenzentrum bei DESY (IBM 360/375) und über die Rechananlage PDP 8/e der Gruppe DESY F41 auf Magnetband überspielt. Über die PDP-Anlage konnten die Spektren geglättet, in eV umgerechnet, aufaddiert und differenziert werden; mit Hilfe des Zeichengerätes Calcomp 563 wurden die Spektren geplottet⁴⁶. (Über den Zeichentisch Haropen (Firma Hagen Systems) können analoge Kurven digitalisiert werden.)

Um die relativen Intensitäten in den Photoionenspektren einer Verbindung vergleichen zu können, wurden diese bei 22,5 eV über die relativen Ionenausbeuten angepaßt.

Zur Bestimmung der Auftrittspotentiale wurden die unmittelbar gefundenen Werte um die spektrale Halbwertsbreite des Monochromators korrigiert³⁴.

3.2. Die Photoelektronenspektren, die Absorptionsspektren, die Substanzen

Die Photoelektronenspektren von Propylen, Cyclopropan, Äthylenoxyd und Acetaldehyd wurden von Klasinc, Cvitás und Güsten⁴⁷ mit einem Spektrometer der Firma Vacuum Generators vermessen und mir zur Verfügung gestellt.

Die Absorptionsspektren von Propylen^{48,49} und Cyclopropan⁴⁹ wurden von Koch aufgenommen; sie wurden unter Zuhilfenahme der Synchrotronstrahlung bei DESY gemessen^{27,50}.

Die verwendeten Substanzen waren käufliche Produkte:

| | | |
|-------------|--------------------------|------------------------|
| Propylen | (> 99,0 %) | Deutsche L'Air Liquide |
| Cyclopropan | (~ 99,5 %) | Matheson Comp. |
| Äthylenoxyd | (99,7 %) | Baker Chemical Co. |
| Acetaldehyd | (wasserfrei > 99,5 % GC) | Fluka AG |

Verunreinigungen ließen sich massenspektroskopisch nicht feststellen.

4. Meßergebnisse und ihre Interpretation

4.1. Die Resonanz-Photoionenspektren,
thermodynamische Auswertung der Auftrittspotentiale

4.1.1. Photoionisation und Photodissoziation von Propylen und Cyclopropan

Die Abbildungen 13 und 15 zeigen die Resonanz-Photoionenspektren, die aus Propylen und Cyclopropan erhalten wurden. Die eingetragenen Pfeile geben die Lage der verschiedenen Ionisierungspotentiale I_1 der entsprechenden Photoelektronenspektren an. In den Abbildungen 14 und 16 sind die Auftrittsbereiche für die einzelnen Ionen dargestellt. In den Tabellen 2 und 3 sind die Auftrittspotentiale der beobachteten Ionen und entsprechende Vergleichsdaten aus der Literatur, die aus den Messungen berechneten Bildungsenthalpien der Ionen und ihre relativen Ausbeuten bei Einstrahlung von Licht der Energie 22,5 eV (552 Å) zusammengefaßt.

Tabelle 1 enthält die bei Berechnungen benutzten Bildungsenthalpien aus der Literatur. Die Bezugstemperatur ist in allen Fällen 298° K.

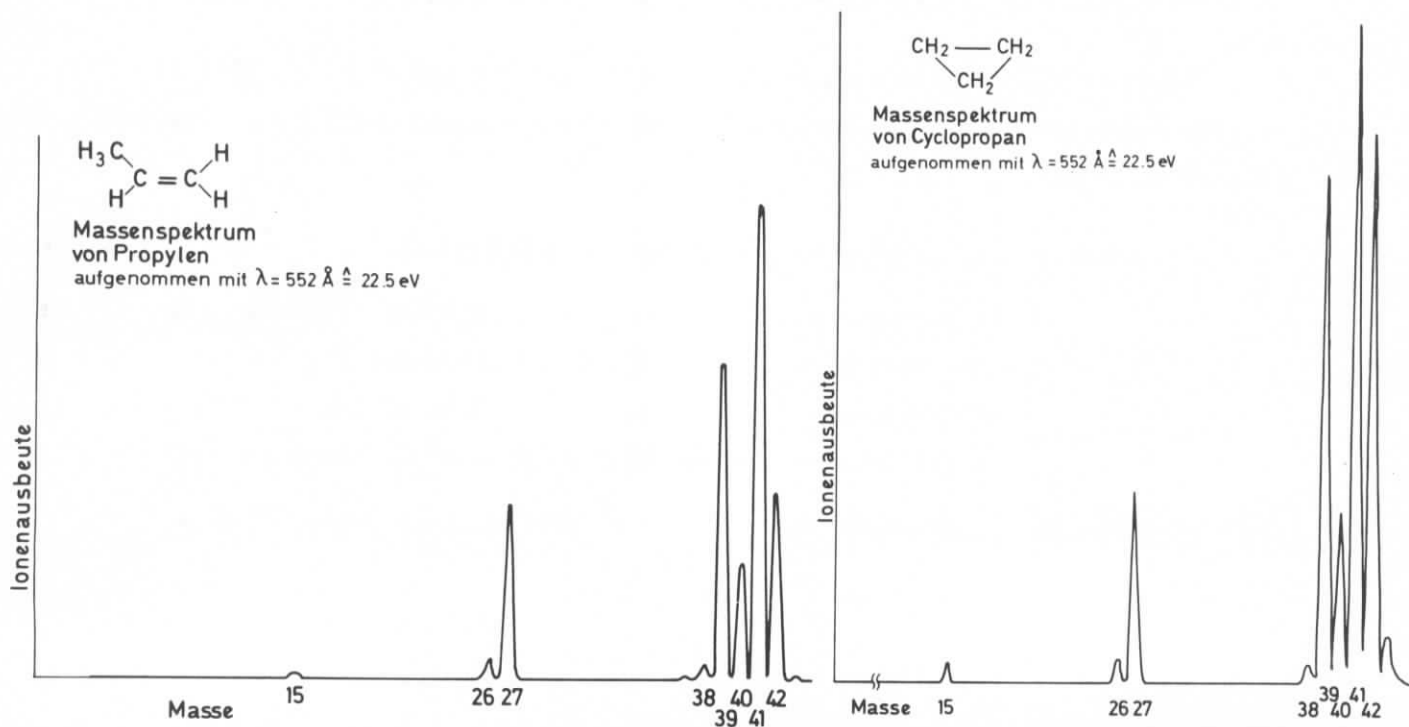
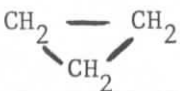
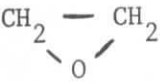


Tabelle 1: Zusammenstellung der verwendeten Bildungsenthalpien ΔH_f^{298}

| Verbindung | ΔH_f^{298} (Kcal/Mol) | Literatur |
|--|-------------------------------|-----------|
| Propylen | 4,88 | 51,55 |
| $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ | 4,89 | 52 |
| | 4,879 | 53 |
| Cyclopropan | 12,75 | 52 |
|  | 12,74 $\pm 0,14$ | 55,56 |
| Acetaldehyd | - 39,76 | 51,53 |
| CH_3CHO | - 39,68 | 52 |
| gasförmig | - 39,72 | 55 |
| Äthylenoxyd | - 12,19 | 51,53 |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  | - 12,58 | 52,55 |
| gasförmig | - 12,58 $\pm 0,15$ | 54 |
| Wasserstoff | 52,09 | 53 |
| H. | 52,100 $\pm 0,001$ | 54 |
| | 52,095 | 55 |
| Hydridion | 33,2 $\pm 0,5$ | 54 |
| H^- gasförmig | 33,39 | 55 |
| Methyl | 34,82 $\pm 0,2$ | 54 |
| $\cdot\text{CH}_3$ | 34 | 53 |
| | 33,2 | 55 |
| Methan | - 17,89 | 51 |
| CH_4 | - 17,88 | 52,55 |
| | - 17,889 | 53 |
| | - 17,895 $\pm 0,08$ | 54 |
| Hydroxyl | 9,432 $\pm 0,3$ | 54 |
| $\cdot\text{OH}$ | 9,31 | 55 |
| | 9 | 53 |
| Kohlenmonoxyd | - 26,42 $\pm 0,04$ | 54 |
| CO | - 26,42 | 51,52 |
| | - 26,4157 | 53 |
| | - 26,416 | 55 |
| Formyl | - 4,12 | 55 |
| $\cdot\text{CHO}$ | - 2,9 ± 3 | 54 |
| Formaldehyd | - 28 | 55 |
| CH_2O | - 27,7 $\pm 1,5$ | 54 |

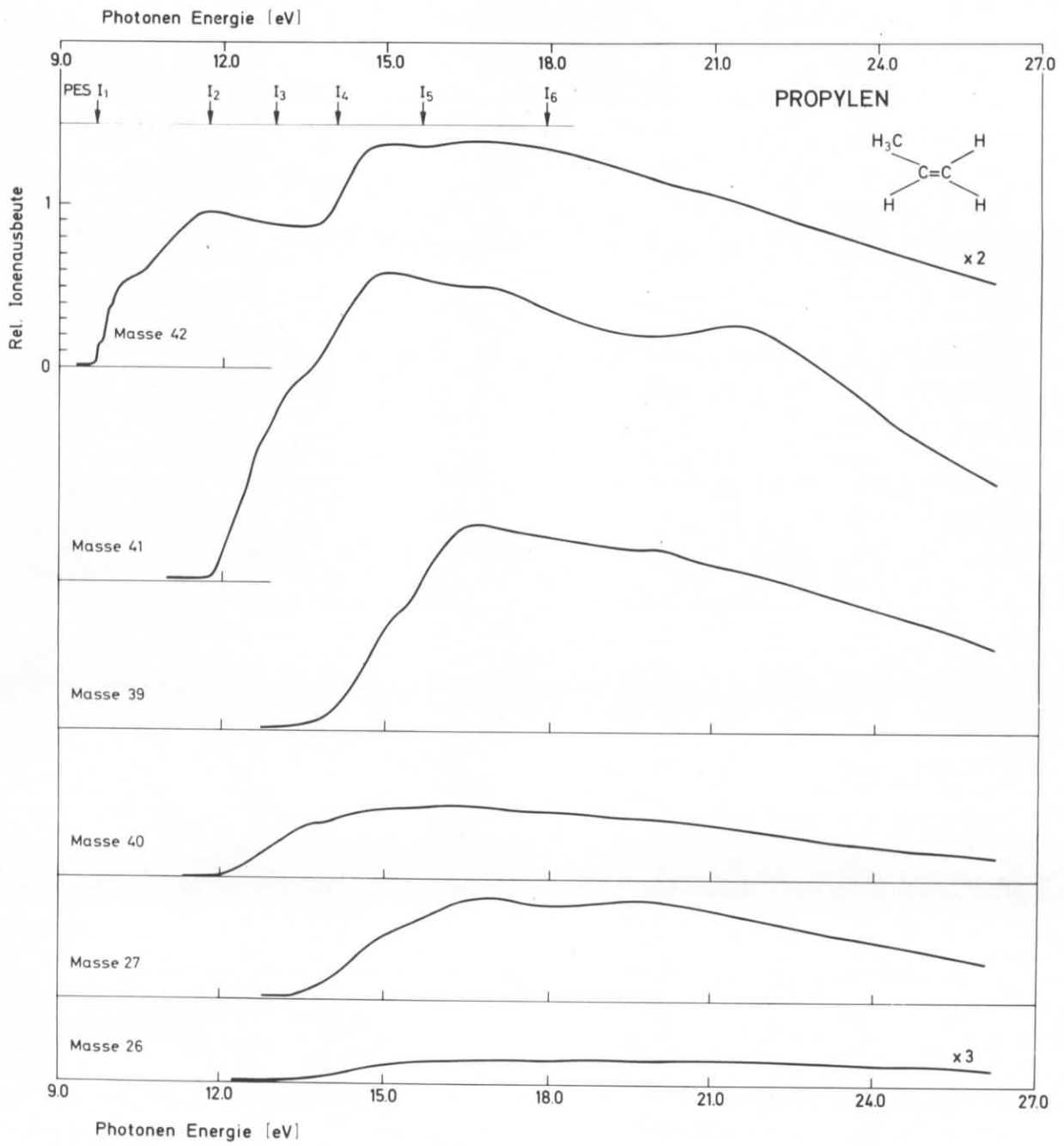


Abb. 13 Die Photoionenspektren des Propylens

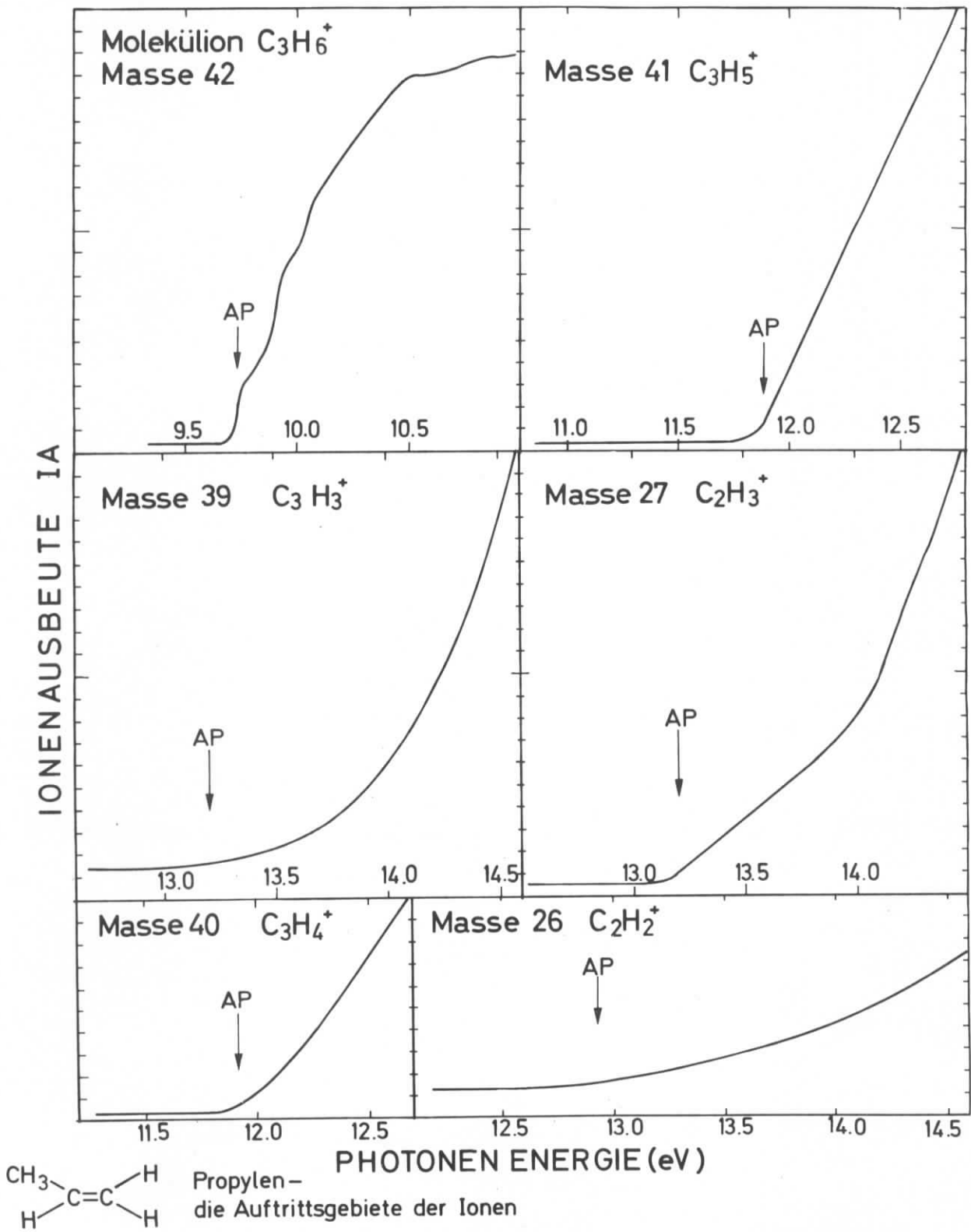


Abb. 14 Die Auftrettsgebiete der Photoionen bei Propylen

Tabelle 2: Zusammenfassung der Photoionisations- und Photodissoziationsdaten von Propylen

| Masse | Ion | Relative Ausbeuten ^{a)} | restliche Fragmente ^{b)} | AP (eV) ^{c)} | ΔH_f^{298} (Kcal/Mol) ^{d)} | AP (eV) (Literatur) ^{e)} |
|------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|--|
| 42 | $C_3H_6^+$ | 13,7 | | 9,73 ± 0,01 | 229,3 ± 0,5 | PI: 9,73 ⁵⁷⁻⁶¹ ; 9,727 ⁶² ; 9,74 ⁶³ S: 9,6 ^{64a} ; 9,70 ^{64b} ; 9,74 ⁶¹ PE: 9,69 ⁶⁶ ; 9,74 ⁶⁷ ; 9,744 ⁶⁵ ; 9,72 ^{47,68} Penning: 9,76 ⁶⁹ ES: 10,0 ⁷⁰ ; 9,76 ⁷¹ ; 9,84 ⁷² ; 10,05 ⁷³ ; 9,78 ⁷⁴ ; 9,81 ⁷⁵ ; 9,64 ⁷⁶ ; 9,74 ^{77,78} ; 9,72 ⁷⁹ |
| 41 | $C_3H_5^+$ | 36,5 | H• | 11,88 ± 0,03 | 227 ± 1 | ES: 11,8 ⁷⁰ ; 11,96 ⁷¹ ; 11,93 ⁷³ ; 12,11 ^{77,78} ; 11,4 ⁸⁰ ; 11,95 ⁸¹ ; 11,88 ^{79,82} |
| 40 | $C_3H_4^+$ | 9,0 | H ₂ | 11,91 ± 0,03 | 280 ± 1 | ES: 12,4 ⁷⁰ ; 12,52 ^{77,78} |
| 39 | $C_3H_3^+$ | 24,4 | H ₂ + H• | 13,19 ± 0,05 | 257 ± 2 | ES: 14,1 ⁷⁰ ; 14,21 ⁷⁸ |
| 27 | $C_2H_3^+$ | 12,8 | •CH ₃ | 13,20 ± 0,04 | 275 ± 2 | ES: 14,5 ⁷⁰ ; 13,53 ⁷³ ; 13,82 ⁸³ ; 13,80 ^{77,78} |
| 26 | $C_2H_2^+$ | 1,5 | CH ₄ | 12,92 ± 0,05 | 321 ± 2 | ES: 14,0 ⁷⁰ |
| 38 ^{f)} | $C_3H_2^+$ | 1,3 | | | | ES: 15,0 ⁷⁰ |
| 15 ^{f)} | CH ₃ ⁺ | 0,8 | | | | ES: 23 ⁷³ ; 14,90 ⁸³ |

- 35 -

- a) Relative Ausbeuten des beobachteten Ions bei Bestrahlung mit 22,5 eV in %.
- b) Produkte der Photoreaktion, die nicht unmittelbar beobachtet werden.
- c) Auftrittspotential bei 298° K.
- d) Bildungsenthalpie des beobachteten Ions, berechnet mit den Daten der Tabelle 1 für 298° K.
- e) Literaturdaten: PI Photoionisation, S Absorptionsspektren, PE Photoelektronenspektren (ad. IP.), ES Elektronenstoß, Penning: Penning-Ionisations-Elektronenspektroskopie.
- f) Die Photoionenspektren dieser Ionen wurden wegen der geringen Intensität nicht vermessen.

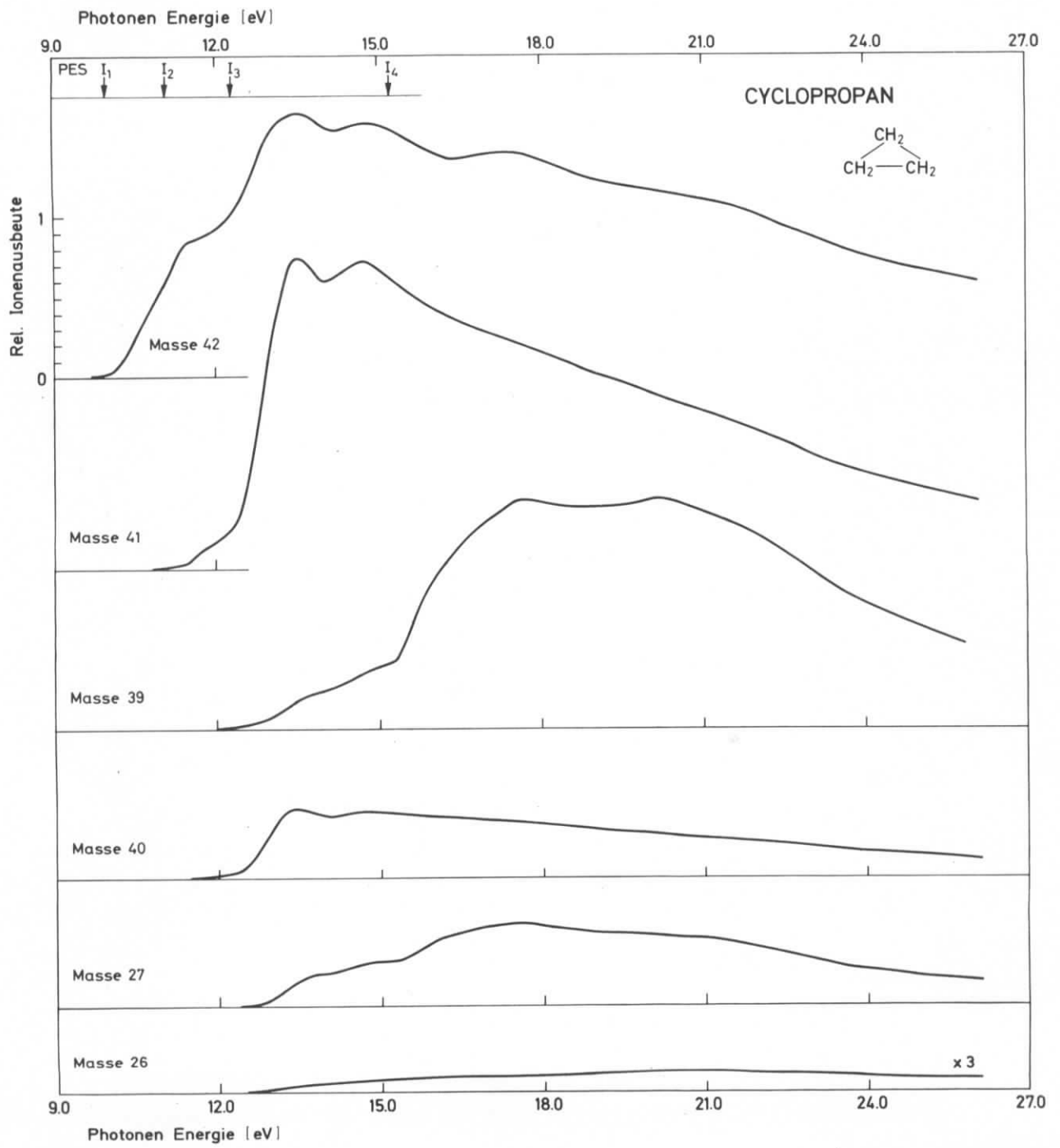
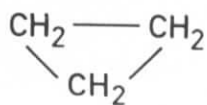
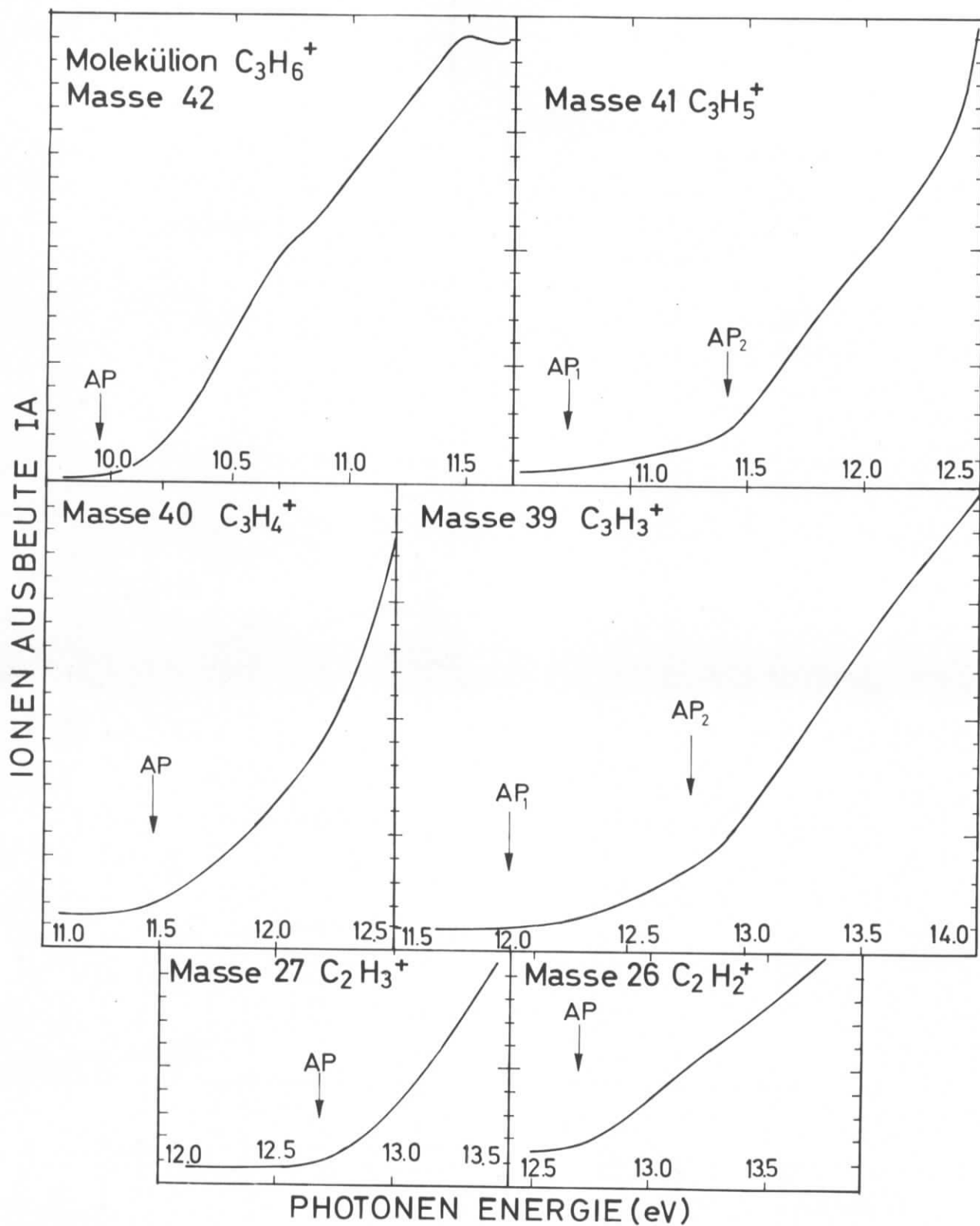


Abb. 15 Die Photoionenspektren des Cyclopropans



Cyclopropan –
die Auftrittsgebiete der Ionen

Abb. 16 Die Auftrittsgebiete der Photoionen bei Cyclopropan

Tabelle 3: Zusammenfassung der Photoionisations- und Photodissoziationsdaten von Cyclopropan

| Masse | Ion | Relative Ausbeuten ^{a)} | restliche Fragmente ^{b)} | AP (eV) ^{c)} | ΔH_f^{298} (Kcal/Mol) ^{d)} | AP (eV) (Literatur) ^{e)} |
|------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|---|
| 42 | $C_3H_6^+$ | 27,0 | | 9,91 ± 0,03 | 241 ± 1 | PI: 10,09 ⁵⁷ ; 10,06 ⁵⁸ S: 10,53 ⁸⁴ PE: 9,96 ⁸⁵ ; 10,06 ⁶⁶ ; 9,81 ^{47,84} ES: 10,14 ⁸⁶ ; 10,23 ⁸⁷ ; 10,53 ⁸⁸ ; 10,2 ⁸⁹ ; 10,39 ⁹⁰ ; 9,93 ⁷⁹ |
| 41 | $C_3H_5^+$ | 30,7 | H• | 11,44 ± 0,05 | 224 ± 2 | ES: 12,10 ⁸⁷ ; 12,06 ⁸⁸ ; 12,0 ⁸⁹ ; 11,70 ⁹⁰ ; 11,49 ⁷⁹ |
| | $C_3H_5^+$ | | H ⁻ | 10,74 ± 0,09 | 227 ± 3 | |
| 40 | $C_3H_4^+$ | 7,1 | H ₂ | 11,64 ± 0,15 | 281 ± 4 | ES: 12,26 ⁸⁷ ; 12,4 ⁸⁹ ; 11,57 ⁹⁰ |
| 39 | $C_3H_3^+$ | 23,6 | H ₂ + H• | 12,86 ± 0,1 | 257 ± 3 | ES: 14,09 ⁸⁷ ; 14,4 ⁸⁹ ; 13,73 ⁹⁰ |
| | $C_3H_3^+$ | | H ₂ + H ⁻ | 12,1 ± 0,1 | 259 ± 3 | |
| 27 | $C_2H_3^+$ | 8,9 | •CH ₃ | 12,64 ± 0,05 | 270 ± 2 | ES: 13,37 ⁸⁷ ; 13,6 ⁸⁹ ; 13,3 ⁹⁰ |
| 26 | $C_2H_2^+$ | 0,9 | CH ₄ | 12,71 ± 0,06 | 324 ± 2 | ES: 13,62 ⁸⁷ ; 14,6 ⁸⁹ ; 13,28 ⁹⁰ |
| 38 ^{f)} | $C_3H_2^+$ | 0,9 | | | | ES: 13,8 ⁸⁷ ; 16,4 ⁸⁹ |
| 15 ^{f)} | CH ₃ ⁺ | 0,9 | | | | ES: 16,9 ⁸⁷ ; 17,0 ⁸⁹ |

a) Relative Ausbeuten des beobachteten Ions bei Bestrahlung mit 22,5 eV in %.

b) Produkte der Photoreaktion, die nicht unmittelbar beobachtet werden.

c) Auftrittspotential bei 298° K.

d) Bildungsenthalpie des beobachteten Ions, berechnet mit den Daten der Tabelle 1 für 298° K.

e) Literaturdaten: PI Photoionisation, S Absorptionsspektren, PE Photoelektronenspektren (ad. IP.), ES Elektronenstoß.

f) Die Photoionenspektren dieser Ionen wurden wegen der geringen Intensität nicht vermessen.

Photoionisation und Photodissoziation von Propylen und Cyclopropan

Masse 42

Als adiabatisches Ionisierungspotential des Propylens wurde der Wert $AP(C_3H_6^+) = 9,73 \pm 0,01$ eV ermittelt. Er stimmt mit den von anderen Autoren in Photoionisationsmessungen gefundenen Werten sehr gut überein, das gleiche gilt für die aus Rydberg-Serien gewonnenen und mit der Photoelektronenspektroskopie ermittelten Daten (Tabelle 2). Die aus Elektronenstoßionisationsmessungen erhaltenen Werte schwanken zwischen 9,64 und 10,05 eV (Tabelle 2). Das Photoionenspektrum von $C_3H_6^+$ aus Propylen zeigt im Bereich des Auftrittspotentials Schwingungsstruktur (Abb. 14) mit einer Schwingungsbande von $\nu = 1300 \pm 80$ cm^{-1} . Nicholson⁶² gibt 1440 ± 30 cm^{-1} an, Person und Nicole⁶³ 1370 cm^{-1} im Gegensatz zu Samson, Marmo und Watanabe⁶¹, die aus Absorptions- und Photoionisationsmessungen 527 cm^{-1} finden.

Die Meßdaten zur Photoionisation von Cyclopropan sind in Tabelle 3 eingetragen. Für das Ionisierungspotential des Cyclopropans werden verschiedene Werte angegeben, deren Übereinstimmung schlechter als bei Propylen ist (Tabelle 3). Das gemessene adiabatische Ionisierungspotential $AP(C_3H_6^+) = 9,91 \pm 0,03$ eV stimmt auffallend gut mit einem neueren Wert von Lossing⁷⁹ ($AP(C_3H_6^+) \leq 9,93$ eV) aus Elektronenstoßionisationsmessungen überein. Das Photoionenspektrum des Moleküls hat im Auftrittsgebiet nicht die Gestalt einer Stufenfunktion (Abb. 16). Da experimentelle Gründe für dieses Verhalten ausgeschlossen werden können, liegt der Verdacht nahe, daß die Schwingungsstruktur durch eine chemische Reaktion gelöscht wird, in Analogie zu dem bei Fragmentierungsprozessen beobachteten Verhalten. Dabei ist an eine Ringöffnung zu denken, wie sie bereits von Field⁸⁷ im Anschluß an Elektronenstoßionisationsmessungen diskutiert wurde. Man kann deshalb mit dem berechneten ΔH_f -Wert keine bestimmte Struktur verknüpfen.

Masse 41

Das Ion mit der Masse 41 ($C_3H_5^+$) tritt in den Massenspektren von Propylen und Cyclopropan am intensivsten auf (Abb. 1, Tabellen 2 und 3). Als Auftrittspotential für dieses Ion aus Propylen findet sich der Wert $AP(C_3H_5^+) = 11,88 \pm 0,03$ eV. Den gleichen Wert hat Lossing^{79,82} in neueren Elektronenstoßmessungen an Pro-

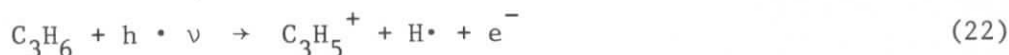
pylen beobachtet. Legt man die Photodissoziation unter Wasserstoffabspaltung



(Gleichung 21) zu Grunde, so errechnet man als Bildungsenthalpie des C_3H_5^+ -Ions $\Delta H_f(\text{C}_3\text{H}_5^+) = 227 \pm 1$ Kcal/Mol. Für das entstandene Ion ist Allylstruktur ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2^+$) anzunehmen. Diese Bildungsenthalpie stimmt mit der Bildungsenthalpie des Allylkations $\Delta H_f(\text{Allyl}^+) = 226 \pm 2$ Kcal/Mol überein, die Lossing⁷⁹ mittels Elektronenstoß an verschiedenen Substanzen ermittelt hat.

Aus Ergebnissen kinetischer Untersuchungen gibt Kerr⁹¹ als Dissoziationsenergie für die Bindung Allyl-H 85 ± 1 Kcal/Mol an. Golden und Benson⁹² finden $D(\text{Allyl-H}) = 88,6 \pm 1,1$ Kcal/Mol. Mit diesem Wert und dem obigen Auftrittspotential errechnet man eine Ionisierungsenergie $IP(\text{Allyl}) = 8,04 \pm 0,08$ eV für das Allylradikal. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Lossing⁸² angegebenen Wert $IP(\text{Allyl}) = 8,07 \pm 0,03$ eV überein, der mittels Elektronenstoß bei der Pyrolyse von Allylmethylnitrit ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONO}$) gemessen wurde. Ältere Messungen^{93,94} haben höhere Werte (8,16 eV; 8,15 eV) für dieses Ionisierungspotential ergeben.

Das Photoionenspektrum der Masse 41 aus Cyclopropan ist durch einen sehr langsamen Abfall im Auftrittsgebiet zwischen 10,5 und 12,0 eV gekennzeichnet, der sich jedoch deutlich in zwei Gebiete mit unterschiedlicher Steigung der Photoionenkurve trennen läßt (Abb. 16). Dieses Verhalten weist auf die Überlagerung zweier Photoreaktionen hin. Die Photoreaktionen (Gleichungen 22 und 23)

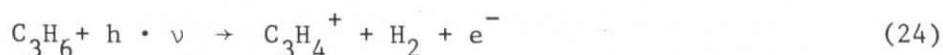


unterscheiden sich durch das Auftreten des Wasserstoffatoms bzw. des Hydridions. Ähnliche Verhältnisse beobachtete Chupka^{95,96} bei Photoionisationsstudien an Methan, Äthan, Propan und Butan. Die Hydridionabspaltung bei Methan konnte von Dibelner und McCulloh^{35b} in Photoionisationsexperimenten bei 298° K und 115° K nicht bestätigt werden. Als Auftrittspotential für die Reaktionen 22 und 23 wurde ermittelt $AP(\text{C}_3\text{H}_5^+) = 11,44 \pm 0,05$ bzw. $AP(\text{C}_3\text{H}_5^+) = 10,74 \pm 0,09$ eV. Der erste Wert stimmt praktisch mit dem von Lossing⁷⁹ in Elektronenstoßionisationsmessungen an Cyclopropan gefundenen Wert (11,49 eV) überein. Mit den Auftrittspotentialen errechnet man entsprechend Gleichungen 22 und 23 Bildungsenthalpien des C_3H_5^+ -Ions zu $\Delta H_f(\text{C}_3\text{H}_5^+) = 224 \pm 2$ Kcal/Mol bzw. 227 ± 3 Kcal/Mol. Diese Werte liegen nahe

dem obigen Wert für das $C_3H_5^+$ -Ion aus Propylen und innerhalb der Fehlergrenze der von Lossing⁷⁹ angegebenen Bildungsenthalpie des Allylkations (226 ± 2), d. h. bei den beobachteten Photodissoziationen entsteht das Allylkation und kein Cyclopropylkation; für letzteres nimmt Lossing eine Bildungsenthalpie von ≥ 241 Kcal/Mol an⁷⁹, seine Ausführungen werden durch die vorliegenden Messungen bestätigt.

Masse 40

Als Aufttrittspotential des Ions $C_3H_4^+$ ermittelte sich bei Propylen $AP(C_3H_4^+) = 11,91 \pm 0,03$ eV, bei Cyclopropan $AP(C_3H_4^+) = 11,64 \pm 0,15$ eV. Unter Annahme des Photoprozesses (Gleichung 24) errechnet sich als



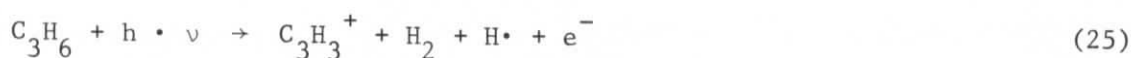
Bildungsenthalpie $\Delta H_f(C_3H_4^+) = 280 \pm 1$ Kcal/Mol bzw. $\Delta H_f(C_3H_4^+) = 281 \pm 4$ Kcal/Mol für die Bildung aus Propylen bzw. Cyclopropan. Diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Vergleicht man sie mit den Bildungsenthalpien des Molekülions von Propin und Allen, die aus Photoionisationsmessungen erhalten wurden (Tabelle 4), so ist der Schluß erlaubt, daß den beobachteten $C_3H_4^+$ -Ionen in beiden Fällen die Propiniumstruktur $H_3C-C^+=\dot{C}H$ zugewiesen werden kann.

Tabelle 4: Photoionisationsmessungen an Propin und Allen

| Photoreaktion | AP (eV) | ΔH_f^{298} | Literatur |
|---|----------------|--------------------|--------------------|
| $CH_3-C\equiv CH + h\nu \rightarrow C_3H_4^+ + e^-$ | 10,36 ± 0,01 | 283 | 97, 57, 58, 98, 99 |
| | 10,38 ± 0,02 | 284 | 100 |
| | 10,349 ± 0,015 | 283 | 101 |
| $CH_2=C=CH_2 + h\nu \rightarrow C_3H_4^+ + e^-$ | 9,62 ± 0,04 | 268 | 100 |
| | 9,53 ± 0,03 | 266 | 99 |

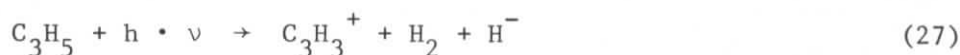
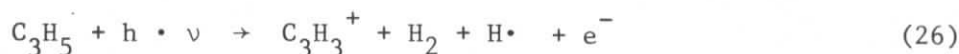
Masse 39

Das Ion $C_3H_3^+$ tritt nach den Messungen an Propen bei $AP(C_3H_3^+) = 13,19 \pm 0,05$ eV auf. Legt man Reaktion 25



zu Grunde, so errechnet man als Bildungsenthalpie $\Delta H_f(C_3H_3^+) = 257 \pm 2$ Kcal/Mol. Dieser Wert stimmt mit Ergebnissen von Photoionisationsmessungen an 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, Propin und Allen, in denen $\Delta H_f(C_3H_3^+)$ -Werte ermittelt wurden, sehr gut überein (Tabelle 5). Auch neuere Elektronenstoßionisationsmessungen von Lossing⁷⁹ an Propin, Allen, Cyclopropen, Butin-1 und Butin-2 lieferten für diese Größe 256 ± 2 Kcal/Mol. Der vorliegende Wert berechtigt zu der Annahme, daß das gebildete $C_3H_3^+$ -Ion die resonanzstabilisierte Cyclopropenyliumstruktur¹⁰² besitzt, denn für die entsprechende Propargylstruktur $HC\equiv C-CH_2^+$ wurde von Lossing⁷⁹ eine Bildungsenthalpie von ≥ 281 Kcal/Mol festgestellt. Salze des energetisch günstigen Cyclopropenyliumions wurden 1967 erstmals präparativ dargestellt¹⁰³⁻¹⁰⁵.

Ausgehend von Cyclopropan beobachtet man im Photoionenspektrum der Masse 39, ähnlich wie bei Masse 41, im Auftrettsgebiet zwei Regionen unterschiedlicher Steigung (Abb. 16). Anzunehmen sind zwei sich überlagernde Photoreaktionen (Gleichungen 26 und 27), die beide das Cyclopropenyliumion liefern.



Die Auftrettspotentialien sind $12,86 \pm 0,1$ eV bzw. $12,1 \pm 0,1$ eV. Daraus berechnet man die Bildungsenthalpie des Cyclopropenyliumions zu 257 ± 3 Kcal/Mol bzw. 259 ± 3 Kcal/Mol. Diese ΔH_f -Werte stimmen sehr gut mit den in Tabelle 5 angegebenen überein.

Tabelle 5: Photoreaktionen, die zu Cyclopropenyliumionen $C_3H_3^+$ führen



| Photoreaktion | AP (eV) | ΔH_f (Kcal/Mol) | Literatur |
|--|------------------|-------------------------|-----------|
| $CH_2=CH-CH=CH_2 + h\nu \rightarrow C_3H_3^+ + \cdot CH_3 + e^-$ | $11,35 \pm 0,05$ | 254 | 106 |
| | $11,40 \pm 0,02$ | 255 | 100 |
| | $11,39 \pm 0,03$ | 255 | 99 |
| $CH_2=C=CH-CH_3 + h\nu \rightarrow C_3H_3^+ + \cdot CH_3 + e^-$ | $10,86 \pm 0,04$ | 255 | 100 |
| $CH_3-C\equiv CH + h\nu \rightarrow C_3H_3^+ + H\cdot + e^-$ | $11,55 \pm 0,02$ | 258 | 100 |
| | $11,56 \pm 0,03$ | 259 | 99 |
| $CH_2=C=CH_2 + h\nu \rightarrow C_3H_3^+ + H\cdot + e^-$ | $11,48 \pm 0,02$ | 258 | 100 |
| | $11,48 \pm 0,03$ | 258 | 99 |

Masse 27

Als Auftrittspotential des Ions $C_2H_3^+$ wurde aus Propylen $AP(C_2H_3^+) = 13,20 \pm 0,04$ eV ermittelt; damit errechnet man anhand der Gleichung 28



als Bildungsenthalpie $\Delta H_f(C_2H_3^+) = 275 \pm 2$ Kcal/Mol. Dieser Wert liegt um 9 Kcal/Mol über der von Chupka¹⁰⁸ für das Vinylkation angegebenen Bildungsenthalpie, die durch Photodissoziation von Äthylen bestimmt wurde. Das Ionisierungspotential des Vinylradikals wurde von Lossing⁸² mit 8,95 eV, nach Photoionisationsmessungen von Reinke^{10,11} zu $8,7 \pm 0,2$ eV angegeben. Mit dem letzteren Wert und dem obigen Auftrittspotential kann die Dissoziationsenergie $D(H_3C-C_2H_3)$ zu 101 ± 5 Kcal/Mol abgeschätzt werden.

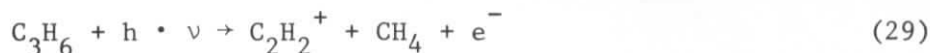
Bei Cyclopropan tritt das Ion $C_2H_3^+$ bei $AP(C_2H_3^+) = 12,64 \pm 0,05$ eV auf. Nimmt man an, daß auch in diesem Fall Methyl als weiteres Reaktionsprodukt auftritt (Gleichung 28), so ergibt sich für die Bildungsenthalpie $\Delta H_f(C_2H_3^+) = 270 \pm 2$ Kcal/Mol. Sie liegt nur wenig über den in Tabelle 6 zusammengestellten Vergleichswerten.

Tabelle 6: Photoreaktionen, die zu den Ionen $C_2H_3^+$ führen

| Photoreaktion | AP (eV) | ΔH_f (Kcal/Mol) | Literatur |
|--|------------------|-------------------------|-----------|
| $C_2H_4 + h \cdot \nu \rightarrow C_2H_3^+ + H \cdot + e^-$ | 13,37 $\pm 0,03$ | 269 | 106 |
| | 13,80 | 279 | 107 |
| | 13,25 $\pm 0,05$ | 266 | 108 |
| $C_2H_3Cl + h \cdot \nu \rightarrow C_2H_3^+ + Cl \cdot + e^-$ | 12,48 $\pm 0,04$ | 264 | 10,11 |
| $C_2H_3F + h \cdot \nu \rightarrow C_2H_3^+ + F \cdot + e^-$ | 13,84 $\pm 0,04$ | 271 | 10,11 |
| $C_2H_3Br + h \cdot \nu \rightarrow C_2H_3^+ + Br \cdot + e^-$ | 11,85 $\pm 0,1$ | 264 | 109 |

Masse 26

Das Ion mit der Masse 26 ($C_2H_2^+$) entsteht bei den Photoreaktionen von Propylen und Cyclopropan nur mit geringer Ausbeute. Seine Auftrittspotentiale sind $AP(C_2H_2^+) = 12,92 \pm 0,05$ eV aus Propylen und $AP(C_2H_2^+) = 12,71 \pm 0,06$ eV aus Cyclopropan. Legt man für den Verlauf der Reaktion Gleichung 29 zu Grunde,



so erhält man für die entsprechenden Bildungsenthalpien die Werte $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_2^+) = 321 \pm 2$ Kcal/Mol bzw. $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_2^+) = 324 \pm 2$ Kcal/Mol. Diese Werte liegen um 4 bzw. 7 Kcal/Mol höher als der bei der Photoionisation von Acetylen gewonnene Wert (Tabelle 7). Das C_2H_2^+ -Ion besitzt demnach Acetylenstruktur. Es entsteht, ebenso wie das Vinylkation, in den beobachteten Photoreaktionen aus Propylen und Cyclopropan mit geringer Überschussenergie.

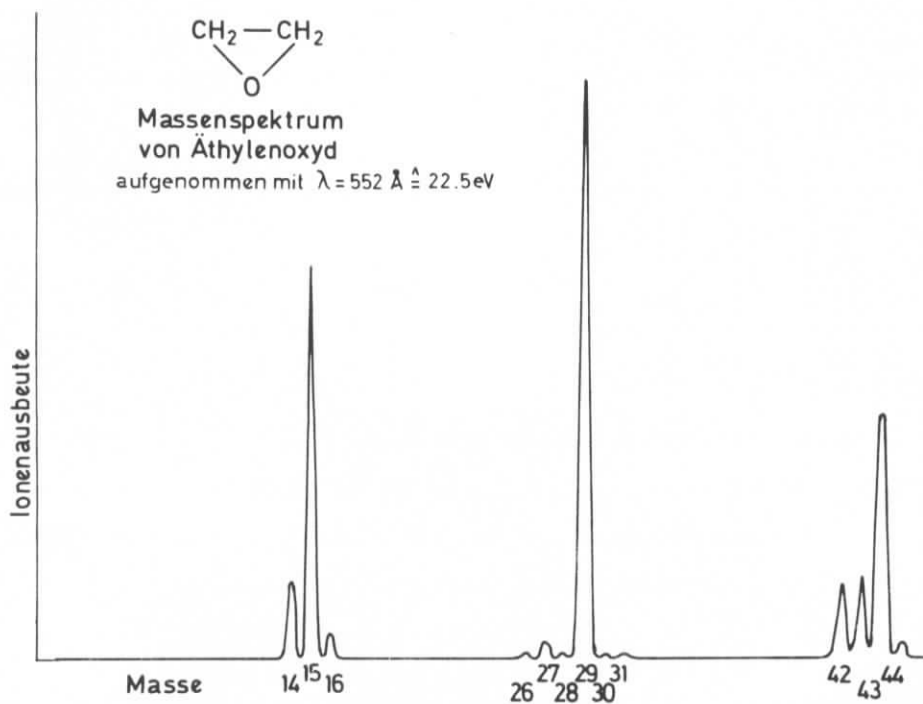
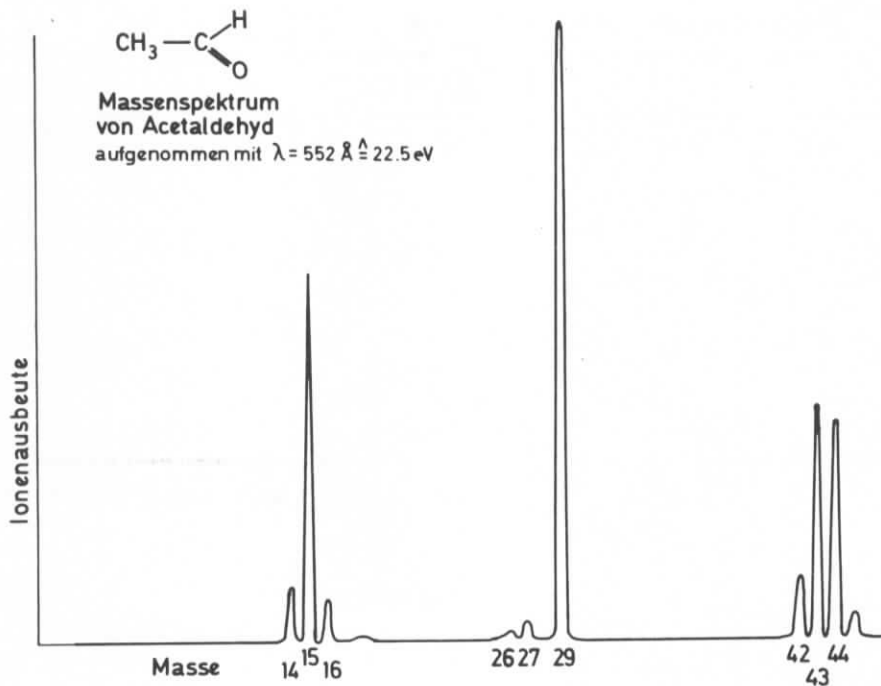
Tabelle 7: Photoreaktionen, die zu den Ionen C_2H_2^+ führen

| Photoreaktion | AP (eV) | ΔH_f (Kcal/Mol) | Literatur |
|--|--------------------|-------------------------|-------------|
| $\text{C}_2\text{H}_2 + h \cdot \nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + e^-$ | 11,25 $\pm 0,05$ | 313,7 | 110 |
| | 11,41 $\pm 0,01$ | 317,3 | 57,58,97,98 |
| | 11,406 $\pm 0,006$ | 317,3 | 111,112,113 |
| | 11,396 $\pm 0,003$ | 317,0 | 62 |
| | 11,400 $\pm 0,005$ | 317,1 | 106 |
| | 11,395 $\pm 0,015$ | 317,0 | 101 |
| | 11,398 $\pm 0,005$ | 317,1 | 114 |
| $\text{C}_2\text{H}_4 + h \cdot \nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2 + e^-$ | 12,96 $\pm 0,02$ | 311 | 106 |
| | 13,12 $\pm 0,03$ | 315 | 107 |
| | 13,13 $\pm 0,02$ | 315 | 108 |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + h \cdot \nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{HCl} + e^-$ | 12,47 $\pm 0,1$ | 315 | 10,11 |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{F} + h \cdot \nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{HF} + e^-$ | 13,51 $\pm 0,02$ | 348 | 10,11 |
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br} + h \cdot \nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{HBr} + e^-$ | 12,5 $\pm 0,1$ | 314 | 109 |
| $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2 + h \cdot \nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + 2 \text{F} \cdot + e^-$ (1,1-Difluoräthylen) | 19,08 $\pm 0,03$ | 322 | 10,11 |

Die Massenspektren von Propylen und Cyclopropan, die bei Einstrahlung von 22,5 eV aufgenommen wurden (Abb. 1), zeigen auch Ionen der Masse 38 (C_3H_2^+) und der Masse 15 (CH_3^+); bei diesen konnten jedoch aus Intensitätsgründen weder die Auftrittspotentiale noch die Photoionenspektren gemessen werden.

4.1.2. Photoionisation und Photodissoziation von Acetaldehyd und Äthylenoxyd

Die Photoionenspektren von Acetaldehyd und Äthylenoxyd sind in Abbildungen 17 und 19 wiedergegeben, die Auftrittsgebiete der einzelnen Ionen in den Abbildungen 18 und 20. In den Tabellen 8 und 9 sind die Auftrittspotentiale der Photoreaktionen und entsprechende Literaturdaten zusammengefaßt.



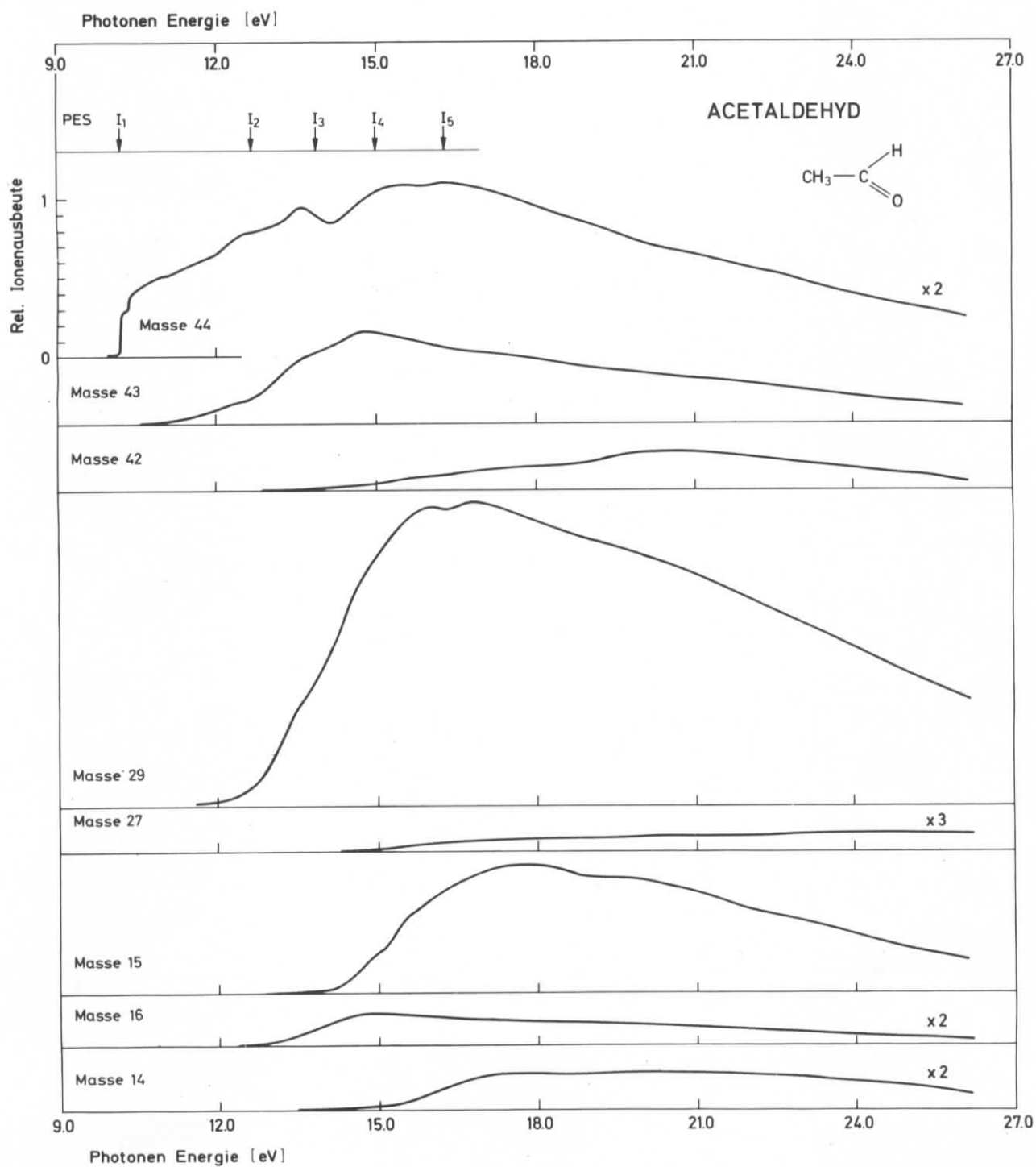


Abb. 17 Die Photoionenspektren des Acetaldehyds

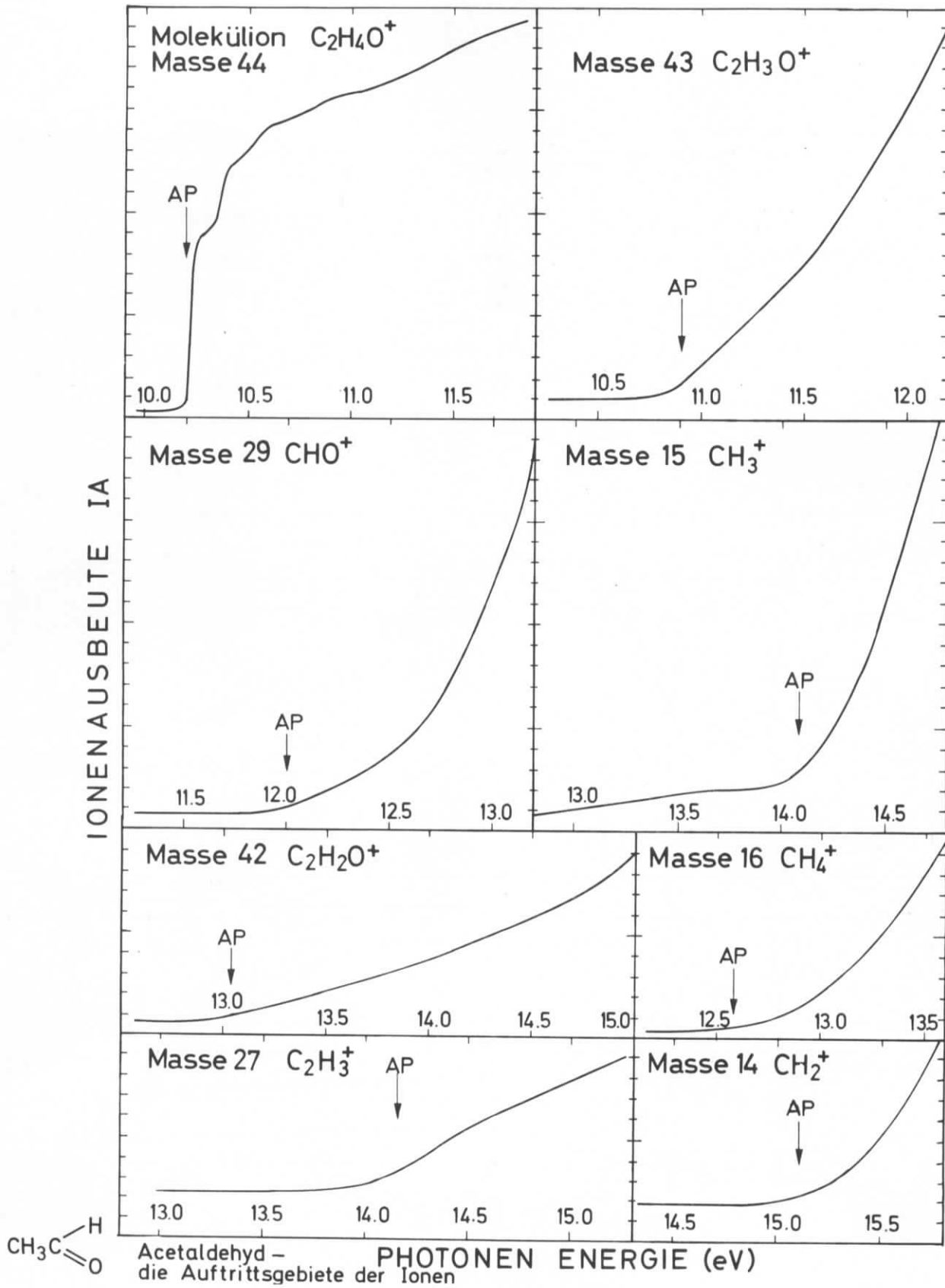


Abb. 18 Die Auftrittsgebiete der Photoionen bei Acetaldehyd

Tabelle 8: Zusammenfassung der Photoionisations- und Photodissoziationsdaten von Acetaldehyd

| Masse | Ion | Relative Ausbeute ^{a)} | Restliche Fragmente ^{b)} | AP ^{c)} (eV) | ΔH_f^{298} ^{d)} (Kcal/Mol) | AP (eV) Literatur ^{e)} |
|-------|------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------|---|---|
| 44 | $C_2H_4O^+$ | 12,1 | | 10,22 ± 0,01 | 196,0 ± 0,5 | PI: 10,20 ^{99,115,116} ; 10,21 ^{57,58} ; 10,22 ¹¹⁷ ; 10,25 ¹¹⁸ S: 10,181 ^{119,120} ; 10,23 ^{64b} PE: 10,19 ¹²² ; 10,20 ⁶⁶ ; 10,21 ^{47,125} ; 10,22 ^{121,123} ; 10,23 ⁸⁵ ; 10,24 ¹²⁴ ES: 10,2 ¹³⁵ ; 10,21 ¹³² ; 10,25 ^{131,134} ; 10,26 ¹²⁷ ; 10,28 ^{127,128} ; 10,31 ¹³³ ; 10,4 ¹²⁶ ; 10,42 ¹²⁹ ; 10,50 ¹³⁰ |
| 43 | $C_2H_3O^+$ | 12,3 | H• | 10,90 ± 0,03 | 160 ± 1 | PI: 11,1 ¹¹⁸ ; 10,82 ¹¹⁶ ; 10,89 ¹¹⁷ ES: 10,5 ¹³⁵ ; 11,05 ¹²⁹ ; 11,38 ¹³³ ; 11,45 ¹³⁷ ; 11,67 ^{136,131} |
| 42 | $C_2H_2O^+$ | 4,8 | (H ₂) | 13,06 ± 0,09 | (262 ± 3) | |
| 29 | CHO ⁺ | 41,9 | •CH ₃ | 12,03 ± 0,03 | 203 ± 2 | PI: 11,79 ^{99,116} ES: 12,0 ¹⁴¹ ; 12,53 ¹³³ ; 12,63 ^{138,139} ; 12,70 ¹³⁷ ; 12,73 ¹⁴⁰ ; 12,88 ¹³¹ |
| 27 | $C_2H_3^+$ | 1,4 | •OH | 14,17 ± 0,13 | 278 ± 4 | |
| 16 | CH ₄ ⁺ | 2,6 | CO | 12,61 ± 0,06 | 278 ± 2 | ES: (12,78 ¹³⁵) |
| 15 | CH ₃ ⁺ | 20,6 | CO + H• | 14,08 ± 0,05 | 259 ± 2 | PI: 14,11 ¹¹⁶ ES: 13,12 ¹³⁰ ; 14,51 ¹⁴² ; 14,53 ¹⁴⁰ ; 14,55 ¹³⁷ ; 14,82 ¹³³ ; (13,2 ¹³⁵) |
| 14 | CH ₂ ⁺ | 3,4 | CH ₂ O oder CO + H ₂ | 15,08 ± 0,09 | 335 ± 3 | |
| 26 | $C_2H_2^+$ | 0,9 ^{f)} | | | | |

Erläuterungen umseitig

Erläuterungen zu Tabelle 8:

- a) Relative Ausbeuten des beobachteten Ions bei Bestrahlung mit 22,5 eV in %.
- b) Produkte der Photoreaktion, die nicht unmittelbar beobachtet werden.
- c) Auftrittspotential bei 298^o K.
- d) Bildungsenthalpie des beobachteten Ions, berechnet mit den Daten der Tabelle 1 für 298^o K.
- e) Literaturdaten: PI Photoionisation, S Absorptionsspektren, PE Photoelektronenspektren (ad. IP.), ES Elektronenstoß.
- f) Die Photoionenspektren dieser Ionen wurden wegen der geringen Intensität nicht vermessen.

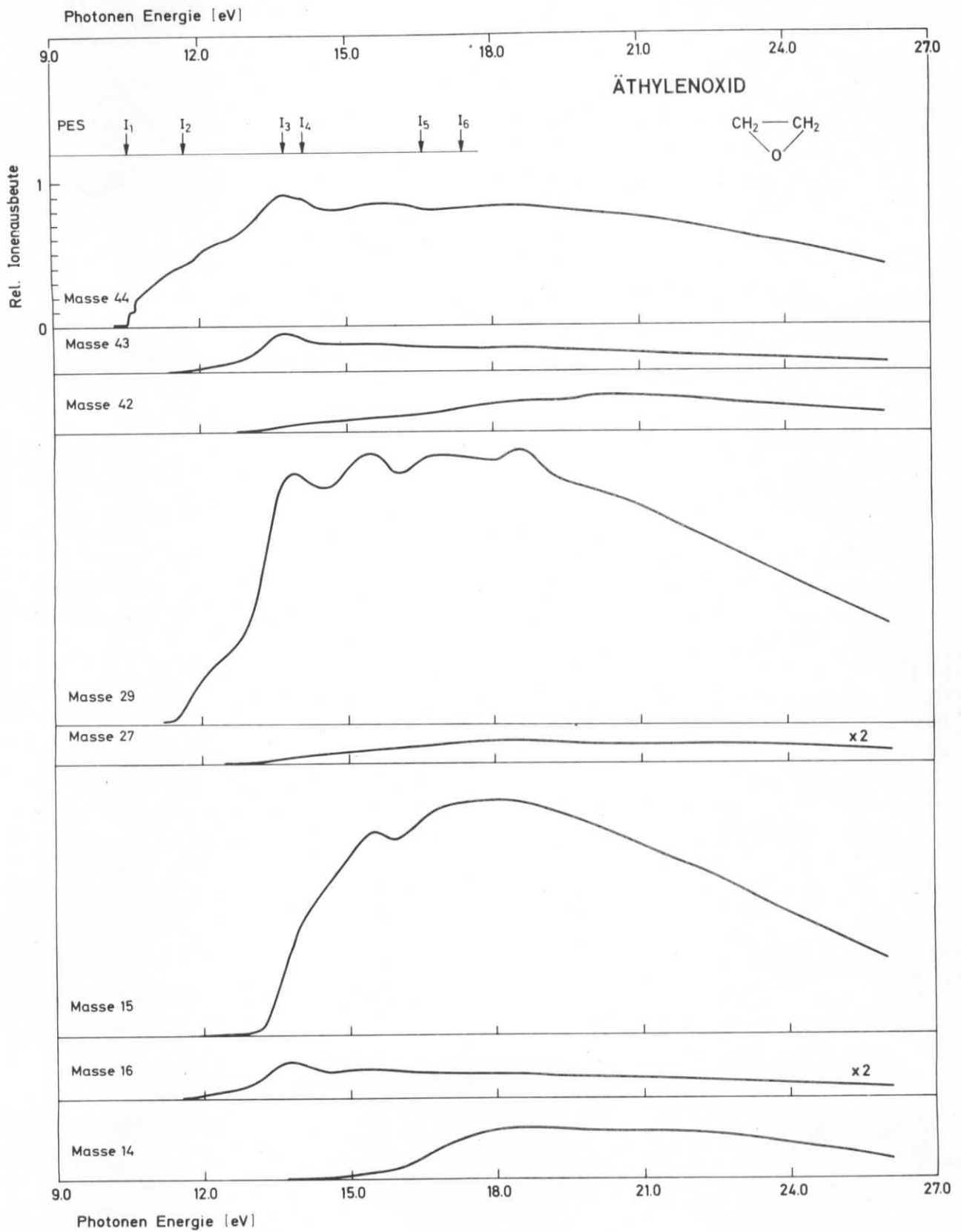


Abb. 19 Die Photoionenspektren des Äthylendioxyds

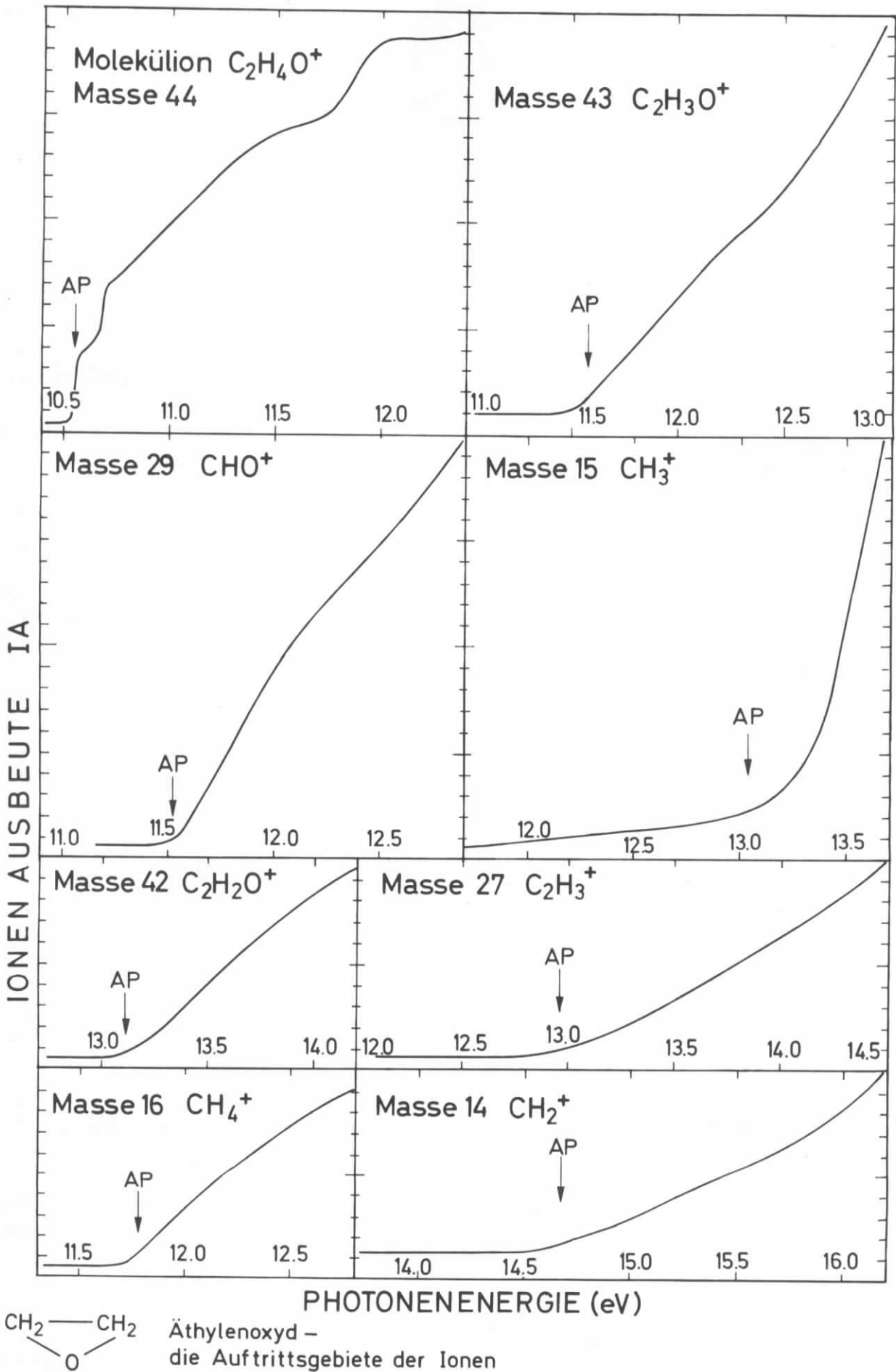


Abb. 20 Die Aufttrittsgebiete der Photoionen bei Äthylenoxyd

Tabelle 9: Zusammenfassung der Photoionisations- und Photodissoziationsdaten von Äthylenoxyd

| Masse | Ion | Relative Ausbeute ^{a)} | Restliche Fragmente ^{b)} | AP ^{c)} (eV) | ΔH_f^{298} ^{d)} (Kcal/Mol) | AP (eV) Literatur ^{e)} |
|-------|--------------------------------|---------------------------------|---|-----------------------|---|--|
| 44 | $C_2H_4O^+$ | 16,6 | | 10,56 ± 0,01 | 230,9 ± 0,5 | PI: 10,565 ^{57,58,144} S: 10,81 ¹⁴⁵ ; 10,565 ¹⁴⁴ PE: 10,49 ¹⁴⁶ ; 10,57 ⁸⁴ ; 10,50 ⁴⁷ ES: 11,2 ¹⁴⁷ ; 10,65 ¹⁴⁸ |
| 43 | $C_2H_3O^+$ | 4,7 | H• | 11,62 ± 0,05 | 203 ± 2 | ES: 12,1 ¹⁴⁸ |
| 42 | $C_2H_2O^+$ | 4,8 | (H ₂) | 13,07 ± 0,05 | (289 ± 2) | ES: 14,0 ¹⁴⁸ |
| 29 | CHO ⁺ | 32,4 | •CH ₃ | 11,54 ± 0,03 | 219 ± 2 | ES: 12,2 ¹⁴⁸ |
| 27 | $C_2H_3^+$ | 1,4 | •OH | 12,92 ± 0,08 | 276 ± 3 | ES: 14,3 ¹⁴⁸ |
| 16 | CH ₄ ⁺ | 2,3 | CO | 11,79 ± 0,03 | 286 ± 2 | ES: 12,3 ¹⁴⁸ |
| 15 | CH ₃ ⁺ | 28,3 | CO + H• | 13,06 ± 0,05 | 263 ± 2 | ES: 14,3 ¹⁴⁸ |
| 14 | CH ₂ ⁺ | 6,3 | CH ₂ O oder CO + H ₂ | 14,66 ± 0,09 | 353 ± 3 | ES: 16,5 ¹⁴⁸ |
| 31 | CH ₃ O ⁺ | 0,7 ^{f)} | | | | |
| 30 | CH ₂ O ⁺ | 0,7 ^{f)} | | | | |
| 28 | g) | 1,1 ^{f)} | | | | ES: 12,6 ¹⁴⁸ |
| 26 | $C_2H_2^+$ | 0,6 ^{f)} | | | | ES: 15,7 ¹⁴⁸ |

Erläuterungen umseitig

Erläuterungen zu Tabelle 9:

- a) Relative Ausbeute des beobachteten Ions bei Bestrahlung mit 22,5 eV in %.
- b) Produkte der Photoreaktion, die nicht unmittelbar beobachtet werden.
- c) Auftrittspotential bei 298^o K.
- d) Bildungsenthalpie des beobachteten Ions, berechnet mit den Daten der Tabelle 1 für 298^oK.
- e) Literaturdaten: PI Photoionisation, S Absorptionsspektren, PE Photoelektronenspektren (ad.IP.) , ES Elektronenstoß
- f) Die Photoionenspektren dieser Ionen wurden wegen der geringen Intensität nicht vermessen.
- g) C₂H₄⁺ oder CO⁺.

Photoionisation und Photodissoziation von Acetaldehyd und Äthylenoxyd

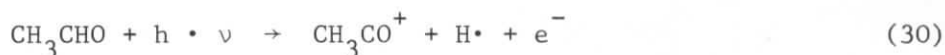
Masse 44

Für das Molekülion des Acetaldehyds ermittelte sich aus mehreren Messungen ein Auftrittspotential von $AP(\text{CH}_3\text{CHO}^+) = 10,22 \pm 0,01$ eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den in der Literatur aus Photoionisationsmessungen, Absorptions- und Photoelektronenspektren angegebenen Werten überein (Tab. 8). In den Spektren findet sich eine Schwingungsbande mit $\nu = 1290 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 18), Hurzeler, Inghram und Morrison¹¹⁸ sowie Potapov et al.¹¹⁷ geben 1210 cm^{-1} , Lucazeau und Sandorfy¹⁴³ 1230 cm^{-1} an.

Für das Ionisierungspotential des Äthylenoxyds wurde $AP(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+) = 10,56 \pm 0,01$ eV bestimmt. Watanabe^{57,144} fand in Photoionisationsmessungen $10,565 \pm 0,01$ eV, weitere Werte sind in Tabelle 9 eingetragen. Im Auftrittsgebiet beobachtet man Schwingungsstruktur (Abb. 20). Die Schwingungsfrequenz beträgt $1170 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$, Basch et al.⁸⁴ finden aus Absorptions- und Photoelektronenspektren 1120 cm^{-1} , Lowrey und Watanabe¹⁴⁴ aus Rydbergserien und Photoionisationsmessungen 1150 cm^{-1} . Die beobachtete Schwingungsstruktur deutet darauf hin, daß das $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ -Ion im Gegensatz zum Cyclopropanion in cyclischer Form stabil ist; seine Bildungsenthalpie $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+)$ beträgt $230,9 \pm 0,5$ Kcal/Mol. Unterschiedliche Struktur des Ions $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ aus Acetaldehyd und Äthylenoxyd wurde auch von Giardini-Guidoni et al.¹⁴⁹ bei Stoßexperimenten mit Helium an diesen Verbindungen beobachtet.

Masse 43

Für das Ion der Masse 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$) findet sich als Auftrittspotential bei Acetaldehyd $10,90 \pm 0,03$ eV - in Übereinstimmung mit früheren Photoionisationsmessungen¹¹⁶⁻¹¹⁸. Werte aus Elektronenstoßversuchen verschiedener Autoren reichen von $10,5$ eV bis $11,67$ eV (Tabelle 8). Legt man Wasserstoffabspaltung (Gleichung 30) zugrunde, so errechnet man als Bildungsenthalpie



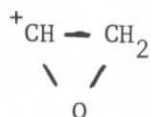
$\Delta H_f(\text{CH}_3\text{CO}^+) = 160 \pm 1$ Kcal/Mol. Dieser Wert liegt im Bereich der Bildungsenthalpien des Acetyliions, die in Photoionisationsmessungen an verschiedenen Ketonen bestimmt wurden (Tabelle 10).

Tabelle 10: Photoreaktionen, die zu CH_3CO^+ -Ionen führen

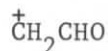
| Photoreaktion | AP (eV) | ΔH_f (Kcal/Mol) | Literatur |
|---|--------------------|----------------------------|------------|
| $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_3\cdot + e^-$ (Aceton) | 10,7 ±0,2 10,33 | 160 152 | 118 150 |
| $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\cdot + e^-$ (Butanon-2) | 11,0 ±0,2 10,3 | 170 154 | 118 150 |
| $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3 + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + e^-$ (3-Methyl-butanon-2) | 10,4 | 160 | 150 |
| $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COCH}_3 + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot + e^-$ (Hexanon-2) | 10,8 | 164 | 150 |
| $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_3\text{CO}\cdot + e^-$ (Diacetyl) | 9,88 | 154 | 151 |

Aus kinetischen Messungen wird als Dissoziationsenergie $D(\text{CH}_3\text{CO-H})$ von Kerr⁹¹ 88 ± 2 Kcal/Mol, von Devore und O'Neal¹⁵² 86 Kcal/Mol und von Golden und Benson⁹² 87 ± 1 Kcal/Mol angegeben. Mit dem letzten Wert und dem obigen Aufttrittspotential erhält man als Ionisierungsenergie des Acetylradikals $\text{IP}(\text{CH}_3\text{CO}) = 7,1 \pm 0,1$ eV. Als Vergleichswerte seien angeführt $7,08$ eV und $6,84$ eV von Murad und Inghram^{150,151} aus Photoionisationsmessungen an Ketonen, sowie $6,85$ eV von Dorman¹³⁵ aus Elektronenstoßionisationsmessungen an Aceton.

Mit dem bei Äthylenoxyd ermittelten Aufttrittspotential $\text{AP}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+) = 11,62 \pm 0,05$ eV berechnet man unter Annahme der Wasserstoffabspaltung $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+) = 203 \pm 2$ Kcal/Mol. Dieser Wert schließt Acetylstruktur für dieses $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion aus (vgl. Tabelle 10). Es läßt sich jedoch mit den vorliegenden Daten nicht entscheiden, ob das beobachtete Kation in einer cyclischen Struktur A oder in der offenen Struktur B vorliegt. (Krenmayr¹⁵³ untersuchte metastabile Übergänge des Ions $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ im Massenspektrometer.)



(A)



(B)

Masse 42

Ionen der Masse 42 wurden aus Acetaldehyd beim Aufttrittspotential $\text{AP}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+) = 13,06 \pm 0,09$ eV und aus Äthylenoxyd bei $\text{AP}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+) = 13,07 \pm 0,05$ eV erhalten.

Der langsame Anstieg in der Photoionenkurve des Ion $C_2H_2O^+$ aus Acetaldehyd im Auftrittsgebiet wurde von Warneck¹⁵⁴ ebenfalls beobachtet. Zur Berechnung der Bildungsenthalpien können H_2^- , $2 H^{\bullet}$ und $(H^{\bullet} + H^-)$ -Abspaltung zugrundegelegt werden. Die so erhaltenen Bildungsenthalpien $\Delta H_f(C_2H_2O^+)$ stimmen in keiner Weise mit der des Keten-Radikalkations (Tabelle 11) überein. Es ist nicht sinnvoll, mit den bisher vorliegenden Daten die Struktur des beobachteten Ions zu diskutieren. Zur Klärung des Problems sollen Untersuchungen an CD_3CHO und CH_3CDO durchgeführt werden.

Tabelle 11: Die Bildungsenthalpie des Keten-Radikalkations $\Delta H_f(CH_2CO^+)$

| Me- thode | Reaktion | AP (eV) | ΔH_f (Kcal/Mol) | Lite- ratur |
|--------------|--|------------|-------------------------------------|----------------|
| PI | $CH_3COCH_3 + h \cdot \nu \rightarrow CH_2CO^+ + CH_4 + e^-$ | 10,37 | 205 | 151 |
| EI | $CH_3COCH_3 + e^- \rightarrow CH_2CO^+ + CH_4 + 2 e^-$ | 10,2 | 201 | 135 |
| EI | $CH_2=C=O + e^- \rightarrow CH_2CO^+ + 2 e^-$ | 9,4 ± 0,3 | 202 ^{a)} 205 ^{b)} | 155 |
| EI | $CH_2=C=O + e^- \rightarrow CH_2CO^+ + 2 e^-$ | 9,99 ± 0,2 | 216 ^{a)} 219 ^{b)} | 156 |
| S | $CH_2=C=O + h \cdot \nu \rightarrow CH_2CO^+ + e^-$ | 9,61 | 207 ^{a)} 210 ^{b)} | 157 |

a) Berechnet mit $\Delta H_f(\text{Keten}) = - 14,6 \text{ Kcal/Mol}$ ^{51,52,53,55}

b) Berechnet mit $\Delta H_f(\text{Keten}) = - 11,4 \text{ Kcal/Mol}$ ¹⁵⁸

PI Photoionisation

EI Elektronenstoß

S Absorptionsspektrum

Masse 29

In den Massenspektren von Acetaldehyd und Äthylenoxyd tritt das Ion der Masse 29 (CHO^+) am intensivsten auf (Abb. 1). Bei Acetaldehyd wurde aus mehreren Messungen der Wert $AP(CHO^+) = 12,03 \pm 0,03 \text{ eV}$ ermittelt. Warneck^{99,116} bestimmte aus Photoionisationsmessungen den etwas niedrigeren Wert $11,79 \pm 0,03 \text{ eV}$; obiger Wert stimmt sehr gut mit dem neueren von Dorman¹⁴¹ aus Elektronenstoßmessungen gewonnenen Wert $AP(CHO^+) = 12,0 \pm 0,5 \text{ eV}$ überein. Nimmt man den Photoprozeß 31 an, so errechnet man als Bildungsenthalpie $\Delta H_f(CHO^+) = 203 \pm 2 \text{ Kcal/Mol}$. (Vergleichswerte

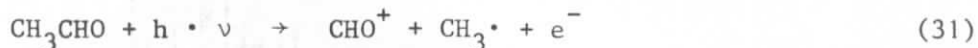


Tabelle 12). Mit dem auf Photoionisationsmessungen beruhenden Ionisierungspotential des Formylradikals von $8,13 \pm 0,13 \text{ eV}$ ¹⁵⁹ und dem obigen Auftrittspotential

des Formylkations kann man die Dissoziationsenergie $D(\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}) = 90 \pm 4 \text{ Kcal/Mol}$ abschätzen. Sie dürfte um die bei der Bildung des CHO^+ -Ions aus Acetaldehyd auftretende Überschußenergie von etwa 7 Kcal/Mol zu hoch sein.

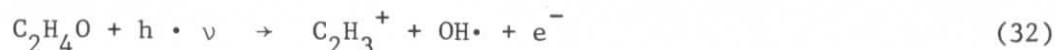
Aus Äthylenoxyd ergab sich für CHO^+ das Aufttrittspotential $11,54 \pm 0,03 \text{ eV}$ und die Bildungsenthalpie $219 \pm 2 \text{ Kcal/Mol}$. Dieser Wert liegt um etwa 20 Kcal/Mol höher als die aus Photoionisationsmessungen an Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol und Ameisensäure bekannten $\Delta H_f(\text{CHO}^+)$ -Werte (Tabelle 12).

Tabelle 12: Photoreaktionen, die zu CHO^+ -Ionen führen

| Photoreaktion | AP (eV) | ΔH_f (Kcal/Mol) | Literatur |
|---|------------------|----------------------------|-----------|
| $\text{HCHO} + \text{h} \cdot \nu \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{H} \cdot + \text{e}^-$ | $11,95 \pm 0,06$ | 196 | 99 |
| | $11,89 \pm 0,03$ | 194 | 159 |
| $\text{HCOOH} + \text{h} \cdot \nu \rightarrow \text{CHO}^+ + \cdot\text{OH} + \text{e}^-$ | $12,79 \pm 0,03$ | 195 | 99, 116 |
| $\text{CH}_3\text{OH} + \text{h} \cdot \nu \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{H}_2 + \text{H} \cdot + \text{e}^-$ | $13,06 \pm 0,10$ | 201 | 159 |

Masse 27

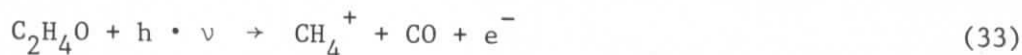
Das Vinylkation erscheint in den Photoionenspektren von Acetaldehyd und Äthylenoxyd nur mit geringer Intensität. Als Aufttrittspotentiale wurden gefunden $14,17 \pm 0,13 \text{ eV}$ bei Acetaldehyd und $12,92 \pm 0,08 \text{ eV}$ bei Äthylenoxyd. Entsprechend der



Photoreaktion 32 errechnet man für die ΔH_f -Werte $278 \pm 4 \text{ Kcal/Mol}$ und $276 \pm 3 \text{ Kcal/Mol}$. Der Vergleich mit den ΔH_f -Werten in Tabelle 6 (Seite 43) läßt eine Überschußenergie von einigen Kcal/Mol erkennen.

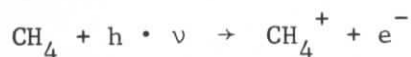
Masse 16

Das Molekülion des Methans tritt aus Acetaldehyd bei $\text{AP}(\text{CH}_4^+) = 12,61 \pm 0,06 \text{ eV}$ und aus Äthylenoxyd bei $\text{AP}(\text{CH}_4^+) = 11,79 \pm 0,03 \text{ eV}$ auf. Entsprechend Gleichung 33



wird bei der Photoreaktion Kohlenmonoxyd CO abgespalten. Die entsprechenden Bildungsenthalpien sind $278 \pm 2 \text{ Kcal/Mol}$ und $286 \pm 2 \text{ Kcal/Mol}$. Ein Vergleich mit den $\Delta H_f(\text{CH}_4^+)$ -Werten der Literatur (Tabelle 13) zeigt bei Äthylenoxyd eine Überschußenergie von $5 - 10 \text{ Kcal/Mol}$ an.

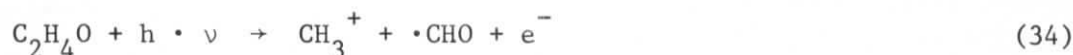
Tabelle 13: Das Ionisierungspotential von Methan



| IP (eV) | $\Delta H_f(\text{CH}_4^+)$ (Kcal/Mol) | Literatur |
|---------------|--|-----------|
| 12,8 ±0,2 | 277,3 | 160 |
| 13,1 ±0,1 | 284,2 | 161 |
| 12,99 ±0,01 | 281,7 | 57 |
| 12,98 ±0,02 | 281,5 | 58 |
| 12,71 ±0,02 | 275,2 | 162 |
| 12,704 ±0,008 | 275,1 | 62 |
| 12,55 ±0,05 | 271,5 | 106 |
| 12,71 ±0,02 | 275,2 | 163 |

Masse 15

Für die Bildung des Methylkations aus Acetaldehyd bzw. Äthylenoxyd sind folgende Photoreaktionen denkbar (Gleichungen 34 - 36):



Für die Bildungsenthalpie des CH_3^+ -Ions kann nach Photoionisationsmessungen an Methan und dem Methylradikal der Wert 260 Kcal/Mol (Tabelle 14) angesetzt werden. Als Auftrittspotential für das Methylkation berechnet man dann in Reaktion 34: 12,8 eV, in 35: 13,3 eV und in 36: 14,1 eV, jeweils ausgehend von Acetaldehyd. Experimentell ergab sich $\text{AP}(\text{CH}_3^+) = 14,08 \pm 0,05$ eV in Übereinstimmung mit dem Photoionisationswert von Warneck¹¹⁶. Somit beginnt ab 14,1 eV die Methylkationbildung aus Acetaldehyd unter Kohlenmonoxyd- und Wasserstoffabspaltung; es ist $\Delta H_f(\text{CH}_3^+) = 259 \pm 2$ Kcal/Mol. Von 14,1 bis 12,8 eV wird in den CH_3^+ -Photoionenspektren noch ein schwacher Abfall der Ionenausbeute beobachtet (Abb. 18); er könnte von der Bildung des Methylkations unter Formylabspaltung (Gleichung 34) herrühren.

Für Äthylenoxyd können die Auftrittspotentiale ebenfalls entsprechend den Gleichungen 34 - 36 berechnet werden. Man erhält die $\text{AP}(\text{CH}_3^+)$ -Werte 11,6 eV (Gleichung 34), 12,1 eV (Gleichung 35) und 12,9 eV (Gleichung 36). Beobachtet

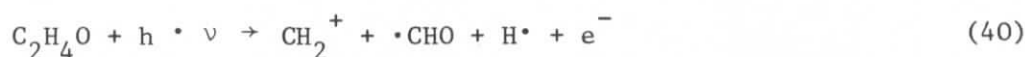
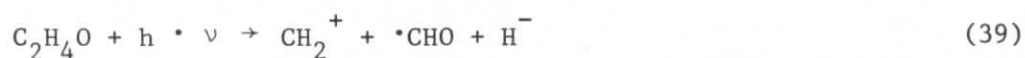
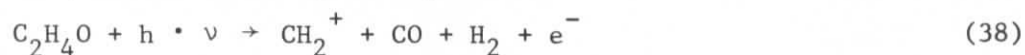
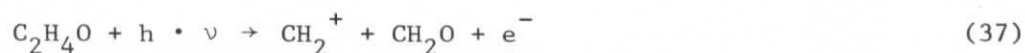
wurde in mehreren Messungen $AP(\text{CH}_3^+) = 13,06 \pm 0,05 \text{ eV}$; dieser Wert spricht für den Ablauf der Gleichung 36 ($\Delta H_f(\text{CH}_3^+) = 263 \pm 2 \text{ Kcal/Mol}$). In Analogie zum Verhalten des Acetaldehyds fällt auch die Ionenausbeute des CH_3^+ aus Äthylenoxyd zwischen 13,1 bis 11,7 eV noch schwach ab (Abb. 20). Es ist anzunehmen, daß dies auch hier durch die Photoreaktion 34 hervorgerufen wird.

Tabelle 14: Photoreaktionen, die zu CH_3^+ -Ionen führen

| Photoreaktion | AP (eV) | ΔH_f (Kcal/Mol) | Literatur |
|---|--------------------|-------------------------|-----------|
| $\cdot\text{CH}_3 + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + e^-$ | 9,82 $\pm 0,04$ | 261 | 164 |
| | 9,825 $\pm 0,01$ | 261 | 165 |
| $\text{CH}_4 + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^-$ | 13,50 $\pm 0,05$ | 260 | 163 |
| $\text{CH}_4 + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} \cdot + e^-$ | 14,4 $\pm 0,1$ | 262 | 161 |
| | 14,25 $\pm 0,02$ | 259 | 162 |
| | 14,23 $\pm 0,05$ | 258 | 106 |
| | 14,280 $\pm 0,004$ | 259 | 163 |
| $\text{CH}_3\text{Cl} + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Cl}^-$ | 10,07 | 272 | 166,167 |
| $\text{CH}_3\text{Cl} + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Cl} + e^-$ | 13,87 | 272 | 167 |
| $\text{CH}_3\text{F} + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{F}^-$ | 12,56 | 287 | 167 |
| $\text{CH}_3\text{F} + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{F} + e^-$ | 16,25 | 289 | 167 |
| $\text{CH}_3\text{Br} + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Br} + e^-$ | 12,77 | 259 | 167 |
| $\text{CH}_3\text{OH} + h \cdot \nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \cdot\text{OH} + e^-$ | 13,82 $\pm 0,04$ | 261 | 159 |

Masse 14

Die Bildungsenthalpie des CH_2^+ -Ions $\Delta H_f(\text{CH}_2^+) = 333 \text{ Kcal/Mol}$ kann der Literatur⁵⁵ (Tabelle 15) entnommen werden. Damit lassen sich die Auftrittspotentiale, die bei den Photoprozessen 37 - 40 bei der Bildung aus Äthylenoxyd oder Acetaldehyd zu erwarten sind, berechnen:



Man erwartet ausgehend von Acetaldehyd für die Reaktionen 37 - 40 Auftrittspotentiale von 15,0 eV, 15,0 eV, 17,4 eV und 18,2 eV. Es ergab sich bei Acetaldehyd $AP(CH_2^+) = 15,08 \pm 0,09$ eV; die CH_2^+ -Bildung erfolgt also unter Abspaltung von Formaldehyd oder Kohlenmonoxyd und H_2 ($\Delta H_f(CH_2^+) = 335 \pm 3$ Kcal/Mol).

Bei Äthylenoxyd sollten die Prozesse 37 - 40 ab 13,8 eV, 13,8 eV, 16,3 eV und 17,1 eV auftreten. Den Messungen entnimmt man $14,66 \pm 0,09$ eV als Auftrittspotential. Es kann somit auch hier die Reaktion 37 oder 38 ablaufen, allerdings tritt dann eine Überschußenergie von ca. 20 Kcal/Mol auf, denn mit diesem Auftrittspotential berechnet man $\Delta H_f(CH_2^+) = 353 \pm 3$ Kcal/Mol.

Tabelle 15: Photoreaktionen, die zu CH_2^+ -Ionen führen

| Photoreaktion | AP (eV) | ΔH_f (Kcal/Mol) | Literatur |
|---|------------------|-------------------------|-----------|
| $CH_3 \cdot + h \cdot \nu \rightarrow CH_2^+ + H \cdot + e^-$ | $15,09 \pm 0,03$ | 331 | 165 |
| $CH_4 + h \cdot \nu \rightarrow CH_2^+ + H_2 + e^-$ | $15,3 \pm 0,5$ | 335 | 161 |
| | $15,16 \pm 0,04$ | 332 | 162 |
| | $15,19 \pm 0,02$ | 332 | 163 |
| $CH_2=CH_2 + h \cdot \nu \rightarrow CH_2^+ + CH_2 \cdot + e^-$ | 18,05 | 337 | 108 |
| $CH_3OH + h \cdot \nu \rightarrow CH_2^+ + H_2O + e^-$ | $14,05 \pm 0,05$ | 334 | 159 |
| $CH_3CN + h \cdot \nu \rightarrow CH_2^+ + HCN + e^-$ | $14,94 \pm 0,02$ | 333 | 168 |

Das im Massenspektrum von Acetaldehyd auftretende Ion der Masse 26 sowie die im Massenspektrum von Äthylenoxyd auftretenden Ionen der Massen 26, 28, 30 und 31 hatten nur sehr geringe Intensität. Es konnten daher weder die Auftrittspotentiale noch die Photoionenspektren gemessen werden.

4.2. Vergleich der differentiellen Resonanz-Photoionenspektren mit den Photoelektronenspektren

In den Abbildungen 21 und 24 sind die Absorptionsspektren von Propylen und Cyclopropan im Energiebereich von 9 - 27 eV wiedergegeben. Die bei der Aufaddierung der normierten Photoionenspektren bzw. der Fragment-Photoionenspektren erhaltenen Wirkungsquerschnitte sind für Propylen, Cyclopropan, Äthylenoxyd und Acetaldehyd in die Abbildungen 21, 24, 27 und 31 eingetragen.

Die Photoelektronenspektren von Propylen, Cyclopropan, Äthylenoxyd und Acetaldehyd werden in den Abbildungen 22, 25, 28 und 32 den differentiellen Gesamtphotoionenspektren, in den Abbildungen 23, 26, 29 und 33 den differentiellen Photoionenspektren des Molekülions und der einzelnen Fragmentionen gegenübergestellt. In den Tabellen 16 - 19 sind die Ionisierungspotentiale der untersuchten Verbindungen sowie die Charakterisierung der ionisierten Molekülorbitale nach Literaturangaben zusammengefaßt.

4.2.1. Propylen

Die Ultraviolettspektren von Äthylen und dessen Alkylderivaten wurden ausführlich von Merer und Mulliken¹⁶⁹ diskutiert. Das Absorptionsspektrum von Propylen im Energiebereich 6 - 11 eV wurde von Iverson, Russell und Jones¹⁷⁰ sowie von Samson, Marmo und Watanabe⁶¹ vermessen. Letztere Autoren geben zwei Rydbergserien an, die sich nach Koch⁴⁹ allerdings wie folgt kennzeichnen lassen:

$$\begin{aligned} R(n) &= 9,741 - R/(n-0,15)^2 \text{ eV} & n = 3,4,\dots \\ R(n) + \Delta\nu &= 9,799 - R/(n-0,15)^2 \text{ eV} & n = 3,4,\dots \end{aligned} \quad (41)$$

Im Energiebereich von 9 - 27 eV wurde das Absorptionsspektrum des Propylens von Schoen¹⁷¹ punktweise mit einer konventionellen Lichtquelle gemessen; er konnte die in Abbildung 21 wiedergegebene Struktur des Absorptionsspektrums^{48,49} aus experimentellen Gründen nicht feststellen. Auch der Verlauf der Ionisationsquerschnitte¹⁷¹ zeigt im Gegensatz zu den Kurven der Abbildung 21 nur sehr wenig Struktur; qualitativ stimmen beide Messungen überein.

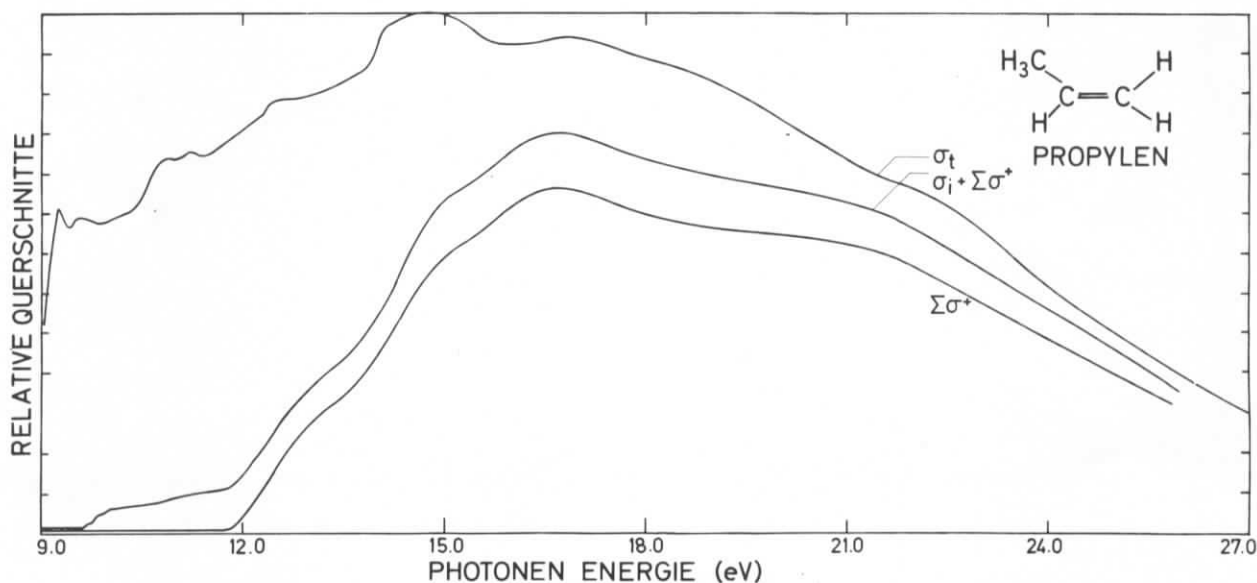


Abb. 21 Absorptionsspektrum σ_t (48,49), Gesamtionenausbeutespektrum ($\sigma_i + \Sigma \sigma^+$) und Gesamtfragmentionenausbeutespektrum $\Sigma \sigma^+$ von Propylen.

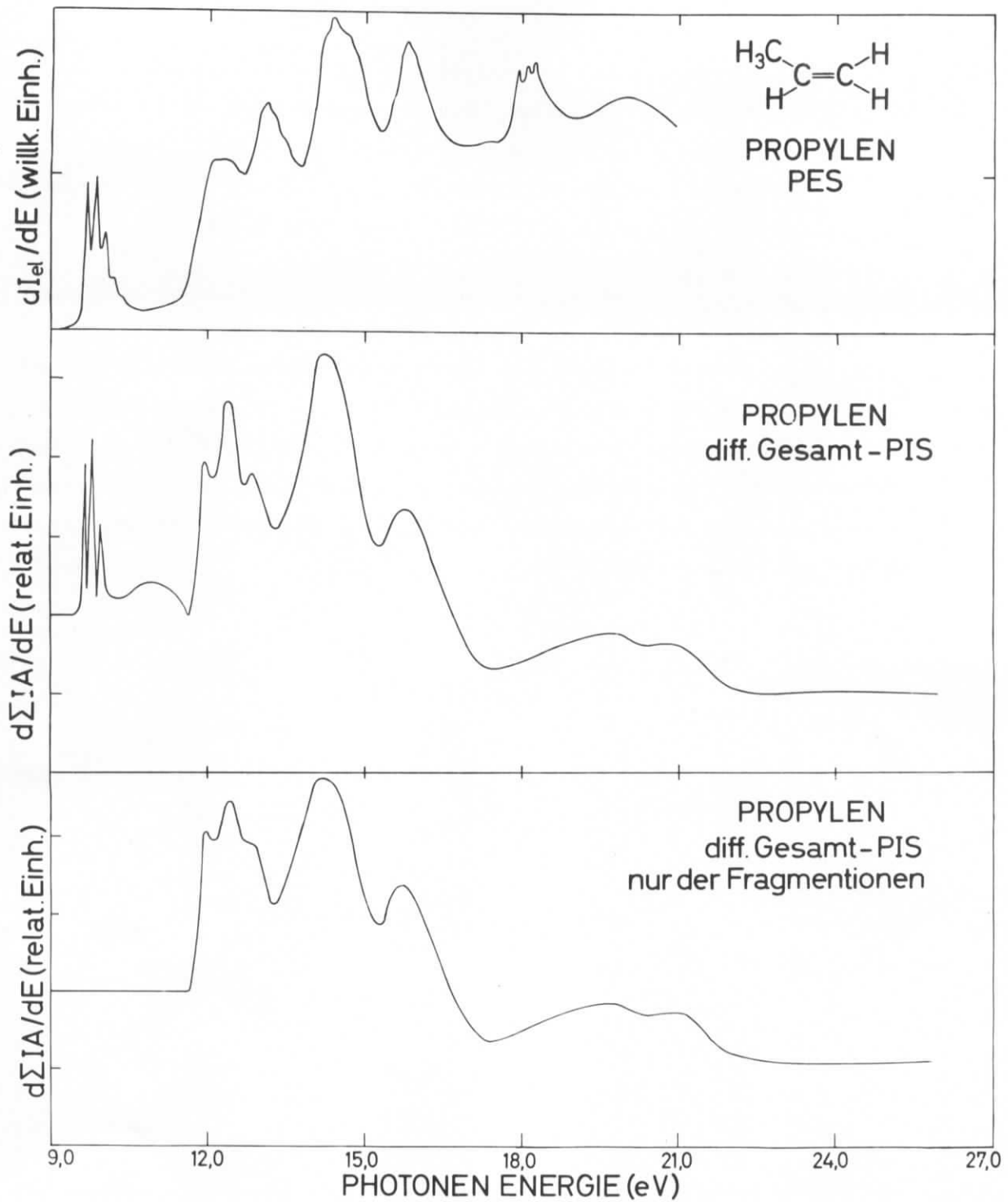


Abb. 22 Photoelektronenspektrum PES⁽⁴⁷⁾, differentielles Gesamtphotoionenspektrum und differentielles Gesamtphotofragmentionenspektrum von Propylen.
(Die 2., 3. und 4. Bande in den Literatur-Photoelektronenspektren von Propylen^(68,172-174) haben nahezu gleiche Intensität im Gegensatz zu dem in Abb. 22 und Abb. 23 dargestellten Photoelektronenspektrum⁽⁴⁷⁾; dies rührt von einem wachsenden Streuuntergrund bei höherer Energie her.)

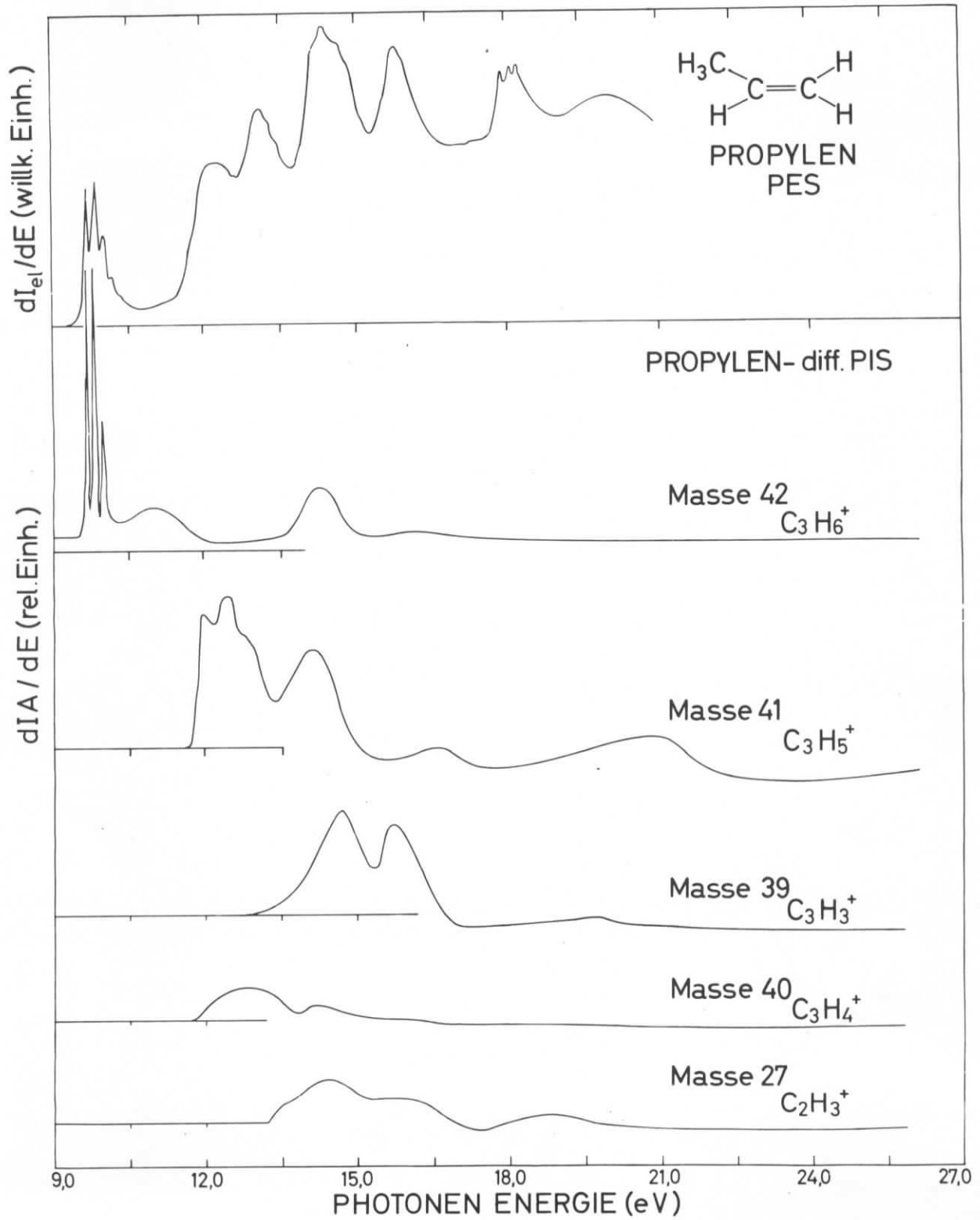


Abb. 23 Photoelektronenspektrum PES⁽⁴⁷⁾ und die differentiellen Photoionenspektren PIS von Propylen.

Tabelle 16 Die Ionisierungspotentiale von Propylen

| ad.IP PES ⁽⁶⁶⁾ | ad.IP PES | v.IP (67) | v.IP PES ⁽¹⁷²⁾ | v.IP PES ⁽¹⁷³⁾ | v.IP PES ⁽¹⁷⁴⁾ | v.IP PES ⁽⁶⁸⁾ | v.IP PES ⁽⁴⁷⁾ | ad.IP Penning ⁽⁶⁹⁾ | Orbital-Charakterisierung nach Modell-Rechnungen | | | Ab initio, CNDO/2 u. INDO ⁽⁶⁸⁾ |
|------------------------------|--------------|--------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---|-------------------------|-------------------------------|---|
| | | | | | | | | | MINDO/1 u. CNDO/2 ⁽¹⁷²⁾ | CNDO/2 ⁽¹⁷³⁾ | CNDO/2 ⁽¹⁷⁴⁾ | |
| 9,69 | 9,74 | 10,01 | 9,9 | 9,86 | 10,2 | 9,88 | 9,9 | 9,76 | π_1 | 2 a'' | 2 a'' (π) | C=C(π)a'' |
| 11,76 | 11,82 | 12,07 | 12,3 | 12,22 | 12,3 | 12,4 | 12,3 | 11,8 | σ_1 (H ₃ C-C) | 7 a' | 7a' (C2p σ) | a' |
| 13,01 | 13,07 | 13,27 | 13,2 | 13,16 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,15 | σ_2 | 6 a' | 6a' (C2p σ) | a' |
| 14,14 | 14,13 | 14,58 | 14,5 | {14,40 14,7} | 14,5 | {14,5 14,6} | 14,4 | 14,18 | { σ_3 π_2 } | {5 a' 1 a''} | {5a' (C2p σ) 1a''} | {a' a''} |
| 15,78 | 15,71 | | 15,9 | 15,94 | 15,9 | 15,8 | 15,8 | 15,7 | | 4 a' | 4a' (C2p σ) | a' |
| (18,03) | 17,93 | | | 18,2 | 18,0 | 18,2 | 18,3 | | | 3 a' | 3a' (C2s σ) | a' |

Erläuterungen zur Tabelle 16

- ad.IP: adiabatisches Ionisierungspotential in eV
 v.IP: vertikales Ionisierungspotential in eV
 PES: Photoelektronenspektroskopie (mit He-I-Linie)
 Penning: Penning-Ionisations-Elektronenspektroskopie

Das HeI-Photoelektronenspektrum des Propylens (Abbildungen 22 und 23) nach Klasinc, Cvitas und Gusten⁴⁷ stimmt bezüglich Lage und Form der Banden mit den von anderen Arbeitskreisen^{68,172-174} veröffentlichten Spektren dieser Verbindung überein. Streets und Potts¹⁸⁶ haben das HeII-Photoelektronenspektrum von Propylen gemessen. Die wichtigsten Daten der photoelektronenspektroskopischen Messungen an Propylen sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Das Photoelektronenspektrum des Propylens ist den differentiellen Gesamtphotoionenspektren (Abb. 22) ähnlich.

Im Bereich der ersten Photoelektronenbande (9,7-10,4 eV) werden die differentiellen Photoionenspektren (Abbildungen 22 und 23) nur vom Molekülion selbst hervorgerufen. Die Ionisierung findet aus einem Orbital statt, das weitgehend dem π -Orbital des Äthylens entspricht^{68,172} und führt zum stabilen Grundzustand des Molekülions. In den Photoionen- und Photoelektronenspektren wird die gleiche Schwingungsanregung beobachtet (PIS: $1300 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$, PES: 1340 cm^{-1} ⁶⁸, 1370 cm^{-1} ¹⁷³, 1360 cm^{-1} ⁴⁷, 1450 cm^{-1} ¹⁷²). Diese Schwingungsbande ist der c=c-Streckschwingung zuzuschreiben, die 1647 cm^{-1} im Neutalmolekül beträgt²⁰.

Mit zunehmender Anregungsenergie zeigt das differentielle Photoionenspektrum des Molekülions ein breites, flaches Maximum (10,4 - 11,7 eV), dem keine Bande im Photoelektronenspektrum entspricht. Wohl aber werden im Absorptionsspektrum im fraglichen Energiebereich Banden gefunden, für die Rydbergcharakter angenommen werden kann; als Konvergenzgrenze der Rydbergserie kommt das 2. Ionisierungspotential in Frage⁴⁹. Die im Photoionenspektrum beobachteten Molekülionen können nicht durch direkte Ionisation entstanden sein; es ist daher anzunehmen, daß sie durch Autoionisation der beobachteten Rydberg-Zustände gebildet werden.

Im Bereich der 2. Photoelektronenbande (11,7 - 12,6 eV) entsteht das Molekülion im ersten angeregten Elektronenzustand. Da im differentiellen Photoionenspektrum der Masse 42 in diesem Energiebereich keine Bande beobachtet wird, ist anzunehmen, daß der erste angeregte Elektronenzustand des Molekülions während der Nachweiszeit ($\sim 10^{-6}$ sec) zerfällt. Dementsprechend findet man in diesem Bereich die Aufttrittspotentiale der Ionen der Massen 41 und 40 (AP = 11,88 eV bzw. 11,91 eV in Tabelle 2, Seite 35). Der Zerfall ist verbunden mit der Dissoziation von einer bzw. zwei C-H-Bindungen, denen σ -Charakter zugewiesen werden kann. Bruchstücke (CH_3^+ bzw. C_2H_3^+), die man nach der Ionisation eines C-CH₃-bindenden

Orbitals erwarten würde¹⁷², können anhand der Experimente nicht nachgewiesen werden. Dem Absorptionsspektrum entnimmt man, daß bei $\sim 12,5$ eV ein höher angeregter Zustand erreicht wird, aus dem mit großer Bildungswahrscheinlichkeit die Ionen der Masse 41 und 40 entstehen, die man anhand der ausgeprägten Maxima in den differentiellen Photoionenspektren (Abb. 23) bei dieser Energie erkennt. Ionen der Masse 39 und 27 treten bei diesen Anregungsenergien noch nicht auf.

Im Bereich der 3. PES-Bande (12,6 - 13,5 eV) lassen sich im differentiellen PIS-Spektrum ebenfalls keine Molekülionen nachweisen. Es bilden sich Ionen der Massen 41 und 40, sowie aus höheren vibronischen Zuständen auch die Ionen der Masse 39 und 27; diese besitzen gleiches Auftrittspotential (13,19 eV bzw. 13,20 eV in Tabelle 2).

Den MO-Rechnungen der Literatur^{68,172-174} entnimmt man, daß zur Bildung der Photoelektronen im Bereich von 13,5 - 15,1 eV zwei Molekülorbitale beitragen, denen σ - bzw. π -Charakter zugewiesen wird. Dem breiten Peak im PES entspricht in diesem Energiebereich eine breite Bande in den differentiellen Gesamtphotoionenspektren (Abb. 22). In den einzelnen differentiellen Photoionenspektren (Abb. 23) korrelieren einerseits die Massen 42, 41 und 40, andererseits die Massen 39 und 27. Möglicherweise weist dieser Befund auf zwei unabhängige Zerfallswege hin. Besonders auffallend ist der ausgeprägte Peak des Molekülions im differentiellen Photoionenspektrum. Er könnte mit der Ionisierung eines π -ähnlichen Orbitals in Zusammenhang gebracht werden, die zu einem relativ stabilen angeregten Elektronenzustand des Molekülions führt; allerdings müßte dann die Abfolge der genannten σ - und π -Orbitale entgegen den Modellrechnungen vertauscht werden. Betrachtet man das Absorptionsspektrum, so bietet sich noch eine andere Deutungsmöglichkeit an. Das Absorptionsmaximum bei 14,5 eV könnte mit der Besetzung eines autoionisierenden bzw. prädissoziierenden Neutralzustands verknüpft sein, der zur beobachteten Erhöhung der einzelnen Ionenausbeuten führt. Zur Klärung dieses Problems wären Photoelektronenspektren, die unter resonanten Anregungsbedingungen aufgenommen werden, von großem Interesse.

Die differentiellen Photoionenspektren im Energiebereich der 6. Photoelektronenbande (15,1 - 16,5 eV) sind vom Auftreten der Ionen der Massen 39 und 27 geprägt. Strukturen, die auf die Beteiligung von indirekten Bildungsweisen dieser Ionen hindeuten, sind nicht zu erkennen.

4.2.2. Cyclopropan

Das Absorptionsspektrum von Cyclopropan wurde von Raymonda und Simpson¹⁷⁵ sowie von Turner und Mitarbeitern⁸⁴ im Energiebereich 7 - 11 eV vermessen. Letztere Autoren charakterisieren die Rydbergserie im genannten Energiebereich zu

$$E(n) = 10,53 - R/(n - 0,68)^2 \text{ eV} \quad n = 3, 4, 5 \quad (42)$$

Im Energiebereich von 11 - 30 eV wurde das Absorptionsspektrum von Koch⁴⁹ aufgenommen (Abb. 24). Schoen¹⁷¹ hat früher das Absorptionsspektrum, Ionisationsquerschnitte und Photoionenspektren aufgenommen; wegen der geringen Zahl von Meßpunkten konnte damals in den Spektren keine Struktur beobachtet werden, außerdem konnten die Auftrittspotentiale der Photoionen nicht bestimmt werden.

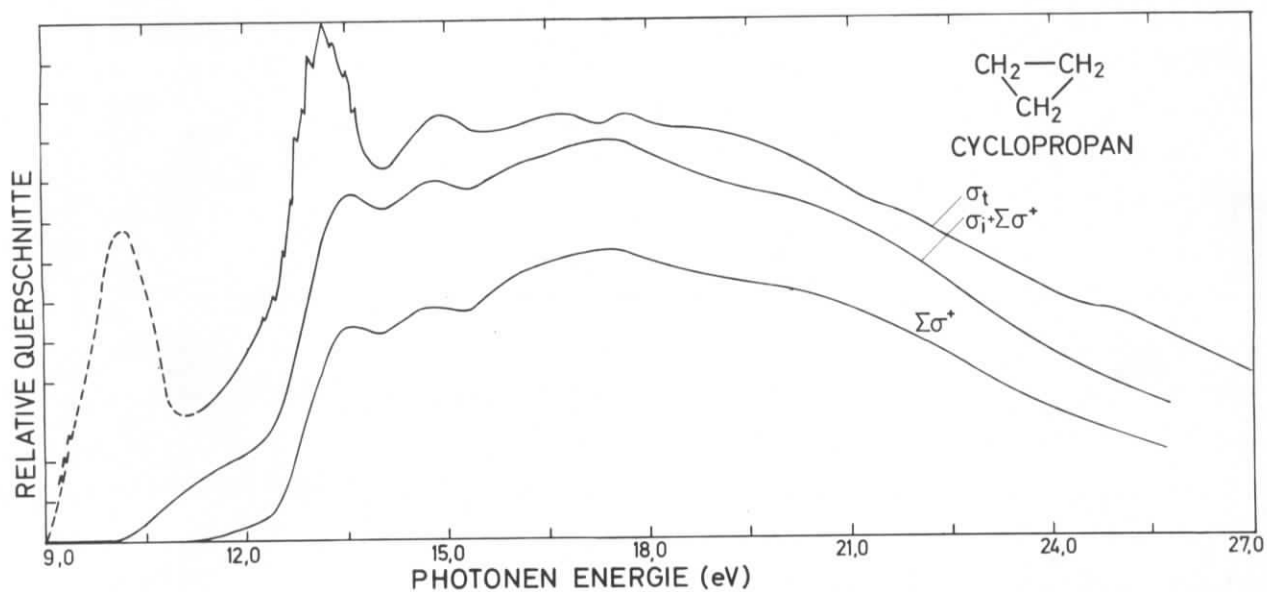


Abb. 24 Absorptionsspektrum σ_t (49,84), Gesamtionenausbeutespektrum ($\sigma_i + \Sigma \sigma^+$) und Gesamtfragmentionenausbeutespektrum $\Sigma \sigma^+$ von Cyclopropan.

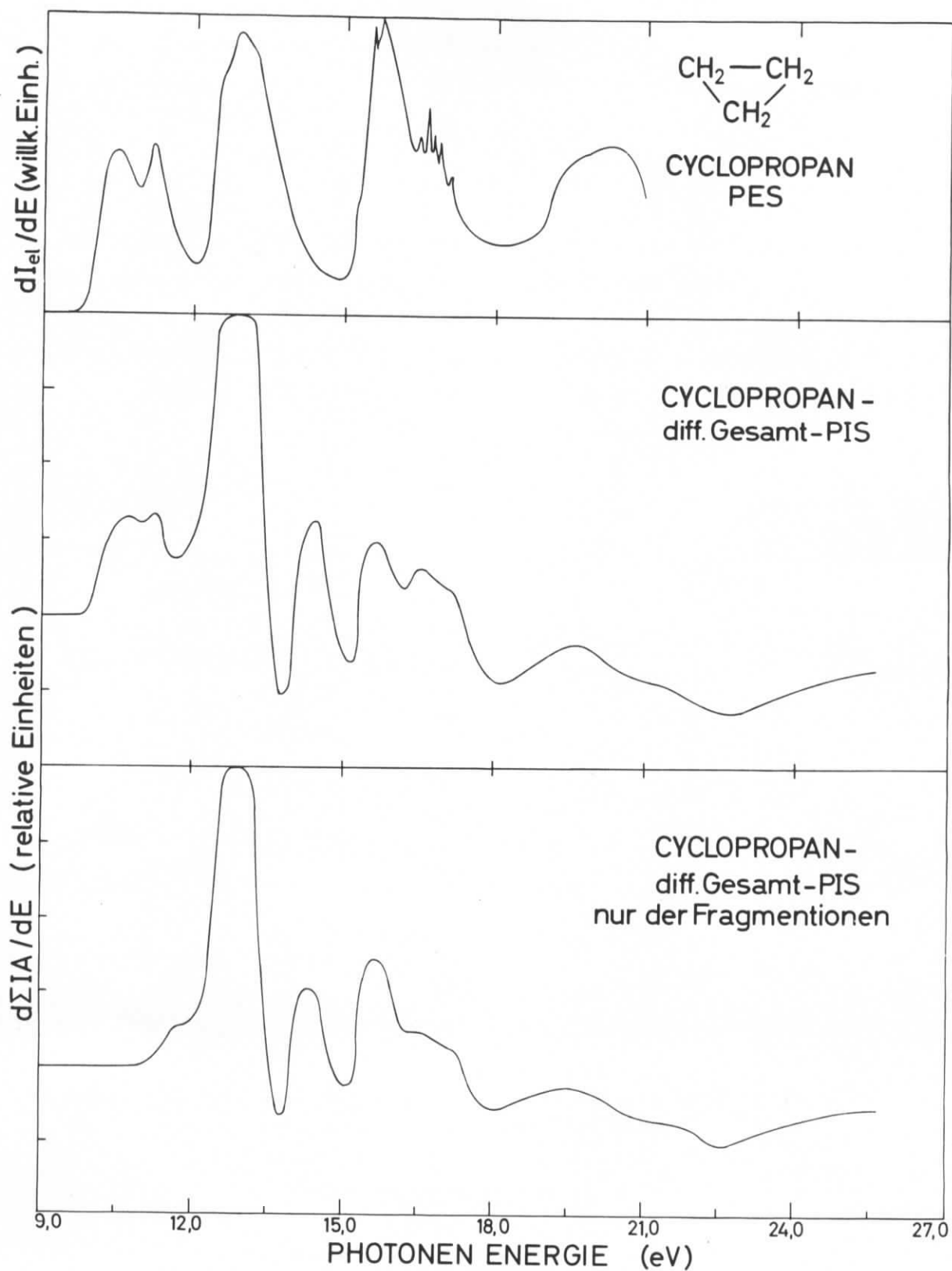


Abb. 25 Photoelektronenspektrum PES⁽⁴⁷⁾, differentielles Gesamtphotoionenspektrum und differentielles Gesamtphotofragmentionenspektrum von Cyclopropan.

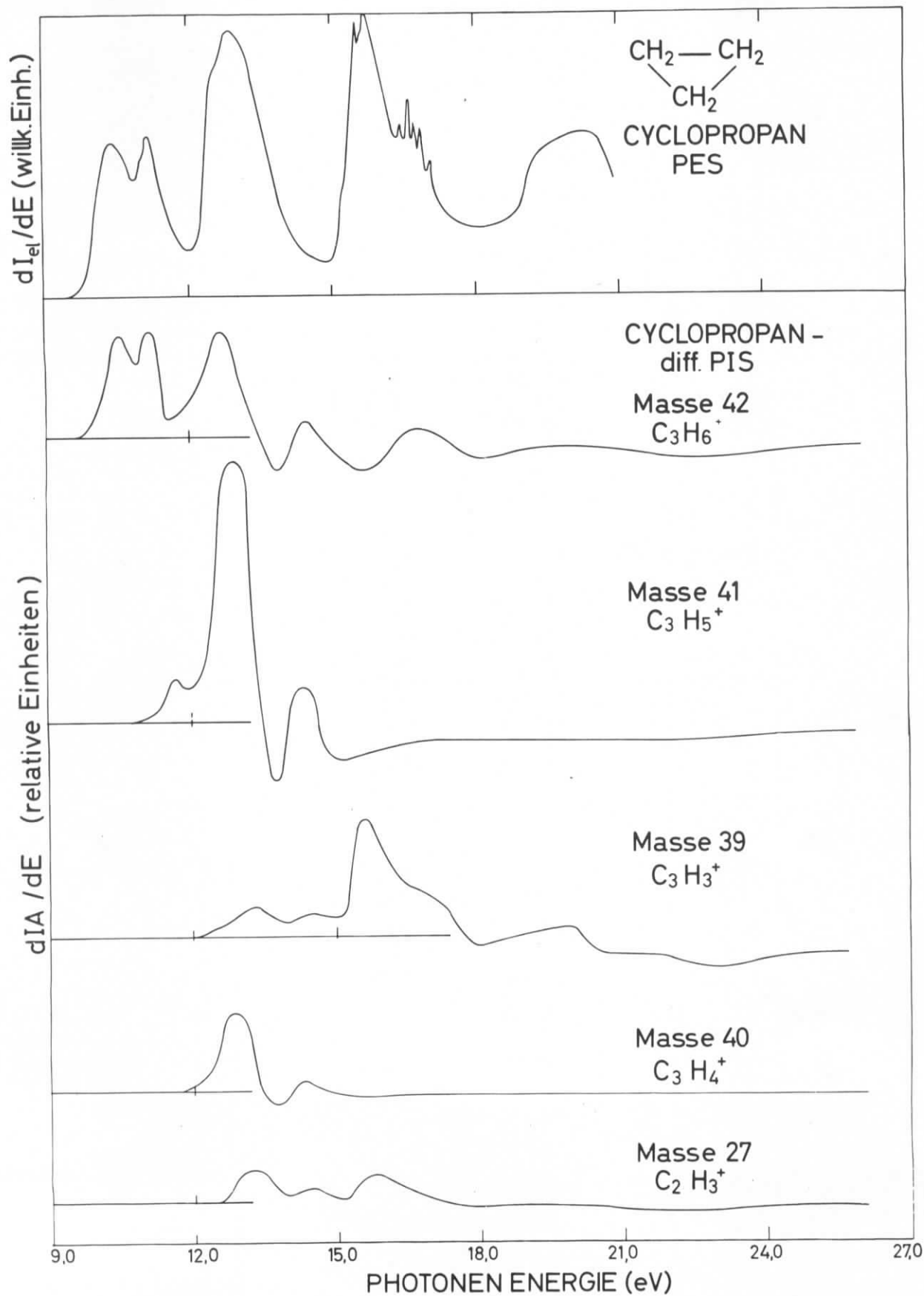


Abb. 26 Photoelektronenspektrum PES⁽⁴⁷⁾ und die differentiellen Photoionenspektren PIS von Cyclopropan

Tabelle 17 Die Ionisierungspotentiale von Cyclopropan

| ad.IP PES ⁽⁸⁵⁾ | ad.IP PES ⁽⁶⁶⁾ | v.IP PES ⁽⁸⁴⁾ | v.IP PES ⁽¹⁷⁶⁾ | v.IP PES ⁽¹⁷⁷⁾ | v.IP PES ⁽⁴⁷⁾ | v.IP PES ⁽¹⁷⁸⁾ | Orbital-Charakterisierung nach Modell-Rechnungen | | | (178) | |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|---|----------------------------------|------------------------|-------------------|--------------------|
| | | | | | | | GTO ⁽⁸⁴⁾ | SPINDO/1 ⁽¹⁷⁶⁾ | CNDO/2 ⁽²⁴⁾ | | |
| 9,96 | 10,06 | 10,53 | 10,44 | 10,49 | 10,45 | 10,53 | } 3 e' σ_{ext} | 3 e' tt | 1 e' | 3 e' | |
| 11,05 | 11,07 | 11,30 | 11,20 | 11,22 | 11,20 | 11,28 | | 1 e'' π | 1 e'' $\pi\pi$ | π e'' | 1 e'' |
| 12,27 | 12,44 | 13,0 | 12,9 | 12,9 | 12,9 | 13,0 | | 3 a' ₁ σ_{int} | 3 a' ₁ r | a' ₁ | 1 a'' ₂ |
| 15,17 | 15,34 | 15,7 | 15,7 | 15,9 | 15,7 | 15,9 | 1 a'' ₂ π | 1 a'' ₂ π | π a'' ₂ | 3 a' ₁ | |
| (16,52) | | 16,5 | 16,6 | 16,7 | 16,6 | 16,7 | 2 e' σ | 2 e' ss | 2 e' | 2 e' | |
| (18,8) | (18,95) | 20,35 | | | 20,3 | 19,3 | | | | | |

Erläuterungen zur Tabelle 17

ad.IP: adiabatisches Ionisierungspotential in eV
v.IP: vertikales Ionisierungspotential in eV
PES: Photoelektronenspektroskopie (mit He-I-Linie)

Das von Klasinc, Cvitás und Güsten⁴⁷ mit der He-I-Linie (584 Å = 21,2 eV) aufgenommene Photoelektronenspektrum von Cyclopropan (Abb. 25 und 26) stimmt mit den von Turner und Mitarbeitern^{1,84,178}, von Lindholm, Fridh und Åsbrink¹⁷⁶ sowie von Price und Mitarbeitern¹⁷⁷ veröffentlichten Photoelektronenspektren überein. Lindholm et al.¹⁷⁶ sowie Potts und Streets¹⁷⁹ nahmen auch das Photoelektronenspektrum von Cyclopropan mit der He-II-Linie (304 Å = 41 eV) auf. In Tabelle 17 sind die Ionisierungspotentiale sowie die Orbitalcharakterisierungen nach Literaturangaben zusammengefaßt. Die differentiellen Gesamtphotoionenspektren von Cyclopropan (Abb. 25) zeigen große Ähnlichkeit mit dem Photoelektronenspektrum.

Im differentiellen Photoionenspektrum des Cyclopropan-Molekülions (Abb. 26) tritt wie im Photoelektronenspektrum zwischen 9,8 und 11,9 eV eine durch Jahn-Teller-Wechselwirkung erzeugte Doppelbande auf^{84,176,178,180,181}. Es erscheint bemerkenswert, daß der Zerfall in Ionen der Masse 41 und 40 bereits im höherenergetischen Bereich dieser PES-Doppelbande auftritt. Das kleine Maximum bei 11,6 eV im differentiellen PIS der Masse 41 (Abb. 26) ist bedingt durch die Überlagerung des Photoprozesses



von dem Photoprozeß



Es wird daher im PES nicht beobachtet (vgl. dazu Ausführungen Seite 40).

Im Energiebereich von 12,1 - 15 eV tritt im Photoelektronenspektrum eine intensive Bande auf, von der angenommen wurde^{84,178,180,181}, daß sie durch Jahn-Teller-Wechselwirkung des zugeordneten $1 e''-\pi$ -Orbitals verbreitert ist. Demgegenüber sind in den differentiellen Gesamtphotoionenspektren (Abb. 25) zwei getrennte Banden zu verzeichnen. Die intensivere Bande korreliert mit der Photoelektronenbande, während die zweite PIS-Bande im Bereich des tiefen Minimums zwischen 2. und 3. PES-Bande liegt. Demnach können die einzelnen Ionen, deren Bildung in diesem Energiebereich beobachtet wird (Abb. 26), nicht in Zusammenhang mit dem Zerfall eines Ionenzustands gebracht werden, der durch direkte Besetzung erreicht wird. Der Ursprung dieser Bande ist in Autoionisations- und Prädissoziationsprozessen neutraler hochangeregter Zustände zu suchen. Ihre Bildung wird im Absorp-

tionsspektrum (Abb. 24) durch ein deutliches Maximum bei 14,9 eV belegt. Das ausgeprägte Maximum im Absorptionsspektrum bei 13,3 eV und der stark negative Wert des differentiellen Gesamtionsisationsquerschnitts legen den Verdacht nahe, daß auch zur Bildung der 2. intensiven Bande im differentiellen Gesamt-PIS (Abb. 25) außer direkt besetzten Ionenzuständen angeregte Neutralzustände indirekt durch ihre Autoionisation und Prädissoziation beitragen. In dem erwähnten Energiebereich tragen zur Gesamtionenausbeute das Molekülion und alle Fragmentationen bei (Abb. 26), was auf die Existenz mehrerer Zerfallskanäle hinweist.

Zwischen 15 - 21 eV treten noch drei Photoelektronenbanden auf, die mit den entsprechenden Banden im differentiellen Gesamtphotoionenspektrum (Abb. 25) nach Lage und Form übereinstimmen; sie werden fast ausschließlich durch Ionen der Masse 39 geprägt (Abb. 26). Autoionisation und Prädissoziation spielen demnach in diesem Energiebereich praktisch keine Rolle.

4.2.3. Äthylenoxyd

Das Absorptionsspektrum von Äthylenoxyd im Bereich 7 - 11 eV wurde von Liu und Duncan¹⁴⁵, Lowrey und Watanabe¹⁴⁴ sowie von Turner und Mitarbeitern⁸⁴ vermessen. Letztere Autoren geben für diesen Energiebereich drei Rydbergserien an (Abb. 30 auf Seite 79). Elektronenstoß-Energieverlustspektren wurden von Tam und Brion¹⁸² im Bereich 6 - 14 eV aufgenommen. In Abb. 27 finden sich Gesamtphotoionisationsquerschnitte für Äthylenoxyd im Bereich 10 - 26 eV.

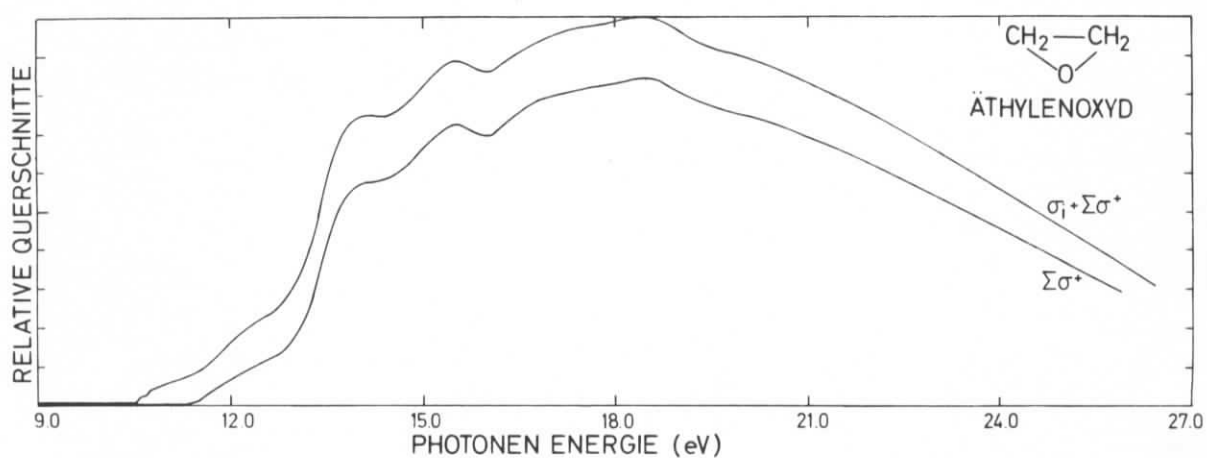


Abb. 27 Gesamtionenausbeutespektrum ($\sigma_1 + \Sigma\sigma^+$) und Gesamtfragmentionenausbeutespektrum $\Sigma\sigma^+$ von Äthylenoxyd

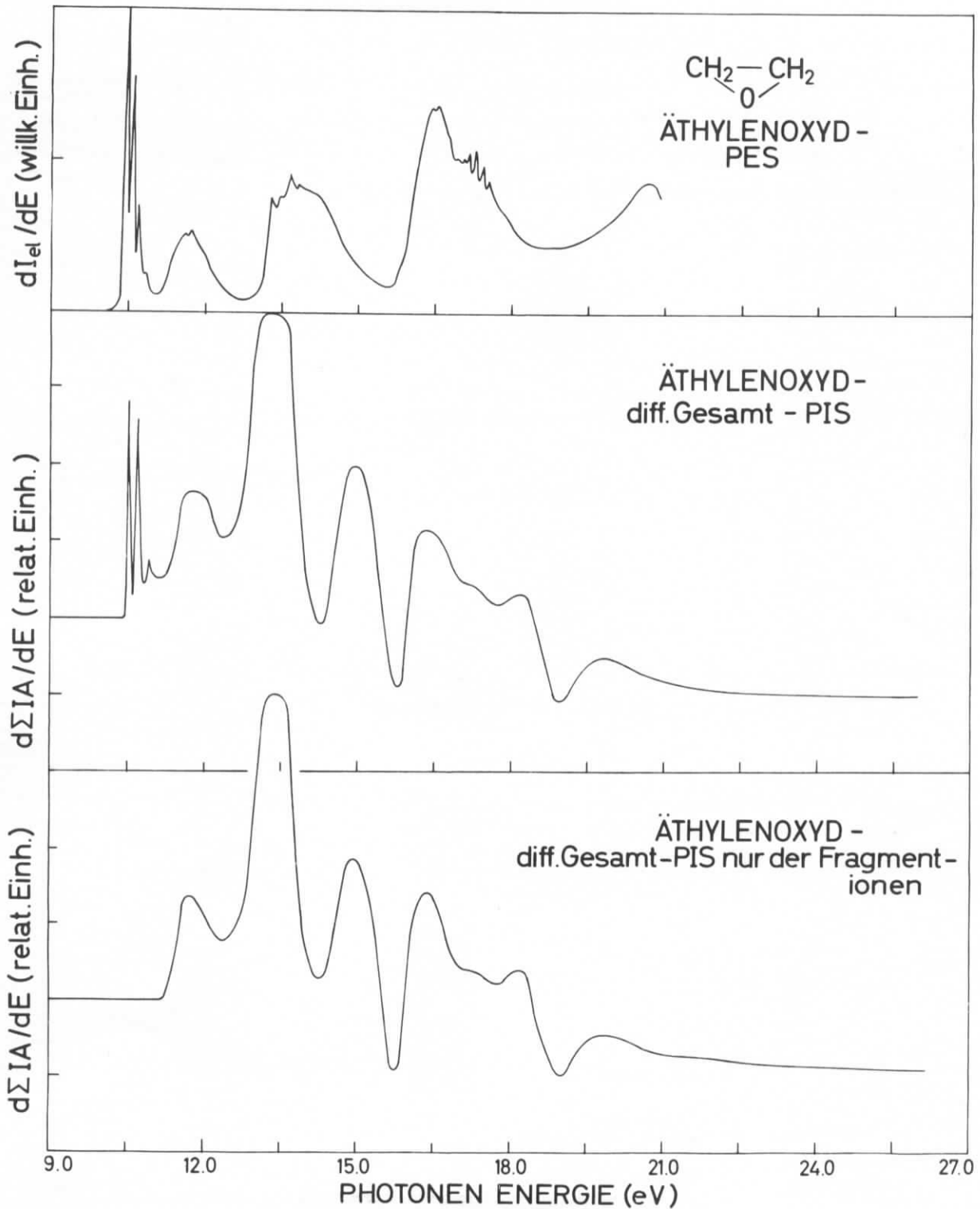


Abb. 28 Photoelektronenspektrum PES⁽⁴⁷⁾, differentielles Gesamtphotoionenspektrum und differentielles Gesamtphotofragmentionenspektrum von Äthylenoxyd

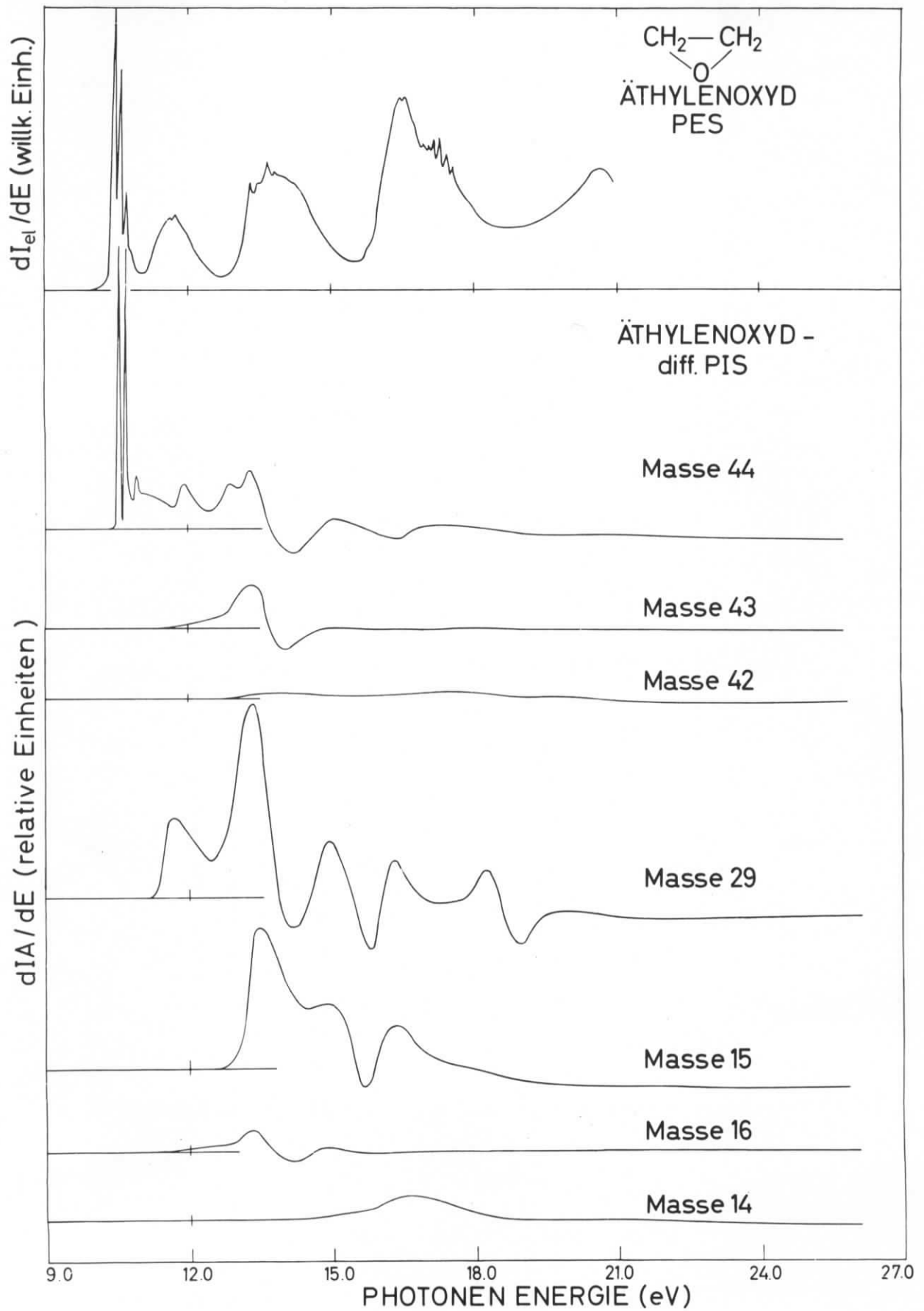


Abb. 29 Photoelektronenspektrum PES⁽⁴⁷⁾ und die differentiellen Photoionenspektren PIS von Äthylendioxyd

Tabelle 18 Die Ionisierungspotentiale von Äthylenoxyd

| ad.IP PES ⁽¹⁴⁶⁾ | v.IP PES ⁽⁸⁴⁾ | v.IP PES ⁽⁴⁷⁾ | Orbital-Charakterisierung nach Modell-Rechnungen | |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|------------------------|
| | | | GTO ⁽⁸⁴⁾ | CNDO/2 ⁽²⁴⁾ |
| 10,49 | 10,57 | 10,50 | 2 b ₂ π | 1 b ₂ |
| 11,48 | 11,7 | 11,75 | 6 a ₁ σ | 1 a ₁ |
| 13,48 | 13,7 | 13,7 | 3 b ₁ σ | b ₁ |
| | ~ 14,2 | ~ 14,2 | 1 a ₂ π | a ₂ |
| 16,16 | 16,6 | 16,6 | 5 a ₁ σ | 2 a ₁ |
| | 17,4 | 17,3 | 1 b ₂ π | 2 b ₂ |
| (20,16) | | 20,6 | | |

Erläuterungen zu Tabelle 18

- ad.IP: adiabatisches Ionisierungspotential in eV
v.IP: vertikales Ionisierungspotential in eV
PES: Photoelektronenspektroskopie (mit He-I-Linie)

Das in den Abbildungen 28 und 29 abgebildete Photoelektronenspektrum von Äthylenoxyd⁴⁷ stimmt mit den von Turner und Mitarbeitern^{1,84} angegebenen Spektren überein. Diese Autoren haben die Ähnlichkeit der Photoelektronenspektren von Äthylenoxyd und Cyclopropan ausführlich anhand eines Korrelationsdiagramms der Elektronenterme diskutiert. Die differentiellen Gesamtionenspektren dieser Verbindungen (Abbildungen 25 und 28) zeigen ebenfalls diese Ähnlichkeit, obwohl sie, im Gegensatz zu den PES-Spektren, ausgeprägte Autoionisationsbanden enthalten.

Die erste Photoelektronenbande von Äthylenoxyd (10,4 - 11,1 eV) erscheint mit der gleichen ausgeprägten Schwingungsstruktur im Photoionenspektrum des Moleküls (Abb. 29). Für die Schwingungsbande werden beobachtet: 1170 cm^{-1} (PIS), 1120 cm^{-1} (PES)⁸⁴ und 1130 cm^{-1} (PES)⁴⁷. Dieser Schwingungsbande entspricht nach den Erörterungen von Turner et al.^{1,84} entweder die symmetrische CH_2 -Spreizschwingung im Molekül ($\nu = 1490 \text{ cm}^{-1}$)²⁰ oder die Ringdeformationsschwingung im Molekül ($\nu = 1120 \text{ cm}^{-1}$)²⁰.

In den Bereich der 2. PES-Bande (11,2 - 12,6 eV) fallen die Auftrittspotentiale der Masse 43, 29 und 16 (Tabelle 9 auf Seite 52). Die ausgeprägte Bande im differentiellen Gesamtphotoionenspektrum (Abb. 28) ist fast ausschließlich auf die Bildung der Ionen mit der Masse 29 (CHO^+) zurückzuführen (Abb. 29).

Die breite Photoelektronenbande im Energiebereich 12,9 bis 15,3 eV wird der Ionisation aus zwei Orbitalen ($3 b_1\sigma$ und $1 a_2\pi$) zugeschrieben⁸⁴. In den differentiellen Gesamtphotoionenspektren (Abb. 28) beobachtet man zwei intensive Banden, die sich ausgeprägt in den differentiellen Photoionenspektren der Massen 29 und 15 wiederfinden (Abb. 29). Während die erste mit der PES-Doppelbande korreliert, muß die zweite Bande (14,2 - 15,7 eV) als Autoionisations- bzw. Prädissociationsbande gedeutet werden - in Analogie zu den Verhältnissen im Photoionenspektrum des Cyclopropan.

Die Banden im Bereich 15,7 - 18,3 eV des Photoelektronenspektrums werden ebenfalls durch Ionisation aus zwei Orbitalen ($5 a_1\sigma$ und $1 b_2\pi$) hervorgerufen⁸⁴. Auch in den differentiellen Gesamtphotoionenspektren (Abb. 28) findet man die Struktur des PES-Spektrums, darüber hinaus tritt bei 18,4 eV eine zusätzliche Bande auf, der ebenfalls Autoionisations- bzw. Prädissociationscharakter zugeschrieben werden kann.

4.2.4. Acetaldehyd

Im Ultraviolett-Spektrum von Acetaldehyd^{120,122,143} wurden im Energiebereich 6,2 - 10,5 eV drei Rydbergserien identifiziert, die gegen das erste Ionisierungspotential konvergieren (Abb. 30). Ähnliche Serien wurden auch für die deuterierten Verbindungen CH_3CDO , CD_3CHO und CD_3CDO beobachtet¹⁴³. Elektronenstoß-Energieverlustspektren von Acetaldehyd im Bereich 6,4 - 10,0 eV wurden von Tam und Brion¹²⁵ vermessen.

Die Abbildung 31 zeigt Gesamtphotoionisationsquerschnitte für Acetaldehyd im Bereich 10 - 26 eV.

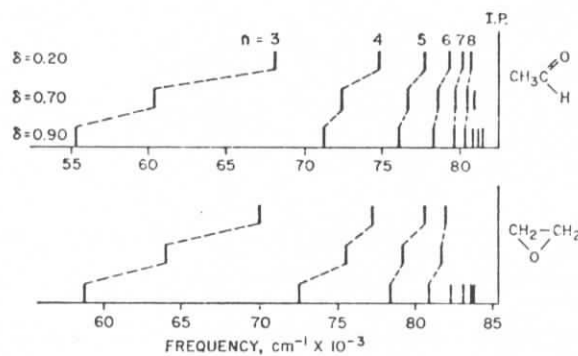


Abb. 30 Vergleich der Rydbergserien von Äthylenoxyd und Acetaldehyd. Die Energieskala ist so verschoben, daß die Ionisierungspotentiale zusammenfallen. (nach Basch et al.⁸⁴)

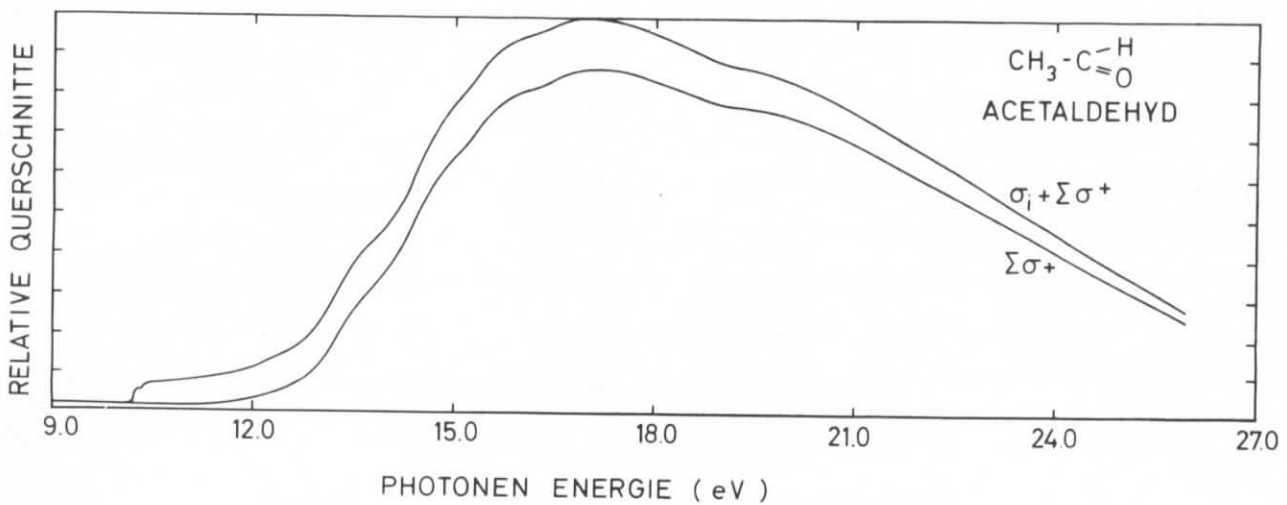


Abb. 31 Gesamtionenausbeutespektrum ($\sigma_i + \Sigma\sigma^+$) und Gesamtfragmentionenausbeutespektrum $\Sigma\sigma^+$ von Acetaldehyd

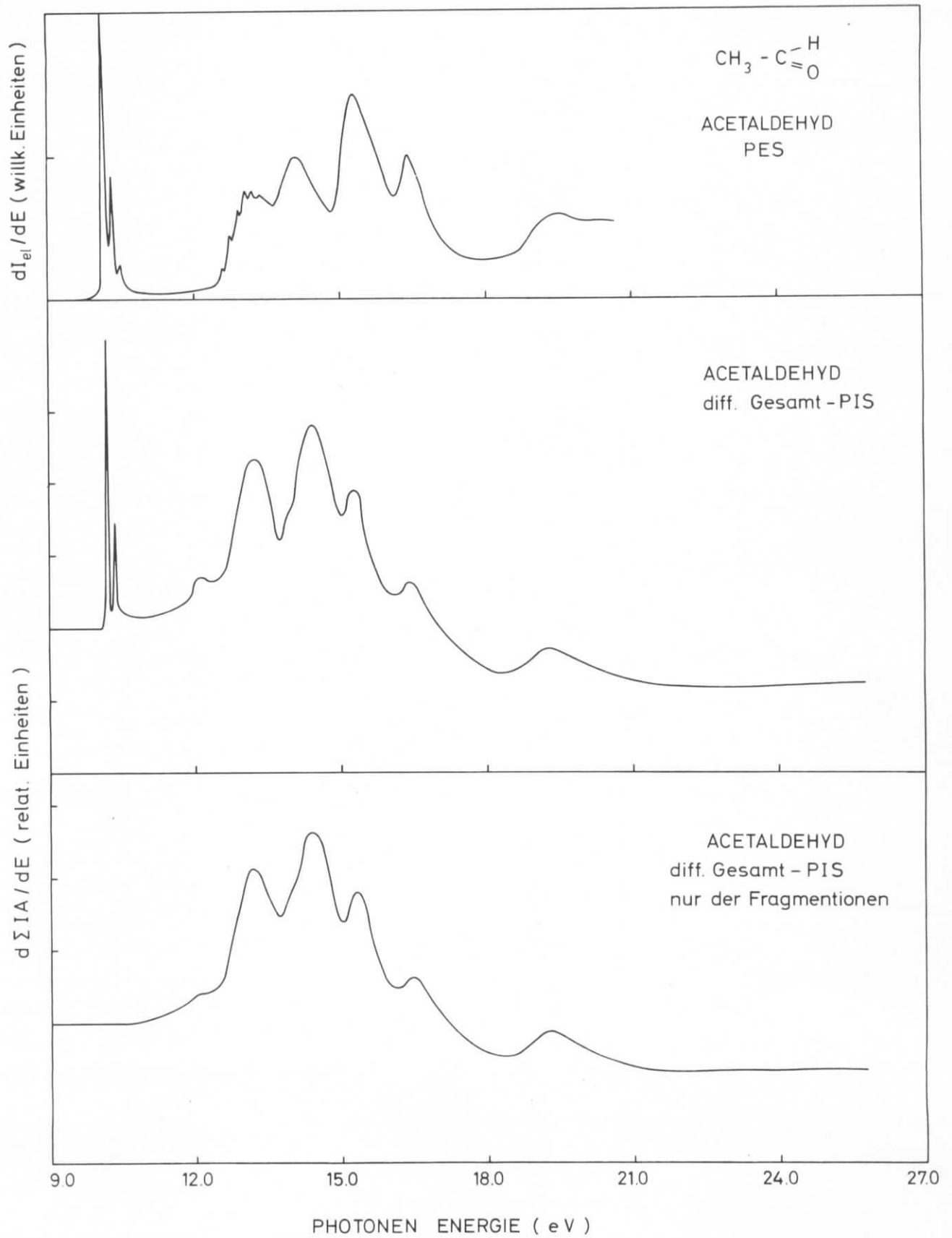


Abb. 32 Photoelektronenspektrum PES⁽⁴⁷⁾, differentielles Gesamtphotoionenspektrum und differentielles Gesamtphotofragmentationenspektrum von Acetaldehyd

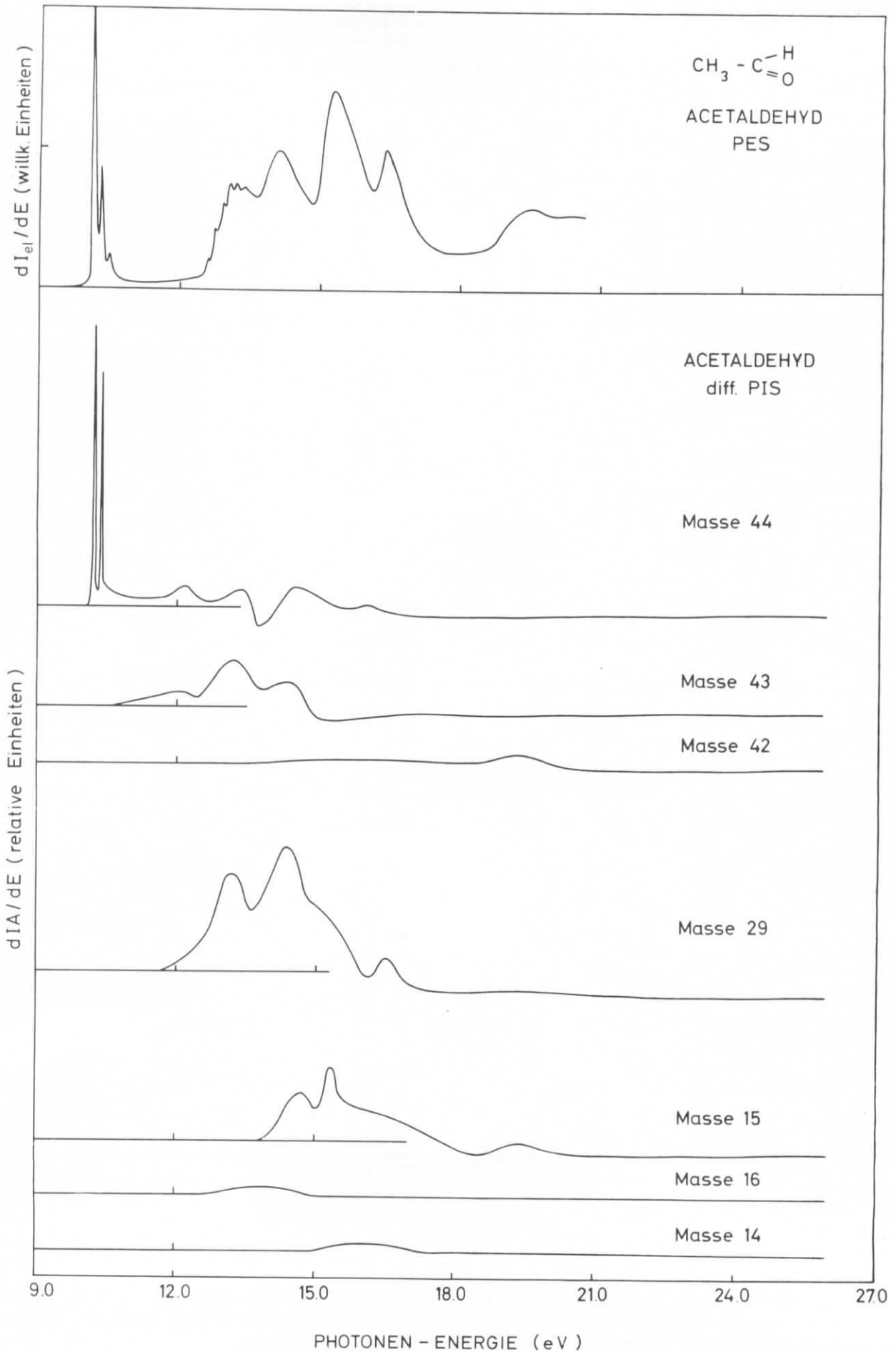


Abb. 33 Photoelektronenspektrum PES⁽⁴⁷⁾ und die differentiellen Photoionenspektren PIS von Acetaldehyd

Tabelle 19 Die Ionisierungspotentiale von Acetaldehyd

| ad.IP PES ⁽⁸⁵⁾ | ad.IP PES ⁽⁶⁶⁾ | ad.IP | | v.IP PES ⁽¹²²⁾ | v.IP PES ⁽¹²³⁾ | v.IP PES ⁽⁴⁷⁾ | Orbital-Charakterisierung nach Modell-Rechnungen | | |
|------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---|---------------------------------|-------------------------|
| | | PES ⁽¹²⁴⁾ | v.IP PES ⁽¹²⁴⁾ | | | | Ab initio ⁽¹⁸⁴⁾ | CNDO/2 INDO ⁽¹²⁴⁾ | CNDO/2 ⁽¹²²⁾ |
| 10,23 | 10,20 | 10,24 | 10,24 | 10,19 | 10,21 | 10,21 | 10 a' | 10 a'(n _o) | 7 a'(n) |
| 12,75 | 12,71 | 12,54 | 13,15 | 13,09 | 13,2 | 13,25 | 2 a'' | 2 a''(π _{co}) | 2 a''(π) |
| 13,90 | 13,97 | | 14,1 | 13,93 | 14,1 | 14,15 | 9 a' | 9 a' | 6 a'(σ) |
| 15,09 | 15,06 | | 15,4* | 15,09 | 15,3 | 15,35 | 8 a' | 8 a' | 5 a'(σ) |
| | | | | | | | 1 a'' | 1 a'' | |
| 16,26 | 16,36 | | 16,4 | | 16,4 | 16,45 | 7 a' | 7 a' | |
| 19,05 | (18,87) | | ~ 19 | | | 19,5 | 6 a' | 6 a' | |

Erläuterungen zu Tabelle 19

ad. IP: adiabatisches Ionisierungspotential in eV
v. IP: vertikales Ionisierungspotential in eV
PES: Photoelektronenspektroskopie (mit He-I-Linie)

* Zwei Ionisierungspotentiale

Price und Mitarbeiter¹⁸³ veröffentlichten 1972 das He-II-Photoelektronenspektrum von Acetaldehyd. Erst 1974 publizierten mehrere Arbeitskreise He-I-Photoelektronenspektren¹²²⁻¹²⁴; diese stimmen mit dem von Klasinc et al.⁴⁷ vermessenen Spektrum (Abb. 32 und 33) überein. Die Ionisierungspotentiale sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Betrachtet man die Abbildung 32, so erkennt man, daß sich alle Banden im Photoelektronenspektrum von Acetaldehyd im differentiellen Gesamtphotoionenspektrum wiederfinden. Die 3. PES-Bande tritt als niederenergetische Schulter der intensiven Bande bei 14,2 - 15,1 eV auf. Letztere Bande ist als Autoionisationsbande zu deuten, ebenso wie die schwache Bande bei 12,2 eV.

Im Bereich der 1. PES-Bande (10,0 - 10,8 eV) tritt nur Ionisation zum Molekülion ein (Abb. 33); nach den Modellrechnungen, die der Literatur entnommen werden können, findet die Ionisation aus dem $10a'_n_o$ Orbital statt^{122,124}. Als intensivste Schwingungsbande wird beobachtet: PIS 1290 cm^{-1} , PES^{47,123} 1290 cm^{-1} , PES¹²² 1370 cm^{-1} , PES¹²⁴ 1260 cm^{-1} . Nach den Ausführungen von Chadwick und Kartrib¹²⁴ entspricht dieser Schwingung die C-H-Pendelschwingung der Aldehydgruppierung im Molekül (1391 cm^{-1})¹⁸⁵.

Das Aufttrittspotential des Acetyliions $AP(\text{CH}_3\text{CO}^+) = 10,90\text{ eV}$ liegt außerhalb der 1. PES-Bande. Damit kann seine Bildungsweise in diesem Bereich nicht durch Zerfall von Ionenzuständen in Zusammenhang gebracht werden, die in einem direkten Ionisationsprozeß gebildet werden. Vermutlich weisen die beobachteten Acetyliionen auf einen prädissoziierenden Neutralzustand hin.

Die 2. PES-Bande beginnt erst bei 12,4 eV. Betrachtet man die differentiellen Photoionenspektren (Abb. 33), so erkennt man die Bande bei 12,2 eV als Autoionisationsbande des Molekülions und als Prädissoziationsbande zu den Ionen der Massen 43 und 29.

Der 2. PES-Bande wird das $2 a''\pi_{CO}$ -Orbital zugeordnet¹²⁴. Im Bereich dieser Bande (12,4 - 13,6 eV) finden sich ausgeprägte Maxima in den differentiellen Photoionenspektren der Fragmentmassen 29 und 43 (Abb. 33). Auch die Aufttrittspotentiale der Ionen mit den Massen 42 und 16 fallen in diesen Bereich (Tabelle 8).

Die 3. PES-Bande (13,6 - 14,7 eV) wird als $9 a'\sigma$ -Orbital gekennzeichnet. Übereinstimmend damit fällt in diesen Energiebereich das Aufttrittspotential des CH_3^+ -Ions ($AP = 14,08\text{ eV}$). Aus den differentiellen Gesamtphotoionenspektren (Abb. 32) entnimmt man, daß diese Bande deutlich von einer intensiven Autoionisations- bzw. Prädissoziationsbande (14,2 - 15,1 eV) überlagert wird. In den differentiellen Photoionenspektren finden sich ausgeprägte Maxima für das Molekülion, für die Fragmentionen 29 und 15 (Abb. 33).-Die drei restlichen PES-Banden finden sich in den Photoionenspektren der Masse 29 und 15 wieder (Abb. 33).

5. Zusammenfassung

- 1) Es wurde ein Resonanz-Photoionenspektrometer aufgebaut (Abb. 8a,b) und anhand von spektroskopischen Literaturdaten (Edelgase, O₂, N₂) geeicht und justiert.
- 2) Die Resonanz-Photoionenspektren von Propylen, Cyclopropan, Äthylenoxyd und Acetaldehyd werden im Energiebereich 9 - 27 eV mitgeteilt (Abb. 13,15,17,19).
- 3) Die Auftrittspotentiale zahlreicher Fragmentationen konnten bestimmt werden; ihre thermodynamische Interpretation liefert die Bildungsenthalpien der beobachteten Ionen (Tabellen 2, 3, 8 und 9). Aus diesen Daten ist die Charakterisierung der Photoreaktion und der Struktur der Reaktionsprodukte weitgehend möglich. Es tritt eine auffällige Analogie im Verhalten der Isomeren Propylen-Cyclopropan und Äthylenoxyd-Acetaldehyd zutage.
- 4) Die differentiellen Resonanz-Photoionenspektren von Propylen, Cyclopropan, Äthylenoxyd und Acetaldehyd werden systematisch den Photoelektronenspektren dieser Verbindungen gegenübergestellt. Mit Hilfe dieses Vergleiches konnten mehrere Autoionisations- bzw. Prädissociationsprozesse lokalisiert werden; es tritt eine auffallende Ähnlichkeit der Dreiringe Cyclopropan und Äthylenoxyd auf.

6. Literaturverzeichnis

- 1) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle; "Molecular Photoelectron Spectroscopy"; Wiley - Interscience, London, New York 1970.
- 2) C.R. Brundle, M.B. Robin; "Photoelectron Spectroscopy"; in F.C. Nachod, und J.J. Zuckermann; "Determination of Organic Structures by Physical Methods", Vol. 3, p. 1; Academic Press, New York, London 1971.
- 3a) A.D. Baker und D. Betteridge; "Photoelectron Spectroscopy - Chemical and Analytical Aspects"; Pergamon Press, Oxford New York Toronto 1972.
- 3b) D. Betteridge und M. Thompson; J. Mol. Structure 21, 341 (1974).
- 4) J.H.D. Eland; "Photoelectron Spectroscopy"; Butterworths London 1974.
- 5) G. Hohlneicher; "Entwicklungen und Tendenzen in der Photoelektronenspektroskopie"; Bunsentagung, Kassel, Mai 1974; erscheint in Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 78 (1974).
- 6) G.V. Marr; "Photoionization Processes in Gases"; Academic Press New York London 1967.
- 7) J.E. Collin; Recent Top. Mass Spectrom.; Lect. NATO Study Inst. 1969, p.143.
- 8) N.W. Reid; Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 6, 1 (1971).
- 9) J. Berkowitz; "Photoelectron and Photoion Spectroscopy of Molecules"; IV. Int. Conference on VUV-Radiation Physics, Hamburg, Juli 1974 - erscheint in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", Verlag Pergamon/Vieweg, Braunschweig 1974.
- 10) D. Reinke, R. Kräbig, H. Baumgärtel; Z. Naturforsch. 28a, 1021 (1973).
- 11) D. Reinke; Dissertation Universität Freiburg i. Br. 1973.
- 12) R. Kräbig, D. Reinke, H. Baumgärtel; Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 78, 425 (1974).

- 13) R. Haensel, C. Kunz; Z. Angew. Physik 23, 276 (1967).
- 14) R. Haensel; "Basic Properties of Synchrotron Radiation";
Proc. Int. Symp. Synchrotron Radiation Users, Daresbury 1973,
DNPL/R26, p. 3.
- 15) C. Kunz; "Synchrotron Radiation"; Meeting on Technology arising from
High Energy Physics; CERN, Genf 1974, Proceedings Vol. 1, p. 155.
- 16) K. Feser; Dissertation Universität München 1971.
- 17) F.L. Pilar; "Elementary Quantum Chemistry"; Mc Graw Hill, New York 1968.
- 18) J. Ladik; "Quantenchemie"; F. Enke Verlag, Stuttgart 1973.
- 19) F.F. Seelig; "Quantentheorie der Moleküle"; G. Thieme Verlag Stuttgart
1974.
- 20) G. Herzberg; "Molecular Spectra and Molecular Structure"; Vol. 1 - 3,
Van Nostrand Reinhold Comp. New York 1966.
- 21) T. Koopmans; Physica 1, 104 (1934).
- 22) W.G. Richards; Int. J. Mass Spectrom. and Ion Physics 2, 419 (1969).
- 23) F. Brogli, P.A. Clark, E. Heilbronner, M. Neuenschwander; Angew. Chem. 85,
414 (1973).
- 24) B. Kellerer, L.S. Cederbaum, G. Hohlneicher; J. Electron Spectrosc.
Rel. Phenomena 3, 107 (1974).
- 25) D. P. Chong, F. G. Herring, D. McWilliams; J. chem. Phys. 61, 78 (1974)
und J. chem. Phys. 61, 958 (1974).
- 26) G. Francis; "Ionization Phenomena in Gases"; Butterworths Scientific
Publications, London 1960.

- 27) E.E. Koch; Dissertation Universität München 1972.
- 28) H.H. Jaffé und M. Orchin; "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy"; John Wiley and Sons Inc. New York 1962.
- 29) A.B.F. Duncan; "Rydberg Series in Atoms and Molecules"; Academic Press New York 1971.
- 30) R.I. Schoen; Can. J. Chem. 47, 1879 (1969).
- 31a) P.J. Robinson, K.A. Holbrook; "Unimolecular Reactions"; Wiley-Interscience London New York 1972.
- 31b) W. Forst; "Theory of Unimolecular Reactions"; Academic Press New York London 1973.
- 32) F.H. Field and J.L. Franklin; "Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions"; Academic Press New York 1957.
- 33) B. Steiner, C.F. Giese, M.G. Inghram; J. chem. Phys. 34, 189 (1961)
- 34) P.M. Guyon and J. Berkowitz; J. chem. Phys. 54, 1814 (1971).
- 35a) K.E. McCulloh; "Threshold Energies for Formation of OH^+ and NH_2^+ by Dissociative Photoionization of Water and Ammonia"; IV. Int. Conference on VUV-Radiation Physics, Hamburg Juli 1974 - erscheint in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics"; Verlag Pergamon/Vieweg, Braunschweig 1974.
- 35b) V.H. Dibeler, K.E. McCulloh; "Enthalpy of Formation of Methyl and Methylene Radicals by Photoionization Studies of Methane and Ketene"; IV. Int. Conference on VUV-Radiation Physics, Hamburg Juli 1974 - erscheint in "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics"; Verlag Pergamon/Vieweg, Braunschweig 1974.
- 36) B. Brehm, V. Fuchs, P. Kebarle; Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 6, 279 (1971).

- 37) H. Ehrhardt, F. Linder, T. Tekaats; Advances in Mass Spectrometry; Vol. 4, p. 705; The Institute of Petroleum, London 1968.
- 38) H.D. Beckey, F.J. Comes; Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation; Vol. 8, p. 1; John Wiley, New York 1970.
- 39a) M. Skibowski, W. Steinmann; J. Opt. Soc. Am. 57, 112 (1967).
- 39b) M. Skibowski; Dissertation Universität München 1967.
- 40) J.A.R. Samson; "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy"; J. Wiley and Sons, New York 1967 und dort zit. Lit.
- 41) A.N. Zaidel, E.Y. Shreider; "Vacuum Ultraviolet Spectroscopy"; Ann Arbor - Humphrey Science Publishers; Ann Arbor, London 1970 und dort zit. Lit.
- 42) G.R. Cook, P.H. Metzger; J. chem. Phys. 41, 321 (1964).
- 43) W. Paul, H.P. Reinhard, U. von Zahn; Z. Physik 152, 143 (1958).
- 44) C.N. Burrous, A.J. Lieber, V.T. Zaviantseff; Rev. Sci. Instr. 38, 1477 (1967).
- 45) Valvo-Entwicklungsmittelungen; "Kanal-Elektronenvervielfacher", Hamburg 1968.
- 46a) U. Nielsen; Interner Bericht DESY F41-73/2 (1973) und DESY F41-74/3 (1974).
- 46b) U. Nielsen; "Synchrotron Radiation Data Handling at DESY"; Proc. Int. Symp. Synchrotron Rad. Users, Daresbury 1973, DNPL/R26, p. 13.
- 47) L. Klasinc, R. Cvitas, H. Güsten; private Mitteilung.
- 48) E.E. Koch; Verhandl. DPG 5, 307 (1971).
- 49) E.E. Koch, N. Schwentner; private Mitteilung.
- 50) E.E. Koch, M. Skibowski; Chem. Phys. Letters 9, 429 (1971).

- 51) N.A. Lange; "Handbook of Chemistry"; McGraw Hill, New York 1967.
- 52) D.E. Gray; "American Institute of Physics Handbook"; McGraw Hill, New York 1972.
- 53) R.C. Weast; "Handbook of Chemistry and Physics"; The Chemical Rubber Comp., Cleveland 1972/73.
- 54) D.R. Stull, H. Prophet; JANAF-Tables; Nat. Bur. Stand. (US), NSRDS-NBS 37, Washington 1971.
- 55) J.L. Franklin, J.G. Dillard, H.M. Rosenstock, J.T. Herron, K. Draxl, F.H. Field; Nat. Bur. Stand. (US), NSRDS-NBS 26; "Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions"; Washington 1969 und dort zit. Lit.
- 56) J.W. Knowlton, F.D. Rossini; J. Res. NBS 43, 113 (1949).
- 57) K. Watanabe; J. Chem. Phys. 26, 542 (1957).
- 58) K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl; J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2, 369 (1962).
- 59) R. Bralsford, P.V. Harris, W.C. Price; Proc. Roy. Soc. Lond. A 258, 459 (1960).
- 60) B. Steiner, C.F. Giese, M.G. Inghram; J. Chem. Phys. 34, 189 (1961)
- 61) J.A.R. Samson, F.F. Marmo, K. Watanabe; J. Chem. Phys. 36, 783 (1962).
- 62) A.J.C. Nicholson; J. Chem. Phys. 43, 1171 (1965).
- 63) J.C. Person, P.P. Nicole; J. Chem. Phys. 53, 1767 (1970).
- 64a) W.C. Price, W.T. Tutte; Proc. Roy. Soc. Lond. A 174, 207 (1940).
- 64b) W.C. Price; Chem. Rev. 41, 257 (1947).
- 65) P. Masclet, D. Grosjean, G. Mouvier, J. Dubois; J. Electron Spectrosc. 2, 225 (1973).

- 66) M.J.S. Dewar, S.D. Worley; J. Chem. Phys. 50, 654 (1969).
- 67) D.C. Frost, J.S. Sandhu; Indian. J. Chem. 9, 1105 (1971).
- 68) A. Katrib, J.W. Rabalais; J. Phys. Chem. 77, 2358 (1973).
- 69) V. Čermák; Advances in Mass Spectrometry, Vol. 4, 697; The Institute of Petroleum, London 1968.
- 70) J. Delfosse, W. Bleakney; Phys. Rev. 56, 256 (1939).
- 71) D.P. Stevenson, J.A. Hipple; J. Am. Chem. Soc. 64, 2769 (1942).
- 72) R.E. Honig; J. Chem. Phys. 16, 105 (1948).
- 73) J.J. Mitchel, F.F. Coleman; J. Chem. Phys. 17, 44 (1949).
- 74) R.E. Fox, W.M. Hickam; J. Chem. Phys. 22, 2059 (1954).
- 75) C.J. Varsel, F.A. Morrell, R.E. Resnick, W.A. Powell; Anal. Chem. 32, 182 (1960).
- 76) S. Oshima; Bull. Jap. Petrol. Inst. Tokyo 3, 56 (1961).
- 77) J. Omura; Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 1227 (1961).
- 78) J. Omura; Bull. Chem. Soc. Jap. 35, 1845 (1962).
- 79) F.P. Lossing; Can. J. Chem. 50, 3973 (1972).
- 80) F.H. Dorman; J. Chem. Phys. 43, 3507 (1965).
- 81) F.P. Lossing in R. Breslow, J.T. Groves; J. Am. Chem. Soc. 92, 984 (1970).
- 82) F.P. Lossing; Can. J. Chem. 49, 357 (1971).
- 83) F.H. Field; J. Chem. Phys. 21, 1506 (1953).
- 84) H. Basch, M.B. Robin, N.A. Kuebler, C. Baker, D.W. Turner; J. Chem. Phys. 51, 52 (1969).

- 85) D.W. Turner; *Advances Phys. Org. Chem.* 4, 31 (1966).
- 86) F.H. Field, E.A. Hinkle; *J. Chem. Phys.* 18, 1122 (1950).
- 87) F.H. Field; *J. Chem. Phys.* 20, 1734 (1952).
- 88) R.F. Pottie, A.G. Harrison, F.P. Lossing; *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3204 (1961).
- 89) R.F. Pottie, A.J. Lorquet, W.H. Hamill; *J. Am. Chem. Soc.* 84, 529 (1962).
- 90) A.G. Harrison, J.M.S. Tait; *Can. J. Chem.* 40, 1986 (1962).
- 91) J.A. Kerr; *Chem. Rev.* 66, 465 (1966).
- 92) D.M. Golden, S.W. Benson; *Chem. Rev.* 69, 125 (1969).
- 93) F.P. Lossing, K.U. Ingold, I.H.S. Henderson; *J. Chem. Phys.* 22, 621 (1954).
- 94) D. Beck, O. Osberghaus; *Z. Phys.* 160, 406 (1960).
- 95) W.A. Chupka; *J. Chem. Phys.* 48, 2337 (1968).
- 96) W.A. Chupka, J. Berkowitz; *J. Chem. Phys.* 47, 2921 (1967).
- 97) K. Watanabe, T. Namioka; *J. Chem. Phys.* 24, 915 (1956).
- 98) T. Nakayama, K. Watanabe; *J. Chem. Phys.* 40, 558 (1964).
- 99) C.S. Matthews, P. Warneck; *J. Chem. Phys.* 51, 854 (1969).
- 100) A.C. Parr, F.A. Elder; *J. Chem. Phys.* 49, 2659 (1968).
- 101) J. Omura, T. Kaneko, Y. Yamada, K. Tanaka; *J. Phys. Soc. Jap.* 27, 178 (1969).
- 102) J.D. Roberts, A. Streitwieser jr., C.M. Regan; *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4579 (1952).
- 103) R. Breslow, J.T. Groves, G. Ryan; *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5048 (1967).
- 104) D.G. Farnum, G. Mehta, R.G. Silberman; *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5048 (1967).

- 105) R. Breslow, J.T. Groves; J. Am. Chem. Soc. 92, 984 (1970).
- 106) B. Brehm; Z. Naturforsch. 21a, 196 (1966).
- 107) R. Botter, V.H. Dibeler, J.A. Walker, H.M. Rosenstock; J. chem. Phys. 45, 1298 (1966)
- 108) W.A. Chupka, J. Berkowitz, K.M.A. Refaey; J. chem. Phys. 50, 1938 (1969).
- 109a) H. Schenk, D. Reinke, W. Lohr, H. Baumgärtel; unveröffentl. Ergebnisse.
- 109b) W. Lohr; Diplomarbeit Universität Freiburg i. Br. 1974.
- 110) W.C. Walker, G.L. Weissler; J. Chem. Phys. 23, 1547 (1955).
- 111) V.H. Dibeler, R.M. Reese; J. Res. NBS 68A, 409 (1964).
- 112) V.H. Dibeler, R.M. Reese; J. Chem. Phys. 40, 2034 (1964).
- 113) R. Botter, V.H. Dibeler, J.A. Walker, H.M. Rosenstock; J. chem. Phys. 44, 1271 (1966).
- 114) V.H. Dibeler, J.A. Walker; Int. J. Mass. Spec. Ion Phys. 11, 49 (1973).
- 115) F.I. Vilesov, A.N. Terenin; Dokl. Akad. Nauk. SSSR 115, 744 (1957).
- 116) P. Warneck; Z. Naturforsch. 29a, 350 (1974).
- 117) V.K. Potapov, A.D. Filyugina, D.N. Skigorin, G.A. Ozerova; Doklady Acad. Nauk SSSR 180, 398 (1968).
- 118) H. Hurzeler, M.G. Inghram, J.D. Morrison; J. chem. Phys. 28, 76 (1958).
- 119) T.M. Sudgen, A.D. Walsh, W.C. Price; Nature 148, 373 (1941).
- 120) A.D. Walsh; Proc. Roy. Soc. Lond. A 185, 176 (1946).
- 121) B.J. Cocksey, J.H. Eland, C.J. Danby; J. Chem. Soc. B 1971, 790
- 122) H. Ogata, J. Kitayama, M. Koto, S. Kojima, Y. Nihei und H. Kamada; Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 958 (1974).

- 123) W. Tam, D. Yee, C.E. Brion; *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* 4, 77 (1974).
- 124) D. Chadwick, A. Katrib; *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* 3, 39 (1974).
- 125) W. Tam, C.E. Brion; *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* 3, 467 (1974).
- 126) T.M. Sudgen, W.C. Price; *Trans. Farad. Soc.* 44, 116 (1948).
- 127) J.D. Morrison; *J. chem. Phys.* 19, 1305 (1951).
- 128) J.D. Morrison, A.J.S. Nicholson; *J. chem. Phys.* 20, 1021 (1952).
- 129) C.A. McDowell, J.W. Warren in "Mass Spectrometry"; The Inst. of Petroleum London 1952, S. 27.
- 130) R.I. Reed; *Trans. Farad. Soc.* 52, 1195 (1956).
- 131) R.I. Reed, M.B. Thornley; *Trans. Farad. Soc.* 54, 949 (1958).
- 132) D.C. Frost, C.A. McDowell; Report AFCRL-TR-60-423, University of Brit. Columbia, Vancouver 1960.
- 133) J. Kanomata; *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 1864 (1961).
- 134) A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone, F. Grasso; *Z. Physikal. Chemie (Frankfurt) NF* 42, 221 (1964).
- 135) F.H. Dorman; *J. chem. Phys.* 42, 65 (1965).
- 136) R.I. Reed, J.C.D. Brand; *Trans. Farad. Soc.* 54, 478 (1958).
- 137) J.R. Majer, C.R. Patrick, J.C. Robb; *Trans. Farad. Soc.* 57, 14 (1961).
- 138) L. D'Or, J. Collin; *Bull. Soc. Roy. Sci. (Liege)* 22, 285 (1953).
- 139) H. Pritchard, A.G. Harrison; *J. Chem. Phys.* 48, 2827 (1968).
- 140) M.A. Haney, J.L. Franklin; *Trans. Farad. Soc.* 65, 1794 (1969).

- 141) F.H. Dorman; J. chem. Phys. 50, 1042 (1969).
- 142) T.W. Shannon, A.G. Harrison; Can. J. Chem. 39, 1392 (1961).
- 143) G. Lucazeau, C. Sandorfy; J. Mol. Spectr. 35, 214 (1970).
- 144) A. Lowrey III, K. Watanabe; J. chem. Phys. 28, 208 (1959).
- 145) T. Liu, A.B.F. Duncan; J. chem. Phys. 17, 241 (1949).
- 146) M.J. Al-Joboury, D.W. Turner; J. Chem. Soc. (London) 1964, 4434.
- 147) A. Langer; Anmerkung in 145).
- 148) E.J. Gallegos, R.W. Kiser; J. Am. Chem. Soc. 83, 773 (1961).
- 149) A. Giardini - Guidoni, R. Platania, F. Zocchi; Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 13, 453 (1974).
- 150) E. Murad, M.G. Inghram; J. chem. Phys. 40, 3263 (1964).
- 151) E. Murad, M.G. Inghram; J. chem. Phys. 41, 404 (1964).
- 152) J.A. Devore, H.E. O'Neal; J. Phys. Chem. 73, 2644 (1969).
- 153) P. Krenmayr; Monatshefte für Chemie 105, 30 (1974).
- 154) P. Warneck; private Mitteilung.
- 155) F.A. Long, L. Friedman; J. Am. Chem. Soc. 75, 2837 (1953).
- 156) J.E. Collin, R. Loch; Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 3, 465 (1970).
- 157) W.C. Price, J.P. Teegan, A.D. Walsh; J. Chem. Soc. London 1951, 920.
- 158) R.L. Nuttall, A.H. Laufer, M.V. Kilday; J. Chem. Thermodyn. 3, 167 (1971).
- 159) P. Warneck; Z. Naturforsch. 26a, 2047 (1971).
- 160) N. Wainfan, W.C. Walker, G.L. Weissler; Phys. Rev. 99, 542 (1955).
- 161) R.W. Ditchburn; Proc. Roy. Soc. London A 229, 44 (1955).

- 162) V.H. Dibeler, M. Krauss, R.M. Reese, F.N. Harllee; J. chem. Phys. 42, 3791 (1965).
- 163) W.A. Chupka; J. chem. Phys. 48, 2337 (1968).
- 164) F.A. Elder, C. Giese, B. Steiner, M. Inghram; J. Chem. Phys. 36, 3292 (1962).
- 165) W.A. Chupka, C. Lifshitz; J. chem. Phys. 48, 1109 (1968).
- 166) V.H. Dibeler, J.A. Walker; J. chem. Phys. 43, 1842 (1965).
- 167) M. Krauss, J.A. Walker, V.H. Dibeler; J. Res. NBS 72A, 281 (1968).
- 168) V.H. Dibeler, S.K. Liston; J. chem. Phys. 48, 4765 (1968).
- 169) A.J. Merer, R.S. Mulliken; Chem. Rev. 69, 639 (1969).
- 170) A.A. Iverson, B.R. Russell, P.R. Jones; Chem. Phys. Lett 17, 98 (1972).
- 171) R.I. Schoen; J. chem. Phys. 37, 2032 (1962).
- 172) U. Weidner, A. Schweig; J. Organometal. Chem. 39, 261 (1972).
- 173) P. Mollère, H. Bock, G. Becker, G. Fritz; J. Organometal. Chem. 46, 89 (1972).
- 174) R.M. White, T.A. Carlson, D.P. Spears; J. Electron Spectros. Rel. Phenom. 3, 59 (1974).
- 175) W. Raymonda, W.T. Simpson; J. chem. Phys. 47, 430 (1967).
- 176) E. Lindholm, C. Fridh, L. Åsbrink; Faraday Disc. 54, 127 (1972).
- 177) A.W. Potts, W.C. Price, D.G. Strats, I.A. Williams; Faraday Disc. 54, 168 (1972).
- 178) S. Evans, P.J. Joachim, A.F. Orchard, D.W. Turner; Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 9, 41 (1972).
- 179) A.W. Potts, D.G. Streets; J. chem. Soc., Faraday Transactions II 70, 875 (1974).

- 180) E. Haselbach; Chem. Phys. Letters 7, 428 (1970).
- 181) C.G. Rowland; Chem. Phys. Letters 9, 169 (1971).
- 182) W. Tam, C.E. Brion; J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 3, 263 (1974).
- 183) A.W. Potts, T.A. Williams, W.C. Price; Faraday Disc. Chem. Soc. 54, 104 (1972).
- 184) B.V. Cheney, R.E. Christoffersen; J. chem. Phys. 56, 3503 (1972).
- 185) J.C. Evans, H.J. Bernstein; Can. J. Chem. 34, 1083 (1956).
- 186) D.G. Streets, A.W. Potts; J. chem. Soc., Faraday Transactions II 70, 1505 (1974).

Danksagung

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1970 - 1974 in Hamburg innerhalb der Synchrotronstrahlungsgruppe DESY-F41 durchgeführt, in großzügiger Weise ermöglicht durch das Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. (Professor Dr. H. Zimmermann), die Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG und das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY.

Das Thema der Arbeit geht zurück auf Anregungen von Dozent Dr. H. Baumgärtel (Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.), ihm danke ich besonders für seine stete Betreuung und die zahlreichen Diskussionen. Herrn Dr. D. Reinke sei vielmals gedankt für die lange gute Zusammenarbeit und die Mithilfe bei der Lösung experimenteller Probleme.

Für die vielfältigen Ratschläge beim Aufbau des Spektrometers, bei der experimentellen Durchführung und bei der Datenverarbeitung bin ich allen Mitgliedern der DESY-Gruppe F41 (Leitung Professor Dr. R. Haensel, Dozent Dr. C. Kunz) sowie den DESY-Werkstätten zu großem Dank verpflichtet. - Außerdem unterstützten mich Herr W. Knaut, Frau V. Fischer und Frau E. Dinges (Zeichnungen), Herr J. Schmidt, Fräulein K. Köhler und Fräulein D. Stanusch (Photoarbeiten) sowie Frau R. Siemer (Schreibarbeiten).

Allen gilt mein herzlicher Dank.

L e b e n s l a u f

=====

Reinhard Kräßig

Am 31. Oktober 1940 wurde ich als Sohn des Oberstudienrats Professor Theodor Kräßig und seiner Frau Martha, geb. Dellen, in Mannheim geboren. Von Herbst 1946 bis Herbst 1950 besuchte ich in Mannheim die Volksschule (Wohlgelegen-Schule), von September 1950 bis März 1959 das humanistische Karl-Friedrich-Gymnasium in Mannheim; das Abitur bestand ich am 5. März 1959. Mein Studium begann ich im SS 1959 an der Universität Freiburg i. Br. mit dem Studienfach Biologie. Ab SS 1960 wechselte ich zum Chemie-Studium, vom WS 1964/65 bis SS 1970 war ich für die Studienfächer Chemie und Physik eingeschrieben. Folgende Prüfungen legte ich an der Universität Freiburg i. Br. ab: Diplom-Chemiker-Vorprüfung (11. Dezember 1963), Diplom-Physiker-Vorprüfung (5. Mai 1965), Diplom-Chemiker-Hauptprüfung (16. Mai 1969) und Diplom-Physiker-Hauptprüfung (9. Juli 1970). Die beiden Diplomarbeiten wurden im Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. bei Herrn Professor Dr. H. Zimmermann ausgeführt. Von August 1970 bis Oktober 1974 arbeitete ich an meiner Dissertation unter Leitung von Dozent Dr. H. Baumgärtel (Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.) als Gast am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg. Pfingsten 1974 verlobte ich mich mit Fräulein Annemarie Schulze Linzel aus Stromberg/Westfalen.

