

Streuung von Ionen

I. Regenbogeneffekt bei der elastischen Streuung von Protonen an Argon

H.-U. MITTMANN, H.-P. WEISE, A. DING und A. HENGLEIN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Sektor Strahlenchemie, 1 Berlin 39

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1112–1121 [1971]; eingegangen am 13. April 1971)

A crossed beam apparatus for scattering experiments with ions on atoms or molecules is described. The results for the elastic scattering of H^+ on Ar are reported. Both the structure of the secondary rainbows and the superimposed fine structure were resolved. In order to fit the experimental curves, differential cross sections were calculated in WKB approximation using the following reduced potentials:

$$U_{LJ} = \frac{m}{n-m} \left(\varrho^{-n} - \frac{n}{m} \varrho^{-m} \right), \quad \varrho = r/r_m,$$

$$U_1 = \frac{W[g_1 + W(g_2 + W g_3)]}{g_1 + g_2 + g_3} \frac{\varrho^L}{\varrho^L + 1} - 1; \quad W = U_{LJ} + 1;$$

$$U_2 = \exp\{2 G_1 G_2 (1 - \varrho)\} - 2 \exp\{G_1 G_2 (1 - \varrho)\}, \quad \begin{matrix} G_2 = 1, & \varrho < 1, \\ G_2 \neq 1, & \varrho \geq 1. \end{matrix}$$

$n, m, g_1, g_2, g_3, L, G_1$ and G_2 are form parameters for adjusting the width of the potential well. The fitting procedure and the influence of the chosen potentials on the resulting potential depth ε and the equilibrium distance r_m are described. Further, the information which can generally be obtained from the observed rainbows and the superimposed fine structure are discussed. No combination of n, m, r_m and ε yielded a differential cross section in agreement with the experiments, if the Lennard-Jones potential U_{LJ} or the modifications of Mason and Vanderslice or Schlier and coworkers are used, but excellent agreement can be obtained with the above expressions for U_1 and U_2 using suitable parameters. For the system H^+ -Ar we obtain $\varepsilon = (4.04 \pm 0.1)$ eV, $r_m = (1.31 \pm 0.07)$ Å. These values are in good agreement with recent ab-initio calculations of Roach and Kuntz. They are considerably different from those obtained by Champion et al.⁸, who did not observe the fine structure and used a too narrow potential in the evaluation of the scattering data.

1. Einführung

Über die elastische Streuung von langsamen Ionen (1–100 eV) an neutralen Atomen und Molekülen liegen bereits einige Berichte in der Literatur vor^{1–8}. Untersuchungen dieser Art geben Aufschluß über die Abhängigkeit des Potentials der Stoßpartner von ihrem Abstand. Die Kenntnis von Potentialfunktionen ist eine Voraussetzung zum Verständnis chemi-

scher Reaktionen sowie von Stoßphänomenen und Moleküleigenschaften.

Die meisten Erkenntnisse über die elastische Streuung hat man durch Experimente mit gekreuzten Strahlen neutraler Atome oder Moleküle während der letzten zehn Jahre erhalten^{9–15}. Die relative kinetische Energie der Teilchen betrug bis zu einigen zehntel eV, die Tiefe des Potentialtopfes einige hundertstel bis zehntel eV entsprechend den schwachen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. HENGLEIN, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Sektor Strahlenchemie, D-1000 Berlin 39, Glienicke Str. 100.

¹ D.C. LORENTS u. W. ABERTH, Phys. Rev. **139**, A 1017 [1965].

² M. G. MENENDEZ u. S. DATZ, 4th Intern. Conference on Phys. of Electronic and Atomic Collisions, Quebec 1965.

³ M. G. MENENDEZ, M. J. REDMON u. F. J. AEBISCHER, Phys. Rev. **180**, 69 [1969].

⁴ F. A. HERRERO, E. M. NEMETH u. T. L. BAILEY, J. Chem. Phys. **50**, 4591 [1969].

⁵ E. A. MASON u. J. T. VANDERSLICE, J. Chem. Phys. **31**, 594 [1959].

⁶ G. E. IOUP u. B. S. THOMAS, J. Chem. Phys. **50**, 5009 [1969].

⁷ H.-P. WEISE, H.-U. MITTMANN, A. DING u. A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. **25 a**, 1154 [1970].

⁸ R. L. CHAMPION, L. D. DOVERSPIKE, W. G. RICH u. S. M. BOBBIO, Phys. Rev. A **2**, 2327 [1970].

⁹ R. B. BERNSTEIN, in: Atomic Collision Processes, hrsg. von M. R. C. McDOWELL, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1964, S. 895.

¹⁰ H. PAULY u. J. P. TOENNIES, Adv. Atomic Mol. Phys. **1**, 195 [1965].

¹¹ E. HUNDHAUSEN u. H. PAULY, Z. Physik **187**, 305 [1965].

¹² U. BUCK u. H. PAULY, Z. Physik **208**, 390 [1968].

¹³ R. DÜREN, G. P. RAABE u. CH. SCHLIER, Z. Physik **214**, 410 [1968].

¹⁴ H. HARTMANN, J. HEIDBERG, H. HEYDTMANN u. G. H. KOHLMAIER, Chemische Elementarprozesse, Springer-Verlag, Berlin 1968.

¹⁵ Molecular Beams and Reaction Kinetics, Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi, Academic Press, New York 1970, hrsg. von CH. SCHLIER.



Dispersionskräften zwischen neutralen Teilchen. Zu den interessantesten Ergebnissen dieser Untersuchungen zählen die Oszillationen in der Abhängigkeit der Streuintensität vom Streuwinkel. Diese Oszillationen im differentiellen Wirkungsquerschnitt werden nach FORD und WHEELER¹⁶ als Regenbögen bezeichnet.

Im Falle der Ion-Atom-Wechselwirkung ist der Potentialtopf tiefer und weitreichender als bei der Wechselwirkung neutraler Teilchen. Dies kommt durch die anziehende Kraft zwischen der Ladung des Ions und dem im neutralen Teilchen induzierten Dipol zustande. In manchen Fällen kommt es zur Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen den Partnern. Bei der Streuung von Protonen bestimmt die „Protonenaffinität“ des Stoßpartners die Tiefe des Potentialtopfes, die oft mehrere eV beträgt. Ionen lassen sich leicht mit kinetischen Energien über 1 eV erzeugen, so daß hinsichtlich des Quotienten „relative kinetische Energie/Potentialtiefe“ ähnliche Verhältnisse erreicht werden wie bei den oben erwähnten Untersuchungen mit neutralen Teilchen; somit sind ähnliche Streuphänomene zu erwarten.

In einer vorangegangenen Notiz⁷ haben wir bereits über die elastische Streuung von H^+ an Ar berichtet. Bei diesem Experiment konnten die Regenbogenstruktur und die feinen Oszillationen gut aufgelöst werden. Die feinen Oszillationen wurden bisher nur bei der Streuung neutraler Teilchen beobachtet. Im folgenden sollen die Grundlagen zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse zusammengestellt, die verwendete Apparatur beschrieben und die Versuchsergebnisse am System $H^+ - Ar$ ausführlich diskutiert werden. In weiteren Mitteilungen werden wir die Streuung von Protonen an anderen Edelgasen und an Molekülen sowie die Streuung von He^+ an neutralen Teilchen behandeln.

2. Theoretische Grundlagen

a) Potentialfunktionen

Das Potential zweier Teilchen, zwischen denen bei kleinen Abständen abstoßende und bei großen Abständen anziehende Kräfte wirksam sind, wird oft durch die Formel beschrieben (Lennard-Jones-Potential):

$$V_1 = \varepsilon \cdot \frac{m}{n-m} \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^n - \frac{n}{m} \left(\frac{r_m}{r} \right)^m \right] \quad (1a)$$

oder in reduzierten Einheiten:

$$U_1 = \frac{m}{n-m} \left[\varrho^{-n} - \frac{n}{m} \varrho^{-m} \right]. \quad (1b)$$

Dabei ist

$$U_1 = V_1/\varepsilon \quad \text{und} \quad \varrho = r/r_m.$$

ε ist die Potentialtopftiefe und r_m der Gleichgewichtsabstand, n bestimmt maßgeblich die Steilheit des abstoßenden Teils, m die des anziehenden Teils des Potentials. Im Falle zweier neutraler Teilchen wird m gleich 6 gesetzt, für n werden Werte zwischen 8 und 12 verwendet.

Für die Anziehung zwischen einem Ion und einem Atom wird bei großen Abständen die Polarisierung des Atoms im elektrischen Radialfeld des Ions verantwortlich gemacht. Das Polarisations-Potential beträgt:

$$V_{\text{pol}} = -e^2 \alpha / 2 r^4 \quad (2)$$

(e = Elementarladung; α = statische Polarisierbarkeit des neutralen Teilchens).

MASON und VANDERSLICE⁵ haben deshalb für die Ion-Atom-Wechselwirkung in Gl. (1) $m=4$ gesetzt und zusätzlich ein Glied mit r^{-6} eingeführt, um Dispersionskräften zwischen den Stoßpartnern bei kleinen Abständen Rechnung zu tragen. Als reduziertes Potential geben sie an:

$$U_3 = \frac{1}{2} [(1+\gamma) \varrho^{-12} - 4\gamma \varrho^{-6} - 3(1-\gamma) \varrho^{-4}]. \quad (3)$$

γ ist eine Konstante (kleiner als 1), die den Anteil des r^{-6} -Gliedes festlegt. Potentialmulden gemäß Gl. (1) und Gl. (3) sind zu eng, um die spektroskopischen Eigenschaften von neutralen Molekülen und die Wechselwirkung zweier neutraler Teilchen bei ihrer elastischen Streuung¹³ richtig zu beschreiben. Für die weiterreichende Ion-Atom-Wechselwirkung war deshalb a priori keine zufriedenstellende Behandlung durch solche einfachen Potenz-Potentialfunktionen zu erwarten. Wir benutzen deshalb Modifikationen des Potentials nach Gl. (1), die es gestatten, den Potentialtopf zu verbreitern.

SCHLIER und Mitarbeiter¹³ haben hierfür folgende Funktion vorgeschlagen:

$$U_4 = U_1 - (U_1 + 1) \Gamma_0 \exp \left[- \left(\frac{\varrho - 1}{\gamma_0} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

Dabei ist U_1 das Lennard-Jones-Potential nach Gl. (1b); Γ_0 und γ_0 sind Konstanten, die die Potentialform beeinflussen. Je größer Γ_0 und γ_0 , desto breiter wird der Potentialtopf. Die Streuexperimente

¹⁶ K. W. FORD u. J. A. WHEELER, Ann. Phys. 7, 259 [1959].

mit neutralen Teilchen lassen sich beschreiben, wenn die beiden Konstanten im Bereich zwischen 0,3 und 0,5 liegen.

Stärkere Variationsmöglichkeiten bestehen bei Benutzung der folgenden Potentialfunktion:

$$U_5 = \frac{W[g_1 + W(g_2 + W g_3)]}{g_1 + g_2 + g_3} \cdot \frac{\varrho L}{1 + \varrho L} - 1 \quad (5)$$

mit $W = 1 + U_1$. Dabei sind g_1 , g_2 und g_3 sowie L Konstanten. In den meisten Fällen war es möglich, g_3 gleich Null zu setzen. Mit größer werdendem Verhältnis g_2/g_1 wird der Potentialtopf breiter. Je größer L ist, desto flacher wird der repulsive Potentialzweig.

Den Vorteil einer geringen Anzahl von Parametern bietet ein am Minimum aufgetrenntes Morse-Potential:

$$U_6 = \exp\{2 G_1 G_2 (1 - \varrho)\} - 2 \exp\{G_1 G_2 (1 - \varrho)\}, \quad (6)$$

$$G_2 = 1 \quad \text{für} \quad \varrho < 1, \\ G_2 \neq 1 \quad \text{für} \quad \varrho \geq 1,$$

wobei G_1 und G_2 Konstanten sind. Je größer G_1 und G_2 , desto enger wird der Potentialtopf. Dieses Potential hat gegenüber dem nach Gl. (5) den weiteren Vorteil, daß man den repulsiven Teil ohne Veränderung des anziehenden variieren kann.

b) Regenbogenstreuung

Bei Streuung in einem kugelsymmetrischen Potentialfeld ist der klassische Ablenkwinkel des einfallenden Teilchens im Schwerpunktsystem gegeben durch folgende Beziehung:

$$\vartheta = \pi - 2 \beta \int_{\varrho_0}^{\infty} \frac{d\varrho}{\varrho^2 \sqrt{1 - (U \varepsilon / E_c) - (\beta^2 / \varrho^2)}} \quad (7)$$

E_c ist die Energie im Schwerpunktsystem, β der auf r_m reduzierte Stoßparameter, U das reduzierte Wechselwirkungspotential der Teilchen, ϱ_0 die größte einfache Nullstelle des Radikanden oder, anschaulich ausgedrückt, der reduzierte Abstand der nächsten Annäherung während des Stoßes. Die Funktion $\vartheta(\beta)$ zeigt der untere Teil von Abb. 1 für die darüber gezeichnete Potentialkurve nach Gl. (6). Für die 10 in der Ablenkfunktion gekennzeichneten Stoßparameter wurden die entsprechenden Abstände nächster Annäherung in die Potentialkurve eingetragen. Man erkennt hieraus, welcher Bereich des Potentials zur Streuung in einen bestimmten Winkel ϑ führt. Wie der untere Teil von Abb. 1 erkennen läßt, gibt es im allgemeinen drei Stoßparameter β_1 , β_2 und β_3 zum

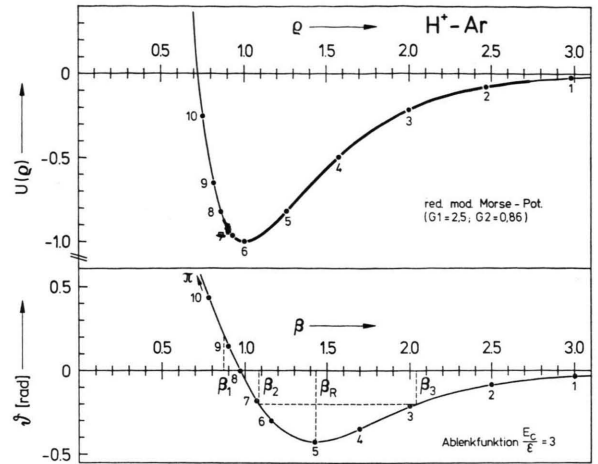


Abb. 1. oben: Reduziertes Potential nach Gl. (6) als Funktion des reduzierten Abstands; unten: Ablenkwinkel im Schwerpunktsystem als Funktion des reduzierten Stoßparameters für das oben gezeigte Potential mit $E_c/\varepsilon = 3$.

selben Betrag des Streuwinkels. Daher ist über die entsprechenden Beiträge zur Streuintensität zu summieren. Für den klassischen differentiellen Wirkungsquerschnitt gilt:

$$I(\vartheta) = \sum_i I(\beta_i) = (r_m^2 / \sin \vartheta) \sum_i \beta_i |d\beta_i / d\vartheta|. \quad (8)$$

An der Stelle $\beta = \beta_R$ ist $d\vartheta/d\beta = 0$, d. h. bei diesem Winkel hat die Streuintensität eine Singularität. Bei $\vartheta = \vartheta_R$ ist deshalb ein Maximum im differentiellen Wirkungsquerschnitt zu beobachten (klassischer Regenbogen). IOUP und THOMAS⁶ haben unter Benutzung des Potentials nach Gl. (3) den Regenbogenwinkel ϑ_R in Abhängigkeit des Verhältnisses E_c/ε errechnet. Die Kurven a und b in Abb. 2 zeigen ihre

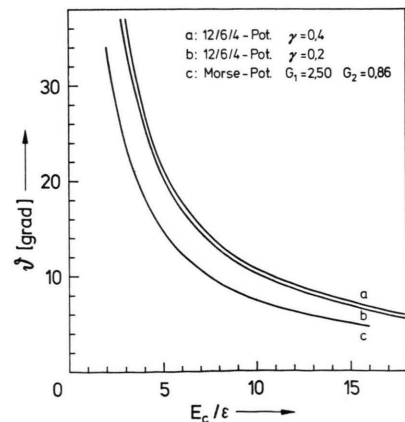


Abb. 2. Abhängigkeit des klassischen Regenbogenwinkels von der reduzierten Energie E_c/ε . a, b: für das Potential nach Gl. (3); c: für das Potential nach Gl. (6).

Ergebnisse für zwei Werte des Parameters γ in Gl. (3).

Aus der halbklassischen Behandlung der Streuung¹⁶ ergibt sich, daß die Streuintensität nicht nur beim Winkel ϑ_R ein Maximum hat (primärer Regenbogen), sondern im Bereich zwischen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \vartheta_R$ oszilliert (sekundäre Regenbögen) und für $\vartheta > \vartheta_R$ stark abfällt (Schattenseite des Regenbogens). Mit abnehmender Energie des einfallenden Teilchens wird ϑ_R größer, und es erscheinen immer mehr sekundäre Maxima zwischen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \vartheta_R$. Ferner liegt der klassische Regenbogenwinkel ϑ_R an der Stelle, an der die Intensität des beobachteten primären Regenbogenmaximums auf 43,88% zu größeren Winkeln abgesunken ist¹¹. Die sekundären Regenbögen resultieren aus der Interferenz der zu den Stoßparametern β_2 und β_3 gehörenden Partialwellen. Der Winkelabstand zweier benachbarter Regenbögen ist näherungsweise durch

$$\Delta\vartheta_s = 2\pi/r_m k |\beta_3 - \beta_2| \quad (9)$$

gegeben, wobei k die Wellenzahl des einfallenden Teilchens im Schwerpunktsystem ist. Bei gegebenem r_m wird mit Verbreiterung des Potentialtopfes die Differenz $|\beta_3 - \beta_2|$ größer und somit der Abstand zwischen den sekundären Regenbögen kleiner (Abb. 1).

Der Beitrag zur Streuamplitude, der vom Stoßparameter β_1 in Abb. 1 herrührt, bewirkt zusätzliche Oszillationen kleineren Winkelabstands im differentiellen Wirkungsquerschnitt. HUNDHAUSEN und PAULY¹¹ haben dies erstmalig bei Streuversuchen mit neutralen Teilchen im Bereich thermischer Energie nachgewiesen. Der Winkelabstand zweier benachbarter Maxima ist in der Umgebung des primären Regenbogens näherungsweise

$$\Delta\vartheta_t = 2\pi/r_m k (\beta_1 + \beta_R); \quad (10)$$

β_R ist der zum Regenbogenwinkel ϑ_R gehörende Stoßparameter. Da $\beta_1 + \beta_R \approx 2$, gilt:

$$\Delta\vartheta_t \approx \pi/k r_m. \quad (11)$$

Man erhält aus dieser Formel eine Abschätzung für den Gleichgewichtsabstand r_m .

c) Partialwellenmethode

HUNDHAUSEN und PAULY¹¹ haben darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse von Streuversuchen, in denen mehrere Regenbögen und die Feinstruktur beobachtet werden, nicht genau genug durch die

halbklassische Näherung beschrieben werden können. Sie haben deshalb die Partialwellenmethode unter Verwendung von WKB-Phasen benutzt. Die Partialwellenmethode liefert für die Streuung eines Teilchens in einem kugelsymmetrischen Potential die Beziehung

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos \vartheta), \quad (12)$$

wobei η_l die Streuphase und P_l die Kugelfunktion vom Grad l sind. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist gleich:

$$I(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2. \quad (13)$$

MARCHI und MUELLER¹⁷ haben gezeigt, daß für die Behandlung der hier untersuchten Streuprobleme die WKB-Methode zur Errechnung von η_l eine sehr gute Näherung darstellt. Es gilt danach:

$$\eta_l = k r_m \left(\int_{q_0}^{\infty} \sqrt{1 - \frac{U(q)\varepsilon}{E_c} - \frac{\beta_l^2}{q^2}} dq - \int_{\beta_l}^{\infty} \sqrt{1 - \frac{\beta_l^2}{q^2}} dq \right). \quad (14)$$

Zwischen der WKB-Phase und der klassischen Ablenkfunktion besteht die Beziehung:

$$\frac{d\eta(\beta)}{d\beta} = \frac{k r_m}{2} \vartheta(\beta). \quad (15)$$

Für Stoßparameter $\beta > 2,5$ resultieren so kleine Streuwinkel, daß die Regenbogenstruktur zunehmend durch das Primärstrahlprofil verfälscht wird. Da für große Stoßparameter $\beta \approx q_0$ gilt, läßt sich die Potentialkurve experimentell also nur bis etwa $q = 2,5$ abtasten. In der Summenbildung nach Gl. (12) braucht man daher nur Drehimpulse bis

$$l_{\max} = k r_m \beta_{\max} \approx 2,5 k r_m$$

zu berücksichtigen. l_{\max} ergibt sich unter unseren Bedingungen zu etwa 1000.

3. Apparatur

Abb. 3 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Meßanordnung. Die Ionen werden in einer Plasmaquelle mit geheizter Kathode erzeugt. Die Gasentladung wird durch einen Molybdänzylinder eingeschnürt, der sich auf Kathodenpotential befindet. Die Anode der Quelle besteht aus einer Molybdänplatte mit einer Bohrung von 0,3 mm Durchmesser, durch die die Ionen mit einer Feldstärke von etwa 1000 Volt/cm extrahiert werden. Die Halbwertsbreite der Energieverteilung ist ca. 0,5 eV; die Quelle wurde mit einem Gemisch von

¹⁷ R. P. MARCHI u. C. R. MUELLER, J. Chem. Phys. **38**, 740 [1963].

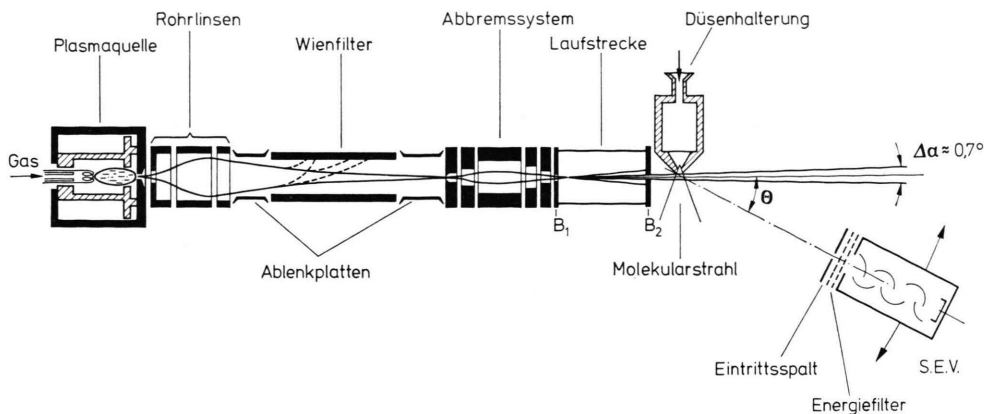


Abb. 3. Schematische Darstellung der Meßanordnung.

Argon und Wasserstoff bei einem Totaldruck von ca. 10^{-2} Torr betrieben. Typische Ionenströme sind $5 \cdot 10^{-7}$ A für Ar^+ und $5 \cdot 10^{-8}$ A für H^+ . Die auf 300 eV beschleunigten Ionen werden durch eine elektrostatische Einzellinse in ein elektromagnetisches Wienfilter¹⁸ ohne Spalte fokussiert, das zur Massenanalyse dient. Das elektrische Feld zwischen den Ablenkplatten wird durch Korrekturstöße beeinflusst, deren Potentiale getrennt einstellbar sind. Durch geeignete Wahl der Potentiale wird der Strahl auf den Eingang des nachfolgenden Abbremssystems¹⁸ fokussiert. Die Magnetwicklung des Wienfilters und das Ionenquellengehäuse werden durch einen gemeinsamen Ömlauf gekühlt. Vor und hinter dem Wienfilter befinden sich Ablenkplatten zur Strahljustierung. Im Abbremssystem werden die Ionen auf die gewünschte Energie gebracht und fokussiert. Größe und Abstand der beiden nachfolgenden Blenden B_1 und B_2 bestimmen die Divergenz des Primärstrahls.

Die Ionen werden an einem Molekularstrahl gestreut. Zur Erzeugung des Molekularstrahls dient eine einfache Düse von 0,3 mm Durchmesser. Das Streuzentrum ist weniger als 1 mm von der Düse entfernt und daher trotz der großen Divergenz des Molekularstrahls gut definiert. Der Eintrittsspalt des Detektors befindet sich in einem Abstand von 10 cm vom Streuzentrum. Hinter dem Eintrittsspalt sind zwei feinmaschige Nickelnetze angeordnet, die zur Messung der Energieverteilung der Primärionen und zur Abtrennung unelastisch gestreuter Ionen durch ein angelegtes Gegenfeld dienen. Anschließend werden die Ionen durch einen Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen. Die Ausgangsimpulse werden verstärkt und in einem Vielkanal-Analysator gespeichert. Der Detektor kann mit Hilfe eines Schrittmotors um das Streuzentrum gedreht werden. Die Pulse für den Schrittmotor steuern über einen variablen Unter-setzer den Kanalvorschub des Vielkanal-Analysators. Die Meßkurven wurden durch ein- oder mehrmaliges Abfahren eines vorgebbaren Winkelbereichs aufgenommen. Es wurde immer nur in einer Richtung, ausgehend vom Primärstrahl, gemessen.

¹⁸ M. MENZINGER u. L. WÄHLIN, Rev. Sci. Instrum. **40**, 102 [1969].

Ionenoptik und Detektor sind justierbar auf zwei unabhängig voneinander beweglichen Trägern mit Hilfe von verschiebbaren Reitern montiert, ähnlich wie bei einer optischen Bank. Die Arme sind um eine Achse drehbar, die in der zentralen Nabe eines Speichenrades aus Edelstrahl (176 cm Durchmesser) befestigt ist. Die Trägerenden laufen kugelgelagert auf dem Radkranz. Der vakuumgekapselte Schrittmotor am Detektorarm greift über ein Getriebe in eine Zahnstange auf dem Radkranz ein. Der Ring ruht lose auf Konsolen, die an der Wandung der Vakuumkammer angeschweißt sind. Durch diese Konstruktion wird gewährleistet, daß Deformationen der Kammer beim Evakuieren die Meßanordnung nicht dejustieren. Der Kammerdeckel kann abgenommen werden, so daß die Versuchsanordnung bequem zugänglich ist.

Das Hochvakuum wird durch zwei 6000 l-Öldiffusions-pumpen mit tiefgekühlten Dampfsperren erzeugt. Die effektive Sauggeschwindigkeit in der Kammer beträgt ca. 4000 l/sec; das Endvakuum ca. $2 \cdot 10^{-7}$ Torr. Bei laufendem Molekularstrahl steigt der Druck auf einige 10^{-6} Torr bis maximal 10^{-5} Torr an.

4. Experimentelle Ergebnisse

Abb. 4 zeigt für $E_L = 20$ eV (E_L = Energie im Laborsystem) die Abhängigkeit der Streuintensität vom Ablenkwinkel Θ für die Streuung von Protonen und Deuteronen an Argon. Die Intensitätsskala ist logarithmisch. Bei $\Theta = 0^\circ$ ist das Maximum durch die nicht gestreuten Ionen zu erkennen. Die von oben nach unten weisenden Pfeile bezeichnen die Regenbögen. Der Abstand zwischen benachbarten Regenbögen ist erwartungsgemäß für D^+ kleiner als für H^+ [nach Gl. (9) etwa $\sqrt{2}$ -mal kleiner]. Die von unten nach oben weisenden Pfeile an der Kurve für H^+ zeigen auf die Minima der Feinstruktur, die besser als die Maxima zu lokalisieren sind. Die Feinstruktur ist in der Kurve für D^+ nicht aufgelöst,

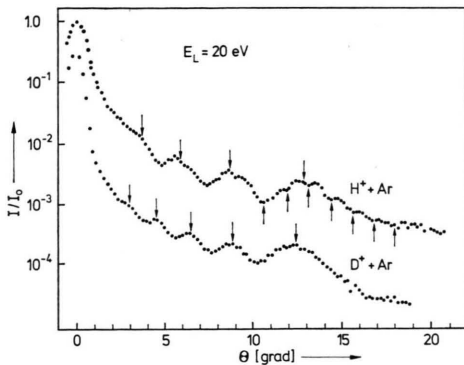


Abb. 4. Gemessener differentieller Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung von Protonen und Deuteronen an Argon bei $E_L = 20$ eV.

was zu erwarten war, weil der Winkelabstand hier ebenfalls um den Faktor $\sqrt{2}$ kleiner sein sollte. Die Feinstruktur ist in der Umgebung des primären Regenbogens am besten ausgeprägt, denn der Abstand der Regenbögen wird mit steigender Ordnung immer kleiner und schließlich vergleichbar mit dem Winkelabstand der Feinstruktur.

In Abb. 5 ist der differentielle Wirkungsquerschnitt im Bereich des primären und des ersten sekundären Regenbogens linear dargestellt. Bei diesem Experiment wurde die Winkelauflösung der Meß-

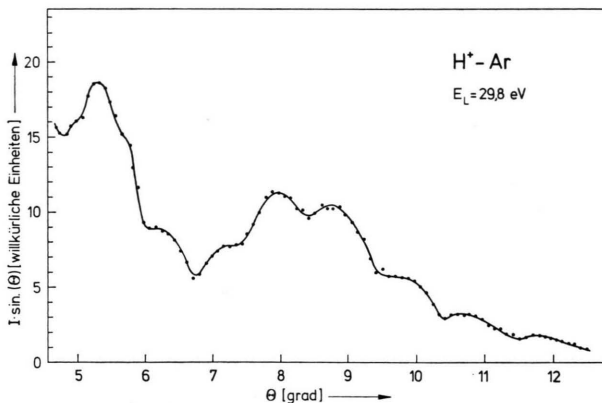


Abb. 5. Streuintensität (lin. Skala) als Funktion des Ablenkwinkels in der Umgebung des primären Regenbogens bei erhöhter Winkelauflösung.

vorrichtung erhöht, indem der Abstand zwischen den Blenden B_1 und B_2 (Abb. 3) auf 16 cm vergrößert und ihr Durchmesser auf 0,7 mm verkleinert wurde. Die Halbwertsbreite des H^+ -Strahls betrug unter diesen Bedingungen $0,7^\circ$. Die Feinstruktur war am besten bei Energien der einfallenden Protonen zwischen 20 eV und 30 eV zu beobachten. Bei zu hohen

Energien unterschreitet der Winkelabstand der Feinstruktur das Auflösungsvermögen der Apparatur; bei zu kleinen Energien ist die Streuintensität wegen der großen Streuwinkel so klein, daß die statistischen Schwankungen in der registrierten Intensität die Feinstruktur zudecken.

Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der Winkellage der beobachteten Regenbogenextrema von der Protonenenergie im Schwerpunktsystem. Wie nach der Theorie des Regenbogeneffekts zu erwarten war, sind die

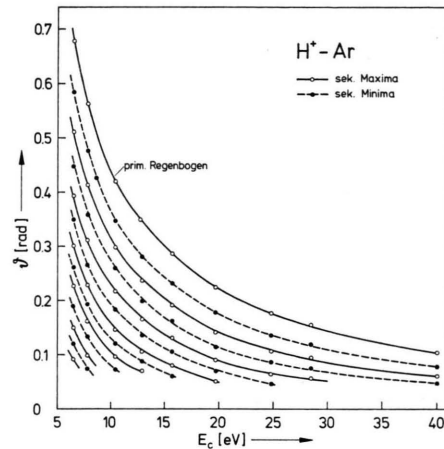


Abb. 6. Winkellagen der Regenbogenextrema im Schwerpunktsystem als Funktion der Energie E_c der einfallenden Protonen.

Winkel annähernd der reziproken Energie proportional. Die thermische Bewegung der Targetatome konnte bei der Umrechnung der Streuwinkel vom Labor- ins Schwerpunktsystem innerhalb der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden. Die Transformation der Raumwinkелеlemente lieferte ebenfalls nur eine vernachlässigbar kleine Verschiebung der Extrema. Verwendet man als Detektoröffnung einen Spalt senkrecht zur Streuebene, so ergibt sich eine Verschiebung der Regenbogenextrema zu kleineren Winkeln, die bei kleinen Streuwinkeln zunehmend ins Gewicht fällt. Bei den Kurven in Abb. 6 ist eine entsprechende Korrektur berücksichtigt.

5. Auswertung

Bevor unten auf die Auswertung der Meßergebnisse eingegangen wird, seien einige allgemeine Bemerkungen über die Informationen gemacht, die man prinzipiell über das Potential aus Messungen der Regenbogenstruktur und der überlagerten Feinstruktur gewinnen kann. Abb. 2 zeigt, daß die Lage des klassischen Regenbogenwinkels ein Maß für die

Tiefe des Potentialtopfes ist. Die Unterschiede im Verlauf der Kurven a und b sowie der Kurve c lassen aber erkennen, daß der Regenbogenwinkel auch von der Form des Potentials abhängt.

Nach Gl. (9) ist der Winkelabstand der sekundären Regenbögen durch den Gleichgewichtsabstand r_m und durch die Differenz $|\beta_2 - \beta_3|$ (vgl. Abb. 1 unten) gegeben. Die Differenz $|\beta_2 - \beta_3|$ ist ein Maß für die Breite der Ablenkfunktion und somit auch für die Breite des Potentialtopfes. Kennt man r_m , so läßt sich aus der Struktur der sekundären Regenbögen auf die Potentialform schließen. Je mehr sekundäre Regenbögen vermessen werden, desto genauer lassen sich die Parameter bestimmen, die die Breite des Potentialtopfes beeinflussen. Einen Näherungswert für r_m kann man mit Hilfe von Gl. (11) errechnen, wenn der Winkelabstand der feinen Oszillationen bekannt ist.

Hat man in einem Streuexperiment sowohl die Regenbogenstruktur als auch die überlagerte Feinstruktur aufgelöst, so lassen sich nicht nur die Größenparameter r_m und ε , sondern auch die Formparameter des Potentials bestimmen. Wird die Feinstruktur nicht aufgelöst, so können ε und r_m aus der Regenbogenstruktur nur dann ermittelt werden, wenn ein Potential der richtigen Form in die Rechnung eingesetzt wird. Im allgemeinen wird dies nicht möglich sein, so daß die ermittelten Größenparameter mit erheblicher Ungenauigkeit behaftet sein werden. Verwendet man ein zu enges Potential, so erhält man zu kleine Werte für ε und zu große Werte für r_m .

Wie oben bereits an Hand von Abb. 1 diskutiert wurde, erhält man aus der Regenbogenstruktur keine Informationen über das Potential für $\varrho > 2,5$, da dieser Teil des Potentials zur Streuung in sehr kleine Winkel führt. Der repulsive Teil des Potentials dagegen führt zu großen Streuwinkeln auf der Schattenseite des primären Regenbogens. In Abb. 1 ist der Bereich $0,9 < \varrho < 2,5$, der die Regenbogenstruktur maßgeblich beeinflusst, dick eingezeichnet. Da der differentielle Wirkungsquerschnitt bei großen Ablenkungswinkeln nicht näher untersucht wurde, kann über den abstoßenden Teil des Potentials bei kleinen Abständen keine Aussage aus den Messungen abgeleitet werden. Nun wird aber der Winkelabstand der feinen Oszillationen durch den Verlauf des Potentials für $\varrho < 0,9$ beeinflusst, denn die Summe $\beta_1 + \beta_R$ in Gl. (10) hängt von dem Potential bei kleinen Abständen ab. Deshalb ist der aus den Mes-

sungen ermittelte Gleichgewichtsabstand mit einem Fehler behaftet, der von der mangelnden Kenntnis des repulsiven Potentialzweiges herrührt. Wir werden unten untersuchen, wie stark r_m sich verändert, wenn das Potential für $\varrho < 1$ variiert wird.

Bei der Auswertung nach der Partialwellenmethode mit WKB-Phasen wurden Potentiale nach Gl. (4) bis (6) verwendet. Abb. 7 zeigt, wie eine Änderung von ε bzw. der Formparameter sich auf die Winkel- lage der Regenbogenmaxima auswirkt. Die aus-

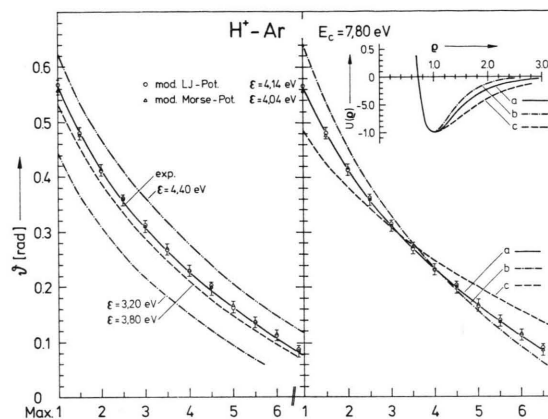


Abb. 7. Winkelage der Regenbogenmaxima, aufgetragen über der laufenden Nummer der Maxima, beginnend mit dem primären Regenbogen (Max. 1). Ausgezogene Kurven mit Angabe der Fehlerbreite: experimentelle Daten. \circ und \triangle : errechnete Winkelagen für die Potentiale nach Gl. (5) und Gl. (6) mit optimalen Parametern. Linker Teil: die gestrichelten Kurven zeigen die Veränderung der Regenbogenwinkel bei Variation der Potentialtopftiefe bei fester Potentialform. Rechter Teil: Abhängigkeit der Winkel von den Formparametern bei festem r_m und ε . Die entsprechenden reduzierten Potentiale sind rechts oben angegeben.

gezogenen Kurven geben die beobachteten Winkel (Schwerpunktsystem) in Abhängigkeit von der Ordnung des Regenbogenmaximums wieder (1: primärer Regenbogen; 2, 3 usw. sekundäre Maxima); die Meßfehlerbreite ist mit angegeben. Mit den Symbolen \circ und \triangle sind die Ergebnisse von Rechnungen mit den Potentialen nach Gl. (5) und Gl. (6) gekennzeichnet, die beste Anpassung lieferten. Verändert man ε , so wird die Kurve im wesentlichen nur parallel verschoben, wie der linke Teil der Abb. 7 erkennen läßt. Variiert man dagegen die Formparameter bei konstantem ε , so erfolgt eine Drehung der Kurve; dies ist an dem rechten Teil der Abbildung zu erkennen. Veränderungen in den Potentialparametern wirken sich also weitgehend spezifisch aus, was die Optimierung der Parameter durch systematisches Variieren erleichtert.

Bei der Berechnung setzte man zunächst einen Wert für r_m ein, der mit der Näherungsformel nach Gl. (11) aus dem beobachteten Winkelabstand der feinen Oszillationen gewonnen wurde. Für ε verwendete man zunächst einen Wert, der aus dem Winkel des primären Regenbogenmaximums nach Kurve a in Abb. 2 ermittelt wurde. Nunmehr wurden die Formparameter so lange variiert, bis die errechnete Kurve entsprechend Abb. 7 ungefähr parallel zur experimentell ermittelten verlief. Danach wurde die Kurve durch Veränderung von ε parallel verschoben. Jeweils nach Änderung eines Parameters verglich man die Periode der feinen Oszillationen mit den experimentellen Werten und korrigierte r_m . Das Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis die errechneten Regenbogenwinkel und die Periode der Feinstruktur mit den experimentellen Werten innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmten. Ein Beispiel für die erzielte Übereinstimmung zeigt Abb. 8, wobei das Potential nach Gl. (6) verwendet wurde mit $\varepsilon = 4,04$ eV, $r_m = 1,31$ Å, $G_1 = 2,5$ und $G_2 = 0,86$. Die Protonenenergie betrug hier 10,7 eV (Laborsystem); dieselben Parameter lieferten auch bei anderen Energien im untersuchten Bereich von 6 eV bis 40 eV die beste Anpassung.

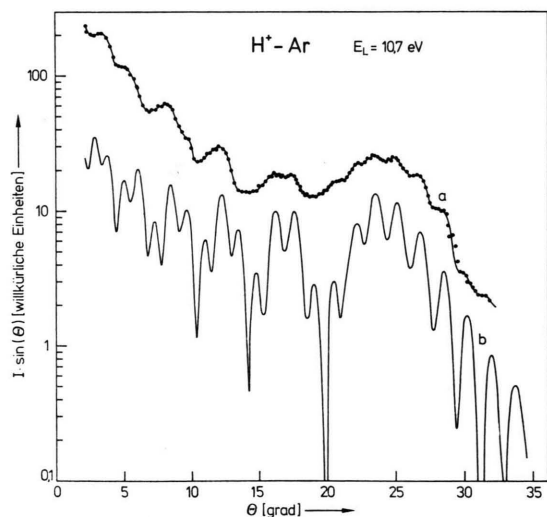


Abb. 8. Gemessener (a) und mit dem Potential nach Gl. (6) berechneter (b) Wirkungsquerschnitt im Laborsystem ($\varepsilon = 4,04$ eV, $r_m = 1,31$ Å, $G_1 = 2,50$; $G_2 = 0,86$).

Bei Verwendung der Potentiale nach Gl. (1) und (3) ergab sich, daß eine Anpassung an die experimentellen Ergebnisse auch bei Variation von n und m bzw. γ nicht zu erreichen war. Diese Potentiale sind zu eng. Mit dem Potential nach Gl. (4) war

eine Anpassung zu erreichen, wobei wesentlich höhere Werte für γ_0 und I_0 als bei den in Abschn. 2 a erwähnten Untersuchungen mit neutralen Teilchen notwendig waren. Bei diesen hohen Werten für γ_0 und I_0 verläuft jedoch das Potential in der Umgebung des Minimums unnatürlich flach (man verwendete keine zweite Modifikation für $\varrho > 1$). Daher wurden zur Auswertung schließlich nur noch die Potentiale nach Gl. (5) und Gl. (6) herangezogen. Mit beiden Potentialen ließ sich gleich gute Anpassung erreichen.

Nun sei noch auf die oben bereits gestellte Frage der Genauigkeit in der Bestimmung von r_m eingegangen. Abb. 9 zeigt verschiedene Potentiale nach Gl. (6). Man hielt den rechten Teil des reduzierten Potentials ($\varrho \geq 1$) konstant ($G_1 G_2 = \text{const}$) und

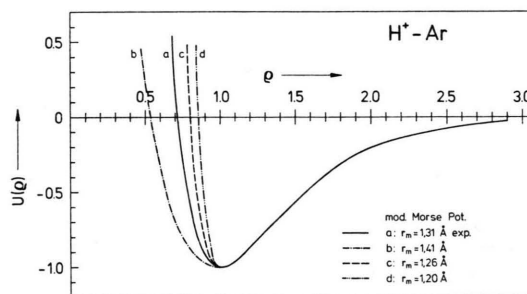


Abb. 9. Änderung des Potentialverlaufs [Gl. (6)] für $\varrho < 1$ bei Variation von G_1 und konstantem Produkt $G_1 \cdot G_2$ (anziehender Teil unverändert). Die mit diesen Potentialen ermittelten Gleichgewichtsabstände sind rechts unten angegeben.

variierte den linken Teil, indem man verschiedene Werte für G_1 verwendete. Für jedes Potential wurde die wellenmechanische Rechnung durchgeführt und r_m bestimmt. Den Wert für r_m findet man rechts unten in der Abbildung angegeben. Man erkennt, daß r_m sich bei Übergang vom extrem weichen Potential nach Kurve b zum harten nach Kurve d nur um ca. 20% verändert. Der Verlauf des repulsiven Potentialzweiges wirkt sich also nicht sehr stark auf die Bestimmung von r_m aus. Die Kurve a in Abb. 9 entspricht einem mittleren Potentialverlauf zwischen den Extremen d und b; man benutzte hier einen Verlauf des repulsiven Potentialzweiges nach ab-initio-Rechnungen von ROACH und KUNTZ¹⁹. Dieser Verlauf für $\varrho < 1$ wurde auch zur Anpassung des modifizierten Morse-Potentials an die Meßergebnisse benutzt. Der Fehler in r_m dürfte daher $\pm 5\%$ nicht übersteigen.

¹⁹ A. C. ROACH u. P. J. KUNTZ, Chem. Comm. 1970, 1336.

6. Diskussion

Abb. 10 zeigt verschiedene Potentiale in absoluten Einheiten:

a) das modifizierte Morse-Potential bester Anpassung mit $G_1 = 2,50$ und $G_2 = 0,86$;

b) das modifizierte Lennard-Jones-Potential bester Anpassung mit $g_1 = 1$, $g_2 = 0,2$, $g_3 = 0$, $L = 5$, $n = 5$, $m = 4$;

c) das von ROACH und KUNTZ errechnete Potential¹⁹;

d) das Polarisationspotential nach Gl. (2).

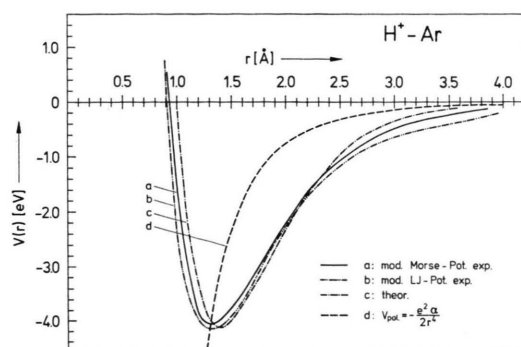


Abb. 10. Potentiale für beste Anpassung nach Gl. (5) und Gl. (6) (Kurve b bzw. a). c: Potential nach Roach und Kuntz. d: Polarisationspotential nach Gl. (2).

Die beiden aus den experimentellen Daten ermittelten Potentiale stimmen im Bereich $1 < \rho < 2,5$ gut überein. Für die beiden Potentialansätze wurden folgende Größenparameter bestimmt:

$\varepsilon = 4,04$ eV; $r_m = 1,31$ Å für das modifizierte Morse-Potential,

$\varepsilon = 4,14$ eV; $r_m = 1,32$ Å für das modifizierte Lennard-Jones-Potential.

Größenparameter und Potentialverlauf hängen also praktisch nicht von dem verwendeten analytischen Potentialansatz ab. Unter Berücksichtigung aller Fehlermöglichkeiten geben wir an:

$$\varepsilon = (4,04 \pm 0,1) \text{ eV}, \quad r_m = (1,31 \pm 0,07) \text{ Å}.$$

Roach und Kuntz erhalten aus ihrer ab-initio-Rechnung: $\varepsilon = 4,10$ eV, $r_m = 1,38$ Å. Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit unseren überein; der Potentialverlauf stimmt mit den beiden experimentell gefundenen im Bereich $1 < \rho < 2,0$ recht

gut überein. Für $\rho > 2,0$ verläuft das theoretische Potential merklich steiler als die beiden experimentellen. Aus Abb. 10 erkennt man ferner, daß der Polarisationsanteil V_{pol} [Gl. (2)] erst für $\rho > 3$ einen wesentlichen Beitrag zum Gesamtpotential liefert. Da wir aus den Messungen der Regenbogenstruktur das Potential nur bis $\rho \approx 2,5$ bestimmen können, brauchte der verwendete analytische Potentialansatz für große r nicht proportional zu $1/r^4$ abzufallen.

In der vorangegangenen Notiz haben wir über eine vorläufige Auswertung der Messungen nach der halbklassischen Methode berichtet. Da ε unter Benutzung des zu schmalen Potentials nach Gl. (3) gemäß den Daten von IOUP und THOMAS⁶ nach Abb. 2 bestimmt worden war, ergab sich ein viel zu kleiner Wert. CHAMPION⁸ et al. haben kürzlich Streuversuche, in denen die Feinstruktur nicht aufgelöst werden konnte, unter Verwendung eines zu engen Potentials nach der Partialwellenmethode ausgewertet. Sie erhielten ebenfalls einen zu kleinen Wert für ε von 3,0 eV und einen viel zu großen Wert für r_m von 2,90 Å. Abb. 11 vermittelt einen

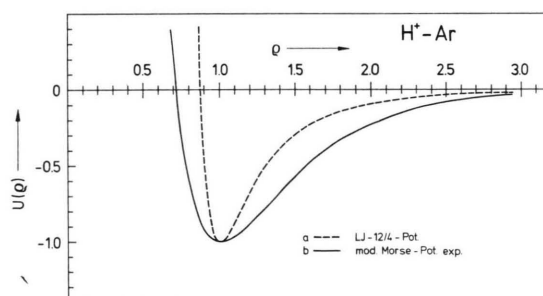


Abb. 11. Vergleich des reduzierten Potentials bester Anpassung nach Gl. (6) mit dem 12-4-Potential nach Gl. (1).

Eindruck von dem erheblichen Unterschied in der Breite zwischen dem hier ermittelten Potential bester Anpassung nach Gl. (6) und einem 12-4-Potential nach Gl. (1), wie es bei früheren Rechnungen verwendet worden ist. Ältere experimentelle und theoretische Untersuchungen²⁰⁻²² ergaben ebenfalls zu geringe Werte für ε ; CHUPKA und RUSSELL²² jedoch haben als obere Grenze für die Potentialtiefe einen Wert von 4,5 eV angegeben.

²⁰ W. KAUL, U. LAUTERBACH u. R. TAUBERT, Z. Naturforsch. **16a**, 624 [1961].

²¹ T. F. MORAN u. L. FRIEDMAN, J. Chem. Phys. **40**, 860 [1964].

²² W. A. CHUPKA u. M. E. RUSSELL, J. Chem. Phys. **49**, 5426 [1968].

Wird der klassische Regenbogenwinkel nach Gl. (7) mit dem Potential nach Gl. (6) und den optimalen Formparametern berechnet, so erhält man die bereits erwähnte Kurve c in Abb. 2. Der aus dieser Kurve nach der halbklassischen Vorschrift (43,88%-Abfall) ermittelte Wert für r_m stimmt mit dem oben angegebenen Wert auf 5% überein.

Aus den ermittelten Potentialparametern kann man die Wärmetönungen der beiden bekannten Ion-Molekül-Reaktionen bestimmen:



Die Dissoziationsenergie $D(\text{H}^+ - \text{Ar})$ ist um die Nullpunktsenergie $\frac{1}{2} h \nu$ kleiner als die Potentialtopftiefe. Die Nullpunktsenergie ist experimentell nicht bekannt. Sie wurde aus dem Potential nach Kurve b

in Abb. 10 zu ca. 0,2 eV errechnet ($\frac{1}{2} h \nu \approx 0,18$ eV für das isoelektronische Molekül HCl). Damit ergibt sich $D(\text{H}^+ - \text{Ar}) = 3,84$ eV und unter Berücksichtigung der Ionisierungsenergien von Ar und H:

$$D(\text{Ar}^+ - \text{H}) = 6,00 \text{ eV}.$$

Mit den Werten

$$D(\text{H} - \text{H}) = 4,47 \text{ eV} \quad \text{und} \quad D(\text{H}^+ - \text{H}) = 2,65 \text{ eV}$$

erhält man:

$$Q_1 = 1,5 \text{ eV}, \quad Q_2 = 1,2 \text{ eV}.$$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit durch ein Stipendium und Gewährung von Sachmitteln. Ferner gilt unser Dank dem Informatik-Rechenzentrum der TU Berlin für die Bereitstellung von Rechenzeit und Herrn Dipl.-Ing. TH. FRIESE für Entwurf und Bau der Meßelektronik.