

## Chemische Reaktionskinematik

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

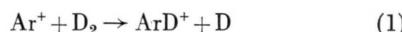
G. BOSSE, A. DING und A. HENGLIN

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-Molekül-Reaktionen. Messungen der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung des Produkt-Ions zeigten, daß die Reaktion bei allen Energien des einfallenden  $\text{Ar}^+$ -Ions

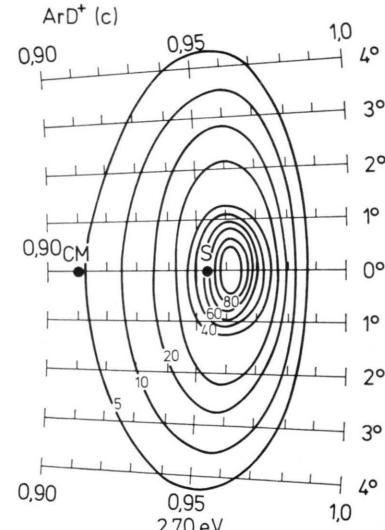
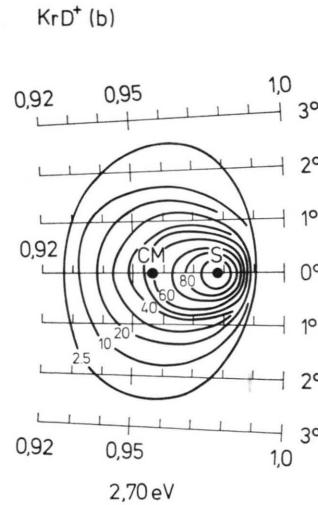
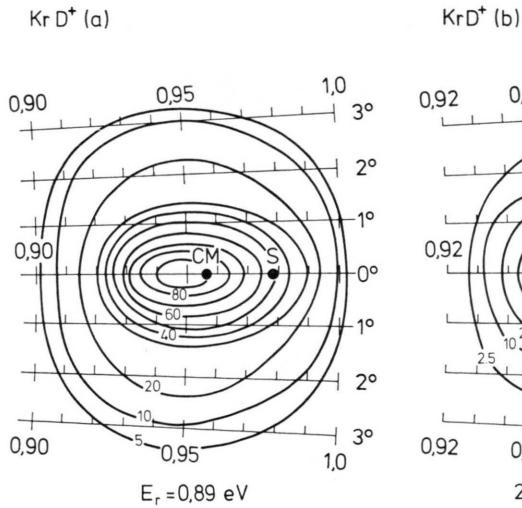


Abb. 1. Intensitätshöhenliniendiagramm im Labor- und Schwerpunktsystem für  $\text{KrD}^+$  (a), (b) und  $\text{ArD}^+$  (c) bei verschiedenen Schwerpunktenergien  $E_r$  (Geraden: auf die Geschwindigkeit  $v_1$  des einfallenden Ions normierte Geschwindigkeitsvektoren bei verschiedenen Ablenkwinkeln 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.

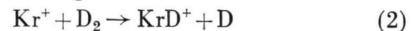
<sup>2</sup> A. HENGLIN u. K. LACMANN, Advances in Mass Spectroscopy, The Institute of Petroleum, London W1, Vol. 3, 331 [1964].

<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 Edelgases



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  $D(\text{Kr}^+ - \text{H})$  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.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Abb. 1 zeigt KrD<sup>+</sup>-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 ArD<sup>+</sup>-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>: Kr<sup>+</sup>-Ionen werden durch Elektronenstoß an Krypton erzeugt und beschleunigt, das <sup>86</sup>Kr<sup>+</sup>-Isotop wird durch einen Magneten aussortiert, anschließend auf die gewünschte Energie abgebremst und in einen D<sub>2</sub>-haltigen Stoßraum geschossen. Die unter verschiedenen Winkeln gestreuten KrD<sup>+</sup>-Ionen werden durch eine Analysatoreinheit von 0,5° 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 KrD<sup>+</sup>-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 Kr<sup>+</sup> ausgelöst wird.

Bei  $E_r = 2,70$  eV beobachtet man nach Abb. 1 b das Maximum der KrD<sup>+</sup>-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 Kr<sup>+</sup> wie die des Ar<sup>+</sup> unter bevorzugter Vorwärtsstreuung des Produkt-Ions. Die Höhenlinien geringerer 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 Kr<sup>+</sup>-Reaktion viel geringer ist als bei der Ar<sup>+</sup>-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 D<sub>2</sub> 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 KrD<sub>2</sub><sup>+</sup>-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 Kr<sup>+</sup>-Ion und Spektatoratom bei kleinem Abstand erfolgt. Stark exzentrische Stöße führen zur Strippingreaktion mit bevorzugter Vorwärtsstreuung, weil das repulsive Potential zwischen Kr<sup>+</sup> und dem Spektator nun wegen ihres größeren Abstands gering ist.

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

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