

Messung von Anregungszuständen des Stickstoffmoleküls mit Hilfe der Photoionisation

Von F. J. COMES und W. LESSMANN

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 16 a, 1038—1042 [1961]; eingegangen am 22. Juli 1961)

Mit einem Seya-Namioka-Monochromator und einem Vierpolfeld als ionenselektierendem System wird eine massenspektrometrische Analyse der Photoionisation des Stickstoffs durchgeführt. Als Lichtquelle dient ein intensitätsstarkes Linienspektrum, das von einer Niederdruck-Hochspannungskapillarfunkstrecke emittiert wird.

Mit Hilfe der monochromatischen Photonen, die eine Energie-Halbwertsbreite von 0,04 eV haben, können Zustände des N_2 angeregt und nachgewiesen werden, die oberhalb der niedrigsten Ionisierungsgrenze des Moleküls liegen. Nachgewiesen wird der strahlungslose Übergang in den Ionenzustand, der einer solchen Anregung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit folgt. Da dieser Prozeß einen Resonanzübergang darstellt, lassen sich mit der Methode der massenspektrometrischen Analyse der Photoionisation solche Prozesse besonders empfindlich messen.

Unter bestimmten Voraussetzungen können aus den gemessenen Ionenstromintensitäten alle den Vorgang charakterisierenden Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt werden, was einen weitgehenden Einblick in den Bau des Moleküls gestattet.

Für die Messung von Anregungsenergien von Atomen und Molekülen bedient man sich seit neuester Zeit mit Vorteil der massenspektrometrischen Analyse der Photoionisation¹. Mit dieser Methode können Anregungen gemessen werden, die oberhalb der niedrigsten Ionisationsenergie* des atomaren Gebildes liegen. Diesen Anregungen entsprechen Quantensprünge von stärker gebundenen Elektronen.

Wie bei Atomen finden sich auch bei einigen zweiatomigen Molekülen RYDBERG-Serien von Bandensystemen, woraus zu schließen ist, daß auch bei der Übertragung einer größeren Energie diese nicht zur Anregung mehrerer, sondern bevorzugt zur höheren Anregung eines Elektrons verwandt wird. Solche RYDBERG-Serien von Banden wurden im Vakuum-UV u. a. beim N_2 (s. Anm.²), O_2 (s. Anm.³) und CO (s. Anm.⁴) gefunden. Durch Extrapolation auf die Konvergenzstelle lassen sich hieraus die Ionisationsenergien für den (0, 0)-Übergang (adiabatischer Übergang) bestimmen.

Diesen Ionisationsgrenzen entsprechen die absorptionspektroskopisch bestimmten Anregungsstufen des Moleküls.

Absorbiert das Molekül ein Quant von einer Energie, die größer als die Ionisationsenergie ist, so wird das Molekül durch eine direkte Abtrennung eines Elektrons in den Ionisationszustand gebracht. Für diesen Vorgang wird die Ionisierungswahrscheinlichkeit nach theoretischen und experimentellen Arbeiten verschiedener Autoren durch eine Stufenfunktion der Überschußenergie dargestellt⁵. Stimmt im speziellen Falle die Quantenenergie gerade mit der Energie eines Anregungszustandes des Moleküls überein, so kann es mit einer für diesen Zustand charakteristischen Übergangswahrscheinlichkeit in diesen Quantenzustand überführt werden. Während es sich im ersten Falle oberhalb der Ionisationsgrenze um eine Ionisation unter kontinuierlicher Absorption von Strahlung handelt, tritt für den zweiten Fall eine Resonanzabsorption auf. Die aufgenommene Anregungsenergie kann das Molekül,

¹ J. D. MORRISON, H. HURZELER, M. G. INGRAM u. H. E. STANTON, J. Chem. Phys. **33**, 821 [1960]. — F. J. COMES, W. GROTH u. W. LESSMANN, Mitteilung auf der Tagung der Phys. Gesellsch. HMS in Bad Nauheim, April 1961.

* Die niedrigste Ionisierungsenergie soll im weiteren Text einfach die Ionisierungsenergie genannt werden, während die oberhalb der niedrigsten Ionisierungsstufe liegenden Ionisierungsenergien als höhere Ionisierungsenergien bezeichnet werden.

² J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. **36**, 789 [1930]. — R. E. WORLEY u. F. A. JENKINS, Phys. Rev. **54**, 305 [1938]. — T. TAKAMINE, T. SUGA u. Y. TANAKA, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.,

Tokyo **34**, 854 [1938] und **36**, 437 [1939]. — Y. TANAKA u. T. TAKAMINE, Phys. Rev. **59**, 613 [1941] und Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **39**, 427 [1942]. — R. E. WORLEY, Phys. Rev. **64**, 207 [1943] u. **89**, 863 [1953].

³ W. C. PRICE u. G. COLLINS, Phys. Rev. **48**, 714 [1935]. — Y. TANAKA u. T. TAKAMINE, Phys. Rev. **59**, 771 [1941] und Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **39**, 437 [1942].

⁴ Y. TANAKA, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **39**, 447 [1942]. — T. TAKAMINE, Y. TANAKA u. M. IWATA, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **40**, 371 [1943].

⁵ S. GELTMAN, Phys. Rev. **102**, 171 [1956]. — K. WATANABE, J. Chem. Phys. **22**, 1564 [1954] und **26**, 542 [1957] u. a.

falls die Energieabgabe durch Stoß nicht berücksichtigt wird, auf zwei Wegen wieder abgeben:

Erstens, wenn der Zustand langlebig genug ist, durch Übergang in einen energetisch niedrigeren Zustand unter Strahlungsemission; zweitens, wenn die quantenmechanische Störung durch den benachbarten kontinuierlichen Zustand groß genug ist, durch strahlungslosen Übergang in den Ionisationszustand. Diese letztere Möglichkeit bezeichnen wir mit Auto- oder Präionisation.

Bei einer Anregung oberhalb der Ionisationsgrenze existieren zwei verschiedene Zustände des Moleküls gleicher Energie: der diskrete angeregte und der kontinuierliche ionisierte Zustand mit der zugehörigen kinetischen Energie des Elektrons. Sind die Auswahlregeln erfüllt und ist das System einmal in den kontinuierlichen Zustand übergegangen, so besteht keine Möglichkeit der Rückkehr mehr, da hier das Elektron den Molekülverband verlassen hat. Es existiert in diesem Falle ein strahlungsloser Übergang des Elektrons in den kontinuierlichen Zustand, was einer Ionisation des Moleküls entspricht.

Durch die erwähnte quantenmechanische Störung wird die Lebensdauer des hochangeregten Zustandes verkürzt. Nach der Unschärferelation ist die mit der Energie korrespondierende Größe die Zeit. Einer verkürzten Lebensdauer entspricht eine Energieunschärfe ΔE . Aus der Resonanzbreite autoionisierender Zustände lassen sich also umgekehrt die zugehörigen Zerfallszeiten der strahlungslosen Übergänge messen. Einer Linienbreite von 0,03 eV z. B. entspricht eine mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes von $2 \cdot 10^{-14}$ sec.

Durch die Beziehung $\gamma = 1/\tau$ ist die Wahrscheinlichkeit für strahlungslosen Zerfall mit der mittleren Lebensdauer τ verbunden. Soll die Anregungsenergie quantitativ in den strahlungslosen Prozeß übergehen, so muß γ groß gegen die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Elektronenübergang unter Strahlungsemission sein. Die Übergangswahrscheinlichkeit γ ist abhängig von der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Molekülzustände und kann aus den Eigenfunktionen dieser Zustände berechnet werden. Nach WENTZEL⁶ ist die Größe der Beeinflussung gegeben durch $\gamma = (4\pi^2/h) |W_{ni}|^2$, wobei W_{ni} das Matrixelement der Störfunktion bedeutet. n und i beziehen sich jeweils auf den diskreten und kontinuierlichen Zustand.

Die neue Methode der Messung von Anregungsenergien von Atomen und Molekülen beruht auf der Tatsache, daß oberhalb der Ionisierungsgrenze angeregte Zustände dazu neigen, durch einen strahlungslosen Prozeß in ein Ion plus Elektron zu zerfallen. Da der Zerfall in der Ionenquelle eines Massenspektrometers geschieht, können die entstandenen Ionen massenspektrometrisch analysiert werden. Da es sich bei der Photoanregung im Gegensatz z. B. zur Elektronenstoßanregung um einen Resonanzvorgang handelt, hebt sich ein solcher Prozeß auf Grund der stark unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten von direkter und Autoionisation aus dem allgemeinen Ionisationskontinuum besonders deutlich heraus. Hierdurch können mit der Methode der massenspektrometrischen Analyse der Photoionisation auch noch solche Anregungszustände untersucht werden, deren Zerfallszeit sehr klein (z. B. $< 10^{-14}$ sec) und deren Linienbreite entsprechend groß ist.

Da sich der Prozeß der Autoionisation aus zwei Schritten zusammensetzt, wird auch die Intensität des Ionenstroms für einen durch Autoionisation entstandenen Übergang durch zwei Faktoren bestimmt. Der erste kennzeichnet die Stärke des Absorptionsübergangs in den angeregten Molekülzustand, während der zweite im wesentlichen die Instabilität dieses Zustandes gegen strahlungslosen Prozeß darstellt. Die Stärke des Absorptionsübergangs setzt sich seinerseits aus der Besetzungsdichte des unteren Zustandes, der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit und dem Überlappungsintegral zusammen, das durch das Quadrat des Integrals der Schwingungseigenfunktionen der beiden Zustände gebildet wird. Ist die Zerfallszeit des angeregten Zustandes so klein, daß seine Energiebreite bei vorgegebenem Auflösungsvermögen des Monochromators gemessen werden kann, läßt sich diese und damit die Wahrscheinlichkeit für den strahlungslosen Prozeß bestimmen. Damit ist auch das Produkt aus Elektronenübergangswahrscheinlichkeit und Überlappungsintegral gegeben. Aus dem Intensitätsverhältnis der einzelnen Schwingungsübergänge innerhalb eines Elektronenübergangs läßt sich auf die Form der Potentialkurve des Elektronenzustandes und den Kernabstand schließen, wodurch sich die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit ergibt.

Sind umgekehrt die die Stärke des Absorptionsübergangs bestimmenden Faktoren aus spektroskopischen Messungen bereits bekannt, so kann aus der

⁶ G. WENTZEL, Z. Phys. 43, 524 [1927]; Phys. Z. 29, 321 [1928].

⁸ Gerät VF 1 der Firma Optica, Milano. Die benutzte Weite des Eintrittsspalt war 0,02 mm.

Der Elektronengrundzustand des N_2 wird durch

$$K K (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 {}^1\Sigma_g^+$$

beschrieben. Abgesehen von den K-Elektronen besteht er aus 2 lockernden und 8 bindenden Elektronen, woraus eine starke Bindung resultiert. In Absorption wurden zu den Ionisationspotentialen $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ und $B^2\Sigma_u^+$ je eine RYDBERG-Serie gefunden². Das Auftreten von RYDBERG-Serien einzelner Banden rührt daher, daß im wesentlichen (0,0)-Übergänge auftreten. Nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip bedeutet dies, daß die Anregung und schließliche Abtrennung des Elektrons keinen wesentlichen Einfluß auf die Bindungsverhältnisse ausübt. Dieses Verhalten zeigen auch die nach $X^2\Sigma_g^+$ und $B^2\Sigma_u^+$ des N_2^+ konvergierenden Elektronenzustände ($X-X$ - und $B-X$ -Serien). Es treten hierbei (0,0)-Übergänge auf. Die Kernabstände sind kaum voneinander verschieden. Daß die ($A-X$)-Banden (1,0)-Übergänge sind, rührt von dem etwas größeren Kernabstand der angeregten Zustände her.

Bei der ersten von WORLEY und JENKINS² gefundenen RYDBERG-Serie des N_2 wird ein Elektron aus dem ($\sigma_g 2p$)-Zustand angeregt und schließlich entfernt. Dieses führt zum $X^2\Sigma_g^+$ -Zustand des N_2^+ . Spektroskopisch hat WORLEY² für die Konvergenzstelle den Wert 15,577 eV (796,0 Å) ermittelt. Abb. 1 zeigt, daß für 797 Å (15,56 eV) die Ionisierungswahrscheinlichkeit Null gemessen wird. Da der nächste Meßpunkt erst bei 791 Å (15,68 eV) liegt, kann das Ionisationspotential aus dieser Messung nicht genau angegeben werden. Der Wert läßt sich jedoch aus einer Betrachtung der nächsten RYDBERG-Serie, ($A-X$)-Serie, genauer angeben.

Bei der zum $A^2\Pi_u$ -Zustand des N_2^+ führenden RYDBERG-Serie wird ein Elektron aus dem ($\pi_u 2p$)-Zustand des N_2 angeregt und entfernt. WORLEY gibt für die zum ($v'=1$)-Zustand des $A^2\Pi_u$ -Zustandes führenden Serie folgende RYDBERG-Formel an:

$$\nu = 136\,607 - \frac{109\,735}{\left(m - 0,0441 - \frac{0,018}{m}\right)^2}, \quad m = 2 \text{ bis } 6.$$

In Abb. 1 sind die aus dieser Formel und den angegebenen zugehörigen Schwingungstermen berechneten Übergänge aufgetragen. Es werden innerhalb der Meßgenauigkeit die Werte ($m=3, v'=2$), ($m=4, v'=0$), ($m=4, v'=1$), ($m=5, v'=1$), ($m=6, v'=2$), ($m=\infty, v'=0$) und ($m=\infty, v'=2$) gefunden. Das Anregungspotential ($m=4,$

$v'=2$) wird mit Sicherheit in unserem Experiment mindestens um 0,01 eV kleiner gemessen.

Qualitativ läßt sich erkennen, daß die Position der gemessenen Maxima der Ionenausbeute für ($m=4, v'=0$) und ($m=4, v'=1$) näher zu den spektroskopischen Werten hinzuverlegen sind. Dieses geht aus der schon früher erwähnten Verschiebung von Ionen- und Photoelektronenstrommaximum hervor.

Da dem Anregungspotential ($m=3, v'=2$) eine Energie von 15,608 eV entspricht und die Messung andeutet, daß der zugehörige Übergang angeregt wird, kann die Ionisationsgrenze als zwischen 15,56 und 15,608 eV liegend angegeben werden. Bei der Anregung des ($\pi_u 2p$)-Elektrons wird das Molekül z. Tl. in den 0., 1. und 2. Schwingungszustand gebracht. Dieses zeigt deutlich, daß hierbei der Kernabstand verändert ist. Anregungen, die zu höherem m gehören ($m>6$), wurden ebenfalls von WORLEY nicht gefunden.

Da wegen des eingestrahnten Linienspektrums die exakte Lage der Minima der Kurve nicht mit Sicherheit angegeben werden kann, ist es nicht möglich, aus dieser Meßkurve den Anteil der direkten Ionisation des N_2 zu bestimmen. Es scheint jedoch, daß dieser durch eine Stufenfunktion der Überschußenergie dargestellte Anteil etwa in der Höhe der ersten 5 Minima zu finden ist.

Bei der zum $B^2\Sigma_u^+$ -Zustand konvergierenden Serie wird ein Elektron aus dem ($\sigma_u 2s$)-Zustand angeregt und entfernt. Die nach der von WORLEY² angegebenen RYDBERG-Formel

$$\nu = 151\,249 - \frac{109\,735}{(m+0,907)^2}, \quad m = 2 \text{ bis } 6,$$

berechneten Werte sind mit m' bezeichnet und ebenfalls in Abb. 1 eingetragen. Da es sich hier um (0,0)-Übergänge handelt, sollten praktisch keine höheren Schwingungsniveaus auftreten. Abb. 1 zeigt deutlich die Übergänge $m'=2, 3$ und 6, während $m'=4$ und 5 möglich scheinen. (1,0)-Übergänge werden nicht gefunden. Das Experiment deutet auch die Konvergenzstelle an.

Daß noch oberhalb des dritten Ionisationspotentials Anregungszustände des N_2 existieren, zeigen die nachfolgenden Maxima. Es ist bekannt, daß es sich beim vierten Ionisationspotential des N_2 um einen Sprung von 2 Elektronen handelt⁹. Die Ver-

⁹ D. C. FROST u. C. A. McDOWELL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **232**, 227 [1955].

hältnisse werden also hier komplizierter. Dagegen werden die drei niedrigsten Ionisationspotentiale in der Weise angeregt, daß ein Elektron aus einem bestimmten Molekülzustand das Molekül verläßt, während die übrigen Molekülzustände dem Grundzustand ähnlich bleiben.

Die Diskussion der Ionenausbeutekurve des Stickstoffs zeigt, daß es mit Hilfe der massenspektrometrischen Analyse der Photoionisation möglich geworden ist, Anregungszustände von Molekülen zu messen. Weiterhin wird es unter den angegebenen

Voraussetzungen möglich sein, die für die Anregungen charakteristischen Übergangswahrscheinlichkeiten sowie die für die Instabilität hochangeregter Zustände verantwortliche quantenmechanische Störung zu bestimmen. Diese Größen werden einen weitgehenden Einblick in den Bau der Moleküle gestatten.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. GROTH für die ständige Förderung unserer Arbeit und dem Cambridge Research Directorate für die Bereitstellung von Mitteln für ihre Durchführung.

Massenspektrometrische Isotopenhäufigkeitsmessungen an Kalium aus Eisenmeteoriten und das Problem der Bestimmung der ^{41}K – ^{40}K -Strahlungsalter

Von H. VOSHAGE und H. HINTENBERGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 1042–1053 [1961]; eingegangen am 10. Juli 1961)

In 11 iron meteorites the isotopic abundances of potassium have been measured. For some meteorites we obtained mass spectra of essentially cosmogenic potassium. For example, we obtained from Aroos ^{39}K 42.0%, ^{40}K 18.9%, ^{41}K 39.1%. In other meteorites (e. g. Lombard ^{39}K 88.0%, ^{40}K 2.1%, ^{41}K 9.9%) the primordial potassium predominates. From the isotopic abundances, the radiation ages of the iron meteorites were calculated from two different approaches: in the first case under the assumption that the potassium isotopes were produced in the same proportion in all meteorites; in the second case it was assumed that the energy spectrum of the radiation and hence the production ratios of the potassium isotopes differed from meteorite to meteorite. The He/Ne-ratios in the meteorites were taken to be characteristic of the nature of the energy spectrum. Since the relationship between the He/Ne-ratio and the production ratios for the potassium isotopes is not yet well known the calculated radiation ages are probably only approximately correct. They vary between $1400 \cdot 10^6$ years (Clark County) and $200 \cdot 10^6$ years (Lombard).

Bereits 1959 berichteten wir in zwei Mitteilungen^{1,2} über massenspektrometrische Bestimmungen der relativen Isotopenhäufigkeiten von Kaliumproben, welche wir aus Eisenmeteoriten abgetrennt hatten. In diesen Proben waren die Häufigkeiten von ^{40}K um mehrere Größenordnungen, die von ^{41}K um etwa einen Faktor 2 höher als in Kaliumproben terrestrischen Ursprungs. Ein Überschuß an ^{40}K zeigte sich auch bei der Bestimmung des ^{40}K -Absolutgehaltes in Eisenmeteoriten^{3,4}.

Diese Beobachtungen wurden durch die Tatsache erklärt, daß die untersuchten Meteorite mehrere hundert Millionen Jahre lang im interplanetarischen

Raum der kosmischen Strahlung ausgesetzt waren. Die hochenergetischen Teilchen der kosmischen Strahlung lösen beim Stoß mit Eisen- und Nickelnukleonen im Meteoriten Spallations- und Fragmentationsprozesse aus, bei deren Ablauf unter anderen „kosmogenen“ Reaktionsprodukten auch die drei auf der Erde vorkommenden Kaliumisotope ^{39}K , ^{40}K und ^{41}K gebildet werden. Die Bildungswahrscheinlichkeiten für die Isotope 39, 40 und 41 verhalten sich etwa wie 0,7 : 0,6 : 1. Die von uns gefundenen Massenspektren erklären sich als Spektren von Mischungen aus kosmogenem Kalium und aus normalem Kalium mit einer dem terrestrischen Kalium gleichen oder sehr ähnlichen Isotopenhäufigkeitsverteilung.

Wir haben uns in der Zwischenzeit mit der Frage auseinandergesetzt, ob der vor zwei Jahren in den Spektren beobachtete Anteil an normalem Kalium

¹ H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. 14 a, 194 [1959].

² H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. 14 a, 828 [1959].

³ M. HONDA, Geochim. Cosmochim. Acta 17, 148 [1959].

⁴ H. STAUFFER u. M. HONDA, preprint, May 1961.