

## Chemische Reaktionskinematik

IX. Abweichungen vom Stripping-Modell für Reaktionen  $X^+ + D_2 \rightarrow XD^+ + D$  und  $X^+ + CD_4 \rightarrow XD^+ + CD_3$

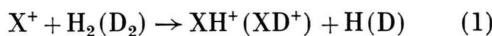
A. DING, A. HENGLEIN, D. HYATT und K. LACMANN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. 23 a, 2077—2080 [1968]; received 27 September 1968)

The velocity spectra and cross sections of reactions of the type  $X^+ + D_2 \rightarrow XD^+ + D$  ( $X^+ = Ar^+$ ,  $N_2^+$ ,  $CO^+$ ) have been found to be independent of the temperature of the target gas ( $-190^\circ$  to  $20^\circ C$ ). The additional forward scattering (as compared to spectator stripping) of the product ion at high energies cannot be explained by the thermal motion of the  $D_2$  molecules. A recoil stripping mechanism is proposed. At low energies, an intermediate  $XD_2^+$  is postulated that lives shorter than half a period of rotation and is forward scattered but quickly equilibrates the excess energy among the vibrational degrees of freedom. The reactions of  $Ar^+$  and  $N_2^+$  with  $CD_4$  can well be understood by the stripping model over a wide range of energy. At low energies, no preferential forward scattering of the product ion is found as in the corresponding reactions with  $D_2$ . The strongly unsymmetric broadening of the product ion band together with a small shift to lower velocities indicate a strong interaction of the incident ion with the  $CD_3$  group at low energies. The formation of an intermediate complex  $XCD_4^+$  which isotropically decays is expected at energies of a few tenth of one eV. Direct measurements at such low primary ion energies have not yet been possible.

### Reaktionen des Typs



mit  $X^+ = Ar^+$ ,  $N_2^+$  oder  $CO^+$  sind in den letzten Jahren hinsichtlich der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Produkt-Ionen untersucht worden. Im Bereich mittlerer Energien  $E_1$  des einfallenden Ions, d. h. bei etwa  $10 - 50$  eV ( $D_2$ ) bzw.  $20 - 100$  eV ( $H_2$ ) im Laboratoriumssystem fand man das Spektator-Stripping-Modell gut erfüllt, nach dem im wesentlichen nur eine Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Ion und dem übertragenen Wasserstoffatom besteht, während kein Impuls an das zweite Wasserstoffatom übertragen wird<sup>1</sup>. Als Basis für diesen Schluß diente die Beobachtung, daß die Bande des Produkt-Ions im Geschwindigkeitsspektrum bei der theoretisch zu erwartenden Geschwindigkeit

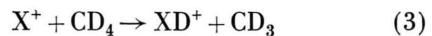
$$v_s = (M_1/M_3) v_1 \quad (2)$$

erscheint. (Die Indizes 1, 2, 3 und 4 beziehen sich auf das einfallende Ion, die Targetmolekel, das Produkt-Ion bzw. das neutrale Produkt,  $v$  sind die Geschwindigkeiten im Laboratoriumssystem,  $M$  die Massen der Teilchen.) Die Bande war jeweils symmetrisch

zur Geschwindigkeit  $v_s$  nach Gl. (2) verbreitert, was auf eine kleine Wechselwirkung mit dem Spektator-Atom, auf die später noch zurückzukommen sein wird, hinweist. Eine ähnliche Verbreiterung gilt für die Winkelverteilung<sup>3, 4</sup>.

Im folgenden sollen die Verschiebungen der Bande des Produkt-Ions bei kleinen und bei großen Energien  $E_1$  behandelt werden. In beiden Fällen ist die Bande zu höherer Geschwindigkeit hin verschoben im Vergleich zur Geschwindigkeit  $v_s$  nach Gl. (2); gleichzeitig tritt bei kleinen Energien  $E_1$  eine starke Verbreiterung, bei hohen eine Verengung der Bande auf. Da die Angaben der einzelnen Autoren<sup>3, 5, 6</sup> über die Verschiebung bei kleinen Energien  $E_1$  nicht übereinstimmen, wurden vergleichende Messungen angestellt, bei denen die Geschwindigkeitsverteilung einmal nach der Wienfilter- und dann nach der Gegenfeld-Methode bestimmt wurde. Außerdem wurden der Wirkungsquerschnitt und das Geschwindigkeitsspektrum auch bei  $-190^\circ C$  des Wasserstoff-Targetgases gemessen.

Ferner wird im folgenden über die Geschwindigkeitsspektren der Reaktionen vom Typ



<sup>1</sup> A. HENGLEIN, K. LACMANN u. G. JACOBS, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 279 [1965].

<sup>2</sup> L. D. DOVERSPIKE, R. L. CHAMPION u. T. L. BAILEY, J. Chem. Phys. **45**, 4385 [1966].

<sup>3</sup> Z. HERMAN, J. KERSTETTER, T. ROSE u. R. WOLFGANG, Disc. Faraday Soc. **44**, 123 [1967].

<sup>4</sup> W. R. GENTRY, E. A. GISLASON, Y. LEE, B. H. MAHAN u. C. TSAO, Disc. Faraday Soc. **44**, 137 [1967].

<sup>5</sup> A. DING, K. LACMANN u. A. HENGLEIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 596 [1967].

<sup>6</sup> R. D. FINK u. J. S. KING, J. Chem. Phys. **47**, 1857 [1967].



mit  $X^+ = \text{Ar}^+$  oder  $\text{N}_2^+$  berichtet. Diese Reaktionen laufen mit etwa hundertfach kleinerem Wirkungsquerschnitt als die Prozesse nach Gl. (1) ab. Nachdem am Beispiel der Reaktion



gezeigt worden war, daß die Komplexbildung bei der H-Atomübertragung durch viele Atome in den Reaktionspartnern erleichtert wird<sup>7</sup>, erschien der Vergleich zwischen den Reaktionen nach Gln. (1) und (3) besonders bei kleinen Energien interessant, um zu sehen, ob die Methylgruppe als Spektator die Komplexbildung im Vergleich zum Wasserstoffatom fördert.

### Experimentelles

Die Apparatur zur Geschwindigkeitsanalyse mit Hilfe eines Wienfilters und nachfolgender Massenanalyse ist bereits beschrieben worden<sup>5</sup>. Abb. 1 zeigt schematisch die Apparatur zur Messung der integralen Verteilung der translatorischen Energie in Vorwärtsrichtung. Die  $X^+$ -Ionen wurden in einer Atlas AN4-Ionenquelle durch Elektronenstoß erzeugt, auf 100 eV beschleunigt, durch ein Wienfilter (das bei einigen der Messungen weggelassen wurde) der Masse nach selektiert und in einem Lindholm-System<sup>8</sup> aus 13 Elektroden (teils halbkreisförmige Paare) allmählich auf die gewünschte Energie abgebremst\*. Die letzte Elektrode stellte die Stoßkammer dar, deren Länge 5 bis 15 mm betrug und die durch flüssige Luft gekühlt werden konnte. Nach Pas-

sieren der Ausgangsblende des Stoßraumes, die eine Öffnung von 1–2 mm hatte, gelangten die Ionen in das aus drei feinen Metallnetzen bestehende Energiefilter. An das mittlere Netz war die variable Gegenspannung angelegt. Das erste Netz befand sich gegenüber dem Stoßraum auf einem Potential von etwa –10 Volt: wie früher beschrieben<sup>7</sup>, wurden hierdurch langsame Ionen, die mit großem Streuwinkel den Stoßraum verlassen, ebenfalls bei der Energieanalyse mit berücksichtigt. Zwischen dem mittleren und dritten Netz fand eine Beschleunigung der Ionen durch eine Potentialdifferenz von 40 Volt statt; durch die anschließende zweite Blende gelangten die Ionen in das Massenfilter.

### Reaktionen mit $\text{D}_2$ bei großen Energien

Abb. 2, 3 und 4 zeigen die Abhängigkeit der Geschwindigkeit, bei der das Maximum der Bande des Produkt-Ions erscheint, von der Energie des einfal- lenden  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ - bzw.  $\text{CO}^+$ -Ions im Laborsystem. Die mit ● bezeichneten Meßpunkte wurden mit der Apparatur nach Abb. 1 erhalten; mit ○ sind die früher durch Wienfilter-Analyse erhaltenen Meßpunkte gekennzeichnet<sup>5</sup>. Außerdem sind die entsprechenden Ergebnisse, die HERMAN et al.<sup>3</sup> durch Gegenfeld-Analyse in Vorwärtsrichtung sowie FINK und KING<sup>6</sup> durch Wienfilter-Analyse erhielten, mitberücksichtigt.  $v_s$  bedeutet die Geschwindigkeit nach Gl. (2) für Spektator-Stripping:  $v_{\max}$  ist die maximale Ge- schwindigkeit, die das Produkt-Ion in der Vorwärts-

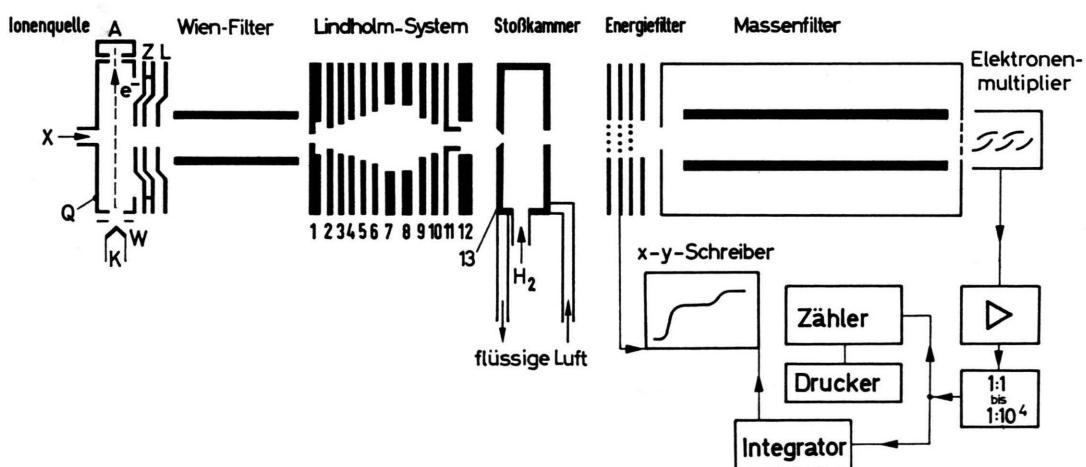


Abb. 1. Schematische Darstellung der Apparatur zur Messung der Verteilung der translatorischen Energie in Vorwärtsrichtung mit Massenanalyse von Primär- und Produkt-Ionen.

<sup>7</sup> A. DING, A. HENGLEIN u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. **23a**, 779 [1968].

<sup>8</sup> E. GUSTAFSSON u. E. LINDHOLM, in J. B. HASTED, Physics of Atomic Collisions, Butterworths, London 1964, p. 128.

\* Herrn Dr. Z. HERMAN, Prag, danken wir für wertvolle Ratschläge zum Bau des Abbremsystems.

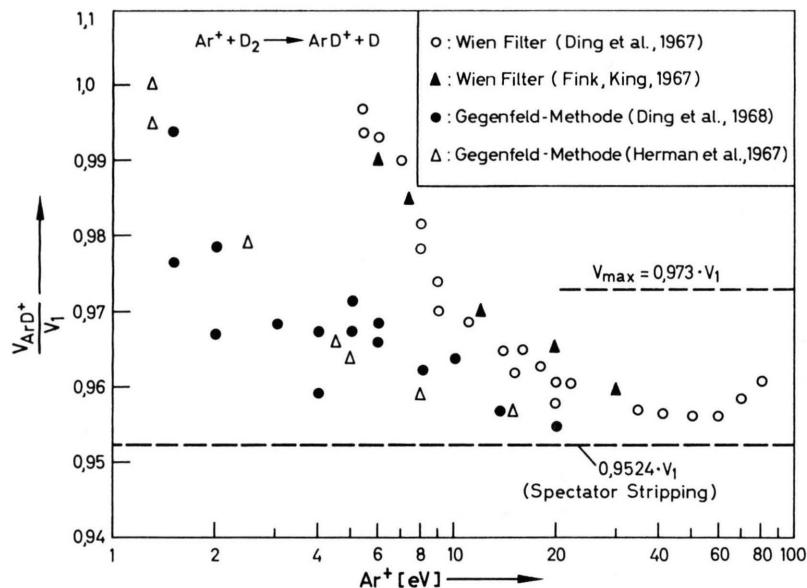


Abb. 2. Die Geschwindigkeit in Einheiten von  $v_1$  des Maximums der  $\text{ArD}^+$ -Bande in Abhängigkeit von der Energie  $E_1$  des  $\text{Ar}^+$ -Ions im Laborsystem.

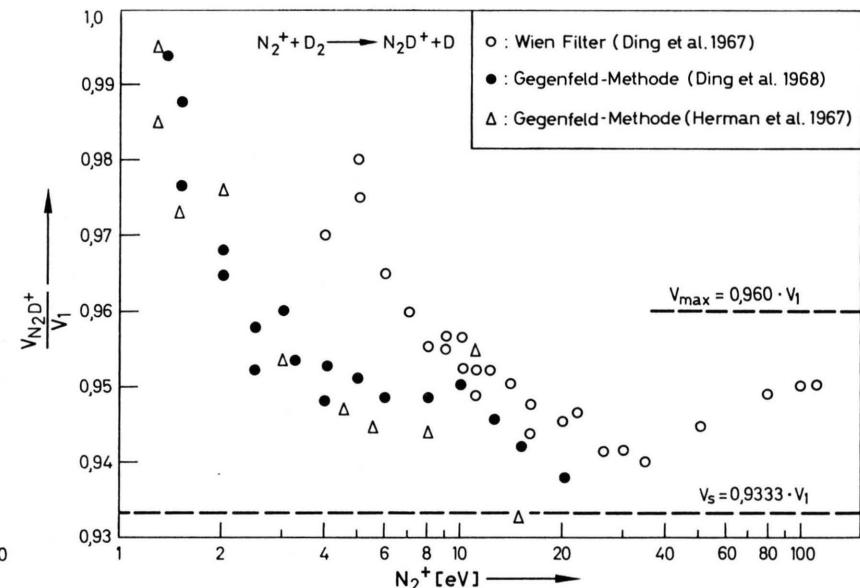


Abb. 3. Die Geschwindigkeit in Einheiten von  $v_1$  des Maximums der  $\text{N}_2\text{D}^+$ -Bande in Abhängigkeit von der Energie  $E_1$  des  $\text{N}_2^+$ -Ions im Laborsystem.

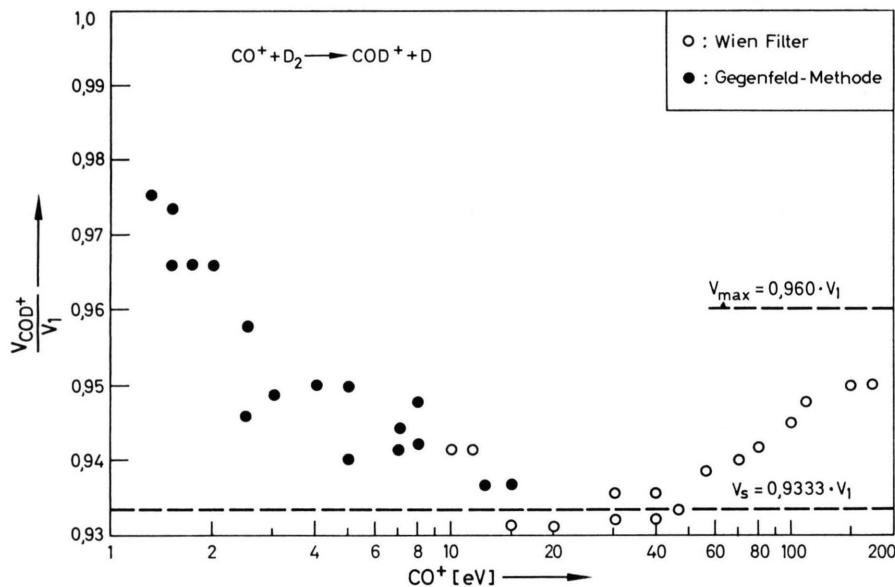


Abb. 4. Die Geschwindigkeit in Einheiten von  $v_1$  des Maximums der  $\text{COD}^+$ -Bande in Abhängigkeit von der Energie  $E_1$  des  $\text{CO}^+$ -Ions im Laborsystem.

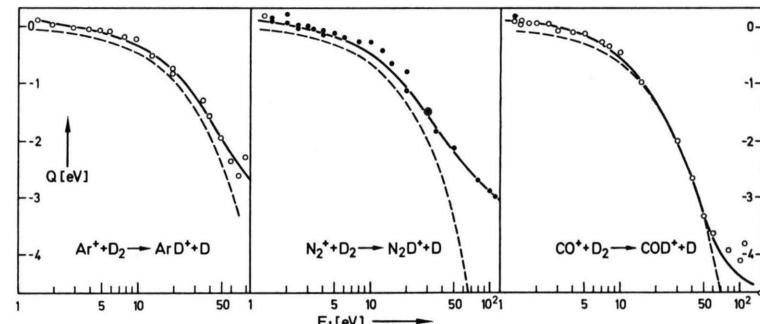


Abb. 5. Die translatorische Wärmetönung der Reaktionen von  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  und  $\text{CO}^+$  mit  $\text{D}_2$  in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Ions im Laborsystem (gestrichelte Linie:  $Q = E_1 \cdot (M_3 - M_1) / M_3$  für Spektator-Stripping).

richtung haben kann, wenn man die translatorische Exothermizität als Null annimmt. Die translatorische Wärmetonung ist definiert als die Differenz der kinetischen Energien der Produkte und Reaktanden.

Die Geschwindigkeitsspektren und Wirkungsquerschnitte wurden auch bei  $-190^{\circ}\text{C}$  des  $\text{D}_2$ -Targetgases gemessen. Dabei wurden keine Abweichungen – weder bei kleinen noch bei großen Energien des einfallenden Ions – von den Messungen bei  $20^{\circ}\text{C}$  gefunden.

Hinsichtlich der Verschiebung der Produkt-Ion-Bande zu höherer Geschwindigkeit bei hohen Ionenergien bestehen weder Differenzen zwischen unseren Wienfilter- und Gegenfeld-Messungen noch zwischen unseren Ergebnissen und denen anderer Autoren<sup>2, 4</sup>. Bei Energien, die größer als die kritische sind, kann das Produkt-Ion nach dem Stripping-Mechanismus nicht gebildet werden, weil es mehr innere Energie mitbekommen würde, als seiner Bindungsenergie entspricht<sup>1</sup>. GENTRY et al.<sup>4</sup> nahmen deshalb an, daß nur solche Zusammenstöße mit  $\text{D}_2$ -Molekülen zu stabilen Produkten  $\text{XD}^+$  führen, bei denen die Targetmolekel gerade eine ausreichend hohe Komponente der thermischen Bewegung in Vorwärtsrichtung hat. Denn dann ist die relative kinetische Energie zwischen den Reaktanden kleiner als die nominelle für eine ruhende Target-Molekel; außerdem wäre die größere Geschwindigkeit des Produkt-Ions im Vergleich zur Geschwindigkeit nach Gl. (2) verständlich. Die oben erwähnte Unabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Temperatur zeigt, daß diese Erklärung der Bandenverschiebung nicht richtig ist. Denn der Anteil von  $\text{D}_2$ -Molekülen mit hohen Geschwindigkeiten in der thermischen Verteilung nimmt stark mit der Temperatur ab, so daß eine drastische Abnahme des Wirkungsquerschnitts hätte beobachtet werden müssen.

Das Rückstoßmodell<sup>9</sup> läßt dagegen sowohl die Verbreiterung der Produkt-Ion-Bande bei mittleren Energien als auch die Verschiebung und Verengung bei höheren Energien verstehen. Wenn zwischen den beiden D-Atomen der  $\text{D}_2$ -Molekel schon frühzeitig bei Annäherung des  $\text{X}^+$ -Ions eine repulsive Kraft auftritt, und wenn man ferner der Einfachheit halber eine kollineare Anordnung der Teilchen im Moment des Übergangs des D-Atoms auf  $\text{X}^+$  annimmt,

wird das  $\text{XD}^+$ -Teilchen je nach der Orientierung der  $\text{D}_2$ -Molekel einen zusätzlichen Impuls nach vorn oder hinten bzw. seitlich erhalten. Da die Targetmoleküle isotrop orientiert sind, ist dieser zusätzliche Impuls bei kleinen und mittleren Energien, bei denen der Wirkungsquerschnitt praktisch nicht von der Orientierung abhängt, gleich häufig nach vorn und hinten gerichtet, so daß eine symmetrische Verteilung der Geschwindigkeit des Produkt-Ions um den Wert nach Gl. (2) entsteht. Bei hohen Energien werden dagegen nur solche Zusammenstöße zu stabilen  $\text{XD}^+$ -Produkten führen, bei denen die  $\text{D}_2$ -Molekel so orientiert war, daß der zuzätzliche Impuls nach vorn (bzw. der des Spektator D-Atoms im Laborsystem nach hinten) gerichtet ist. Unter diesen Umständen ist die relative kinetische Energie wieder kleiner als der Nominalwert. Der Effekt ist im Gegensatz zu dem von Gentry et al. vorgeschlagenen temperaturunabhängig. Schließlich ist zu erwähnen, daß die Impuls-Approximation<sup>10, 11</sup> bei extrem hohen Stoßenergien ebenfalls die Möglichkeit bietet, die starke Vorwärtsstreuung des Produkt-Ions und Rückwärtsstreuung des Spektator-Atoms zu erklären; hier kommt der zusätzliche Impuls durch zwei binäre Zusammenstöße zwischen jeweils zwei der drei reagierenden Teilchen unter geeigneten Streuwinkeln zustande.

### Reaktionen mit $\text{D}_2$ bei kleinen Energien

Nach Abb. 2, 3 und 4 wird bei Wienfilter-Analyse eine stärkere Verschiebung der Bande des Produkt-Ions bei kleinen Energien beobachtet als bei Gegenfeld-Analyse. Sowohl die Wienfilter- als auch die Gegenfeld-Messungen, die in verschiedenen Laboratorien durchgeführt worden sind, stimmen jeweils überein. Die Extrapolation der Wienfilter-Messungen zu Energien um 1 eV liefert eine unwahrscheinlich hohe translatorische Wärmetonung. Die Messungen sind wahrscheinlich durch das magnetische Streufeld am Eingang des Filters in der Weise verfälscht, daß die Produkt-Ion-Bande bei kleiner Energie des einfallenden Ions bei zu hoher Geschwindigkeit im Spektrum erscheint<sup>12</sup>. Wir diskutieren deshalb im folgenden nur die mit der Gegenfeld-Methode erhaltenen Ergebnisse.

<sup>9</sup> K. LACMANN u. A. HENGLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 292 [1965].

<sup>10</sup> D. R. BATES, C. J. COOK u. F. J. SMITH, Proc. Phys. Soc. London **83**, 49 [1964].

<sup>11</sup> D. HYATT u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 2080 [1968].

<sup>12</sup> A. DING, Dissertation, Technische Universität, Berlin 1968.

Bei kleiner Energie  $E_1$  ist die thermische Geschwindigkeit der  $D_2$ -Moleküle im Stoßraum großenordnungsmäßig vergleichbar mit der Geschwindigkeit des einfallenden  $X^+$ -Teilchens. Bei der früheren Diskussion haben wir deshalb darauf verzichtet, einen Stoßmechanismus bei kleinen Energien anzugeben, da wir nicht sicher waren, ob die beobachtete Bandenverschiebung im Stoßmechanismus begründet oder durch die thermische Bewegung der Moleküle des Targetgases zu erklären sei; denn der oben erwähnte Effekt, den GENTRY et al. zur Erklärung der Bandenverschiebung bei hohen Energien vorgeschlagen haben, könnte bei vergleichbarer Geschwindigkeit der Targetmoleküle erheblich zur bevorzugten Vorwärtsstreuung des Produkt-Ions führen<sup>5</sup>. Da – wie oben erwähnt – keine Abhängigkeit der Bandenlage von der Temperatur des Targetgases gefunden werden konnte, erscheint es sicher, daß die bevorzugte Vorwärtsstreuung des Produkt-Ions mit gleichzeitiger Rückwärtsstreuung des Spektator-Atoms im Laborsystem durch den Stoßmechanismus selbst zu erklären ist.

HERMAN et al.<sup>3</sup> haben diese Vorwärtsstreuung durch ein modifiziertes Stripping-Modell erklärt, das die weitreichenden Polarisationskräfte zwischen den Reaktanden und Produkten, die bei Energien über ca. 10 eV vernachlässigbar sind, berücksichtigt. Wenn sich die Reaktanden annähern, werden sie mehr und mehr durch die anziehende Kraft zwischen der Ladung des Ions und dem induzierten Dipol der Molekel beschleunigt. Bei Erreichen des „Reaktionsabstands“  $r_1$  erfolgt der Stripping-Prozeß. Die Produkte werden durch die entsprechende anziehende Kraft zwischen dem  $XD^+$ -Ion und D-Atom beim Auseinanderlaufen abgebremst. Die beiden Potentiale, die das Ausmaß der Beschleunigung bzw. Abbremsung bestimmen, sind:

vor der Reaktion (Beschleunigung)

$$-\alpha_{D_2} e^2 / 2 r_1^4, \quad (5)$$

nach der Reaktion (Abbremsung) :

$$-\alpha_D e^2 / 2 r_2^4. \quad (6)$$

Dabei bedeutet  $r_2$  den „Produktabstand“, d. h. den Abstand zwischen dem Schwerpunkt des  $XD^+$ -Ions und des D-Atoms unmittelbar nach dem Stripping-Prozeß.  $\alpha$  ist die Polarisierbarkeit,  $e$  die Elementarladung. Das Potential nach Gl. (6) ist kleiner als das nach Gl. (5), da  $\alpha_D$  etwas kleiner als  $\alpha_{D_2}$  und  $r_2$  größer als  $r_1$  ist. Insgesamt resultiert also ein zu-

sätzlicher Impuls des  $XD^+$ -Ions in Vorwärtsrichtung bzw. des Spektator-Atoms in Rückwärtsrichtung.

Wenn bei den Reaktionen nach Gl. (1) ein intermediärer Komplex, der isotrop zerfällt, gebildet wird, sollte die Bande des Produkt-Ions eine symmetrische Verteilung um die Schwerpunktgeschwindigkeit  $\frac{M_1}{M_1 + M_2} v_1$  haben. Da diese Geschwindigkeit kleiner als  $v_s$  nach Gl. (2) ist, sollte die Bande bei kleinen Energien zu kleinen Geschwindigkeiten verschoben sein, wenn ein Komplex  $XD_2^+$  hier auftrate. Die Bandenverschiebung zu höherer Geschwindigkeit zeigt, daß selbst bei Energien  $E_1$  um 1 eV, bzw. Schwerpunktenergien um 0,1 eV kein langlebiger Komplex gebildet wird. Das Modell von HERMAN et al. trägt dieser Tatsache in sinnvoller Weise Rechnung.

Reaktionen nach Gl. (1) sind ein Beispiel dafür, daß keineswegs ein intermediärer Komplex, der länger als eine Rotationsperiode lebt, gebildet werden muß, selbst wenn starke Anziehungskräfte zwischen den Partnern vorhanden sind und die relative translatorische Energie von der Größe der Energie  $kT$  der Temperaturbewegung ist. Wie bereits erwähnt<sup>5</sup>, stehen hiermit die Häufigkeiten, mit denen  $XH^+$  und  $XD^+$  bei kleinen Energien aus den Reaktionen von  $X^+$  mit HD gebildet werden, nicht in Einklang: vielmehr deutet das gemessene Verhältnis  $XH^+/XD^+$  von etwas kleiner als eins auf die Bildung eines Komplexes hin, in dem die überschüssige Energie auf die verschiedenen Schwingungsfreiheitsgrade verteilt ist, und dessen Zerfall sich nach der Theorie unimolekularer Reaktionen beschreiben läßt. Mit anderen Worten: „Komplex“ bei kinematischen Untersuchungen (isotrop im Schwerpunktssystem zerfallend) hat nicht dieselbe Bedeutung wie „Komplex“ in der statistischen Mechanik (statistische Verteilung der Anregungsenergie). Vielmehr vermag das Zwischenteilchen einer chemischen Reaktion seine überschüssige Energie weitgehend auf die verschiedenen Schwingungs-Freiheitsgrade zu verteilen und dennoch längs einer bevorzugten Richtung im Raum zu zerfallen. Die Bedingung hierfür ist eine sehr rasche Verteilung der überschüssigen Energie und Dissoziation in einer Zeit, die kürzer als eine halbe Rotationsperiode ist.

### Die translatorische Exothermizität

Die translatorische Wärmetönung  $Q$ , die oben bereits definiert wurde, läßt sich aus der Geschwindig-

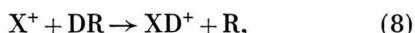
keit, bei der das Maximum der Produkt-Ion-Bande in den Abb. 2 bis 4 erscheint, errechnen zu:

$$Q = E_1 \left\{ \frac{M_3}{M_1} \left( \frac{v_3}{v_1} \right)^2 + \frac{((v_3/v_1) M_3 - M_1)^2}{M_1 \cdot M_4} - 1 \right\}. \quad (7)$$

$Q$  ist in Abb. 5 gegen  $E_1$  aufgetragen. Bei allen Reaktionen vom Typ  $X^+ + D_2$  ist  $Q$  bei kleinen Energien schwach positiv, zwischen 2 und 3 eV wird  $Q=0$  erreicht, während bei großen Energien  $Q$  zunächst mit  $E_1$  zunimmt, um bei Energien oberhalb der kritischen annähernd konstant zu sein. Wie bereits von HERMAN et al.<sup>3</sup> für die Reaktion mit  $\text{Ar}^+$  und  $\text{N}_2^+$  geschlossen, wird im Bereich kleiner Energie (positives  $Q$ ) nur ein Bruchteil von ca. 10% der Wärmetönung als translatorische Energie der Produkte frei, während der Hauptanteil als innere Energie des Produkt-Ions auftritt. Bei großen Energien des einfallenden Ions, bei denen die Wärmetönung im Vergleich zur Schwerpunktenergie klein ist, bestimmt der impulsive Charakter der Reaktionen die negative translatorische Exothermizität und ihre Abhängigkeit von  $E_1$ .

### Reaktionen mit $\text{CD}_4$

In Reaktionen vom Typ



bei denen die Masse des Spektators  $R$  wesentlich größer als die des übertragenen Wasserstoffatoms ist, sind  $r_1$  und  $r_2$  in Gl. (5) und (6) praktisch gleich groß, und außerdem mag oft die Polarisierbarkeit von  $\text{HR}$  wenig von der des  $R$ -Produkts verschieden sein. Bei kleinen Energien sollten die Beschleunigung der Reaktanden und die Abbremsung der Produkte durch die Ion-induzierte Dipol-Kraft sich weitgehend aufheben, so daß es nicht zur bevorzugten Vorwärtsstreuung des Produkt-Ions  $\text{XD}^+$  kommt, wie bei der Reaktion nach Gl. (1). Tatsächlich ist früher am Beispiel  $\text{R} = \text{Br}$  beobachtet worden, daß keine Vorwärtsstreuung auftritt und die Bande des Produkt-Ions immer an der Stelle erscheint, wo es auf Grund des Spektator-Stripping-Modells gemäß Gl. (2) zu erwarten ist<sup>5</sup>.

In Abb. 6 und 7 findet man die Ergebnisse von Versuchen mit deuteriertem Methan als Target für  $\text{Ar}^+$  und  $\text{N}_2^+$  wiedergegeben [vgl. Gl. (3)]. Die Geschwindigkeit des Produkt-Ions in Einheiten von  $v_1$ , der Geschwindigkeit des einfallenden Ions, ist gegen die Energie  $E_1$  im Laborsystem aufgetragen. Um

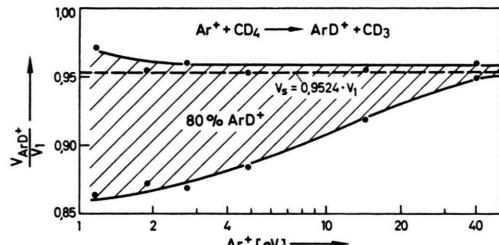


Abb. 6. Die Geschwindigkeiten, innerhalb deren 80% der Produkt-Ionen erscheinen, in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Ions im Laborsystem.  
Reaktion:  $\text{Ar}^+ + \text{CD}_4 \rightarrow \text{ArD}^+ + \text{CD}_3$ .

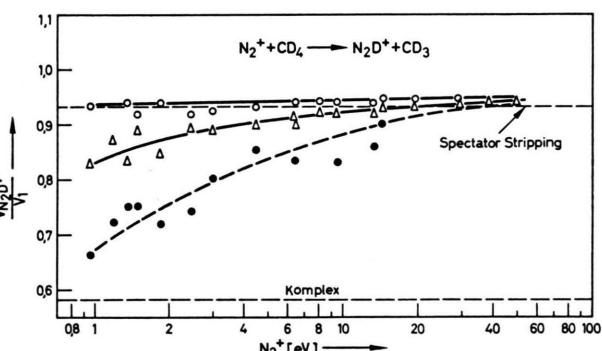


Abb. 7. Die Geschwindigkeiten, innerhalb deren 80% der Produkt-Ionen erscheinen, und die Geschwindigkeit des Bandenschwerpunktes ( $\Delta$ ) in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Ions im Laborsystem.  
Reaktion:  $\text{N}_2^+ + \text{CD}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{D}^+ + \text{CD}_3$ .

nicht nur die Lage, sondern auch die Breite der Produkt-Ionen-Bande im Geschwindigkeitsspektrum zu charakterisieren, wurden zwei Linien eingezeichnet, außerhalb deren jeweils nur noch 10% der Produkt-Ionen größere bzw. kleinere Geschwindigkeiten haben. Bei der Reaktion  $\text{N}_2^+ + \text{CD}_4$  wurde zusätzlich auch die Lage des Bandenschwerpunktes, d. h. die Geschwindigkeit, bei der 50% der Ionen größere bzw. kleinere Geschwindigkeiten haben, eingetragen. Da die Bande bei kleinen Energien sehr unsymmetrisch ist, indem ein langer Schwanz zu kleineren Geschwindigkeiten hin auftritt, ist der Schwerpunkt der Bande nicht identisch mit ihrem Maximum. Ferner findet man gestrichelt die Geschwindigkeiten nach Gl. (2) für Spektator-Stripping und für den Schwerpunkt der reagierenden Teilchen (Komplexbildung).

Bei Energien  $E_1$  des einfallenden Ions um ca. 50 eV sind die Banden relativ eng und liegen bei der Geschwindigkeit nach Gl. (2). Mit fallender Energie des Primäriions nimmt die Bandenbreite zu. Der Bandenschwerpunkt beider Reaktionen ver-

schiebt sich dabei allmählich zu kleineren Geschwindigkeiten.

Aber selbst bei den kleinsten Energien von etwas über 1 eV, bei denen noch Messungen angestellt werden konnten, befindet sich der Bandenschwerpunkt weit von der Geschwindigkeit des Schwerpunktes  $\frac{M_1}{M_1+M_2} v_1$  entfernt. Wenn man den Verlauf der Kurve roh extrapoliert, so wird man die Bildung eines Komplexes, der annähernd isotrop im Schwerpunktsystem zerfällt, zwischen  $E_1 = 0,1$  bis 1 eV erwarten dürfen. Es scheint demnach, daß in Reaktionen vom Typ nach Gl. (3) etwas leichter ein Kom-

plex gebildet wird als in Reaktionen mit  $D_2$  nach Gl. (1), bei denen die kinematische Untersuchung überhaupt keinen Anhaltspunkt zur Komplexbildung ergab. Das Stripping-Modell ist also auch für die Reaktion nach Gl. (3) erstaunlich gut erfüllt, wenngleich die erwähnte unsymmetrische Bandenverbreiterung auf eine stärkere Wechselwirkung des einfallenden Ions mit dem  $CD_3$ -Rest hinweist als mit dem Spektator D-Atom bei den Reaktionen mit  $D_2$ .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Einer von uns (D. H.) ist der Firma CIBA für die Gewährung eines Stipendiums sehr zu Dank verbunden.

## Chemische Reaktionskinematik

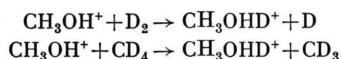
### X. Übergang Stripping → Komplex bei D-Atom-Übertragungsprozessen

A. DING, A. HENGLIN, D. HYATT und K. LACMANN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. 23 a, 2090—2094 [1968]; eingegangen am 27. September 1968)

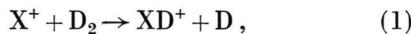
The distribution of the translational energy in the forward direction has been measured for the ions resulting from the reactions



at various relative kinetic energies. At high energies, spectator stripping was observed. At low energies, intermediate complexes which isotropically decay are formed. The reaction with  $D_2$  has a threshold of about 0.2 eV in the CM system. The complex that is formed at energies slightly above the threshold decays without kinetic energy of the products. At high energies, exploding complexes are formed until stripping mainly determines the collision mechanism.

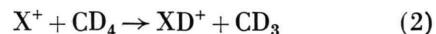
A simple model for D-atom transfer is proposed in which both the collision time and the resonance for energy transfer from the critical degree of freedom of the transition species into the other internal degrees of freedom are regarded. The relaxation time for the energy distribution among the degrees of freedom is estimated from the observed stripping → complex transition energies. Values of some  $10^{-14}$  sec were obtained, which shows that internal energy relaxation in polyatomic species is a very fast process.

Der Stoßmechanismus von D-Übertragungsreaktionen ist bisher nur für relativ einfache Systeme untersucht worden. Typisch hierfür sind die Reaktionen vom Typ



bei denen  $X^+ = Ar^+$ ,  $N_2^+$  oder  $CO^+$ . Der Stoßvorgang wird hier recht gut durch das Stripping-Modell über einen weiten Energiebereich beschrieben<sup>1</sup>. Eine Modifizierung dieses Modells war bei kleinen Ener-

gien der stoßenden Teilchen erforderlich, um den anziehenden Polarisationskräften zwischen den Reaktanden bzw. den Produkten Rechnung zu tragen<sup>2,3</sup>. Wenn die reagierenden Teilchen vielatomig sind, werden Abweichungen vom Stripping-Modell beobachtet, und zwar deuten diese Abweichungen auf die Bildung eines Komplexes hin, der im extremen Fall isotrop im Schwerpunktsystem zerfällt. Im Falle der Reaktionen vom Typ



<sup>1</sup> A. HENGLIN, K. LACMANN u. G. JACOBS, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 279 [1965].

<sup>2</sup> Z. HERMAN, J. KERSTETTER, T. ROSE u. R. WOLFGANG, Disc. Faraday Soc. **44**, 123 [1967].

<sup>3</sup> A. DING, A. HENGLIN, D. HYATT u. K. LACMANN, Z. Naturforsch., im Druck.