

Interner Bericht  
DESY F41-78/04  
August 1978

**DESY-Bibliothek**  
21. SEP. 1978

Aufbau einer Photoionisationsapparatur  
am Elektronenspeicherring DORIS  
in Hamburg  
und  
Untersuchung der Anionen-Kationen Bildung  
bei  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$

von

Hermann Schenk



## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Molekülphysikalische Grundlagen	3
2.1	Praeionisation von Rydberg-Zuständen	3
2.2	Dissoziation mehratomiger Moleküle	4
2.3	Bildung negativer Ionen bei monomolekularen Reaktionen	5
2.4	Bildung von Ionen durch bimolekulare Reaktionen	
3.	Experimenteller Teil	
3.1	Experimentierkammer	10
3.2	Elektronik und Beschreibung des Meßvorganges	13
4.	Meßergebnisse und ihre Deutung	16
4.1	Photofragmentierung von $\text{CF}_2\text{Cl}_2$	16
4.1.1	Nachweis von negativen Ionen	16
4.1.2	Nachweis von positiven Ionen	20
4.1.3	Absorption von $\text{CF}_2\text{Cl}_2$	25
4.1.4	Deutung der Anionenbildung	26
4.1.5	Deutung der Kationenbildung	36
4.2	Photofragmentierung von $\text{CFCl}_3$	52
4.2.1	Nachweis von negativen Ionen	52
4.2.2	Nachweis von positiven Ionen	56
4.2.3	Deutung der Anionenbildung	59
4.2.4	Deutung der Kationenbildung	63
5.	Zusammenfassung	68

Aufbau einer Photoionisationsapparatur  
am Elektronenspeicherring DORIS  
in Hamburg

und

Untersuchung der Anionen-Kationen Bildung  
bei  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CFCl}_3$

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i.Br.

vorgelegt von

Hermann Schenk

aus Bevensen/Kr.Uelzen

1978

6.	Anhang	
6.1	Transmission verschieden schwerer Ionen im Massenfilter	70
6.2	Vergleich der Nachweiswahrscheinlichkeit für positive und negative Ionen	71
6.3	Eigenschaften der in dieser Arbeit zur spektralen Zerlegung der Synchrotronstrahlung verwendeten Konkavgitter	72
6.4	Liste von Bildungsenthalpien	75
7.	Literaturverzeichnis	76

## 1. Einleitung

Kleine mehratomige Moleküle sind Gegenstand zahlreicher experimenteller <sup>1</sup> und theoretischer Untersuchungen <sup>2,3</sup>. Große Bedeutung unter den experimentellen Methoden hat die Spektroskopie erlangt. Bei der Anregung mit Photonen werden entsprechend der physikalischen Fragestellung verschiedene Methoden angewendet, z.B. die Absorptions-, Photoelektronen- oder Fluoreszenzspektroskopie und Photoionisationsmessungen.

Die besondere Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden erweist sich beim Nachweis bestimmter Prozesse. Bei den Absorptionsmessungen werden die direkt angeregten Molekülzustände beobachtet. Folgereaktionen können im allgemeinen nicht analysiert werden. Mittels der Photoelektronenspektroskopie werden Ionenzustände nachgewiesen. Massenspektrometrische Photoionisationsmessungen ermöglichen die Untersuchung von Fragmentierungsprozessen. Eine umfangreiche Darstellung der beiden letztgenannten Methoden findet man bei Berkowitz <sup>4</sup> und Rabalais <sup>5</sup>. Dissoziative Anregungsprozesse und strahlende Übergänge zwischen Molekülzuständen können in der Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen werden. Diese Methode wurde in der letzten Zeit auf kleine Moleküle angewendet <sup>6</sup>.

Untersuchungen am Difluordichlormethan  $CF_2Cl_2$  und Trichlorfluormethan  $CFCl_3$  führten auf eine Reihe von Fragen <sup>7,8</sup>, zu deren Beantwortung diese Arbeit beitragen soll.

Für die Fluorchlormethane liegen Photoionisationsuntersuchungen von Jochims et.al. <sup>7</sup> und Ajello et.al. <sup>8</sup> vor, die sich wegen ungünstiger experimenteller Bedingungen auf die Analyse von Fragmentierungsreaktionen mit größerem Wirkungsquerschnitt beschränkten.

Eine umfassende Deutung von Zerfallsmechanismen ist jedoch nur möglich, wenn es gelingt, diese Einschränkung weitgehend aufzuheben. Es wurde daher eine neue Apparatur konzipiert und aufgebaut. Hier wird zur Anregung der Moleküle im Energiebereich von 9 eV bis 30 eV die Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS, Hamburg, genutzt.

Es werden Reaktionsmechanismen untersucht, die sich massenspektrometrisch mit einem Quadrupolmassenfilter nachweisen lassen. Hierzu zählen neben der Fragmentierung in Kationen und Neutralteilchen solche Prozesse, bei denen negative Ionen gebildet werden. Das Hauptinteresse dieser Arbeit liegt in der Aufklärung der Anionenbildung, die bei monomolekularen Reaktionen mit der Ionenpaarbildung zusammenhängt. Da der Wirkungsquerschnitt für die Bildung negativer Ionen um wenigstens eine Größenordnung kleiner ist als für die Entstehung positiver Ionen, wurde der massenspektrometrische Nachweis von Photoanionen früher vernachlässigt.

In dem folgenden Kapitel 2 werden einige molekülphysikalische Grundlagen zusammengestellt, die für die Deutung der experimentellen Ergebnisse notwendig sind. Im Kapitel 3 werden die apparativen Bedingungen beschrieben. Das vierte Kapitel umfaßt die Interpretation der Meßergebnisse. Am Schluß der Arbeit wird eine Zusammenfassung gegeben. Der Anhang erläutert einige experimentelle Details.

## 2. Molekülphysikalische Grundlagen

In dem folgenden Kapitel werden einige molekülphysikalische Grundlagen skizziert, die bei der Interpretation der Meßergebnisse hilfreich sind. Eine detaillierte allgemeine Beschreibung kann man zum Beispiel Herzberg <sup>1</sup> entnehmen.

Die der Beobachtung besonders gut zugänglichen Zerfallsprozesse von Molekülen sind die Praeionisation und die Praedissoziation, die in dieser Reihenfolge zunächst beschrieben werden. Aus der Kenntnis der Fragmentierungsprozesse können Rückschlüsse auf das Dissoziationsverhalten elektronisch angeregter Molekülzustände gezogen werden. Es werden daher anschließend die Bildungsmechanismen negativer und positiver Ionen bei monomolekularen und bimolekularen Reaktionen dargestellt.

### 2.1 Praeionisation von Rydberg-Zuständen

Rydberg-Zustände eines Moleküls sind angeregte Zustände, bei denen sich das Rydberg-Elektron in großer Entfernung vom Molekülrumpf im nahezu sphärischen Potential bewegt. Die Zustände werden durch die Angabe der Quantenzahlen des Rydberg-Elektrons charakterisiert. Die energetische Lage der Zustände einer Serie läßt sich, ähnlich wie bei den Atomen, berechnen <sup>9</sup>. Die Energie eines Schwingungsniveaus  $v'$  des Rydberg-Zustandes ist gegeben durch

$$E_{v'} = IP_{v'} - Ry / (n - \delta)^2.$$

$IP_{v'}$  ist die Energie für den Übergang des Moleküls aus dem Grundzustand in den Ionenzustand mit dem Schwingungsniveau  $v'$ , gegen den die Serie konvergiert.  $Ry$  ist die Rydberg-Konstante und  $n^* = n - \delta$  die effektive Quantenzahl, die den Quantendefekt  $\delta$  enthält. Die Rydberg-Zustände können praeionisieren, wenn sie energetisch höher als das erste Ionisierungspotential liegen. Die Wechselwirkung eines Rydberg-Zustandes mit einem Ionisationskontinuum, das auch direkt aus dem Grundzustand angeregt wird, kann dazu führen, daß die Absorptionsstrukturen breite asymmetrische Profile zeigen.

Diese Wechselwirkung beeinflusst die Position und die Intensität der Banden einer Serie in gleicher Weise. Eine genaue Beschreibung dieser Reaktionen gab Fano <sup>10</sup>.

## 2.2 Dissoziation mehratomiger Moleküle

Das Verständnis von Dissoziationsprozessen vielatomiger Moleküle ist für massenspektrometrische Untersuchungen unerlässlich. Die theoretischen Grundlagen der Fragmentierung großer Moleküle stecken noch in den Anfängen. Richtungsweisende Arbeiten auf diesem Gebiet liegen vor von Band und Freed <sup>2</sup> und Jortner et al. <sup>3</sup>. Die Schwierigkeiten einer vollständigen quantenmechanischen Betrachtung liegen in der großen Zahl der Freiheitsgrade. Zusätzlich erschwert wird die Situation durch die unbekannt unterschiedliche Stärke der Wechselwirkung der Atome im Molekül während des Zerfallsprozesses.

Aus der Vielzahl der experimentellen Ergebnisse weiß man, daß je nach dem Energiebetrag, der dem Molekül zugeführt wird, verschiedene Dissoziationsprozesse stattfinden können.

Wenn ein Molekül ein Photon absorbiert und durch dieses in einen Energiebereich gebracht wird, in dem keine quasi-gebundenen Zustände liegen, wird es in einen Kontinuums-Zustand dissoziiieren. Jedes dieser Kontinua ist gekennzeichnet durch die elektronische Struktur, die Schwingungsquantenzahl, die relative kinetische Energie der Fragmente und den relativen Drehimpuls der Bruchstücke zueinander. Die Dissoziation kann auch über einen angeregten Zwischenzustand, der mit einem oder mehreren Kontinua entartet ist, verlaufen. Dieser angeregte Zustand hat ähnliche Eigenschaften wie ein Stoßkomplex, wie er aus der Resonanzstreutheorie bekannt ist. Diese Ähnlichkeit wird in vielen semi-empirischen Modellen zu Rate gezogen. Der beschriebene Zerfallsprozeß heißt Praedissoziation. Er erfolgt zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen, aber auch durch die Interkonversion von Anregungsenergie in Translationsenergie auf einer einzigen Potentialfläche <sup>11</sup>.

Eine andere Art von Dissoziation tritt ein, wenn Oszillatorstärke vom Grundzustand sowohl für den diskreten als auch für den Kontinuums-Zustand besteht.

Dann sind Konfigurationswechselwirkungseffekte entscheidend für die Bandenform, wie sie auch bei Praeionisationsprozessen auftreten <sup>10</sup>. Das allgemeine Verständnis der Dissoziationsprozesse ist besonders dadurch eingeschränkt, daß über die Wechselwirkung der sich voneinander entfernenden Bruchstücke wenig bekannt ist. Dies zu wissen wäre wichtig für Ionenpaar-Zustände, da das attraktive Coulomb-Potential den Fragmentierungsprozeß entscheidend beeinflusst.

## 2.3 Bildung negativer Ionen bei monomolekularen Photoreaktionen

Das Entstehen negativ geladener Ionen findet großes Interesse. Die vorhandenen Übersichtsartikel von Christophorou <sup>12</sup> oder Melton <sup>13</sup> geben einen Einblick in das Feld der Massenspektrometrie negativer Ionen.

Bei monomolekularen Photoreaktionen gibt es nur den Ionenpaarbildungsprozeß, der negative Ionen entstehen läßt. Es werden dabei aus dem Molekül AB korrespondierende Ionenpaare  $A^+$  und  $B^-$  oder  $A^-$  und  $B^+$  gebildet. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß sollte zu Ausbeuten der gleichen Größe führen, wenn nicht im Energiebereich der Anregung andere Reaktionen die Paarbildung überlagern.

Experimentell ist der Nachweis gleich großer Ausbeuten auch im Energiebereich unter dem ersten Ionisierungspotential nicht ohne weiteres zu erbringen, da die Empfindlichkeit der Nachweissysteme für Anionen und Kationen unterschiedlich ist.

Aus einer Vielzahl von Elektronenstoßmessungen leitet man die Erfahrungstatsache her, daß die Wahrscheinlichkeit für die Ionenpaarbildung zunächst linear mit der Anregungsenergie ansteigt bis zum dreifachen Wert des Auftrittspotentials; sie fällt dann stetig ab etwa wie  $1/E_{\text{Anregung}}$ .

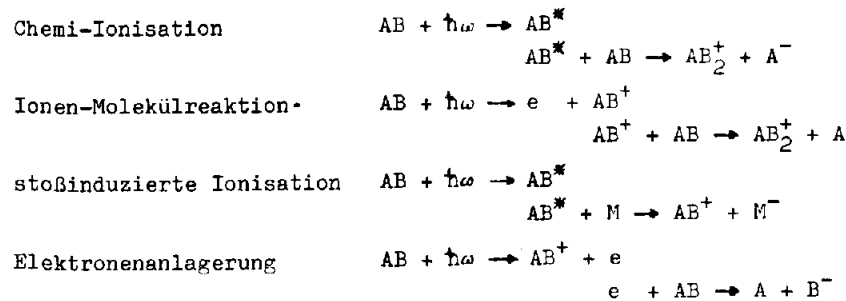
Das Studium der Ionenpaarbildungsprozesse kann Informationen liefern über die Elektronenaffinitäten, die Bindungsenergien oder die Ionisierungspotentiale und Reaktionsmechanismen, die zur Dissoziation in negative und positive Ionen führen.

Die Identifizierung eines Ionenpaarbildungsprozesses ist eindeutig, wenn die Ausbeutekurven für Anionen und Kationen im gleichen Energieintervall einen identischen Verlauf zeigen. Dieser Nachweis kann naturgemäß nur für Anregungsenergien erbracht werden, die kleiner als das erste Ionisierungspotential sind.

Die Bedeutung der Paarbildungsprozesse für die Interpretation von Absorptionsspektren liegt auf der Hand, wenn man bedenkt, daß die Ionenausbeutekurven gerade unter dem ersten Ionisierungspotential - frei von störenden Überlagerungen anderer Zustände - die Natur von Neutralzuständen zu ermitteln erlauben.

#### 2.4 Bildung von Ionen durch bimolekulare Reaktionen

Das Entstehen positiver und negativer Ionen durch bimolekulare Reaktionen ist seit langem bekannt. Es besteht ein großes Interesse an der Aufklärung dieser Reaktionen, da sich hieraus eine Deutungsmöglichkeit ergibt für Ionisationsprozesse, die in der oberen Atmosphäre, in Gasentladungen und Flammen stattfinden. Der massenspektrometrische Nachweis dieser Prozesse kann erbracht werden, wenn die Abhängigkeit der Ionenausbeute vom Gasdruck einen nichtlinearen Verlauf zeigt. Dabei können die Drucke, je nach der Art der untersuchten Reaktionen, durchaus kleiner als  $2 \times 10^{-5}$  Torr sein <sup>⊕</sup>. Am Beispiel eines Moleküls AB seien einige Reaktionsarten angegeben, die bei der Photoanregung auftreten können.



<sup>⊕</sup>  $2.66 \times 10^{-3}$  Pa

Die massenspektrometrische Untersuchung dieser Prozesse ergibt für die Ionenausbeute charakteristische Ergebnisse. Im Falle der Chemi-Ionisation und der Ionen-Molekülreaktion können Fragmente auftreten, die beim monomolekularen Zerfall nicht entstehen können. So wurde für H<sub>2</sub> die Bildung von H<sub>3</sub><sup>+</sup> nachgewiesen <sup>14</sup>. Diese Reaktionen finden noch bei Meßgasdrücken statt, die kleiner als  $2 \times 10^{-5}$  Torr <sup>⊕</sup> sind <sup>15</sup>. Die stoßinduzierte Ionisation erfolgt insbesondere für sehr hoch angeregte Rydberg-Zustände in der Nähe des Ionisierungspotentials, gegen das die Serie konvergiert. Hier wird die Ionisation durch Atome oder Moleküle M bewirkt, die eine große Elektronenaffinität aufweisen <sup>16</sup>.

Die Elektronenanlagerung gehört nicht zu den eigentlichen bimolekularen Reaktionen; sie zeigt jedoch deren charakteristische Druckabhängigkeit. Sie wird hier besprochen, weil sie im Zusammenhang mit der Anionenbildung von CFCl<sub>3</sub> von Bedeutung ist. Die beiden Prozesse, die negative Ionen entstehen lassen, sind der Resonanzeinfang und die dissoziative Anlagerung von Elektronen. Diese Reaktionen können bei der Photoanregung nur bei Energien stattfinden, die größer sind als die kleinste Ionisierungsenergie, da nur dann freie Elektronen in der Nähe der Ionisationszone entstehen. Der Resonanzeinfangprozeß erfolgt mit Elektronen, die nahezu keine kinetische Energie besitzen. Langlebige negativ geladene Muttermoleküle können nur gebildet werden, wenn das Elektron ein freies bindendes Orbital besetzt und seine Translationsenergie auf die Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls überträgt. Die dissoziativen Anlagerungsreaktionen finden mit Elektronen statt, die Energien aufweisen zwischen etwa 0 eV und 15 eV.

<sup>⊕</sup>  $2.66 \times 10^{-3}$  Pa

### 3. Experimenteller Teil

Zur Untersuchung von Photoreaktionen an kleinen organischen Molekülen wird die Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS in Hamburg genutzt. Die Strahlung hat ihren Ursprung in den radial beschleunigten, relativistischen Elektronen im Ringbeschleuniger. Die kontinuierliche Spektralverteilung, ihre Energieabhängigkeit und weitere Charakteristika der Strahlung wurden eingehend beschrieben<sup>17</sup>. Die hohe Strahlungsintensität am Speicherring gegenüber der um einen Faktor 50 kleineren am Synchrotron DESY ermöglicht in hervorragender Weise das Studium molekularer Zerfallsprozesse mit kleinem Wirkungsquerschnitt.

Die Abbildung 3.0.1 zeigt eine schematische Darstellung der jedem Benutzer zur Verfügung stehenden experimentellen Anordnung. Eine ausführliche Beschreibung findet man bei Brodmann<sup>18</sup>.

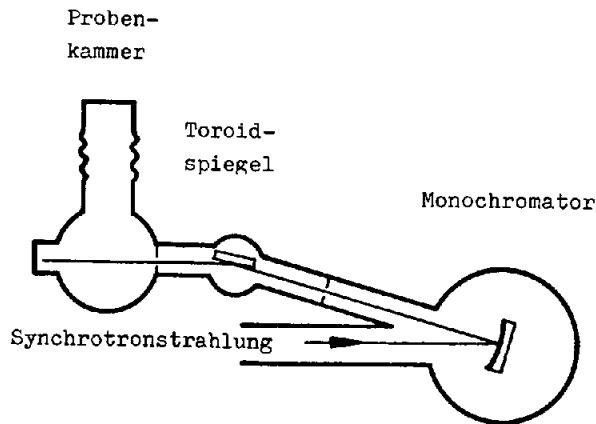


Abbildung 3.0.1 Übersichtsdarstellung der experimentellen Anordnung

Durch Reflexion bei streifendem Einfall an einem Planspiegel gelangt das Licht in die Monochromatorkammer. Im gesamten Strahlrohrsystem beträgt der Gasdruck weniger als  $1 \times 10^{-9}$  Torr<sup>⊕</sup>. Die spektrale Dispersion des Lichtes erfolgt mit einem 'normal incidence' Monochromator in modifizierter Wadsworth-Montierung<sup>19</sup>. Die Dispersionsebene des Konkavgitters steht senkrecht auf der Ebene des Beschleunigers. Zur spektralen Zerlegung der Strahlung wurden verschiedene Gitter verwendet, deren Eigenschaften im Anhang (Kapitel 6.3) verglichen werden. Das Gitter fokussiert die Strahlung auf den Monochromatoraustrittsspalt. Die Spaltweite wurde jeweils so gewählt, daß sich eine Auflösung von  $2 \text{ \AA}$  ergab. Die monochromatisierte Strahlung wird mit einem Toroidspiegel in die Probenkammer fokussiert.

Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt durch die Drehung des Gitters. Die Wellenlängeneichung des Monochromators wird durch die massenspektrometrische Messung bekannter Praelionsstrukturen von  $N_2^+$  und  $O_2^+$  vorgenommen<sup>20</sup>. Die Genauigkeit der Eichung beträgt  $\pm 0.5 \text{ \AA}$ .

Die Intensitätsverteilung der Strahlung hinter dem Toroidspiegel, das Primärspektrum, wird bestimmt durch die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung, die Reflektivität der Spiegel und des Gitters und die Nachweischarakteristik des Photomultipliers, der das von den einfallenden Photonen am Natriumsalizylat ausgelöste Fluoreszenzlicht<sup>21</sup> registriert. Das Primärspektrum zeigt nach einer Meßzeit von etwa 72 Stunden einen von der ursprünglichen Verteilung erheblich abweichenden Verlauf, wie der Abbildung 3.0.2 zu entnehmen ist.

Diese Veränderung ist allein darauf zurückzuführen, daß das Natriumsalizylat und die Halogenkohlenwasserstoffe und deren Dissoziationsprodukte unter dem Einfluß der hohen Synchrotronstrahlungsintensität miteinander reagieren. Die Natriumsalizylatschicht wurde daher nach einer Meßzeit von jeweils 48 Stunden erneuert, um eine einwandfreie Normierung der Ionenausbeute zu gewährleisten. Die Ordinaten sämtlicher Abbildungen, die Ausbeutemessungen darstellen, geben die Signalausbeute in einem willkürlichen linearen Maßstab.

⊕  $1.33 \times 10^{-7}$  Pa



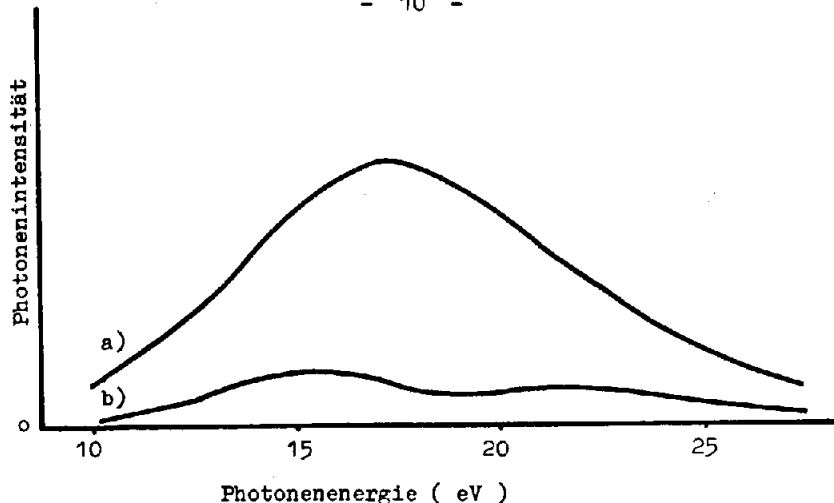


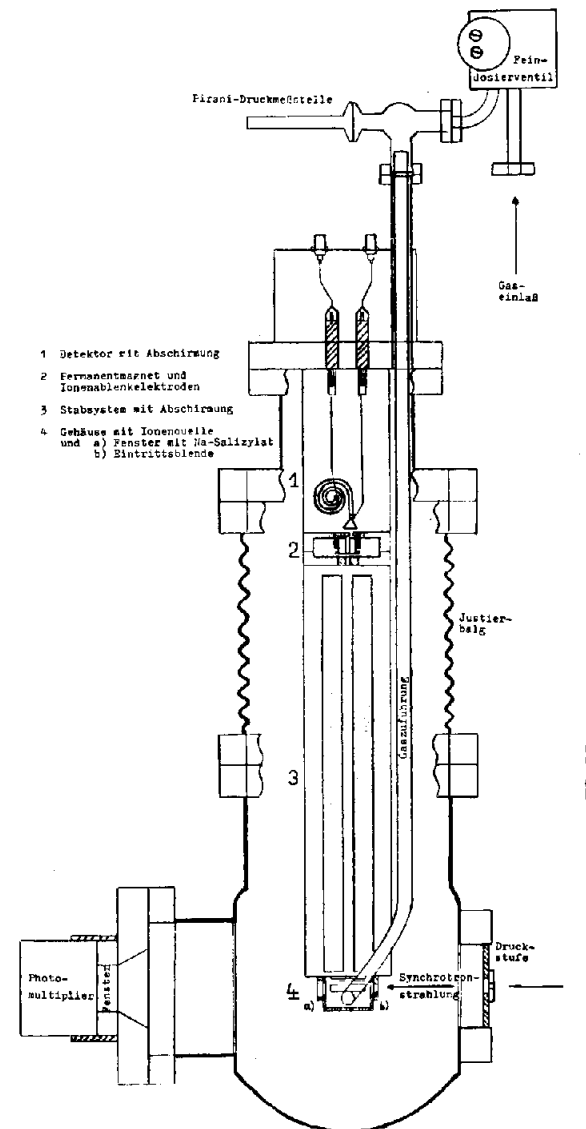
Abbildung 3.0.2 Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung in der Probenkammer

- a) Primärspektrum mit neuer Natriumsalizylat-Schicht
- b) Primärspektrum nach 72 stündiger Messung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen

### 3.1 Experimentierkammer

Die Abbildung 3.1.1 zeigt schematisch und maßstabgerecht die Experimentierkammer, die für die Photoionisationsmessungen konzipiert wurde. Die Kammer besteht aus Ultrahochvakuum-Bauteilen; sie ist fest auf eine Grundplatte montiert. Die Grundplatte mit der Kammer steht auf einem Justiertisch, der Bewegungen in der Horizontalen und der Vertikalen erlaubt. Kernstück der Probenkammer ist ein verändertes T - Stück der Nennweite NW 150 CF, das mit zwei zusätzlichen Flanschen versehen wurde. In den einen ist die Druckstufe zwischen der Probenkammer und der Toroidspiegelkammer eingefügt, der andere ist mit einem Glasfenster versehen und gestattet die Registrierung des vom Natriumsalizylat ausgehenden Fluoreszenzlichtes mit einem Photomultiplier EMI 9502 S ( Dunkelzählrate bei - 1.1 kV ca.  $50 \text{ sec}^{-1}$  ).

Abbildung 3.1.1 Experimentelle Anordnung für die massenspektroskopische Untersuchung von Photo-reaktionen



Die Flansche außerhalb der Zeichenebene sind der Ansaugflansch für die Turbomolekularpumpe und ein Flansch, an dem die Ultrahochvakuum-Druckmeßröhre - eine Ionisationsröhre - angebracht ist. Das Quadrupolmassenspektrometer QMG 511 der Firma Balzers <sup>22</sup> wurde so ausgebaut, daß der Analysator und die Meßgaszuführung in einer Einheit integriert sind. Der Massenanalysator QMA 160 ist auf einem UHV - Flansch mit elektrischen Durchführungen aufgebaut. Das Massenspektrometer besteht aus vier Untereinheiten

- einem Rohr, das den Detektor, ein Channel Electron Multiplier CEM ( Dunkelzählrate bei - 2.4 kV weniger als  $1 \text{ sec}^{-1}$  ), gegen die Hochfrequenzzuführungen für das Stabsystem abschirmt;
- einem Zwischenring, der die Ionenablenkelektroden, die sogenannte ' off axis ' Anordnung, und den Permanentmagneten zur Unterdrückung von Elektronen bei der Messung negativer Ionen trägt;
- dem Massenfilter mit den Stäben, die einen Durchmesser von 16 mm haben und
- der Ionenquelle, die hier die ' cross beam ' - Ionenquelle der Firma Balzers ohne die üblichen Heizfäden ist.

Mit dem Justierbalg kann die optimale Einstellung der Ionenquelle auf die Strahlage während des Meßbetriebs erreicht werden. Die Ionenquelle wird von einem Gehäuse umschlossen, das auf der einen Seite mit einem Fenster verschlossen ist, auf das Natriumsalicylat aufgebracht wird, und das auf der anderen Seite mit einer Eintrittsöffnung (  $\varnothing$  6mm ) für die Strahlung versehen ist. Sie dient als Druckwiderstand gegen die Probenkammer, da die Meßgaszuführung direkt in das Ionenquellengehäuse erfolgt. Mit dieser Anordnung wird auch der reibungslose Einsatz des Analysators an anderen Meßeinrichtungen möglich; außerdem wird der Meßgasverbrauch klein gehalten. Das Meßgas wird handelsüblichen Behältern ohne weitere Reinigung entnommen. Es gelangt in einen Vorratsbehälter, aus dem es durch ein Feindosierventil in das Ionenquellengehäuse strömt.

Zwischen dem Ventil und dem Gehäuse wird die Druckkonstanz während Messungen mit einem Pirani - Druckmeßinstrument überwacht. Der Restgasdruck in der Probenkammer beträgt  $2 \times 10^{-7}$  Torr <sup>⊕</sup>, während der Messungen überschreitet der Druck  $8 \times 10^{-5}$  Torr <sup>\*</sup> nicht. Der Druck im Ionenquellengehäuse kann nicht gemessen werden.

### 3.2 Elektronik und Beschreibung des Meßvorganges

Die Abbildung 3.2.1 zeigt ein Blockschaltbild der elektrischen und elektronischen Anschlüsse der Photoionisationsapparatur. Eine Beschreibung der Meßelektronik findet man bei Zietz <sup>23</sup>. Die Spannungen für die Versorgung des Quadrupolanalysators werden dem Ionenpolaritätssteuerggerät QPS 101 der Firma Balzers entnommen. Es erlaubt für die Messung positiver und negativer Ionen den Wechsel der Polarität aller Spannungen durch einfaches Umschalten. Das Quadrupolsteuerggerät liefert die Versorgung für die Hochfrequenzstufe ( Massenbereich 1 - 127 mu ) und steuert den Massendurchlauf. Der Photomultiplier registriert die transmittierten Photonen.

Die Signale des Photomultipliers und des CEM gelangen über Emitterfolger, Verstärker und Diskriminatoren zu den Zählern. Es wird eine Referenzphotonenzahl für den Energiebereich vorgewählt, in dem die Ausbeutekurve gemessen werden soll. Nach Erreichen der Referenzphotonenzahl für einen Meßpunkt werden die Zähler gestoppt, der Wert für die Ionenausbeute in den einen, der Wert der Wellenlängenanzeige in den anderen Spektrenspeicher ( 256 Plätze ) übermittelt. Die Zähler werden auf null zurückgesetzt, der Schrittmotor stellt das Gitter um die vorgewählte Schrittzahl weiter ( i.a. Intervalle zwischen  $0.3 \text{ \AA}$  und  $3 \text{ \AA}$  ). Der Zählvorgang beginnt von neuem.

Die Meßdauer für eine Ausbeutekurve mit etwa 250 Meßpunkten beträgt für positive Ionen 5 Minuten bis 320 Minuten, für negative Ionen im allgemeinen 240 Minuten. Während dieser Zeiten treten meßbare Druckschwankungen nicht auf. Jede Messung wird wiederholt.

⊕  $2.66 \times 10^{-5}$  Pa

\*  $1.064 \times 10^{-2}$  Pa

Die Information in den Spektrenspeichern - die Energie der Photonen und die zugehörige Ionenausbeute - wird nach dem Ende einer Messung einem Rechner PDP 11 übermittelt, der als Satellitenrechner eine Verbindung zur Großrechenanlage IBM 370 des DESY hat. Die für die Meßergebnisse zur Verfügung stehenden Bearbeitungsmethoden sind in Handbüchern <sup>24</sup> beschrieben.

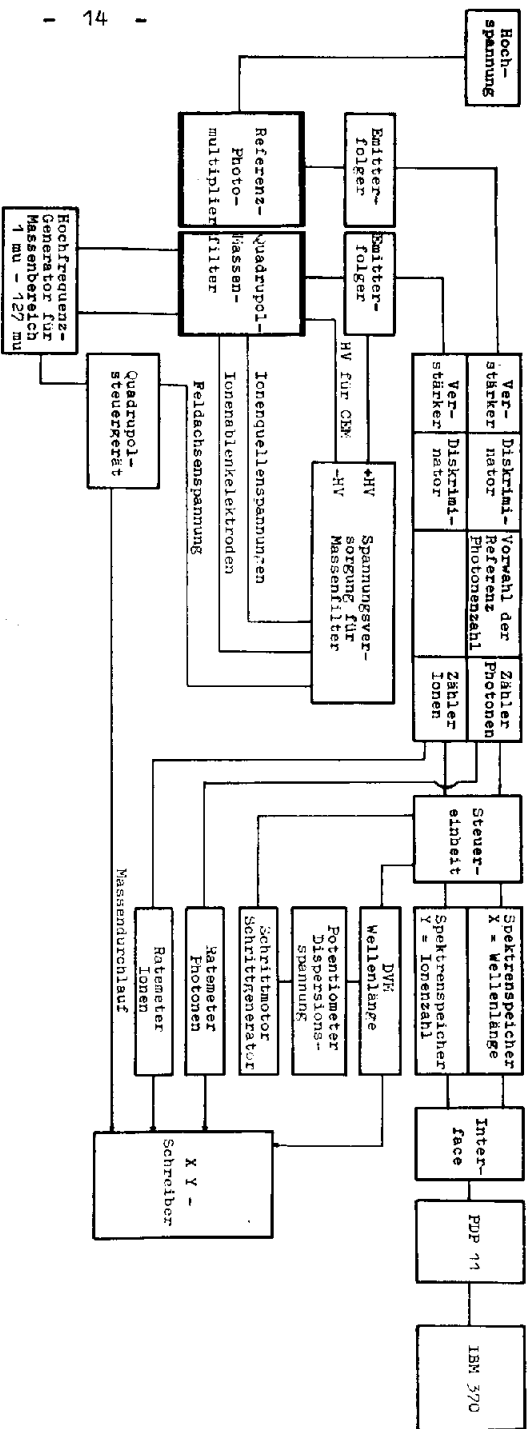


Abbildung 3.2.1 Blockschaltbild der elektrischen und elektronischen Anschlüsse der Photo-ionisationsapparatur

#### 4. Meßergebnisse und ihre Deutung

Aus der Literatur sind zwei Arbeiten bekannt, die Photodissoziationsprozesse der Fluorchlormethane im Energiebereich von 11,70 eV bis 25 eV aufzuklären suchten <sup>7,8</sup>. Diese Untersuchungen stellten erstmals zuverlässige Werte für die Bildungsenthalpien der Molekülonen und der intensiven Fragmentkationen zur Verfügung. Eine detaillierte Analyse der einzelnen Dissoziationsprozesse war jedoch bisher nicht möglich. Insbesondere erwartete man wegen der großen Elektronenaffinitäten von Fluoratomen und Chloratomen, daß Zerfallsprozesse stattfinden, bei denen Anion-Kation - Paare gebildet werden. Bisher konnte der Nachweis dieser Paarbildungsprozesse nicht erbracht werden. Allerdings lieferte die Arbeit von Jochims et.al. für das Difluordichlormethan den Nachweis von Fluorid- und Chloridionen. Genauere Aufklärung über eine Vielzahl von Zerfallsprozessen geben die hier vorzustellenden Ergebnisse. Dies wird zunächst am  $CF_2Cl_2$  gezeigt, wobei Ergebnisse, die für  $CFCl_3$  und  $CF_3Cl$  ermittelt wurden, häufiger zur Diskussion herangezogen werden. Die Ergebnisse der Messungen am Trichlorfluormethan werden anschließend im einzelnen diskutiert. Die Bildungsenthalpien, die zur Erstellung der Energiebilanzen von Fragmentierungsreaktionen herangezogen werden, sind in dem Anhang, Kapitel 6.4, aufgeführt.

#### 4.1 Photofragmentierung von $CF_2Cl_2$

##### 4.1.1 Nachweis von negativen Ionen

Bei der Photoanregung des Difluordichlormethans mit Photonen aus dem Energiebereich von 4 eV bis 30 eV (  $3100\text{Å} - 410\text{Å}$  ) zeigt das Massenspektrum der negativen Ionen die Fragmente  $F^-$ ,  $CF^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CF_2^-$ ,  $FCl^-$ ,  $CFCl^-$ ,  $Cl_2^-$  und  $CF_2Cl^-$ . Das Massenspektrum ist in der Abbildung 4.1.1 dargestellt. Hier sind die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Anionenarten gegenüber dem Meßergebnis korrigiert mit der Transmissionsfunktion  $T(m)$  für das Quadrupolmassenfilter ( siehe Anhang 6.1 ).

Die Intensitätsverhältnisse geben einen Anhaltspunkt für die Häufigkeit des Auftretens der negativen Ionen.

Genauere Verhältnisangaben sind nicht möglich, solange die Translationsenergien der Fragmente unbekannt bleiben.

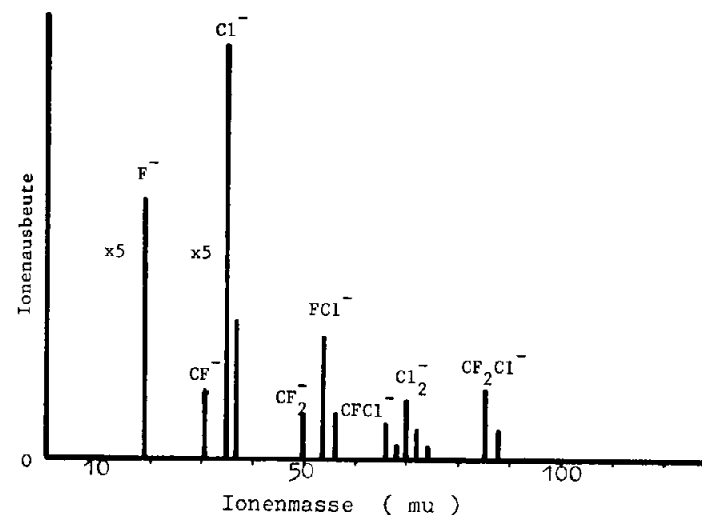


Abbildung 4.1.1 Massenspektrum der negativen Ionen aus Difluordichlormethan bei der Anregung mit Photonen aus dem Energiebereich von 4 eV - 30 eV (die Halogenidausbeuten sind um einen Faktor 5 zu klein dargestellt)

Die Anionen  $F_2^-$ ,  $CCl_2^-$ ,  $CFCl_2^-$  und  $CF_2Cl_2^-$  konnten nicht beobachtet werden.

Die Ionenausbeutekurven wurden für die drei leichtesten Fragmentionen  $F^-$ ,  $CF^-$  und  $Cl^-$  aufgenommen. Dabei war das Signal-Untergrund Verhältnis für die  $CF^-$  - Anionen so ungünstig, daß die Ausbeute nur mit schlechter Statistik gemessen werden konnte. Für die schwereren Ionen waren energieabhängige Ausbeutemessungen wegen der geringen Intensitäten nicht möglich.

Die Abbildungen 4.1.2 und 4.1.3 zeigen die Anionenausbeutekurven für  $F^-$  und  $Cl^-$  im Energiebereich von 10 eV bis 25 eV. Die Ausbeuterelation der Ionen  $Cl^-/F^-$  wurde bei der Photonenenergie 22.55 eV bestimmt; das Verhältnis beträgt 2:1. Eine Abschätzung für das Verhältnis  $Cl^-/Cl^+$  bei 22.55 eV ergibt, daß die Chloridausbeute um etwa eine Größenordnung kleiner ist als die Kationenausbeute.

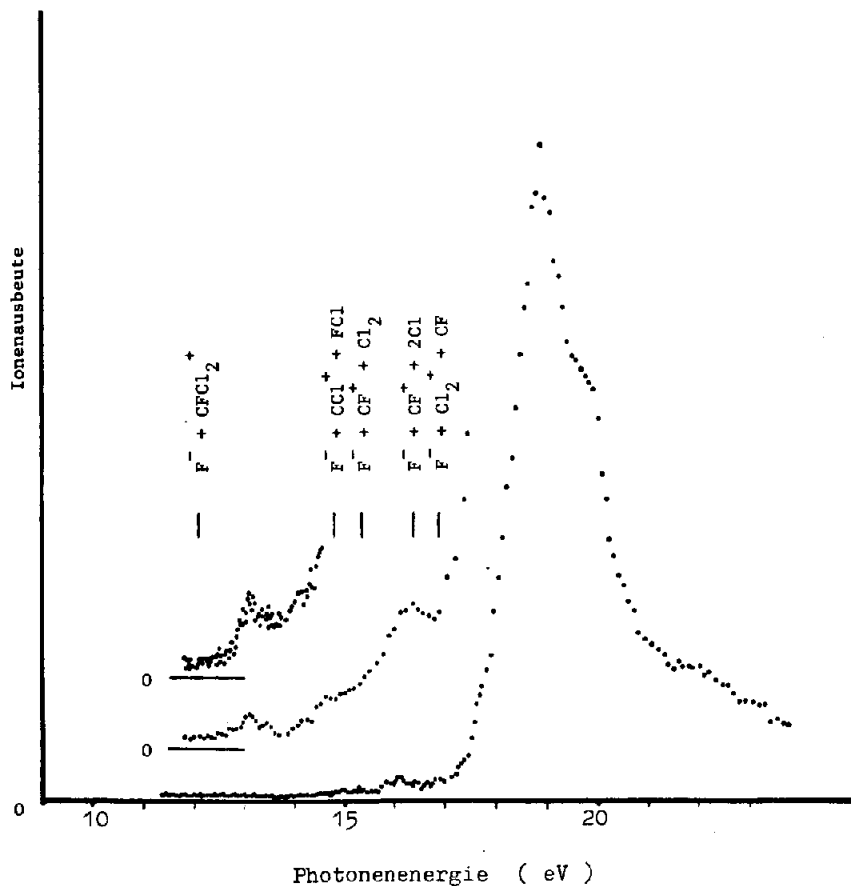


Abbildung 4.1.2 Ionenausbeutekurve von  $F^-$  aus  $CF_2Cl_2$

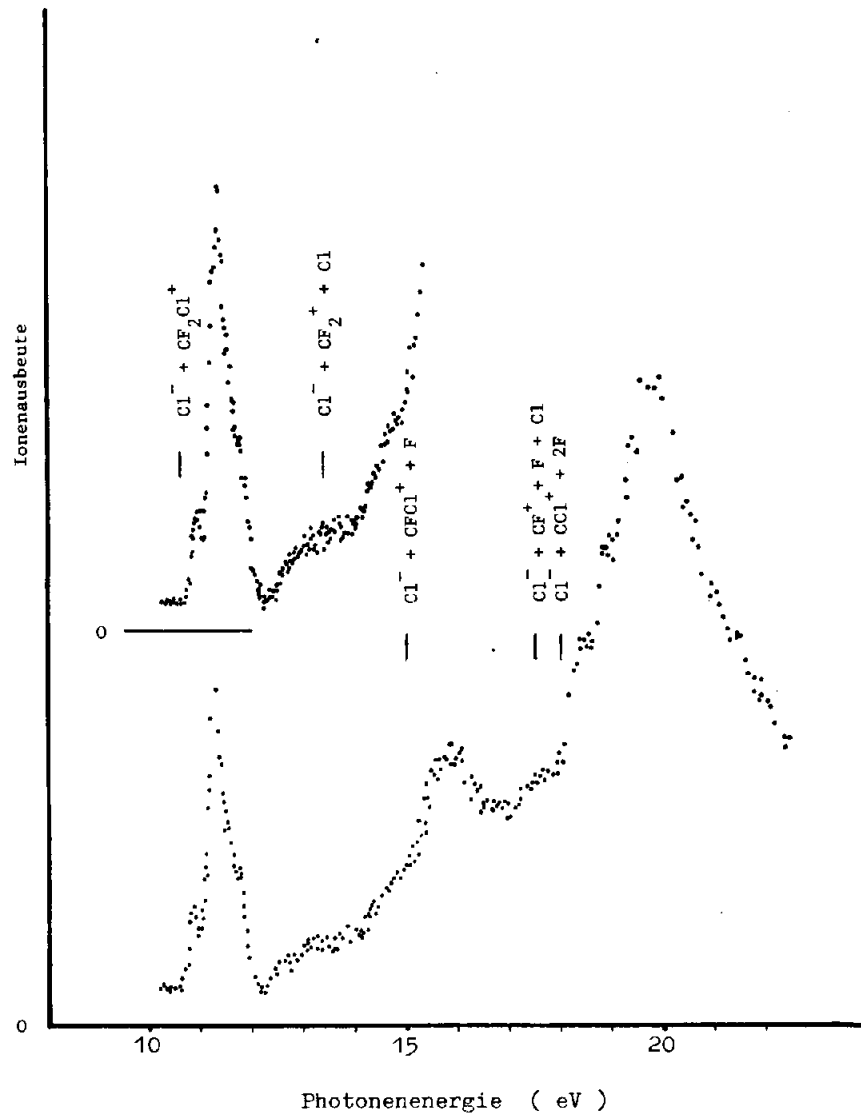


Abbildung 4.1.3 Ionenausbeutekurve von  $Cl^-$  aus  $CF_2Cl_2$

Der Verlauf der Anionenausbeutekurven zeigt den unterschiedlichen Einfluß diskreter und kontinuierlicher Zustände auf die Dissoziation von Difluordichlormethan. Das Chloridion wird bei kleinen Photonenenergien im Bereich von 10.60 eV bis 12.20 eV offensichtlich durch die Praedissoziation neutraler Molekülzustände gebildet, deren drei identifiziert werden können. Sie liegen bei 10.93 eV, 11.33 eV und 11.80 eV. Die Ausbeute steigt dann von 12.22 eV über mehrere Stufen stark an. Sie zeigt bei 16.0 eV ein Zwischenmaximum und erreicht bei 19.85 eV ihren größten Wert.

Die Fluoranionenausbeute setzt bei einer Photonenenergie von 12.07 eV ein. Die Steigung der Kurve ist vom Auftrittspotential bis etwa 17 eV außerordentlich gering, wenn man sie mit dem nachfolgenden Anstieg vergleicht. Die größte Ausbeute der Fluoridionen wird bei 18.85 eV registriert.

Die CF<sup>-</sup> - Ausbeutekurve zeigt keine deutliche Struktur in dem gleichförmigen Anstieg. Das Auftrittspotential findet man bei 25.6 eV. Die Auftrittspotentiale und die höherenergetischen Einsätze, die man den Kurven entnimmt und die Vergleichswerte aus der Literatur sind in der Tabelle 4.1.1 zusammengestellt. Zusätzlich sind die Auftrittspotentiale und Einsätze für die Kationen angegeben. Die Dissoziationsprozesse, soweit sie sich aus der Deutung der Ionenausbeutekurven ergeben, sind den jeweiligen Einsätzen zugeordnet.

#### 4.1.2 Nachweis von positiven Ionen

Ionenpaarbildungsprozesse lassen positive Ionen entstehen, deren Auftrittspotentiale anhand der thermodynamischen Energiebilanz einige Elektronenvolt unter den Einsatzenergien der entsprechenden dissoziativen Ionisation vermutet werden können. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden die Ionenausbeutekurven sämtlicher früher vermessenen Fragmentkationen nochmals aufgenommen. Es sind dies CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, CFCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, CFCl<sup>+</sup>, CF<sub>2</sub><sup>+</sup> und CF<sup>+</sup> 7,8. Darüber hinaus wurden erstmals für die Fragmente Cl<sup>+</sup>, CCl<sup>+</sup> und Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> aus Difluordichlormethan die Auftrittspotentiale bestimmt.

Tabelle 4.1.1 Auftrittspotentiale, Einsatzwerte und zugeordnete

Fragment	AP ( eV )			Reaktionsgleichung	
	diese <sup>A</sup>	Jochims <sup>7</sup>	Ajello <sup>8</sup>		Baker <sup>36</sup>
	Arbeit				
F <sup>-</sup>	12.07 ± .05	12.25		F <sup>-</sup> + CFCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e	
	14.80 ± .1			F <sup>-</sup> + CCl <sup>+</sup> + FCl	
	15.35 ± .1		15.3	F <sup>-</sup> + CF <sup>+</sup> + Cl <sub>2</sub> + e	
	16.40 ± .05			F <sup>-</sup> + CF <sup>+</sup> + 2Cl	
	16.91 ± .05			F <sup>-</sup> + Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CF	
Cl <sup>-</sup>	10.60 ± .02			Cl <sup>-</sup> + CF <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> + e	
	13.40 ± .1		13.0	Cl <sup>-</sup> + CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl	
	14.99 ± .05			Cl <sup>-</sup> + CFCl <sup>+</sup> + F	
	17.50 ± .2			Cl <sup>-</sup> + CF <sup>+</sup> + F + Cl + e	
	18.00 ± .05			Cl <sup>-</sup> + CCl <sup>+</sup> + 2F	
CF <sup>-</sup>	25.6 ± .2			CF <sup>-</sup> + F <sup>+</sup> + 2Cl + e	
CFCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13.30 ± .05	14.15	13.81	15.4	CFCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + F + e
CF <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	<11.81				CF <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>
	11.96 ± .03	12.10	11.99	12.8	CF <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> + Cl + e
CFCl <sup>+</sup>	15.20 ± .3				CFCl <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> + Cl + e
	17.50 ± .05		17.76	18.1	CFCl <sup>+</sup> + F + Cl <sup>-</sup> + e
	18.60 ± .05				CFCl <sup>+</sup> + F + Cl + e
CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14.90 ± .3				CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl <sub>2</sub> + e
	16.65 ± .1	17.22	16.98	18.1	CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl <sub>2</sub> + e + e
CCl <sup>+</sup>	14.80 ± .2				CCl <sup>+</sup> + FCl + F <sup>-</sup>
	16.35 ± .2			17.00	CCl <sup>+</sup> + F <sub>2</sub> + Cl <sup>-</sup>
	18.00 ± .2				CCl <sup>+</sup> + 2F + Cl <sup>-</sup>
	21.60 ± .1				CCl <sup>+</sup> + 2F + Cl + e
CF <sup>+</sup>	15.30 ± .3				CF <sup>+</sup> + Cl <sub>2</sub> + F <sup>-</sup> + e
	17.35 ± .05	17.65		19.5	CF <sup>+</sup> + Cl <sub>2</sub> + F + e
	19.84 ± .05				CF <sup>+</sup> + 2Cl + F + e
Cl <sup>+</sup>	16.40 ± .2				Cl <sup>+</sup> + CFCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>
	18.76 ± .05			21.0	Cl <sup>+</sup> + Cl + CF <sub>2</sub> + e
Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15.40 ± .1			16.7	Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CF <sub>2</sub> + e + e
	16.91 ± .1				Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CF + F <sup>-</sup>
	20.36 ± .3				Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CF + F + e

<sup>A</sup> Fehlergrenzen richten sich nach der Genauigkeit, mit der ein Einsatz der Kurve angenommen werden kann

<sup>B</sup> B bedeutet Anregungsenergie, die als Translationsenergie oder innerer Energie der Fragmente auftritt

Bei Fragmenten mit unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung  $^{35,37}\text{Cl}$  wurde nur die intensivste Ionensorte gemessen. Die Abbildung 4.1.4 zeigt ein Massenspektrum, das bei der Photonenenergie 22.55 eV aufgenommen wurde. Es ist, wie das Spektrum der Anionen, mit der Transmissionsfunktion  $T(m)$  korrigiert. Wie in diesem läßt es die Unkenntnis über Translationsenergien der Fragmente nicht zu, Intensitätsverhältnisse anzugeben.

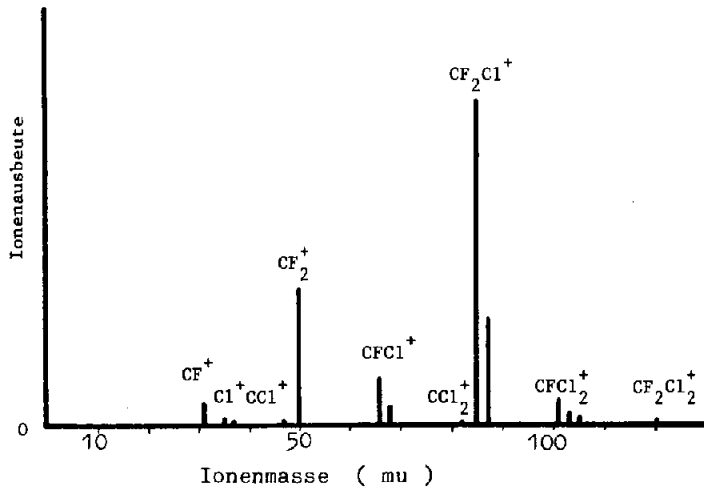


Abbildung 4.1.4 Massenspektrum der positiven Ionen aus Difluordichlormethan bei der Anregung mit Photonen der Energie 22.55 eV

Der Verlauf sämtlicher Ausbeutekurven für die Kationen ist in der Abbildung 4.1.5 übersichtlich und in etwa richtiger Relation zueinander dargestellt. Die Fragmentation des Moleküls  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  verläuft für die vieratomigen Ionen über diskrete Molekül- und Molekülionenzustände, die sich als eine Folge von Anstiegen und Maxima der Kurven zeigen. Der Beitrag von Dissoziationskontinua läßt sich nicht angeben.

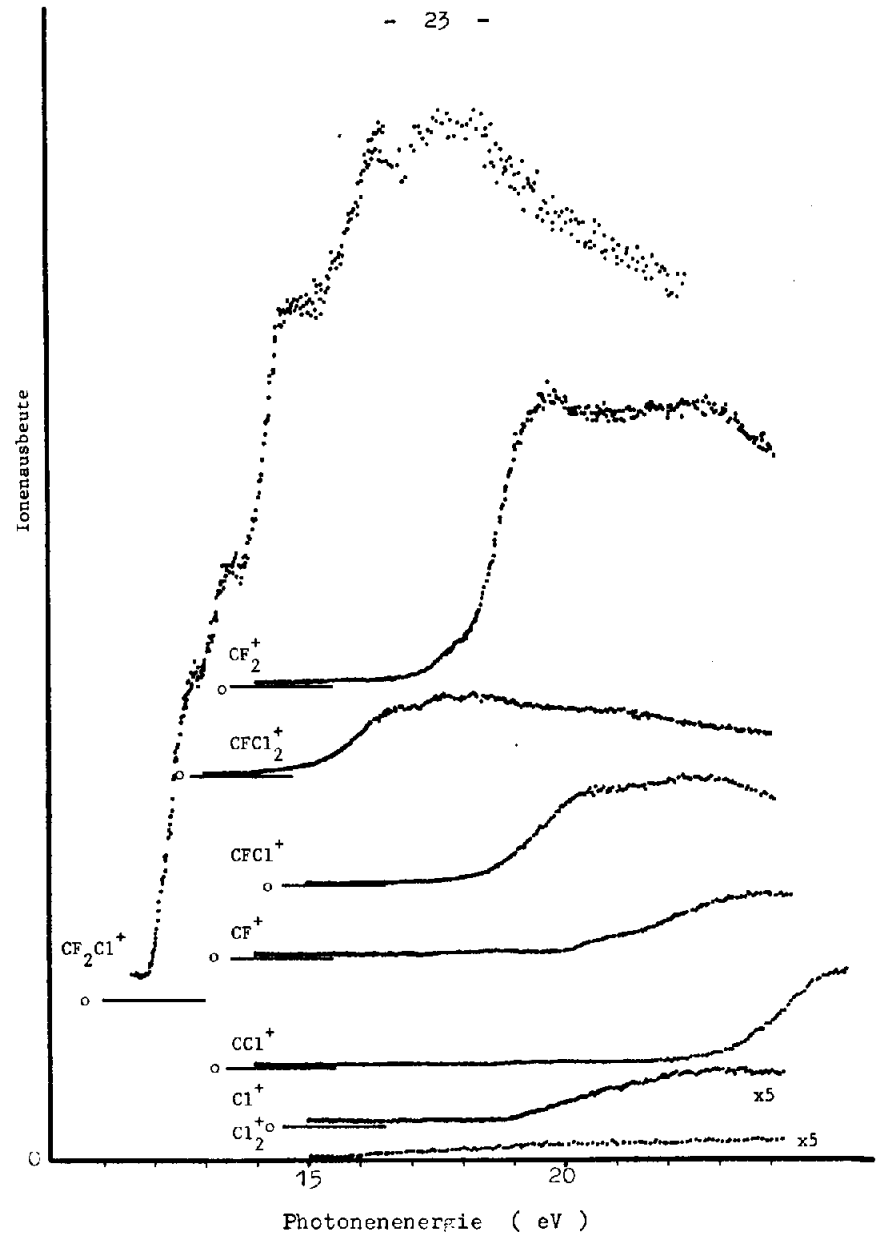


Abbildung 4.1.5 Kationenausbeutekurven aus  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  in etwa richtiger Relation zueinander (die Ausbeutekurven  $\text{Cl}^+$  und  $\text{Cl}_2^+$  sind um einen Faktor 5 zu groß dargestellt)

Für die leichteren Fragmente setzt die Ionenausbeute bereits unter den bisher bekannten Auftrittspotentialen ein, wie den späteren Detailabbildungen entnommen werden kann. Die Ausbeutekurven steigen zunächst außerordentlich schwach an. Zu höheren Photonenenergien hin ist der Einfluß diskreter Molekülionenzustände durch die Einsätze gekennzeichnet. Die Auftrittspotentiale und Einsätze sind in der Tabelle 4.1.1 zusammen mit vergleichbaren Literaturwerten angegeben.

Der sehr geringe Anstieg resultiert nicht aus der Anregung der Moleküle mit Strahlung der 2.ten Gitterordnung. Ein Vergleich der in dieser Arbeit verwendeten Gitter ist in dem Kapitel 6, dem Anhang, angestellt. Man findet für das bei der Untersuchung von  $CF_2Cl_2$  benutzte, holographisch hergestellte Gitter, daß der Beitrag von Strahlung der 2.ten Gitterordnung zum Spektrum der ersten Ordnung bei 13 eV weniger als 3 % beträgt.

Um auch diesen geringen Beitrag bei kleinen Energien auszuschließen, wurde ein LiF - Fenster in den Strahlengang gebracht. Das Massenspektrum zeigt bei der Anregung mit Photonen aus dem Energiebereich von 4 eV bis 11.81 eV, der oberen Transmissionsgrenze von LiF, eine Anzahl verschiedener Fragmentationen. Als das weitaus häufigste Ion tritt  $CF_2Cl^+$  auf. Die Intensität der einzelnen Ionenarten ist so gering, daß sie eine energieabhängige Messung der Ausbeute nicht zuließ.

Das Auftrittspotential für  $CF_2Cl_2^+$  beträgt 11.75 eV, d.h. von diesem Wert an werden langsame, freie Elektronen durch die Ionisation entstehen. Die LiF - Kante liegt 60 meV über dem Auftrittspotential. Um den Einfluß langsamer Elektronen auf das Dissoziationsverhalten der neutralen Moleküle genauer zu untersuchen, wurde der  $CF_2Cl_2$  - Probe NO beigemischt; das Ionisierungspotential von NO liegt bei 9.25 eV <sup>33</sup>. Es wurden Massenspektren für die Konzentrationsverhältnisse NO:  $CF_2Cl_2$  = 2:1 und 1:1 aufgenommen. Die Auswertung der Spektren für die Gemische und die reine Probe ergab, daß die langsamen Elektronen keinen meßbaren Beitrag zur Ionenbildung liefern. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Resultat, das aus der Messung der Druckabhängigkeit der Kationenausbeute im Druckbereich  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  Torr <sup>⊕</sup> gewonnen wurde. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Wenn die Ionen dagegen durch die Einwirkung der langsamen Elektronen oder durch stoßinduzierte Zerfallsprozesse gebildet werden, sollte sich dies in einem quadratischen Anstieg der Ausbeute mit steigendem Druck äußern <sup>25</sup>.

⊕  $1.33 \times 10^{-3}$  bis  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa

Der Bildungsmechanismus für die Spuren von  $Cl^+$ ,  $CF_2^+$ ;  $CCl^+$ ,  $CFCl^+$  und  $CFCl_2^+$  kann nicht eindeutig bestimmt werden. Eine mögliche Reaktion wären bimolekulare Prozesse, wie sie in dem Kapitel 2 beschrieben wurden.

#### 4.1.3 Absorption von $CF_2Cl_2$

In Zusammenarbeit mit den Herren P. Guertler und Dr. E. E. Koch wurde ein Absorptionsspektrum von  $CF_2Cl_2$  mit einer spektralen Auflösung von  $\Delta\lambda = 0.15 \text{ \AA}$  gemessen. Dieses Spektrum ist in der Abbildung 4.1.6 gezeigt. Es liefert mit dem Photoelektronenspektrum von Cvitas et al. <sup>26</sup> eine Grundlage für die Deutung der diskreten Zustände, die in der Chloridausbeutekurve identifiziert werden. Eine ausführliche Deutung des Absorptionsspektrums wird in einer späteren Arbeit gegeben <sup>27</sup>.

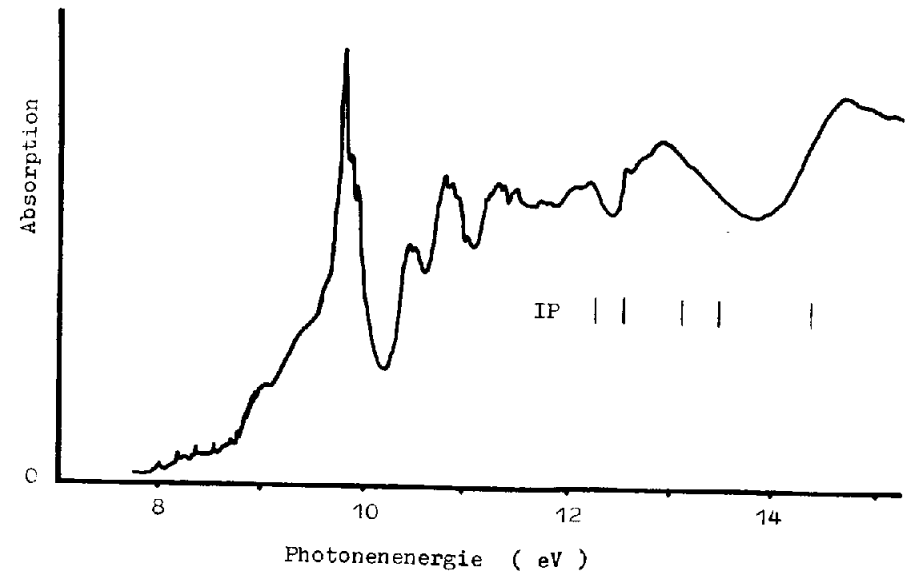


Abbildung 4.1.6 Absorptionsspektrum von  $CF_2Cl_2$   
(Ionisierungspotentiale IP nach Cvitas et al. <sup>26</sup>)



#### 4.1.4 Deutung der Anionenbildung

Im Massenspektrum der negativen Ionen, Abbildung 4.1.1, treten außer den Halogenidionen verschiedene andere Anionen auf. Nahezu alle als Kationen vorkommenden Fragmente können auch als Anionen gebildet werden. Es ist charakteristisch für das Spektrum, daß die Intensität aller negativen Ionen im Vergleich zu den Halogeniden sehr klein ist. Ein ähnliches Fragmentierungsmuster findet man auch bei anderen kleinen organischen Fluorverbindungen, die weniger als sechs Kohlenstoffatome enthalten und keine Ringstruktur aufweisen<sup>23</sup>. Die Erklärung für dieses besondere Dissoziationsverhalten liegt zum einen in der Größe der Elektronenaffinitäten von Fluor- und Chloratomen, zum anderen in der großen Zahl eben dieser Halogenatome im Molekül.

Einige Einsicht in den Reaktionsverlauf bietet der Vergleich von komplementären Anionenpaaren wie  $\text{Cl}^-/\text{CF}_2\text{Cl}^-$ ,  $\text{CF}_2^-/\text{Cl}_2^-$  und  $\text{FCl}^-/\text{CFCl}^-$ , wenn die Dissoziation in allen Fällen entweder ausschließlich nach der Anregung mit Photonen erfolgt oder aber durch die Anlagerung von Elektronen, die bei der Ionisation entstehen. Aus den Halogenidausbeutekurven kann geschlossen werden, daß die Photodissoziation allein verantwortlich ist für die Bildung von Fluorid und Chlorid. Diese Deutung gilt auch für alle anderen Anionen. Sie stützt sich auf die Arbeiten von Tang et al.<sup>29</sup> und Illenberger et al.<sup>30</sup>. Hier ist die Bildung einer Reihe von negativen Ionen aus Difluordichlormethan in einem neuen Elektronenstoßexperiment mit langsamen Elektronen untersucht worden. Als ein vorläufiges Ergebnis kann gelten, daß die Ionen  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{FCl}^-$  und  $\text{CF}_2\text{Cl}^-$  überwiegend in Elektronenanlagerungsprozessen, die Ionen  $\text{CF}^-$  und  $\text{CCl}^-$  dagegen ausschließlich in Ionenpaarbildungsprozessen entstehen. Weitere Anionenarten konnten hier nicht nachgewiesen werden. Dort, bei Tang et al.<sup>29</sup>, findet man in einem Cesium-Atomstoßexperiment für  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  keine Molekülanionen, während dies für die Reihe der Trifluorhalogenmethane zutrifft.

Der Vergleich von Daten aus verschiedenen Experimenten zeigt, daß man aus den Ausbeuteverhältnissen einzelner Ionenarten einen Hinweis auf die Wahrscheinlichkeit ableiten kann, mit welcher Stärke das angeregte Molekül an bestimmte Dissoziationskanäle gekoppelt ist.

Außerdem können die relativen Intensitäten der Ausbeuten eine Information über das Verhältnis der Elektronenaffinitäten komplementärer Anionen vermitteln. Man findet, wie erwartet, daß die Elektronenaffinitäten  $E_A(\text{Cl})$  und  $E_A(\text{F})$  sehr viel größer sind als die von  $\text{CF}_2\text{Cl}$  und  $\text{CFCl}_2$ . Die Werte für  $\text{CF}_2$  und  $\text{Cl}_2$  scheinen sehr ähnlich zu sein. Diese Abschätzung ist recht gut, wenn man sie mit den in der Literatur angegebenen Elektronenaffinitäten vergleicht. Nach DeCorpo und Franklin gilt  $E_A(\text{Cl}_2) = 2,52 \text{ eV}$ <sup>31</sup> und nach Page und Goode beträgt  $E_A(\text{CF}_2) = 2,65 \text{ eV}$ <sup>32</sup>.

Die Elektronenaffinität von  $\text{FCl}$  ist deutlich größer als die von  $\text{CFCl}$ . Es sei darauf hingewiesen, daß ein komplementäres Paar  $\text{F}_2^-/\text{CCl}_2^-$  vollständig fehlt, obwohl die Elektronenaffinität von  $\text{F}_2$  mit  $2,9 \text{ eV}$  angegeben wird<sup>31</sup> und damit größer ist als die des Chlormoleküls. Dies deutet auf die Stabilität der  $\text{F-C-F}$ -Bindungen gegenüber den  $\text{Cl-C-Cl}$ -Bindungen.

Der Nachweis der verschiedenen Anionenfragmente von geringer Intensität ist hilfreich im Zusammenhang mit der Interpretation von Auftrittspotentialen der Kationenausbeuten. Es finden sich in diesen Kurven Einsätze, die mit der Bildung dieser Anionen erklärt werden können, so daß ihr Nachweis einen Beweis dieser Paarbildungsprozesse geben kann.

Von besonderer molekülphysikalischer Bedeutung sind die Molekülanionen, die nur nach der Umordnung von Bindungen im Molekül gebildet werden können. Es sind dies  $\text{FCl}^-$  und  $\text{Cl}_2^-$ , für die es sich zukünftig lohnen wird - wenn Lichtquellen mit größerer Intensität zur Verfügung stehen -, die Dissoziationsprozesse mittels einer Ausbeutekurve detaillierter zu untersuchen.

Der Erklärung der Halogenidausbeutekurven seien einige allgemeine Betrachtungen vorangestellt, die sich aus dem Vergleich der Anionen- ausbeutekurven und der Kationenausbeutekurven der drei Moleküle  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{CF}_3\text{Cl}$  ergeben. Eine wichtige Korrelation für sämtliche Halogenide der Fluorchlormethane ergibt sich aus einem Vergleich mit den jeweiligen  $\text{CF}^+$ -Ausbeutekurven. Diese zeigen für alle Fluorchlormethane einen auf-fallend gleichartig strukturierten Verlauf.

Es zeigt sich zunächst ein etwa 3 eV breites schwaches Maximum, das für das Trichlorfluormethan den Einfluß diskreter Zustände auf die Fragmentation am deutlichsten zeigt (Abbildung 4.2.7), während für das Difluordichlormethan und das Trifluorchlormethan, in dieser Reihenfolge, eine Strukturierung unkenntlicher wird. Auf diesen Teil der Ausbeute folgend findet man erhebliche Ausbeuteanstiege. Etwa 1 eV über diesem Einsatz steigen die Kurven nochmals steil an, da hier Molekülionenzustände praedissoziieren.

Für die geschlossene Deutung der  $F^-$ - und  $Cl^-$ - Ausbeute ist der etwa 3 eV breite Teil der Ausbeutekurve vor dem steileren Anstieg von Bedeutung. Aus den Zuständen, die dieses Maximum bilden, entstehen auch  $CFCl^+$  Fragmentionen.

Für  $CF_2Cl_2$  findet man für die Halogenidausbeutekurven eine Übereinstimmung in der Lage der Banden bei 17,7 eV, 18,85 eV und 19,85 eV. Allerdings ist das Intensitätsverhältnis der einzelnen Banden für die Fragmente  $F^-$ ,  $Cl^-$  und  $CF^+$  unterschiedlich. Diese Unterschiede geben einen Hinweis darauf, daß die Neutralzustände unterschiedlich stark an Dissoziations- und Ionisationskontinua gekoppelt sind. Die Ergebnisse für  $CF_3Cl$ <sup>15</sup> legen eine gleichartige Interpretation nahe, obwohl die  $CF^+$ - Ausbeutekurve einzelne Banden nicht erkennen läßt. Die Anionenkurven dagegen zeigen eine deutliche Folge einzelner Banden. Für  $CFCl_3$  ist dieser Vergleich insofern schwierig anzustellen, als die Halogenidausbeute durch Sekundärprozesse stark beeinflußt wird (Kapitel 4.2.3). Deutlich jedoch sind zwei Banden zu identifizieren, die auch in der  $CF^+$ - Ausbeutekurve gefunden werden.

Das einheitliche Fragmentierungsmuster der Fluorchlormethane erfolgt in einander entsprechenden Energiebereichen. Mit zunehmender Fluorierung liegt dieser Bereich bei höheren Energien. Diese Energieverschiebung mit der vermehrten Zahl von Fluorliganden ist für viele organische Moleküle bekannt<sup>34</sup>.

Die Molekülzustände, aus denen der Zerfall erfolgt, müssen trotz der Verschiedenheit der Moleküle, die sich in der Anordnung der Atome erheblich unterscheiden, einen gemeinsamen Charakter aufweisen. Dieser kann nur in der starken Mischung von mehreren Orbitalen liegen.

Ihre Kombination - sie enthält unterschiedlich starke, jedoch stets eine Anzahl nicht vernachlässigbarer Beiträge von Atom-Orbitalen - beschreibt die angeregten Molekülzustände. Daher können die Intensitätsverhältnisse aufeinander folgender Banden für die Halogenide aus einem Molekül unterschiedlich sein. Diese Mischzustände sollten sich einer Ordnung, wie sie für Rydberg-Zustände möglich ist (Kapitel 2) entziehen. Tatsächlich steht diese Überlegung im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen.

Für das Difluordichlormethan soll die Detailanalyse der Anionenbildung im folgenden gegeben werden.

Die Halogenidausbeutekurven sollen zunächst eine Klärung darüber bringen, in welchem Maße die Ionen durch die Photodissoziation oder durch die dissoziative Anlagerung von Elektronen gebildet werden. Im Kapitel 2. wurden diese Reaktionsmechanismen erläutert. Wenn der Zerfall der neutralen Moleküle  $CF_2Cl_2$  durch den Resonanzeinfang von Elektronen erfolgt - ein Prozeß, der von Elektronen mit verschwindender Stoßenergie bewirkt wird - , sollten die Halogenidausbeutekurven einen ähnlichen Verlauf wie das Resonanzphotoelektronenspektrum von  $CF_2Cl_2$  zeigen<sup>7</sup>. Eine vollständige Übereinstimmung beider Kurven ergäbe sich, wenn keine weiteren Prozesse zum Zerfall in ein Halogenid und einen neutralen Rest beitragen. Den Ionenausbeutekurven entnimmt man, daß diese Resonanzeinfangprozesse nicht stattfinden.

Die dissoziative Anlagerung von Elektronen mit größerer Stoßenergie kann als Erklärung für die Anionenbildung ebenso ausgeschlossen werden, da andernfalls die Ausbeutekurven durch die Überlagerung von Beiträgen entstanden, die denselben Verlauf in Bezug auf je ein Ionisierungspotential hätten. Das Auftrittspotential müßte bei Energien liegen, die größer als das erste Ionisierungspotential sind.

$F^-$

Nach der Klärung des allgemeinen Reaktionsverlaufes werde die Fluoridausbeutekurve (Abbildung 4.1.2) erläutert. Das Auftrittspotential für die  $F^-$ - Ionen beträgt 12,07 eV.

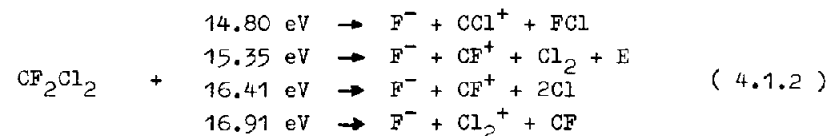
Dieser Wert liegt 1.23 eV unter dem Auftrittspotential der korrespondierenden  $\text{CFCl}_2^+$  - Ionenausbeute. Diese Kationen werden in dem Einsatzgebiet durch die Dissoziation von Difluordichlormethan in  $\text{CFCl}_2^+$  und ein Fluoratom gebildet. Die Fluoridausbeute kann daher bei Photonenenergien, die kleiner als 13,25 eV sind, in einer monomolekularen Reaktion nach der Gleichung 4.1.1 ablaufen :



Hier bedeuten  $E_{\text{kin}}$  die den Fragmenten bei der Dissoziation mitgegebene Translationsenergie und  $E_{\text{Anr}}$  die Anregungsenergien der Zerfallsprodukte. Wenn man annimmt, daß wenigstens eine dieser Energien auftritt, läßt sich die Differenz des gemessenen Auftrittspotentials für  $\text{F}^-$  von dem berechneten, das man mit der Elektronenaffinität  $E_{\text{A}}(\text{F}) = 3.45 \text{ eV}^{12}$  ermittelt, einfach erklären. Ein interessanter Aspekt ergibt sich, wenn man den Prozeß betrachtet, der ähnlich wie in der Gleichung 4.1.1 verläuft, mit der Einschränkung, daß jetzt statt des Fluoridions das neutrale Halogenatom gebildet werden soll. Das Auftrittspotential für die  $\text{CFCl}_2^+$  - Ionen läge bei 15.52 eV. Tatsächlich beobachtet man hier einen steilen Anstieg der Kationenausbeutekurve, der auf die Praedissoziation des Molekülionenzustandes  $\tilde{\text{E}}^2\text{B}_1$  zurückzuführen ist. Es ist daher durchaus möglich, daß der Einsatz der Fluoridausbeutekurve nur deswegen über dem errechneten Auftrittspotential gemessen wird, weil erst von hier an diejenigen Molekülzustände angeregt werden, die zu einem größeren Wirkungsquerschnitt für die Fluoridbildung führen. Diese Neutralzustände könnten eine Rumpfkongfiguration wie der Ionenzustand  $\tilde{\text{E}}^2\text{B}_1$  aufweisen. Diese Zustände resultierten dann aus der Anregung eines Elektrons aus einem ' lone pair ' - Orbital des Fluor. Daß  $\text{F}^-$  - Ionen unter dem Auftrittspotential von 12.07 eV mit sehr geringer Intensität gebildet werden, wird gestützt durch die Beobachtung der  $\text{CFCl}_2^+$  - Kationen bei Photonenenergien, die kleiner als 11.81 eV ( LiF - Kante ) sind.

Der schwache Anstieg vom Auftrittspotential an ändert seine Steigung bei 12.74 eV und erreicht bei 13.30 eV ein Zwischenmaximum, um anschließend wieder abzusinken. Ob das Maximum mit einem diskreten Zustand, d.h. mit einem praedissoziierenden Neutralzustand, korreliert werden kann, ist schwer zu entscheiden, da das Absorptionsspektrum (Abbildung 4.1.6) an dieser Stelle keine ausgeprägte Struktur zeigt. Möglicherweise handelt es sich um einen maximalen Wert für die Anregung eines Kontinuums-Zustandes.

In der Ausbeutekurve der zu den Fluoridionen korrespondierenden  $\text{CFCl}_2^+$  - Ionen findet man das Maximum bei 13.30 eV nicht. Dies wird leicht damit erklärt, daß die Strahlung der 2.ten Gitterordnung hier Beiträge liefert, die sehr kleine Ausbeuten, die aus der Anregung mit Strahlung der 1.ten Ordnung resultieren, zudeckt. Anders verhält es sich mit dem steilen Einsatz von 13.80 eV an. Dieser ist in beiden Kurven deutlich. Auf diesen Einsatz folgt in der Fluoridausbeutekurve ein Maximum, dem in der Kationenausbeutekurve eine deutliche Schulter entspricht. Das Verhältnis der Intensitäten von  $\text{F}^-$  zu  $\text{CFCl}_2^+$  gibt Auskunft über das Verhalten des Neutralzustandes bei 14.70 eV. Er wird einerseits praedissoziiert durch einen Zustand, der zur Ionenpaarbildung führt, andererseits praeionisiert der Zustand - und zwar in weit stärkerem Maße - in einen Ionenzustand, der dissoziiert. Bei größeren Energien als 15 eV kann zwischen den Kurven  $\text{F}^-$  und  $\text{CFCl}_2^+$  keine Korrelation mehr gefunden werden. Hier wird die  $\text{CFCl}_2^+$  - Ausbeute hauptsächlich durch die konkurrierenden Zerfälle von Molekülionen gebildet. Von 14.80 eV an kann die Fluoridausbeutekurve mit einer Reihe anderer Ionenpaarbildungsprozesse gedeutet werden. Die Fragmentation erfolgt in  $\text{F}^-$  und kleinere Kationenbruchstücke, wie der Vergleich mit den Ausbeutekurven zeigt. Die einzelnen Dissoziationsprozesse sind mit den hier gefundenen Auftrittspotentialen in den Gleichungen 4.1.2 zusammengestellt.



Auf die besondere Bedeutung der Korrelation von Halogenidausbeutekurven und  $CF^+$  - Ionenausbeutekurve wurde bereits hingewiesen.

$Cl^-$  ( Abbildung 4.1.3 )

Für die Chloridausbeute werden ähnliche Überlegungen und Vergleiche angestellt wie für die Fluoridionen. Im Einsatzbereich - bei Energien, die größer als 10.60 eV sind - verläuft die Entstehung der negativen Chlorionen offenbar über diskrete neutrale Molekülzustände. Diese praedissoziieren; die Dissoziationsprodukte sind Ionenpaare  $Cl^-$  und ein Kation.

Die angeregten Molekülzustände findet man auch in dem Absorptionsspektrum von Guertler et.al. <sup>27</sup> (Abbildung 4.1.6). Hier sind die Intensitätsverteilung und der Verlauf des Spektrums naturgemäß verschieden von der Ionenausbeutekurve, wird doch im Absorptionsspektrum der Wirkungsquerschnitt für die Anregung aller Zustände im Franck-Condon Bereich des Grundzustandes angegeben. Die Korrelation von Absorptionsspektrum und Anionenausbeutekurve vermittelt daher eine Auskunft über die Natur der Zustände und deren Schicksal nach der Anregung. Da der Bruch einer Bindung vorzugsweise dann stattfindet, wenn ein Elektron aus einem bindenden Molekülorbital angeregt oder ganz entfernt wird, kann man die begründete Annahme machen: die angeregten Neutralzustände entstehen bei der Photoanregung eines bindenden  $CCl$  - Orbitals. Wenn man den Charakter des angeregten Orbitals kennt, sucht man im Photoelektronenspektrum ein Ionisierungspotential, das durch eine ähnliche Form der Banden wie in der Ionenausbeutekurve hervortritt, um die Zustände in einer Rydberg-Serie zu ordnen. Dieses Kriterium gilt nur solange als zuverlässig, wie die Wechselwirkung zwischen den Neutralzuständen und dem zur Praedissoziation führenden Zustand von der Art ist, daß Bandenformveränderungen und Bandenverschiebungen nicht auftreten <sup>10</sup>.

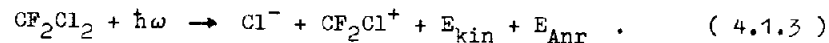
Die Analyse des Photoelektronenspektrums von Cvitas et.al. <sup>26</sup> ergibt, daß die ersten vier Ionisierungspotentiale mit der Anregung der ' lone pair ' - Orbitale vom Chlor verknüpft werden können.

Der folgende Zustand  $\tilde{D}^2B_2$  von  $CF_2Cl_2^+$  entsteht bei der Ionisation eines  $b_2$   $CCl_2$  - bindenden Orbitals. Keine dieser Banden zeigt einen Verlauf, der dem der Praedissoziationsmaxima ähnelt.

Andererseits zeigt der Verlauf der Chloridausbeutekurve, daß die Serie ihre Grenze - das Ionisierungspotential - zwischen 12 eV und 14.5 eV haben sollte, da sonst wenigstens ein weiteres Serienmitglied in diesem Energieintervall liegen müßte.

Eine versuchsweise Berechnung der Serie brachte keine Erklärung und Zuordnung, die über eine Spekulation hinausginge. Daher ist es einer zukünftigen Messung mit höherer spektraler Auflösung vorbehalten, bei der Identifizierung möglicher Schwingungsstruktur eine zuverlässige Zuordnung vorzunehmen.

Das Auftrittspotential  $Cl^-$  beträgt 10.60 eV. Der einzig mögliche monomolekulare Prozeß bei dieser Energie, die kleiner ist als das erste Ionisierungspotential, lautet



Die Dissoziation in kleinere Fragmente erfordert größere Anregungsenergien.

Mit der Elektronenaffinität des Chloratoms  $E_A(Cl) = 3.61 \text{ eV}$  <sup>12</sup> berechnet man, entsprechend der Gleichung 4.1.3, für die Dissoziation des Difluordichlormethans in ein Chlorradikal und  $CF_2Cl^+$  ein Auftrittspotential von 14.21 eV. Dieser Wert kann mit dem angeregten Molekülionenzustand  $CF_2Cl_2^+ \tilde{D}^2B_2$  korreliert werden, der sich in der Kationenausbeutekurve als steiler Anstieg manifestiert. Er resultiert aus der Praedissoziation des Ionenzustandes.

Man findet daher für die Chloridausbeute genau wie für die Fluoridausbeute, daß die Auftrittspotentiale gerade um die Elektronenaffinitäten der Halogenatome niedriger liegen als bestimmte Ionenzustände. Es hat daher die Annahme einige Berechtigung, daß die diskreten Zustände im Auftrittsgebiet der  $Cl^-$  - Ausbeutekurve Neutralzustände sind, die eine Rumpfkfiguration wie die des Ionenzustandes  $\tilde{D}^2B_2$  aufweisen; das Elektron stammt aus einem  $CCl_2$  - bindenden Orbital.

Ob die Reaktionsgleichung 4.1.3 den Zerfall richtig beschreibt, bleibt solange ungeklärt, wie die zu den Chloridionen korrespondierende  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$ - Ausbeutekurve im Energiebereich oberhalb von 10.60 eV nicht beobachtet werden kann.

Allerdings zeigt das Massenspektrum der positiven Ionen bei der Anregung mit Photonen, deren Energie kleiner als 11.81 eV ( LiF - Kante ) ist, daß die  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  - Ionen in diesem Energiebereich in einer monomolekularen Reaktion gebildet werden. Die Kationen entstehen in einem Ionenpaarbildungsprozeß.

Das Aufttrittspotential  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  beträgt 11.96 eV ; ähnliche Werte finden Jochims et.al. <sup>7</sup> und Ajello et.al. <sup>8</sup>. Die Bildungs-enthalpie für das Kation, die sich mit dieser Energie ergibt, stimmt mit derjenigen überein, die man aus anderen Dissoziationsprozessen anderer Moleküle ermittelt, so daß das Aufttrittspotential von  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  eindeutig mit der Reaktionsgleichung



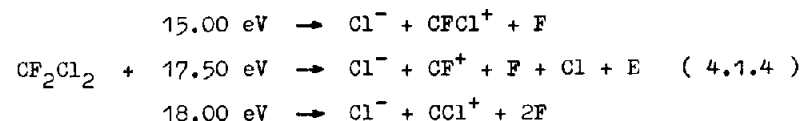
beschrieben werden kann. Dieses Ergebnis ergibt sich auch aus einem Intensitätsvergleich der Ausbeuten von  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  und  $\text{Cl}^+$ .

Bei Anregungsenergien, die größer als 12.3 eV sind, steigt die Chloranionenausbeute zunächst geringfügig an. Sie zeigt hier keine meßbare Struktur und weicht in ihrem Verlauf sowohl von der  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  Ausbeutekurve als auch von der FluoridAusbeutekurve ab. Die Abweichung der HalogenidAusbeutekurven voneinander setzen sich bis etwa 24 eV fort. In diesem Energiebereich ist daher eine früher gegebene Interpretation der Halogenidbildung auszuschließen, die besagte : Die bei der Dissoziation entstehenden Halogenatome fangen ein bei der Ionisation entstehendes Elektron ein <sup>7</sup>.

Der Einsatz bei 13.40 eV kann mit einer Reaktion erklärt werden, bei der  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CF}_2^+$  und ein Chloratom entstehen. Allerdings findet man diesen Einsatz in der Kationenausbeutekurve nicht.

Die weiteren Einsätze, die in der ChloridAusbeutekurve deutlich sind, können mit Ionenpaarbildungsprozessen interpretiert werden.

Sie lauten mit den Einsätzen, die auch in den Kationenausbeutekurven gefunden werden



E schließt Anregungsenergie oder Translationsenergie der Fragmente ein.

Auf die Korrelation von ChloridAusbeute und  $\text{CF}^+$  - Ausbeute wurde mehrfach hingewiesen. Einige Zustände, die zur ChloridAusbeute beitragen, können konkurrierend mit anderen Dissoziations- und Ionisationskontinua wechselwirken.

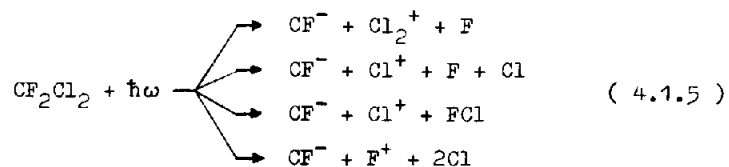
$\text{CF}^-$

Die  $\text{CF}^-$  - Ausbeutekurve liefert außer dem Wert für das Aufttrittspotential - er lautet 25.6 eV - keine weiteren Informationen, da die einzigen gemessenen Fragmentkationen ohne ein Kohlenstoffatom, das Chlorkation und das  $\text{Cl}_2^+$  - Kation, nicht mit der Kurve der Anionen  $\text{CF}^-$  korreliert werden können.

Der massenspektrometrische Nachweis von  $\text{CF}^-$  - Ionen aus organischen Molekülen ist aus einer Reihe von Arbeiten bekannt <sup>28,30</sup>. Aus einer Arbeit über das Tetrafluoräthylen entnimmt man einen Wert für die Elektronenaffinität von CF ; er lautet  $E_A(\text{CF}) = 3.3 \text{ eV}$  <sup>35</sup>. Dieser Wert ist sehr groß im Vergleich zu anderen kleinen organischen Fluorverbindungen, und er liegt nur wenig unter dem für das Fluoratom selbst.

Da im Massenspektrum der positiven Ionen das Fragment  $\text{FCl}^+$  nicht auftritt, sollte eine der folgenden Reaktionen das Entstehen des

CF<sup>-</sup> - Anions erklären :



Die Berechnung der Auftrittspotentiale für diese Reaktionen ergibt, daß die Entstehung der Anionen wahrscheinlich mit der Reaktion zu erklären ist, bei der außer dem Anion ein Fluorkation und zwei Chloratome entstehen. Das berechnete Auftrittspotential liegt bei 24,73 eV. Die Differenz zwischen diesem Wert und dem Einsatz der Anionenausbeute kann als Anregungsenergie oder als Translationsenergie der Fragmente frei werden.

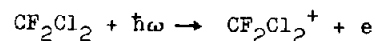
Eine andere Interpretation der Energiedifferenz ergibt sich, wenn man die von Thynne und McNeil<sup>35</sup> angegebene Elektronenaffinität von CF in Zweifel zieht und statt dessen den hier postulierten Wert  $E_A(\text{CF}) = 2.4 \text{ eV}$  verwendet. Dann verlief die Dissoziation, ohne daß Überschußenergie auf die Fragmente übertragen wird.

#### 4.1.5 Deutung der Kationenbildung

Das Massenspektrum der positiven Ionen, die bei der Fragmentation von CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entstehen, wurde in der Abbildung 4.1.4. gezeigt. Das weitaus häufigste Fragment ist bei der Energie 22.55 eV etwa so intensiv wie alle anderen Kationen zusammen. Bei 17.70 eV hingegen beträgt dieser Anteil gegenüber der CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> - Ausbeute nur etwa 20 % .

Daraus schließt man auf die Stabilität des Kations CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> bezüglich der verschiedenen offenen Zerfallskanäle des Difluordichlormethans in kleinere Fragmente.

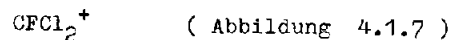
Die Instabilität des Molekülions selbst ist aus einer Vielzahl von Messungen bekannt<sup>36,37</sup>. Das Auftrittspotential beträgt nach dieser Arbeit 11.75 eV, ein Wert, der mit den Literaturangaben<sup>7,8</sup> übereinstimmt. Der Ionisationsprozeß



ist noch nicht vollständig verstanden, da zwischen den Ergebnissen aus den Photoionenausbeutekurven und denen aus Photoelektronenspektren eine Diskrepanz besteht. Hier sei an erster Stelle das hochaufgelöste Spektrum von Cvitas et al.<sup>26</sup> genannt, das in dieser Arbeit häufig zur Klärung von Fragmentierungsprozessen herangezogen wird.

Der Einsatz der Photoelektroenausbeute kann dem Photoelektronenspektrum entnommen werden; er liegt bei 11.87 eV. Dagegen setzt die Ionenausbeutekurve CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> bereits 120 meV vorher ein. Diese Energiedifferenz kann nicht mit der thermischen Anregung der Moleküle im Grundzustand erklärt werden, da die Anregungsenergie  $E = kT$  nur etwa 25 meV beträgt. Dagegen könnten vom Auftrittspotential der Kationen an Prozesse stattfinden, wie sie im Kapitel 2.4 beschrieben wurden, d.h. mit stoßinduzierten Praeionisationsreaktionen.

Im folgenden werden die einzelnen Fragmentkationenausbeutekurven gedeutet. Dabei wird, wie schon bei den Anionen, wiederholt auf die korrespondierenden Ionen hingewiesen, die aus Paarbildungsprozessen resultieren.



Der Einsatzbereich für die CFCl<sub>2</sub><sup>+</sup> - Ausbeute läßt sich einerseits mit dem praedissoziativen Zerfall eines angeregten Molekülionen-

zustandes deuten, da in der Umgebung des Auftretspotentials der dritte Ionenzustand liegt. Andererseits liegt es nahe, den außerordentlich schwachen Einsatz damit zu erklären, daß hier eine abstoßende Potentialkurve - abstoßend bezüglich einer C-F - Reaktionskoordinate - angeregt wird.

Im Zusammenhang mit der Fluoridbildung wurde auf den Teil der  $\text{CFCl}_2^+$  - Ausbeute hingewiesen, der aus dem Paarbildungsprozeß stammt. Wie groß dieser Anteil im Vergleich zu den dissoziativen Ionisationsprozessen ist, bei denen das Fluoratom als Dissoziationsprodukt entsteht, kann man meßtechnisch möglicherweise erfassen, wenn man Experimente durchführt, in denen Ionen - Elektronen - Koinzidenzen gemessen werden.

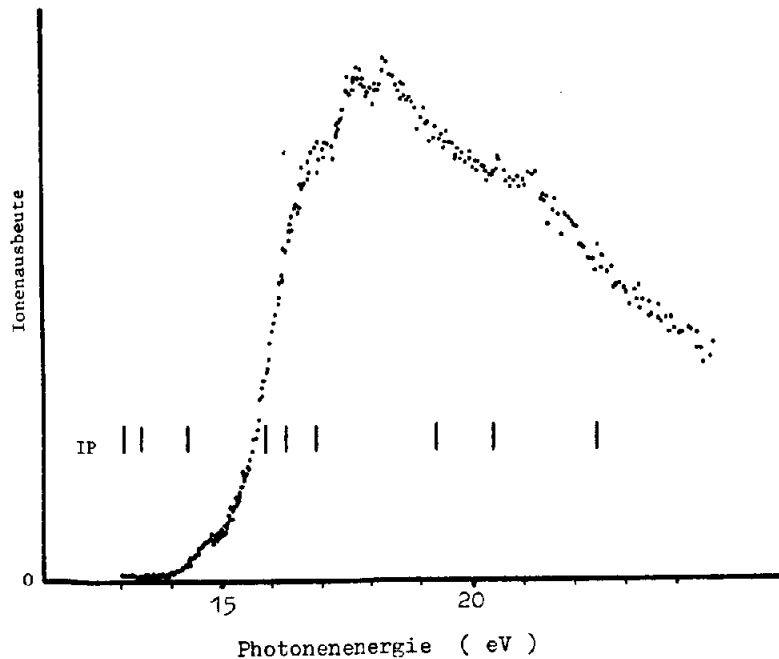
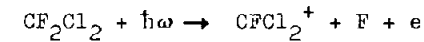


Abbildung 4.1.7 Ionenausbeutekurve  $\text{CFCl}_2^+$  aus  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (Ionisierungspotentiale IP nach Cvitas et.al. <sup>26</sup> )

Wenn man von der Ausbeutekurve, die in dieser Arbeit gemessen wurde, im Einsatzbereich den Beitrag subtrahiert, der von der Strahlung der 2. ten Gitterordnung herrührt, so ergibt sich ein Auftretspotential mit dem Wert  $13.30 \pm .1 \text{ eV}$ , der mit dem errechneten Wert  $13.25 \text{ eV}$  übereinstimmt. Die Angabe der Ungenauigkeit ergibt sich allein aus dem Subtraktionsverfahren.

Damit ist der Nachweis erbracht, daß die Fragmente bei dem Schwellenwert im Grundzustand gebildet werden und ohne erhebliche kinetische Energie dissoziieren. Für das Auftrettsgebiet lautet die Reaktionsgleichung daher



Die gute Übereinstimmung der verschiedenen Anstiege mit den Ionisierungspotentialen deutet auf Beiträge, die bei der Praedissoziation der angeregten Zustände  $\text{CF}_2\text{Cl}_2^+ \text{ } \tilde{\text{D}}^2\text{B}_2$ ,  $\tilde{\text{E}}^2\text{B}_1$ ,  $\tilde{\text{F}}^2\text{A}_2$  und  $\tilde{\text{I}}^2\text{B}_2$  gebildet werden. Die Reihenfolge und Zuordnung folgt der Arbeit von Cvitas et.al. <sup>26</sup>. Sie weicht für die höheren Ionisierungspotentiale von der von Bunzli et.al. <sup>38</sup> gegebenen, auf Plausibilitätsüberlegungen beruhenden, ab.

Die Praedissoziation des Zustandes  $\text{CF}_2\text{Cl}_2^+ \text{ } \tilde{\text{D}}^2\text{B}_2$  erfolgt teilweise entlang einer C-F - Koordinate, so daß die scheinbar lokalisierte Anregungsenergie auf andere Molekülfreiheitsgrade übertragen wird.

In einem anderen Bild kann man dieses Verhalten auch beschreiben, wenn man eine Wechselwirkung zwischen den Bindungen von C-Cl und C-F annimmt. Tatsächlich wurde diese Mischung von Orbitalen für den Molekülgrundzustand von  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  kürzlich von Miller und Ward <sup>39</sup> untersucht und gefunden.

Für die höheren Ionenzustände gelten zum Teil ähnliche Überlegungen.

$\text{CF}_2\text{Cl}^+$  (Abbildung 4.1.5)

Die  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  - Ausbeute resultiert im Einsatzbereich aus der Prae-

dissoziation des Molekülionengrundzustandes. Dabei zerfällt das Molekülion offensichtlich vom ersten Schwingungsniveau an, wie man im Vergleich mit dem Photoelektronenspektrum <sup>26</sup> feststellt. Die symmetrischen C-Cl<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen ('in plane') deuten sich auch im Anstieg der Photoionenkurve an. Im weiteren Verlauf der Kurve tragen sowohl praedissoziierende Ionenzustände als auch Neutralzustände, die praeeionisieren und dissoziieren, zur Ionenausbeute bei. Die sehr hochangeregten Molekülionenzustände tragen weniger stark zur CF<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>-Ausbeute bei, da in diesem Energiebereich eine Vielzahl von anderen Kationen in Konkurrenz zu einander gebildet werden. Auf den kleinen Beitrag der Kationenausbeute, den die Ionenpaarbildungsprozesse verursachen, wurde im Zusammenhang mit der Chlorid- ausbeutekurve hingewiesen.

CFCl<sup>+</sup> (Abbildung 4.1.8)

Das dreiatomige Molekül CFCl<sup>+</sup> hat bei der Photoanregung von CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach der einzigen Literaturangabe ein Auftrittspotential von 17.76 eV <sup>8</sup>. Dieser Wert entspricht, bei einer Abweichung von 260 meV, dem in dieser Arbeit gefundenen zweiten Einsatz der Ionenausbeutekurve.

Wie bei allen kleineren Fragmentkationen setzt auch die CFCl<sup>+</sup>-Kurve mit außerordentlich geringer Steigung schon bei viel kleineren Energien, als den bisher bekannten, ein. Auf die Beiträge von Strahlung der 2.ten Gitterordnung wurde mehrfach hingewiesen; sie sind in diesem Spektralbereich für die kleinen Kationen gering und können vernachlässigt werden.

Das Auftrittspotential CFCl<sup>+</sup> ist wegen der schwachen Ausbeute nur mit größerer Ungenauigkeit zu bestimmen. Es ergibt sich der Wert 15.20 ± .3 eV. Dieser Einsatz läßt sich mit einem der Prozesse erklären, die in der Reaktionsgleichung 4.1.6 angegeben sind.

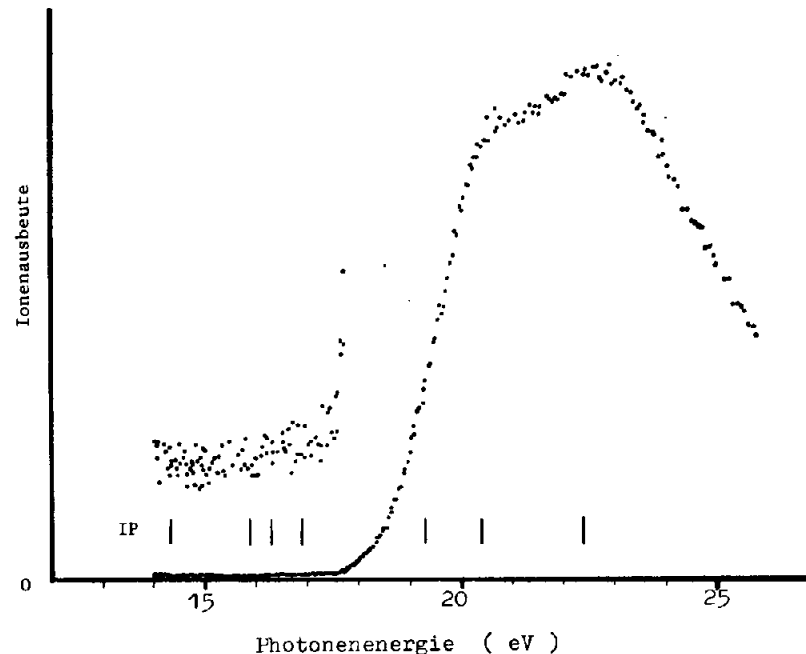
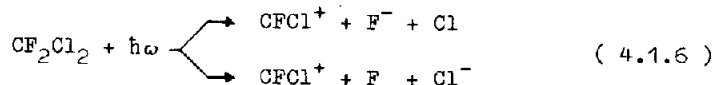


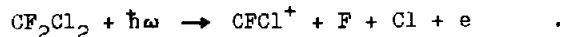
Abbildung 4.1.8 Ionenausbeutekurve CFCl<sup>+</sup> aus CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Ionisierungspotentiale IP nach Cvitas et.al <sup>26</sup>)

Die Halogenidausbeutekurven zeigen bei 15.20 eV ebenfalls Anstiege, die jedoch auch auf andere Ionenpaarbildungsprozesse zurückzuführen sein könnten.

Die CFCl<sup>+</sup>-Kationen entstehen zunächst über dissoziative Molekülionenzustände. Der steile Anstieg von 18.60 eV an ist offenbar auf die Praedissoziation des Molekülionenzustandes CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>  $\tilde{H}^2B_1$  zurückzuführen, für den im Photoelektronenspektrum die Anregung einer C-F- Streckschwingung beobachtet wird <sup>26</sup>.



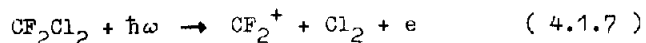
Die Reaktionsgleichung für den Zerfall lautet



Dieser Dissoziationsprozeß läuft ab bei Photonenenergien, die gerade um die Elektronenaffinität eines der Halogenatome größer sind als das Auftrittspotential bei 15,20 eV. Damit ist nach den Meßergebnissen die Bildung der  $\text{CFCl}^+$  - Ionen aufgeklärt und es läßt sich ein neuer, sicherer Wert für die Bildungsenthalpie berechnen. Er beträgt  $\Delta H_f(\text{CFCl}^+) = 11,41 \text{ eV}$ . Der Einsatz bei 17,50 eV könnte mit einer Reaktion beschrieben werden, die ähnlich der Gleichung 4.1.6 verläuft. Der Energiebetrag, um den dieser Einsatz über dem Auftrittspotential liegt, kann als Anregungsenergie oder Translationsenergie auf die Fragmente übertragen werden. In Konkurrenz zur Bildung von  $\text{CFCl}^+$  können aus denselben Molekülzuständen auch  $\text{CF}^+$  - Kationen gebildet werden.

$\text{CF}_2^+$  (Abbildung 4.1.9)

Die  $\text{CF}_2^+$  - Ausbeutekurve zeigt keine deutlichen Beiträge praedissoziierender Molekülionenzustände. Aus der Literatur ist das adiabatische Ionisierungspotential für gasförmiges  $\text{CF}_2$  bekannt<sup>40</sup>. Mit der Bildungsenthalpie für  $\text{CF}_2$  ergibt sich  $\Delta H_f(\text{CF}_2^+) = 9,53 \text{ eV}$ . Mit diesem Wert errechnet man für die Reaktion



ein Auftrittspotential von 14,65 eV. Tatsächlich liegt in der Umgebung dieser Energie bei 14,90 eV ein Einsatz der  $\text{CF}_2^+$  - Ausbeute.

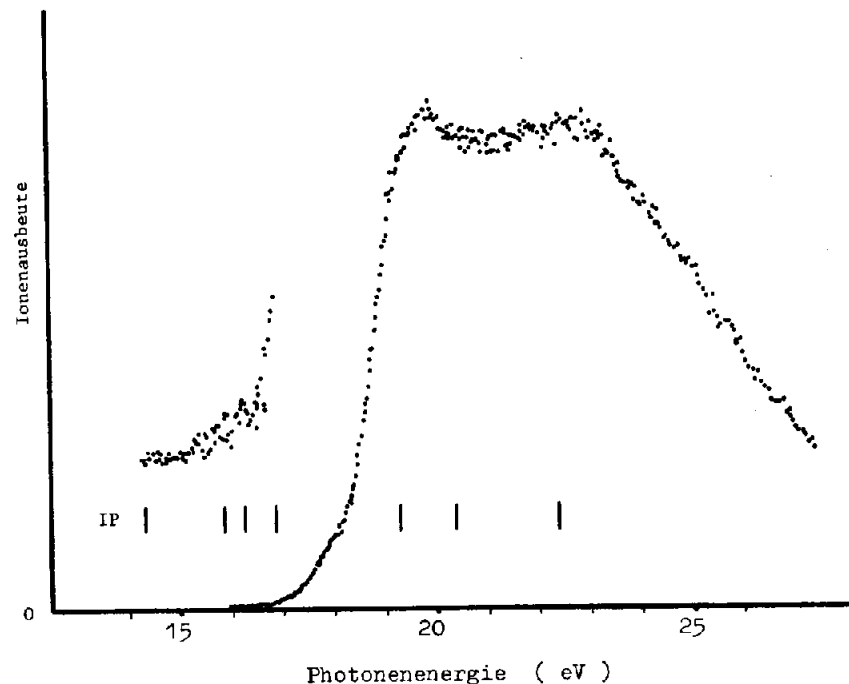
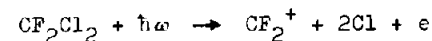


Abbildung 4.1.9 Ionenausbeutekurve  $\text{CF}_2^+$  aus  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (Ionisierungspotentiale IP nach Cvitas et.al.<sup>26</sup>)

Die geringe Intensität deutet auf die Kompliziertheit des Prozesses, bei dem eine Neuordnung der Bindungen erforderlich ist, um das Chlormolekül zu bilden. Ebenso wie Ajello et.al.<sup>8</sup> finden wir, daß das berechnete Auftrittspotential bei 17,16 eV für die Reaktion



der Ausbeutekurve nicht entnommen werden kann. Die Kurve steigt vielmehr 510 meV vorher an. Dies kann nur bedeuten, daß auf die Fragmente  $\text{CF}_2^+$  und  $\text{Cl}_2$  (Reaktionsgleichung 4.1.7) Energie übertragen wird.

Der starke Anstieg mit dem Maximum bei 19.85 eV wurde im Zusammenhang mit der Chloridausbeutekurve gedeutet. Das nachfolgende Maximum bei 22.55 eV findet sich auch in der  $CFCl^+$  - Ausbeutekurve; dies weist darauf hin, daß hier Molekülzustände konkurrierend in verschiedene Zerfallskanäle dissoziieren. Das Verhältnis der Intensitäten  $CF_2^+ : CFCl^+$  beträgt etwa 3 : 1, wie das Massenspektrum (Abbildung 4.1.4) zeigt.

$CCl^+$  (Abbildung 4.1.10)

Die Fragmentierung von Difluordichlormethan in  $CCl^+$  und einen Rest konnte früher bei der Photoanregung wegen der geringen Intensität nicht untersucht werden.

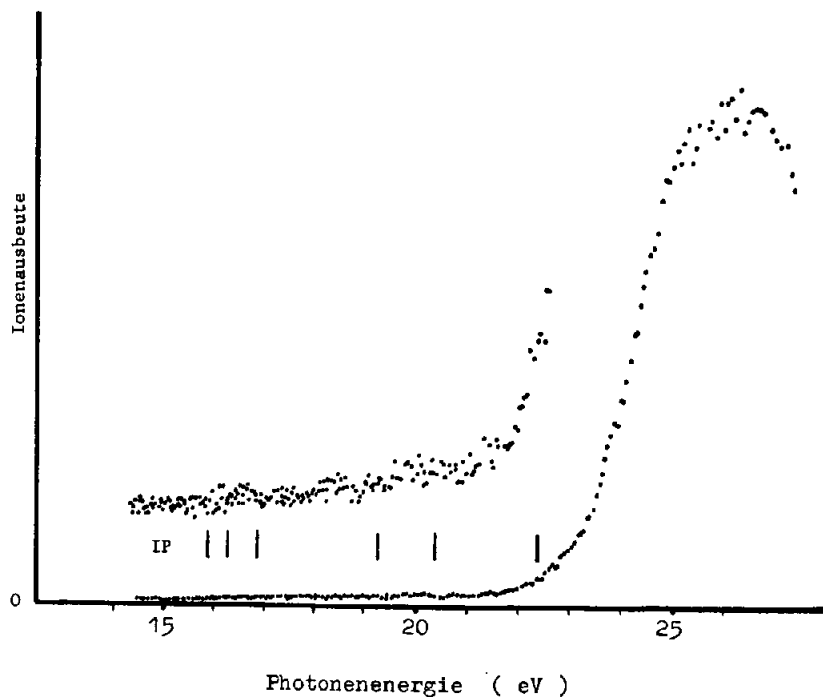
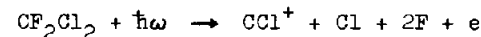


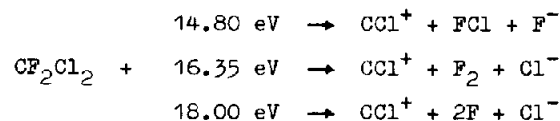
Abbildung 4.1.10 Ionenausbeutekurve  $CCl^+$  aus  $CF_2Cl_2$  (Ionisierungspotentiale IP nach Cvitas et.al. <sup>26</sup>)

Dem Fragmentierungsmuster von  $CF_2Cl_2$  entnimmt man, daß die Ionenausbeute immer dann besonders steil ansteigt, wenn bei der Dissoziation keine neutralen Fragmentmoleküle neu gebildet werden. Diese Aussage bestätigt sich auch in der Deutung der  $CCl^+$  - Ausbeutekurve. Der Einsatz bei 21.60 eV ergibt sich danach aus dem Zerfallsprozeß



Die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f (CCl^+)$  beträgt dann 13.59 eV; diesen Wert ermittelt man auch aus einem Fragmentierungsprozeß von  $CFCl_3$  (Kapitel 4.2) und einer Dissoziationreaktion von Monochloracetylen <sup>41</sup>.

Mit der Bildungsenthalpie von  $CCl^+$  lassen sich die bei niedrigeren Energien liegenden Einsätze zwanglos und einleuchtend erklären. Die Reaktionsgleichungen für die einzelnen Einsätze sind



Alle Einsätze deuten sich auch in den Halogenidausbeutekurven an.

$Cl^+$  (Abbildung 4.1.11)

Die Ausbeutekurve für das Chlorkation soll weiteren Aufschluß über die Dissoziationsprozesse von  $CF_2Cl_2$  geben. Die drei Einsätze liegen bei 16.40 eV, 18.24 eV und 18.76 eV.

Der sehr geringe Anstieg von 16.40 eV an kann einer bestimmten Reaktion zugeordnet werden, wenn man mit der Dissoziationsenergie  $D (CF_2Cl - Cl)$  die Bildungsenthalpie von  $CF_2Cl$  ermittelt.

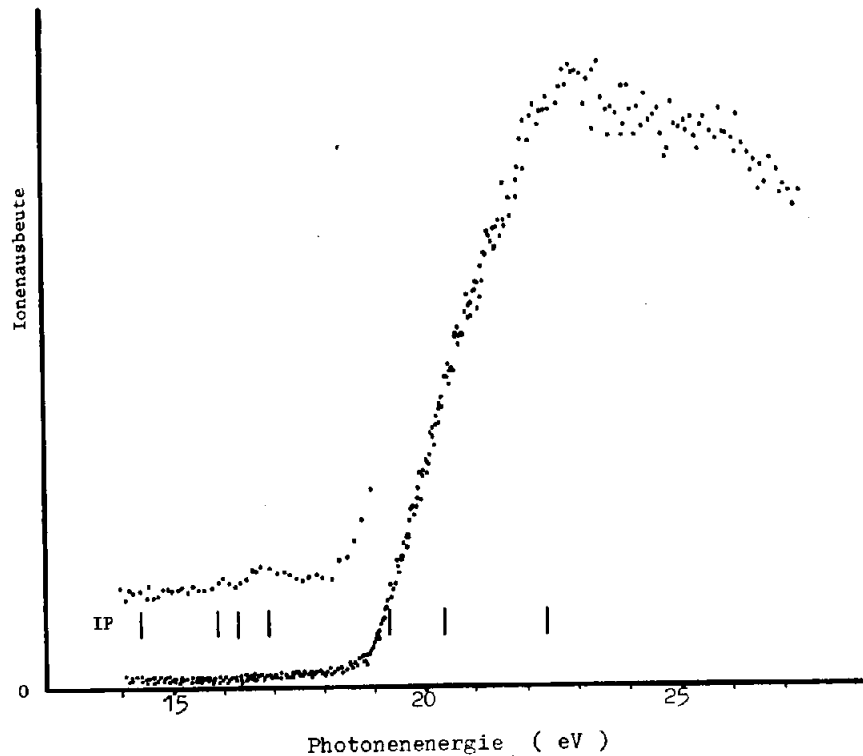
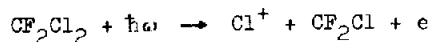


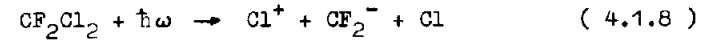
Abbildung 4.1.11 Ionenausbeutekurve  $Cl^+$  aus  $CF_2Cl_2$   
(Ionisierungspotentiale IP nach  
Cvitas et.al. <sup>26</sup> )

Kerr gibt für die Dissoziationsenergie einen Wert von etwa 3.5 eV an <sup>42</sup>, während Hudgens angibt  $D = 3.38$  eV <sup>43</sup>. Die Unsicherheit über den genauen Wert überträgt sich auf die Bildungsenthalpie von  $CF_2Cl$ ; sie beträgt etwa 3.0 eV. Das Auftretspotential für die Zerfallsreaktion



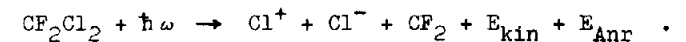
liegt dann bei etwa 16.4 eV, d.h. bei dem Wert, den man auch der Ausbeutekurve entnimmt.

Dem niederenergetischen Auftretspotential folgt bei 18.24 eV ein weiterer Einsatz. Dieser kann einer bestimmten Zerfallsreaktion nicht zugeordnet werden, da kein Auftretspotential, das man bei der Berechnung mit thermodynamischen Werten erhält, mit dem gemessenen Einsatz korreliert. Inwieweit der Ionenpaarbildungsprozeß

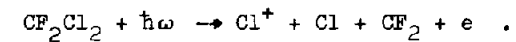


zur Chlorkationenausbeute beiträgt, kann abgeschätzt werden, wenn man die Elektronenaffinität von  $CF_2$  kennt. Thynne und McNeil geben den Wert mit  $E_A(CF_2) = 0.2$  eV an <sup>35</sup>. Die Berechnung der Elektronenaffinität nach der Reaktionsgleichung 4.1.8 ergibt  $E_A(CF_2) = 0.5$  eV. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert annähernd überein, so daß die Deutung des Einsatzes mit einem Ionenpaarbildungsprozeß plausibel erscheint.

Eine andere mögliche Reaktion ist



Der Einsatz bei 18.76 eV kann aufgrund der Energiebilanz eindeutig dem folgenden Dissoziationsprozeß zugeordnet werden:



$CF^+$  (Abbildung 4.1.12)

Die Ionenausbeutekurve für die  $CF^+$ -Ionen zeigt, wie alle Kurven für die kleineren Fragmente, ein Auftretspotential, das bei niedrigeren Photonenergien liegt, als bisher bekannt war. Die einzelnen Anstiege der Kurve können nicht mit einem Molekülionenzustand korreliert werden.

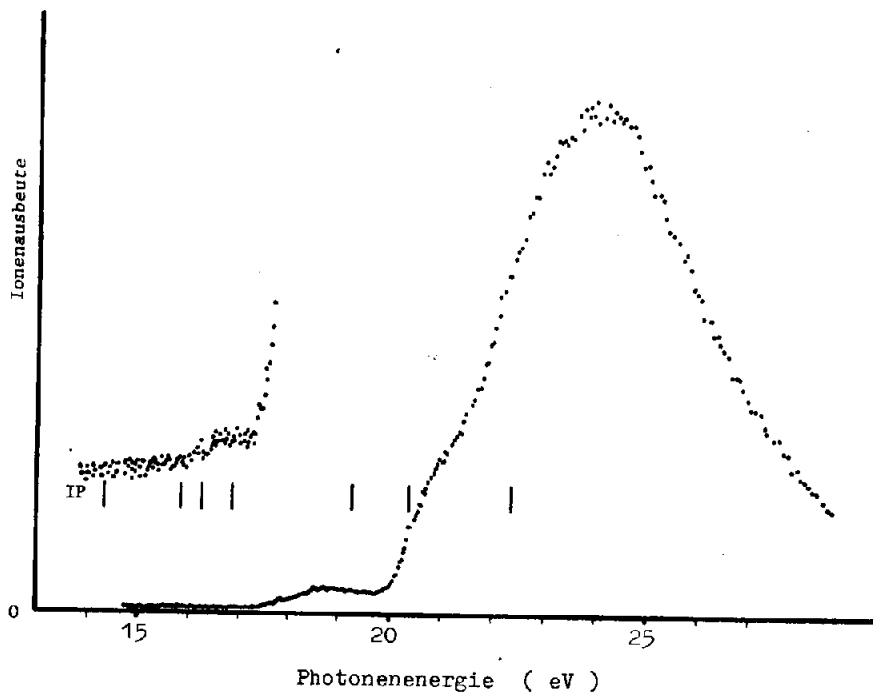
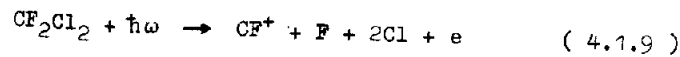


Abbildung 4.1.12 Ionenausbeutekurve  $CF_2Cl_2$  aus  $CF_2Cl_2$   
(Ionisierungspotentiale IP nach  
Cvitas et.al. <sup>26</sup>)

Um eine in sich konsistente Erklärung für die Einsätze in der Ausbeutekurve zu finden, geht man davon aus, daß die Fragmentation von  $CF_2Cl_2$  in das  $CF^+$  - Kation und drei Halogenatome einen, im Vergleich zu anderen Zerfallsprozessen, großen Ausbeuteanstieg bewirkt. Das Auftrittspotential bei 19.84 eV wird daher mit der Reaktionsgleichung



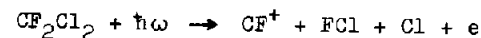
erklärt.

Es ergibt sich für die Bildungsenthalpie von  $CF^+$  :  $\Delta H_f (CF^+) = 11.41 \text{ eV}$ .

Denselben Wert findet man bei der Untersuchung der  $CF^+$  - Ionenausbeutekurven aus  $CFCl_3$  ( Kapitel 4.2.4 ) und  $CF_3Cl$  <sup>15</sup>, sodaß dieser Wert für die Bildungsenthalpie zuverlässig erscheint. Er liegt geringfügig unter dem aus anderen Photoionisationsexperimenten ermittelten Wert <sup>7,44</sup>.

Wenn statt der zwei Chloratome ( Reaktionsgleichung 4.1.9 ) ein Chlormolekül als Dissoziationsprodukt gebildet wird, sollte der Einsatz bei 17.32 eV deutlich sein. Tatsächlich entnimmt man der Ausbeutekurve dieses Auftrittspotential.

Bei 17.24 eV kann auch der Zerfallsprozeß



einsetzen.

Der niederenergetische Einsatz bei  $15.30 \pm .3 \text{ eV}$  läßt sich nur mit größerer Ungenauigkeit angeben. Die Dissoziationsprodukte, die bei diesem Auftrittspotential gebildet werden, sind mit großer Wahrscheinlichkeit  $CF^+$ ,  $Cl_2$  und  $F^-$ . Da die kleinste erforderliche Anregungsenergie für diesen Prozeß 13.89 eV beträgt, könnte der Energiebetrag von 1.41 eV als Anregungsenergie oder Translationsenergie auf die Fragmente übertragen werden. Der Einsatz der  $CF^+$  - Ionenausbeutekurve korreliert mit dem Anstieg der Fluoridausbeutekurve bei 15.35 eV. Die enge Beziehung der Kationenausbeutekurve mit den Halogenidausbeutekurven wurde im Kapitel 4.1.4 betont.

$Cl_2^+$  ( Abbildung 4.1.13 )

Um den verwickelten Reaktionsverlauf zu studieren, bei dem Molekulationen während des Dissoziationsprozesses neu gebildet werden, sollten die Fragmente  $Cl_2^+$  aus  $CFCl_3$ ,  $Cl_2^+$  und  $F_2^+$  aus  $CF_2Cl_2$  und  $F_2^+$  aus  $CF_3Cl$  untersucht werden.

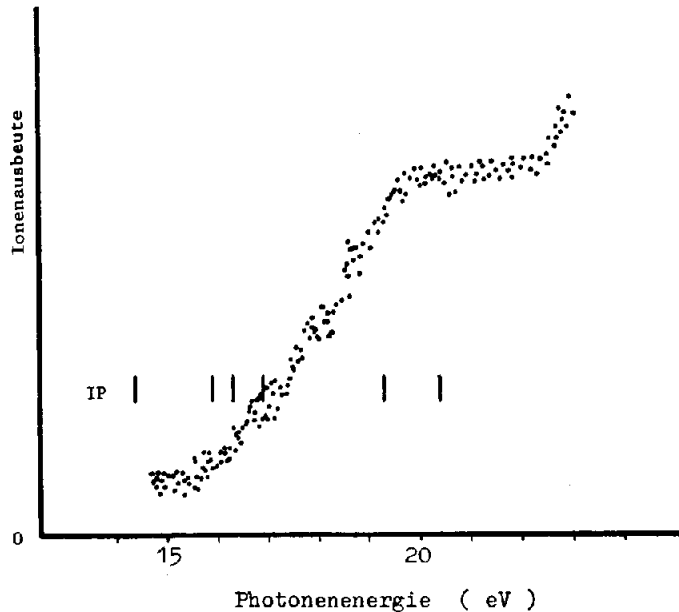


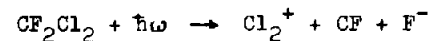
Abbildung 4.1.13 Ionenausbeutekurve  $\text{Cl}_2^+$  aus  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (Ionisierungspotentiale IP nach Cvitas et.al. <sup>26</sup>)

Der Nachweis aller Kationen konnte erbracht werden, jedoch wird allein das Chlormolekülkation aus Difluordichlormethan mit einem genügend großen Wirkungsquerschnitt gebildet, um eine Ausbeutekurve aufnehmen zu können. Die anderen Molekülionenausbeuten sind um zwei Größenordnungen kleiner.

Dieses Ergebnis für die Fluorchlormethane zeigt, daß die Neubildung von Molekülionen von der Geometrie des angeregten Zustandes und den Bindungsenergien in diesem Zustand beeinflusst wird. Zukünftige Messungen am  $\text{CCl}_4$  werden vermutlich weitere Erkenntnisse liefern.

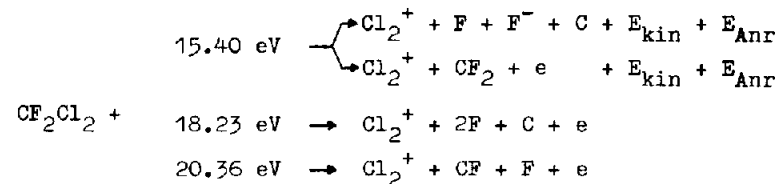
Nur die Untersuchung von  $\text{Cl}_2^+$  aus  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  ermöglichte den direkten Zugang zu Reaktionsmechanismen, bei denen eine Neuordnung von Bindungen während des Zerfalls stattfindet. Die Chlormolekülkationenausbeute zeigt mehrere Einsätze, deren einer bei 16,91 eV

unzweideutig der Reaktion



zugeordnet werden kann.

Die weiteren Einsätze können durch die folgende Reaktionsgleichungen gedeutet werden.



Die Differenz der Bildungsenthalpien von Kohlenstoff in der Graphit-Modifikation und in der Diamant-Modifikation beträgt 20 meV; diese kleine Differenz spiegelt sich bei der Ungenauigkeit der Auftretspotentiale nicht in der Ausbeutekurve wider.

### 4.2 Photofragmentierung von $\text{CFCl}_3$

Das Trichlorfluormethan wurde früher mit Hilfe der Photoanregung untersucht. So sind Absorptionsspektren<sup>45</sup>, Photoelektronenspektren<sup>26</sup> und Photoionenspektren<sup>7,8</sup> bekannt.

Wie für das Difluordichlormethan sollten auch für  $\text{CFCl}_3$  die Bildungsmechanismen für negative Ionen analysiert werden. Insbesondere den bisher nicht nachgewiesenen Ionenpaarbildungsprozessen galt das Interesse.

Zusätzlich sollte die Entstehung von Kationen, die eine geringe Ausbeute zeigen, untersucht werden. Im Zusammenhang mit den Fragmentierungsreaktionen von  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  wurde wiederholt auf die Ergebnisse von  $\text{CFCl}_3$  Bezug genommen, sodaß die Deutung hier durchweg kürzer gefaßt ist.

#### 4.2.1 Nachweis von negativen Ionen

Bei der Photoanregung von Trichlorfluormethan mit Photonen aus dem Energiebereich von 4 eV bis 30 eV ( $3100 \text{ \AA} - 410 \text{ \AA}$ ) entsteht eine Vielzahl von Anionen. Das Massenspektrum der negativen Ionen ist in der Abbildung 4.2.1 gezeigt. Es finden sich dort die Ionen  $\text{F}^-$ ,  $\text{CF}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CCl}^-$ ,  $\text{FCl}^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$  und  $\text{CFCl}_2^-$ . Der Nachweis von  $\text{CCl}_2^-$ ,  $\text{CFCl}^-$  und  $\text{CCl}_3^-$  konnte nicht erbracht werden.

Die Intensitätsverhältnisse der Ionenarten sind gegenüber dem Meßergebnis mit der Transmissionsfunktion  $T(m)$  für das Massenfiter korrigiert (Kapitel 6.1).

Für die Halogenidionen wurden Ionenausbeutekurven aufgenommen. Dabei war die Fluoridausbeute so gering, daß die Kurve nur mit schlechter Statistik gemessen werden konnte.

Die Abbildungen 4.2.2 und 4.2.3 zeigen die Anionenausbeutekurven im Energiebereich von 11 eV bis 30 eV. Die Ausbeuteration der Ionen  $\text{Cl}^- : \text{F}^-$  wurde bei der Photonenenergie 22,55 eV bestimmt; die Chloridausbeute ist um etwa einen Faktor  $10^2$  größer.

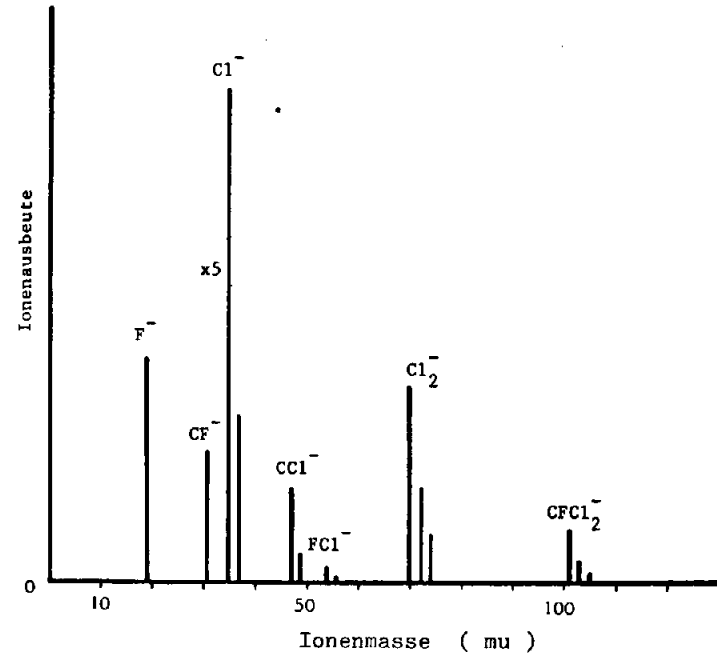


Abbildung 4.2.1 Massenspektrum der negativen Ionen aus Trichlorfluormethan bei der Anregung mit Photonen aus dem Energiebereich von 4 eV bis 30 eV (die Chloridausbeute ist um einen Faktor 5 zu klein dargestellt)

Der Verlauf der Anionenausbeutekurven zeigt den Einfluß von Sekundärprozessen und Ionenpaarbildungsprozessen auf die Entstehung der Halogenide. Für die Chloridausbeute wurde die ausschließliche Bildung von  $\text{Cl}^-$  durch den Resonanzeinfang von Elektronen, die bei der Ionisation entstehen, für Photonenenergien, die kleiner als 16 eV sind, von Ajello und Chutjian<sup>46</sup> nachgewiesen. Der Vergleich der Chloridausbeutekurve mit dem Resonanzphotoelektronenspektrum von Jochims et.al.<sup>7</sup>, das in der Abbildung 4.2.4 wiedergegeben ist, zeigt den weitgehend übereinstimmenden Verlauf der Kurven in diesem Energiebereich. Von etwa 15 eV an weicht die Ausbeutekurve  $\text{Cl}^-$  vom Resonanzphotoelektronenspektrum ab. In diesem Energiebereich bewirken Ionenpaarbildungsprozesse das Entstehen der Halogenidionen.

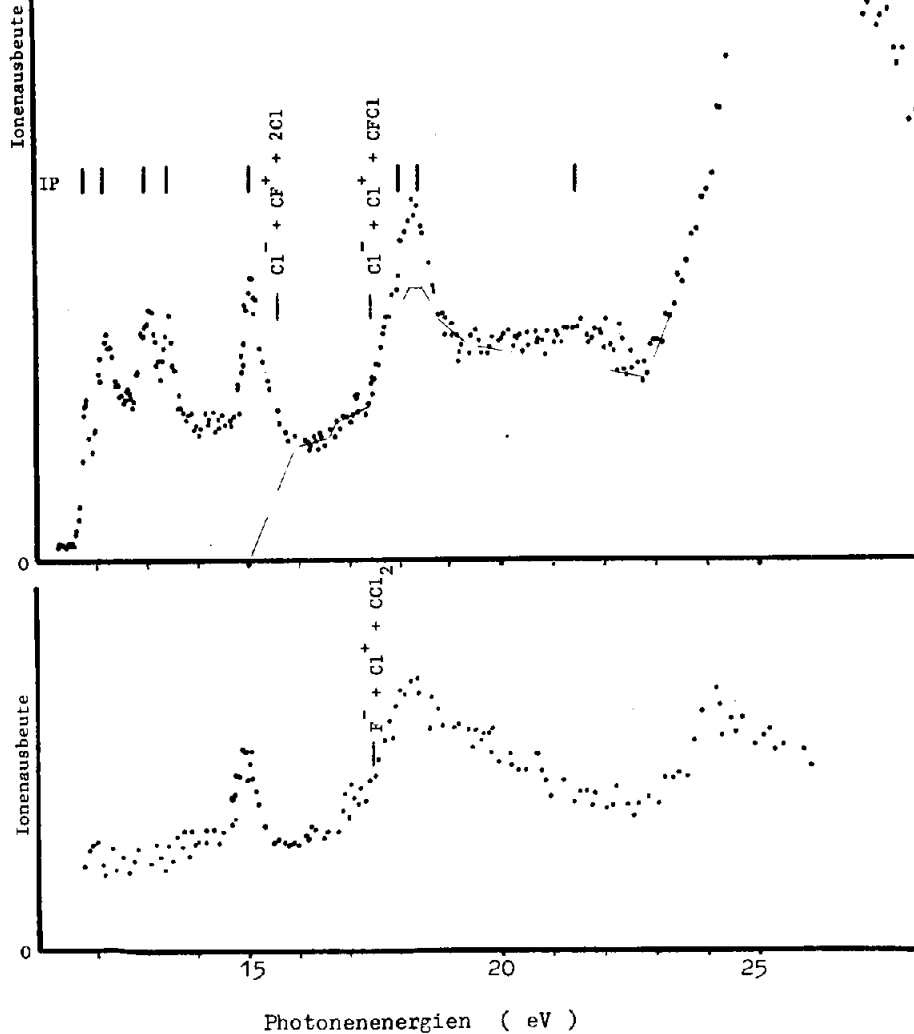


Abbildung 4.2.2 (oben) Ionenausbeutekurve  $\text{Cl}^-$  aus  $\text{CFCl}_3$   
 Abbildung 4.2.3 (unten) Ionenausbeutekurve  $\text{F}^-$  aus  $\text{CFCl}_3$   
 (Ionisierungspotentiale IP nach Cvitas et.al. <sup>26</sup>)

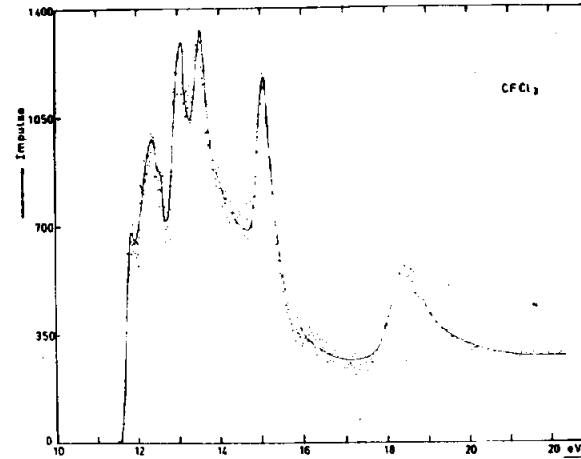


Abbildung 4.2.4  
 Resonanzphotoelektronenspektrum aus der Arbeit von Jochims et.al. <sup>7</sup>

In die Abbildung 4.2.2 ist der ungefähre Verlauf des Teiles der Chloridausbeute als eine unterbrochene Linie eingetragen, der aus den Paarbildungsprozessen resultiert. Bei Energien, die größer als 19 eV sind, entstehen die Chloranionen nahezu ausschließlich in monomolekularen Zerfallsprozessen. Dies gilt uneingeschränkt von 23 eV an. Die Kurve steigt beträchtlich an und erreicht einen größten Wert bei 25.5 eV.

Die Fluoridausbeutekurve zeigt keinen wesentlichen Beitrag aus dissoziativen Elektronenanlagerungsprozessen. Das Auftretspotential liegt bei 13.5 eV. Die Kurve verläuft ähnlich der Chloridausbeutekurve. Das weniger ausgeprägte Maximum liegt bei 24 eV. Die unterschiedliche Entstehungsweise der negativen Ionen zeigt sich in der Druckabhängigkeit der Ausbeuten. Man findet für die  $\text{Cl}^-$ -Ausbeute bei Energien, die kleiner als 15 eV sind, eine quadratisch ansteigende Zunahme der Intensität  $I(p)$  mit dem Druck. Außer den bimolekularen Reaktionen führt der monomolekulare Zerfall von  $\text{CFCl}_3$  zur Bildung von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{F}^-$ . Bei der Anregung mit Photonen aus dem Energiebereich von 15.5 eV bis 40 eV findet man einen linearen Zusammenhang  $I(p)$  im Bereich von  $10^{-3}$  Torr bis  $10^{-4}$  Torr. <sup>⊕</sup>

<sup>⊕</sup>  $1.33 \times 10^{-3}$  bis  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa

Die Druckabhängigkeitsmessung der molekularen Fragmentanionen zeigte weder einen linearen noch quadratischen Zusammenhang  $I(p)$ . Dies ist teilweise auf die statistischen Schwankungen der kleinen Ausbeuten zurückzuführen.

#### 4.2.2 Nachweis von positiven Ionen

In Ergänzung zu den Messungen von Jochims et.al.<sup>7</sup> und Ajello et.al.<sup>8</sup> wurden die Kationenausbeutekurven erneut oder erstmals gemessen. Im Zusammenhang mit den errechneten Bildungsenthalpien von  $CF^+$ ,  $CCl^+$  und  $CFCl^+$  aus  $CF_2Cl_2$  sollten konsistente  $\Delta H_f$  - Werte aus  $CFCl_3$  ermittelt werden. Die Chlorkationenausbeute liefert wie im Falle von Difluordichlormethan eine zusätzliche Deutungsmöglichkeit für die Halogenidausbeutekurven.

Um einen Anhaltspunkt für die Intensitäten der Kationen zu geben, ist das Massenspektrum der positiven Ionen aus  $CFCl_3$  in der Abbildung 4.2.5 gezeigt. Die Anregungsenergie beträgt 22.55 eV.

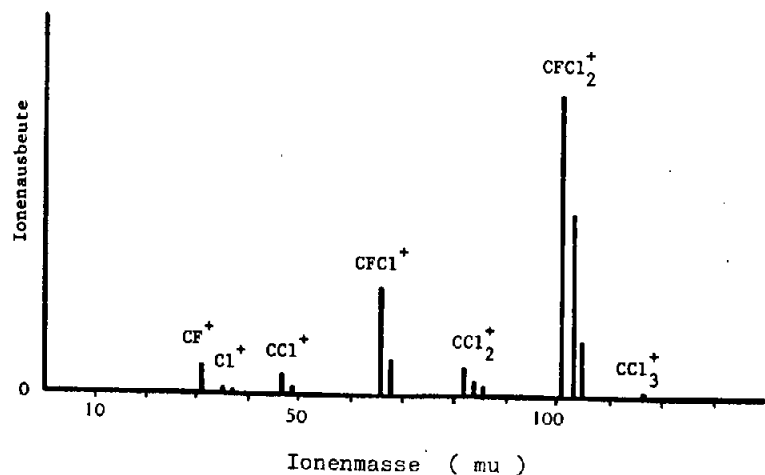


Abbildung 4.2.5 Massenspektrum der positiven Ionen aus Trichlorfluormethan bei der Anregung mit Photonen der Energie 22.55 eV

Der Verlauf der Ionenausbeutekurven für die Kationen  $CF^+$ ,  $Cl^+$ ,  $CCl^+$  und  $CFCl^+$  ist in der Abbildung 4.2.6 dargestellt. Die Größenverhältnisse sind entsprechend dem Massenspektrum miteinander korreliert.

Die  $CF^+$  - Ausbeute setzt bei 15,61 eV ein. Die Fragmentionen werden durch die Praedissoziation von diskreten Neutralzuständen gebildet, die bei 15,93 eV, 16,33 eV, 16,88 eV, 17,25 eV und 17,66 eV liegen (Abbildung 4.2.7). Ein zweiter und ein dritter Einsatz werden bei 18,10 eV und 19,33 eV registriert. Das Maximum der Ausbeute liegt bei 23 eV.

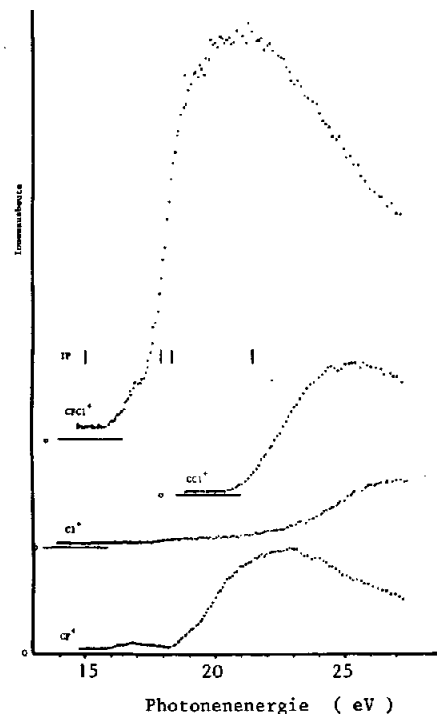


Abbildung 4.2.6 Kationenausbeutekurven aus  $CFCl_3$  in etwa richtiger Relation zueinander (Ionisierungspotentiale IP nach Cvitas et.al.<sup>26</sup>)



Die Ausbeutekurven für  $\text{CCl}^+$  und  $\text{CFCl}^+$  zeigen keine besonderen Strukturmerkmale; die Auftrittspotentiale liegen bei 20.00 eV und 15.95 eV. Die  $\text{Cl}^+$ -Ausbeutekurve weist eine Reihe von Einsätzen bei 15.20 eV, 17.49 eV und 19.60 eV auf.

Die Auftrittspotentiale und Einsätze mit den ihnen zugeordneten Dissoziationsprozessen sind in der Tabelle 4.2.1 angegeben. Zusätzlich sind Einsatzenergien der Halogenidausbeutekurven gegeben, soweit sie sich aus Ionenpaarbildungsprozessen ergeben.

Im Vergleich zu den Kationenausbeutekurven von  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  fällt auf, daß niederenergetische Einsätze, wie sie aufgrund der Paarbildungsprozesse auftreten, im Falle von  $\text{CFCl}_3$  nicht gemessen werden. Diese Einsätze werden hier durch die Ausbeuten, die aus der Anregung mit Strahlung der 2.ten Gitterordnung des goldbedampften Gitters entstehen, überlagert und können nicht mehr identifiziert werden (zum Vergleich verschiedener Gitter siehe Kapitel 6.3).

Tabelle 4.2.1 Auftrittspotentiale, Einsatzwerte und zugeordnete Zerfallsreaktionen für  $\text{CFCl}_3$

Fragment	AP ( eV )			Reaktionsgleichung <sup>b</sup>
	diese <sup>a</sup> Arbeit	Jochims <sup>7</sup>	Ajello <sup>8</sup>	
$\text{CF}^+$	15.61 ± 0.05	15.7		$\text{CF}^+ + \text{Cl}^- + 2\text{Cl} + \text{E}$
	18.10 ± 0.05	18.35		$\text{CF}^+ + 3\text{Cl} + \text{e}$
$\text{CCl}^+$	20.00 ± 0.2	20.5		$\text{CCl}^+ + 2\text{Cl} + \text{F} + \text{e}$
$\text{CFCl}^+$	15.95 ± 0.05	16.00	16.02	$\text{CFCl}^+ + \text{Cl}_2 + \text{e} + \text{E}$
	16.95 ± 0.05			$\text{CFCl}^+ + \text{Cl}^- + \text{Cl} + \text{E}$
	17.95 ± 0.05			$\text{CFCl}^+ + 2\text{Cl} + \text{e}$
$\text{Cl}^+$	15.20 ± 0.1			$\text{Cl}^+ + \text{CFCl}_2^-$
	17.49 ± 0.1			$\text{Cl}^+ + \text{F}^- + \text{CCl}_2$
$\text{F}^-$	13.7 ± 0.5			
	17.49 ± 0.3			$\text{F}^- + \text{Cl}^+ + \text{CCl}_2$
$\text{Cl}^-$	15.6 ± 0.1			$\text{Cl}^- + \text{CF}^+ + 2\text{Cl} + \text{E}$
	17.4 ± 0.3			$\text{Cl}^- + \text{Cl}^+ + \text{CFCl} + \text{E}$

a Fehlergrenzen richten sich nach der Genauigkeit, mit der ein Einsatz der Kurve entnommen werden kann

b E bedeutet Anregungsenergie, die als Translationsenergie oder innerer Energie der Fragmente auftritt

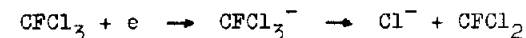
### 4.2.3 Deutung der Anionenbildung

In dem Anionenmassenspektrum (Abbildung 4.2.1) tritt eine Vielzahl von negativen Ionen auf. Da die Intensität der Ionen mit Massenzahlen, die größer als 37 sind, außerordentlich klein ist, konnte in dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden, ob diese Ionen in monomolekularen oder bimolekularen Prozessen entstehen. Allerdings erbrachte die Diskussion der Ergebnisse von Illenberger und Scheunemann <sup>30</sup>, daß die schwereren Anionen bei der Photoanregung in Ionenpaarbildungsprozessen entstehen. Dies gilt auch für die  $\text{CF}^-$ -Ionen.

Die Chloridausbeutekurve zeigt den Einfluß des Resonanzeinfangs von Elektronen und der Paarbildungsprozesse. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß beim Stoß langsamer Elektronen auf Trichlorfluormethan in einem Resonanzprozeß Chloranionen gebildet werden <sup>47,48</sup>. Wenn der Einfangquerschnitt eines Moleküls für Elektronen groß ist und die Resonanz bei 0 eV Stoßenergie eine geringe Breite hat, können die bei der Ionisation entstehenden Elektronen eine Anionen-ausbeutekurve erzeugen, die dem Verlauf des Resonanzphotoelektronenspektrums gleicht.

Diese Prozesse finden beim  $\text{CFCl}_3$  statt. In einer Arbeit von Ajello und Chutjian <sup>46</sup> wurde dies für die  $\text{Cl}^-$ -Ausbeute bei Photonenenergien, die kleiner als 15.5 eV sind, gezeigt.

Eine detaillierte Beschreibung der Dissoziationsreaktion

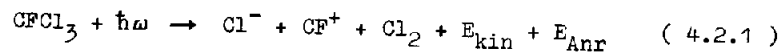


wurde von Wentworth et.al. <sup>49</sup> gegeben. In dieser Arbeit wurden die Potentialkurven der beteiligten Zustände ermittelt, um den Zerfallsprozeß zu verstehen: das stoßende Elektron besetzt ein antibindendes Molekülorbital; der Kreuzungspunkt der Potentialkurven des Molekülgrundzustandes und des Anionen-zustandes liegt oberhalb der Dissoziationsgrenze von  $\text{CFCl}_3^-$  in  $\text{Cl}^-$  und  $\text{CFCl}_2$ , sodaß keine stabilen  $\text{CFCl}_3^-$ -Ionen gebildet werden können.

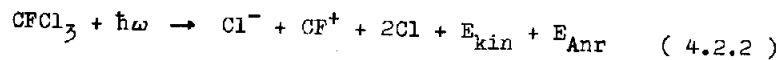
Cl<sup>-</sup>

Von etwa 14 eV an tritt eine deutliche Abweichung der Chloridausbeutekurve vom Resonanzphotoelektronenspektrum auf. Dies kann man dem Verhältnis der Maxima für den Ionenzustand  $\tilde{D}^2E$  zu denen der vorhergehenden Molekülionenzustände entnehmen. In der Chloridausbeutekurve liegt unter diesem Zustand ein Beitrag, der aus Ionenpaarbildungsprozessen resultiert.

Im Verlauf der Kurve zwischen 16 eV und 17,5 eV deuten sich Zustände an, die auch der CF<sup>+</sup> - Ionenausbeutekurve zu entnehmen sind (Abbildung 4.2.7). Man findet ausgeprägte Banden, die als Neutralzustände identifiziert werden. Sie zerfallen gemäß



oder

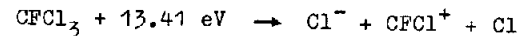


Die Korrelation der Ausbeutekurven Cl<sup>-</sup> und CF<sup>+</sup> legt es nahe, einen Einsatz für die Chloridausbeute, die bei der Ionenpaarbildung entsteht, mit etwa 15,6 eV anzugeben. Diesen Wert entnimmt man der CF<sup>+</sup> - Ausbeutekurve.

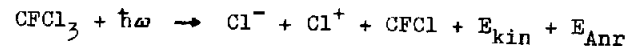
Wenn man die Energiebilanz für die Zerfallsreaktionen 4.2.1 und 4.2.2 aufstellt, findet man, daß die Prozesse, bei denen ein Chloromolekül oder zwei Chloratome gebildet werden, bei 12,04 eV bzw. bei 14,56 eV einsetzen sollten. Da neugebildete Fragmentmoleküle stets mit geringem Wirkungsquerschnitt entstehen, trägt diese Reaktion sicher weniger zur Chloridausbeute bei als die in der Gleichung 4.2.2 angegebene Reaktion. Die Energiedifferenz zwischen dem errechneten Auftrittspotential und dem experimentell ermittelten Einsatz verteilt sich als Translationsenergie und Anregungsenergie auf die Fragmente.

Inwieweit andere Ionenpaarbildungsprozesse im Einsatzbereich der Chloridausbeutekurve beitragen, kann nicht entschieden werden.

Folgende Reaktionen mit den erforderliche Anregungsenergien sind möglich

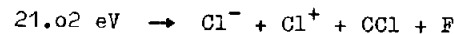
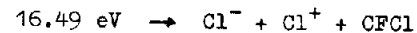


Keine dieser Reaktionen kann in den Kationenausbeutekurven dieser Arbeit oder der von Jochims et.al. <sup>7</sup> nachgewiesen werden. Dagegen kann der Einsatz bei 17,4 eV mit dem Paarbildungsprozeß



identifiziert werden, da sich dieser Einsatz auch in der Chlorkationen- ausbeutekurve findet.

Aus dem Photoelektronenspektrum von Cvitas et.al. <sup>26</sup> ist bekannt, daß bei 21,5 eV der Molekülionenzustand  $\tilde{G}^2A_1$  liegt. In der Chloridausbeutekurve deutet sich bei dieser Energie derjenige Beitrag an, der durch den Elektroneneinfangprozeß entsteht. Der Anstieg von etwa 23 eV an läßt sich mit der Cl<sup>+</sup> - Ionenausbeutekurve korrelieren. Das Maximum der Cl<sup>-</sup> - Ausbeute findet sich hier als eine schwache Schulter angedeutet. Es kann nicht entschieden werden, welche der folgenden drei Prozesse stattfinden, da die errechneten Auftrittspotentiale einige Elektronenvolt unter dem gemessenen Einsatz liegen. Bei diesen Reaktionen treten daher erhebliche Anregungs- und Translationsenergien auf.



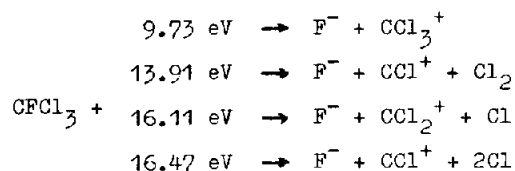
F<sup>-</sup>

Die Fluorid- ausbeute zeigt vom Auftretspotential bei 13.7 eV an einen ähnlichen Verlauf wie die Cl<sup>-</sup> - Ausbeutekurve. Nach Curran<sup>48</sup> und Illenberger<sup>30</sup> können dissoziative Anlagerungsreaktionen zur Bildung von F<sup>-</sup> führen. Das Auftretspotential für diese Prozesse liegt bei 1.8 eV, das Maximum der Ausbeute liegt bei 3 eV. Wenn die Fluoridionen durch die dissoziative Anlagerung von Elektronen entstehen, sollte das Auftretspotential der Ausbeutekurve bei 13.65 eV und das erste Maximum bei 14.90 eV liegen. Die Kurve sollte dann weiter etwa wie das Resonanzphotoelektronenspektrum verlaufen. Dies ist nicht der Fall.

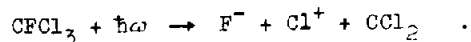
Es kann daher geschlossen werden, daß die dissoziativen Anlagerungsprozesse im gesamten Anregungsbereich nur einen geringen Beitrag liefern. Diese Aussage wird durch den linearen Zusammenhang von Ionen- ausbeute und Meßgasdruck in diesem Energiebereich bestätigt.

Der gleichartige Verlauf der Halogenid- ausbeutekurven von 14 eV bis 19 eV deutet darauf hin, daß angeregte neutrale Molekülzustände an verschiedene Dissoziationskontinua gekoppelt sind.

Im Falle der Fluorid- bildung können folgende Reaktionen die Ausbeute- kurve erklären; die angegebene Anregungsenergie ist der kleinste erforderliche Wert.



Der Einsatz bei 17.5 eV, der sowohl in der Chloranionen- ausbeutekurve als auch in der Chlorkationen- ausbeutekurve zu finden ist, resultiert aus dem Zerfallsprozeß



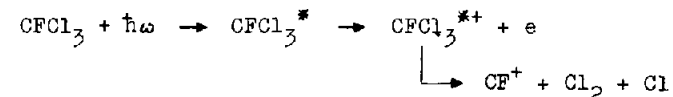
Für den Anstieg von 23 eV an gibt es keine eindeutige Erklärung; vielmehr kann eine Vielzahl von Fragmentierungsreaktionen die Fluorid- bildung bewirken.

#### 4.2.4 Deutung der Kationen- bildung

Die für das Trifluorchlormethan aufgenommenen Ionenausbeutekurven sollen im Zusammenhang mit denselben Fragmenten aus CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>Cl gesicherte und zuverlässige Werte für die Bildungsenthalpien kleiner Kationen liefern. Im folgenden werden die einzelnen Fragment- ionenkurven gedeutet. Dort, wo die Anionen- bildung zur Klärung des Dissoziationsverhaltens beiträgt, wird auf die Paarbildungsprozesse verwiesen.

CF<sup>+</sup>

Das Auftretspotential für die CF<sup>+</sup> - Ionen beträgt 15.61 eV. Der Einsatzbereich der Ausbeutekurve ist in der Abbildung 4.2.7 dargestellt. Er läßt sich mit dem praedissoziativen Zerfall von diskreten Zuständen deuten, der zur Ionenpaarbildung führt. Außer der Wechselwirkung der Neutralzustände mit dem Dissoziationskontinuum, ist ein anderer Prozeß möglich: die angeregten Molekülzustände, die beobachtet werden, praeeionisieren in einen Ionenzustand, der in Fragmente dissoziiert. Die Reaktionsgleichung lautet



In Konkurrenz zum Zerfall der angeregten Molekülzustände in CF<sup>+</sup> - Kationen werden CCl<sub>3</sub><sup>+</sup> - Ionen gebildet, wie man der Arbeit von Jochims et.al.<sup>7</sup> entnimmt.

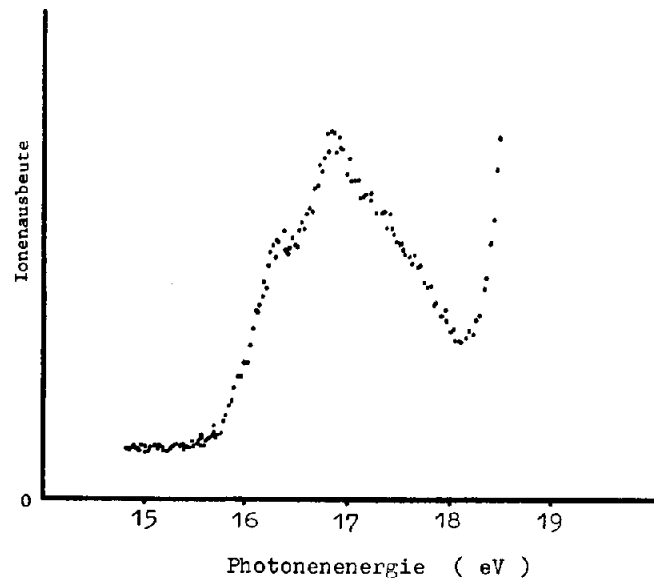


Abbildung 4.2.7 Einsatzbereich der Ionenausbeutekurve  $CF^+$  aus  $CFCl_3$

Die relative Stärke der Kopplung der diskreten Zustände an die verschiedenen Kontinua kann nicht gegeben werden.

Es sei hier angemerkt, daß die Neutralzustände dem Absorptionsspektrum nicht entnommen werden können, da sie durch eine Vielzahl anderer Absorptionsprozesse überlagert werden. Allein das Studium von ausgewählten Dissoziationsreaktionen ermöglicht daher einen Zugang zu solchen hochangeregten Molekülzuständen.

Der Einsatz bei 18.10 eV resultiert aus dem praedissoziativen Zerfall des Molekülionenzustandes  $CFCl_3^{*+} \text{ } ^2A_1$ . Es entstehen das  $CF^+$  - Kation und drei Chloratome ohne jegliche Überschußenergie. Aus den Dissoziationsprozessen am Auftrittspotential und dem Einsatz bei 18.10 eV errechnet man die Bildungsenthalpie für  $CF^+$  :

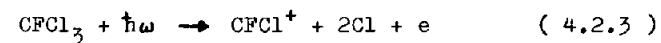
$\Delta H_f (CF^+) = 11.40 \text{ eV}$  (263 kcal/mol). Dieser Wert stimmt mit dem aus  $CF_2Cl_2$  und  $CF_3Cl$  ermittelten überein.

### $CFCl^+$

Ein Vergleich der Fragmentausbeute  $CFCl^+$  aus den Fluorchlormethanen wurde im Zusammenhang mit der Interpretation von  $CF_2Cl_2$  angestellt.

Die  $CFCl^+$  - Ausbeute aus  $CFCl_3$  setzt bei 15.95 eV ein. Zwei angedeutete Schultern bei 16.3 eV und 16.9 eV werden denjenigen Molekülzuständen zugeordnet, die auch zur  $CCl_3^+$  -,  $CF^+$  -,  $F^-$  - und  $Cl^-$  - Ausbeute beitragen.

Da sich im Verlauf der Untersuchungen an  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$  und  $CF_3Cl$  herausgestellt hat, daß der Zerfall in Fragmente immer dann von besonders großer Intensität ist, wenn keine neuen Bindungen geknüpft werden, wird der Einsatz bei 16.95 eV der Reaktion



zugeordnet. Es ergibt sich dann die Bildungsenthalpie für  $CFCl^+$  :

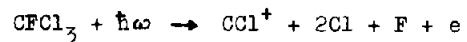
$$\Delta H_f (CFCl^+) = 11.44 \text{ eV} .$$

Das Auftrittspotential bei 15.95 eV sollte dann aus einem Zerfallsprozeß ähnlich dem in der Gleichung 4.2.3 angegebenen resultieren, jedoch entstehen hier entweder ein Chlormolekül oder auch ein Chloratom und ein Chloridion. Über die Verteilung von Anregungsenergie auf die Fragmente ist nichts bekannt.

### $CCl^+$

Die Ionenausbeutekurve  $CCl^+$  zeigt keine markante Struktur. Das Auftrittspotential, das der Meßkurve entnommen wird, liegt bei  $20.00 \pm 0.2 \text{ eV}$ . Die Ungenauigkeit der Angabe resultiert zum einen aus dem schwachen Anstieg der Ausbeute, zum anderen überlagert der Beitrag, der bei der Anregung mit Strahlung der zweiten Gitterordnung entsteht, den Einsatz. Mit dieser Überlegung wird der Wert  $\Delta H_f (CCl^+)$ , der im Zusammenhang mit den Zerfallsprozessen von  $CF_2Cl_2$  ermittelt wurde, untermauert.

Die Reaktionsgleichung für den Dissoziationsprozeß im Einsatzbereich lautet



$\text{Cl}^+$

Die  $\text{Cl}^+$  - Ionenausbeute soll weitere Aufschlüsse über das Dissoziationsverhalten von  $\text{CFCl}_3$  geben. Die Beziehungen zu den Anionenausbeutekurven wurden in den vorhergehenden Abschnitten aufgedeckt. Zusätzlich zu den Ionenpaarbildungsprozessen tritt die Praedissoziation der Molekülionenzustände  $\tilde{\text{E}}^2\text{E}$  und  $\tilde{\text{F}}^2\text{A}_1$  auf. Inwieweit der Einsatz für das Auftreten der Dissoziationsprodukte  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{F}$  und  $\text{CCl}_2$ , der bei 20.94 eV liegen sollte, der Ausbeutekurve zu entnehmen ist, kann schwerlich entschieden werden.

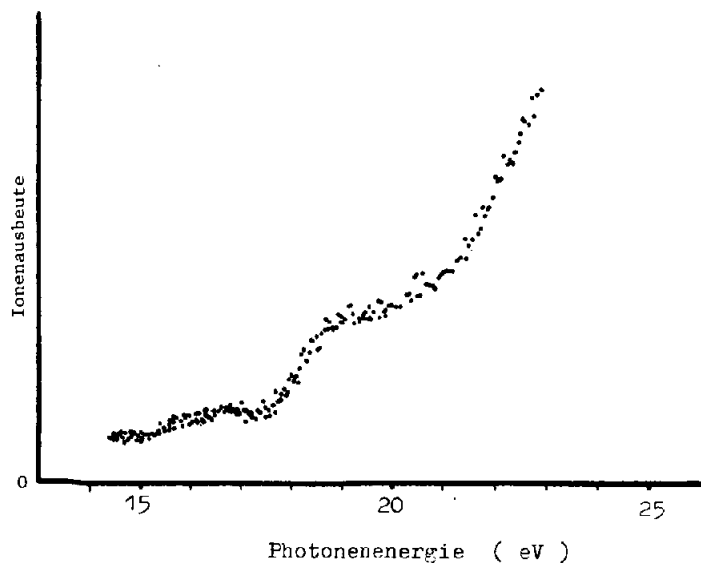
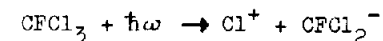


Abbildung 4.2.8 Einsatzbereich der Ionenausbeutekurve  $\text{Cl}^+$  aus  $\text{CFCl}_3$

Das Auftrittspotential 15.20 eV läßt nur eine Deutungsmöglichkeit zu. Die Energiebilanz für verschiedene Dissoziationsreaktionen ergibt, daß die Chlorkationen in dem Fragmentierungsprozeß



entstehen. Die Anionen wurden im Massenspektrum (Abbildung 4.2.1) beobachtet. Da die Elektronenaffinität der Moleküle  $\text{CFCl}_2$  nicht bekannt ist, können genauere Angaben zur Energiebilanz dieser Reaktion nicht gegeben werden.

### 5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden photoinduzierte Reaktionen von Difluordichlormethan und von Trichlorfluormethan im Energiebereich von 4 eV bis 30 eV untersucht. Als Lichtquelle wurde die Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS in Hamburg gewählt. Das besondere Interesse der Arbeit galt den Ionenpaarbildungsprozessen.

1) Es wurde eine Apparatur in Ultrahochvakuumausführung aufgebaut. Sie ermöglicht die einfache und zuverlässige Untersuchung von Dissoziationsprozessen mit besonders kleinem Wirkungsquerschnitt. Die Konzeption der Apparatur gewährleistet einen raschen und reibungslosen Einsatz der Experimentiereinrichtung auch hinter anderen Monochromatoren als dem hier benutzten. Das Kernstück der Apparatur ist ein Präzisionsquadrupolmassenspektrometer mit hoher Empfindlichkeit, das entsprechend den Erfordernissen für die Untersuchung von Photodissoziationsprozessen gasförmiger Moleküle umgebaut wurde. Es ermöglicht den Nachweis von Fragmentierungsreaktionen, bei denen geladene Atom- und Molekülbruchstücke entstehen.

2) Die Ergebnisse der Untersuchung von  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  lassen sich nach den Schwerpunkten Ionenpaarbildungsprozesse und Bildungsenthalpien von Kationen gliedern.

#### Ionenpaarbildungsprozesse

Bei der Photoanregung von  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  entstehen in monomolekularen Zerfallsreaktionen die Anionen  $\text{F}^-$ ,  $\text{CF}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CCl}^-$ ,  $\text{CF}_2^-$ ,  $\text{FCl}^-$ ,  $\text{CFCl}^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}^-$  und  $\text{CFCl}_2^-$ . Die Intensität der Ionen ist um eine bis vier Größenordnungen kleiner als die der Kationen.

Dies erklärt die Schwierigkeiten, die den Nachweis der Anionen früher behinderten.

Für die Fluoridionen und die Chloridionen wurden Ausbeutekurven gemessen. Eine Vielzahl von Ionenpaarbildungsprozessen trägt zur Ausbeute bei. Dabei hat die Fragmentation in ein Halogenidion und das  $\text{CF}^+$ -Kation für alle Fluorchlormethane den größten Wirkungsquerschnitt.

Die hier ermittelten Ergebnisse zeigen, daß das Studium der Paarbildungsprozesse eine Deutung angeregter Molekülzustände unter dem ersten Ionisierungspotential ermöglicht und damit insbesondere zur Interpretation der Absorptionsspektren beitragen kann. Darüber hinaus werden im höherenergetischen Bereich Neutralzustände beobachtet, zu denen die Absorptionsspektren keinen Zugang ermöglichen.

#### Bildungsenthalpien

Für die folgenden Kationen wurden zuverlässige Werte von Bildungsenthalpien bestimmt. Sie ergeben sich aus den Fragmentierungsreaktionen von  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

$$\Delta H_f (\text{CFCl}^+) = 11.41 \pm .05 \text{ eV} \quad (263 \pm 1 \text{ kcal/mol})$$

$$\Delta H_f (\text{CCl}^+) = 13.59 \pm .10 \text{ eV} \quad (313 \pm 2 \text{ kcal/mol})$$

$$\Delta H_f (\text{CF}^+) = 11.41 \pm .05 \text{ eV} \quad (263 \pm 1 \text{ kcal/mol})$$

6. Anhang

6.1 Transmission verschieden schwerer Ionen im Massenfilter

Die Transmission unterschiedlich schwerer Ionen ist für einen Quadrupolanalysator massenabhängig. Aus einer Vielzahl von Arbeiten sind die Einflüsse der Massenauflösung, der kinetischen Energie der Ionen, der elektrischen Streufelder an den Stäben, der Ionenquellen-geometrie und der Detektorempfindlichkeit auf die Nachweiswahrscheinlichkeit bekannt <sup>50</sup>.

Um die relative Transmission in Abhängigkeit von der Masse bei verschiedener Auflösung unter sonst gleichen Bedingungen zu messen, wurde ein Edelgasgemisch mit gleichen Volumenanteilen von Neon, Argon und Krypton (hergestellt bei der Gruppe B2 bei DESY) mit Photonen der Energie 22.14 eV ionisiert. Aus Photoionisationsmessungen <sup>51</sup> ist der Wirkungsquerschnitt für die Anregung der Edelgase bekannt. Er beträgt bei der angegebenen Photonenenergie für Ne<sup>+</sup> 6.7 mb, für Ar<sup>+</sup> 36.6 mb und für Kr<sup>+</sup> 34 mb. Der Transmissionsverlauf ist in der Abbildung 6.1.1 dargestellt.

Zur Berechnung der relativen Transmission wurde die Ionenausbeute der einzelnen Isotope auf den Wirkungsquerschnitt und den Gasdruck des Argonanteiles normiert. Der Kurvenverlauf ist etwa proportional M<sup>-2</sup>. Der Literatur entnimmt man T(m) ~ M<sup>-1</sup> <sup>52</sup>.

Besondere Aufmerksamkeit sei der Kurve mit der mittleren Massenauflösung gewidmet, da alle Messungen mit Ausnahme der von H<sup>+</sup> und H<sup>-</sup> mit dieser Einstellung durchgeführt wurden.

Wenn die Transmissionskurve über den Massenbereich extrapoliert wird, erlaubt sie, die relativen Ausbeuteverhältnisse von Fragmentionen anzugeben. Hier müssen mögliche Translationsenergien sehr klein sein, um unberücksichtigt zu bleiben.

Der Fehler bei der Angabe der relativen Transmission beträgt etwa 30 %; er setzt sich zusammen aus Meßungenauigkeit der Intensitäten im Massenspektrum und dem Beitrag zur Ionenausbeute von der Strahlung der 2.ten Gitterordnung.

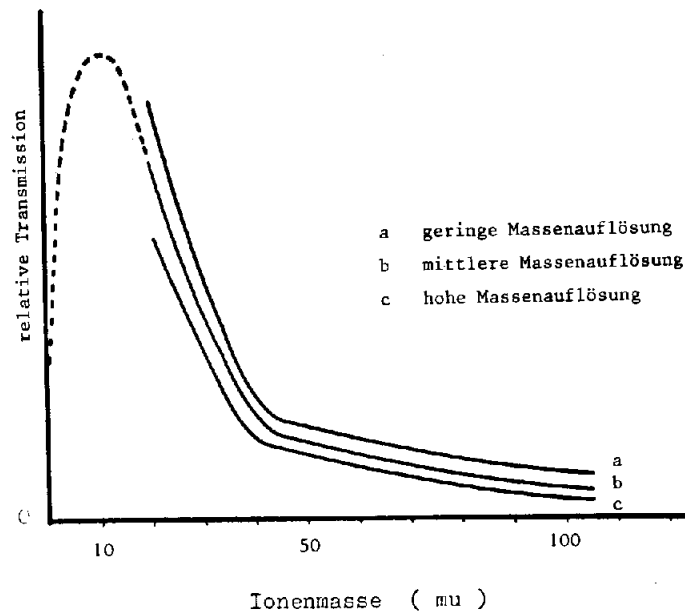


Abbildung 6.1.1 Relative Transmission T(m) als Funktion der Ionenmasse für das Quadrupolmassenfilter (die unterbrochene Linie gibt den Verlauf T(m) bei kleinen Massen an, wie er z.B. bei Dawson <sup>53</sup> zu finden ist)

6.2 Vergleich der Nachweiswahrscheinlichkeit für positive und negative Ionen

Die Spannungsversorgung für den Massenanalysator erlaubt durch einfaches Umschalten den Wechsel der Polarität sämtlicher Spannungen. Daher läßt sich ein Vergleich der Empfindlichkeit des Systems vornehmen, wenn Ionenpaarbildungsprozesse einfacher Moleküle registriert werden.

Für  $O_2$  und  $H_2$  wurden daher Anionen- und Kationenausbeutekurven aufgenommen, die auch aus der Literatur bekannt sind <sup>54</sup>. Der Verlauf der Kurven für komplementäre Ionen ist ähnlich. Das Verhältnis der Nachweiswahrscheinlichkeiten für Kationen  $A^+$  und Anionen  $A^-$  beträgt etwa 3 : 2.

6.3 Eigenschaften der in dieser Arbeit zur spektralen Zerlegung der Synchrotronstrahlung verwendeten Konkavgitter

Die Messungen dieser Arbeit wurden mit zwei verschiedenen Gittern, - einem goldbedampften geritzten Gitter und einem aluminiumbedampften holographisch-hergestellten Gitter, durchgeführt. Ihre Eigenschaften wirkten sich in charakteristischer Weise auf die Messungen aus. Die Herstellung von holographischen Gittern wurde von Rudolph und Schmahl beschrieben <sup>55</sup>. Ein systematischer Vergleich von geritzten Gittern und holographisch-hergestellten Gittern im Energiebereich von 20 eV bis 280 eV wurde von Haelbich angestellt <sup>56</sup>. Zusätzlich zu den in dieser Arbeit verwendeten Gittern sind die Charakteristika eines aluminiumbedampften geritzten Gitters in der Tabelle 6.3.1 angegeben.

Tabelle 6.3.1 Gittereigenschaften

Gitter	Energiebereich, in dem die Reflexivität groß ist	Striche $mm^{-1}$	Blaze $\text{\AA}$	Oberflächenprofil	Bedampfung	Hersteller
1	5eV - 22eV	600	1200	Rechteckstege	Al+MgF <sub>2</sub>	Universitätssternwarte Göttingen
2	10eV - 30eV	1200	600	Sägezahn	Au	Bausch & Lomb
3	4eV - 10eV	600	1200	Sägezahn	Al+MgF <sub>2</sub>	Bausch & Lomb

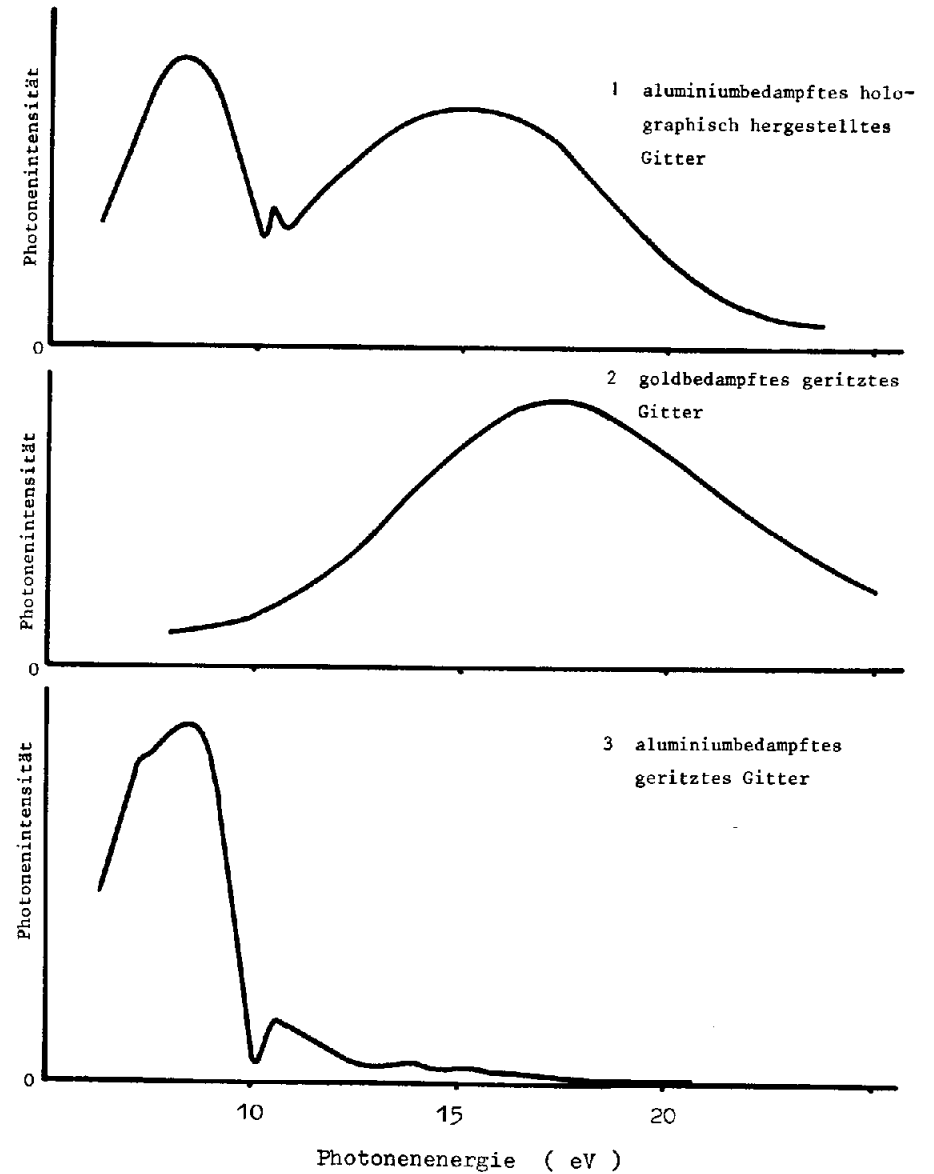


Abbildung 6.3.1 Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung bei der spektralen Zerlegung mit verschiedenen Konkavgittern



Die Intensitätsverteilung der Strahlung, die in der Probenkammer gemessen wird, ist in der Abbildung 6.3.1 gezeigt. Die Primärspektren der Gitter wurden unter etwa gleichen Bedingungen aufgenommen. Die Intensitäten können nicht absolut bestimmt werden; sie sind nicht aufeinander bezogen.

Der Abbildung 6.3.1 entnimmt man, daß das Gitter 1 die Vorteile der beiden anderen vereinigt. Vergleicht man darüber hinaus die Anteile von Strahlung der 2.ten Gitterordnung im Spektrum der 1.ten Ordnung - hiervon hängt die Qualität der Meßergebnisse entscheidend ab - , so zeigt das Gitter 1 deutlich bessere Eigenschaften als das goldbedampfte geritzte Gitter, wie die Tabelle 6.3.2 zeigt.

Tabelle 6.3.2 Beiträge von Strahlung der 2.ten Gitterordnung zum Spektrum 1.ter Ordnung ( in % ) bei verschiedenen Photonenenergien

	9.5 eV	16 eV	19 eV
Gitter 1	6 %	3 %	2 %
Gitter 2	20 %	10 %	10 %

6.4 Liste von Bildungsenthalpien

Molekül / Atom	$\Delta H_f$ ( eV )	Referenz
CF <sub>3</sub> Cl	- 7.34	58
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	- 5.11	58
CFCl <sub>3</sub>	- 2.95	58
CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4.07	57
CF <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	5.6	57
CFCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7.31	8
CCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9.41	8
CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	9.53	40
CCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14.53	7
Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	11.48	60
F <sup>+</sup>	17.45	60
Cl <sup>+</sup>	14.27	60
CF <sub>2</sub>	- 1.89	59
CCl <sub>2</sub>		
FCl	- 0.54	1
CFCl	2.08	60
CF	2.95	60
F	0.82	60
Cl	1.26	60
C <sub>Graphit</sub>	0	61
C <sub>Diamant</sub>	0.02	61

7. Literaturverzeichnis

1. G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol.1 - 3 , Van Nostrand Comp. New York 1966
2. Y.B.Band und K.F.Freed, J.Chem.Phys. 63 , 3382,4479 (1975)
3. S.Mukamel und J.Jortner , J.Chem.Phys. 65 , 3735 (1976)
4. J.Berkowitz, in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E.Koch,R.Haensel und C.Kunz, Verlag Pergamon/Vieweg Braunschweig 1974
5. J.W.Rabalais, Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Wiley and Sons New York 1977
6. M.J.Sabety-Dzvonik und R.J.Cody, J.Chem.Phys. 66 , 125 (1977)
7. H.W.Jochims,W.Lohr und H.Baumgärtel, Ber.Bunsenges. 80 , 130 (1976)
8. J.M.Ajello,W.T.Huntress und P.Rayermann, J.Chem.Phys. 64 , 4746 (1976)
9. M.B.Robin, Higher Excited States of Polyatomic Molecules Vol.1 , Academic Press New York 1974
10. U.Fano, Phys.Rev. 124 , 1866 (1961)
11. W.Forst, Theory of Unimolecular Reactions, Academic Press New York 1973
12. L.G.Christophorou, Atomic and Molecular Physics, Wiley and Sons London 1971
13. C.E.Melton, in Mass Spectrometry of Organic Ions, Hrsg. F.W.McLafferty, Academic Press New York 1963
14. W.A.Chupka,M.E.Russel und K.Refaey, J.Chem.Phys. 48 , 1518 (1968)
15. H.Baumgärtel,H.Oertel und H.Schenk, unveröffentlichte Ergebnisse
16. W.P.West,G.W.Foltz,F.B.Dunning,C.J.Latimer und R.F.Stebbins, Phys.Rev.Lett. 36 , 854 (1976)  
H.Hotop und A.Niehaus, J.Chem.Phys. 47 , 2506 (1967)
17. R.Haensel und C.Kunz, Z.Angew.Physik 23 , 276 (1967)
18. R.Brodmann, Dissertation Universität Hamburg 1976
19. M.Skibowski und W.Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 52 , 112 (1967)
20. G.R.Cook und P.H.Metzger, J.Chem.Phys. 41 , 321 (1963)
21. J.A.R.Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, Wiley and Sons New York 1967
22. Fa.Balzars, Beschreibung und Betriebsanleitung für das Quadrupol-massenspektrometer-System QMG 511 Lichtenstein 1976
23. R.Zietz, unveröffentlichte Ergebnisse
24. U.Nielsen, Interner Bericht DESY F41-74/3 (1974)  
O.Beimgraben und G.Sprüssel, unveröffentlichte Ergebnisse
25. J.E.Parker und R.S.Lehrle, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. 2 , 421 (1971)
26. T.Cvitas,H.Güsten und L.Klasinc, J.Chem.Phys. 67 , 2687 (1977)
27. P.Guertler,E.E.Koch,H.Oertel und H.Schenk, unveröffentlichte Ergebnisse
28. F.W.Harland und J.C.J.Thynne, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. 10 , 11 (1972/73)  
11 , 445 (1973)
29. S.Y.Tang,B.P.Mathur,E.W.Rothe und G.P.Reck, J.Chem.Phys. 64 , 1270 (1976)
30. E.Illenberger und U.Scheunemann, unveröffentlichte Ergebnisse
31. J.J.DeCorpo und J.L.Franklin, J.Chem.Phys. 54 , 1885 (1971)
32. F.M.Page und G.C.Goode, Negative Ions and The Magnetron, Wiley and Sons London 1969
33. R.M.Reese und H.M.Rosenstock, J.Chem.Phys 44 , 2007 (1966)
34. C.R.Brundle,M.B.Robin,N.A.Kuebler und H.Basch, J.Am.Chem.Soc. 94 , 1451 (1972)
35. J.C.J.Thynne und K.A.G.McNeil, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. 5 , 329 (1970)
36. R.F.Baker und J.T.Tate, Phys.Rev. 53 , 683 (1938)
37. J.D.Craggs und H.S.W.Massey, in Handbuch der Physik Bd.XXXVII/1 , Hrsg. S.Flügge, Springer Berlin 1959
38. J.C.Bunzli,D.C.Frost,F.G.Herring und C.A.McDowell, J.Electron. Spectrosc. 2 , 289 (1976)
39. C.K.Miller und J.F.Ward, Phys.Rev. A 16 , 1179 (1977)
40. D.L.Hildenbrand, Chem.Phys.Lett. 30 , 32 (1975)
41. H.Baumgärtel,J.P.Maier,H.Oertel und H.Schenk, unveröffentlichte Ergebnisse
42. J.A.Kerr, Chem.Rev. 66 , 465 (1966)
43. J.W.Hudgens, J.Chem.Phys. 68 , 777 (1978)
44. T.A.Walter,C.Lifshitz,W.A.Chupka und J.Berkowitz, J.Chem.Phys. 51 , 3531 (1969)
45. D.L.Bushnell,R.H.Huebner,R.J.Celotta und S.R.Mielczarek, Argonne National Laboratory Radiological and Environment Research Division Annual Report July 74 - June 75 ANL-75-60 Part I
46. J.M.Ajello und A.Chutjian, J.Chem.Phys. 65 , 5524 (1976)

47. W.M.Hickam und D.Berg, J.Chem.Phys. 29 , 517 (1958)
48. R.K.Curran, J.Chem.Phys. 34 , 2007 (1960)
49. W.E.Wentworth, R.George und H.Keith, J.Chem.Phys. 51 , 1791 (1969)
50. F.Pichelmayr und F.Rüdenauer, SGAE Ber. No 2021 PH-119/72 (1972)  
W.L.Fite, Rev.Sci.Instrum. 47 , 326 (1976)  
U.Brinkmann, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. 9 , 161 (1972)
51. J.A.R.Samson und R.B.Cairns, Phys.Rev. 173 , 80 (1968)
52. S.Sakimura, Mass Spectr. 18 , 1077 (1970)  
D.Offermann und U.v.Zahn, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1400
53. P.H.Dawson Hrsg. , Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications, Elsevier Amsterdam 1976
54. W.A.Chupka, P.M.Dehmer und W.T.Jivery, J.Chem.Phys. 63 , 3929 (1975)  
P.M.Dehmer und W.A.Chupka, J.Chem.Phys. 62 , 4525 (1975)
55. D.Rudolph und G.Schmahl, Optik 30 , 475 (1970)  
G.Schmahl, in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E.Koch, R.Haensel und C.Kunz, Verlag Pergamon/Vieweg Braunschweig 1974
56. R.P.Haelbich, Diplom-Arbeit Universität Hamburg 1976
57. S.G.Lias und P.Ausloos, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. 23 , 273 (1977)
58. S.S.Chen, R.C.Wilhoit und B.J.Zwolinski, J.Phys.Chem.Ref.Data 5 , 571 (1976)
59. D.R.Stull und H.Prophet, JANAF - Tables, Nat.Bur.Stand. NSRDS - NBS 37 Washington 1971
60. J.L.Franklin, J.G.Dillard, H.M.Rosenstock, J.T.Herron, K.Draxl und F.H.Field, Nat.Bur.Stand. NSRDS - NBS 26 Washington 1969
61. G.N.Lewis und M.Randall, in Thermodynamics, Hrsg. K.S.Pitzer und L.Brewer, McGraw Hill Comp. New York 1961

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1976 bis 1978 am Deutschen Elektronen-Synchrotron in Hamburg in der Synchrotronstrahlungs-Forschungsgruppe F41.

Die Thematik geht auf Anregungen von Herrn Prof.Dr.H.Baumgärtel ( Inst.f.Physikal.Chemie der Universität Freiburg - jetzt Inst.f.Physikal.Chemie der Freien Universität Berlin - ) zurück; er hat meine Arbeit in aufgeschlossener Weise betreut und unterstützt.

Den Herren Dipl.-Chem. W.Lohr, Dr. H.W.Jochims, Dipl.-Phys. H.Oertel und Dipl.-Phys. R.Zietz danke ich für ihre gute Zusammenarbeit. Die Lösung zahlreicher Einzelfragen ergab sich aus der fruchtbaren und lehrreichen Kooperation mit allen Mitgliedern der Gruppe F41 und den Mitarbeitern der DESY - Werkstätten.

Den Herren Dr. J.Maier (Universität Basel) , P.Guertler und Dr. E.E.Koch (Universität Hamburg und DESY) und Dr. E.Illenberger und U.Scheunemann (Freie Universität Berlin) verdanke ich aufgrund der Zusammenarbeit die Kenntnis einer Reihe von bisher unveröffentlichten Ergebnissen.

Besonderen Dank statte ich Herrn Dr. C.Kunz - dem Leiter der Synchrotronstrahlungsgruppe - ab, hat er doch durch seine tatkräftige Unterstützung die Anschaffung des Quadrupolmassenspektrometers ermöglicht.

Ich danke allen für ihr Interesse und ihre Hilfe.

