

Ionisierungspotential und Autoionisationszustände von CH₄ im ultraweichen Röntgen-Gebiet

H.-U. CHUN

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1415—1416 [1968]; eingegangen am 10. Juli 1968)

Die Wechselwirkung der solaren UV- und Röntgen-Strahlung mit den atmosphärischen Gasen, die zu Photoionisations- und Photodissoziationsprozessen führt, bedingt die Höhenschichtung der spektralen Verteilung der Solarstrahlung in der Atmosphäre und den Aufbau der Ionosphäre¹. Um diese Vorgänge im einzelnen zu studieren, ist die Kenntnis der spektralen Abhängigkeit der Photoionisation notwendig, wie sie aus Laboratoriumsuntersuchungen gewonnen werden kann.

Während bereits ein umfangreiches Material über die Photoionisationswirkungsquerschnitte der atmosphärischen Gase im fernen UV-Gebiet bis zu etwa 500 Å vorliegt^{2, 3}, gibt es bisher nur wenige Messungen und Berechnungen^{4, 5} für den kürzerwelligen Bereich. Darüber hinaus ist über die Wechselwirkung der solaren Röntgen-Strahlung mit den atmosphärischen Gasen im Bereich von 10 bis 100 Å im einzelnen nur wenig bekannt, nicht zuletzt, weil auch Laboratoriumsuntersuchungen in diesem Spektralgebiet nur sehr schwierig durchzuführen sind.

Mit Hilfe eines 3 m-Gitterspektrographen für das ultraweiche Röntgen-Gebiet^{6, 7} wurden in einer Reihe von Arbeiten die Absorptionsspektren von N₂, O₂, CO₂^{6, 7} sowie die einiger Kohlenwasserstoffe^{8–10}, insbesondere von CH₄, im Bereich von 20 bis 50 Å photographisch registriert. Die Messungen erfolgten zunächst zu dem Zweck, die Lagen der K-Absorptionskanten zu bestimmen und die Bindungsenergien der 1s-Elektronen in Abhängigkeit von der chemischen Bindung zu untersuchen. Sie zeigten darüber hinaus Ergebnisse, die auch für die theoretische Berechnung von Photoionisationswirkungsquerschnitten im Bereich 10 bis 50 Å und damit für die erwähnten geophysikalischen Fragestellungen interessant sind.

Abb. 1 zeigt die gemittelte Photometerkurve mehrerer Aufnahmen des Absorptionsspektrums von CH₄^{9, 10} im Bereich der C_K-Kante. In der Kurve lassen sich außer den Absorptionsdiskontinuitäten, die durch eine als Spektrographfenster verwendete Zaponlackfolie (Dicke 250 mμ) hervorgerufen wurden (F₁, F₂), weitere fünf Absorptionsstellen (I–V) erkennen, die CH₄ zuzuordnen sind. Die gemessenen Wellenlängen- und Energiewerte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

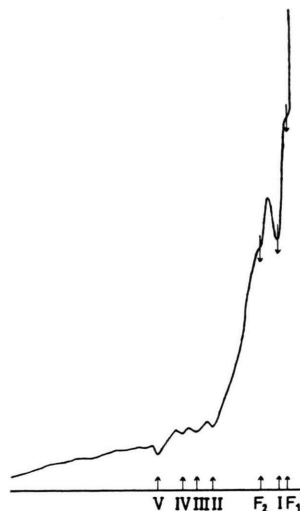


Abb. 1. Gemittelte Photometerkurve mehrerer photographischer Aufnahmen der Absorption von CH₄ im Bereich der C_K-Kante.

Absorptionslinie	Wellenlänge [Å] ^a	Photonenenergie [eV] ^{b, c}
F ₁	43,53	284,8
I	43,47	285,2
F ₂	43,39	285,7
II	43,15	287,3
III	43,06	287,9
IV	42,95	288,7
V	42,87	289,2

Tab. 1. Wellenlängen- und Energiewerte der Absorptionslinien von CH₄ im Bereich der C_K-Kante. ^a Fehlergrenze: ±0,01 Å. ^b Fehlergrenze: ±0,1 eV. ^c $E \text{ eV} = 12398,1 \text{ Å}^{-1}$.

Die auch bei den vorangehenden Messungen an O₂, N₂, CO₂^{6, 7} beobachtete Feinstruktur der K-Kante läßt sich als Übergang eines 1s-Elektrons in Molekülorbitale mit p-Symmetrie deuten, deren zugehörige Terme einer Rydberg-Serie folgen, die durch die Beziehung $\nu = IP - R/(n+a)^2$ (ν = Wellenzahlen [cm⁻¹], IP = Ionisierungspotential [cm⁻¹], Rydberg-Konstante $R = 109737,3 \text{ cm}^{-1}$, n = Hauptquantenzahl, a = Quantendefekt, im allgemeinen eine Funktion von n) wiedergegeben wird. Nimmt man in erster Näherung an, daß a von n unabhängig ist, so kann man aus zwei einander folgenden Absorptionswellenzahlen (ν_j , $\nu_{j'}$) unter Verwendung der Beziehung $n_j \nu + a = n_{j'} \nu + a + 1$ das zur Serie gehörende Ionisierungspotential IP ermitteln. Diese Berechnung ergibt auf Grund der in der

¹ R. W. DITCHBURN, Proc. Roy. Soc. London A **236**, 216 [1956].

² G. L. WEISSLER, Photoionization in Gases and Photoelectric Emission from Solids, Hdb. Physik, ed. S. FLÜGGE, Springer-Verlag, Berlin 1956, Vol. 21, S. 304–382.

³ G. V. MARR, Photoionization Processes in Gases, Acad. Press Inc., New York, London 1967.

⁴ M. NICOLET u. A. C. AIKIN, J. Geophys. Res. **65**, 1469 [1960].

⁵ A. DALGARNO u. D. PARKINSON, J. Atmosph. Terrest. Phys. **18**, 335 [1960].

⁶ H.-U. CHUN, Dissertation, Frankfurt (Main) 1963.

⁷ H. HARTMANN u. H.-U. CHUN, Theor. Chim. Acta **2**, 1 [1964].

⁸ H.-U. CHUN, TAE-KJU HA u. R. MANN, Z. Phys. Chem. Frankfurt/M. [N. F.] **47**, 313 [1965].

⁹ H. GEBELEIN, Diplomarbeit, Frankfurt (Main) 1967.

¹⁰ H.-U. CHUN u. H. GEBELEIN, Z. Naturforsch. **22 a**, 1813 [1967].

Tabelle angegebenen Absorptionsdaten (ν_I, ν_{II}) für das Ionisierungspotential eines 1s-Elektrons in CH_4 einen Wert von 288,6 eV, der mit den Ergebnissen vorangehender Untersuchungen (289,0 eV)^{6,7} gut übereinstimmt. Das Auflösungsvermögen des Spektrographen reicht allerdings noch nicht aus, um die Gültigkeit der Rydberg-Formel für diese Serie an einer größeren Reihe von Linien zu bestätigen; doch gibt die Messung der C_K -Emission von CH_4 ¹¹ einen Hinweis darauf, daß die Deutung der Feinstruktur als Rydberg-Serie zutrifft. Die Summe der Energien der C_K -Emissionslinie von CH_4 ($276 \pm 0,1$ eV) und des ersten IP ($12,8 \pm 0,2$ eV)¹² ergibt für das Ionisierungspotential eines 1s-Elektrons $288,8 \pm 0,2$ eV, in guter Übereinstimmung

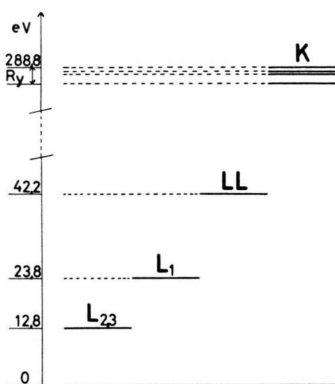


Abb. 2. Anregungsserien und Ionisierungsgrenzen von CH_4 , ausgehend vom Grundzustand $(1s)^2(sa_1)^2(pt_2)^6$ des Moleküls; — — — —: Terme in Wechselwirkung mit den verschiedenen Kontinua; Ry: beobachtete Rydberg-Niveaus bei Anregung eines 1s-Elektrons.

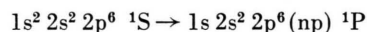
¹¹ R. C. EHLERT, General Electric Co., Milwaukee, Wis., priv. Mitt.

¹² F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Acad. Press Inc., New York 1957.

¹³ H. EHRHARDT u. F. LINDER, Z. Naturforsch. **22 a**, 11 [1967].

mit dem Mittelwert der nach der Serienformel berechneten Werte von 288,8 eV.

Mit der so ermittelten Energie des K-Niveaus sowie dem ersten und zweiten IP ($23,5 - 24$ eV)¹³ läßt sich daraufhin die energetische Lage der einzelnen Anregungsserien von CH_4 in einem gemeinsamen Niveauschema festlegen, wie es in Abb. 2 wiedergegeben ist. Dieses Diagramm zeigt, daß die beobachteten Rydberg-Niveaus des 1s-Elektrons sehr hoch angeregten Molekülzuständen entsprechen, deren Energien weit oberhalb des ersten ($L_{2,3}$) und zweiten IP (L_1) sowie des Niveaus LL für Zweifachionisation ($42,2 \pm 0,6$ eV)¹⁴ liegen. Es ist bekannt, daß die Wahrscheinlichkeit für den Strahlungsübergang $K \rightarrow L_{2,3}$ (K_α -Strahlung) bei den leichten Elementen nur sehr gering ($\ll 1\%$) im Vergleich zu der eines Auger-Übergangs $K \rightarrow LL$ ist, bei dem durch innere Konversion eine weitere Ionisierung erfolgt (Autoionisation). Dies läßt vermuten, daß die zum K-Niveau konvergierenden Molekülzustände von CH_4 ebenfalls Autoionisationszustände in Wechselwirkung mit dem Auger-Kontinuum darstellen. Einen Hinweis darauf, daß diese Auffassung zutrifft, geben die Messungen von BROGREN¹⁵, der für das mit CH_4 isoelektronische Ne-Atom die analoge Serie



beobachtete, deren Terme Autoionisationszuständen entsprechen.

Ein Vergleich der beobachteten Absorptionsserien bei CH_4 und Neon mit theoretischen Berechnungen im Rahmen der Theorie der Autoionisationszustände¹⁶ ist allerdings erst möglich, wenn das experimentelle Auflösungsvermögen groß genug ist, um die Linienformen und -Intensitäten ermitteln zu können.

¹⁴ Berechnet aus den Messungen der Auger-Elektronenenergie von CH_4 nach W. MEHLHORN, Z. Phys. **160**, 247 [1960].

¹⁵ G. BROGREN, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, **14**, No. 4 [1949].

¹⁶ U. FANO, Phys. Rev. **124**, 1866 [1961]; *ibid.* **137 A**, 1364 [1965].