

# Optische Anregung beim Ladungsaustausch von $\text{Ne}^+$ -Ionen mit den Molekülen $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ und $\text{CO}_2$ bei Energien unterhalb 250 eVolt

H. SCHLUMBOHM

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 23 a, 1386—1391 [1968]; eingegangen am 15. Juni 1968)

An experimental investigation of the light emission being excited by charge transfer collisions between ground level  $\text{Ne}^+$ -ions and molecules of  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , and  $\text{CO}_2$  at collisional energies up to 250 eVolts has shown optical excitation of the molecular ions being formed. The spectral scannings show the main system of  $\text{N}_2^+$  and mainly the first negative system of  $\text{O}_2^+$ . Thus  $\text{N}_2^+$  is formed in the excited  $\text{B}^0\Sigma_u^+$ -levels and  $\text{O}_2^+$  in the  $\text{b}^4\Sigma_g^-$ - and to a smaller amount in the  $\text{A}^2\Pi_u$ -levels. Both reactions approach energy resonance within 1 to 3 eVolts as far as it is possible following the Franck-Condon principle. The spectral scannings measured with  $\text{CO}_2$  as the target molecule indicate that at almost equal rates  $\text{CO}_2^+$  is formed in the  $\tilde{\text{A}}^2\Pi_u$ -levels and by dissociative charge transfer  $\text{CO}^+$  in the upper  $\text{A}^2\Pi$ -levels of the observed comet-tail bands. The energy balance of this dissociative reaction is endothermic within 2,1 eVolts. — The cross sections for the excitation of definite vibrational bands of  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$ , and  $\text{N}_2^+$  show threshold energies of several eVolts. After a primary increase the cross sections remain constant over the total energy range up to 250 eVolts. Only for the excitation of  $\text{N}_2^+$  a broad maximum between 20 and 30 eVolts was found.

In einer vorangehenden Arbeit<sup>1</sup> wurde die optische Anregung beim Ladungsaustausch der positiven Edelgasionen  $\text{He}^+$  und  $\text{Ne}^+$  mit den Atomen Ar und Kr bei Stoßenergien unterhalb 250 eVolt untersucht. Es zeigte sich hierbei in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren, von denen die Systeme  $\text{He}^+$ /Edelgase<sup>2,3</sup> und  $\text{N}_2^+/\text{CO}$ <sup>4</sup> untersucht worden sind, daß die Wirkungsquerschnitte für den Ladungsaustausch mit optischer Anregung die gleiche Größenordnung wie für den Gesamtladungsaustausch erreichen. Bemerkenswert hieran ist, daß die optische Anregung nur durch Übertragung eines Teiles der kinetischen Energie des stoßenden Ions in innere Energie möglich ist, während ohne Anregung die Prozesse exotherm ablaufen würden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die experimentelle Untersuchung optischer Anregungen beim Stoß von  $\text{Ne}^+$ -Ionen mit den Molekülen  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  für Stoßenergien zwischen etwa 2 und 250 eVolt. Hierzu wird das emittierte Licht spektral zerlegt und in seiner Abhängigkeit von der kinetischen Energie des stoßenden Ions ausgemessen. Diese beim Fehlen optischer Anregungen bis zu 10 eVolt exothermen Reaktionen könnten beim Auftreten von optischer Anregung mit ungefährer Energieresonanz ablaufen oder ebenfalls endotherm werden \*.

<sup>1</sup> H. SCHLUMBOHM, Z. Naturforsch. 23 a, 970 [1968].

<sup>2</sup> M. LIPES, R. NOVICK u. N. TOLK, Phys. Rev. Lett. 15, 815 [1965].

<sup>3</sup> D. JAECKS, F. J. DE HEER u. A. SALOP, Physica 36, 606 [1967].

## Apparatives

Die Untersuchungen wurden mit einer Apparatur durchgeführt, die einen elektrostatisch fokussierten Strahl positiver  $\text{Ne}^+$ -Ionen lieferte. Die Stromhöhe betrug maximal einige  $10^{-9}$  A, die Stoßenergie konnte beliebig zwischen 2 und 300 eVolt eingestellt werden, und die Energiebreite des Strahles lag bei allen Energien unterhalb 1 eVolt. Um den Strahl frei von angeregten Ionen zu halten, wurde die benutzte Elektronenstoßquelle bei Spannungen unterhalb des 1. Anregungsniveaus des Ions und mit durchströmendem Gas betrieben.

Die Stoßprozesse erfolgten in einem potentialfreien Stoßraum, in den das untersuchte Gas durchströmend mit einem Druck von maximal einigen  $10^{-4}$  Torr eingelassen wurde, um Mehrfachstöße zu vermeiden. Die Messung des emittierten Lichtes geschah mit einem Photomultiplier, vor den wahlweise ein Spektrograph oder Interferenzfilter gesetzt wurden. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur wurde in<sup>1</sup> gegeben.

Die Eichung der Lichtempfindlichkeit geschah durch eine Vergleichsmessung mit einem Elektronenanregungsprozeß. Mit der benutzten Apparatur wurde nach Umkehrung der Potentiale an Linsen und Blenden und Anbringung einer Kathode ein Elektronenstrahl erzeugt. Mit diesem wurde das Hauptsystem des  $\text{N}_2^+$  angeregt und die entstehende Lichtemission mit dem Monochromator und den Interferenzfiltern ausgemessen. Die Eichung geschah nun durch Vergleich der gemessenen Intensitäten mit den Angaben des absoluten Wirkungsquerschnittes für den gleichen Anregungs-

<sup>4</sup> N. G. UTTERBACK u. H. P. BROIDA, Phys. Rev. Lett. 15, 608 [1965].

\* Eine Notiz über die erhaltenen Ergebnisse erschien in<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> H. SCHLUMBOHM, Z. Naturforsch. 23 a, 776 [1968].



prozeß. Der Fehler dieser Eichung, relativ zu den benutzten Werten aus<sup>6</sup>, dürfte jedenfalls unterhalb 30% bis 40% liegen. Eine hiervon unabhängige Abschätzung des Eichfaktors aus den von den Herstellern angegebenen Daten der Interferenzfilter (Schott) und des Photomultipliers (EMI 6256 S) führten auf den gleichen Wert \*\*.

### Ergebnisse der Messungen und Diskussion

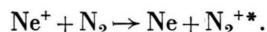
Zwei Arten von Messungen wurden durchgeführt. Für jeden Stoßprozeß wurde die spektrale Verteilung der auftretenden Strahlung ausgemessen, und es wurde die Abhängigkeit der Intensität von der Stoßenergie in einigen engen Wellenlängenbereichen mit Interferenzfiltern untersucht. Aus der spektralen Verteilung der emittierten Strahlung lassen sich die vorliegenden Anregungsprozesse ermitteln, und aus diesen können die jeweiligen Energiebilanzen bestimmt werden.

#### 1. Stoß von $\text{Ne}^+$ mit $\text{N}_2$

Beim Stoß von unangeregten  $\text{Ne}^+$ -Ionen mit  $\text{N}_2$ -Molekülen tritt eine intensive Lichtemission auf. Abb. 1 zeigt deren spektrale Verteilung, die bei einer Stoßenergie von 200 eV ausgemessen wurde.

Das in Abb. 1 gezeigte Spektrum wird durch die Zuordnung der Intensitätsmaxima zu den ebenfalls

in der Abb. angegebenen Schwingungsübergängen nach<sup>8</sup> als Hauptsystem des  $\text{N}_2^+$ -Ions identifiziert. Hierbei handelt es sich um Übergänge der angeregten  $\text{B}^2\Sigma_u^+$ -Niveaus des  $\text{N}_2^+$  in den Grundzustand  $\text{X}^2\Sigma_g^+$  des  $\text{N}_2^+$ -Ions. Die beobachtete Strahlung entsteht demnach als Folge der optischen Anregung beim Ladungsaustausch des  $\text{Ne}^+$ -Ions mit dem  $\text{N}_2$ -Molekül gemäß



Die relativen Verhältnisse der Intensitäten der verschiedenen Wellenlängen sind in Abb. 1 durch die Meßanordnung beeinflußt, da deren Empfindlichkeit vorwiegend durch die Charakteristik des Multiplikers von 3500 bis 4000 Å um etwa 20% ansteigt und von 4200 bis 5000 Å wieder um 40% abnimmt. Zur genauen Auflösung der Schwingungsübergänge und der Banden selbst war die Intensität der Strahlung zu gering.

Das Schema der Potentialkurven für  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$  zeigt<sup>9</sup>, daß die beobachteten Schwingungsniveaus  $v=0, 1$  und  $2$  des  $\text{B}^2\Sigma_u^+$ -Zustandes vertikal vom Grundzustand des  $\text{N}_2$ -Moleküls bei Aufwendung von 18,75, 19,05 und 19,32 eV angeregt werden können. Bei der Neutralisierung des  $\text{Ne}^+$  werden 21,56 eV frei<sup>10</sup>, so daß ein Überschuß an innerer Energie von 2,2 bis 2,8 eV gegenüber etwa 6 eV bei fehlender Anregung nachbleibt. — Bei einem Energieaufwand von 21 eV könnte außerdem der Grundzustand  ${}^4\Sigma_u^+$  des Quartett-Systems des  $\text{N}_2^+$  im vertikalen Übergang angeregt werden, der sich jedoch nicht durch Strahlungsemision nachweisen ließe.

Für den Gesamtladungsaustausch von  $\text{Ne}^+$  in  $\text{N}_2^+$  hat der Wirkungsquerschnitt zwischen 150 und 900 eV nach<sup>11</sup> den konstanten Wert  $\sigma = 8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ . Zum Vergleich wurde durch Integration über das intensitätsentzerrte Spektrum mittels der beschriebenen Eichung für die optische Anregung ein Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_{\text{opt}} = 6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  erhalten. Dieser Wert dürfte etwas zu niedrig sein, da ein kleiner Teil des Spektrums unterhalb 3500 Å hierbei nicht erfaßt ist. Auf Grund der Übereinstimmung beider

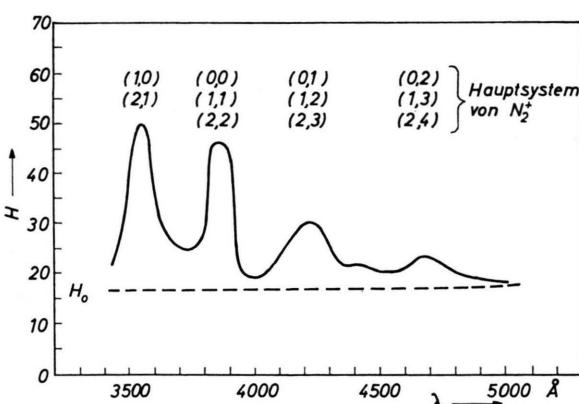


Abb. 1. Gemessene spektrale Verteilung des beim Stoß von  $\text{Ne}^+$  mit  $\text{N}_2$  emittierten Lichtes. Stoßenergie 200 eV, Auflösung 25 Å.

<sup>6</sup> D. T. STEWART, Proc. Phys. Soc. London **69**, 437 [1956].

\*\* Nach einer neueren Messung<sup>7</sup> scheint es möglich, daß der zur Eichung aus<sup>6</sup> benutzte Wirkungsquerschnitt zu niedrig ist. Sollte sich dies bestätigen, müßten die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Wirkungsquerschnitte um den Faktor 2,5 vergrößert werden.

<sup>7</sup> J. F. M. AARTS, F. J. DE HEER u. D. A. VROOM, zur Veröffentlichung in Physica vorgesehen.

<sup>8</sup> R. W. B. GAYDON u. A. G. GAYDON, The Identification of Molecular Spectra, Chapman & Hall, London 1950.

<sup>9</sup> F. R. GILMORE, J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **5**, 369 [1965].

<sup>10</sup> CH. MOORE, Atomic Energy Levels, Vol. I. National Bureau of Standards, Washington 1949.

<sup>11</sup> E. GUSTAFSSON u. E. LINDHOLM, Ark. Fys. **18**, 219 [1961].

Werte ergibt sich, daß der Ladungsaustausch von  $\text{Ne}^+$  auf  $\text{N}_2^+$  überwiegend mit optischer Anregung in den  $\text{B}^2\Sigma_u^+$ -Zustand erfolgt.

Die Abhängigkeit der Anregung der Banden um 3550 und 3850 Å von der Stoßenergie des  $\text{Ne}^+$  zeigt die Abb. 2. Beide Kurven haben den gleichen Verlauf und konnten daher aufeinander normiert

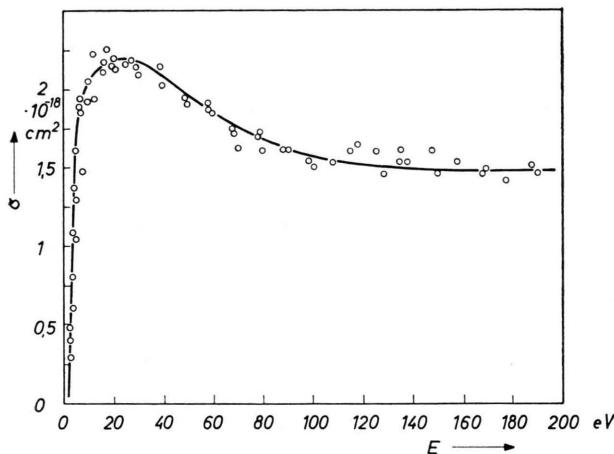


Abb. 2. Wirkungsquerschnitte für die durch Stoß von  $\text{Ne}^+$  mit  $\text{N}_2$  verursachte optische Anregung der Übergänge (1, 0), (2, 1) und (0, 0), (1, 1), (2, 2) des Hauptsystems des  $\text{N}_2^+$ . Die Messungen sind mit Interferenzfiltern  $3550 \pm 40 \text{ \AA}$  (Halbwertsbreiten) und  $3845 \pm 40 \text{ \AA}$  durchgeführt. Die Ordinatenangaben sind für die Banden um 3550 Å. Für die Banden um 3845 Å sind die Zahlen mit 0,69 zu multiplizieren.

werden. Der Wirkungsquerschnitt beginnt bei einer durch Extrapolation auf 2 eV bestimten Schwelle und führt über ein zwischen 20 und 30 eV liegendes breites Maximum auf einen oberhalb 100 eV bis zum Ende des Meßbereiches bei 300 eV konstanten Wert.

Deutet man den beobachteten Prozeß im Potentialflächenschema des 3-atomigen Quasimoleküls<sup>1, 2</sup>, muß aus dem Auftreten der Schwelle geschlossen werden, daß der Kreuzungsbereich der Potentialkurven der beteiligten Zustände um

$$E_{\text{Schwelle}} \cdot \frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{N}_2} + m_{\text{Ne}}} \cong 1,2 \text{ eV}$$

oberhalb des asymptotischen Energiewertes der Eingangskurve liegt. Das dreiatomige Molekül ist hierbei als lineare Kette auf Grund der Polarisationsausrichtung des  $\text{N}_2$ -Moleküls im Feld des  $\text{Ne}^+$ -Ions anzusehen.

Der Anstieg des Wirkungsquerschnitts mit zunehmender Stoßenergie läßt sich versuchsweise bis an das Maximum heran ähnlich wie bei den Edelgas-

systemen<sup>1</sup> dadurch deuten, daß bei der Schwellenergie nur im zentralen Stoß der Kreuzungsbereich erreicht wird und erst mit zunehmender Energie auch für Stoßparameterwerte  $b > 0$ . Der Wirkungsquerschnitt sollte deshalb gemäß der Abhängigkeit

$$\sigma_{\text{opt}} \text{ prop.} \left( 1 - \frac{\text{const}}{E} \right)$$

mit der Energie zunehmen<sup>1</sup>. Ein guter Angleich an den gemessenen Verlauf ist hiernach bis 10 eV möglich, beim Maximum liegt die berechnete Kurve etwa 10% niedriger. Der an das Maximum anschließende gemessene Abfall würde besagen, daß auf Grund der höheren Stoßenergie die Zustände des Quasimoleküls zunehmend gestört sind, und daher offenbar die Übergangswahrscheinlichkeit in den anderen Zustand abnimmt.

## 2. Stoß von $\text{Ne}^+$ mit $\text{O}_2$

Die durch Stoß von unangeregten  $\text{Ne}^+$ -Ionen mit  $\text{O}_2$ -Molekülen beobachtete optische Anregung liegt bei höheren Wellenlängen als die für  $\text{N}_2$  gemessene. Abb. 3 zeigt die spektrale Verteilung des emittierten Lichtes, die sich bei einer Stoßenergie von 200 eV ergab.

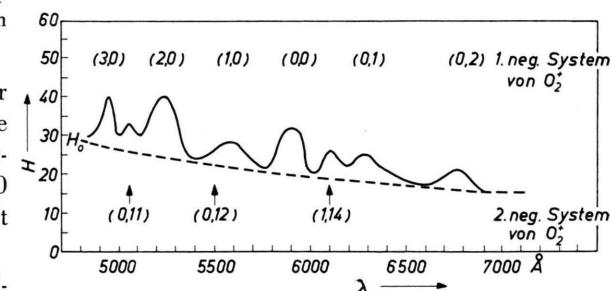


Abb. 3. Gemessene spektrale Verteilung des beim Stoß von  $\text{Ne}^+$  mit  $\text{O}_2$  emittierten Lichtes. Stoßenergie 200 eV, Auflösung 50 Å.

Die beobachtete Strahlung entstammt dem 1. negativen Bandensystem des  $\text{O}_2^+$ , das von Übergängen  $b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$  herrührt, und einige enge Spektralbereiche sind dem 2. negativen Bandensystem des  $\text{O}_2^+$  zuzuordnen und entsprechen Übergängen  $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$ <sup>8</sup>. In Abb. 3 sind die Zuordnungen gekennzeichnet und die Schwingungsniveaus angegeben. Demnach entstammt die beobachtete Strahlung der optischen Anregung beim Ladungsaustausch gemäß



Vom Grundzustand des  $\text{O}_2$ -Moleküls können durch vertikalen Übergang im Potentialschema<sup>9</sup> die Schwingungsniveaus  $v = 1, 2$  und  $3$  des  $b^4\Sigma_g^-$ -Zustandes des  $\text{O}_2^+$  angeregt werden, wenn 18,3 eV, 18,45 eV und 18,6 eV zugeführt werden. Wie die Eintragungen in Abb. 3 zeigen, lassen sich die beobachteten Banden als Übergänge von diesen Schwingungsniveaus deuten. Bei der Neutralisation des  $\text{Ne}^+$  wird eine Energie von 21,56 eV frei. Es verbleibt demnach ein Überschuß an innerer Energie von 3,0 bis 3,3 eV, der in kinetische Energie umgesetzt werden muß. Würde dagegen der Ladungsaustausch in den Grundzustand des  $\text{O}_2^+$  erfolgen, beliefe sich der Überschuß an innerer Energie auf 9,4 eV.

Aus energetischen Gründen kann man ausschließen, daß der primär angeregte Zustand des  $\text{O}_2^+$  höher als die  $b^4\Sigma_g^-$ -Niveaus liegt, und die Strahlung als Folge eines Kaskadenprozesses zu deuten wäre. Die Anregung müßte dann nämlich in die  $c^4\Sigma_u^-$ -Niveaus erfolgen, die oberhalb 24,5 eV liegen. Damit wäre der Ladungsaustausch endotherm, was aber aus der Beobachtung des Wirkungsquerschnittes bei wenigen eV ausgeschlossen werden kann.

Die Anregung der Niveaus  $A^2\Pi_u$ , die die beobachteten Banden (0 in 11), (0 in 12) und (1 in 14) des 2. negativen Systems des  $\text{O}_2^+$  zur Folge hat, kann nicht durch streng vertikale Übergänge vom Grundzustand der Potentialkurve des  $\text{O}_2$  geschehen. Hierauf ist vermutlich deren geringe Intensität zurückzuführen.

Diese Strahlung ließe sich aber auch als Kaskaden-Prozeß deuten. Vom Grundzustand des  $\text{O}_2$  könnten nämlich durch vertikalen Übergang zwischen den Potentialkurven die höher liegenden Niveaus  ${}^2\Sigma_g^-$  ( $v \cong 3$  und 4) oder  ${}^2\Delta_g$  ( $v \cong 1$ ) des  $\text{O}_2^+$  angeregt werden, die durch Strahlungsübergang das obere Niveau  $A^2\Pi_u$  ( $v=0$  und 1) des 2. negativen Systems auffüllen. Die bei diesem Übergang emittierte Strahlung wäre mit der benutzten Anordnung nicht nachweisbar, da sie unterhalb 3500 Å liegt. Die zur Anregung dieser höher liegenden Niveaus erforderliche Energie beträgt 20 bis 21 eV. Der Stoßprozeß bliebe demnach noch um 0,5 bis 1,5 eV exotherm.

Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für den (2, 0)-Übergang des 1. negativen Systems, d. i. für das 3. Maximum der Abb. 3, von der Stoßenergie des  $\text{Ne}^+$ -Ions. Von etwa 5 bis 250 eV ist die beobachtete Intensität innerhalb der Streuungen konstant. Demnach ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden beteiligten Zuständen des Quasimoleküls unabhängig von der

kinetischen Energie des stoßenden Ions, also unabhängig von der Geschwindigkeit, mit der der Kreuzungsbereich der Potentialkurven durchlaufen wird.

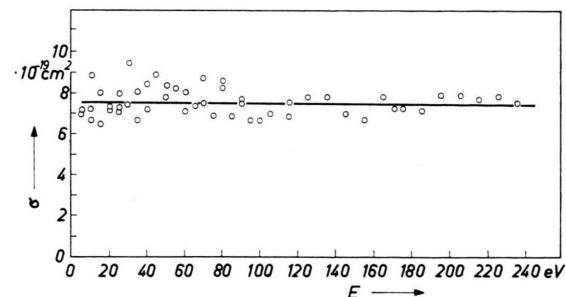


Abb. 4. Wirkungsquerschnitt für die durch Stoß von  $\text{Ne}^+$  mit  $\text{O}_2$  verursachte optische Anregung des (2, 0)-Überganges des 1. negativen Systems des  $\text{O}_2^+$ -Ions. Messung mit Interferenzfilter  $5250 \pm 40 \text{ \AA}$ .

Mittels Integration über die gemessene spektrale Verteilung wurde der Gesamtwirkungsquerschnitt bestimmt. Es ergab sich  $\sigma_{\text{opt}} = 2,35 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  für den Wellenlängenbereich von 4600 bis 5720 Å und für den anschließenden Bereich bis 6025 Å  $\sigma_{\text{opt}} = 5,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ . Dieser Wert ist wegen der in diesem Bereich erforderlichen hohen Korrektur zur abfallenden Multipliplierempfindlichkeit unsicher und daher getrennt angegeben. Insgesamt erreicht der Wirkungsquerschnitt bei 200 eV Stoßenergie  $\sigma_{\text{opt}} = (5 \text{ bis } 10) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ .

### 3. Stoß von $\text{Ne}^+$ mit $\text{CO}_2$

Die durch Stoß von  $\text{Ne}^+$ -Ionen mit  $\text{CO}_2$ -Molekülen angeregte Lichtemission zeigt in spektraler Auflösung Abb. 5. Die Stoßenergie des  $\text{Ne}^+$  betrug bei dieser

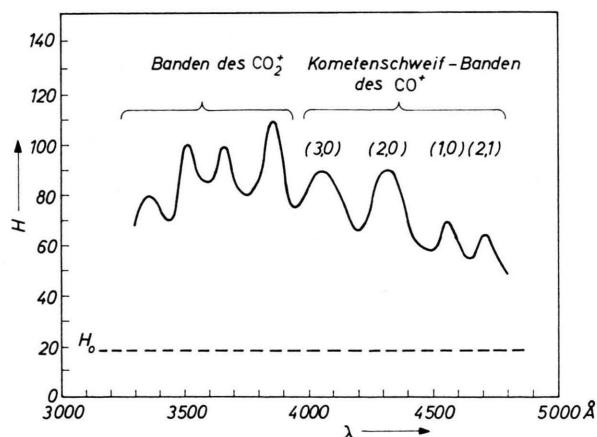
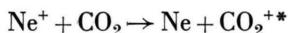


Abb. 5. Gemessene spektrale Verteilung des beim Stoß von  $\text{Ne}^+$  mit  $\text{CO}_2$  emittierten Lichtes. Stoßenergie 200 eV, Auflösung 20 Å.

Messung ebenfalls 200 eV. Die Deutung dieses Spektrums hat einige Schwierigkeiten bereitet, denn es läßt sich nur teilweise dem angeregten  $\text{CO}_2^+$ -Ion zuordnen.

Da nun eine massenspektrographische Untersuchung<sup>12</sup> des Ladungsaustausches zwischen  $\text{Ne}^+$  und  $\text{CO}_2$  gezeigt hat, daß bei 500 eV neben nur 12,5%  $\text{CO}_2^+$  in dissoziativen Prozessen zu 50%  $\text{CO}^+$ , zu 12,5%  $\text{O}^+$  und 25%  $\text{C}^+$  gebildet werden, wurde das Spektrum versuchsweise diesen Dissoziationsprodukten zugeordnet. Hierdurch gelang eine vollständige Erklärung.

Nimmt man die Maxima der spektralen Verteilung als Kennzeichen zur Identifizierung, ergibt sich, daß der unterhalb 4000 Å liegende Bereich nach<sup>13, 14</sup> überwiegend durch optische Anregung beim direkten Ladungsaustausch gemäß



entsteht und der oberhalb 4000 Å liegende Teil<sup>8</sup> durch optische Anregung bei der  $\text{CO}^+$  liefernden dissoziativen Reaktion



Die dem  $\text{CO}_2^+$ -Ion zugeschriebenen Banden entsprechen den in den Grundzustand des  $\text{CO}_2^+$  führenden Übergängen  $\tilde{\Lambda}^2\Pi_u \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g$ . Für die Anregung der  $\tilde{\Lambda}^2\Pi_u$ -Niveaus des  $\text{CO}_2^+$  aus dem Grundzustand des  $\text{CO}_2$  sind 16,5 bis 18,0 eV erforderlich<sup>14</sup>. Die nach dem Stoß in kinetische Energie abgeführte überschüssige innere Energie beträgt demnach 3,5 bis 5 eV. Würde die Reaktion ohne Anregung ablaufen, läge diese Energie um 3 eV höher.

Die durch optische Anregung beim dissoziativen Prozeß verursachte Strahlung entstammt den Kometenschweif-Banden<sup>8</sup> des  $\text{CO}^+$ , die durch die in den Grundzustand des  $\text{CO}^+$  führenden Übergänge  $\text{A}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$  entstehen. In Abb. 5 sind die Schwingungsniveaus angegeben, die den so gedeuteten Banden zugeordnet werden. Die Kometenschweif-Banden erstrecken sich mit geringerer Intensität auch in den Bereich unterhalb 4000 Å. Die in diesem Bereich gemessenen Intensitätsmaxima lassen sich jedoch nicht bestimmten Übergängen dieses Bandensystems

zuordnen. Die Kometenschweif-Banden bilden in diesem Bereich vielmehr den Untergrund zu den hier mit höherer Intensität auftretenden  $\text{CO}_2^+$ -Banden.

Die Aufstellung der Energiebilanz führt zu dem Ergebnis, daß diese dissoziative Reaktion durch die optische Anregung um 1,9 bis 2,1 eV endotherm wird. Zur Dissoziation des  $\text{CO}_2$  in  $\text{CO}$  und  $\text{O}$  sind 5,6 eV erforderlich und zur Ionisation des  $\text{CO}$  weitere 14,0 eV<sup>16</sup>, so daß von den bei der Neutralisation des  $\text{Ne}^+$  freiwerdenden 21,56 eV noch 0,96 eV zur Verfügung stehen. Zur Anregung der Kometenschweif-Banden des  $\text{CO}^+$  werden 1,9 bis 3,9 eV benötigt, z.B. 3,1 eV für den (3,0)-Übergang und 2,9 eV für den (2,0)-Übergang. Die Anregung kann also nur erfolgen, wenn aus der kinetischen Energie die zur Anregung fehlenden 1,9 bzw. 2,1 eV aufgebracht werden. — Versuchsweise könnte man sich diese Energieübertragung so vorstellen, daß zuerst eine Schwingungsanregung des  $\text{CO}_2$  erfolgt, und somit die Dissoziation des Moleküls „vorbereitet“ wird.

Die erhaltenen Energiebilanzen lassen sich so verstehen, daß wie bei  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  der Ladungsaustausch in die optisch angeregten Zustände erfolgt, mit denen gegenüber den Grundzustandsprozessen eine bestmögliche Annäherung an die Energieresonanz erreicht wird.

Der durch Aufsummierung der Lichtemission von 3300 bis 4800 Å ermittelte Wirkungsquerschnitt für die gesamte optische Anregung beträgt bei 200 eV Stoßenergie des  $\text{Ne}^+$   $\sigma_{\text{opt}} = 4,8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Der Anteil der dissoziativen Reaktion liegt bei etwa 50%. — Würde man das für 500 eV bekannte Verhältnis  $\text{CO}_2^+$  zu  $\text{CO}^+$  von 1 : 4 auf die hier benutzte Energie von 200 eV übertragen, wäre zu schließen, daß höchstens 25% des auftretenden  $\text{CO}^+$  im angeregten Zustand gebildet wird.

Die Abhängigkeit der optischen Anregung von der Stoßenergie des  $\text{Ne}^+$ -Ions für zwei der Intensitätsmaxima der Abb. 5 zeigt Abb. 6 für den Bereich um 3845 Å und Abb. 7 für 4030 Å. Obwohl Abb. 6 einer Anregung des  $\text{CO}_2^+$ - und Abb. 7 der Anregung eines  $\text{CO}^+$ -Überganges zuzuordnen ist, haben beide

<sup>12</sup> E. LINDHOLM, Z. Naturforsch. **9a**, 535 [1954].

<sup>13</sup> S. MROZOWSKI, Phys. Rev. **60**, 730 [1941]; **62**, 270 [1942]; **72**, 682, 691 [1947].

<sup>14</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Comp., Inc., New York 1966.

<sup>15</sup> T. L. COTTRILL, The Strength of Chemical Bonds, Butterworths, London 1954.

<sup>16</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Co., Inc., New York 1955.

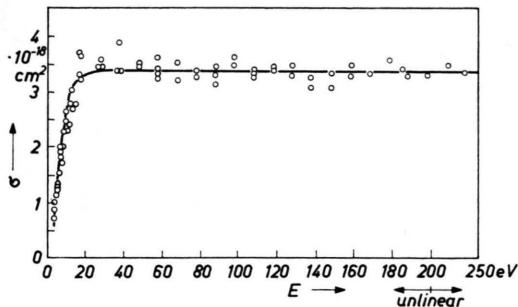


Abb. 6. Wirkungsquerschnitt für die durch Stoß von  $\text{Ne}^+$  mit  $\text{CO}_2$  verursachte optische Anregung der Emission des  $\text{CO}_2^+$ -Ions im Bereich  $3845 \pm 40 \text{ \AA}$ .

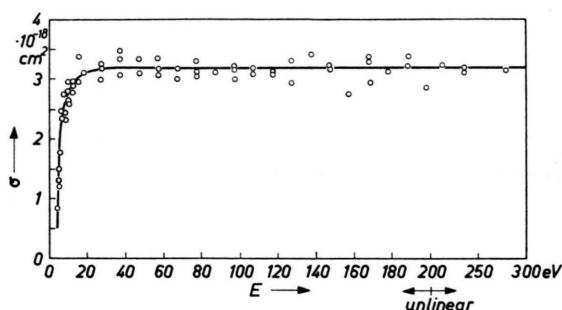


Abb. 7. Wirkungsquerschnitt für die durch Stoß von  $\text{Ne}^+$  mit  $\text{CO}_2$  verursachte optische Anregung des  $(3, 0)$ -Überganges der Kometenschweif-Banden des  $\text{CO}^+$ . Interferenzfilter  $4030 \pm 40 \text{ \AA}$ .

Verläufe annähernd die gleiche Form. Sie steigen oberhalb einer bei einigen eVolt liegenden Schwelle steil an und erreichen bei etwa 20 eVolt einen Wert, den sie bis zum Ende des Meßbereiches von 250 eVolt bzw. 300 eVolt beibehalten.

Da für den  $\text{CO}^+$  liefernden dissoziativen Prozeß ein Anteil der kinetischen Energie in innere Energie übertragen werden muß, gibt es eine Mindeststoßenergie, unterhalb der die Reaktion nicht stattfinden kann. Berechnet man diese Mindeststoßenergie aus

$$E = (\Delta E)_i \frac{m_{\text{Ne}} + m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_2}} \quad (\text{s. in } ^1),$$

erhält man für  $(\Delta E)_i = 2,1$  eVolt den Wert  $E = 3,1$  eVolt. Dieser stimmt mit dem durch Extrapolation erhaltenen Schwellenwert innerhalb der experimentellen Unsicherheit überein.

Herrn Prof. Dr. H. RAETHER danke ich für die Überlassung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Untersuchung.