

Die Energieabhängigkeit der Chemie-Ionisations-Reaktion  $\text{H}(2\text{S}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{e}^-$ 

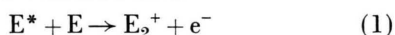
F. J. COMES und U. WENNING

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

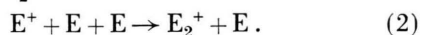
(Z. Naturforsch. **24 a**, 1227—1234 [1969]; eingegangen am 23. Mai 1969)

The chemiionization in hydrogen is measured with the aid of the photodissociation of the  $\text{H}_2$ -molecules. Only the reaction of hydrogen atoms is discussed in this paper. The atoms are produced by the photoabsorption of special wavelengths in the region between the dissociation and ionization limit thereby forming metastable  $2\text{S}$ -atoms with a well defined kinetic energy. The energy dependence of the reaction cross section is determined which follows a  $v^{-n}$ -law, where  $n$  is found to be between 2 and 3 and  $v$  is the velocity of the atoms.

In Edelgasentladungen konnte TÜXEN<sup>1</sup> 1936 die Existenz molekularer Ionen nachweisen. Später (1951) haben sich HORNBECK und MOLNAR<sup>2</sup> der Untersuchung dieser Reaktionen angenommen. In ihren Experimenten gelang es ihnen zu zeigen, daß die Reaktionen nach dem Schema



ablaufen, wobei E bzw.  $\text{E}^*$  als Symbol für irgendein Edelgas bzw. dessen elektronisch angeregten Zustand steht. Daß es sich um die Reaktion hoch angeregter Atome und nicht um Ionen-Molekülreaktionen handelte, konnten sie durch Appearance-Potentialmessungen eindeutig zeigen. Die Reaktionen nach (1), die später auch Hornbeck-Molnar-Reaktionen genannt wurden, haben nämlich ein Appearance-Potential, das wenig unterhalb des Ionisationspotentials der Reaktionspartner liegt. In den darauffolgenden Jahren wurden auch Molekülionen gefunden, die in Mischungen verschiedener Edelgase oder auch in Mischungen von Edelgasen mit Stickstoff gebildet werden<sup>3</sup>. Durch die Anwendung der Massenspektrometrie auf die Untersuchung von Reaktionen in der Ionenquelle bei Drucken bis zu einigen Zehntel Torr und vor allem bei Extraktion der Ionen aus Gasentladungen wurden Dreierstoßprozesse gefunden<sup>4</sup>, die ebenfalls die Bildung der Molekülionen  $\text{E}_2^+$  bewirken:



Sonderdruckanforderungen erbeten an Priv.-Doz. Dr. F. J. Comes, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Wegelerstr. 12.

<sup>1</sup> O. TÜXEN, Z. Phys. **103**, 463 [1936].

<sup>2</sup> J. A. HORNBECK u. I. P. MOLNAR, Phys. Rev. **84**, 621 [1951].

<sup>3</sup> W. KAUL u. R. TAUBERT, Z. Naturforsch. **17 a**, 88 [1962].

<sup>4</sup> P. F. KNEWTUBB, in: Mass Spectrometry of Organic Ions (Hrsg. F. M. McLAFFERTY), Academic Press, New York 1963, S. 255.

Im Stickstoff konnte schließlich auch das schon aus Driftexperimenten geforderte Molekülion  $\text{N}_4^+$  gefunden und sein Entstehungsmechanismus nach (1) geprüft werden<sup>5</sup>. In neuerer Zeit wurden weitere Reaktionen dieser Art beobachtet, die durch angeregte Neutralteilchen mit einer Lebensdauer von  $\tau \geq 10^{-4}$  sec eingeleitet werden<sup>6</sup>.

Nach 1960 setzten Experimente mit dem Ziel ein, den Einfluß der inneren Energie der angeregten Reaktionspartner auf den Ablauf der Hornbeck-Molnar-Reaktion zu untersuchen. Es wurde gefunden, daß unter den Versuchsbedingungen, d. h. bei Drucken unter  $10^{-2}$  Torr z. B. die Bildung des  $\text{He}_2^+$  mit einem Heliumatom im  $3^3\text{P}$ -Zustand eingeleitet wird<sup>7</sup>. Untersuchungen am Krypton zeigten darüber hinaus, daß mehrere Zustände an der Reaktion zum  $\text{Kr}_2^+$  beteiligt sind<sup>8</sup>. Durch Impulsmessungen konnte bestätigt werden, daß es sowohl langlebige als auch kurzlebige Zustände sind, die an der Molekülionenbildung teilnehmen<sup>9</sup>.

Der entscheidende Schritt für die Bestimmung des Einflusses der inneren Energie der Stoßpartner auf die Molekülionenbildung in Reaktionen nach (1), die mittlerweile mit dem Namen Chemie-Ionisations-Reaktionen bedacht wurden, geschah durch die Anwendung optischer Methoden auf die Untersuchungen. Von HUFFMAN und Mitarb.<sup>10</sup> wurde gezeigt, daß bei der Bildung der Molekülionen  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{Kr}_2^+$

<sup>5</sup> M. S. B. MUNSON, F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, J. Chem. Phys. **37**, 1790 [1962]. — F. J. COMES, Proc. VI. Intern. Conf. on Ionization Phenomena in Gases, Paris 1963, S. 159.

<sup>6</sup> H. HOTOP u. A. NIEHAUS, Z. Phys. **215**, 395 [1968].

<sup>7</sup> F. J. COMES, Z. Naturforsch. **17 a**, 1032 [1962].

<sup>8</sup> F. J. COMES, Z. Naturforsch. **18 a**, 539 [1963]. — P. M. BECKER u. F. W. LAMPE, J. Chem. Phys. **42**, 3857 [1965].

<sup>9</sup> W. KAUL, P. SEYFRIED u. R. TAUBERT, Z. Naturforsch. **18 a**, 432 [1963].

<sup>10</sup> R. E. HUFFMAN u. D. H. KATAYAMA, J. Chem. Phys. **45**, 138 [1966].



und  $\text{Xe}_2^+$  in Stößen der entsprechenden Edelgase mit ihren angeregten Stoßpartnern letztere sich in den bekannten optischen Anregungszuständen befanden. Hierdurch wurde es möglich, das Appearance-Potential dieser Reaktion genau zu bestimmen. Die gleiche Methode wurde später auf die Untersuchung der  $\text{H}_3^+$ -Bildung angewendet<sup>11</sup>. Während die letztgenannten Experimente ohne massenspektrometrische Analyse durchgeführt wurden, sind in jüngster Zeit auch solche hinzugekommen, die eine Massenanalyse und damit eine eindeutige Bestimmung der entstandenen Molekülonen ermöglichten. Die Untersuchungen befaßten sich mit der Chemieionisation des  $\text{H}_2$  (l. c.<sup>12</sup>).

Die Untersuchungsmethoden mit den Mitteln der optischen Spektroskopie ermöglichen Experimente unter molekularstrahlähnlichen Bedingungen. Es können auf diese Weise Reaktionspartner in optisch wohlbekannten Zuständen mit genau festgelegter und wählbarer Bewegungsenergie erzeugt und ihre Deaktivierung in Stoßprozessen beobachtet werden (l. c.<sup>13</sup>). Durch die gleichzeitige Bestimmung der ionischen Reaktionsprodukte kann ihre chemische Identifizierung sowie der Reaktionsquerschnitt festgestellt werden. Die Nachweiswahrscheinlichkeit der Reaktion ist hoch, da eine Ionenmessung sehr empfindlich ist.

Im folgenden wird die Bildung von  $\text{H}_3^+$ -Ionen in Stößen von metastabilen H-Atomen definierter und verschiedener Bewegungsenergie mit thermischen  $\text{H}_2$ -Molekülen und die Energieabhängigkeit dieser Chemie-Ionisations-Reaktion diskutiert.

### Experimentelles

Die Beobachtung der Chemie-Ionisations-Reaktion wurde in einer Apparatur durchgeführt, die die Elemente der optischen Spektroskopie und der Massenspektroskopie miteinander vereinigt. Der Reaktionsraum war einerseits an den Austrittsspalt eines UV-Spektrometers angeschlossen und andererseits an den Eintrittsspalt eines Massenspektrometers. Somit war es möglich, durch Wahl der Lichtenergie den Primärzustand der Reaktanden genau festzulegen und gleichzeitig durch eine Ionenmessung den Bildungsquerschnitt und die Art des Reaktionsproduktes zu bestimmen. Das UV-Spektrometer ist ein Gerät mit nahezu senkrechtem Lichteinfall der Firma McPherson. Es ist mit

einem Gitter von 1 Meter Radius und einer Gitterkonstanten von  $1/1200 \text{ mm}^{-1}$  ausgerüstet. Das Gitter hat einen Blaze bei der Wellenlänge  $\lambda = 800 \text{ \AA}$  und besitzt eine Platinbedampfung. Gemessen wurde in der 1. Ordnung des Spektrums bei Spaltweiten von 18 bis  $20 \mu$ . Das ergab eine gemessene Breite des Spaltbildes von  $0,20 \text{ \AA}$ . Im benutzten Spektralgebiet entspricht das der Energiebreite von  $3-4 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ . Als primäre UV-Strahlenquelle wurde das Hopfield-Kontinuum verwendet, das in einer schwach kondensierten Entladung in reinem Helium im Spannungsdurchbruch entsteht. Das Kontinuum ist eine Nachleuchterscheinung des Heliums und hat eine Dauer von einigen  $10 \mu\text{sec}$ <sup>14</sup>. Bei Wiederholungsfrequenzen der Größenordnung 10 kHz für die Heliumentladung ist ein pulsierender Licht-Gleichstrom zu erwarten. Zur möglichst hohen Ausnutzung der Primärintensität wurde die Lichtquelle elektronisch stabilisiert, wodurch Schwankungen der Gesamtintensität von  $\leq 2\%$  über die Dauer 1 Stunde erzielt werden konnten. Eine solch hohe Stabilität ermöglichte auch noch die Messung von sehr kleinen Ionenströmen.

Der Reaktionsraum, das ist die Ionenquelle des Massenspektrometers, wurde den Untersuchungsbedingungen besonders angepaßt. Zu diesen Bedingungen gehören vor allem die Verwendbarkeit für höhere Drucke, um auch noch die Reaktionen kurzlebiger Partikel untersuchen zu können. Zur Messung bis zu Wasserstoffdrucken von 1 Torr war sie bis auf die Monochromator- und Massenspektrometeröffnung dicht aufgebaut. Eine vakuummäßige Trennung von Ionisations- und UV-Detektorraum wurde nicht ausgeführt. Da der Absorptionsquerschnitt des Wasserstoffmoleküls in vorausgegangenen Experimenten sehr genau bestimmt worden war<sup>15</sup>, konnte auf eine quantitative Bestimmung der UV-Intensität verzichtet werden. Die Experimente zeigten jedoch, daß eine solche Bestimmung unter den Versuchsbedingungen dennoch möglich war. Um bei den höchsten Ionenquellendrucken die beiden Spektrometer auf Drucke  $\leq 1 \cdot 10^{-5}$  Torr halten zu können, waren zwei differenzielle Pumpstufen mit der notwendigen Pumpkapazität angebracht.

Abb. 1 zeigt ein Schema der benutzten Ionenquelle. Um wegen der großen Absorption möglichst nahe an den geerdeten Monochromatorspalt heranzukommen, wurde der eigentliche Ionisierungsraum in das Innere eines Parallelblendensystems gelegt, das einmal ein extrem homogenes Feld gewährleistete, zum anderen aber gegen das Potential des Monochromatorspaltes abschirmte. Da die Massenanalyse von einem Quadrupolmassenspektrometer ausgeführt wurde, ist die Ionenzerzeugung in einem feldfreien Raum für die Massentrennung nicht erforderlich. Für die gesamte Beschleunigungsspannung der Ionen wurden Werte zwischen 10 und 20 Volt gewählt, so daß die Feldstärke in der Ionenquelle nicht größer als 10 Volt/cm war.

<sup>11</sup> F. J. COMES, B. SCHMITZ, H. O. WELLERN u. U. WENNING, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 986 [1968].

<sup>12</sup> W. A. CHUPKA, M. E. RUSSELL u. K. REFAEY, J. Chem. Phys. **48**, 1518 [1968].

<sup>13</sup> F. J. COMES u. U. WENNING, Z. Naturforsch. **24a**, 587 [1969].

<sup>14</sup> DON VILLAREGO, R. R. HERM u. M. G. INGRAM, J. Opt. Soc. Am. **56**, 1574 [1966].

<sup>15</sup> F. J. COMES u. B. SCHMITZ, in Vorbereitung.

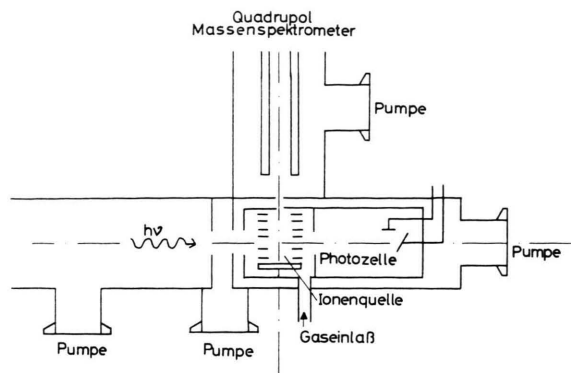


Abb. 1. Schematische Zeichnung der Ionenquellenanordnung.

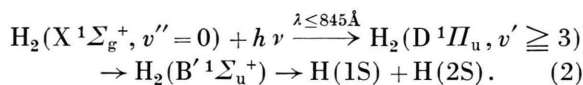
Die Ionen wurden über einen offenen Multiplier mit AgMg-Kathode nachgewiesen, dessen Ausgangsimpulse einem Zähler zugeführt wurden. Der gemessene Dunkelstrom der Ionennachweisanordnung betrug etwa 1/2 bis 1 Impuls pro Minute bei ständig geöffnetem Eingang. Maximale Zählraten bei der Messung der  $\text{H}_3^+$ -Ionen aus der Reaktion mit metastabilen H-Atomen waren 10 Impulse pro Sekunde. Die benutzten  $\text{H}_2$ -Drucke in der Ionenquelle, die direkt mit einem McLeod-Manometer meßbar waren, betrugen 0,05–0,5 Torr.

### Meßverfahren und Ergebnisse

In einer früheren Arbeit war gezeigt worden, daß vor der Ionisierungsgrenze Ionen gebildet werden, die als  $\text{H}_3^+$ -Ionen anzusprechen sind<sup>11</sup>. In einem ähnlichen Experiment, bei dem aber eine Massanalyse vorgenommen wurde, konnte gezeigt werden, daß Chemie-Ionisations-Reaktionen im  $\text{H}_2$  ablaufen, die zur  $\text{H}_3^+$ -Bildung führen<sup>12</sup>. Während aber CHUPKA und Mitarb.<sup>12</sup> die  $\text{H}_3^+$ -Entstehung im wesentlichen auf die Reaktion von angeregten H-Atomen zurückführten, konnte in der eingangs erwähnten Arbeit nachgewiesen werden, daß angeregte Moleküle im Meßbereich den Hauptanteil an der Reaktion bewirken. Die vorliegenden Messungen waren deshalb darauf ausgerichtet, diese Fragestellung genauer zu prüfen. Es konnte dabei die ursprüngliche Feststellung vollkommen bestätigt werden, daß nämlich die angeregten H-Atome nur zu einem geringen Anteil an der  $\text{H}_3^+$ -Bildung im Meßbereich zwischen der Dissoziations- und der Ionisierungsgrenze beteiligt sind. Der größte Teil der Chemie-Ionisations-Prozesse geht auf die Reaktion von Molekülen zurück. Die Ergebnisse aus den Molekülreaktionen geben dabei einen interessanten Einblick auf den

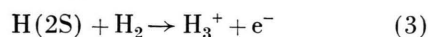
Einfluß der inneren Energie auf die Reaktionswahrscheinlichkeit<sup>16</sup>. Die Messung der Reaktionswahrscheinlichkeit von angeregten Atomen wiederum gibt Auskunft über den Einfluß der kinetischen Energie der Reaktanden auf den Ablauf der Reaktion.

Bei der Photoabsorption des Wasserstoffmoleküls im Vakuum-Ultraviolett erweist sich die Absorption in den D-Zustand des Moleküls als besonders stark. Der Zustand hat das Termsymbol  $1^1\Pi_u$  und die Elektronenkonfiguration  $1\sigma n p \pi$  mit  $n=3$ . Er ist Glied einer Rydberg-Serie, die zum Ionengrundzustand konvergiert. In der dritten Schwingungsbande zeigt die Absorption eine starke Verbreiterung, die durch eine Prädissoziation dieses Zustands verursacht wird. Die Prädissoziation verläuft, wie NAMIOKA<sup>17</sup> zeigen konnte, über den  $\text{B}'$ -Zustand, einem Glied einer Rydberg-Serie von  $1^1\Sigma_u^+$ -Termen, die ebenfalls zum Ionengrundzustand konvergiert. Der Zerfall verläuft nach dem Schema



Erst in jüngster Zeit ist der Nachweis gelungen, daß bei diesem Zerfall die angeregten H-Atome ausschließlich im metastabilen Zustand entstehen<sup>13</sup>. Bei dem Zerfallsprozeß nach (2) übernehmen die beiden H-Atome die gesamte Überschußenergie als kinetische Energie. Wenn man also, wie in diesem Experiment, die  $\text{H}_3^+$ -Bildung an denjenigen Stellen im Spektrum untersucht, an denen nur eine Absorption in die verschiedenen D-Banden möglich ist, hat man ein präzises Verfahren in der Hand, Reaktionen metastabiler H-Atome mit genau definierter, aber mit der Größe der Überschußenergie variierbarer Bewegungsenergie zu untersuchen. Um dieses erfolgreich durchzuführen, genügt ein Auflösungsvermögen von 0,2 Å, wie es in diesem Experiment vorlag.

Die Messungen zur Chemie-Ionisation des  $\text{H}_2$  sind nur für Lichtenergien unterhalb der Ionisierungsgrenze durchführbar, da es bekannt ist, daß  $\text{H}_2^+$ -Ionen mit großem Wirkungsquerschnitt  $\text{H}_3^+$  in einer Ionen-Molekül-Reaktion bilden. Es kommen deshalb für die Untersuchung der Reaktion



in praxi nur drei Stellen im Spektrum in Frage, die der Absorption in die D-Banden  $v'=3, 4$  und  $5$

<sup>16</sup> F. J. COMES u. U. WENNING, in Vorbereitung.

<sup>17</sup> T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **41**, 1141 [1964].

entsprechen. Diese liegen alle unterhalb der Ionisierungsgrenze. Die dabei den H-Atomen aufgeprägten Geschwindigkeiten  $v$  sind jeweils: 3,17; 5,68 und  $7,26 \cdot 10^5$  cm/sec. Zusammen mit der thermischen Energie, die die Atome bei Raumtemperatur aus der Molekülbewegung vor der Photodissoziation erhalten, verändern sich diese Geschwindigkeiten zu  $\bar{v} = 3,54$ ; 5,89 und 7,43 in den gleichen Einheiten.

Das Meßverfahren geht in der Weise vor sich, daß der  $H_3^+$ -Ionenstrom für die Position der D-Banden  $v' = 3, 4$  und 5 gemessen und auf die Absorption in diesen Banden bezogen wird. Der Absorptionsquerschnitt ist aus anderen Messungen sehr genau bekannt<sup>15</sup>. Aus dem Verhältnis von gebildeten Ionen zu absorbierten Quanten läßt sich ein relativer Bildungsquerschnitt gewinnen, der eine Funktion der Geschwindigkeit der Reaktanden ist. Zieht man den Bildungsquerschnitt für die Ionen-Molekülreaktion heran, der allerdings nur für elektronenstoßinduzierte Prozesse bestimmt wurde, und vergleicht die Intensität der so gebildeten  $H_3^+$ -Ionen mit denjenigen aus den Chemie-Ionisations-Prozessen, so läßt sich wenigstens größenordnungsmäßig ein Bildungsquerschnitt für die letzteren gewinnen. Diese Bestimmung ist deshalb besonders interessant, weil der Deaktivierungsquerschnitt der metastabilen H-Atome für Stöße mit  $H_2$ -Molekülen jetzt sehr genau bekannt ist<sup>13</sup>.

Das Ergebnis der Messungen ist in Tab. 1 enthalten. Die erste Spalte enthält die Angabe der jeweiligen Schwingungsbande des D-Zustands, in die die Absorption erfolgt ist, die zweite Spalte die primäre Quantenenergie. In den folgenden drei Spalten ist die kinetische Energie, die sich daraus berechnende Geschwindigkeit und die mittlere Geschwindigkeit, die sich aus der Addition mit der thermischen Geschwindigkeit ergibt, enthalten. Die sechste Spalte gibt die Intensität der gemessenen  $H_3^+$ -Ionen in Zählimpulsen pro Minute an, während

die letzte Spalte die Intensität des Ionenstroms bezogen auf die Zahl der erzeugten H(2S)-Atome enthält. Die Intensität ist auf 1,00 für  $v' = 3$  normiert. Die Verhältnisse der letzten Spalte sind in Abb. 2 graphisch aufgetragen, wobei die ausgezogenen Kurven der Darstellung  $\sigma = A \cdot v^{-n}$  mit  $A = \text{const}$  und  $n = 2$  bzw. 3 entsprechen. Die Meßergebnisse lassen sich nach Abb. 2 gut durch eine Darstellung zwischen  $1/v^2$  und  $1/v^3$  beschreiben, wenn man die Meßpunkte für  $v' = 3, 4$  und 5 heranzieht.

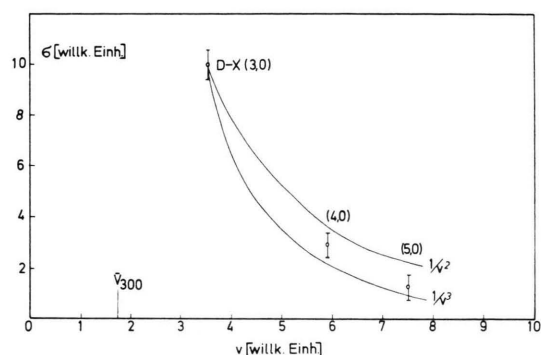


Abb. 2. Relativer Wirkungsquerschnitt für die  $H_3^+$ -Bildung aus metastabilen H-Atomen nach Gl. (3) in Abhängigkeit der Bewegungsenergie der Atome. Ausgezogene Kurven geben den Kurvenverlauf für ein  $v^{-2}$ - und ein  $v^{-3}$ -Gesetz an. Alle Kurven sind auf den Meßpunkt für  $v' = 3$  normiert.

Die Resultate der letzten Spalte in Tab. 1 lassen sich allerdings nur erhalten, wenn angenommen wird, daß die gesamte Absorption in die diskutierten D-Banden zur Photodissoziation des Moleküls führt. Diese Annahme wird sowohl durch spektroskopische Messungen<sup>17</sup> als auch besonders durch Messung des Dissoziationsquerschnitts<sup>18</sup> gerechtfertigt.

Abb. 3 gibt den  $H_3^+$ -Ionenstrom in der Umgebung der Schwingungsbande  $v' = 3$  an. Die Messung ist deshalb besonders interessant, da es nicht sicher bekannt ist, ob das  $H_2$ -Molekül auch in anderen sei-

$v'$	$h \nu_p$ eV	$E$ eV/H-Atom	$v \times 10^{-5}$ cm/sec	$\bar{v} \times 10^{-5}$ cm/sec	$I_{H_3^+}$ Teilch./min	$I_{H_3^+}/N(H^*)$ Willk. Einh.
3	14,78	0,052	3,17	3,54	270	1,00
4	15,01	0,167	5,68	5,89	56	0,29
5	15,22	0,272	7,26	7,43	20	0,125

Tab. 1. Werte für die kinetische Energie der H-Atome, ihre Geschwindigkeiten  $v$  bzw.  $\bar{v}$  sowie die relativen Wirkungsquerschnitte für die  $H_3^+$ -Bildung. Die Werte wurden den Messungen bei 0,5 Torr  $H_2$  entnommen. (Die Werte für die mittleren Geschwindigkeiten enthalten nicht die zusätzliche  $H_2$ -Bewegung.)

<sup>18</sup> F. J. COMES u. H. O. WELLERN, Z. Naturforsch. **23a**, 881 [1968].



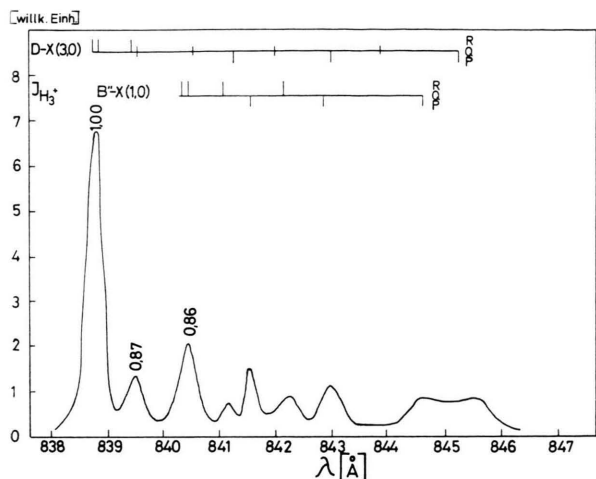


Abb. 3. Gemessener  $\text{H}_3^+$ -Ionenstrom als Funktion der eingestrahnten Primärwellenlänge zwischen der Stelle  $v'=3$  und der Dissoziationsgrenze. Die angegebenen Zahlwerte sind die auf  $v'=3$  normierten Bildungsraten.

ner angeregten Zustände prädissoziiert. Der gemessene  $\text{H}_3^+$ -Ionenstrom ist aber zwischen den D-Banden  $v'=3$  und 4 besonders gering. Er steigt für eine höhere Primäranregung des Moleküls stark an. Ebenso ist eine merkliche Intensität zwischen  $v'=3$  und der Dissoziationsgrenze zu verzeichnen. Da man nicht annehmen kann, daß es sich hierbei um die Reaktion angeregter Moleküle handelt, führen wir die  $\text{H}_3^+$ -Bildung an den in Abb. 3 gezeigten Stellen auf H-Atome zurück. Der sich unter einfachen Annahmen errechenbare Bildungsquerschnitt hat den nach Abb. 2 bzw. Tab. 1 geforderten Wert.

Die größenordnungsmäßige Bestimmung des Bildungsquerschnitts der  $\text{H}_3^+$ -Ionen zeigt, daß die Chemie-Ionisations-Reaktion (3) nur zu einem geringen Teil zum Deaktivierungsquerschnitt der metastabilen H-Atome, den wir auf  $50 \text{ Å}^2$  bestimmt haben, beiträgt. Der gemessene Wirkungsquerschnitt hat die Größe von  $0,1 \text{ Å}^2$  für Atome aus der Absorption in die Bande  $v'=3$ .

### Diskussion der Meßergebnisse

Die Diskussion der in Tab. 1 und Abb. 2 gezeigten Meßergebnisse bietet für die Aufstellung der Summenformel der Reaktion keine Schwierigkeiten. Da mit Sicherheit H-Atome mit  $\text{H}_2$ -Molekülen zu  $\text{H}_3^+$ -Ionen reagieren, ist keine andere Wahl als sie schon in (3) ausgesprochen wurde möglich. Daß angeregte Wasserstoffatome mit  $\text{H}_2$  zu  $\text{H}_3^+$  reagie-

ren können, wurde schon von CHUPKA und Mitarb.<sup>12</sup> diskutiert. Ihre Messungen wurden aber nur mit einem Auflösungsvermögen von  $2,5 \text{ Å}$  durchgeführt, so daß in dieser Arbeit nicht zwischen Reaktionen von H-Atomen oder  $\text{H}_2$ -Molekülen sicher unterschieden werden konnte. Nach den vorliegenden Messungen kann jetzt mit Sicherheit gesagt werden, daß praktisch nur an einer einzigen Position ihrer Meßkurve (Ref. <sup>12</sup>, Fig. 3) die Bildung der  $\text{H}_3^+$ -Ionen durch angeregte H-Atome verläuft. An allen anderen Positionen haben wir im wesentlichen eine Molekülreaktion vor uns. Die Angabe der Autoren, daß der Wirkungsquerschnitt der Chemie-Ionisations-Reaktion mit mindestens  $1/v$  verläuft, kann nur als zufällig gewertet werden, da einmal die für die Berechnung zugrunde gelegten Absorptionsquerschnitte von Cook und Metzger neueren Absorptionsmessungen nicht standhalten und zweitens der mit  $v'=4$  bezeichnete Ionenpeak zum allergrößten Teil nicht durch die Atomreaktion hervorgerufen wird.

In Abb. 3 ist der  $\text{H}_3^+$ -Ionenstrom in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahnten UV-Lichts für die Umgebung der sehr starken (D,  $v'=3$ )-Bande angegeben. Eingetragen in die Darstellung sind ferner die Positionen der Rotationsterme dieser Bande sowie diejenigen der ( $B''$ ,  $v'=1$ )-Bande. Die R- und P-Terme der D-Bande tragen zur Prädissoziation bei, während aus spektroskopischen Messungen bekannt ist, daß die Q-Terme scharf bleiben im Einklang mit den Auswahlregeln für den durch (2) angegebenen Zerfall. Da die Banden wegen der Größe der Rotationskonstanten rot abschattiert sind, entstehen in den höheren Rotationstermen H-Atome mit höherer kinetischer Energie, obwohl die absorbierte UV-Strahlung energieärmer ist. Der Energiezuwachs der Atome ist allerdings gering und entspricht z. B. für den Zerfall aus dem Term R(2)  $0,009 \text{ eV}$ . Im vorliegenden Abschnitt war schon davon gesprochen worden, daß sich der Bildungsquerschnitt der  $\text{H}_3^+$ -Ionen aus Stößen mit metastabilen H-Atomen etwa umgekehrt proportional der Bewegungsenergie der Atome verhält. Es ist deshalb zu erwarten, daß die auf die Absorption bezogene  $\text{H}_3^+$ -Produktion im Rotationsterm R(2) höchstens so groß ist wie für den Bandenkopf der ( $v'=3$ )-Bande. Da sowohl der gemessene  $\text{H}_3^+$ -Strom als auch die Absorption für die höheren Rotationsterme verglichen mit den entsprechenden Werten für den Bandenkopf viel geringer sind und deshalb nur mit geringer Genauigkeit bestimmt werden können, kann

der in Abb. 3 eingetragene Zahlwert als gute Bestätigung für die geforderte Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts angesehen werden.

Interessant ist die  $H_3^+$ -Bildung an der Position der  $(B'', v'=1)$ -Bande. Aus eigenen<sup>15</sup> wie auch spektroskopischen Messungen anderer Autoren<sup>17, 19</sup> sind der Absorptionsquerschnitt sowie die Lage der Rotationsterme dieser Bande gut bekannt. MONFILS<sup>19</sup> beschreibt den Zustand als etwas prädissozierend, jedoch mit scharfen Banden versehen. Der auf die gemessene Absorption bezogene relative Bildungsquerschnitt ist ebenfalls in Abb. 3 eingetragen. Der Wert für den relativen Bildungsquerschnitt sollte aber größer als für  $v'=3$  werden, da die bei der Dissoziation aus  $B''$  entstehenden H-Atome eine geringere Energie besitzen. Der Einfluß dieser verringerten Energie kann allerdings nicht mehr gravierend in das Meßergebnis eingehen, da die Hauptkomponente der Bewegungsenergie der H-Atome für die Absorption ganz in der Nähe der Dissoziationsgrenze von der thermischen Bewegung der Moleküle geliefert wird. Nimmt man mit Monfils an, daß der Zustand nicht vollständig prädissoziiert, so muß der Wert noch entsprechend vergrößert werden. Es ist deshalb aus diesem Experiment das interessante Ergebnis zu folgern, daß das  $H_2$ -Molekül in der  $(B'', v'=1)$ -Bande weitgehend prädissoziiert. Dieses Ergebnis steht aber in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen der  $Ly_a$ -Fluoreszenz<sup>18</sup>, die für die Position dieser Bande bei einem Auflösungsvermögen von nur 0,5 Å eine weitgehende Dissoziation des Moleküls voraussagten. Die entstehenden angeregten H-Atome sollten jedoch wegen der Größe des gemessenen Ionenstroms im metastabilen Zustand und nicht im kurzlebigen 2P-Zustand sein. Diese Feststellung müßte sich leicht durch Quenchversuche, wie sie schon für die Untersuchung der D-Banden angewendet wurden<sup>13</sup>, klären lassen. Die gemessenen  $H_3^+$ -Intensitäten für die höheren Rotationsterme der beiden Banden konnten in diesem Experiment leider nicht auf die entsprechenden Absorptionen bezogen werden, weil für diese Terme eine genügend aufgelöste Absorptionsmessung nicht existiert.

Die am langwelligen Ende von Abb. 3 gelegenen  $H_3^+$ -Peaks verdienen noch einige Aufmerksamkeit.

Zwischen 845 und 846 Å erscheint ein nicht getrennter Doppelpeak. Nach Messungen von NAMIOKA<sup>20</sup> fallen in diese Gegend des Spektrums zahlreiche Absorptionslinien. Es sind vor allem Terme der C-, B-, B'-Zustände. Auch höhere Rotationsterme der D- und B''-Zustände sind hier vertreten, sowie das Dissoziationskontinuum aus  $J=1$ . KING und VAN VLECK<sup>21</sup> sowie MULLIKEN<sup>22</sup> haben schon ein schwaches Maximum in der Potentialkurve vorausgesagt. NAMIOKA<sup>20</sup> konnte zeigen, daß der von KOLOS und WOLNIEWICZ<sup>23</sup> berechnete Potentialkurvenverlauf mit einer Höhe des Maximums von  $105\text{ cm}^{-1}$  bei einem Teilchenabstand von  $r_e=4,762\text{ Å}$  am besten mit seinen Meßwerten in Einklang zu bringen ist. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß diejenigen Terme des C-Zustandes, die oberhalb der Dissoziationsgrenze liegen, entweder durch Tunneleffekt oder durch strahlungslosen Zerfall in den B- oder B'-Zustand prädissoziieren. Ein Zerfall in den B'-Zustand würde zu metastabil angeregten H-Atomen und damit zu Reaktionspartnern für die  $H_3^+$ -Bildung führen. Obwohl eine Linienverbreiterung wegen des ungenügenden Auflösungsvermögens im Experiment von NAMIOKA<sup>20</sup> nicht nachweisbar war, zeigte die Messung der Druckabhängigkeit der Absorptionslinien eine solche indirekt an.

Der diskutierte Zerfall könnte also einen Teil der gemessenen  $H_3^+$ -Ionen verursachen. Es erscheint wegen der verschwindenden Struktur des Doppelpeaks wahrscheinlich, daß der andere Teil der  $H_3^+$ -Ionen von denjenigen H-Atomen herrührt, der im Dissoziationskontinuum von  $J=1$  entsteht, da der B'-Zustand für das beobachtete Auftreten des Dissoziationskontinuums verantwortlich gemacht wird.

Das Ergebnis der bisherigen Diskussion läßt sich so zusammenfassen, daß es ausreichend viele Hinweise gibt, daß die gemessenen  $H_3^+$ -Ionen in der Atomreaktion (3) mit einem Wirkungsquerschnitt gebildet werden, der mindestens mit dem Quadrat der Atomgeschwindigkeit, d. h. mit der Energie der H-Atome abnimmt. Die Energieabhängigkeit des Bildungsquerschnitts kann aber noch etwas präzisiert werden. Wir wissen, daß H(2S)-Atome in Stößen mit  $H_2$ -Molekülen zu einem Teil ihre innere Energie durch Abstrahlung verlieren. Diese Deakti-

<sup>19</sup> A. MONFILS, J. Mol. Spectr. **15**, 265 [1965]. — T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **43**, 1636 [1965].

<sup>20</sup> T. NAMIOKA, J. Chem. Phys. **40**, 3154 [1964].

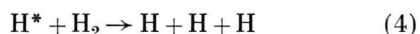
<sup>21</sup> G. W. KING u. J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. **55**, 1165 [1939].

<sup>22</sup> R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. **120**, 1674 [1960].

<sup>23</sup> W. KOLOS u. L. WOLNIEWICZ, J. Chem. Phys. **43**, 2429 [1965].

vierung nimmt mit der Bewegungsenergie der Atome zu. Da alle Stöße, die zur Deaktivierung durch Abstrahlung führen, für ein Reaktion verloren sind, ist es vernünftig, den Wirkungsquerschnitt für die  $\text{H}_3^+$ -Reaktion nicht auf die Zahl der erzeugten  $\text{H}(2\text{S})$ -Atome, sondern auf die Zahl der nicht strahlungsdeaktivierten  $\text{H}(2\text{S})$ -Atome zu beziehen. Aus den bekannten Deaktivierungsquerschnitten ergeben sich dann die Zahlenwerte 1,00, 0,35 und 0,18, die an die Stelle derjenigen der letzten Spalte von Tab. I zu setzen sind. Damit nähert sich die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reaktion mehr dem  $v^{-2}$ -Verhalten.

Die Messung der  $\text{H}(2\text{S})$ -Deaktivierung ergab einen Wirkungsquerschnitt von angenähert  $50 \text{ \AA}^2$  für diejenigen Prozesse, die nicht unter Abstrahlung von  $\text{Ly}_\alpha$ -Emission verlaufen. Da jedoch der Detektor bis mindestens  $1500 \text{ \AA}$  empfindlich war — das entspricht einer Strahlungsenergie von  $8 \text{ eV}$  —, kann nur noch Strahlung geringerer Energie entstanden sein. Obwohl sich eine  $\text{H}_2$ -Fluoreszenz aus elektronisch angeregten Molekülen über einen weiten Bereich des Spektrums erstrecken kann, ist nicht anzunehmen, daß sie ausschließlich langwelliger als  $1500$  oder  $1600 \text{ \AA}$  ist. Da aber keine stabilen Molekülzustände im Stoß mit  $\text{H}(2\text{S})$ -Atomen angeregt werden können, liegt es nahe, die Deaktivierung als Ergebnis einer „direkten“ Reaktion<sup>24</sup> zu sehen, bei der unter Bildung eines kurzlebigen Stoßkomplexes die Dissoziationsreaktion



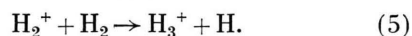
abläuft. Die innere Energie des Stoßkomplexes ist ausreichend groß zur vollständigen Dissoziation. Man würde erwarten, daß in diesem Falle jeder Stoß zur Dissoziation führt und damit den Wirkungsquerschnitt unabhängig von der Bewegungsenergie macht. Der Wirkungsquerschnitt für die  $\text{H}(2\text{S})$ -Deaktivierung zeigt genau dieses Verhalten. Reaktionen dieser Art sind uns aus Molekularstrahlexperimenten wohl bekannt. Sie unterscheiden sich gegenüber dem in (4) skizzierten Fall dadurch, daß die stoßenden Teilchen im elektronischen Grundzustand sind.

Bei der Reaktion (3) handelt es sich offensichtlich um einen davon verschiedenen Fall. Es muß hier sicher ein echtes  $\text{H}_3$ -Molekül mit normalen Bindungsabständen gebildet werden, das in einem strahlungs-

losen Zerfall durch Autoionisation in das stabile  $\text{H}_3^+$ -Ion übergeht. Andere Ionen als das  $\text{H}_3^+$  können aus energetischen Gründen nicht gebildet werden. Der strahlungslose Übergang unter Aussendung des Elektrons muß genügend schnell erfolgen, so daß eine Stabilisierung des Stoßkomplexes stattfinden kann. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird deshalb die Stabilisierung des Moleküls durch Autoionisation sein, der mit der offenbar wahrscheinlicheren Rückreaktion durch Dissoziation, sei es in  $\text{H}_2 + \text{H}$  oder in  $3 \text{ H}$ , konkurrieren muß. Vorgänge ähnlicher Art kommen bei der dissoziativen Rekombination vor, die durch die Konkurrenz von Autoionisation und Prädissoziation bestimmt wird. Hier tritt eine Umordnung der Elektronenhülle und nachfolgende Prädissoziation als Stabilisierung auf. Der Wirkungsquerschnitt nimmt mit steigender Elektronenenergie ab. Aus dem Vorausgehenden ist einzusehen, daß der Wirkungsquerschnitt für die  $\text{H}_3^+$ -Bildung deutlich geringer als der gesamte „relative“ Querschnitt sein muß, wie es das Experiment auch zeigt. Aus der Größe dieses Unterschieds kann man schließen, daß er nicht die Folge einer bloßen sterischen Behinderung sein kann, sondern daß es sich um zwei verschiedene Vorgänge bei den diskutierten Stoßprozessen handelt.

### Berechnung des Reaktionsquerschnitts für die Chemie-Ionisations-Reaktion

Der Wirkungsquerschnitt der Chemie-Ionisations-Reaktion (3) kann formal aus den Bestimmungsstücken berechnet werden. Dazu benötigen wir neben dem gemessenen  $\text{H}_3^+$ -Ionenstrom die Gasdichte im Ionisierungsraum, den Bildungsquerschnitt für die  $\text{H}(2\text{S})$ -Atome bei der Lichtenergie  $h\nu$ , die Intensität der Strahlung  $h\nu$  und eine Apparatefunktion, die für alle Meßwerte konstant bleibt. Die letztgenannte Größe kann experimentell bestimmt werden, wenn man die  $\text{H}_3^+$ -Bildung aus der Chemie-Ionisations-Reaktion (3) mit derjenigen aus der Ionen-Molekül-Reaktion (5) vergleicht, deren Wirkungsquerschnitt sorgfältig gemessen worden ist<sup>25</sup>:



Das Verfahren geht für den vorliegenden Fall aus den folgenden Gründen nur näherungsweise<sup>11</sup>:

<sup>24</sup> E. E. NIKITIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 949 [1968].

<sup>25</sup> C. F. GIESE, J. Chem. Phys. **39**, 739 [1963]. — B. G. REUBEN u. L. FRIEDMAN, J. Chem. Phys. **39**, 739 [1963].

1. Der Wirkungsquerschnitt von (5) wurde im Elektronenstoßexperiment bestimmt. Die Verteilung der Anregungsenergie der reagierenden  $\text{H}_2^+$ -Ionen ist für die beiden Ionisierungsarten sicher verschieden. Die relative Reaktionswahrscheinlichkeit für die niedrigsten Schwingungszustände des Ionengrundzustands sind aber bekannt<sup>12</sup> und zeigen nur eine schwache Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der inneren Energie.

2. Die Ionen werden im vorliegenden Experiment in einem homogenen elektrischen Feld erzeugt. Der Wirkungsquerschnitt für Reaktion (5) ist aber energieabhängig. Da das Intensitätsprofil des UV-Lichts über die Höhe des optischen Spaltes nicht bekannt ist, kann keine exakte Energieverteilung der reagierenden Ionen angegeben werden. Die für den Vergleich mit Reaktion (3) zu berechnende primäre Sekundärionenzahl nach (5) kann deshalb nur für eine mittlere Ionenenergie vorgenommen werden.

3. Der Absorptionsquerschnitt und damit die Bildungsrate der  $\text{H}(2\text{S})$ -Atome und der  $\text{H}_2^+$ -Ionen wurden bei einem höheren Auflösungsvermögen bestimmt als es für die Untersuchung der Reaktion (3) angewandt wurde. Bei nicht vollständiger Auflösung des Linienprofils der absorbierenden Terme ist aber der Wert des aus einer Absorptionsmessung berechneten Wirkungsquerschnitts abhängig vom Auflösungsvermögen. Die Abhängigkeit ist im allgemeinen für die einzelnen Absorptionslinien verschieden, womit ein weitere Fehlermöglichkeit für die Berechnung des Reaktionsquerschnitts auftritt.

Wenn wir die Wirkungsquerschnitte  $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  für die Reaktion (5),  $6,8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  für die Produktion der  $\text{H}(2\text{S})$ -Atome im Bandenkopf der  $(\text{D}, v' = 3)$ -Bande und  $5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  für die Ionenbildung im Bandenkopf der Bande  $(\text{D}'', v' = 2)$  benutzen, so ergibt sich ein Wert von  $1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  für den gesuchten Wirkungsquerschnitt der Chemie-Ionisations-Reaktion. Da wegen des großen Deaktivierungsquerschnitts für  $\text{H}(2\text{S})$ -Atome bei Stößen mit  $\text{H}_2$ -Molekülen praktisch in jedem Stoß die innere Energie der metastabilen Teilchen gelöscht wird, kann für die Bestimmung der Energieabhängigkeit des Reaktionsquerschnitts mit der aus der Photodissoziation übernommenen Bewegungsenergie gerechnet werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bestimmt sich dann zu  $k = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{Molek} \cdot \text{sec}$  für  $\text{H}(2\text{S})$ -Atome mit der Geschwindigkeit  $v = 3,54 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$ . Stöße mit Atomen aus der Photodissoziation der  $(\text{D}, v' = 5)$ -Bande haben eine 10-fach geringere Reaktionswahrscheinlichkeit. Verglichen mit dem Querschnitt für die strahlungslose Deaktivierung der metastabilen H-Atome ist die Chemie-Ionisations-Reaktion nur eine schwache Nebenreaktion, wie es nach den Betrachtungen des vorausgegangenen Kapitels auch sein soll.

Wegen der drei diskutierten Fehlermöglichkeiten in der Berechnung des Reaktionsquerschnitts, deren Ausmaß nicht genau abgeschätzt werden kann, wurde auf eine Angabe des Wirkungsquerschnitts in Abb. 2 verzichtet.