

Chemische Reaktionskinematik

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

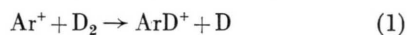
G. BOSSE, A. DING und A. HENGLEIN

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 Ar^+ and D_2 . The KrD^+ ion is nearly isotropically scattered (cm-system) at a relative translational energy of 0.89 eV. At 2.70 eV, maximum 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 Kr^+ than for Ar^+ . It is proposed that rather eccentric collisions lead to stripping, while rather centric collisions lead to hard sphere scattering of the product ion.

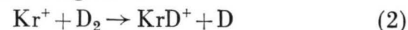
Die mit 1,5 eV¹ exotherme Reaktion



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

impulsiv verläuft. Im Bereich von 20 bis 50 eV (Lab.-System) läßt sich die Reaktion annähernd durch das Spektator-Stripping-Modell² beschreiben. Bei hohen und insbesondere bei niedrigen Energien wird das Produkt-Ion noch stärker vorwärts gestreut, als nach diesem Modell zu erwarten war^{3–5}.

Die Kinematik der entsprechenden Reaktion des nächst schwereren Edelgasions



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)⁶; 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 Kr^+ -Ions ausgelöst wird; beide Zustände werden beim Elektronenstoß am Krypton gebildet⁷. Diese Werte der Exothermizität errechnete man mit der kürzlich aus Streuexperimenten abgeleiteten Dissoziationsenergie $D(\text{Kr}^+ - \text{H})$ von 4,7 eV⁸.

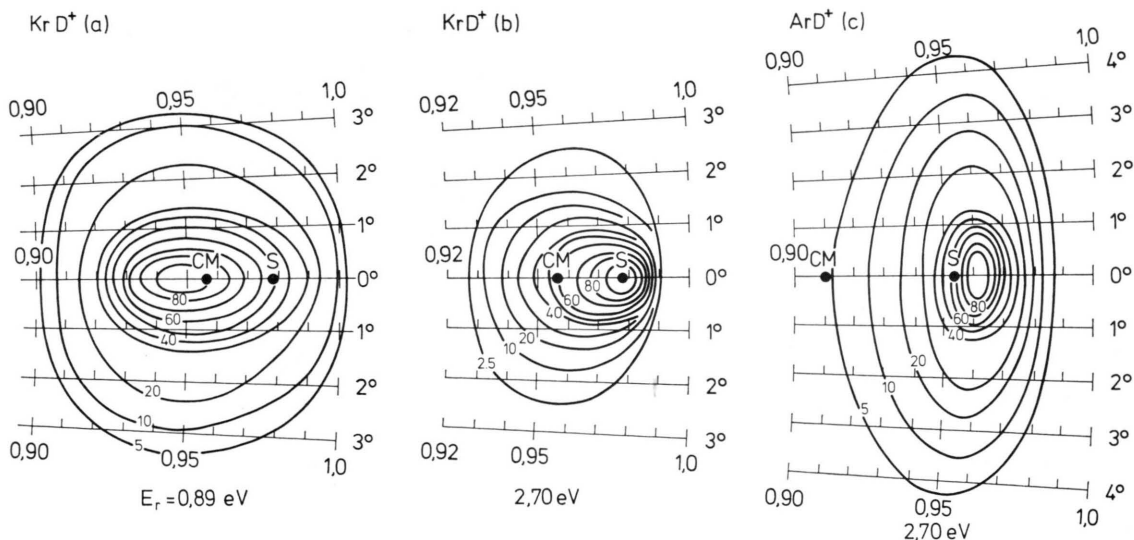


Abb. 1. Intensitätshöhenliniendiagramm im Labor- und Schwerpunktsystem für KrD^+ (a), (b) und ArD^+ (c) bei verschiedenen Schwerpunktsenergien E_r (Geraden: auf die Geschwindigkeit v_1 des einfallenden Ions normierte Geschwindigkeitsvektoren bei verschiedenen Ablenkungswinkeln im Laborsystem. Die Ablenkungswinkel sind rechts angegeben. CM und S: Geschwindigkeiten nach Gln. (3) und (4) im Laborsystem. Intensität normiert auf Maximum = 100).

¹ A. C. ROACH u. P. J. KUNTZ, Chem. Comm. **1970**, 1336.

² A. HENGLEIN u. K. LACMANN, Advances in Mass Spectroscopy, The Institute of Petroleum, London W1, Vol. **3**, 331 [1964].

³ K. LACMANN u. A. HENGLEIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 286 [1965]. — A. DING, A. HENGLEIN, D. HYATT u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 2084 [1968].

⁴ Z. HERMAN, J. KERSTETTER, T. ROSE u. R. WOLFGANG, Disc. Faraday Soc. **44**, 123 [1967].

⁵ M. CHIANG, E. A. GISLASON, B. H. MAHAN, C. W. TSAO u. A. S. WERNER, J. Chem. Phys. **52**, 2688 [1970].

⁶ D. P. STEVENSON u. D. O. SCHISLER, J. Chem. Phys. **29**, 282 [1968].

⁷ R. E. FOX, W. M. HICKAM u. T. KJELDAAS, Phys. Rev. **89**, 555 [1953].

⁸ H. U. MITTMANN u. H. P. WEISE, Dissertationen, TU Berlin 1971; wird in Z. Naturforsch. veröffentlicht.



Abb. 1 zeigt KrD^+ -Intensitätshöhenlinien im Laborsystem für zwei Schwerpunktennergien E_r , nämlich 0,89 eV (a) und 2,70 eV (b). Ferner wird ein entsprechendes Diagramm für das ArD^+ -Ion aus Reaktion (1) gezeigt (c). Die Abb. 1 b und 1 c sind vergleichbar, da sie bei der gleichen Schwerpunktennergie erhalten wurden. Die Apparatur zur Messung der Energie- und Winkelverteilungen des Produkt-Ions ist bereits beschrieben worden⁹: 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 D_2 -haltigen Stoßraum geschossen. Die unter verschiedenen Winkeln gestreuten 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 Schwerpunktengeschwindigkeit 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^+ -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 Schwerpunktengeschwindigkeit 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 Schwerpunktennergie 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^+ ausgelöst wird.

Bei $E_r = 2,70$ eV beobachtet man nach Abb. 1 b das Maximum der 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 Kr^+ wie die des 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 Kr^+ -Reaktion viel geringer ist als bei der 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 D_2 hat man oft bei kleinen Energien isotrope Verteilung der Intensität des Produkt-Ions um den Schwerpunkt gefunden und durch die Bildung eines intermediären Komplexes, der länger als eine Rotationsperiode lebt, erklärt; bei hohen Energien wurde immer ein Übergang zum Stripping-Prozeß beobachtet¹⁰. 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 intermediären 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 Kr^+ -Ion und Spektatoratom bei kleinem Abstand erfolgt. Stark exzentrische Stöße führen zur Strippingreaktion mit bevorzugter Vorwärtsstreuung, weil das repulsive Potential zwischen Kr^+ und dem Spektator nun wegen ihres größeren Abstands geringer ist.

⁹ G. BOSSE, A. DING u. A. HENGLEIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.

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