

Interner Bericht  
DESY F41-76/07  
August 1976

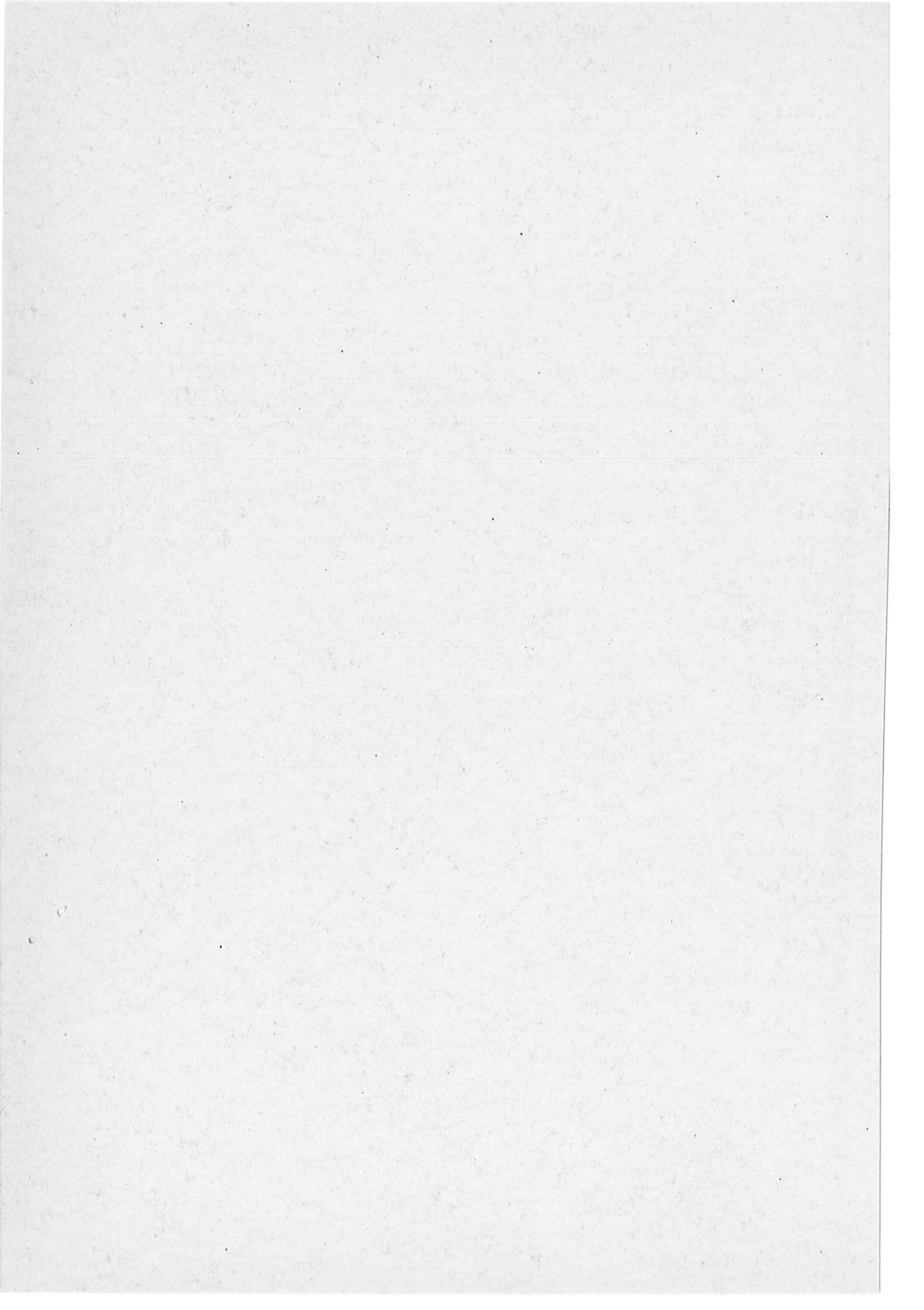
DESY-Bibliothek

5. OKT. 1976

Absorptions-, Photoionen- und Resonanzphotoelektronenspektren  
von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen im Vakuum-UV-Bereich

von

Hans-Werner Jochims



Absorptions-, Photoionen- und Resonanzphotoelektronenspektren

von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen im Vakuum-UV-Bereich

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Hans-Werner Jochims

aus Hamburg

Mai 1976

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Photoanregungsprozesse von Molekülen	4
3. Experimentelle Anordnung	13
3.1 Die Synchrotronstrahlung als VUV-Lichtquelle	13
3.2 Der VUV-Monochromator	14
3.3 Die Absorptionskammer	16
3.4 Das Nullvolt-Elektronenfilter	19
3.5 Das Photoionenspektrometer	21
3.6 Die Datenerfassung und -verarbeitung	21
4. Meßergebnisse von $\text{CF}_3\text{Cl}$ , $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ und $\text{CFCl}_3$ sowie ihre Deutung	23
4.1 Die Resonanzphotoelektronenspektren	23
4.2 Die Photoabsorptionsspektren	32
4.3 Die Gesamtphotoionisationsspektren	40
4.4 Die Photoionenspektren	42
4.5 Zur Stabilität der Molekülionen	54
4.6 Die Bildung negativer Ionen	55
5. Zusammenfassung	59
6. Literaturverzeichnis	61

## 1. Einleitung

Zu den gebräuchlichsten molekülspektroskopischen Untersuchungsmethoden zählt die Photoabsorptionsspektroskopie.<sup>1</sup> Der Anregungsbereich läßt sich in zwei Teile gliedern: Unterhalb von  $10.000\text{ cm}^{-1}$  ( $1,24\text{ eV}$ ) werden hauptsächlich Rotations- und Vibrationsübergänge beobachtet, darüber werden stark zunehmend auch elektronische Zustände angeregt. Eine obere Grenze von  $50.000\text{ cm}^{-1}$  ( $6,12\text{ eV}$ ) wird durch die hier einsetzende intensive Absorption der umgebenden Atmosphäre (Schumann-Runge-Banden des Sauerstoffs) gesetzt.<sup>2</sup> In diesem Bereich sind vornehmlich elektronische Übergänge in ungesättigten Verbindungen oder in Molekülen mit "lone-pair" Elektronen zu erwarten, aber auch die Spektren der Übergangsmetallkomplexe werden hier beobachtet. Alle diese Übergänge finden noch innerhalb der Valenzschale statt und werden deshalb als Valenzübergänge bezeichnet. Demgegenüber werden bei der Anregung von Rydbergübergängen Molekülorbitale mit höheren Hauptquantenzahlen erreicht. Rydbergzustände werden praktisch erst bei Anregungsenergien oberhalb von  $6\text{ eV}$  zugänglich; ihre Beobachtung verlangt Spektroalapparate, deren Lichtweg zwecks Vermeidung der Luftabsorption im Vakuum verläuft. Die Verwendung optisch transparenter Materialien begrenzt zunächst den Anregungsbereich auf Energien unterhalb  $11,8\text{ eV}$  (LiF-cut-off); erst mit einer fensterlosen Vakuumultraviolett (VUV)-Spektroalapparatur entfällt auch diese Beschränkung. Die Erweiterung des Anregungsbereichs bis ins VUV ist erforderlich, um neben hochangeregten (super-excited<sup>3</sup>) Molekülzuständen die Bildung von Ionenzuständen des freien Moleküls bzw. das Auftreten von Ionenfragmenten beobachten zu können.

Innerhalb der gesamten VUV-Spektroskopie gewinnt die Untersuchung der Photoionisationsprozesse von freien gasförmigen Molekülen zunehmend an Bedeutung.

Oberhalb der Ionisationsenergie wird der Absorptionsquerschnitt in stetig wachsendem Maße von der Photoionisation beeinflusst. Bei höheren Anregungsenergien ionisiert praktisch jedes absorbierte Photon das Molekül. Im Absorptionsspektrum äußert sich dieser Vorgang im allgemeinen als kontinuierlich ansteigender Untergrund, daher kann der Einsatz der Photoionisation erst durch Messung des Ionenstroms zuverlässig bestimmt werden. In diesen Gesamtionisationsspektren sollte sich der Einsatz auch höherer Ionisationspotentiale durch stufenförmigen Anstieg des Ionenstroms abzeichnen, wenn nicht durch Autoionisation das Spektrum zu stark beeinflusst wird.

Weitaus verlässlicher werden die Ionisationspotentiale mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie<sup>4</sup> bestimmt, da dort die Einflüsse aus Autoionisation meistens vernachlässigt werden können.

Die Ionisation eines Moleküls in der Gasphase stellt gewissermaßen den Modellfall einer Oxidation unter Ausschluß jeglicher Solvatationseffekte dar. Die Kenntnis der höheren Ionisationspotentiale aus der Photoelektronenspektroskopie liefert die experimentelle Grundlage für eine Reihe von Molekülmodellrechnungen. Die Ionisation, als reiner Ein-Elektron-Anregungsprozeß, erlaubt die Bestimmung der energetischen Reihenfolge der Molekülorbitale. Daneben gibt die Struktur der Photoelektronenbanden Aufschluß über die Bindungseigenschaften der jeweiligen Orbitale.

Wegen ihrer elektrischen Ladung können die Ionen bezüglich ihrer Masse mit relativ einfachen Geräten selektiert werden. Diesem Umstand verdankt die Photoionen-Fragment-Spektroskopie<sup>5</sup>, hier Photoionenspektroskopie genannt, ihre große Bedeutung bei der Untersuchung monomolekularer Zerfallsprozesse. Das Interesse an der experimentellen Erforschung dieser einfachsten chemischen Reaktionen ist stark angewachsen, seitdem es erste erfolgreiche Ansätze gibt, den Zerfall mehratomiger Moleküle im Rahmen einer statistischen Modellvorstellung zu beschreiben (Quasi Equilibrium Theory).<sup>6</sup>

Von mehr praktischem Interesse ist die Bestimmung exakter Auftrittspotentiale für die verschiedenen Fragmentionen, die beim Zerfall des Molekülions gebildet werden. Dies wird um so deutlicher, wenn man berücksichtigt, daß eine Vielzahl der Fragmente chemisch außerordentlich instabil und allenfalls in stark verdünnter Gasphase beständig ist. Hierbei ist die relativ kurze Zeitspanne von einigen  $10^{-6}\text{ sec}$  beim Ionennachweis von Bedeutung. Auf Grund der thermodynamischen Energiebilanz können für viele Fragmente bzw. Fragmentionen zuverlässige Werte für ihre Bildungswärmen angegeben werden. Ferner lassen sich aus diesen Bildungswärmen mit Hilfe anderer verlässlicher Referenzdaten weitere thermodynamische Größen wie Ionisationspotentiale von Molekülfragmenten und Bindungsenergien ermitteln.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sollen die oben angeführten experimentellen Methoden, nämlich Absorptions-, Gesamtionisations- und Photoionenspektroskopie sowie die neuartige Methode der Resonanzphotoelektronenspektroskopie<sup>4,7</sup> auf die halogensubstituierten Methane  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$  angewandt werden. Dabei erlaubte die Verwendung der Synchrotronstrahlung des DESY in Hamburg<sup>8</sup> als anre-

gende VUV-Lichtquelle die Untersuchung im relativ weiten Spektralbereich von 540 - 1400 Å (9 - 23 eV).

Die obengenannten Verbindungen sind als großtechnisch hergestellte Grundsubstanzen bekannt und finden unter den Handelsbezeichnungen Frigen (bzw. Freon) 13, 12 und 11 eine vielfältige und weltweit verbreitete Verwendung als Kühl- und Treibmittel. In neuerer Zeit wurde diesen Substanzen eine erhöhte Aufmerksamkeit zuteil, da sie als Hauptquelle atomaren Chlors gelten, das zum verstärkten Abbau der Ozonschicht in der oberen Erdatmosphäre führt.<sup>9</sup>

In dieser Arbeit kann auf diese Problematik nicht näher eingegangen werden, obgleich ein Teil der erzielten Ergebnisse auch dafür von Interesse sein dürfte. Vielmehr wurden im Rahmen vorliegender Arbeit die Eigenschaften der Ionenzustände von  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$  deswegen untersucht, weil für die verwandten Verbindungen  $\text{CF}_4$  und  $\text{CCl}_4$  bisher keine stabilen Molekülionen massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten.<sup>10</sup> Dies erschien etwas widersprüchlich, da man anhand von Photoelektronenspektren und Modellrechnungen gebundene Ionenzustände erwartet. Eine Einbeziehung der Zwischenglieder  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$  in eine umfassendere Untersuchung erschien naheliegend, da aus den Ergebnissen Hinweise auf die Ursache dieser Diskrepanz zu erwarten waren, zumal Photoionisationsspektren bislang nicht veröffentlicht worden sind. Im Zusammenhang hiermit erschien auch eine erneute Vermessung der Absorptionsspektren bzw. eine erstmalige Aufnahme von Resonanzphotoelektronenspektren als angebracht.

## 2. Photoanregungsprozesse von Molekülen

Die physikalischen Grundlagen der Photoanregung sind in einer Reihe von Abhandlungen ausführlich diskutiert.<sup>11-13</sup> Hier kann nur ein kurzer Abriss wiedergegeben werden. Die Anregung elektronischer und vibronischer Zustände in Molekülen durch Photonen nimmt gegenüber derjenigen mit geladenen Teilchen eine besondere Stellung ein: Bei der Photoanregung wird stets die gesamte Energie auf das Molekül übertragen und die Beschränkung auf die elektrische Dipolwechselwirkung führt zur Einhaltung des Interkombinationsverbots ( $\Delta S=0$ ) beim Übergang.

Die Quantentheorie beschreibt die Anregung aus dem Grundzustand in einen energetisch höherliegenden elektronischen bzw. vibronischen Zustand eines Moleküls durch das Übergangsmatrixelement  $\langle M_{1,2} \rangle$  (Rotationsanregung soll vernachlässigt werden):

$$\langle M_{1,2} \rangle = \langle \psi_{e_1}, \psi_{v_1} | M_{1,2} | \psi_{e_2}, \psi_{v_2} \rangle, \quad (1)$$

wobei  $\psi_e, \psi_v$  die elektronischen bzw. vibronischen Wellenfunktionen sind.

Die Dauer der Wechselwirkungszeit  $\tau_{1,2}$  entspricht etwa der Umlauf- oder Bohrperiode des Elektrons

$$\tau_{1,2} = \frac{n^3}{2Ry} \approx 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ sec} \cdot n^3 \quad (2)$$

Für ausreichend kleine Hauptquantenzahlen  $n$  (d.h. für Valenz- und niederenergetische Rydbergübergänge) ist  $\tau_{1,2} \ll \tau_{\text{vibr.}} \approx 10^{-14} \text{ sec}$ , so daß während des Übergangs die Kernbewegung der Atome im Molekül vernachlässigbar gering bleibt. Dies ist der Inhalt des Franck-Condon-Prinzips, wonach nur "senkrechte" Übergänge beobachtet werden können.\*)

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung läßt sich wegen der Energierelation

$$E_{\text{elektr.}} \gg E_{\text{vibr.}}$$

die Kernbewegung (vibronische Zustände) von der Elektronenanregung entkoppeln:

$$|\langle M_{1,2} \rangle|^2 = |\langle \psi_{v_1} | \psi_{v_2} \rangle|^2 |\langle \psi_{e_1} | M_{1,2} | \psi_{e_2} \rangle|^2 \quad (3)$$

Man nennt den ersten Faktor auch Franck-Condon-Faktor und den zweiten das elektronische Übergangsmoment.

\*Bei Rydbergübergängen mit hohen Hauptquantenzahlen  $n$  kann das Franck-Condon-Prinzip verletzt sein!

Mit dem elektronischen Übergangsmoment ist die optische Oszillatorstärke  $f_o$  verknüpft:

$$f_{o,1,2} \equiv \frac{h\nu_{1,2}}{Ry} \left| \langle M_{n_1,2} \rangle \right|^2 \quad (4)$$

Die Oszillatorstärke stellt gewissermaßen eine normierte Intensitätsverteilung dar, denn es gilt (Thomas-Reiche-Kuhn-Regel):<sup>14</sup>

$$\sum_{i,j} f_{o,i,j} = \int \frac{df_o}{dE} dE = N \quad N = \text{Anzahl aller Elektronen im System} \quad (5)$$

Für die Spektroskopie praktischer ist die differentielle Oszillatorstärke, sie ist proportional dem optischen Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma$ :

$$\sigma(E) = \frac{\pi e^2 h}{mc} \frac{df_o}{dE} \quad (6)$$

$$\approx 109,72 \frac{df}{dE}; \text{ wobei } (\sigma) = Mbn \text{ und } \left(\frac{df}{dE}\right) = (eV)^{-1}$$

Bei der optischen Anregung von Molekülen unterhalb der Dissoziations- bzw. der Ionisationsenergie, etwa in der konventionellen UV-Spektroskopie, ist nur der Wirkungsquerschnitt für die Anregung stationärer Molekülzustände zu berücksichtigen. Ist der Gasdruck ausreichend gering, so wird im allgemeinen der angeregte Zustand über die Emission von Fluoreszenzstrahlung desaktiviert.

Oberhalb der Dissoziations- und Ionisationsschwelle werden zusätzliche Zustände angeregt. Durch die kontinuierliche Aufnahme von kinetischer Energie des Photoelektrons bzw. der Molekülfragmente führt die Anregung dieser Zustände zu breiten Absorptionskontinua im Spektrum. Der totale Absorptionsquerschnitt  $\sigma_T$  setzt sich wie folgt zusammen:

$$\sigma_T = \sigma_{ion} + \sigma_{Diss} + \sigma_{Fluor} \quad (7)$$

wobei

- $\sigma_{ion}$  = Gesamtphotoionisationsquerschnitt
  - $\sigma_{Diss}$  = Neutraler Photodissoziationsquerschnitt
  - $\sigma_{Fluor}$  = Anregungsquerschnitt des neutralen Moleküls für Fluoreszenzstreuung
- (Die Streuung wird vernachlässigt)

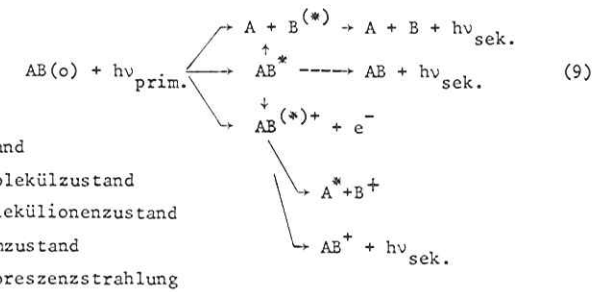
Unter dem Gesamtphotoionisationsquerschnitt ist hier die Gesamtheit aller aus dem Molekül gebildeten Ionen zu verstehen

$$\sigma_i = \sum_m \sigma_{im} \quad (8)$$

ungeachtet, ob Molekülion oder Fragmention und unter Einbeziehung aller jeweils angeregten Ionenzustände. Ebenso berücksichtigt  $\sigma_{Diss}$  lediglich Dissoziation in neutrale Molekülfragmente, also nicht die Ionenfragmente.

Da die Lebensdauer der Ionenzustände bezüglich direkter Dissoziation sehr viel kürzer (ca.  $10^{-10}$  bis  $10^{-14}$  sec) als die durchschnittliche Lebensdauer von angeregten Zuständen gegenüber Strahlungsemission (ca.  $10^{-8}$  sec) ist, gewinnen diese schnellen Desaktivierungsprozesse eine besondere Bedeutung. Auch können angeregte (neutrale) Molekülzustände über strahlungslose Übergänge autoionisieren bzw. prädissoziieren, bevor sie ihre Anregungsenergie in Form von Fluoreszenzstrahlung abgeben können.

Insgesamt ist eine Vielfalt möglicher Desaktivierungskanäle angeregter Moleküle denkbar: Dies sei an einem fiktiven zweiatomigen Molekül demonstriert (vergl. Ref. 15).



- AB(o): Molekülgrundzustand
- AB<sup>\*</sup>: hochangeregter Molekülzustand
- AB<sup>(\*)+</sup>: (angeregter) Molekülionenzustand
- B<sup>(\*)</sup>: (angeregter) Atomzustand
- hν<sub>sek.</sub>: Energie der Fluoreszenzstrahlung

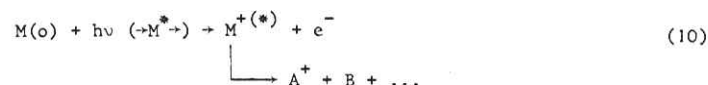
In mehratomigen Molekülen, wie etwa in kleinen organischen Molekülen, ist die Dichte der elektronischen Zustände besonders hoch. Infolge dieser höheren Zustandsdichte wächst auch die Wahrscheinlichkeit, daß angeregte Molekülzustände durch Kopplung miteinander relaxieren und deshalb kaum zur Fluoreszenzstrahlung beitragen. Der Querschnitt für die Molekülfluoreszenz  $\sigma_{Fl}$  ist daher vernachlässigbar klein gegenüber  $\sigma_{ion}$  und  $\sigma_{Diss}$ .

Die Lebensdauer von angeregten Zuständen gegenüber Autoionisation ist im allgemeinen geringer als gegenüber Prädissoziation. Daneben wächst die Dichte der Ionenzustände rasch mit zunehmender Anregungsenergie. Dies wird deutlich bei der Betrachtung der Ionisationsquantenausbeuten  $\eta_i$  für eine Vielzahl mehratomiger Moleküle<sup>16</sup>: Bereits bei 16,75 eV liegt

$$\eta_i = \frac{\text{Ionen}}{\text{abs. Photonen}} \approx \frac{\sigma_i}{\sigma_T}$$

zwischen 0,8 und 1,0 und wächst teilweise noch zu höheren Anregungsenergien. Hieraus folgt, daß die Photoionisation bei höheren Energien als der beherrschende Moleküldesaktivierungsprozeß anzusehen ist. Nicht zuletzt liegt ein weiterer wichtiger Aspekt im experimentellen Bereich: Über die elektrische Ladung von Photoelektron und Fragmention lassen sich Energie und Masse relativ einfach und mit hoher Nachweisempfindlichkeit bestimmen. Im Hinblick auf die Thematik der hier vorliegenden Arbeit soll auf die Photoionisation und die gebräuchlichen Techniken bei der Erfassung experimenteller Daten etwas näher eingegangen werden.

Für ein beliebiges Molekül M, welches photoionisiert wird und dessen Molekülion  $M^+$  in ein Fragmention  $A^+$  und eines oder mehrere Neutralfragmente (B etc.) zerfällt, lautet die Reaktion:



Eine solche Reaktion läßt sich in zwei aufeinanderfolgende Phasen aufgliedern. In der ersten Phase wird das Ionisationskontinuum erreicht, wobei der Ionengrund- oder ein angeregter Ionenzustand angeregt wird. Dieser Anregungsschritt erfolgt direkt, d.h. sehr schnell ( $10^{-16}$  sec), oder indirekt über einen hochangeregten Molekülzustand  $M^*$ , der in denselben Ionenzustand autoionisiert.

Erst nach Ablauf einer oder mehrerer Schwingungsperioden erfolgt die Fragmentierung. Für den eigentlichen Fragmentierungsprozeß, die zweite Phase der Ionisation, ist nur der Anregungszustand des stabilen bzw. instabilen Molekülions ausschlaggebend. Das Photoelektron übernimmt einen bestimmten Betrag kinetischer Energie, daher ist beim Molekülion der Anregungszustand nicht mehr durch die Photonenenergie bestimmt. Photonen- d.h. Anregungsenergie E und die innere Energie U des Molekülions unterscheiden sich um den Energieübertrag  $E_{kin}$  des Photoelektrons:

$$h\nu = E = E_{kin}(e^-) + U \quad (11)$$

Sowohl Anregungsenergie E als auch innere Energie U beeinflussen unabhängig voneinander den Ionisationsquerschnitt  $\sigma_i$

$$\sigma_i = \sigma_i(E, U), \text{ wobei } E \geq U \quad (12)$$

Zur Beschreibung der Ionenfragmentierungsprozesse mehratomiger Moleküle dient die normierte Zerfallsfunktion  $b_m$  ("breakdown graph"), sie gibt den prozentualen Anteil eines Ions mit der Masse m an der Gesamtheit aller Ionen an:

$$b_m = b_m(U), \text{ wobei } \sum_m b_m(U) = 1 \quad (13)$$

Wie bereits erwähnt, ist der Zerfall allein als Funktion der inneren Energie U zu beschreiben. Dieses erfolgt in Analogie zur Theorie der Massenspektren<sup>6</sup> (QET = Quasi Equilibrium Theory), die den Zerfall von mehratomigen Molekülen mit Hilfe eines quantenstatistischen Modells erklärt und in der Lage ist, theoretische Vorhersagen für den Verlauf der Zerfallsfunktion  $b_m(U)$  zu treffen.

Für eine vollständige spektroskopische Beschreibung würde die Bestimmung von  $\sigma_i(E, U)$  und  $b_m(U)$  ausreichen, eine direkte Messung dieser Größen ist schwierig. Statt dessen ermittelt man in der Photoionisationsspektroskopie andere, jedoch von  $\sigma_i(E, U)$  bzw.  $b_m(U)$  abhängige Bestimmungsgrößen.

Bei der Messung des Gesamtphotoionisations-Anregungsquerschnittes wird lediglich die Photonenenergie variiert; der Einfluß der inneren Energie wirkt sich integral aus:

$$\sigma_i(E) = \int_{IP}^E \frac{\partial}{\partial U} \sigma_i(E, U) dU \quad (14)$$

Eine explizite Bestimmung von  $\sigma_i(E, U)$  ist hieraus nicht möglich.

Im Gegensatz hierzu stellt die Photoelektronenspektroskopie PES, wie die Bezeichnung verrät, eine Spektroskopie der inneren Energie dar: Dort wird mit einer monochromatischen VUV-Lichtquelle (zumeist He-I-Resonanzemissionslinie) oder weichen Röntgenquelle (ESCA) angeregt und das Energiespektrum der Photoelektronen registriert. Die relative Intensität verhält sich dann wie:

$$I_{PES} \sim \frac{\partial}{\partial U} \sigma_i(E_0, U), \text{ wobei } E_0 = h\nu = \text{const.} \quad (15)$$

Über die innere Energie U sind die elektronischen und vibronischen Zustände des Molekülions als Ionisationspotentiale  $IP_n$  selektierbar. Die Ionisation eines Moleküls stellt den Modellfall einer Ein-Elektron-Anregung dar und ist deshalb

für entsprechende Modellrechnungen von besonderem Interesse. Als eine gute Vergleichsmöglichkeit bei Hartree-Fock-SCF-Rechnungen wird das Koopmannsche Theorem<sup>17</sup> angesehen

$$-e_n^{SCF} = IP_n \quad (16)$$

Eine Interpretation von Photoelektronenspektren beruht im wesentlichen auf der Festlegung von energetischer Reihenfolge und Bindungseigenschaften einzelner Molekülorbitale.

Eine neuerliche Variante der konventionellen Photoelektronenspektroskopie stellt die Resonanz-Photoelektronenspektroskopie (RPES) dar. Diese Methode wurde erstmals von Villarejo<sup>7</sup> angewandt und benutzt monochromatisiertes VUV-Licht variierbarer Energie. Der Nachweis der Elektronen beschränkt sich auf solche, die praktisch ohne kinetische Energie freigesetzt werden: sogenannte "Nullvoltelektronen". Derartige Photoelektronen lassen sich mit hoher Empfindlichkeit und Energieselektion nachweisen.

Die Intensität des Elektronenstromes verhält sich dann wie folgt:

$$I_{RPES} \sim \frac{\partial}{\partial E} \sigma_i(E, U=E) \quad (17)$$

Da bei der Anregung von Ionenzuständen im Einsatzbereich (threshold region) stets  $E=U$  ist, sind mit dieser Technik wie bei der konventionellen PES alle Ionenzustände registrierbar. Hinzu kommen ggf. Elektronen, die aus der Autoionisation zufällig energetisch entarteter Molekülzustände stammen (sogen. vibrationsinduzierte Autoionisation<sup>4</sup>).

Für eine vollständige Messung von  $\sigma_i(E, U)$  wäre der volle Nachweis des Energiespektrums der Photoelektronen bei unabhängiger Wahl der Photonenenergie nötig. Obwohl in neuerer Zeit erste Experimente dieser Art durchgeführt wurden<sup>18</sup>, sind die augenblicklichen technischen Schwierigkeiten noch sehr groß.

Der Einfluß der Zerfallsfunktion  $b_m(U)$  auf die Photoionisationsspektren kann erst bei Berücksichtigung von Ionenfragmentierungen auftreten.

Bei der Photoionisationsspektroskopie geschieht dies durch Ausstattung der Photoionisationsapparatur mit einem Massenseparator. Der gemessene relative Ionenstrom in Abhängigkeit von der Anregungsenergie ist dann:

$$I_m(E) \sim \int_{IP}^E b_m(U) \frac{\partial}{\partial U} \sigma_I(E, U) dU \quad (18)$$

Nur bei vernachlässigbarem Einfluß von Autoionisation auf  $\sigma_i$  und im energetischen Bereich des Fragmentationseinsatzes läßt sich  $b_m$  aus den Photoionenspektren bestimmen<sup>19</sup>:

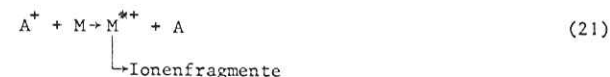
$$b_m(U=E) \approx \frac{\frac{d}{dE} I_m(E)}{\frac{d}{dE} \sum_m I_m(E)} \quad (19)$$

Im allgemeinen kann eine Messung nur über eine eindeutige Korrelation zwischen Fragmentation und der inneren Energie des Molekülions erfolgen. Bekannt sind zwei experimentelle Methoden:

In einem älteren Verfahren erfolgte die Anregung von Molekülionenzuständen über den Ladungsaustausch<sup>20</sup> mit atomaren Ionen und den betreffenden Molekülen, wobei die Ionisationsenergie des Atoms mit dem n-ten Ionisationspotential korrelieren muß:

$$IP(A) \approx IP_n(M) \quad (20)$$

Die thermische Ionenmolekül-Reaktion verläuft dann wie folgt:



Naturgemäß beschränkt sich die Anregung auf wenige Energiewerte und erlaubt nur eine Abschätzung über den Verlauf der Zerfallsfunktion. Jedoch erbrachten erste Messungen an Methan und Äthan bereits gute Übereinstimmungen mit den Voraussagen der statistischen Theorie des monomolekularen Zerfalls<sup>21</sup>.

Eine wesentlich leistungsfähigere Methode wurde von Brehm und Eland entwickelt (neueste Zusammenfassung in Ref. 22). In einer Kombination aus einem konventionellen Photoelektronenspektrometer mit einem Massenanalysator für die Ionen können Photoelektron und Fragmentation in zeitlicher Koinzidenz registriert werden. Über eine Normierung aller gemessenen Koinzidenzspektren erfolgt unmittelbar die Bestimmung der Zerfallsfunktionen  $b_m(U)$ .

Ein ähnliches Prinzip benutzte Stockbauer<sup>23</sup>; lediglich wurde statt des HeI-Photoelektronenspektrometers ein Resonanzphotoelektronenspektrometer verwendet.

Beide geschilderte Verfahren zeichnen sich nicht nur in der spektroskopischen Bestimmung von  $b_m(U)$  aus, sondern erlauben darüber hinaus eine Messung der kinetischen Anfangsenergien der Fragmentionen. Letzteres ist von fundamentalem Interesse sowohl für die statistische Theorie der Massenspektren als auch für die Angabe



zuverlässiger Dissoziationsenergien (für das Molekülion).

Über die Messung des Auftretspotentials für Fragmentionen lassen sich wichtige thermodynamische Größen, wie etwa die Standardbildungswärmen der Ionen, aus der Betrachtung der Energiebilanz (1. Hauptsatz der Thermodynamik) gewinnen. Hierzu soll folgende Erläuterung zu ihrer Methodik gegeben werden<sup>5,24</sup>.

Betrachtet werde eine dissoziative Ionisation eines Moleküls, die unter den Bedingungen einer monomolekularen Zerfallreaktion verlaufe, und bei der ein Fragmention  $A^+$  und eines (oder mehrere) Neutralfragmente gebildet werden



Unter den experimentellen Bedingungen der Photoionenspektroskopie (keine Rückreaktion!) lautet die Energiebilanz

$$h\nu + \Delta H_f(M) = \Delta H_f(A^+) + \Delta H_f(B) + E_{ij}(A^+, B) + E_{kin}(e^-) \quad (23)$$

(Die Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f$  beziehen sich hier auf die Reaktionstemperatur von 298°K \*). Speziell für  $h\nu =$  Auftretspotential AP des Fragmentions  $A^+$  ist

$$AP(A^+) + \Delta H_f(M) = \Delta H_f(A^+) + \Delta H_f(B) + E_{ij}(A^+, B) \quad (23a)$$

$E_{ij}$  = Überschussenergie, sie enthält kinetische und ggf. Anregungsenergien der Fragmente

Hier wird vorausgesetzt, daß die Bestimmung von  $AP(A^+)$  nicht durch den Einfluß von "hot bands" und "kinetic shift"<sup>24</sup> merklich verfälscht wird.

Für die Großzahl von Fragmentierungsreaktionen kann der Betrag der Überschussenergie, die sich als kinetische Energie auf die Fragmente verteilt, vernachlässigt werden. Eine zuverlässige direkte experimentelle Bestimmung dieser Überschussenergie ist schwierig (Koinzidenz-Laufzeitspektrometrie)<sup>22</sup>.

Auch ohne direkte Messung von  $E_{kin}(A^+, B)$  kann unter Einbeziehung von verlässlichen Referenzdaten eine Aussage über die maximale Höhe ihres Betrags gewonnen werden. Als solche Referenzdaten sind insbesondere die Ionisationspotentiale der nachgewiesenen Fragmentionen anzusehen:

$$\Delta H_f(A^+) = \Delta H_f(A) + IP(A) \quad (24)$$

Bei den Fragmentionen handelt es sich zumeist um ionisierte instabile Radikale. Dadurch kommt es zu einem kontinuierlichen Einsatz der Ionisation, was eine präzise Festlegung des Ionisationspotentials erschwert.

\*) 1 eV  $\hat{=}$  23,060 kal/mol = 96487 J/mol<sup>25</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstehen besondere Schwierigkeiten dadurch, daß eine Vielzahl von thermodynamischen Daten, unter ihnen auch die Ionisationspotentiale der Molekülfragmente, nur bedingt zuverlässig zu sein scheinen. Da bei den Molekülen  $CF_3Cl$ ,  $CF_2Cl_2$  und  $CFCl_3$  teilweise gleiche Fragmentionen auftreten, entsteht jedoch eine zusätzliche Quelle für Referenzdaten.

Auf die eigentliche Methodik der Messungen und den Aufbau der jeweiligen experimentellen Anordnung soll im folgenden Kapitel näher eingegangen werden.

### 3. Experimentelle Anordnung

Zur Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurde die bereits von Reinke<sup>26</sup> und Krässig<sup>27</sup> beschriebene Apparatur weiter verbessert und beträchtlich erweitert. Außer den bisher durchgeführten Untersuchungen an Photokationen können jetzt auch Absorptions-, Gesamtionisations-, Resonanzphotoelektronen- und Photoanionenspektren gemessen werden. In Hinsicht auf diese Vielzahl von experimentellen Möglichkeiten sollen die Meßprinzipien bzw. die technische Funktionsweise der Apparatur zusammengefaßt erläutert werden:

#### 3.1 Die Synchrotronstrahlung als VUV-Lichtquelle

Bis in die jüngere Zeit hinein standen für Photoanregungsexperimente im VUV-Bereich als primäre Lichtquellen allein verschiedene Formen von Entladungslampen zur Verfügung.<sup>2</sup> Speziell für den Anregungsbereich oberhalb 9 eV, wie er für Photoionisationsexperimente an kleinen organischen Molekülen erforderlich ist, treten einige Schwierigkeiten auf: Vom Standpunkt des Spektroskopikers ist ein kontinuierliches, den gesamten zu untersuchenden Spektralbereich überdeckendes Lampenspektrum wünschenswert, welches zudem möglichst arm an störenden Spektrallinien sein sollte. Die diesen Anforderungen am nächsten kommenden Edelgas-Kontinua weisen jedoch zwei bedeutende Nachteile auf: Sie benötigen einen relativ hohen Gasdruck in der Entladungslampe (einige 100 Torr) und sie können den gerade für Photoionisationsmessungen wichtigen Energiebereich von 10 - 12 eV nur unzureichend überdecken; ganz abgesehen davon, daß die höchste Anregungsenergie des He-Kontinuums bei ca. 20 eV bereits endet. Da für Anregungsenergien oberhalb 11,9 eV keine dielektrischen Fenster mehr zur Verfügung stehen (LiF-cut-off)<sup>2</sup>, erfordert der Betrieb einer fensterlosen Lichtquelle bei den hohen Betriebsdrücken des Lampengases ein äußerst leistungsfähiges und damit aufwendiges Vakuumsystem. Im Spektralbereich 10 - 12 eV überlappen sich die verwendeten Ar- und He-Edelgas-kontinua nur ungenügend; infolgedessen erhöht sich dort die Unsicherheit in bezug auf den Verlauf der Spektren.

Demgegenüber bietet die Synchrotronstrahlung ein außerordentlich intensives, vollständig linienfreies Kontinuum, dessen Spektralbereich vom entferntesten Infrarot bis ins ferne Röntgengebiet reichen kann.<sup>2,8</sup> Als eine a-priori Vakuumlichtquelle entfallen die Vakuumschwierigkeiten, wie sie bei den Gasentladungslampen auftreten. Weitere Vorzüge, wie Intensitätskalibrierung, Polarisierung und Zeitstruktur, sind noch zu nennen, spielen jedoch in Hinsicht auf die vorliegenden Experimente nur eine untergeordnete Rolle.

Die Experimente wurden am 7,5 GeV-Großbeschleuniger des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY in Hamburg durchgeführt. Aus Strahlenschutzgründen sind die Experimente etwa 40 m vom Tangentialpunkt im Kreisbeschleuniger (siehe Abb. 1) entfernt aufgebaut; trotzdem ist die Intensität der Synchrotronstrahlung immer noch den herkömmlichen Lampen überlegen.<sup>28\*</sup>

Infolge der großen Entfernung der Lichtquelle läßt sich ein eintrittsspaltloser Vakuummonochromator verwenden:

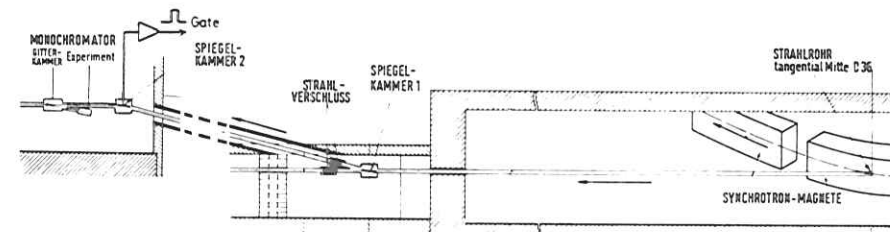


Abb. 1: Gesamtansicht des experimentellen Aufbaus am DESY

#### 3.2 Der VUV-Monochromator

Der Monochromator, der von Reinke<sup>26</sup> aufgebaut wurde, benutzt eine modifizierte Wadsworthmontierung<sup>29</sup>, wie sie bereits mehrfach beim DESY Anwendung gefunden hat (Abb. 2). Durch die spezifische, exzentrische Gitterdrehmechanik führt dieses eine

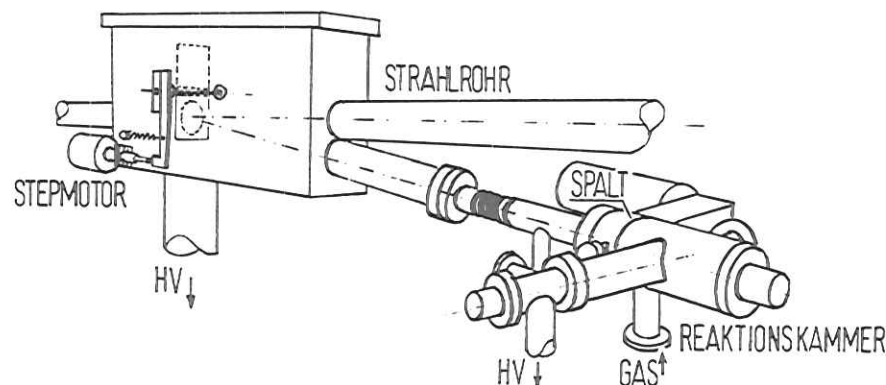


Abb. 2: VUV-Monochromator mit Meßapparatur

(\*) Bemerkung hierzu: Wegen der hohen integralen Belastung der optischen Elemente, wie Spiegel und Gitter durch die energiereiche Synchrotronstrahlung ist deren Lebensdauer nur begrenzt. In der Praxis ergibt sich ein allmählicher Intensitätsabfall.)

zusätzliche Translationsbewegung aus, die eine gewisse Verringerung der wellenlängenabhängigen Defokussierung bewirkt. Von größerer praktischer Bedeutung ist jedoch die Möglichkeit, durch einfache Drehung das Gitter vollständig aus dem Strahlengang klappen zu können. Dies ist erforderlich für weitere, längs des Strahlengangs angeordnete Experimente.

Die räumlichen Gegebenheiten im Vakuumtank boten die Möglichkeit, eine neuartige Gitterhalterung, die zwei Gitter aufnehmen kann, anstelle der früheren zu verwenden. Beide Gitter, die achsensymmetrisch zueinander an der gemeinsamen Drehachse befestigt sind, können jetzt über eine halbe Umdrehung gegeneinander ausgetauscht werden, ohne daß der Monochromator geöffnet werden muß. Lediglich der außen angebrachte Hebelarm wird auf der gegenüberliegenden Seite der Achsbefestigung angeschraubt (Abb. 3).

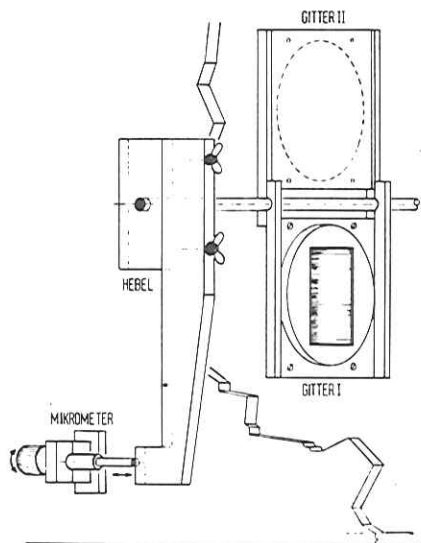


Abb. 3: Gittertrieb und -halterung

Über eine Vierteldrehung klappen beide Gitter aus dem Strahlengang heraus und lassen das Licht ungehindert den Monochromator passieren.

Des weiteren erhielt der Monochromator einen von außen kontinuierlich veränderbaren Austrittsspalt, um für die jeweiligen spektroskopischen Methoden ein Optimum von Lichtintensität und nutzbarem Auflösungsvermögen zu erzielen.

Das optimale Auflösungsvermögen hängt von der Bildbreite der Strahlungsquelle in der Ebene des Austrittsspalts ab. Mit Hilfe eines Okularmikrometers konnte bei 6 GeV-Elektronenenergie die Bildbreite der nullten Spektralordnung mit ca. 150 µm vermessen werden. Berücksichtigt man eine wellenlängenabhängige Defokussierung von ±5 mm über den gesamten Spektralbereich, so wächst diese Bildbreite auf max. 280 µm (beleuchtete Gitterfläche 30x30 mm, Bildweite b = 1145 mm). Unter Zugrundelegung einer Gaußfunktion resultiert daraus bei einer eingestellten Spaltbreite von 50 µm eine Auflösung von 1,3 - 2,2 Å. \*) Wird der Austrittsspalt auf 200 µm vergrößert, so beträgt die Auflösung 1,7 - 3,3 Å \*). Im Vergleich zu Standardmonochromatoren mit Eintrittsspalt<sup>2</sup> ist die erreichbare Auflösung nicht groß, kann jedoch für die vorliegenden Messungen noch als ausreichend angesehen werden.

Die Wellenlängenskala des Monochromators wird über Edelgasspektren geeicht, die größten Abweichungen dürften 1 Å nicht überschreiten. Der schrittmotorgesteuerte Wellenlängenantrieb<sup>26</sup> weist ein minimales Wellenlängenintervall von 0,27 Å auf, was hinsichtlich des Auflösungsvermögens völlig ausreicht. Der Wellenlängenantrieb weicht etwas vom System des sogen. Sinustriebs<sup>2</sup> ab; die Umrechnung der Schrittzahl auf Angström- oder eV-Einheiten erfolgt über eine computergesteuerte analytische Funktion.<sup>30</sup>

Die experimentelle Konzeption der Untersuchungen war dergestalt, daß die verschiedenen Meßmethoden nach einfachem Umbau der Reaktionskammer angewandt werden sollten. Das gesamte optische System bis zum Austrittsspalt des VUV-Monochromators brauchte nicht verändert zu werden. Der Umbau der Reaktionskammer beschränkt sich beim Wechsel der Meßmethode auf den Austausch einer einzigen Vakuum-Flanschverbindung und kann somit innerhalb kürzester Zeit erfolgen. Eine etwaige Nachjustierung ist dabei nicht erforderlich, da Präzisionsbauteile verwendet wurden (UHV-Flansche).

Abbildung 4 gibt einen Überblick über die verschiedenen Anordnungen der Reaktionskammer während der Aufnahme von Absorptions-, Resonanzphotoelektronen- und Photoionenspektren. Eine nähere Erläuterung soll bei der Vorstellung der einzelnen Methoden gegeben werden.

### 3.3 Die Absorptionskammer

Nach dem Lambert-Beer-Gesetz wird ein Lichtstrahl nach Passieren einer homogenen Gasschicht der Dicke  $l$  und dem Druck  $p$  um einen Faktor

$$\frac{I}{I_0}(\lambda) = \exp(-l \cdot p \cdot \alpha(\lambda)) \quad ; \quad [\alpha] = \text{cm}^{-1} \quad (25)$$

\*) Alle Angaben sind Halbwertsbreiten und beziehen sich auf ein Gitter mit 1200 l/mm und 7,2 Å / mm Lineardispersion.

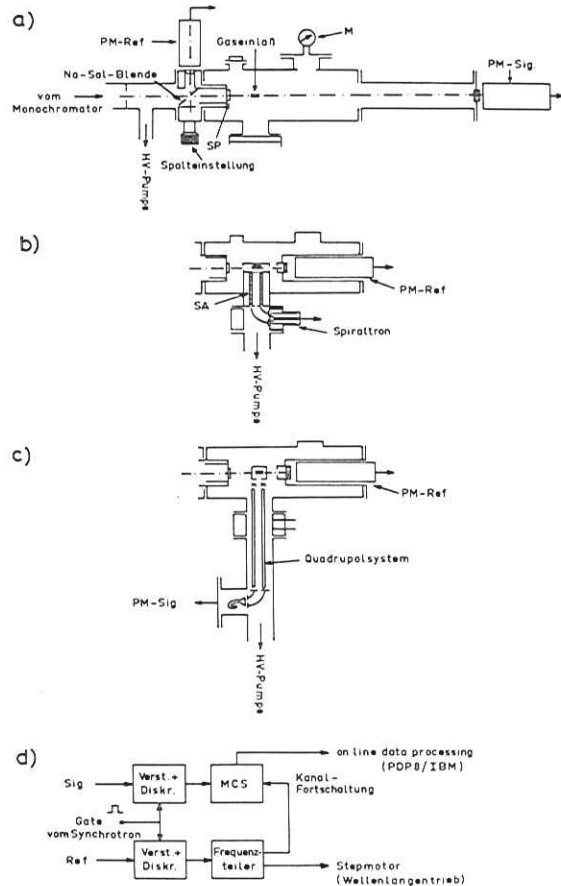


Abb. 4: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus bei der Aufnahme von:

- a) Absorptionsspektren
- b) Resonanzphotoelektronenspektren
- c) Photoionenspektren
- d) zeigt das Schema der Meßelektronik

geschwächt. Hierbei ist  $\alpha(\lambda)$  der Absorptionskoeffizient bezogen auf 760 Torr. In der Molekülspektroskopie werden häufiger andere Einheiten gewählt: Die molare Extinktion  $\epsilon$ , gemessen in Litern/mol·cm, sie ergibt sich zu<sup>1</sup>:

$$\alpha = 0,1028 \cdot \epsilon \quad (26)$$

In der vorliegenden Arbeit werden die Absorptionsquerschnitte  $\sigma$  in  $\text{Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2$  angegeben:

$$\epsilon = 261,6 \cdot \sigma \quad (27)$$

Bei Absorptionsmessungen sollte mit ausreichend hoher Abschwächung der Lichtintensität gemessen werden. Dies läßt sich durch einen genügend hohen Gasdruck und durch Verlängerung der Absorptionslänge  $l$  erreichen. Wegen des fensterlosen Lichtweges ist der Gasdruck zu begrenzen; deshalb wird für Absorptionsmessungen die Reaktionskammer auf ca. 50 cm verlängert (Abb. 4a). Der Monochromatoraustrittsspalt ist so ausgebildet, daß ein Gasstrom nur durch die Spaltöffnung fließen kann. Der Raum unmittelbar vor dem Spalt wird zusätzlich abgepumpt. Bei den üblicherweise benützten Spaltbreiten von 50  $\mu\text{m}$  bewirkte dieses differentielle Pumpsystem, daß der Druck innerhalb der Reaktionskammer einige  $10^{-2}$  Torr (1,33 Pa) nicht überschreitet. Die Druckkonstanz in der Absorptionszelle wurde mit einem Wärmeleitungsmanometer nach Pirani (LKB-Autovac) überwacht (M).

Die Intensität des transmittierten Lichtstrahls wird von einem Photomultiplier PM (EMI 9502S), der das von einer Natrium-Salicylat Schicht emittierte Fluoreszenzlicht auffängt, registriert. Dieses Signal wird jedoch von den zeitlichen Schwankungen des Elektronenstrahls im Beschleuniger und vom effektiven Primärspektrum des anregenden Lichtstrahls am Monochromatoraustrittsspalt stark überlagert. Zur Eliminierung dieser Einflüsse befindet sich ca. 5,5 cm vor dem Austrittsspalt im Austrittsarm des Monochromators eine rechteckförmige Blende, auf deren Rand eine schmale Beschichtung mit Na-Salicylat aufgebracht ist.<sup>\*)</sup> Das hiervon ausgehende Fluoreszenzlicht registriert ein Referenz-Photomultiplier. Das spektrale Auflösungsvermögen dieser Primärstrahlkontrolle liegt zwischen 20 und 30  $\text{\AA}$ . Aufgrund des linienfreien Primärspektrums<sup>26,28</sup> sind die Abweichungen zwischen Primärstrahlkontrolle und Signal bei evakuierter Absorptionskammer zwischen 600 und 1000  $\text{\AA}$  (ca. 12 - 20 eV) kleiner als  $\pm 10\%$ . Beide Multiplier werden in Einzelpuls-Zähltechnik betrieben: die daraus resultierende hohe Zeitauflösung berücksichtigt auch kurzzeitige Intensitätsveränderungen.

<sup>\*)</sup> Eine vorläufige Version wurde bereits in Ref. 35 beschrieben.

Um Absorptionsspektren zu gewinnen, werden beide Multiplierzählraten bereits bei der Datenspeicherung aufeinander normiert (siehe: Datenverarbeitung). Eine anschließende Division mit dem Referenzspektrum bei evakuierter Absorptionszelle beseitigt vollständig etwaige spektrale Abweichungen der Primärstrahlkontrolle.

Mit der Primärstrahlkontrolle erfüllt die verlängerte Reaktionszelle vollwertig die Funktion einer Zweistrahl-Absorptionskammer. Eine Berechnung der Absorptionsquerschnitte erfolgt durch Logarithmierung der Spektren mit Hilfe eines Computerprogramms (siehe: Datenverarbeitung).

### 3.4 Das Nullvolt-Elektronenfilter

Zur Aufnahme von Resonanzphotoelektronenspektren wird seitlich ein Nullvolt-Elektronenfilter in die Absorptionszelle geschoben. Zur Verringerung der Nachabsorption ist die Primärstrahlkontrolle bzw. der Referenzmultiplier unmittelbar hinter dem Elektronenfilter angeordnet (Abb. 4b).

Die Wirkungsweise des Elektronenfilters beruht auf dem Prinzip des "steradiancy analyzer", wie er von Schlag und Mitarbeitern<sup>31</sup> entwickelt wurde: Photoelektronen, die mit einer angenommenen isotropen Geschwindigkeitsverteilung gebildet werden, erfahren im homogenen elektrischen Feld  $V_0/d$  eine Beschleunigung in Richtung auf die Eintrittsöffnung des "steradiancy analyzer" (Bild 5). Der eigentliche Analysator besteht aus einem feldfreien Driftraum mit einer Austrittsblende, durch die nur Elektronen gelangen, deren kinetische Energie mit dem Raumwinkel  $\Omega_{sa}$  des Analysators folgender Relation genügt:

$$2\pi \frac{E_{kin}}{V_0 e} \leq \Omega_{sa}$$

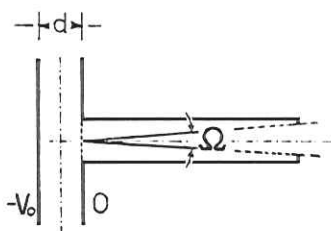


Abb. 5: Aufbau des steradiancy analyzer

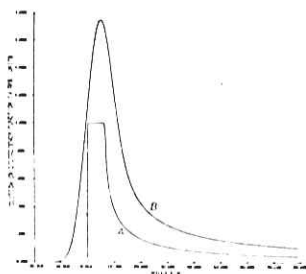


Fig. 2. A. The steradiancy analyzer function,  $F$ , with  $L_{eff} = 0.010$  and a draw-out potential  $V_d = 4$  V. B. The convolution of  $F$  with a Gaussian light source of FWHM = 0.009 eV.

Abb. 6: Transmissionsfunktion des steradiancy analyzer nach Ref. 31

Für Elektronen mit  $2\pi \left( \frac{E_{kin}}{V_0 e} \right) \geq \Omega_{sa}$  gelangt nur der Bruchteil

$$F = 1 - \left[ 1 - \frac{\Omega_{sa}}{\pi} \left( \frac{V_0 e}{E_{kin}} + 1 \right) \right]^{1/2} \quad (28)$$

durch den Analysator<sup>32</sup>.

(Zur Veranschaulichung wird in Abb. 6 ein Graph dieser Transmissionsfunktion gezeigt).

Naturgemäß wird ein gewisser Bruchteil von Photoelektronen, welche keine Translationskomponente gegenüber der elektrischen Feldrichtung aufweisen, ungehindert den "steradiancy analyzer" passieren, obgleich sie relativ hohe kinetische Energien besitzen. Nach Ablenkung in einem 90°-Zylinderfeld wird ein großer Teil dieser "hot electrons" eliminiert, bevor sie auf die Kathode des Elektronenmultipliers (Bendix Spiraltron) gelangen können (Abb. 4b). Ein solcher Postmonochromator läßt sich auf Elektronen mit "negativen" Energien einstellen und verringert dadurch nochmals die Energiebreite des Elektronenfilters<sup>33</sup>. Messungen an den Argon-Dubletts ergaben insgesamt eine Halbwertsbreite des Resonanz-Photoelektronenspektrometers von 55 meV.

Das Nullvoltelektronenfilter verfügt über eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften, von denen die wichtigsten hier kurz aufgezählt werden sollen:

Mit der konstanten Elektronenenergie bleiben naturgemäß Auflösungsvermögen und Nachweisempfindlichkeit beim Aufnehmen von Resonanzelektronenspektren ebenfalls unverändert. Infolge des Beschleunigungsfelds gelangt nicht nur die Gesamtheit aller "Nullvolt"-Elektronen in den "analyzer", was die Nachweisempfindlichkeit extrem vergrößert, sondern daneben wird auch der Einfluß der anisotropen Elektronenemission, wie er bei der konventionellen Photoelektronenspektroskopie berücksichtigt werden muß, ausgeschaltet. Die Energiebreite der Nullvolt-Elektronen ist ohne den Einfluß der störenden Dopplerverschiebung nahezu beliebig klein und hängt nur noch von der spektralen Auflösung des Lichts ab. Dagegen muß wegen der resonanten Anregung ein gewisser Einfluß von autoionisierenden Neutralzuständen auf das Spektrum einkalkuliert werden; ein Umstand, der die prinzipiell mögliche Bestimmung von Franck-Condon-Faktoren erschwert. Für das vorliegende Experiment waren die hohe Nachweisempfindlichkeit und die mit den anderen verwandten Meßmethoden äquivalenten Anregungsbedingungen von ausschlaggebender Bedeutung. Die überaus einfache Konstruktion und die geringen Abmessungen erlaubten es, die äußere Form des Elektronenfilters an die des Quadrupol-Massenfilters anzupassen. Dadurch konnten beide Instrumente leicht wechselseitig benutzt werden.

### 3.5 Das Photoionenspektrometer

Das Instrument, welches zur Aufnahme der Photoionenspektren lediglich an die Stelle des oben beschriebenen Elektronenfilters eingesetzt werden braucht (Abb. 4c), besteht aus einem kommerziellen Quadrupol-Massenfilter (Balzers QMG 101A) mit einer Photoionenquelle. Zur Aufnahme von Photoionenspektren wurde es in praktisch unveränderter Weise<sup>26</sup> betrieben. Bei den Gesamtphotoionisationspektren wurden durch Abschaltung des Gleichspannungsanteils im Quadrupolfeld alle Photoionen ohne Massenselektion registriert, eine für diesen Gerätetyp spezifische Betriebsart. Nach Umschaltungen im Versorgungsgerät zum Massenfilter erhielten alle ionenoptischen Elemente invertierte Potentiale. Zusätzlich wurde die Kathode des zum Ionennachweis benutzten Elektronenmultipliers (Valvo-Channeltron) auf ca. +1 kV gelegt.<sup>\*)</sup> Dies erlaubte, negative Ionen ebenfalls nachweisen zu können. Lediglich war eine höhere Untergrundzählrate des Elektronenmultipliers, vermutlich ausgelöst durch vagabundierende Elektronen, zu berücksichtigen.

Die Bestimmung auch nur relativer Ionenströme wird durch verschiedene Umstände erschwert. Die Transmission des Quadrupolfeldes hängt stark von den Einschußbedingungen, d.h. von der Güte der Ionenoptik und von dem eingestellten Massenaufklärungsvermögen ab.<sup>26</sup> Weiterhin sind die Quantenausbeuten der Multipliekathode für eine Vielzahl von positiven und negativen Ionen nur näherungsweise bekannt.

Aus den obengenannten Gründen wurde auf eine Normalisierung der Spektren verzichtet.

### 3.6 Die Datenerfassung und -verarbeitung

Die Ausgangsimpulse der Signal- bzw. Referenzmultiplier gelangen über zwei symmetrisch aufgebaute Verstärkerkanäle auf je einen schnellen Diskriminator. Beide Diskriminatoren werden über eine gemeinsame Torschaltung (Gate) nur für die Zeitdauer eines Synchrotronstrahlungs-Lichtblitzes von max. 10 msec aktiviert. Dazu wurde über einen als Photokathode benutzten Metallspiegel (Au), der sich vor dem Monochromator im Strahlengang befindet (siehe Abb. 1), eine Referenzspannung gewonnen, verstärkt und auf die Torschaltung geleitet (Abb. 4d). Diese Einrichtung sorgte dafür, daß während der Dunkelphasen, also auch bei Betriebsstörungen, keine Dunkel- oder Störimpulse in die Zähl Elektronik gelangen können. Ein in Hinsicht auf die zeitraubenden Messungen nützlicher Fortschritt.

\*) Die einfache Umstellung des Instruments auf den Nachweis negativer Ionen wurde im wesentlichen durch die Einzelzählpulsschaltung des Elektronenmultipliers ermöglicht.

Die bisher benützte Zähl Elektronik mit einem Lochstreifenschreiber (Teletype)<sup>26</sup> wurde zugunsten einer direkten und ohne Meßzeitverlust arbeitenden Vielkanalspeicherung aufgegeben (Abb. 4d). Um wiederum eine unmittelbare Normierung der aufgezeichneten Signalintensität zu erlangen, wird die Referenzzählrate über einen variablen Frequenzteiler hoch untersetzt und steuert gleichzeitig die Kanalfortschaltung des Vielkanalzählers (Northern Scientific 560) und die Bewegung des Monochromatorwellenlängentriebs um eine vorgewählte Schrittzahl. Auf diese Weise können Spektren mehrfach wiederholt aufgenommen und im Vielkanalzähler aufsummiert werden. Das Gerät ist mit seinem Ausgang an das Kleinrechenzentrum der Synchrotronstrahlungsgruppe beim DESY fest angeschlossen, so daß über eine on line-Verbindung eine sekundenschnelle Übertragung seines Kernspeicher-Inhalts von maximal 512 Kanälen in den dortigen PDP-8e-Computer möglich ist. Die PDP-8e fungiert als Datenterminal für den IBM-365 Großrechner, mit dessen Hilfe alle weiteren Umrechnungen vorgenommen werden. Unter Benutzung konfektionierter Programme und einer simplifizierten Computer-"Sprache"<sup>34</sup> ist eine vollständige Umrechnung der gemessenen Spektren inklusive Ausplotten innerhalb kürzester Zeit möglich.

### Vakuum- und Gaseinlaßsystem

Das Vakuumsystem besteht unverändert aus einer 900 m<sup>3</sup>/min Turbomolekularpumpe für den VUV-Monochromator und aus einer 250 m<sup>3</sup>/min-Turbopumpe zum Betrieb der eigentlichen Meßapparatur.<sup>26</sup> Mit Hilfe letzterer Pumpe läßt sich die Reaktionskammer auf einige 10<sup>-6</sup> Torr (1,33·10<sup>-4</sup> Pa) evakuieren.

Auch das Gaseinlaßsystem erfuhr keine nennenswerten Veränderungen. Die Gase befanden sich in einfachen Druckdosen aus Aluminiumblech und sie gelangten unmittelbar von dort über ein Präzisionsdosierventil (Varian variable leak) in ein Zwischen volumen, das über einen langen, engen Kanal in den eigentlichen Reaktionsraum führt. Wegen des Strömungswiderstandes entsteht ein Druckabfall von 10<sup>-2</sup> Torr (1,3 Pa) auf 10<sup>-4</sup> Torr (1,3·10<sup>-2</sup> Pa). Da alle Ionisationsmessungen im letzteren Druckbereich gemacht wurden, konnte die Druckkonstanz über das Zwischen volumen mit Hilfe eines Wärmeleitungsmanometers (LKB-Autorac) während der Messungen ständig überwacht werden. Wegen des höheren Druckes bei Absorptionsmessungen (einige 10<sup>-2</sup> Torr  $\approx$  einige Pa) konnte die Meßröhre dort unmittelbar mit der Reaktionskammer verbunden werden. Bei allen Messungen betrug die Druckschwankungen während der Messungen weniger als  $\pm 5$  %.

Die Substanzen wurden freundlicherweise von der Firma Hoechst AG., Frankfurt, zur Verfügung gestellt. Durch Massenspektroskopie wurden sie auf Reinheit überprüft. Die Verunreinigungen rührten im wesentlichen vom Wassergehalt (ca. 1 %) her. Ein erkennbarer Einfluß auf die gemessenen Spektren konnte nicht festgestellt werden.

#### 4. Meßergebnisse und ihre Deutungen

Hinsichtlich einer Interpretation des Verlaufs der Gesamtphotoionisations- und Photoionenspektren ist die Kenntnis des Photoabsorptionsspektrums besonders nützlich. Dies ist darauf zurückzuführen, daß ein Großteil der in den Photoionisationsmessungen auftretenden Strukturen von der Autoionisation hochangeregter Molekülzustände herrührt. Die Anregung solcher Molekülzustände tritt im Photoabsorptionsspektrum im allgemeinen noch ausgeprägter hervor, so daß für eine Zuordnung dieser Strukturen zu Valenz- oder Rydbergübergängen vorzugsweise das Absorptionsspektrum herangezogen wird.

Obgleich Valenzanregungen des Moleküls auch noch zu hohen Photonenenergien beobachtet werden sollten, stützt sich die Interpretation der VUV-Spektren bzw. der äquivalenten Elektronen-Energieverlustmessungen in der einschlägigen Literatur auf die Deutung von Rydbergübergängen. Der Grund hierfür dürfte einerseits in der zu erwartenden höheren Zustandsdichte der Rydbergzustände zu suchen sein. Andererseits sind Rydbergübergänge über die Beziehung

$$E = IP_n - \frac{Ry}{(n-\delta)^2} \quad (29)$$

Ry = Rydbergenergie (13,6 eV)

n = Atomhauptquantenzahl

$\delta$  = Quantendefekt

mit dem entsprechenden Ionisationspotential  $IP_n$  verknüpft. In Form der Photoelektronenspektroskopie existiert nun eine unabhängige experimentelle Methode zur zuverlässigen Bestimmung der Ionisationspotentiale  $IP_n$ , so daß mit ihrer Hilfe beobachtete Absorptionsbanden einfach überprüft werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erschien es deshalb zweckmäßig, mit der Diskussion der Resonanzphotoelektronenspektren zu beginnen und dann folgend die Photoabsorptionsmessungen zu besprechen. Eine Diskussion der Gesamtphotoionisations- und Photoionenspektren wird sich daran anschließen.

##### 4.1 Die Resonanzphotoelektronenspektren von $CFCl_3$ , $CF_3Cl$ und $CF_2Cl_2$

Anders als bei den Halogenmethanen sind Photoelektronenspektren zu der genannten Verbindung erst in jüngster Zeit veröffentlicht worden.<sup>36,37</sup> Untersuchungen, die sich auf hochaufgelöste Photoelektronenspektren und zuverlässige Modellrechnungen zur Klassifizierung der Ionisierungspotentiale stützen, sind nur am Beispiel des  $CCl_3F$  bekannt.<sup>37</sup> Eine Interpretation des Photoelektronenspektrums wird insbesondere

durch die fast völlig glatte und strukturlose Form der Banden erschwert, wie sie auch bei anderen vollständig halogensubstituierten Methanen<sup>38-40</sup>, etwa  $CF_4$  und  $CCl_4$  beobachtet wurden. Durch den Übergang zu Molekülen mit verringerter Symmetrie ( $T_d \rightarrow C_{3v} \rightarrow C_{2v}$ ) werden die Entartungen zunehmend aufgehoben, so daß die Zuordnung der vielen Zustände sehr schwierig wird.

Im folgenden soll versucht werden, unter Verwendung von Korrelationsdiagrammen<sup>1,41</sup>, die in dieser Arbeit vermessenen Resonanzphotoelektronenspektren neu zu klassifizieren bzw. mit bisher bekannten Zuordnungen zu vergleichen. Hierzu werden zwei verschiedene Korrelationsschemata benutzt. Zur Klassifizierung der nichtbindenden Halogenorbitale werden die Spektren mit denen von Verbindungen des Typs  $CX_nH_{4-n}$  ( $X = F, Cl$ ;  $n=1,2,3$ ) verglichen, ähnlich einer bereits praktizierten Methode.<sup>42</sup> Für die Zuordnung der bindenden Halogenorbitale werden die Spektren der Fluoro-Chloro-Methane unter Einbeziehung von  $CF_4$  und  $CCl_4$  untereinander verglichen. Dabei sollen besonders die Symmetrieeigenschaften von Orbitalen unter Berücksichtigung der energetischen Lage und Intensität der Ionisationsbanden interpretiert werden. Die Leistungsfähigkeit der Symmetriebetrachtungen verringert sich stark mit fallender Symmetrie der betrachteten Moleküle, so daß etwa das Photoelektronenspektrum von  $CF_2Cl_2$  schwierig zu interpretieren ist.

Tafel 1: Symmetrien zu nichtbindenden und bindenden Halogenorbitalen<sup>42,43</sup>

Molekül	Symmetriegruppe	lone pair orbital	s $\sigma$	p $\sigma$
$CF_4, CCl_4$	$T_d$	$e+t_1+t_2$	$a_1$	$t_2$
$CF_3Cl, CClF_3$	$C_{3v}$	$a_1+a_2+e+e,e$	$a_1$	$a_1+e$
$CF_2Cl_2$	$C_{2v}$	$a_1+a_2+b_1+b_2$	$a_1$	$a_1+b_1+b_2$

Die gemessenen Resonanzphotoelektronenspektren sind in den Abb. 7, 9 und 11 dargestellt. Tafel 2 enthält eine Zusammenfassung von Orbitalenergien und relativen Bandenintensitäten. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten anderer Veröffentlichungen mit aufgenommen worden. Da die letztgenannten Daten mit Hilfe konventioneller He-I Photoelektronenspektroskopie ermittelt wurden, ergeben sich Abweichungen zwischen den Intensitäten derselben Banden. Weiterhin enthalten sowohl die Spektren als auch die Tafeln einige zusätzliche Banden bzw. Ionisationspotentiale, die auf Grund der höheren Anregungsenergien bei der hier verwandten Meßmethode nachweisbar wurden. Eine detailliertere Diskussion folgt im Anschluß an diese Vorbetrachtungen.

Tafel 2 Photoelektronenspektroskopische Daten zu  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  und  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

RPES IP (eV)	relative Intensität	Zuordnung	PES IP (eV)	relative Intensität	Zuordnung
<u><math>\text{CFCl}_3</math></u>					
11,85	10	$a_2$	11,9 <sup>36</sup>	10 <sup>36</sup>	$a_1$ <sup>36</sup>
12,30	14	$e$	11,77 <sup>37</sup>	10 <sup>37</sup>	$1a_2$ <sup>37</sup>
13,0	18	$e$	12,2	14	$e$
13,5	19	$a_1$	12,16	13,5	$5e''$
15,0	17	$e$ C-Cl	13,0	15	$e \overline{\text{Cl}}$
18,3	9	$\left[ \begin{array}{l} e \text{ F} \\ a_1 \text{ C-F} \end{array} \right.$	12,95	13,5	$4e'$
			13,5	9	$a_2$
			13,46	12	$5a_1$
			15,0	8	$\pi e$ C-Cl
			15,04	12	$3e'$
			18,2	2	
			18,44	11	$4a_1$
<u><math>\text{CF}_3\text{Cl}</math></u>					
13,15	10	$e \text{ Cl}$	13,0	10	$e \overline{\text{Cl}}$
15,0	3	$a_1 \text{ C-Cl}$	15,0	2,5	$a_1 \text{ C-Cl}$
15,55	3	$a_2 \text{ F}$	15,55	2,5	$a_2 \overline{\text{F}}$
16,6	8	$e \text{ F}$	16,5	2,5	$e \text{ CF}_3\text{-F}$
17,5	6	$e \text{ F}$	17,4	3	$e \text{ F}$
20,1	2	$a_1 \text{ F}$			
21,2	4	$e \text{ C-F}$			
<u><math>\text{CF}_2\text{Cl}_2</math></u>					
12,55	10	$a_2, b_2$	12,3	10	$\overline{\text{Cl}}$
12,50	13	$a_1, b_1$	12,6	15	$\overline{\text{Cl}}$
13,20	13	$a_1, b_1$	13,2	14	$\overline{\text{Cl}}$
13,50	15	$a_1, b_1$	13,5	14	$\overline{\text{Cl}}$
14,35	11	$b_2 \text{ C-Cl}$	14,4	10	C-Cl
16,25	11	$\left[ \begin{array}{l} a_1 \text{ C-Cl} \\ b_2 \text{ F} \end{array} \right.$	16,0	7	C-Cl
17,10	6	$a_2 \text{ F}$			
19,20	8	$\left[ \begin{array}{l} b_1 \text{ F} \\ a_1 \text{ F} \end{array} \right.$	19,0	1,5	
20,0	6	$b_1 \text{ C-F}$			

$\text{CFCl}_3$  (Abb. 7)

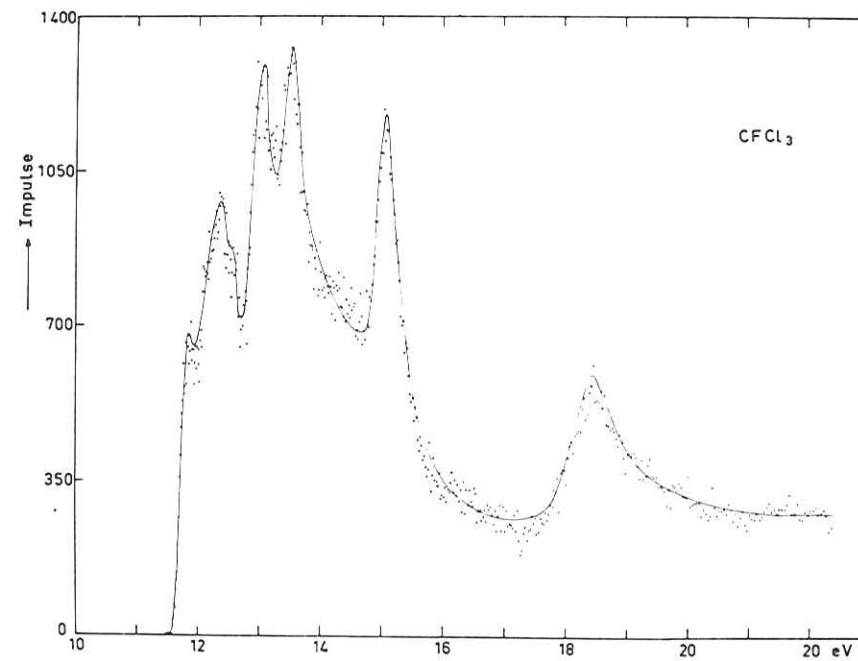


Abb. 7: Resonanzphotoelektronenspektrum von  $\text{CFCl}_3$  \*)

Begonnen werden soll mit diesem Molekül, da hierfür allein eine zuverlässige Klassifizierung des Spektrums vorliegt.<sup>37</sup> Diese Interpretation stimmt zumindest in der energetischen Reihenfolge der Orbitale mit der in einer älteren Veröffentlichung<sup>38</sup> zitierten überein. Gegenüber der Arbeit von Sandorfy und Mitarbeitern<sup>36</sup> ist die Reihenfolge der freien Chlororbitale  $a_1$  und  $a_2$  vertauscht, jedoch ist das niedrigste Ionisationspotential auf Grund seiner schmalen Elektronenbande erfahrungsgemäß<sup>41</sup> einem  $a_2$ -Orbital zuzuordnen. Eine Korrelation

\*) Bei den abgebildeten Spektren handelt es sich fast ausschließlich um ungeglättete Originalmeßkurven, wie sie punktweise vom rechnergesteuerten Plotter aufgetragen wurden. Im Falle der durch geringe Intensität bedingten starken statistischen Streuungen erfolgte eine zusätzlich eingefügte Glättung von Hand.



zu den entsprechenden Spektren von  $\text{CCl}_3\text{H}$  und  $\text{CH}_3\text{F}$  wird in Abb. 8 gezeigt.

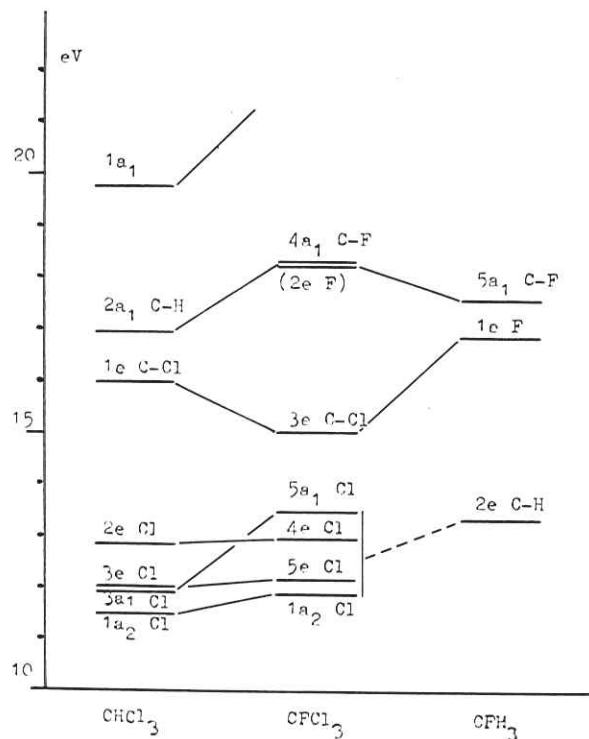


Abb. 8:  
Korrelationsdiagramm  
 $\text{CFCl}_3$

Die Verknüpfung des IP bei 18,3 eV mit einem  $a_1$ -Orbital ist offensichtlich nicht allein ausreichend, da die entsprechende Bande im Resonanzphotoelektronenspektrum zu intensiv und zu breit erscheint. Vermutlich trägt zu dieser Bande auch die Anregung des  $e\bar{F}$ -Orbitals bei, das auf Grund des allgemeinen Korrelationsdiagramms in diesem Energiebereich erwartet wird und wegen seiner zweifachen Entartung zu dieser intensiven Bande führen sollte. Ein weiteres wichtiges Merkmal stellt die auffallende Destabilisierung des  $e\text{C-Cl}$  Orbitals dar, die in der Instabilität des Molekülions gegenüber Chlorabspaltung eine bemerkenswerte Parallelität findet, wie im Abschnitt über die Photoionenspektren eingehender diskutiert wird.

$\text{CF}_3\text{Cl}$  (Abb. 9)

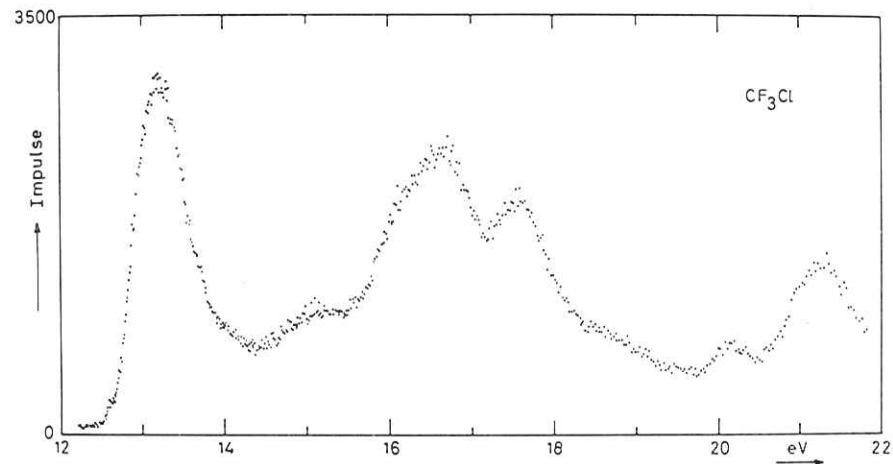


Abb. 9: Resonanzphotoelektronenspektrum von  $\text{CF}_3\text{Cl}$

Dieses Molekül besitzt ebenfalls  $C_{3v}$ -Symmetrie wie das  $\text{CFCl}_3$  und kann somit in eine vergleichende Betrachtung leichter als  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  einbezogen werden. In Tafel 2 sind die Ionisationspotentiale mit den relativen Intensitäten zusammen mit Referenzdaten aufgeführt, wie sie dem in Abb. 9 dargestellten Resonanzphotoelektronenspektrum entnommen wurden. Es konnten zwei neue Banden gefunden werden (20,1 und 21,2 eV). Eine Betrachtung des entsprechenden Korrelationsdiagramms (Abb. 10) zeigt unmittelbar einen Bezug zu den  $5a_1$  und  $3e$  Orbitalen des  $\text{CF}_3\text{H}$ . Diese sind in der Literatur<sup>38,40</sup> als vornehmlich  $\bar{F}$  bzw.  $\sigma$  C-F Orbitale charakterisiert worden. Ein Vergleich der Bandenintensitäten untereinander führt jedoch zur Annahme, daß dem zweifach entarteten  $e$ -Orbital die intensivere Bande bei 21,2 eV entspricht. (Diese Zuordnung wurde bereits früher vorgeschlagen<sup>38</sup>.)

Die Reihenfolge der Orbitale  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $e$  und  $e$  für wachsende Anregungsenergien ist bereits im zitierten Referenzartikel 42 ebenfalls durch vergleichende Betrachtungen des  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CF}_3\text{H}$  vorgeschlagen worden. Zumindest was die energetische Lage der beiden  $e$  F-Orbitale betrifft, wird diese Interpretation durch das vorliegende Resonanzphotoelektronenspektrum bestätigt. Die Intensität der zu dem freien Chlor  $e$ -Orbital gehörenden Bande, die durch einen starken Perfluoreffekt<sup>44</sup> sta-

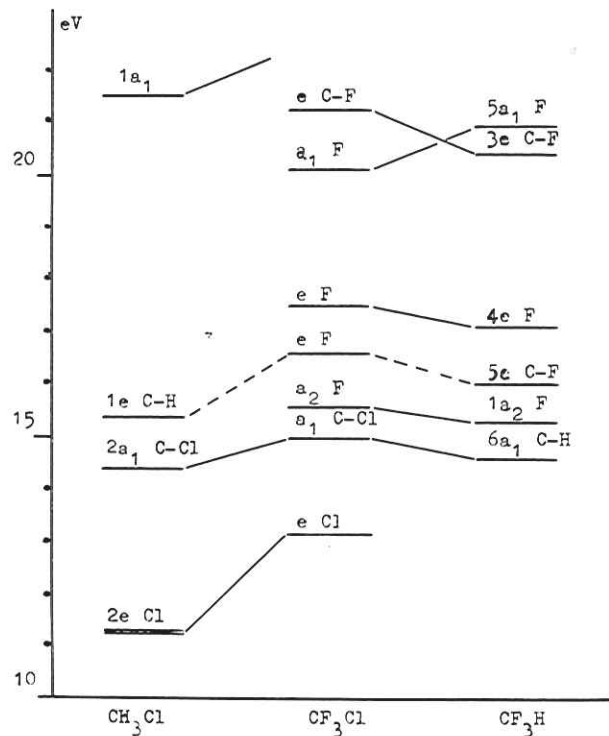


Abb. 10:  
Korrelationsdiagramm  
CF<sub>3</sub>Cl

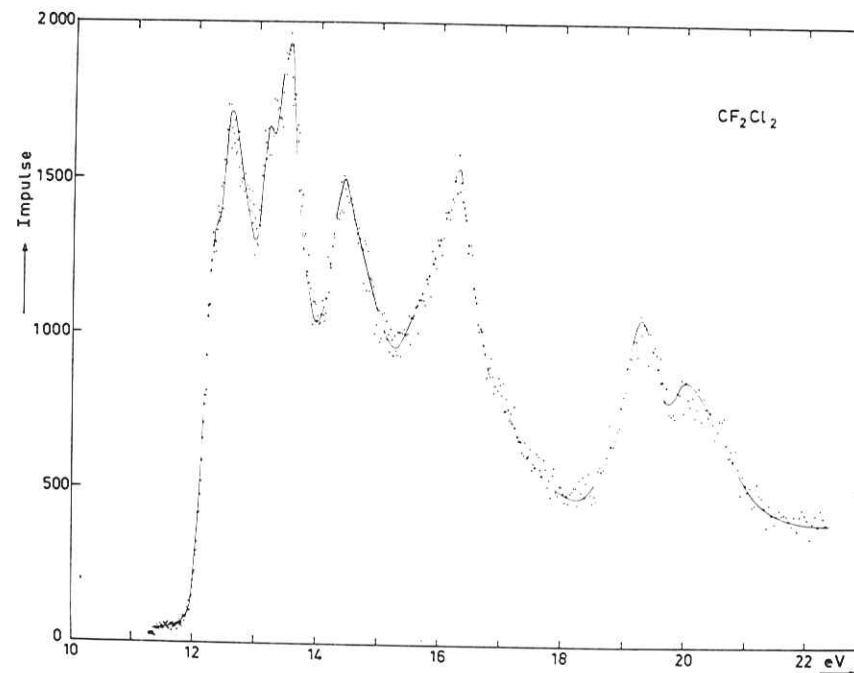


Abb. 11: Resonanzphotoelektronenspektrum von CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

bilisiert wird, erscheint, vermutlich durch Autoionisation verursacht, leicht überhöht (siehe: Absorptionsspektrum von CF<sub>3</sub>Cl).

CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Abb. 11)

CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hat C<sub>2v</sub>-Symmetrie und besitzt somit nur nicht entartete Orbitale (vergl. Tafel 1). Eine Korrelation zu den Nachbarmolekülen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> kann sich nur bedingt auf Symmetriebetrachtungen stützen, wie das in Abb. 7 gezeigte Diagramm offenbart. Auch die Klassifizierung der bereits mehrfach untersuchten Moleküle CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>38,45</sup> und CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>38,40</sup> ist nicht widerspruchsfrei, zumal die Ionisation energetisch eng benachbarter Orbitale zu nicht ausreichend auflösbaren Photoelektronenbanden führt.

In neueren ESCA-Untersuchungen an den Fluormethanen<sup>46,47</sup> sind diese Banden entfaltet und mit verschiedenen Modellrechnungen verglichen worden. Die Energiewerte aller, in den Diagrammen zum Vergleich herangezogenen Messungen an Fluormethanen

stützen sich auf diese Messungen, die Kennzeichnung der Orbitale stammt jedoch einheitlich aus einer früher erschienenen vergleichenden Betrachtung.<sup>38</sup> Die dort festgestellten Trends innerhalb von Methanen mit verschiedenen Halogensubstituenten finden sich in einer neueren Untersuchung<sup>41</sup> im wesentlichen bestätigt. Das in Abb. 12 gezeigte Korrelationsdiagramm wird durch ein weiteres, in Abb. 13 dargestelltes ergänzt, in dem insbesondere die Trends der Orbitalenergien untereinander beim Austausch von Chlor- gegen Fluoratome aufgezeigt werden sollen. Die Aussagekraft dieser Diagramme ist naturgemäß beschränkt, besonders die Reihenfolge energetisch eng benachbarter Orbitale kann nicht absolut zuverlässig angegeben werden. Dies wird eindrucksvoll beim Vergleich der durch Jahn-Teller-Wechselwirkung aufgespaltenen freien Chlor-Orbitale deutlich.<sup>\*)</sup> Trotzdem ist ein gemeinsamer Trend unter allen perhalogenierten Methanen aus dem Diagramm in Abb.13 ersichtlich:

\*) In einer kritischen Überarbeitung der PES zum CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>45</sup> wird für die untersten 4 Ionisationspotentiale die energetische Reihenfolge b<sub>2</sub>, b<sub>1</sub> und a<sub>1</sub>+a<sub>2</sub> vorgeschlagen. In derselben Veröffentlichung ergibt sich gegenüber der Arbeit von Potts et al.<sup>38</sup> auch eine andere Reihenfolge für CHCl<sub>3</sub>: a<sub>2</sub>, e, a<sub>1</sub> und e.

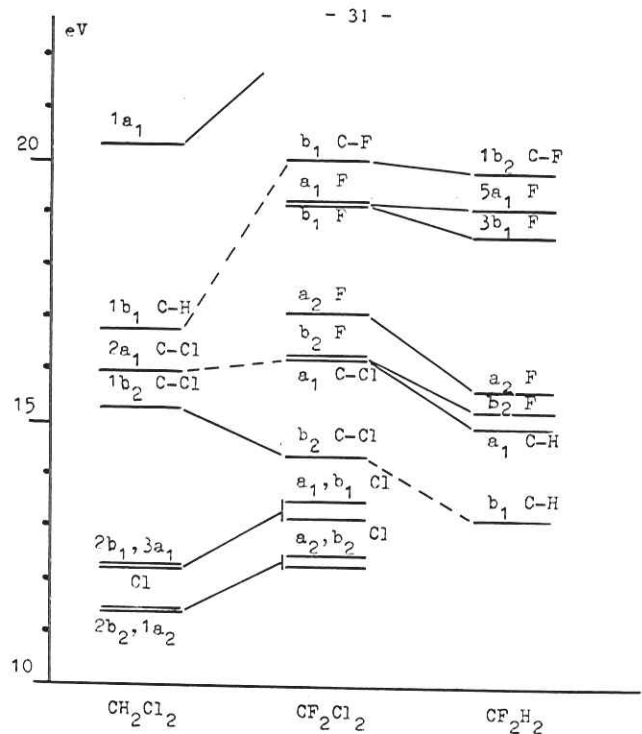


Abb. 12:  
Korrelationsdiagramm  
CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

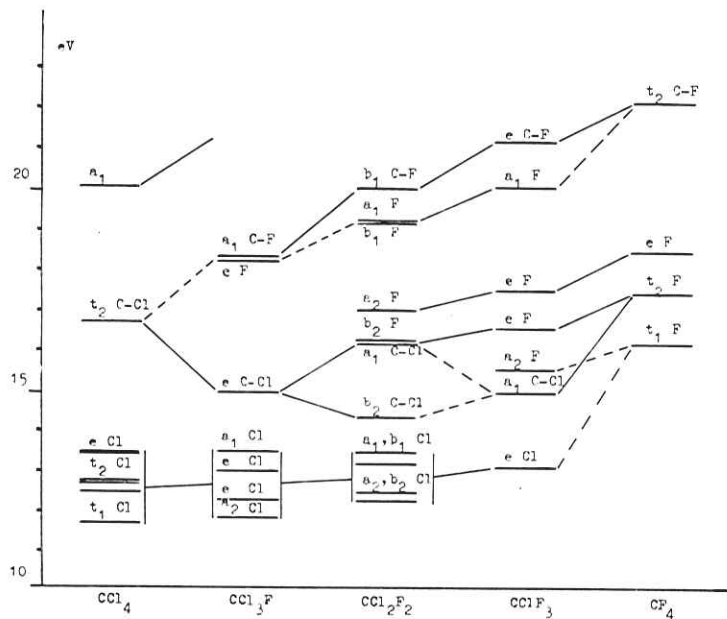


Abb. 13:  
Korrelationsdiagramm  
CF<sub>3</sub>Cl-CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-  
CFCl<sub>3</sub>

Die Energie der Ionisationspotentiale wird anfangs von den freien und dann von den bindenden Halogenorbitalen bestimmt, wobei aus Chlororbitalen grundsätzlich vor denen des Fluors ionisiert zu werden scheint. In Analogie hierzu ist bereits der einzige Versuch zu einer vagen Interpretation des Photoelektronenspektrums von CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Tafel 2) gemacht worden.<sup>1</sup>

#### 4.2 Die Photoabsorptionsspektren von CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CFC1<sub>3</sub>

Die hier vorliegenden Absorptionsspektren wurden mit der im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Anordnung aufgenommen. Da eine absolute Messung des Gasdrucks innerhalb der Absorptionzelle technisch nicht möglich war, konnte eine unmittelbare Bestimmung des absoluten Absorptionsquerschnitts nicht erfolgen. Glücklicherweise gibt es zu einer Reihe von Molekülen, darunter auch CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CFC1<sub>3</sub>, aktinometrische Bestimmungen des Photoabsorptionsquerschnitts und der Photoionisationsquantenausbeute, die mit Hilfe von Linienlichtquellen (HeI und Ne) gemessen und vom NBS in Washington<sup>16</sup> veröffentlicht worden sind. Für den Absorptionsquerschnitt bei ca. 740 Å (Ne-Dublett) wurde eine Meßgenauigkeit von 5 % angegeben.

Wegen der günstigen experimentellen Bedingungen, wie hoher Druckkonstanz während der Messungen und der linienfreien Lichtquelle erschien es naheliegend, die gemessenen relativen Absorptionsquerschnitte mit Hilfe der oben zitierten Absolutmessungen zu normalisieren. Ein Vergleich mit höher aufgelösten Spektren<sup>48</sup> zeigt, daß wegen der den Spektren eigentümlichen diffusen Bandenstruktur im betrachteten Energiebereich die Bestimmung des Absorptionsquerschnitts nicht unter dem begrenzten Auflösungsvermögen (ca. 2 Å) des Monochromators leiden sollte. Eine Neuvermessung der Absorptionsspektren erwies sich bereits aus der spektralen Unzulänglichkeit der bei der einzig veröffentlichten Arbeit<sup>48</sup> verwendeten Edelgas-Entladungslampen<sup>49</sup> als angebracht. So ergeben sich beispielsweise gegenüber den hier gemessenen Spektren dort im Bereich 16 - 20 eV wesentlich verringerte Absorptionsquerschnitte<sup>\*</sup>). Zum anderen weisen die neueren Messungen eine deutlich differenziertere Struktur der Absorptionsbanden im Bereich 9 - 13 eV auf, wie die in den Abb. 14 - 16 wiedergegebenen Absorptionsspektren zeigen.

<sup>\*</sup>) In einer neuesten Veröffentlichung<sup>50</sup> wird ein Photoabsorptionsquerschnitt von 80,3 ± 2,4 Mbn für CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 12,22 eV zitiert, dieser Wert ist etwa 18 % kleiner als der hier gemessene.

In Tafel 3 sind die Anregungsenergien und Absorptionsquerschnitte der Intensitätsmaxima zu den Spektren aufgelistet. Eine Diskussion der Spektren erfolgt in den folgenden Abschnitten.

Tafel 3: Absorptionsmaxima von  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$  im Energiebereich 9-25 eV

$\text{CF}_3\text{Cl}$		$\text{CF}_2\text{Cl}_2$		$\text{CFCl}_3$	
E (eV)	$\sigma(10^{-18} \text{ cm}^2)$	E (eV)	$\sigma(10^{-18} \text{ cm}^2)$	E (eV)	$\sigma(10^{-18} \text{ cm}^2)$
9,60	43	9,35	30	9,30	45
10,60	18	9,80	121	9,78	163
11,51	74	10,50	80	10,12	112
13,31	86	10,80	100	10,50	137
14,76	58	11,24	100	10,65	108
16,27	85	11,50	99	11,15	102
17,33	88	11,80	98	11,28	110
18,25	91	12,10	103	11,50	118
18,7	93	12,75	110	12,05	122
19,5	91	12,90	112	12,60	134
		14,7	117	12,85	132
		16,5	119	13,60	155
		19,2	126	15,0	180
				16,7	168
				20,0	155

Wie bereits in dem einführenden Teil dieser Arbeit angedeutet, bestehen in der VUV-Spektroskopie neue, gravierende Schwierigkeiten, die sie von der herkömmlichen UV-Spektroskopie unterscheiden: Die Dichte der Valenzzustände nimmt beträchtlich zu so daß einfache Modellrechnungen zur Interpretation nicht ausreichen. Zum anderen jedoch besteht eine noch wesentlich stärkere Zunahme der Rydberganregungen. Zusätzlich treten die Kontinua der dissoziativen Zustände und oberhalb der Ionisierungsgrenze die der Molekülionenzustände immer stärker hervor.

Dies dürften die Gründe dafür sein, daß es ein umfassendes theoretisches System zur Interpretation von VUV-Spektren mehratomiger Moleküle noch nicht gibt. Bereits die bloße Unterscheidung der Rydberg- von den Valenzübergängen ist nicht unproblematisch, da eine eventuelle Kopplung der entsprechenden Zustände untereinander nicht von vornherein ausgeschlossen werden kann. Erwartungsgemäß sollten Rydbergübergänge aufgrund ihrer charakteristischen Serienbildung (vergl. Gleich. (29)) ohne größere Schwierigkeiten identifiziert werden können, jedoch finden sich in organischen Molekülen nur selten

genügend ausgeprägte Serien, die eine eindeutige Zuordnung erlauben. Hierzu gibt es verschiedene Gründe:

Auflösbare Rydbergserien werden vor allem bei der Anregung nichtbindender oder nur schwach an der Bindung beteiligter Molekülorbitale erwartet. Typisch hierfür sind etwa die freien n-Orbitale sauerstoff- oder halogensubstituierter Kohlenwasserstoffe. Aber auch die Anregung der  $\pi$ -Orbitale in ungesättigten Verbindungen liefern Rydbergserien<sup>51</sup>. Daß diese Bedingungen allein nicht auszureichen brauchen, zeigt besonders auffällig die Gruppe der hier zu untersuchenden Moleküle: Beim  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$  zeigte die energetische Aufspaltung entarteter nichtbindender Chlor- und Fluororbitale im Photoelektronen-Korrelationsdiagramm (Abb. 13), daß die Molekülionen einer gewissen Instabilität gegenüber Konfigurationswechselwirkungen, wie z.B. dem Jahn-Teller-Effekt<sup>43</sup>, unterliegen. Wegen der zu vernachlässigenden Bindungseigenschaften hochangeregter Rydbergelctronen wirken sich diese Instabilitäten bereits auf die höheren Mitglieder der zu den entsprechenden Ionenzuständen konvergierenden Rydbergserie aus. Dadurch erscheinen diese Rydbergübergänge im Absorptionsspektrum ebenso unscharf wie die den Ionisationspotentialen entsprechenden Banden im Photoelektronenspektrum. Hinzu kommt noch die zusätzliche, mögliche Aufspaltung der Zustände durch Spin-Bahn-Wechselwirkung: Ist sie noch beim Fluor vernachlässigbar klein, so sollte sie beim Chlor bis zu 0,1 eV betragen.<sup>42</sup>

Bei Rydbergübergängen sinkt die Oszillatorstärke  $f_n$  bei steigender Hauptquantenzahl n gemäß<sup>1</sup>

$$f_n \sim \frac{1}{(n-\delta)^3} \quad (30)$$

Naturngemäß führt eine Energieverbreiterung bei unveränderter Oszillatorstärke zu einer Verminderung der Resonanzpeakhöhe (vergl. Fußnote auf S. 35). Zusammen mit dem oben diskutierten ergibt sich daraus für die höheren Rydbergübergänge, daß sie sich zunehmend schwächer vom Untergrund im Spektrum trennen lassen. Eine Interpretation beschränkt sich daher zumeist auf die ersten (oft auch nur das erste) Glieder einer Serie.

Ebenso wie Valenzübergänge tritt die Anregung dieser ersten Glieder in Form relativ breiter Banden im Spektrum in Erscheinung, was die Unterscheidung erschwert. Es ist jedoch möglich, ein zusätzliches Unterscheidungskriterium über einen Vergleich der Oszillatorstärken zu erhalten: Selbst die energetisch tiefstliegenden Glieder einer Rydbergserie weisen pro Grad der Entartung keine höhere Oszillator-

stärke als 0,08 auf<sup>1</sup>, während für Valenzübergänge Werte von  $f_o = 0,3 - 1,0$  nicht ungewöhnlich sind.

Durch die Kenntnis absoluter Absorptionsquerschnitte werden in der vorliegenden Arbeit die Oszillatorstärken für einige diskrete Strukturen bestimmbar.\*)

Rydbergserien von Atomen oder Molekülen, die zum selben Ionenzustand konvergieren, unterscheiden sich durch den Bahndrehimpuls des Rydbergelktrons. Dieses drückt sich in einem verschieden großen Quantendefekt  $\delta_1$  in den Termwerten T aus:

$$T_{n,l} = E - IP = \frac{Ry}{(n-\delta_1)^2} \quad (31)$$

So ist etwa für die aus Elementen von H bis F zusammengesetzten Moleküle im allgemeinen  $\delta \approx 0,9, 0,5$  und  $0,1$  für s-, p- bzw. d-Rydbergorbitale<sup>4,3</sup>. Es wurde jedoch bereits früher entdeckt, daß die den energetisch tiefstliegenden Rydbergübergängen entsprechenden höchsten Termwerte in einfachen Kohlenwasserstoffen dem Wert des Wasserstoffatoms ( $T_2 \approx 3,4$  eV) nahe kommen (Scheibesche Regel)<sup>5,2</sup>. Naturgemäß sind dieses die 3s-Rydbergorbitale. Wegen der größeren Kern-Aufenthaltswahrscheinlichkeit werden ihre Termwerte stärker von dem Einbau chromophorer Gruppen in die Kohlenwasserstoffe beeinflusst als die der np- oder gar der nd-Orbitale.<sup>1</sup> Während für die jeweils höchsten p- und d-Terme die Werte nur begrenzt variieren:<sup>1</sup>

$$T_p \approx 2,5 \text{ eV, und } T_d \approx 1,5 \text{ eV,}$$

lassen sich die entsprechenden s-Terme mit Hilfe folgender Formel abschätzen:<sup>1</sup>

$$T_s = \sum_i \frac{n_i}{N} \left( \frac{Ry}{9N} + Q_i \right) \quad (32)$$

$$n_i = \text{Anzahl gleicher Atome außer H; } N = \sum_i n_i$$

Unter Benutzung empirischer Daten für die Atom-Termwerte  $Q_i$ <sup>1</sup>, errechnet sich für die drei Moleküle:

$$T_s(\text{CF}_3\text{Cl}) = 3,82 \text{ eV, } T_s(\text{CF}_2\text{Cl}_2) = 3,65 \text{ eV, } T_s(\text{CFCl}_3) = 3,48 \text{ eV}$$

\*) Die Absorptionspeaks unterhalb des Ionisierungseinsatzes lassen sich mit Hilfe von Gauß-Funktionen mit der Resonanzpeakhöhe  $\sigma_{\text{max}}$  und der Halbwertsbreite  $\Delta E_{1/2}$  approximieren. Aus Gleichung (6) ergibt sich dann

$$f_o \approx 9,114 \cdot 10^{-3} \int_0^{\infty} \sigma(E) dE \approx 9,70 \cdot 10^{-3} \sigma_{\text{max}} \Delta E_{1/2} \quad (\text{mit } \Delta E_{1/2} \ll E_o)$$

wobei  $(\sigma) = \text{Mbn, } (E) = \text{eV}$

Die in Tafel 3 aufgeführten Anregungsenergien der Absorptionsmaxima lassen sich mit den gemessenen Ionisationspotentialen aus Tafel 2 zu einer Reihe von möglichen Termwerten kombinieren, die den oben aufgeführten Abschätzungen für die höchsten s-, p- und d-Terme möglichst nahe kommen. Dies soll im einzelnen für die untersuchten Moleküle näher diskutiert werden.

CF<sub>3</sub>Cl (Abb. 14)

IP (eV)	hν(eV)	T (eV)	mutmaßl. Zuordnung
13,15	9,60	3,55	e→4s
	10,60	2,55	→4p
	11,51	1,64	→4d
15,0	11,51	3,5	a <sub>1</sub> →4s
	13,31	1,7	→4d
15,55	13,31	2,24	a <sub>2</sub> →3p
16,6	13,31	3,29	e→3s

Die nebenstehende Korrelation (Tafel 4) beschränkt sich auf eine mutmaßliche Zuordnung der vier ausgeprägten Maxima im niederenergetischen Bereich. Ungewöhnlich hoch ist die Oszillatorstärke zu den intensiven Absorptionsbanden bei 9,60, 11,51 und 13,31 eV: sie liegt zwischen 0,2 und 0,4. Insbesondere die Anregung aus den nicht entarteten Orbitalen a<sub>1</sub> und a<sub>2</sub> dürften für

Tafel 4

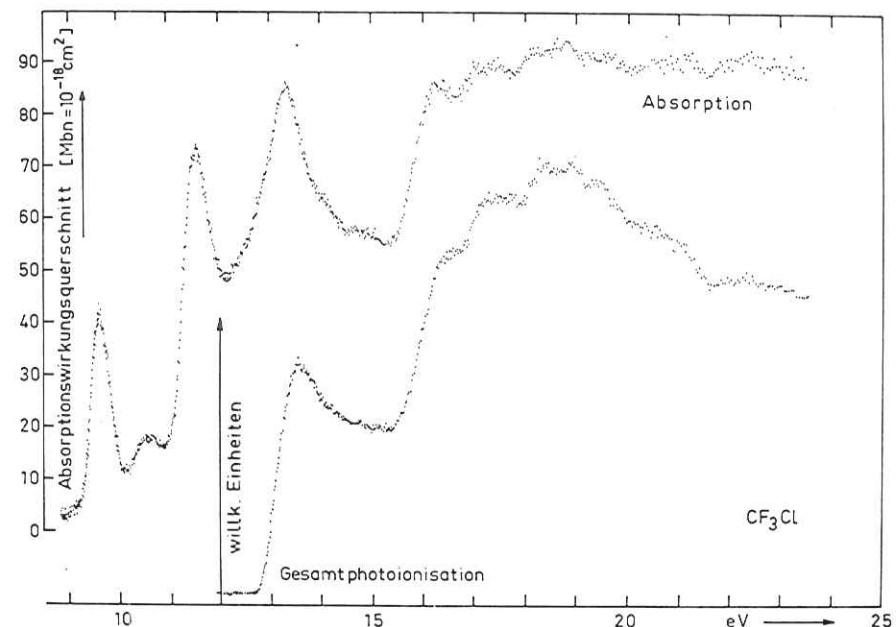


Abb. 14: Absorptions- und Gesamtphotoionisationsspektrum von CF<sub>3</sub>Cl

reine Rydbergübergänge nicht zu derartig intensiven Banden führen. Auffallend ist dabei, wie in einer jüngeren Betrachtung festgestellt wurde, die Verschiebung der ns-Terme zu niedrigeren Werten.<sup>53</sup> Dort wurde vom Autor eine Konfigurationswechselwirkung zwischen Rydberg- und Valenzzuständen vermutet, was auch die hohen Intensitäten erklären könnte. Eine genauere Untersuchung setzt jedoch eine ausreichende Beschreibung dieses Valenzzustandes voraus.

Im Energiebereich oberhalb 16 eV erscheinen schwach weitere Strukturen. Wegen des dort intensiven Ionisationskontinuums (vergl. Gesamtphotoionisationsspektrum) kann über Oszillatorstärken keine Aussage gemacht werden. Von Sandorfy und Mitarbeitern existiert eine Zuordnung des gesamten Spektrums zu mutmaßlichen Rydbergübergängen<sup>48</sup>, die sich im niederenergetischen Bereich weitgehend mit der oben diskutierten deckt.

CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Das in Abb. 15 gezeigte Spektrum weist im Bereich 9 - 14 eV ausgeprägte Strukturen auf. (Die Maxima sind zusammen mit ihren Absorptionsquerschnitten in Tafel 3 aufgeführt.) Besonders auffallend ist das intensive scharfe Maximum bei 9,80 eV, dem

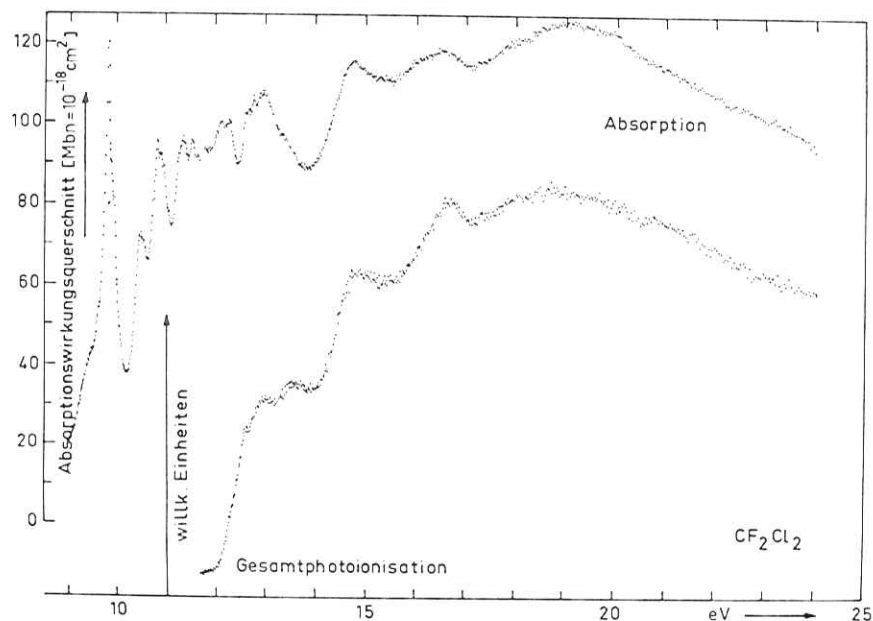


Abb. 15: Absorptions- und Gesamtphotoionisationsspektrum von CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

eine Oszillatorstärke von  $f \approx 0,35$  zugeschrieben werden kann. Auch die nächsten sich anschließenden Maxima dürften Oszillatorstärken zwischen 0,1 und 0,25 besitzen. Wieder taucht die Frage nach der Natur solcher intensiver Absorptionsbanden auf. Da es bei Molekülen mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie keine mehrfach entarteten Zustände gibt, ist eine mögliche Ursache die Überlagerung energetisch eng benachbarter Zustände, zumal die vier energetisch tieflegendsten Photoelektronenbanden (siehe Abb. 15) relativ eng zusammen liegen.

IP (eV)	hν (eV)	T (eV)	mutmaßl. Zuordnung
12,25	9,80	2,45	a <sub>2</sub> , b <sub>2</sub> → 4p
12,50		2,70	→ 4p
13,20		3,40	a <sub>1</sub> , b <sub>1</sub> → 4s
	10,50	2,70	→ 4p
	10,80	2,40	→ 4p
13,50	9,80	3,70	→ 4s
	10,80	2,40	→ 4p
14,35		3,55	b <sub>2</sub> → 4s
	11,80	2,55	→ 4p
16,25	12,75	3,50	a <sub>1</sub> , b <sub>2</sub> → 3s, 4s
17,1	14,7	2,4	a <sub>2</sub> → 3p

Die Zuordnung in der Tafel 5 hält sich im wesentlichen an eine frühere von Sandorfy und Mitarbeitern<sup>48</sup>; lediglich die letzten vier Zeilen weichen hiervon ab. Die hier gemessenen Spektren wiesen in diesem Anregungsbereich differenziertere Strukturen auf.

Das Symmetrieverbot a<sub>2</sub>/ns<sup>43</sup> kann bei keinem der Übergänge als verletzt angesehen werden, wenn die Zuordnung der Ionisationspotentiale aus dem Resonanzphotoelektronenspektrum als richtig vorausgesetzt wird.

Tafel 5

Nach der Tabelle lassen sich die meisten der intensiven Maxima auf mehrere voneinander unabhängige Rydbergübergänge zurückführen. Besonders auffällig zeigt sich dies am ausgeprägten Maximum bei 9,80 eV, wo insgesamt acht verschiedene Übergänge möglich sind. In welchem Maße diese Beobachtung die hohen Oszillatorstärken erklärt oder ob eine zusätzliche Kopplung von Rydberg- mit Valenzzuständen vorliegt, kann von hier aus nicht geklärt werden.

CFCl<sub>3</sub> (Abb. 16)

Die Absorptionsquerschnitte für dieses Molekül erreichen von allen dreien die weitest aus höchsten Werte (vergl. Tafel 3), wie es aufgrund der höheren Anzahl von Valenzelektronen zu erwarten ist. Gegenüber CF<sub>3</sub>Cl finden sich bei diesem Molekül gleicher Symmetrie (C<sub>3v</sub>) wesentlich mehr aufgelöste Absorptionsmaxima im Bereich 9 - 14 eV. Es lassen sich etwa 12 relative Maxima gegenüber 8 beim CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und nur 4 beim CF<sub>3</sub>Cl erkennen. Dieses korreliert auffällig mit der Zahl freier (off-axis) p-Elektronen aller Chloratome. Ein Trend, der im CCl<sub>4</sub> keine Fortsetzung findet.<sup>1</sup>

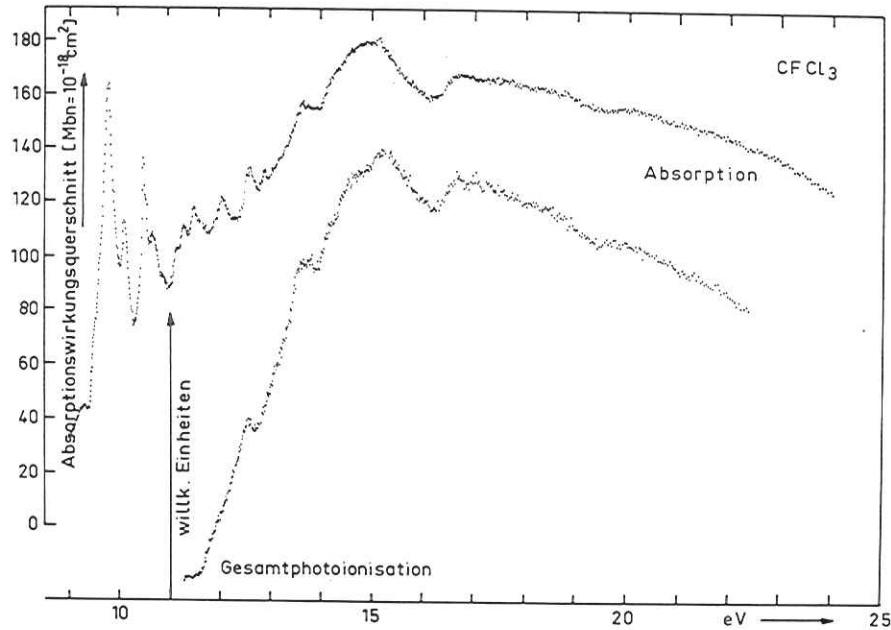


Abb. 16: Absorptions- und Gesamtphotoionisationsspektrum von  $\text{CFCl}_3$

Wie bei den zuvor besprochenen Molekülen lassen sich aus den tabellierten Termen eine Reihe von mutmaßlichen Zuordnungen ableiten.

Infolge leicht unterschiedlicher Termwerte weicht die vorliegende mutmaßliche Zuordnung (Tafel 6) von der Sandorfys<sup>48</sup> in wenigen Punkten ab. Ebenso ergeben sich Differenzen gegenüber einer jüngeren Betrachtung, die nur die Absorptionsmaxima bei niedrigen Anregungsenergien umfaßt<sup>53</sup>. (In der nachfolgenden Zuordnung wurde sich enger an die Abschätzungen gehalten).

Wie beim  $\text{CF}_3\text{Cl}$  und  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  schließt das Übergangsverbot  $a_2 \rightarrow ns$  keine der genannten Anregungen in  $\text{CFCl}_3$  aus.

Auffallend sind wiederum die ungewöhnlich hohen Oszillatorstärken für eine Reihe von Absorptionsmaxima im niederenergetischen Bereich. Im Falle des  $\text{CFCl}_3$  kommt z.B. dem Peak bei 9,78 eV ein  $f \approx 0,4$  zu! Auch hier dürfte die Ursache in der Über-

IP (eV)	h $\nu$ (eV)	T (eV)	mutmaßl. Zuordnung
11,85	9,30	2,55	$a_2 \rightarrow 4p$
12,30	9,78	2,52	$e \rightarrow 4p$
	10,65	1,65	$\rightarrow 4d$
13,0	9,30	3,7	$e \rightarrow 4s$
	9,78	3,2	$\rightarrow 4s$
	10,65	2,4	$\rightarrow 4p$
	11,50	1,5	$\rightarrow 4d$
13,5	9,78	3,7	$a_1 \rightarrow 4s$
	10,12	3,4	$\rightarrow 4s$
	11,15	2,4	$\rightarrow 4p$
	12,05	1,5	$\rightarrow 4d$
15,0	11,50	3,5	$e \rightarrow 4s$
	12,60	2,4	$\rightarrow 4p$
	13,60	1,4	$\rightarrow 4d$
18,3	15,0	3,3	$a_1, e \rightarrow 3s$
	16,7	1,6	$\rightarrow 3d$

Tafel 6

lagerung nicht auflösbarer Übergänge zu suchen sein. Merkwürdigerweise befindet sich in allen drei Spektren unmittelbar in der Nähe des ausgesprägten Maximums im niederenergetischen Bereich ein deutlich schwächeres Maximum, dessen Oszillatorstärke  $f \approx 0,1$  nicht überschreitet, was nach den theoretischen Voraussagen eher typisch für Rydbergübergänge sein sollte.

Wie auch bei den anderen Molekülen wurde von einer Interpretation des relativ unstrukturierten Energiebereichs oberhalb 15 eV in den Absorptionsspektren Abstand genommen, da wegen des intensiven Ionisationskontinuums der Verlauf des Spektrums dort ungenauer zu bestimmen ist.

#### 4.3 Die Gesamtphotoionisationsspektren von $\text{CF}_3\text{Cl}$ , $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ und $\text{CFCl}_3$

In den Abbildungen zu den Absorptionsspektren sind zusätzlich die entsprechenden Gesamtionisationsspektren enthalten. Sie stellen den relativen, also nicht normalisierten oder kalibrierten Verlauf des Gesamtionenstroms dar, wie er nach Abschaltung des Massentrennsystems mit dem Ionenspektrometer (Massenfilter) aufgezeichnet wurde. Mit Hilfe bekannter Photoionisations-Quantenausbeuten<sup>16</sup> und absoluten Absorptionsquerschnitten besteht prinzipiell die Möglichkeit, Angaben zum Ionisationsquerschnitt zu machen. Für die drei Moleküle  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$  werden Quantenausbeuten von 0,89, 0,96 bzw. 0,94 bei der Anregungsenergie des Neondubletts (16,75 eV) angegeben. Erfahrungsgemäß sollte sich der Photoionisationsquerschnitt dem der Absorption bei höheren Anregungsenergien angleichen. Dies findet man im Verlauf der jeweiligen Spektren bestätigt. Lediglich im Falle des  $\text{CF}_3\text{Cl}$  ergibt sich oberhalb von 20 eV ein deutlicher Abfall der Photoionisationskurve. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung wäre in einer verminderten Transmission des Massenanalysators (Quadrupolmassenfilter mit Ionenquelle) gegenüber Ionenfragmenten mit nicht zu vernachlässigender Anfangsgeschwindigkeit zu suchen, wie sie besonders bei kleinen Ionenmassen auftreten. Inwieweit dieser Aspekt

auch bei der Betrachtung der beiden anderen Moleküle zu berücksichtigen ist, läßt sich nicht ganz übersehen. Angesichts dieses Umstands erscheint eine direkte Normalisierung der Gesamtphotoionisationsspektren nicht sinnvoll.

Zu niedrigeren Anregungsenergien verringert sich der Anteil der Ionisation am Absorptionsquerschnitt, bis er am Ionisationspotential verschwindet. Bekanntermaßen wächst mit der Anzahl dicht aufeinanderfolgender Ionisationspotentiale (siehe RPES) auch die Dichte des Ionisationskontinuums, d.h. die Wahrscheinlichkeit der direkten Ionisationen wächst stetig mit der Anregungsenergie. Gleichzeitig wächst mit der Dichte der Ionenzustände auch die Wahrscheinlichkeit, daß hochangeregte ("super excited<sup>3)</sup>") Molekülzustände über einen strahlungslosen Übergang, die Autoionisation, in dieses Kontinuum übergehen. Eine umfassende Theorie zu diesem Phänomen ist erst in jüngerer Zeit erarbeitet worden (Fano-Mies-Theorie<sup>54)</sup>). In den vorliegenden Spektren lassen sich Autoionisationen an den peakförmigen Strukturen deutlich erkennen.

Da das Gesamtphotoionisationsspektrum als das Primärspektrum für die Ionenfragmentierungsspektren (Photoionenspektren) angesehen werden kann, kommt diesem in Hinsicht auf eine Interpretation etwaiger Strukturen in den Photoionenspektren eine wichtige Rolle zu.

Gesamtphotoionisationsspektren (PI) zu den gemischten Fluoro-Chloro-Methanen sind bisher nicht veröffentlicht worden, lediglich die Ionisationspotentiale aus solchen Messungen sind bekannt.<sup>55</sup> Die dort mitgeteilten Werte erscheinen gegenüber den hier gemessenen deutlich höher:

	PI	PI <sup>55</sup>	PES (adiab.)	
Tafel 7	CF <sub>3</sub> Cl	12,55	12,91±0,03 eV	12,45 <sup>36</sup>
	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	11,75	12,31±0,05	11,85 <sup>36</sup>
	CFCl <sub>3</sub>	11,65	11,77±0,02	11,55 <sup>36,37</sup>

Infolge des schwachen kontinuierlichen Anstiegs der Spektren im Auftrettsgebiet ist eine zuverlässige Bestimmung des Ionisierungspotentials schwierig. Bei unzureichender Empfindlichkeit des Ionennachweissystems (etwa durch zu hohem Rauschpegel eines Elektrometerverstäärkers) können leicht überhöhte Ionisationspotentiale gemessen werden. Im Vergleich zu adiabatischen Ionisationspotentiale, wie sie aus Photoelektronenspektren (PES) entnommen wurden, sind diese Abweichungen erheblich kleiner.

Erwartungsgemäß sollte die Anregung stabiler Ionengrundzustände an einem stufenförmigen Einsatz der Photoionisation zu erkennen sein, während ein allmählicher Anstieg ein Anzeichen für die Instabilität des Molekülions sein kann. Ein ähnliches Verhalten ist bereits seit längerer Zeit vom CF<sub>4</sub> und vom CCl<sub>4</sub> bekannt; dort sind keine stabilen Molekülionen beobachtet worden.<sup>10</sup> Eine zusammenhängende Diskussion dieser Fragen soll in dem nun folgenden Teil über die Photoionenspektren erfolgen.

#### 4.4 Die Photoionenspektren von CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CFCl<sub>3</sub>

Wie bereits eine Betrachtung der Photoelektronen- bzw. Resonanzphotoelektronenspektren sowie der Gesamtphotoionisationsspektren aller drei Verbindungen gezeigt hat, vermißt man die charakteristischen Merkmale für ein stabiles Molekülion: Vibrationsstrukturen auf den PE-Banden und stufenförmiger Verlauf der Photoionisation im Schwellengebiet. Dieser Befund scheint für die perhalogenierten Methane charakteristisch zu sein.<sup>10,56,57</sup> Eine Fragmentierung in das stabile CF<sub>3</sub><sup>+</sup> bzw. CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion wird vornehmlich beobachtet.

Diese Ionen sind durch sechs pπ-Elektronen resonanzstabilisiert und höchstwahrscheinlich planar.<sup>44</sup> Die Auftrettspotentiale der Ionen CF<sub>3</sub><sup>+</sup> bzw. CCl<sub>3</sub><sup>+</sup> korrelieren mit den adiabatischen Ionisationspotentialen des entsprechenden Moleküls CF<sub>4</sub> bzw. CCl<sub>4</sub>. Es liegt die Vermutung nahe, daß beim niedrigsten Ionisationspotential eine C-F bzw. C-Cl dissoziative Potentialhyperfläche des jeweiligen Molekülions erreicht wird.<sup>10</sup> Im Widerspruch hierzu befindet sich eine andere Interpretation<sup>39</sup>: Demnach wird im primären Anregungsschritt ein neutraler dissoziativer Molekülzustand angeregt, der zur Bildung neutraler CF<sub>3</sub><sup>-</sup> bzw. CCl<sub>3</sub><sup>-</sup>Radikale führt. Diese werden anschließend ionisiert. Die Autoren machen jedoch keine Angaben über die Art dieses Ionisationsschritts. Die Interpretation stützt sich auf MO-SCF-Rechnungen<sup>\*</sup>), wonach der energieärmste Molekülionenzustand stabil sein muß, jedoch erst bei höheren Anregungsenergien beobachtet werden sollte.

Massenspektrometrische Untersuchungen der photodissoziativen Ionisation sind nur vom CF<sub>3</sub>Cl bekannt<sup>56,57</sup>. Lediglich in einer Veröffentlichung wird das Ionisationspotential und das Auftrettspotential von CF<sub>3</sub><sup>+</sup> aus CF<sub>3</sub>Cl angegeben; vollständige Spektren wurden dort nicht gezeigt.<sup>56</sup>

\*) Daß Modellrechnungen manchmal nicht ohne Problematik sind, wird gerade am Beispiel des CCl<sub>4</sub> und seines Molekülions CCl<sub>4</sub><sup>+</sup> in einer neueren Arbeit<sup>10</sup> deutlich: CNDO/2-Rechnungen ergaben für beide als Konformation eine trigonale Pyramide!



Mit Hilfe von Elektronenstoßanregung wurden bereits früher  $\text{CF}_3\text{Cl}$ <sup>58</sup> und  $\text{CFCl}_3$ <sup>59</sup> untersucht, auch hier wurden lediglich die Ionisationspotentiale bzw. die Aufttrittspotentiale einiger Fragmentionen mitgeteilt. Erfahrungsgemäß besitzen Aufttrittspotentialmessungen mit Elektronenstoßanregung eine etwas größere Meß- und Ableseunsicherheit. In den zitierten Arbeiten wurde nur mit unzureichend monochromatisierten Elektronen angeregt. In Hinsicht auf die vorliegenden Messungen ist die integrale Bestimmung kinetischer Anfangsenergien von Fragmentkationen, wie sie in einer der Arbeiten<sup>58</sup> mit 70 eV-Elektronen durchgeführt wurden, wichtiger.

Einer der Hauptgesichtspunkte für die massenspektrometrischen Untersuchungen der Trifluor-Kohlenwasserstoffe - und damit von  $\text{CF}_3\text{Cl}$  - ist die Bestimmung des Ionisationspotentials des  $\text{CF}_3$ -Radikals gewesen, denn wegen der außerordentlichen Instabilität des freien  $\text{CF}_3$ -Radikals sind direkte Messungen des IP nur beschränkt zuverlässig. Eine ähnliche Begründung findet sich auch für das  $\text{CF}_2$ -Molekülfragment.

Da mit Hilfe der thermodynamischen Energiebilanz (vgl. Gl. (23)) eine Korrelation zu benachbarten dissoziativen Prozessen leicht hergestellt werden kann, ist die Messung einer Reihe verwandter Moleküle, wie etwa  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$ , auch in Hinblick auf die oben angedeuteten Gesichtspunkte von Interesse.

Wie im vorhergehenden Kapitel erläutert, finden sich in den Gesamtphotoionisationspektren zu allen drei Molekülen im Bereich unterhalb 16 eV ausgeprägte Autoionisationsstrukturen. Es lassen sich naturgemäß diese Strukturen bis in die Fragmentionenspektren mehr oder weniger ausgeprägt verfolgen. Eine Interpretation der einzelnen Photoionenspektren könnte sich leicht in der bloßen Verifizierung dieser autoionisierenden Zustände erschöpfen. In der nachfolgenden Diskussion soll deshalb auf die detaillierte Beschreibung des Verlaufs der einzelnen Spektren nur eingegangen werden, wenn auffallende Abweichungen zum Gesamtphotoionisationspektrum auftreten. Solche Abweichungen ergeben sich insbesondere, wenn außer den direkten Dissoziationen des Molekülions indirekte Prozesse, d.h. Prädissoziationen, bei der Bildung der Fragmentionen zu berücksichtigen sind.

Das Hauptaugenmerk der Diskussion wird sich auf die Bestimmung der Ionisations- bzw. Aufttrittspotentiale der Ionen richten: Durch Vergleich mit gesicherten thermodynamischen Daten läßt sich in vielen Fällen der Fragmentierungsprozeß analysieren oder neue thermodynamische Daten, d.h. vor allem die Bildungsenthalpien, für die Molekülionen bzw. für die Fragmentionen neu bestimmen. Eine Zusammenfassung hier benutzter Referenzdaten findet sich in Tabel 8.

Tafel 8: Zusammenfassung der für die thermodynamischen Berechnungen benutzten Referenzdaten

Verbindung	$\Delta H_f^{298}$ (kcal/mol)	Ref.
$\text{CF}_3\text{Cl}$	-169,2	60
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	-117,5	60
$\text{CFCl}_3$	- 69,0	60
$\text{CF}_3$	-112,4	60
$\text{CF}_2$	- 43,5	60
$\text{FCl}$	-12,36	12
$\text{F}$	18,88	62
$\text{Cl}$	29,1	62
$\text{CF}^+$	274,7	61

Schon ein Vergleich der Standard-Tabellenwerke über thermodynamische Daten<sup>60-62</sup> zeigt für vollständig halogen-substituierte Kohlenwasserstoffe eine zum Teil beträchtliche Abweichung der Werte untereinander. Dies gilt bereits für die Standard-Bildungsenthalpien der jeweiligen Grundsubstanzen. Wegen der außerordentlich hohen chemischen Stabilität dieser Moleküle scheinen kalorimetrische Messungen nicht unproblematisch zu sein.

Eine andere Schwierigkeit liegt in der offensichtlichen Instabilität der Molekülionen begründet: Die Anregung schwach gebundener Molekülionenzustände ist oftmals mit der Übertragung kinetischer Energie auf die Fragmente verbunden. Dies läßt sich auch für viele Chlor-Fluor-Kohlenwasserstoffe, deren spektroskopische Daten als Referenzwerte gelten, experimentell nachweisen.<sup>22,58</sup> Prinzipiell ausgenommen sind nur die Ionisationspotentiale. Deshalb liegt es nahe, die aus den Dissoziationsprozessen gewonnenen thermodynamischen Daten für die Fragmente unmittelbar auf Ionisationsmessungen der entsprechenden neutralen Radikale zu beziehen. Unter Umständen kann damit eine Abschätzung der Überschußenergie vorgenommen werden. Die Überschußenergie stellt eine obere Grenze für den Betrag der kinetischen Energie dar, die sich auf die Fragmente verteilt.

In den Abbildungen zu den Photoionenspektren wird nur der relative Verlauf der Kurven wiedergegeben. Wegen der starken Massenabhängigkeit der Ionennachweispmpfindlichkeit ist eine Normierung der Ionenintensitäten untereinander nicht möglich (vergl. S. 21). Aus der Massenpeakhöhen-Verteilung der Moleküle bei 20,4 eV Anregungsenergie, aufgezeichnet mit verschiedener Massenauflösung, ließ sich eine ungefähre Intensitätsverteilung der Ionen abschätzen (siehe Tafel 9). Wie bei den Absorptions- und Ionisationsmessungen wurde bei Raumtemperatur gemessen (298°K). Inwieweit Anregungen aus vibronischen Zuständen der Moleküle ("hot bands") erfolgen, läßt sich wegen des schwach kontinuierlichen Verlaufs der Ionenspektren im Aufttrittsgebiet nur schwerlich ausmachen. Der Anteil dürfte jedoch geringer als die Meßgenauigkeit der meisten Spektren sein. Auf eine Entfaltung der Meßkurven zur Eliminierung der "hot bands"<sup>10,63</sup> wurde deshalb verzichtet.

Tafel 9:

Molekül	Ion	$A_p$ (eV)	Relative Intensität bei 20,4 eV	mutmaßl. Zerfallsreaktion
$CF_3Cl$	$CF_3Cl^+$	12.45	1	$CF_3Cl + h\nu \rightarrow CF_3Cl^+ + e^-$
	$CF_3^+$	12.55	40	$CF_3Cl + h\nu \rightarrow CF_3^+ + Cl + e^-$
	$CF_2Cl^+$	14.25	20	$CF_3Cl + h\nu \rightarrow CF_2Cl^+ + F + e^-$
	$CF_2^+$	18.85	4	$CF_3Cl + h\nu \rightarrow CF_2^+ + F + Cl + e^-$
	$CF^+$	20.20	2	-----
$CF_2Cl_2$	$CF_2Cl_2^+$	11.75	2	$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl_2^+ + e^-$
	$CF_2Cl^+$	12.10	10	$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl^+ + Cl + e^-$
	$CFCl_2^+$	14.15	1	$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CFCl_2^+ + F + e^-$
	$CF_2^+$	17.22	2	$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2^+ + 2Cl + e^-$
	$CF^+$	17.65	} 1	$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF^+ + Cl + FCl + e^-$
	$CF^+$	20.20		$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF^+ + F + 2Cl + e^-$
	$CFCl_3^+$	-	-	-----
$CFC1_3$	$CFC1_2^+$	11.65	80	$CFC1_3 + h\nu \rightarrow CFC1_2^+ + Cl + e^-$
	$CCl_3^+$	13.50	2	$CFC1_3 + h\nu \rightarrow CCl_3^+ + F + e^-$
	$CClF^+$	16.0	20	$CFC1_3 + h\nu \rightarrow CClF^+ + Cl_2 + e^-$
	$CCl_2^+$	17.0	6	$CFC1_3 + h\nu \rightarrow CCl_2^+ + FCl + e^-$
	$CCl^+$	20.5	1	-----
	$CF^+$	15.7	} 2	$CFC1_3 + h\nu \rightarrow CF^+ + Cl_2 + Cl + e^-$
	$CF^+$	18.35		$CFC1_3 + h\nu \rightarrow CF^+ + 3Cl + e^-$

Die Photoionenspektren von  $CF_3Cl$  (Abb. 17)

$CF_3Cl^+$   
Unmittelbar auffallend beim Betrachten des Spektrums ist der jähle Abbruch im Anstieg der Ionenintensität, der direkt mit dem Einsatz der intensivsten Fragmentationbildung ( $CF_3^+$ ) korreliert. Dieses Verhalten könnte auf prädissoziativen Zerfall des Muttermoleküls zurückgeführt werden. Inwieweit der überaus intensive breite erste Ionisationspeak im RPES (siehe Abb. 9) auf die Anregung eines primär stabilen Ionenzustands, der dann prädissoziiert, oder auf direkte Dissoziation zurückzuführen ist, kann schwerlich entschieden werden. Auffällig ist jedoch, daß die energetische Breite der Photo-

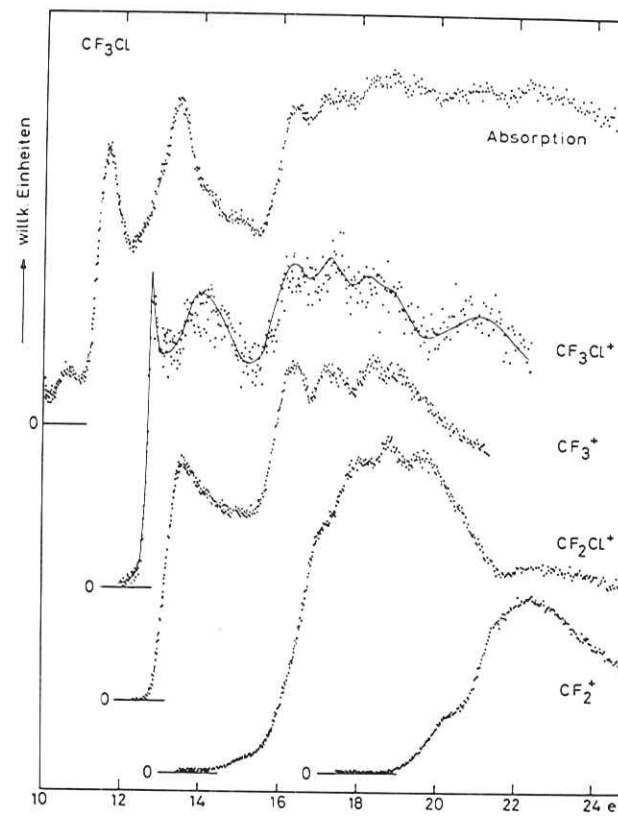


Abb. 17:  
Photoionenspektren mit Absorptionsspektren von  $CF_3Cl$

elektronenbande mit der "threshold region" der intensivsten Fragmentierung gut übereinstimmt. Das gemessene Ionisationspotential von 12,45 eV stimmt sehr gut mit Noutarys Wert (IP = 12,43 eV) überein.<sup>56</sup> Unter Verwendung der Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta H_f = -169,2$  kcal/mol für  $CF_3Cl$  errechnet sich  $\Delta H_f(CF_3Cl^+) = 117,9$  kcal/mol.

$CF_3^+$

Wie oben bereits erwähnt, führt die intensivste Fragmentierung zur Bildung dieses Ions (Auch bei  $CF_2Cl_2$  und  $CFC1_3$  ist das Aufbrechen der C-Cl-Bindung energetisch begünstigt). Das  $CF_3^+$ -Ion weist überdies aufgrund seiner ebenen  $sp_2$ -Konfiguration eine hohe Stabilität auf.

Wiederum in sehr guter Übereinstimmung mit Noutary<sup>56</sup> (AP = 12,57 eV) ist das Aufttrittspotential AP = 12,55 eV. Für die Reaktion



ist aus Elektronenstoßmessungen<sup>58</sup> bekannt, daß die kinetische Energie des  $\text{CF}_3^+$ -Ions nur den thermischen Anteil beinhaltet. Dadurch ist es möglich, unter Verwendung von  $\Delta H_f(\text{CF}_3\text{Cl}) = -169,2$  kcal/mol.,  $\Delta H_f(\text{Cl}) = 29,1$  kcal/mol die Bildungswärme für das  $\text{CF}_3^+$ -Ion zu ermitteln:

$$\Delta H_f(\text{CF}_3^+) = 91,1 \text{ kcal/mol}$$

Mit Hilfe von  $\Delta H_f(\text{CF}_3) = -112,4$  kcal/mol errechnet sich ein Ionisationspotential des freien Radikals von  $\text{IP}(\text{CF}_3) = 8,83$  eV.

In der Literatur findet sich eine Reihe verschiedener Werte für Photonenanregung: sie liegen bei  $\text{IP} \leq 8,62$  eV<sup>56</sup>,  $\text{IP} = 9,11$  eV<sup>57</sup> und  $\text{IP} = 9,25$  eV<sup>64</sup>, wobei der Mittelwert (9,17 eV) der beiden letzten als Standardwert<sup>57</sup> bisher galt. Hierbei muß betont werden, daß allein der letzte Wert ( $\text{IP} = 9,25$  eV) auf eine direkte Photoionisation des freien  $\text{CF}_3$ -Radikal bezogen wurde. Jedoch ist der Einsatz im Spektrum äußerst schwierig zu bestimmen und dürfte allenfalls eine obere Schranke bilden. Die größere Nähe des hier bestimmten Wertes zu den  $\text{IP} \leq 8,62$  und  $\text{IP} = 9,11$  eV ergibt sich aus der Betrachtung der gleichen Reaktion. In welchem Maß die Abweichung auf unterschiedlichen Referenzdaten beruht, ist nur bei Noutarys<sup>56</sup> Wert ( $\leq 8,62$  eV) zu verfolgen: Eine Überschußenergie von 0,4 eV wurde für die obige Reaktion angenommen (konnte jedoch im Gegensatz zu oben zitiertem Befund<sup>58</sup> nicht gemessen werden), weitere kleine Differenzen beruhen auf unterschiedlichen Angaben zu Bildungswärmen der Neutralkmoleküle.

Auch neuere Elektronenstoßmessungen am freien  $\text{CF}_3$ -Radikal<sup>65</sup> ließen keine zuverlässige Bestimmung von  $\text{IP}(\text{CF}_3)$  zu: Unter Einbeziehung anderer Vergleichsdaten wurde  $9,84 \text{ eV} > \text{IP}(\text{CF}_3) > 8,80 \text{ eV}$  vermutet. Bereits diese breite Streuung zeigt die Schwierigkeiten bei der Bestimmung.

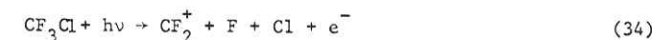


Der Verlauf des Spektrums im Aufttrittsgebiet hat die für direkte Fragmentierungen typische Form. Auffallend ist der konstante Verlauf zwischen 21,5 und 25 eV, der auf höherliegende dissoziative Zustände des Molekülions schließen läßt. Zwischen 17 und 21 eV ist der Einfluß von Autoionisation im Spektrum zu erkennen. Die Bestimmung des Aufttrittspotentials wird etwas durch den flach ansteigenden Kurven-

verlauf erschwert; deshalb hat das gemessene AP von 14,25 eV eine größere Fehlerbreite. Lediglich thermische Fragmentionen  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  konnten nachgewiesen werden<sup>58</sup>. Demnach beläuft sich die Bildungswärme auf 140,6 kcal/mol. Dieser Wert ist beträchtlich geringer als der bisherige Elektronenstoßwert von 161 kcal/mol.<sup>62</sup>



Auch die Bildung dieses Ions geht auf eine direkte Fragmentierung zurück. Auf Grund seines relativ hohen Aufttrittspotentials von 18,85 eV sollte die Reaktion



ablaufen. Messungen der kinetischen Anfangsenergie mit 70 eV-Elektronen<sup>58</sup> ergeben thermische und kinetische Energien des Ions um 1 eV. Unter Annahme, daß am AP keine Überschußenergie zu berücksichtigen ist, ergibt sich mit den thermodynamischen Daten von Tafel 8 für die obige Reaktion ein  $\Delta H_f(\text{CF}_2^+) = 217,5$  kcal/mol. Dieser Wert liegt etwas unter dem JANAF-Wert<sup>61</sup>: 225,1 kcal/mol., was für die Berechtigung der obigen Annahme spricht.

Eine ausführliche Diskussion soll im Vergleich mit  $\text{CF}_2^+$  aus  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  erfolgen.



Wegen der außerordentlich schwachen Intensität ist kein Spektrum abgebildet worden und lediglich das ungefähre AP = 20,20 eV kann mitgeteilt werden.

Die Photoionenspektren von  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (Abb. 18)



Von allen untersuchten Molekülionen erschien  $\text{CF}_2\text{Cl}_2^+$  weitaus am stabilsten. Im Vergleich zum Absorptionsspektrum wird deutlich, daß zwischen Schwelle und etwa 14 eV die Ionenbildung stark durch Autoionisation beeinflusst wird, jedoch sind auch die direkten Ionisationen aus den ersten vier energetisch eng benachbarten lone pair Orbitalen (vergl. RPES) noch zu erkennen. Da das Aufttrittspotential des ersten Fragmentierungsprozesses etwa um 0,35 eV höher liegt als das Ionisationspotential  $\text{IP}(\text{CF}_2\text{Cl}_2) = 11,75$  eV, ergibt sich auch eine höhere Wahrscheinlichkeit für stabile Ionen (zum Vergleich sei an das Molekülion  $\text{CF}_3\text{Cl}^+$  erinnert). Aus diesem Ionisationspotential errechnet sich mit Hilfe von Referenzdaten (Tafel 8) ein  $\Delta H_f(\text{CF}_2\text{Cl}_2^+) = 153,3$  kcal/mol. Die Abweichung gegenüber  $\Delta H_f(\text{CF}_2\text{Cl}_2^+)$ <sup>62</sup> = 170 kcal/mol beruht auf einem zu hoch angegebenen Ionisationspotential (vergl. Gesamtphotoionisationsspektren).

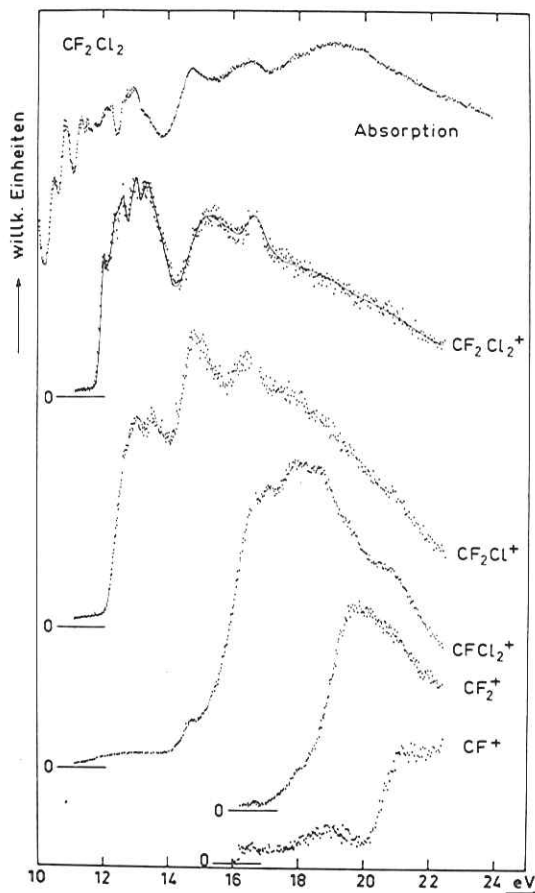


Abb. 18:  
Photoionenspektren mit  
Absorptionsspektrum  
von CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>

Auch hier führt die Chlorabspaltung zum intensivsten Fragmentierungsprozeß. Eine Bildungswärme  $\Delta H_f(\text{CF}_2\text{Cl}^+) = 132,4$  kcal/mol ergibt sich aus dem gemessenen  $\text{AP}(\text{CF}_2\text{Cl}^+) = 12,10$  eV (zum Vergleich:  $\Delta H_f(\text{CF}_2\text{Cl}^+)$  aus CF<sub>3</sub>Cl war 140,6 kcal/mol). Auf Grund der wesentlich höheren Ionenintensität sollte der hier vorliegende Wert ausreichend genau bestimmt sein.

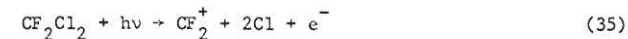
CFCl<sub>2</sub><sup>+</sup>

Die Form der Kurve in Abb. 18 verrät, daß hier hauptsächlich ein direkter Fragmentierungsprozeß vorliegt. Die Bildungswärme  $\Delta H_f(\text{CFCl}_2^+) = 189,9$  kcal/mol, die sich aus dem Auftrittspotential  $\text{AP}(\text{CFCl}_2^+) = 14,15$  eV ergibt, ist deutlich höher als die 170,5 kcal/mol für CFCl<sub>2</sub><sup>+</sup> aus CFCl<sub>3</sub>, wie unten gezeigt wird. Dies ist anscheinend ein Zeichen für das Auftreten von Überschußenergie bei der Bildung von CFCl<sub>2</sub><sup>+</sup> aus CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Eigentümlich ist der zu kleineren Energien allmählich auslaufende Untergrund, der u. U. zu einem überhöhten AP geführt hat. Über die Natur dieses Untergrunds finden sich kaum plausible Erklärungen. Ein etwaiger Paarbildungsprozeß kann nach Vergleich der entsprechenden F<sup>-</sup>-Spektren (siehe unten) als Ursache ausgeschlossen werden.

CF<sub>2</sub><sup>+</sup>

Als Auftrittspotential wurde  $\text{AP} = 17,22$  eV bestimmt. Unter Berücksichtigung der Reaktion



ergibt sich ein  $\Delta H_f(\text{CF}_2^+) = 221,4$  kcal/mol. Dieser Wert stimmt bemerkenswert gut mit den 217,5 kcal/mol für CF<sub>2</sub><sup>+</sup> aus CF<sub>3</sub>Cl in der vorliegenden Arbeit überein. Als gut ist auch die Übereinstimmung mit dem JANAF-Wert<sup>61</sup> von 225,1 kcal/mol, der auf Photodissoziationsmessungen<sup>57</sup> beruht, zu beurteilen. Aus dem Mittelwert der beiden gemessenen Werte:  $\Delta H_f(\text{CF}_2^+) = 219,5$  kcal/mol ergibt sich unter Verwendung von  $\Delta H_f(\text{CF}_2) = -43,5$  kcal/mol (Tafel 8) ein Ionisationspotential  $\text{IP}(\text{CF}_2)$  von 11,40 eV.

Sehr gut ist die Übereinstimmung mit einer neueren photoelektronenspektroskopischen Messung<sup>66</sup> am freien CF<sub>2</sub>:  $\text{IP}_{\text{adiab.}} = 11,42$  eV, dagegen scheint der Wert von 11,54 eV aus einem kürzlich veröffentlichten Elektronenstoßexperiment<sup>67</sup> trotz größter Sorgfalt bei der Messung zu hoch angegeben.

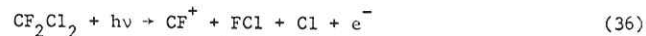
Ältere Elektronenstoßdaten liegen teilweise beträchtlich höher und führten zu entsprechend überhöhten Standardwerten in der einschlägigen Literatur.<sup>62</sup>

Im Rahmen der Meßunsicherheit und der Zuverlässigkeit der Referenzdaten kann bei der oben angeführten Reaktion eine etwaige Überschußenergie vernachlässigt werden.

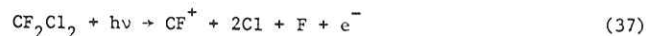
CF<sup>+</sup>

Verschiedene Zerfallsprozesse können zur Bildung von CF<sup>+</sup>-Ionen aus CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> beitragen. Dies ist unmittelbar aus dem Spektrum in Abb. 18 ersichtlich:

Es finden sich zwei deutlich getrennte Aufttrittspotentiale bei 17,65 und 20,20 eV. Für den ersten Wert käme eine Reaktion



in Betracht, denn eine Abschätzung (siehe Tafel 8) liefert  $\text{AP}(\text{CF}^+) = 17,73 \text{ eV}$ . Ebenso läßt sich für die Reaktion



eine Abschätzung vornehmen, die 20,33 eV als Minimalenergie ergibt. Höchstwahrscheinlich verlaufen beide Reaktionen ohne einen nennenswerten Betrag an Überschußenergie, so daß eine Bestimmung der Bildungswärme sinnvoll erscheint:  $\Delta H_f(\text{CF}^+) = 272 \text{ kcal/mol}$  ist der Mittelwert aus beiden Reaktionen. Sehr gut ist die Übereinstimmung mit dem JANAF-Wert<sup>61</sup>:  $\Delta H_f(\text{CF}^+) = 274,72 \text{ kcal/mol}$ , der sich auf Photodissoziationsprozesse bezieht. Ältere Elektronenstoßexperimente ergeben viel zu hohe Werte<sup>62</sup>. Als noch ausreichend ist die Abweichung zu  $\Delta H_f(\text{CF}^+) = 281 \text{ kcal/mol}$  zu bezeichnen, die sich aus einem  $\text{IP}(\text{CF}) = 9,24 \text{ eV}$ <sup>26</sup> und einem  $\Delta H_f(\text{CF}) = 68 \text{ kcal/mol}$ <sup>62</sup> errechnet.

#### Die Photoionenspektren von $\text{CFCl}_3$ (Abb. 19)

Die Intensität des Mutterions  $\text{CFCl}_3^+$  reichte nicht aus, ein Photoionenspektrum aufzunehmen. Gleichwohl war im Massenspektrum, das mit der nullten Spektralordnung des Monochromators erzeugt wurde, das Mutterion nachweisbar. Selbst in einem hochaufgelösten Photoelektronenspektrum<sup>37</sup> zeigte die erste Elektronenbande keine Vibrationsstruktur. Das Aufttrittspotential für die Chlorabspaltung reichte an das adiabatische Ionisierungspotential des Moleküls heran. Beide Befunde lassen eine direkte Anregung im dissoziativen Teil einer primär stabilen, d.h. ein Energieminimum aufweisenden Potentialhyperfläche als sehr wahrscheinlich erscheinen, obwohl ein indirekter Zerfallsprozeß über Prädissociation nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

#### $\text{CFCl}_2^+$

Die Chlorabspaltung ist die wahrscheinlichste Fragmentierungsreaktion. Aus dem Aufttrittspotential  $\text{AP} = 11,65 \text{ eV}$  errechnet sich mit den Daten von Tafel 8 eine Ionenbildungswärme von  $\Delta H_f(\text{CFCl}_2^+) = 170,5 \text{ kcal/mol}$ . Wie bereits beim  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  diskutiert, war der dort gefundene Wert auffallend größer (189,9 kcal/mol). Der Referenzwert von 181 kcal/mol<sup>62</sup> basiert auf einem zu hohen AP von 11,97 eV aus einer Elektronenstoßmessung<sup>59</sup>, so daß der hier gefundene Wert von 170,5 kcal/mol am sichersten erscheint.

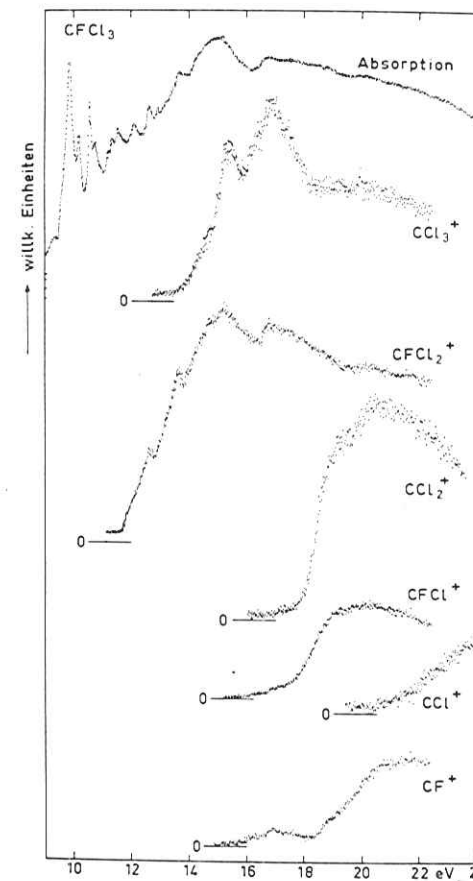


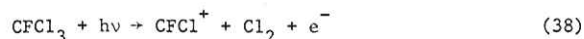
Abb. 19:  
Photoionenspektren mit  
Absorptionsspektrum  
von  $\text{CFCl}_3$

#### $\text{CCl}_3^+$

Im Spektrum (Abb.) finden sich zwischen 15 und 18 eV zwei außerordentlich stark ausgeprägte Autoionisationsbanden. Aus dem  $\text{AP}(\text{CCl}_3^+) = 13,50 \text{ eV}$  errechnet sich ein  $\Delta H_f(\text{CCl}_3^+) = 223,4 \text{ kcal/mol}$ . Dagegen ergibt sich beim  $\text{CCl}_3^+$  aus  $\text{CCl}_4$  mit Photonenanregung<sup>10</sup> ein Wert von 208,8 kcal/mol. Unabhängig hiervon wird in einer neueren Elektronenstoßuntersuchung<sup>65</sup> am  $\text{CCl}_4$  ebenfalls ein  $\Delta H_f(\text{CCl}_3^+) = 208 \text{ kcal/mol}$  angegeben. Als bisheriger Standardwert galt 214 kcal/mol<sup>62</sup>, basierend auf Elektronenstoßmessungen. Anscheinend wird bei der Chlorabspaltung aus  $\text{CFCl}_3$  eine Überschußenergie von zumindest 15 kcal/mol auf die Fragmente übertragen.



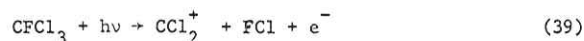
Legt man eine Reaktion



für das gemessenen Auftrittspotential von 16,0 eV zugrunde, so liegt der sich daraus ableitende Wert für die Bildungswärme von CFCl<sup>+</sup> bei ca. 300 kcal/mol immer noch niedriger als die bisher bekannten Elektronenstoßdaten<sup>62</sup> zwischen 309 und 336 kcal/mol.



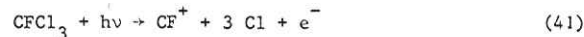
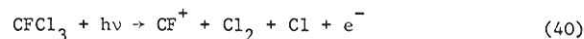
Eine ähnliche Situation gilt für dieses Fragmention. Das Auftrittspotential bezüglich der Reaktion



wurde mit AP = 17,0 eV gemessen, woraus ein ΔH<sub>f</sub>(CCl<sub>2</sub><sup>+</sup>) = 335 kcal/mol resultiert. Die entsprechenden Referenzdaten<sup>62</sup> streuen zwischen 347 und 370 kcal/mol. Unter Annahme, daß keine nennenswerte Überschußenergie frei wird, läßt sich mit Hilfe von ΔH<sub>f</sub>(CCl<sub>2</sub>) = 57,0 kcal/mol<sup>60</sup> das Ionisationspotential von CCl<sub>2</sub> bestimmen: 12,1 eV. Diesbezügliche Elektronenstoßdaten<sup>62</sup> liegen rund 1 eV höher.



Wie beim CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lassen sich zwei Auftrittspotentiale dem Spektrum entnehmen, die zwei verschiedenen Reaktionen zuzuordnen sind:



Wegen der schwachen Ionenintensität ist das niedrigere, der erstgenannten Reaktionsgleichung (40) entsprechende Auftrittspotential etwas schwieriger zu bestimmen: AP = 15,7 eV. Für die Bildungswärme beträgt dann der Wert ΔH<sub>f</sub>(CF<sup>+</sup>) = 264 kcal/mol.

Das Auftrittspotential der zweiten Reaktion (41) kann präziser angegeben werden: AP(CF<sup>+</sup>) = 18,35 eV. Hier ist die Bildungswärme ΔH<sub>f</sub>(CF<sup>+</sup>) = 266,8 kcal/mol. In der Literatur<sup>61</sup> findet sich ein höherer Wert (274,7 kcal/mol), der besser mit den am CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gemessenen Werten übereinstimmt.

Ein schlüssiger Grund für diese geringe Abweichung ist schwer zu präzisieren, auffallend sind die bis auf das Fragmention CCl<sub>3</sub><sup>+</sup> allgemein geringeren Bildungsenthalpien. Möglicherweise ist ΔH<sub>f</sub>(CFCl<sub>3</sub>) = -69 kcal/mol als hier benutzter Referenzwert<sup>60</sup> zu niedrig angegeben. Ein anderes Tabellenwerk<sup>62</sup> gibt -66 kcal/mol an.

4.5. Stabilität der Molekülionen

Unter einem nicht uninteressanten Teilaspekt dieser Arbeit stand die Frage nach der Stabilität der Molekülionen: Unter Einschluß des CCl<sub>4</sub> ergibt sich folgende Reihenfolge: CCl<sub>4</sub><sup>+</sup> < CFCl<sub>3</sub><sup>+</sup> < CF<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup> < CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>. Offenbar weist das Molekül der höchsten Symmetriegruppe T<sub>d</sub> (CCl<sub>4</sub>) die geringste Molekülionenstabilität auf. In umgekehrter Reihenfolge nähert sich das niedrigstenergetische Auftrittspotential, das stets der Chlorabspaltung entspricht, dem Ionisierungspotential des Moleküls. Bereits beim CFCl<sub>3</sub> sind beide voneinander nicht mehr zu unterscheiden.

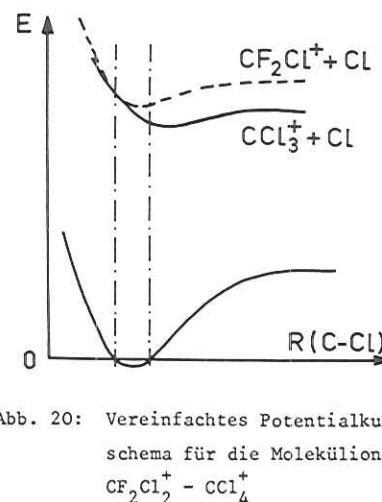


Abb. 20: Vereinfachtes Potentialkurvenschema für die Molekülionen CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> - CCl<sub>4</sub><sup>+</sup>

Im Resonanzphotoelektronenspektrum wächst die Breite der ersten Elektronenbande mit steigender Molekülsymmetrie. Insbesondere beim CFCl<sub>3</sub> erscheint diese zu breit und unstrukturiert, um sie allein auf Prädissoziation des stabilen Ionenzustandes zurückführen zu können. Viel wahrscheinlicher ist die direkte Anregung im dissoziativen Bereich der Potentialhyperfläche. Als mögliche Ursache hierfür kommt eine Störung der Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls bei der Ionisation in Betracht, die sich bei den vorliegenden Verbindungen in einer Vergrößerung der C-Cl-

Bindungslängen äußert. Als deren Folge rückt der stabile Teil der Potentialfläche zunehmend aus dem Franck-Condon-Bereich, bis beim CCl<sub>4</sub> überhaupt keine stabilen Molekülionen mehr gebildet werden können (Abb. 20).

So äußert sich beispielsweise der Jahn-Teller-Effekt in einer mit wachsender Molekülsymmetrie stärkeren Störung der Gleichgewichtskonfiguration und führt etwa beim Methan (T<sub>d</sub>-Symmetrie) zur bekannten geringen Stabilität des CH<sub>4</sub><sup>+</sup><sup>68</sup>. Auffällig ist zumindest, daß sich die wachsende Molekülioneninstabilität vom CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> zum CCl<sub>4</sub><sup>+</sup> mit der Aussage des Jahn-Teller-Theorems deckt, obgleich zusätzliche Wechselwirkungen, wie etwa ioneninduzierte Dipolkräfte zwischen Fragmention und Restmolekül,<sup>10</sup> berücksichtigt werden müssen. Man betrachte hierzu den Stabilitätsunterschied zwischen CF<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup> gegenüber CFCl<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Daß die jeweiligen Potentialhyperflächen nachweisbar Senken aufweisen, ergibt sich aus der Beobachtung der einfachen Chlorabspaltung in den Photoionenspektren zu allen drei Molekülen: Auf Grund der thermodynamischen Energiebilanz weisen die Chloratome einen zu vernachlässigenden Betrag an Überschuß- und damit auch an kinetischer Energie auf. Dagegen würde die Anregung eines C - Cl-dissoziativen Ionenzustandes zur Übertragung von kinetischer Energie auf die Fragmente führen.

#### 4.6 Die Bildung negativer Ionen aus CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, und CFC1<sub>3</sub>

Durch Umschaltung der Ionennachweisordnung (siehe: Exp. Anordn.) ist die Aufnahme von Anregungsspektren negativer Ionen prinzipiell möglich geworden. Wegen der hohen Elektronenaffinität des Fluors und des Chlors sollten hauptsächlich stabile Fluorid- und Chloridionen gebildet werden. Solche Ionen sind in Elektronenstoßmessungen an CF<sub>3</sub>Cl<sup>58</sup> und CFC1<sub>3</sub><sup>59</sup> nachgewiesen worden. Neuerlich konnten weitere negative Fragmentationen durch Alkalimetall-Atomstoßmessungen an CFC1<sub>3</sub> und CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gefunden werden<sup>69</sup>.

Prinzipiell sind drei verschiedene Reaktionen möglich, die zur Bildung negativer Ionen führen können:

##### A) Elektronenanlagerung (electron capture)

Negative Ionen entstehen durch Einfang freier niederenergetischer Elektronen oder durch Ladungsaustausch mit Atomen geringerer Elektronenaffinität. Diese Reaktionen sind für freie Atome oder Radikale mit einer positiven Elektronenaffinität, insbesondere etwa für das Chlor, typisch:



##### B) Dissoziative Elektronenanlagerung (dissociative attachment)

In einem primären Anregungsschritt wird ein Elektron dem Muttermolekül angelagert, etwa:



Beim nachfolgendem Zerfallsprozeß kommt es zur Entstehung negativer Fragmentationen:



Wegen der hohen Elektronenaffinität des Chlors genügen für die obige Reaktion bereits thermische Elektronen<sup>59</sup>.

#### C) Ionenpaarbildung

Für Photonenanregung ist dies der interessanteste Prozeß, er konnte massenspektrometrisch erstmalig am CH<sub>3</sub>Cl<sup>70,71</sup> nachgewiesen werden:



Infolge der hohen Elektronenaffinität des Chlors verringert sich das Auftretspotential für das CH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion so sehr, daß es noch unter dem Ionisationspotential des Moleküls liegt<sup>70,71</sup>. Da der registrierte Ionenstrom für das CH<sub>3</sub><sup>+</sup> etwa 100 mal niedriger als der Gesamtionenstrom war, lassen sich solche Prozesse nur aufgrund der Bildung positiver Fragmentationen vor dem eigentlichen AP aus der dissoziativen Ionisation oder aufgrund der Bildung von negativen Ionen im gleichen Energiebereich erkennen.

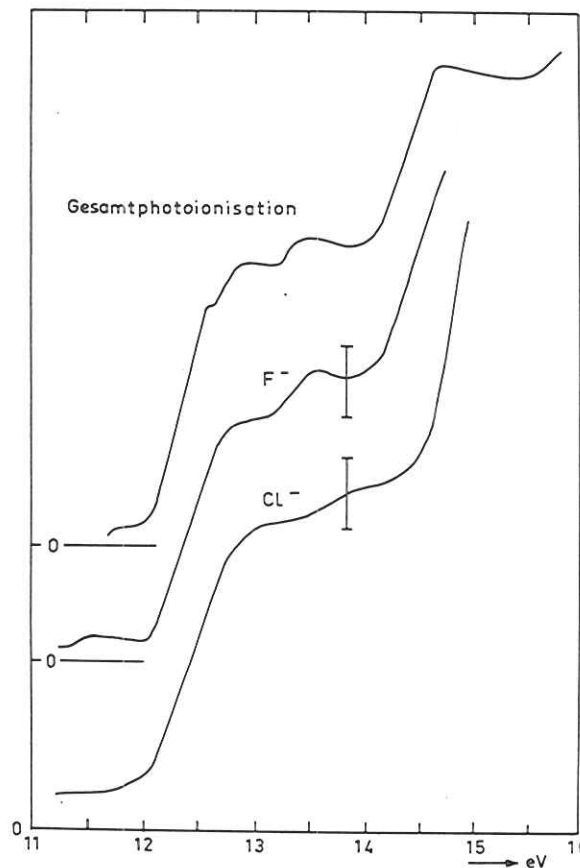


Abb. 21:  
Halogenidbildung  
aus CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im  
Vergleich zur  
Gesamtphoto-  
ionisation

Die Existenz von Halogenidionen konnte im vorliegenden Experiment bei allen drei Molekülen  $CF_3Cl$ ,  $CF_2Cl_2$  und  $CFCl_3$  nachgewiesen werden, jedoch war nur im Falle des  $CF_2Cl_2$  die Ionenintensität ausreichend, ein Anregungsspektrum aufnehmen zu können (Abb. 21).

Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Energiebilanz sollten für Ionenpaarbildungsprozesse die Auftrittspotentiale für die Fluorid- bzw. Chloridionen gegenüber ihren konjugierten positiven Fragmentionen um den Betrag der Elektronenaffinität EA geringer sein:

$$\text{z.B.} \quad AP(CF_2Cl^+ + Cl^-) = AP(CF_2Cl^+ + Cl) - EA(Cl) \quad (46)$$

In den Anregungsspektren für die negativen Ionen des  $CF_2Cl_2$  fanden sich keine entsprechenden Hinweise.

Als Gegenprobe wurden die Moleküle sowohl mit dispergierter als auch mit un-dispergierter VUV-Strahlung ( $h\nu \leq 11$  eV) hoher Intensität (Verwendung eines  $MgF_2$ -Fensters zur Abschirmung höherer Gitterordnungen und eines Al-bedampften Konkavgitters) angeregt: Es konnten keine positiven Ionen gefunden werden.

Damit ist hinreichend gezeigt, daß die nachgewiesenen Fluoride bzw. Chloride höchstens zum verschwindenden Anteil einem Ionenpaarbildungsprozess entstammen. Eine naheliegende Interpretation ergibt sich unmittelbar aus der Betrachtung der beiden Anionenspektren vom  $CF_2Cl_2$ : Beide Spektren gleichen in ihrem Verlauf auffallend dem des Gesamtionenspektrums im Einsatzgebiet. Dem Gesamtionenstrom entspricht jedoch ein gleich großer Photoelektronenstrom mit Energien, die sich aus der Anregung des jeweiligen Ionenzustandes ergeben:

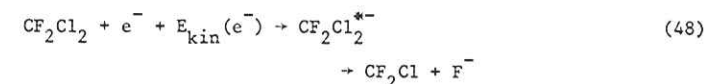
$$E_{kin}(e^-) = h\nu - IP_n$$

Diese, in der Hauptzahl niederenergetischen Elektronen, sind in der Lage, einen der beiden unter (A) und (B) dargestellten Anregungsprozesse zu induzieren. Hierzu werden die für den Elektroneneinfang unter (A) benötigten freien Halogenradikale durch Photodissoziation in einem Primärprozess gebildet:



Eine ähnliche Reaktion ist bereits früher<sup>19</sup> für das Auftreten von Hydridionen bei der Alkyl-Photodissoziation als Ursache genannt worden. Da die Einsatzpotentiale für die Photoionisation und die Halogenidbildung praktisch übereinstimmen, ist zumindest für das Einsatzgebiet die obige Reaktion beim  $CF_2Cl_2$  am wahrscheinlichsten.

Bei höheren Energien der Photoelektronen ist eine direkte dissoziative Anlagerung nicht auszuschließen:



In welchem Maße die Reaktionen verlaufen, wird erst bei Kenntnis absoluter Daten zu Elektronenstoßmessungen möglich sein.

Eine Halogenidbildung durch eine Anlagerungsreaktion nach Gl.42 ist ein indirekter Hinweis auf neutrale Photodissoziationen bei den halogenierten Kohlenwasserstoffen. Solche neutralen dissoziativen Prozesse sind zumeist nur über sekundäre Reaktionen, etwa über Elektroneneinfang oder -austausch, massenspektrometrisch nachweisbar.

Bei höheren Anregungsenergien sind auch dissoziative Anregungsprozesse energetisch möglich, bei denen mindestens eines der neutralen Molekülfragmente sich in einem angeregten elektronischen Zustand befindet. Handelt es sich um angeregte Atome oder ist die Lebensdauer des angeregten molekularen Fragments etwa durch Prädissoziation zu sehr verkürzt, so ist ein Nachweis des betreffenden Fragments durch die Spektroskopie der emittierten Fluoreszenzstrahlung möglich: Erfahrungsgemäß sind photodissoziative Anregungsprozesse bei mehr als dreiatomigen Molekülen selten zu beobachten. Als eine Ausnahme jedoch konnte Fluoreszenzstrahlung im Bereich des Nahen UV beim  $CF_4$  entdeckt werden<sup>72</sup>. Der Ursprung dieser Fluoreszenzstrahlung ist noch ungeklärt. Eine diesbezügliche Nachmessung an  $CF_4$  und  $CF_3Cl$  mit Hilfe eines Sekundärmonochromators (vergl.Ref.35) blieb ohne Erfolg.



### 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Chlor-Fluor-Methane  $CF_3Cl$ ,  $CF_2Cl_2$  und  $CFCl_3$  mit Hilfe der Photoabsorptions-, Photoionisations- und Resonanzphotoelektronenspektroskopie im Energiebereich von 9 - 23 eV untersucht. Dazu mußte die bereits am Elektronensynchrotron DESY vorhandene Meßapparatur dahingehend erweitert werden, daß außer Kationen von Molekülen und ihren Fragmenten zusätzlich Anionen massenspektrometrisch nachweisbar wurden und daß Photoabsorptions- und Resonanzphotoelektronenspektren aufgenommen werden konnten.

Insgesamt wurden folgende apparative Veränderungen durchgeführt bzw. neue Geräte angefertigt:

- A) Ausstattung des VUV- Monochromators mit einer neu entwickelten Gitterhalterung, die eine wechselseitige Benutzung zweier unterschiedlicher Spektalgitter ohne vorherige Belüftung und Öffnung des Monochromators erlaubt.
- B) Ersetzen des bisher benützten festen Monochromatoraustrittspalts durch einen von außen veränderlichen.
- C) Verlängerung der Reaktionskammer und Einbau einer zusätzlichen Primärstrahlreferenz vor dem Spalt zur Aufnahme von Absorptionsspektren.
- D) Umschaltung der Versorgungsspannung für die Ionennachweisapparatur zur Aufnahme von Photoanionenspektren.
- E) Neukonzeption eines "Nullvolt"-Elektronenfilters nach dem Prinzip des "steradiancy analyzer" zur Aufnahme von Resonanzphotoelektronenspektren.
- F) Anbringen einer in die Reaktionskammer eintauchenden Primärstrahlreferenz zur Vermeidung störender Nachabsorption während der Photoionisationsmessungen.
- G) Modernisierung der Auswerteelektronik durch direkte Ankoppelung an das DESY - Datenverarbeitungssystem und durch Steuerung beider Zählkanäle durch ein strahlgesteuertes Gate.

Die Anwendung der o.g. experimentellen Methoden auf die drei Substanzen erbrachte im einzelnen folgende Resultate:

- 1) Die Neuvermessung der Absorptionsspektren erbrachte auf Grund der überlegenen Lichtquelle zusätzliche Strukturen und eine verlässlichere Angabe des absoluten Wirkungsquerschnittes. Eine Revision der Spektrenzuordnung wurde vorgenommen.
- 2) Mit Hilfe der neuartigen Methode der Resonanzphotoelektronenspektroskopie wurden Photoelektronenspektren über einen erweiterten Anregungsbereich

aufgenommen. Es wurde versucht, neu auftretende und auch bereits bekannte Banden mit Hilfe von Korrelationsdiagrammen zuzuordnen.

- 3) Von allen Molekülen konnten erstmals relative Gesamtphotoionisationsspektren veröffentlicht werden. Die Ionisationspotentiale waren zum Teil erheblich (ca. 0,1 - 0,5 eV) niedriger als bisherige, als Standardwerte geltende Daten.  $IP(CF_3Cl) = 12,55$  eV,  $IP(CF_2Cl_2) = 11,75$  eV,  $IP(CFCl_3) = 11,65$  eV.
- 4) Photoionenspektren von allen drei Molekülen wurden veröffentlicht. Neben dem Auftrittspotential von  $CF_3^+$  aus  $CF_3Cl$  sind somit auch diejenigen der anderen Fragmentationen aus Photoionisationsmessungen bekannt. Gegenüber Elektronenstoßmessungen liegen die Werte teilweise beträchtlich niedriger. Aus den Messungen wurden für die Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  neue Werte abgeleitet, mit deren Hilfe sich die Ionisationspotentiale von  $CF_2$  und  $CF_3$  zuverlässiger bestimmen lassen:

$$\Delta H_f(CFCl_2^+) = 170,5 \text{ kcal/mol (713 kJ/mol)}$$

$$\Delta H_f(CF_2Cl^+) = 132,4 \text{ kcal/mol (554 kJ/mol)}$$

$$\Delta H_f(CFCl^+) = 300 \text{ kcal/mol (1250 kJ/mol)}$$

$$\Delta H_f(CCl_2^+) = 335,4 \text{ kcal/mol (1403 kJ/mol)}$$

$$\Delta H_f(CF_3^+) = 91,1 \text{ kcal/mol (381 kJ/mol)} \quad IP(CF_3) = 8,83 \text{ eV}$$

$$\Delta H_f(CF_2^+) = 217,5 \text{ kcal/mol (910 kJ/mol)} \quad IP(CF_2) = 11,40 \text{ eV}$$

$$\Delta H_f(CF^+) = 272,0 \text{ kcal (1138 kJ/mol)}$$

- 5) Die Instabilität der Molekülionen wächst mit der Konfigurationssymmetrie der Moleküle und war beim  $CF_3Cl$  am stärksten. Als mögliche Ursache wird eine starke Vergrößerung der C-Cl-Bindungslänge im Molekülion angenommen, die zur Anregung im dissoziativen Bereich der entsprechenden Potentialhyperfläche (gemäß dem Franck-Condon-Prinzip) führt.

- 6) Für die auftretenden Halogenidionen aus  $CF_2Cl_2$  ist eine Anlagerung niederenergetischer Photoelektronen an freie Fluor- bzw. Chloratome verantwortlich. Der Einfluß von Ionenpaarbildungsprozessen konnte experimentell nicht nachgewiesen werden.

## 6. Literaturverzeichnis

1. M.B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules I*, Academic Press, New York (1974)
2. J.A.R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York (1967)
3. R.L. Platzman, *Rad.Res.* 17, 419 (1962)
4. J.H.D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworths, London (1974)
5. N.W. Reid, *Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys.* 6, 1 (1971)
6. W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic Press, New York (1973)
7. D. Villarejo, R.R. Herm, and M.G. Inghram, *J.Chem.Phys.* 46, 4995 (1967)
8. R. Haensel und C. Kunz, *Z.Angew.Phys.* 23, 276 (1967)
9. M.J. Molina and F.S. Rowland, *Nature* 249, 810 (1974)
10. A.S. Werner, B.P. Tsai, and T. Baer, *J.Chem.Phys.* 60, 3650 (1974)
11. F.L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, Mc Graw Hill, New York (1968)
12. G. Herzberg, *I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1966)
13. G.V. Marr, *Photoionization Processes in Gases*, Academic Press, London (1967)
14. J. Berkowitz, in *Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, Ed.: R. Haensel und E.E. Koch, Vieweg, Braunschweig (1974)
15. W.J. Hummel und D.O. Moore, *Physikalische Chemie*, de Gruyter, Berlin (1973)
16. R.E. Rebbert and P. Ausloos, *J.Res.NBS* 75A, 481 (1971)
17. T.A. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1933)
18. J.L. Bahr, A.J. Blake, J.H. Carver, J.L. Gardner, and V. Kumar, *J.Quant. Spectry.Rad.Transfer* 12, 59 (1972)
19. W.A. Chupka and J. Berkowitz, *J.Chem.Phys.* 47, 2921 (1967)
20. H. von Koch and E. Lindholm, *Ark.Fys.* 19, 123 (1961)
21. M.L. Vestal, in *Fundamental Processes in Radiation Chemistry*, Ed.: P. Ausloos, Wiley, New York (1968)
22. R. Frey, *Dissertation*, Freiburg (1974)  
H. Schulte, *Diplomarbeit*, Freiburg (1975)
23. R. Stockbauer, *J.Chem.Phys.* 58, 3800 (1973)
24. W.A. Chupka, in *Chemical Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet*, Ed.: C. Sandorfy, Dordrecht, Holland (1974)
25. G.M. Barrow, *Physikalische Chemie I*, Vieweg, Braunschweig (1969)
26. D. Reinke, *Dissertation*, Freiburg (1973), Int.Ber. DESY F41-73/6
27. R. Kräsig, *Dissertation*, Freiburg (1974), Int.Ber. DESY F41-74/8
28. U. Backhaus, *Diplomarbeit*, Hamburg (1973), Int.Ber. DESY F41-73/11
29. M. Skibowski and W. Steinmann, *J.Opt.Soc.Am.* 57, 112 (1967)
30. W. Gudat, *Diplomarbeit*, Hamburg (1970), Int.Ber. DESY F41-70/8
31. T. Baer, W.B. Peatman, and E.W. Schlag, *Chem.Phys.Lett.* 4, 243 (1969)
32. B. Tsai, T. Baer, and M.L. Horovitz, *Rev.Sci.Instrum.* 45, 494 (1974)
33. S. Cvejanovic and F.H. Read, *J.Phys.* B7, 1180 (1974)
34. U. Nielsen, Int. Bericht DESY F41-74/3
35. H.-W. Jochims, *Diplomarbeit*, Hamburg (1974) DESY F41-75/01
36. J. Doucet, P. Sauvageau, and C. Sandorfy, *J.Chem.Phys.* 58, 3708 (1973)
37. F.T. Chau and C.A. McDowell, *J. Electron Spectry.* 6, 357 (1975)
38. A.W. Potts, H.J. Lempka, D.G. Streets and W.C. Price, *Phil.Trans.Roy.Soc. Lond.* A268, 59 (1970)
39. J.J. Kaufman, E. Kerman and W.S. Koski, *Int.J.Quant.Chem.* 4, 391 (1971)
40. C.R. Brundle, M.B. Robin and H. Basch, *J.Chem.Phys.* 53, 2196 (1970)
41. D. Chadwick, A.B. Cornford, D.C. Frost, F.G. Herring, A. Katrib, C.A. McDowell, and R.A.N. McLean, in *Electron Spectroscopy*, Ed. D.A. Shirley, North Holland, Amsterdam (1972) p. 453
42. C. Sandorfy; in *Chem.Spectry. in the VUV*, Ed. C. Sandorfy, Dordrecht, Holland (1974) p. 149
43. G. Herzberg; *III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, New York (1966)
44. R. Bralsford, P.V. Harris and W.C. Price, *Proc.Roy.Soc.Lond.* A258, 459 (1960)
45. R.N. Dixon, J.N. Morell and B. Narayan, *Mol.Phys.* 20, 611 (1971)
46. M.S. Banna, B.E. Mills, D.W. Davis and D.A. Shirley, *J.Chem.Phys.* 61, 4780 (1974)
47. M.S. Banna and D.A. Shirley, *Chem.Phys.Lett.* 33, 441 (1975)
48. R. Gilbert, P. Sauvageau and C. Sandorfy, *J.Chem.Phys.* 60, 4820 (1974)
49. P. Sauvageau, R. Gilbert, P.P. Berlow and C. Sandorfy, *J.Chem.Phys.* 59, 762 (1973)
50. R.H. Huebner, D.L. Bushnell, R.J. Celotta, S.R. Mielczarek and C.E. Kuyatt, *Nature* 257, 376 (1975)
51. C. Sandorfy, *J.Mol.Struct.* 19, 183 (1973)
52. G. Scheibe, D. Brück and F. Dörr, *Chem.Ber.* 85, 867 (1962)
53. M.B. Robin, *Addendum in Higher Excited States of Polyatomic Molecules II*, Academic Press, New York (1975)
54. L. Torop, Daresbury Lab. DL/SRF/R5 (1975)
55. K. Watanabe, T. Nakayama and J. Mottl, *J.Quant.Spectry.Rad. Transfer* 2, 369 (1962)
56. C.J. Noutary, *J.Res. NBS* 72A, 479 (1968)
57. T.A. Walter, C. Lifshitz, W.A. Chupka and J. Berkowitz, *J.Chem.Phys.* 51, 3531 (1969)
58. V.H. Dibeler, R.M. Reese and F.L. Mohler, *J.Res. NBS* 57, 113 (1956)
59. R.K. Curran, *J.Chem.Phys.* 34, 2007 (1960)
60. D.R. Stull and H. Prophet, *JANAF-Tables*, Nat.Bur.Stand., NSRDS-NBS 37, Washington (1971)
61. M.W. Chase, J.L. Curnult, A.T. Hu, H. Prophet, A.N. Syverud and L.C. Walker, *JANAF Thermochemical Tables, 1974 Supplement*, J.Phys.Chem. Ref. Data 3, 311 (1974)
62. J.L. Franklin, J.G. Dillard, H.M. Rosenstock, J.T. Herron, K. Draxl and F.H. Field, *Nat.Bur.Stand. NSRDS-NBS 26*, Washington (1969)
63. P.M. Guyon and J. Berkowitz, *J.Chem.Phys.* 54, 1814 (1971)
64. C. Lifshitz and W.A. Chupka, *J.Chem.Phys.* 47, 3439 (1967)

65. F.P. Lossing, *Bull.Soc.Chim. Belges* 81, 125 (1972)
66. J.M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan, A. Morris and M. Okuda, *J.Chem.Soc. Farad. Trans. II* 70, 1828 (1974)
67. D.L. Hildenbrand, *Chem.Phys. Lett.* 30, 32 (1975)
68. J.W. Rabalais, T. Bergmark, L.O. Werme, L. Karlsson and K. Siegbahn, *Phys. Scripta* 3, 13 (1971)
69. K. Lacmann and H. Dispert, *Abstracts ICPEAC*, Seattle (1975) p. 924
70. V. Dibeler and J.A. Walker, *J.Chem.Phys.* 43, 1842 (1965)
71. M. Krauss, J.A. Walker and V.H. Dibeler, *J.Res. NBS* 72A, 281 (1968)
72. G.R. Cook and B.K. Ching, *J.Chem.Phys.* 43, 1794 (1965)

Diese Arbeit wurde zwischen 1974 und 1976 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg innerhalb der Forschungsgruppe F 41 (Synchrotronstrahlung) durchgeführt.

Die Thematik geht auf Anregungen von Prof. Dr. H. Baumgärtel (Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br.) zurück, der stets meine Arbeit in aufgeschlossener Weise betreut und gefördert hat. Ebenso ist Herrn Dipl.-Chem. W. Lohr für die tatkräftige Hilfe bei der Durchführung der Messungen zu danken. Dem Institut für Physikalische Chemie in Freiburg verdanke ich die mechanische Fertigung der Meßapparaturen (Herr S. Friedrich) sowie die Ausführung von Zeichen- und Photoarbeiten (Frau I. Ziegert), während Frau E. Thumann vom DESY in Hamburg die Schreibarbeiten freundlicherweise übernahm.

Ich danke allen für die Unterstützung.





