

## Chemische Reaktionskinematik

XV. Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung des Produkt-Ions der Reaktion  $\text{Kr}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{KrD}^+ + \text{D}$

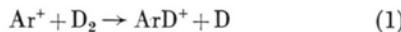
G. BOSSE, A. DING und A. HENGLIN

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

(Z. Naturforsch. **26 a**, 932–933 [1971]; eingegangen am 3. März 1971)

The cross section of the reaction  $\text{Kr}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{KrD}^+ + \text{D}$  is about 10 times smaller than that of the corresponding reaction between  $\text{Ar}^+$  and  $\text{D}_2$ . The  $\text{KrD}^+$  ion is nearly isotropically scattered (cm-system) at a relative translational energy of 0.89 eV. At 2.70 eV, maximum  $\text{KrD}^+$  intensity is found at the velocity expected from the spectator stripping model, although significant isotropic scattering still occurs. The interaction of the incident ion with the spectator D-atom is much stronger for  $\text{Kr}^+$  than for  $\text{Ar}^+$ . It is proposed that rather eccentric collisions lead to stripping, while rather centric collisions lead to hard sphere scattering of the product ion.

Die mit 1,5 eV<sup>1</sup> exotherme Reaktion



gehört zu den am meisten untersuchten Ion-Moleköl-Reaktionen. Messungen der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung des Produkt-Ions zeigten, daß die Reaktion bei allen Energien des einfallenden  $\text{Ar}^+$ -Ions

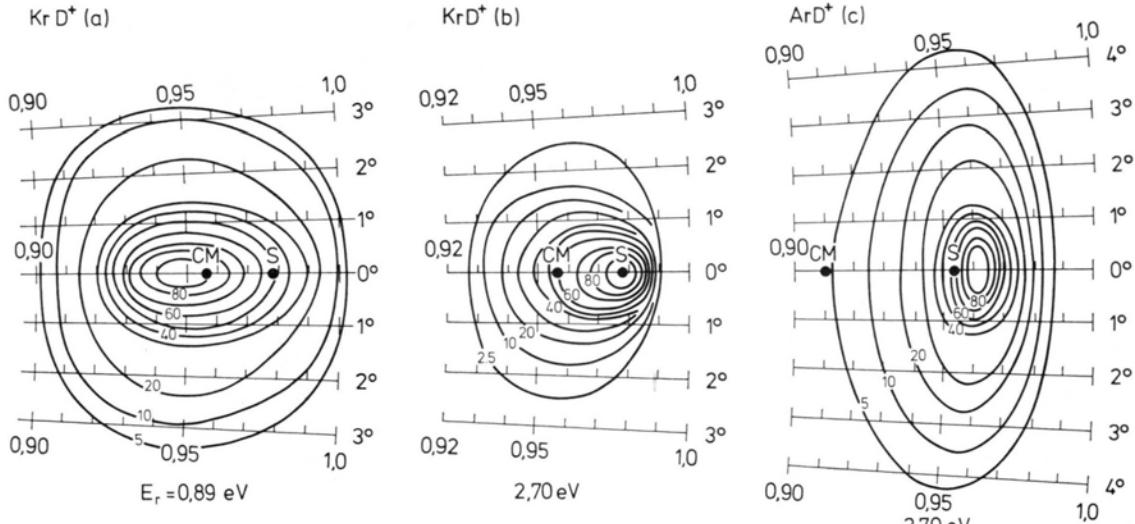


Abb. 1. Intensitätshöhenliniendiagramm im Labor- und Schwerpunktssystem für  $\text{KrD}^+$  (a), (b) und  $\text{ArD}^+$  (c) bei verschiedenen Schwerpunktenergien  $E_r$  (Geraden: auf die Geschwindigkeit  $v_1$  des einfallenden Ions normierte Geschwindigkeitsvektoren bei verschiedenen Ablenkwinkeln im Laborsystem. Die Ablenkinkel sind rechts angegeben. CM und S: Geschwindigkeiten nach Gln. (3) und (4) im Laborsystem. Intensität normiert auf Maximum = 100).

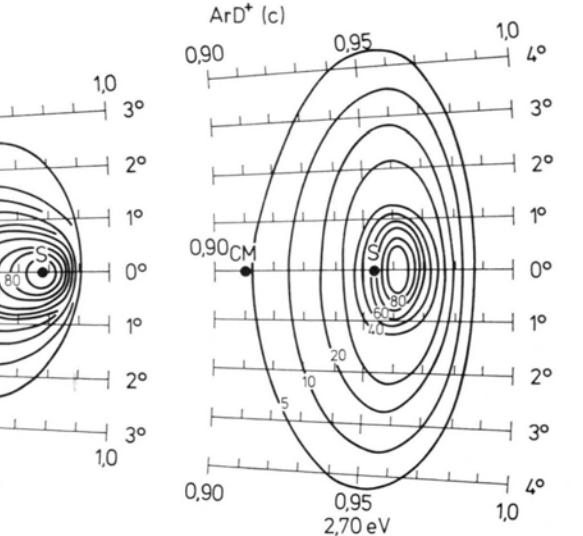
- <sup>1</sup> A. C. ROACH u. P. J. KUNTZ, Chem. Comm. **1970**, 1336.
- <sup>2</sup> A. HENGLIN u. K. LACMANN, Advances in Mass Spectroscopy, The Institute of Petroleum, London W1, Vol. 3, 331 [1964].
- <sup>3</sup> K. LACMANN u. A. HENGLIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 286 [1965]. — A. DING, A. HENGLIN, D. HYATT u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 2084 [1968].
- <sup>4</sup> Z. HERMAN, J. KERSTETTER, T. ROSE u. R. WOLFGANG, Disc. Faraday Soc. **44**, 123 [1967].

impulsiv verläuft. Im Bereich von 20 bis 50 eV (Lab.-System) läßt sich die Reaktion annähernd durch das Spektator-Stripping-Modell<sup>2</sup> beschreiben. Bei hohen und insbesondere bei niedrigen Energien wird das Produkt-Ion noch stärker vorwärts gestreut, als nach diesem Modell zu erwarten war.<sup>3–5</sup>

Die Kinematik der entsprechenden Reaktion des nächst schwereren Edelgassions



ist bisher noch nicht untersucht worden. Der Wirkungsquerschnitt dieser Reaktion ist bei einigen eV um etwa den Faktor 3 kleiner als der Wirkungsquerschnitt der Reaktion (1)<sup>6</sup>; eigene Messungen ergaben, daß der Wirkungsquerschnitt bei 50 eV (Lab.-System) etwa zehnmal kleiner ist. Da Stripping-Reaktionen im allgemeinen hohen Wirkungsquerschnitt haben, erschien es möglich, daß die Reaktion (2) nach einem Mechanismus verläuft, der durch eine größere Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Ion und dem Spektator-D-Atom gekennzeichnet ist. Die Reaktion (2) ist exotherm mit 0,2 bzw. 0,9 eV, je nachdem, ob sie durch den  $^2\text{P}_{3/2}$ - oder  $^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand des  $\text{Kr}^+$ -Ions ausgelöst wird; beide Zustände werden beim Elektronenstoß am Krypton gebildet<sup>7</sup>. Diese Werte der Exothermizität errechnete man mit der kürzlich aus Streuexperimenten abgeleiteten Dissoziationsenergie  $\text{D}(\text{Kr}^+ - \text{H})$  von 4,7 eV<sup>8</sup>.



- <sup>5</sup> M. CHIANG, E. A. GISLASON, B. H. MAHAN, C. W. TSAO u. A. S. WERNER, J. Chem. Phys. **52**, 2688 [1970].
- <sup>6</sup> D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISSLER, J. Chem. Phys. **29**, 282 [1968].
- <sup>7</sup> R. E. FOX, W. M. HICKAM u. T. KJELDAAS, Phys. Rev. **89**, 555 [1953].
- <sup>8</sup> H. U. MITTMANN u. H. P. WEISE, Dissertationen, TU Berlin 1971; wird in Z. Naturforsch. veröffentlicht.

Abb. 1 zeigt  $\text{KrD}^+$ -Intensitätshöhenlinien im Laborsystem für zwei Schwerpunktenergien  $E_r$ , nämlich 0,89 eV (a) und 2,70 eV (b). Ferner wird ein entsprechendes Diagramm für das  $\text{ArD}^+$ -Ion aus Reaktion (1) gezeigt (c). Die Abb. 1 b und 1 c sind vergleichbar, da sie bei der gleichen Schwerpunktenergie erhalten wurden. Die Apparatur zur Messung der Energie- und Winkelverteilungen des Produkt-Ions ist bereits beschrieben worden<sup>9</sup>:  $\text{Kr}^+$ -Ionen werden durch Elektronenstoß an Krypton erzeugt und beschleunigt, das  $^{86}\text{Kr}^+$ -Isotop wird durch einen Magneten aussortiert, anschließend auf die gewünschte Energie abgebremst und in einen  $\text{D}_2$ -haltigen Stoßraum geschossen. Die unter verschiedenen Winkeln gestreuten  $\text{KrD}^+$ -Ionen werden durch eine Analysatoreinheit von  $0,5^\circ$  Winkelauflösung nachgewiesen; sie besteht aus einem Energieanalysator (Gegenfeldmethode), einem Massenanalysator (Quadrupolfilter) und Elektronenvervielfacher. Die Intensität in Abb. 1 bedeutet die auf das Maximum gleich 100 normierte Zahl der Ionen pro Zeiteinheit, pro Energieintervall und festen Raumwinkel im Laborsystem. (Da die Geschwindigkeit des Produkt-Ions sich über einen Bereich, der viel kleiner als die Schwerpunktgeschwindigkeit ist, erstreckt, ist die Intensität pro Energieintervall der Intensität pro Geschwindigkeitsintervall praktisch proportional.)

Man erkennt in Abb. 1 a und b jeweils einen breiten „Berg“ der Intensität des  $\text{KrD}^+$ -Ions. Bei  $E_r = 0,89$  eV befindet sich das Maximum der Intensität in der Vorwärtsrichtung bei etwas kleinerer Geschwindigkeit, als der mit „CM“ gekennzeichneten Schwerpunktgeschwindigkeit im Laborsystem

$$v_{\text{cm}} = \frac{M_1}{M_1 + 2m} v_1 = 0,956 v_1 \quad (3)$$

entspricht ( $M_1$  und  $v_1$ : Masse und Geschwindigkeit des einfallenden Ions;  $m$  = Deuterium-Masse). Im Falle der Reaktion (1) war, wie bereits erwähnt, bei dieser Schwerpunktenergie eine starke Vorwärtsstreuung beobachtet worden. Bei kleinen Energien des einfallenden Ions wird also dem bei der Reaktion frei werdenden D-Atom viel mehr Impuls mitgeteilt, wenn die Reaktion durch  $\text{Kr}^+$  ausgelöst wird.

Bei  $E_r = 2,70$  eV beobachtet man nach Abb. 1 b das Maximum der  $\text{KrD}^+$ -Intensität in der Nähe des mit „S“ gekennzeichneten Punktes, der nach dem Spektator-Stripping-Modell einer Geschwindigkeit des Produkt-Ions in Vorwärtsrichtung von

$$v_s = \frac{M_1}{M_1 + m} v_1 = 0,978 v_1 \quad (4)$$

entspricht (Laborsystem). Bei hoher Energie verläuft also die Reaktion des  $\text{Kr}^+$  wie die des  $\text{Ar}^+$  unter bevorzugter Vorwärtsstreuung des Produkt-Ions. Die Höhenlinien geringer Intensität in Abb. 1 b verlaufen konzentrisch um den CM-Punkt; dies läßt vermuten, daß nur ein Teil der Stöße nach dem Stripping-Mechanismus erfolgt. Der Vergleich von Abb. 1 b und c läßt erkennen, daß der Strippinganteil bei der  $\text{Kr}^+$ -Reaktion viel geringer ist als bei der  $\text{Ar}^+$ -Reaktion: Während die Intensität am CM-Punkt in Abb. 1 b auf 60% der maximalen abgesunken ist, beträgt sie in Abb. 1 c nur noch 5%.

Bei D-Atomübertragungsprozessen zwischen polyatomaren Ionen und  $\text{D}_2$  hat man oft bei kleinen Energien isotrope Verteilung der Intensität des Produkt-Ions um den Schwerpunkt gefunden und durch die Bildung eines intermedialen Komplexes, der länger als eine Rotationsperiode lebt, erklärt; bei hohen Energien wurde immer ein Übergang zum Stripping-Prozeß beobachtet<sup>10</sup>. Die Reaktion (2) zeigt gemäß Abb. 1 a und 1 b ein ähnliches Verhalten. Ob der um den CM-Punkt isotrope Anteil der Streuintensität ebenfalls als Komplexbildung erklärt werden kann, erscheint wegen der sehr geringen Zahl an inneren Freiheitsgraden und der somit zu erwartenden kurzen Lebensdauer eines intermedialen  $\text{KrD}_2^+$ -Teilchens fraglich.

Die isotrope Streuintensität könnte auch durch eine dem Stoß harter Kugeln ähnliche Streuung des Produkt-Ions oder des einfallenden Ions am Spektatoratom zustande kommen. Eine solche Streuung wäre bei kleinem Stoßparameter zu erwarten, da sie dann am harten Potential zwischen dem  $\text{Kr}^+$ -Ion und Spektatoratom bei kleinem Abstand erfolgt. Stark exzentrische Stöße führen zur Strippingreaktion mit bevorzugter Vorwärtsstreuung, weil das repulsive Potential zwischen  $\text{Kr}^+$  und dem Spektator nun wegen ihres größeren Abstands gering ist.

<sup>9</sup> G. BOSSE, A. DING u. A. HENGLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.

<sup>10</sup> A. HENGLER, J. Chem. Phys. **53**, 458 [1970]. — A. DING, A. HENGLER, D. HYATT u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. **23a**, 2090 [1968].