

## Streuung von Ionen

### III. Regenbogeneffekt bei der Streuung von $H^+$ an $N_2$ , $CO$ , $CO_2$ , $SF_6$ , $H_2$ und $CH_4$ sowie von $H_2^+$ an $Ar$ und $Kr$

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

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

(Z. Naturforsch. 26 a, 1282—1289 [1971]; eingegangen am 15. Mai 1971)

Differential scattering cross sections of  $H^+$  on various molecules and of  $H_2^+$  on Ar and Kr were measured at various energies between 5 eV and 40 eV. Several rainbows could be resolved for the systems  $H^+ \cdot N_2$ ,  $H^+ \cdot CO$ ,  $H^+ \cdot CO_2$  and  $H^+ \cdot SF_6$ . In the case of  $H^+ \cdot H_2$ , secondary rainbows could be traced at higher energies (30 eV). Only the primary rainbow was observed for  $H^+ \cdot CH_4$ . The  $H_2^+ \cdot Ar$  and  $H_2^+ \cdot Kr$  systems also yielded rainbow structures. Broad additional maxima appeared at large angles for  $H_2^+ \cdot Kr$  which were attributed to the crossing of potential curves. The rapid oscillations could not be observed. The measured differential cross sections for the systems  $H^+ \cdot N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SF_6$  and  $H_2$  were fitted by a procedure described in part I using a simple Morse potential. The equilibrium distances  $r_m$  were estimated from the relation  $r_m = 0.7 \cdot r_g$  ( $r_g$ : gas-kinetic radius of the molecule) which was found to hold approximately for the  $H^+$ -noble gas systems.

The following potential depths  $\varepsilon$  were obtained: 4.15 eV for  $N_2 \cdot H^+$ ; 4.70 eV for  $CO \cdot H^+$ ; 5.10 eV for  $CO_2 \cdot H^+$ ; 3.66 eV for  $SF_6 \cdot H^+$ ; 4.04 eV for  $H_2 \cdot H^+$ . These values are averages because of the anisotropy of the potentials. The potential depth for the  $H^+ \cdot H_2$  system is little smaller than the theoretical value of 4.56 eV. This is attributed to nontriangular configurations in the scattering process. The scattering experiments with the system  $H^+ \cdot CH_4$  were evaluated classically.  $\varepsilon$  ( $H^+ \cdot CH_4$ ) was found to be 3.8 eV only. The large difference to the theoretical value  $\varepsilon = 5.45$  eV is explained by the inadmissibility of the scattering process with respect to the movement of the H atoms in methane.

$\varepsilon$  ( $Ar \cdot H_2^+$ ) and  $\varepsilon$  ( $Kr \cdot H_2^+$ ) were found to be  $(1.3 \pm 0.2)$  eV and  $(1.1 \pm 0.2)$  eV, respectively. Energy level diagram are discussed for the ion-molecule reactions  $Ar^+ (Kr^+) + H_2 \rightarrow ArH^+ (KrH^+) + H$  including the  $ArH_2^+$  and  $KrH_2^+$  intermediate states. They show that most of the reaction energy becomes free in the approach of the reactants  $Ar^+ + H_2$ . This effect is less pronounced for the  $Kr^+ ({}^2P_{1/2}) + H_2$ -reaction and even a small threshold energy exists for the  $Kr^+ ({}^2P_{3/2}) + H_2$ -reaction.

#### 1. Einleitung

In zwei vorangegangenen Mitteilungen wurde über die elastische Streuung von Protonen an Edelgasen und von  $He^+$ -Ionen an Helium im Energiebereich von 3 eV bis 80 eV berichtet<sup>1,2</sup>. Es war bei diesen Untersuchungen möglich, die Regenbogenstruktur und die überlagerte Feinstruktur im differentiellen Wirkungsquerschnitt aufzulösen. Wenn beide Strukturen beobachtet werden, lassen sich recht gute Angaben über das Wechselwirkungspotential der Stoßpartner machen, d. h. über Tiefe und Breite des Potentialtopfes sowie über den Gleichgewichtsabstand. Im folgenden wird über Versuche zur Streuung von Protonen an den polyatomaren Systemen  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $SF_6$ ,  $H_2$  und

$CH_4$  berichtet sowie über die Streuung von  $H_2^+$  an Argon und Krypton.

Bei der Streuung von  $H^+$  an Edelgasen ist das Wechselwirkungspotential kugelsymmetrisch, bei der Streuung an polyatomaren Targets jedoch abhängig von der Orientierung des Moleküls in bezug auf die Richtung des einfallenden Ions. Ein anisotropes Potential dürfte entsprechend auch bei der Streuung von  $H_2^+$  an Argon und Krypton vorliegen. Bevor auf die experimentellen Ergebnisse eingegangen wird, seien im Abschnitt 2 einige Bemerkungen über die Streuung an Molekülen gemacht. Die Experimente wurden mit der früher beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Auswertung erfolgte durch Anpassung des nach der Partialwellenmethode in WKB-Näherung berechneten differentiellen Wir-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. HENGLER, Sektor Strahlenchemie, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, D-1000 Berlin 39, Glienicker Straße 100.

- 1 H.-U. MITTMANN, H.-P. WEISE, A. DING u. A. HENGLER, Z. Naturforsch. 26 a, 1112 [1971].
- 2 H.-P. WEISE, H.-U. MITTMANN, A. DING u. A. HENGLER, Z. Naturforsch. 26 a, 1122 [1971].



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.

kungsquerschnittes an die Meßergebnisse. Dabei wurde ein analytischer Potentialansatz benutzt, dessen Parameter variiert wurden<sup>1</sup>.

## 2. Vorbemerkungen

Die Streuung von neutralen Atomen an Molekülen im thermischen Energiebereich ist bereits mehrfach experimentell<sup>3-11</sup> und theoretisch<sup>12-22</sup> untersucht worden. Im Vergleich zur Streuung in einem kugelsymmetrischen Potential ergab sich eine Dämpfung der Oszillationen im totalen und im differentiellen Wirkungsquerschnitt. Neben der Anisotropie des Potentials können Rotationsanregung, chemische Reaktion beim Stoß sowie die Zeitabhängigkeit des Potentials auf Grund von Schwingungen des Targetmoleküls zur Dämpfung beitragen.

Mit zunehmender Anisotropie des Potentials werden die Oszillationen gedämpft und in ihrer Winkellage verschoben<sup>12</sup>. Außerdem sollte zwischen dem Winkel  $\Theta = 0$  und dem Winkel  $\Theta_R$  des primären Regenbogens ein sehr breites Maximum auftreten, der sogen. Glorienregenbogen<sup>12</sup>. Bei großer Anisotropie sollte auf der Schattenseite des primären Regenbogens eine breite Schulter auftreten; diesen Effekt hat man bei der Streuung von K, Rb und Cs an CH<sub>3</sub>I beobachtet und zur Bestimmung der Anisotropie des Potentials benutzt<sup>7</sup>.

Wenn eine chemische Reaktion nur bei kleinen Stoßparametern möglich ist, fällt der Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung auf der Schattenseite des primären Regenbogens stärker ab als bei rein elastischer Streuung<sup>7, 9-11</sup>. Können Reaktionen schon bei größeren Stoßparametern eintreten, die zur Regenbogenstreuung beitragen, so werden die Regenbogenoszillationen verschoben und gedämpft<sup>7, 9, 21</sup>; bei großen Reaktionsquerschnitten kann die Regen-

bogenstruktur völlig verschwinden. Die Schwingungen des Targetmoleküls führen zu einer periodischen Veränderung der Polarisierbarkeit; die dadurch bedingte Zeitabhängigkeit des Wechselwirkungspotentials trägt ebenfalls zur Dämpfung der Oszillationen bei<sup>22</sup>.

Die geschilderten Effekte können auch bei der Streuung von Ionen an Molekülen auftreten. Hinzu kommt Schwingungsanregung der Moleküle, elektronische Anregung und Ladungsübertragung. Eine merkliche Störung der Regenbogenstruktur ist jedoch nur dann zu erwarten, wenn die genannten Prozesse bei solchen Stoßparametern (annähernd gleich dem Abstand nächster Annäherung) stattfinden können, die zur Regenbogenstreuung beitragen. Kleinere Stoßparameter (große Radialenergie, kleine Zentrifugalenergie) führen zu Ablenkwinkeln, die größer sind als  $\Theta_R$ . Eine Störung der Regenbogenstruktur durch elektronische Anregung oder durch Ladungsaustausch mit einem Zustand, der energetisch höher liegt als der Ausgangszustand, ist also nicht zu erwarten, da die benötigte Energie (mehrere eV) erst bei sehr kleinen Stoßparametern übertragen werden kann. Liegt der ladungsausgetauschte Zustand tiefer als der Ausgangszustand, wird die Regenbogenstruktur nur dann gestört, wenn der Kreuzungspunkt der beiden Potentialkurven bei großen Abständen liegt (z. B.: Ausgangszustand anziehend, ladungsausgetauschter Zustand abstoßend).

Bei den Geschwindigkeiten der einfallenden H<sup>+</sup>-bzw. H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen im untersuchten Energiebereich (5 eV – 40 eV) ist die Stoßzeit, die man bei einer Wechselwirkungsstrecke von einigen Å errechnet, von der Größenordnung 10<sup>-14</sup> sec, d. h. viel kleiner als die Zeit von ca. 10<sup>-12</sup> sec für eine Rotationsperiode der Moleküle und vergleichbar mit der Zeit für eine Schwingung. Die Anisotropie des Poten-

<sup>3</sup> R. K. B. HELBING u. E. W. ROTHE, J. Chem. Phys. **48**, 3945 [1968].

<sup>4</sup> E. W. ROTHE u. R. K. B. HELBING, J. Chem. Phys. **50**, 3531 [1969].

<sup>5</sup> E. W. ROTHE u. R. K. B. HELBING, J. Chem. Phys. **53**, 1555 [1970].

<sup>6</sup> E. W. ROTHE u. R. K. B. HELBING, J. Chem. Phys. **53**, 2501 [1970].

<sup>7</sup> R. M. HARRIS u. J. F. WILSON, J. Chem. Phys. **54**, 2088 [1971].

<sup>8</sup> R. M. DÜREN, Dissertation, Albert-Ludwig-Universität, Freiburg (Br.) 1969.

<sup>9</sup> E. HUNDAUSEN u. H. PAULY, Z. Physik **187**, 305 [1965].

<sup>10</sup> E. F. GREENE, A. L. MOURSUND u. J. ROSS, Adv. Chem. Phys. **10**, 135 [1966].

<sup>11</sup> J. R. AIREY, E. F. GREENE, G. P. RECK u. J. ROSS, J. Chem. Phys. **46**, 3295 [1967].

<sup>12</sup> R. J. CROSS JR., J. Chem. Phys. **52**, 5703 [1970].

<sup>13</sup> R. J. CROSS JR., J. Chem. Phys. **50**, 1036 [1969].

<sup>14</sup> R. FELTON, J. ROSS u. R. J. CROSS JR., J. Chem. Phys. **50**, 1038 [1969].

<sup>15</sup> R. J. CROSS JR., J. Chem. Phys. **49**, 1976 [1968].

<sup>16</sup> R. J. CROSS JR., J. Chem. Phys. **47**, 3724 [1967].

<sup>17</sup> R. J. CROSS JR., J. Chem. Phys. **46**, 609 [1967].

<sup>18</sup> C. NYELAND u. J. ROSS, J. Chem. Phys. **49**, 843 [1968].

<sup>19</sup> R. E. OLSON u. R. B. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. **49**, 162 [1968].

<sup>20</sup> J. N. L. CONNOR u. M. S. CHILD, Mol. Phys. **18**, 653 [1970].

<sup>21</sup> B. CH. EU, J. Chem. Phys. **52**, 3021 [1970].

<sup>22</sup> H. L. KRAMER u. P. R. LE BRETON, J. Chem. Phys. **47**, 3367 [1967].

tials wird deshalb voll wirksam werden und die Regenbogenoszillationen und die überlagerten feinen Oszillationen dämpfen. Wäre die Rotationsperiode klein gegen die Stoßzeit, so würde sich die Anisotropie des Potentials ausmitteln. Die Streuung würde dann an einem praktisch kugelsymmetrischen Potential erfolgen, d. h. es sollte keine Dämpfung auftreten.

Da die Übertragung von Schwingungsenergie innerhalb eines Moleküls etwa die Zeit einer Schwingungsperiode erfordert, erscheint die Modellvorstellung gerechtfertigt, daß das einfallende Proton (Masse  $M_1$ ) mit einem „quasi-freien“ Atom (Masse  $M_2$ ) des Moleküls zusammenstößt. Es läßt sich leicht zeigen, daß die an dieses Atom übertragene Energie

$$\Delta E \approx E_L (M_1/M_2) \Theta^2 \quad (1)$$

ist, wobei  $E_L$  die Energie des einfallenden Teilchens im Laborsystem und  $\Theta$  der Streuwinkel im Laborsystem bedeuten. Diese Beziehung gilt in guter Näherung bei kleinen Winkeln  $\Theta$ . Die so übertragene Energie wird teilweise zur translatorischen Bewegung des gesamten Moleküls verwendet, teilweise zur Rotationsschwingungsanregung. Der letztere Anteil beträgt:

$$U = \Delta E \cdot M_R / (M_2 + M_R), \quad (2)$$

wobei  $M_R$  die Masse des Restes des Moleküls ist. Die Anregung einer Schwingung der Energie  $h\nu$  ist nur dann möglich, wenn  $U \geq h\nu$ . Der so ermittelte Wert für  $U$  stellt eine obere Grenze dar, denn alle Atome des Moleküls liefern einen Beitrag zum Wechselwirkungspotential und somit wird Energie auf mehrere Atome übertragen [größeres  $M_2$  in Gl. (1), kleineres  $M_R$  in Gl. (2)]. Bei gegebenem Ablenkwinkel ist also die wirklich übertragene Energie kleiner, als mit Hilfe des Modells abgeschätzt [Gl. (1)]. Die Regenbogenwinkel sind um so größer, je niedriger die Energie des einfallenden Ions ist. Näherungsweise gilt:

$$\Theta = C/E_L. \quad (3)$$

Die Konstante  $C$  hängt von der Art der Stoßpartner und von der Ordnung des Regenbogenextremums ab. Der Energieverlust  $\Delta E_R$ , der mit der Streuung in das primäre Regenbogenmaximum verbunden ist, ergibt sich somit aus Gl. (1) und (3) zu:

$$\Delta E_R = C_R (M_1/M_2) \Theta_R. \quad (4)$$

Bei Streuung in die Umgebung von  $\Theta_R$  ist die übertragene Energie um so kleiner, je kleiner  $\Theta_R$ , d. h.

je größer die Energie des einfallenden Teilchens ist; bei genügend hoher Energie sollte daher die Schwingungsanregung des Moleküls innerhalb des Winkelbereichs der Regenbögen nicht eintreten. Diese Überlegung erscheint wichtig, da sie eine geringere Dämpfung der Regenbogenstruktur bei höherer Energie des einfallenden Ions erwarten läßt.

### 3. Streuung von Protonen an Molekülen

#### a) Experimentelle Ergebnisse

Mehrere gut aufgelöste Regenbogenmaxima wurden bei der Streuung von Protonen an  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $SF_6$  beobachtet. Abb. 1–4 zeigen die Streu-

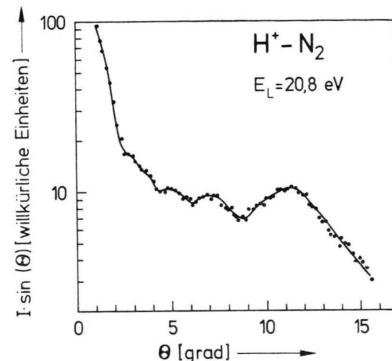


Abb. 1. Differentieller Wirkungsquerschnitt für die Streuung von  $H^+$  an  $N_2$  (Lab.-System).

intensität als Funktion des Streuwinkels im Laborsystem. Bei dem System  $H^+ - H_2$  konnten sekundäre Regenbögen erst für  $E_L > 30$  eV registriert werden. Bei der Streuung an  $CH_4$  trat nur noch der primäre

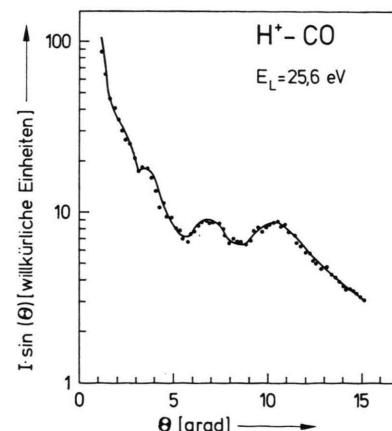


Abb. 2. Differentieller Wirkungsquerschnitt für die Streuung von  $H^+$  an  $CO$  (Lab.-System).

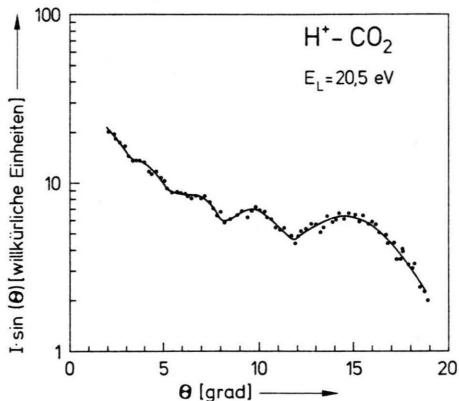


Abb. 3. Differentieller Wirkungsquerschnitt für die Streuung von  $H^+$  an  $CO_2$  (Lab.-System).

Regenbogen als schwach ausgeprägtes Maximum im differentiellen Wirkungsquerschnitt auf. Mit Hilfe einer Gegenspannung, die nur um ca. 0,5 V niedriger war als die Energie der einfallenden Protonen, wurden alle stark unelastisch gestreuten Teilchen abgetrennt. In Abb. 5 sind die Winkel der Regenbogenextrema als Funktion der Energie  $E_C$  für die Streuung an  $N_2$  aufgetragen. Der Kurvenverlauf kann in guter Näherung durch Gl. (3) beschrieben werden. Dasselbe ergab sich auch für die Systeme  $H^+ - CO$ ,  $H^+ - CO_2$ ,  $H^+ - SF_6$  und für  $H^+ - H_2$  bei  $E_L > 30$  eV.

Beim Vergleich der Abb. 1 – 4 mit den Kurven für die Streuung von Protonen an Edelgasen ergibt sich folgendes:

1. Die Regenbogenextrema sind weniger gut ausgeprägt als bei den Edelgasen.
2. Eine Feinstruktur ist in keinem Falle bei molekularen Targets zu beobachten.

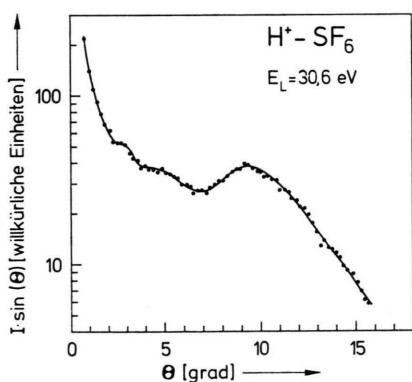


Abb. 4. Differentieller Wirkungsquerschnitt für die Streuung von  $H^+$  an  $SF_6$  (Lab.-System).

3. Im Bereich kleiner Winkel erscheinen bei vergleichbarer Energie weniger sekundäre Regenbögen als im Fall der  $H^+$ -Edelgas-Systeme.

Bei der Streuung an  $N_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  ist Schwingungsanregung der Targetmoleküle nicht möglich wegen des kleinen Massenverhältnisses  $M_1/M_2$  [Gl. (1)]. Aus Abb. 5 entnimmt man beispielsweise, daß der maximale Energieverlust im Winkelbereich der Regenbogenstruktur bei der Streuung an  $N_2$  ca. 0,13 eV beträgt ( $E_L = 10$  eV;  $\theta_R = 0,43$  rad). Für die Energie zur Anregung des Moleküls ergibt sich aus Gleichung (2):  $U = 0,065$  eV. Die Energie eines Schwingungsquants des  $N_2$ -Moleküls beträgt dagegen 0,29 eV. Beim  $SF_6$ -Molekül sind mehrere Schwingungsformen mit wesentlich kleineren Quanten möglich, die durch die Protonen angeregt werden können.

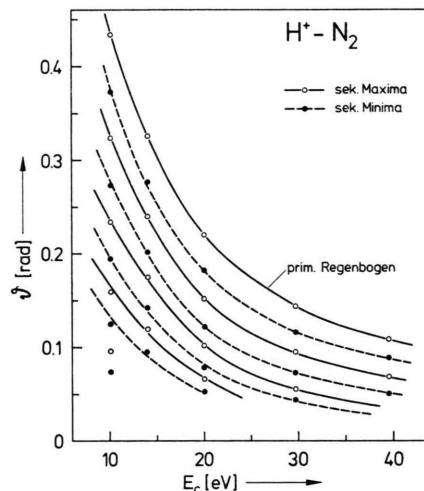


Abb. 5. Winkel des primären und der sekundären Regenbögen in Abhängigkeit von der relativen kinetischen Energie  $E_C$  für die Streuung von  $H^+$  an  $N_2$ .

Dies könnte vielleicht erklären, weshalb die sekundären Regenbögen hier stärker gedämpft sind als bei den drei zuvor genannten Targetmolekülen, obgleich Schwefelhexafluorid eine annähernd kugelsymmetrische Struktur hat. Bei den ersten drei Systemen ist die Dämpfung der Regenbogenoszillationen im wesentlichen auf die Anisotropie des Potentials und die damit verbundene Rotationsanregung zurückzuführen.

Im Fall  $H^+ - H_2$  ergibt sich, daß Schwingungsanregung im Bereich der Regenbogenstruktur erst bei  $E_L < 10$  eV möglich ist. Dies steht in Einklang mit der Tatsache, daß erst bei höheren Energien

sekundäre Regenbögen beobachtet werden konnten. Beim System  $\text{H}^+ - \text{CH}_4$  ist die zur Anregung der inneren Freiheitsgrade zur Verfügung stehende Energie  $U$  praktisch gleich der übertragenen Energie  $\Delta E$ . Aus der Abschätzung folgt, daß in dem gesamten untersuchten Energiebereich Schwingungsanregung möglich sein sollte. Eine zusätzliche Dämpfung der sekundären Regenbögen kann auch durch Ladungsaustausch hervorgerufen werden, da die Energie des Systems  $\text{CH}_4^+ - \text{H}$  um 0,6 eV niedriger ist als die des Systems  $\text{CH}_4 - \text{H}^+$ . Es ist daher verständlich, daß hier nur der primäre Regenbogen beobachtet werden konnte, obwohl das  $\text{CH}_4$ -Molekül annähernd kugelsymmetrisch ist (dies wurde durch Streuung von Alkali-Atomen im thermischen Energiebereich bestätigt<sup>4,8</sup>).

### b) Auswertung

Wie bereits früher diskutiert, lassen sich die Potentialform, die Potentialtopftiefe  $\varepsilon$  und der Gleichgewichtsabstand  $r_m$  nur dann aus Streuexperimenten bestimmen, wenn man die überlagerte Feinstruktur beobachten kann<sup>1</sup>. Ist dies nicht der Fall, kann man entweder die Potentialform vorgeben und  $\varepsilon$  sowie  $r_m$  bestimmen oder einen plausiblen Wert für  $r_m$  annehmen und dann Potentialform und Topftiefe ermitteln. Von der zweiten Möglichkeit soll im folgenden Gebrauch gemacht werden. Zu einem plausiblen Wert für  $r_m$  gelangt man, indem man ein Ergebnis, das bei den Streuversuchen an den  $\text{H}^+$ -Edelgassystemen erhalten wurde<sup>2</sup>, auf die oben beschriebenen Systeme anwendet. Das Verhältnis  $r_m/r_g$  ( $r_g$  = gaskinetischer Radius des Edelgasatoms) ist für alle  $\text{H}^+$ -Edelgassysteme annähernd gleich 0,7. Unter Benutzung desselben Faktors wurden aus den gaskinetischen Radien der Moleküle folgende  $r_m$ -Werte für die  $\text{H}^+$ -Molekül-Systeme ermittelt:

$$\begin{aligned} r_m &= 1,32 \text{ \AA} & \text{für } \text{H}^+ - \text{N}_2, \\ r_m &= 1,14 \text{ \AA} & \text{für } \text{H}^+ - \text{CO}, \\ r_m &= 1,21 \text{ \AA} & \text{für } \text{H}^+ - \text{CO}_2, \\ r_m &= 1,74 \text{ \AA} & \text{für } \text{H}^+ - \text{SF}_6, \\ r_m &= 0,87 \text{ \AA} & \text{für } \text{H}^+ - \text{H}_2. \end{aligned}$$

Da diese Abstände nicht sehr genau sein können, wurde bei der Auswertung  $r_m$  um diese Werte variiert.

Als analytischer Potentialansatz wurde ein einfaches Morse-Potential benutzt:

$$V(\varrho) = \varepsilon \{ \exp(2G[1-\varrho]) - 2 \exp(G[1-\varrho]) \}, \quad (5)$$

wobei  $\varrho = r/r_m$  den reduzierten Abstand der Stoßpartner bedeutet. Der Parameter  $G$  bestimmt die Breite des Potentialtopfes; je größer  $G$ , desto enger ist der Topf. Die Verwendung eines kugelsymmetrischen Potentialansatzes erschien gerechtfertigt, da die Beobachtung von sekundären Regenbögen darauf hinweist, daß die Anisotropie des Potentials nicht sehr groß sein kann. Auf die Verwendung eines modifizierten Morse-Potentials mit zwei Formparametern, das sich zur Beschreibung der Streuung von  $\text{H}^+$  an Edelgasen und von  $\text{He}^+$  an  $\text{He}$  als geeignet erwiesen hatte<sup>1,2</sup>, wurde verzichtet, da die zusätzliche Information aus der überlagerten Feinstruktur fehlt. Für einen gegebenen Wert von  $r_m$  wurde die Rechnung durch Variation von  $G$  und  $\varepsilon$  so lange durchgeführt, bis die Regenbogenstruktur mit der experimentell beobachteten übereinstimmte. Dieses Anpassungsverfahren wurde für verschiedene  $r_m$ -Werte wiederholt. Es ergab sich ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen  $r_m$  und  $\varepsilon$  bzw.  $r_m$  und  $G$ . Abb. 6 zeigt die Auftragung von  $\varepsilon$  und  $G$  gegen  $r_m$  für die Systeme  $\text{H}^+ - \text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{H}_2$ . Die Pfeile kennzeichnen die aus den gaskinetischen Radien der Moleküle berechneten  $r_m$ -Werte. Mit diesen Werten ergeben sich folgende Potentialtiefen (s. S. 1287):

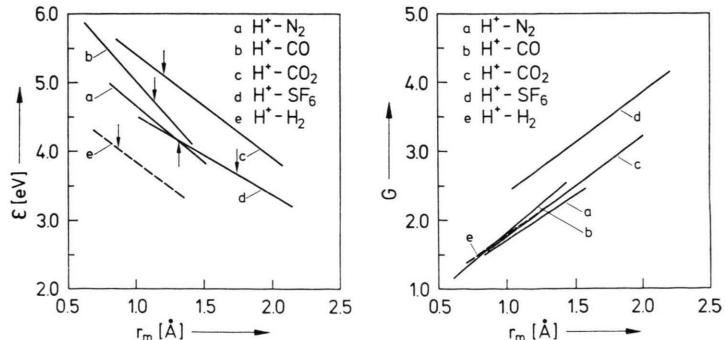


Abb. 6. Abhängigkeit der errechneten Potentialtopftiefe (links) und des Formparameters (rechts) vom angenommenen Gleichgewichtsabstand. Pfeile: wahrscheinlichste  $r_m$ -Werte, errechnet aus den gaskinetischen Radien der Targetmoleküle.

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(H^+ - N_2) &= (4,15 \pm 0,40) \text{ eV}, \\
 \varepsilon(H^+ - CO) &= (4,70 \pm 0,50) \text{ eV}, \\
 \varepsilon(H^+ - CO_2) &= (5,10 \pm 0,40) \text{ eV}, \\
 \varepsilon(H^+ - SF_6) &= (3,66 \pm 0,50) \text{ eV}, \\
 \varepsilon(H^+ - H_2) &= (4,04 \pm 0,30) \text{ eV}.
 \end{aligned}$$

Die Fehler folgen aus Abb. 6 links, wenn man für  $r_m$  eine Ungenauigkeit von  $\pm 20\%$  annimmt. Diese Potentialtiefen sind Durchschnittswerte entsprechend der Mittelung über die Anisotropie des Potentials. Da sich während der kurzen Wechselwirkungszeit nicht die räumliche Konfiguration des Systems  $H^+ - \text{Molekül}$  einstellen kann, die der niedrigsten Energie entspricht, sind die oben angegebenen  $\varepsilon$ -Werte nur untere Grenzen für die Potentialtiefen im Gleichgewichtszustand.

Für die Potentialfläche des  $H_3^+$ -Moleküls liegen genaue ab-initio-Rechnungen vor<sup>23, 24</sup>. Polanyi et al. finden:  $\varepsilon(H_2 - H^+) = 4,56$  eV für die Dreieckskonfiguration und  $\varepsilon(H_2 - H^+) = 2,87$  eV für kollineare Anordnung. Der experimentell gefundene Wert  $\varepsilon = 4,04$  eV liegt näher an dem theoretischen Wert für die Dreieckskonfiguration. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß beim Stoßvorgang die dreieckige Anordnung häufiger realisiert ist als die kollineare.

Die Ergebnisse der Streuversuche von  $H^+$  an  $CH_4$  ließen sich nicht in der geschilderten Weise auswerten, da keine sekundären Regenbögen beobachtet wurden. Einen Wert für  $\varepsilon$  kann man aus der Winkellage des primären Regenbogens (bzw. dem 43,88% Abfall der Intensität auf der Schattenseite) abschätzen, indem man Kurve c in Abb. 2 von Ref. <sup>1</sup> benutzt. Diese Kurve gibt die Lage des klassischen Regenbogenwinkels als Funktion des Verhältnisses  $E_c/e$  für ein modifiziertes Morse-Potential wieder, mit dem die Streuung von  $H^+$  an Ar gut beschrieben werden konnte. Auf diese Weise erhält man:

$$\varepsilon(H^+ - CH_4) = 3,80 \text{ eV}.$$

Dieser Wert ist beträchtlich niedriger als die Dissoziationsenergie  $D(CH_4 - H^+) \geq 5,1$  eV, die man aus dem Ablauf der bekannten Ion-Molekül-Reaktion  $CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$  errechnet [mit  $D(CH_3 - H) = 4,4$  eV,  $I(H) = 13,6$  eV und  $I(CH_4) = 13,0$  eV]. Eine ab-initio-Rechnung für das System  $CH_5^+$  hat einen Wert von 5,45 eV für die Pro-

tonenaffinität des  $CH_4$ -Moleküls ergeben<sup>25</sup>. Der zu niedrige experimentelle Wert ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Gleichgewichtskonfiguration während des Stoßes nicht erreicht wird.

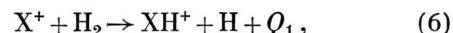
### c) Dissoziationsenergien und Wärmetonungen

Aus den angegebenen Werten für  $\varepsilon$  lassen sich die Dissoziationsenergien  $D(H^+ - X)$  und  $D(H - X^+)$  berechnen, wenn man die Nullpunktenergie  $h\nu/2$  der  $H^+ - X$ -Schwingung kennt.  $h\nu$  ist für diese Systeme nicht bekannt, jedoch erscheint ein Wert von 0,3 eV plausibel. Dann gilt:

$$D(H^+ - X) = \varepsilon(H^+ - X) - 0,15 \text{ eV}$$

$$\text{und} \quad D(H - X^+) = D(H^+ - X) + \Delta I,$$

wobei  $\Delta I$  die Differenz der Ionisierungsenergien  $I(X) - I(H)$  ist. In Tab. 1 sind einige Dissoziationsenergien angeführt. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Wärmetonungen der bekannten Ion-Molekül-Reaktionen vom Typ



ausrechnen.  $Q_1$  und  $Q_2$  sind ebenfalls in der Tabelle angegeben. Der Fehler von  $Q_1$  und  $Q_2$  ist durch die Unsicherheit der  $\varepsilon$ -Werte gegeben.

Tab. 1. Dissoziationsenergien für verschiedene  $H^+$ -Molekül-Systeme und Wärmetonungen einiger Ion-Molekül-Reaktionen.

Molekül	$D(X - H^+)$ [eV]	$D(X^+ - H)$ [eV]	Ion-Molekül-Reakt. [Gln. (6) u. (7)]	
			$Q_1$ [eV]	$Q_2$ [eV]
$(N_2 - H)^+$	4,0	5,91	1,4	1,3
$(CO - H)^+$	4,55	5,05	0,5	1,9
$(CO_2 - H)^+$	4,95	5,12	0,6	2,3

### 4. Streuung von $H_2^+$ an Ar und Kr

#### a) Experimentelle Ergebnisse

Abb. 7 zeigt den differentiellen Wirkungsquerschnitt für jeweils zwei Energien  $E_L$  des einfallenden  $H_2^+$ -Ions. Die Pfeile deuten auf Maxima hin, die auf Grund ihrer Intensitätsverhältnisse und ihrer Energieabhängigkeit als Regenbögen gedeutet wer-

<sup>23</sup> I. G. CSIZMADIA, R. E. KARI, J. C. POLANYI, A. C. ROACH u. M. A. ROBB, J. Chem. Phys. **52**, 6205 [1970].

<sup>24</sup> W. KUTZELNIGG, R. AHLRICHS, I. LABIB-ISKANDER u. W. A. BINGEL, Chem. Phys. Letters **1**, 447 [1967].

<sup>25</sup> V. DYCKMONS, V. STAEMMLER u. W. KUTZELNIGG, Chem. Phys. Letters **5**, 361 [1970].

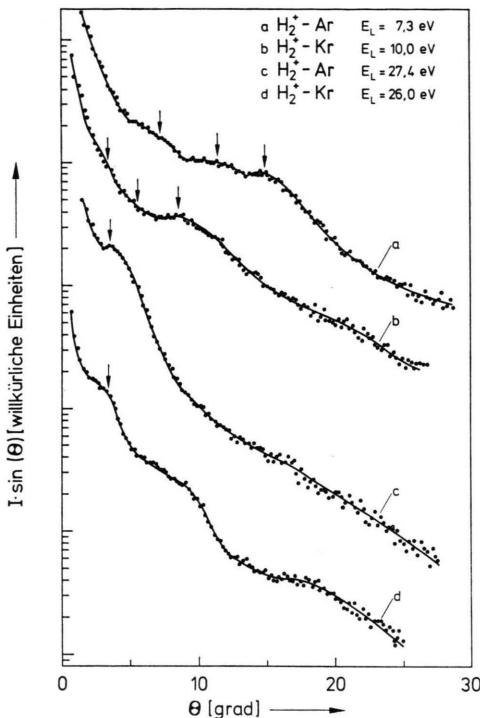


Abb. 7. Differentieller Wirkungsquerschnitt für die Streuung von  $\text{H}_2^+$  an Argon und Krypton bei jeweils zwei Energien (Lab.-System).

den. Bei der Streuung von  $\text{H}_2^+$  an Ar bei 7,30 eV sind drei Maxima zu erkennen (Kurve a), bei 27,4 eV ist nur noch das Maximum des primären Regenbogens vorhanden (Kurve c). Andeutungen von sekundären Regenbögen sind auch auf der entsprechenden Kurve für das System  $\text{H}_2^+ - \text{Kr}$  bei 10,0 eV zu erkennen (Kurve b). Bei  $E_L = 26,0$  eV ist auch hier nur noch der primäre Regenbogen bei kleinen Streuwinkeln zu sehen. Zusätzlich treten breite Maxima bei viel größeren Winkeln auf (Kurve d), die nicht als Regenbogenstruktur gedeutet werden können (eine Deutung des letzten Maximums in Kurve d als primärer Regenbogen würde zu einem unverhülflich hohen Wert für die Bindungsenergie von  $\text{H}_2^+$  an Kr führen; ferner ist die Streuintensität für einen primären Regenbogen viel zu klein). Wir möchten diese Maxima als Interferenzerscheinung deuten, die durch Kreuzung der Potentialkurven für den Zustand  $\text{H}_2^+ - \text{Kr}$  und den ladungsausgetauschten Zustand  $\text{H}_2 - \text{Kr}^+$  verursacht wird. Die Energie des ladungsausgetauschten Systems liegt unter der des Ausgangszustandes; daher ist eine Kreuzung bei relativ großen Abständen möglich (Zustand  $\text{H}_2^+ - \text{Kr}$  anziehend). Solche Interferenz-

maxima können im Fall  $\text{H}_2^+ - \text{Ar}$  im untersuchten Energie- und Winkelbereich nicht auftreten, da der Zustand  $\text{H}_2 - \text{Ar}^+$  höher liegt als der Ausgangszustand.

### b) Auswertung

Um die Potentialtopftiefe zu erhalten, wurde das bereits oben für das System  $\text{CH}_4 - \text{H}^+$  diskutierte einfache Auswerteverfahren angewandt. Kurve c aus Abb. 2 in Ref. <sup>1</sup> zeigt die Funktion  $\vartheta_R(E_c/\varepsilon)$  für ein sehr breites Morse-Potential, das die Wechselwirkung zwischen einem Proton und einem Edelgasatom gut beschreibt. Kurve b gilt für ein sehr schmales 12–6–4-Potential. Da vermutlich der Potentialverlauf für die Systeme  $\text{H}_2^+ - \text{Ar}$  bzw.  $\text{H}_2^+ - \text{Kr}$  zwischen diesen beiden Extremfällen liegt, wurde die Potentialtiefe aus Kurve b und c bestimmt und als Endergebnis der Mittelwert genommen. Es ergab sich:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\text{H}_2^+ - \text{Ar}) &= (1,3 \pm 0,2) \text{ eV}, \\ \varepsilon(\text{H}_2^+ - \text{Kr}) &= (1,1 \pm 0,2) \text{ eV},\end{aligned}$$

wobei die Fehlerbreite der Differenz zwischen den aus Kurve b und Kurve c ermittelten Potentialtiefen entspricht. Die angegebenen  $\varepsilon$ -Werte sind die über die Anisotropie gemittelten Potentialtiefen.

### c) Diskussion

Die Wärmetonungen  $Q_1$  und  $Q_2$  der Ion-Molekül-Reaktionen



sind aus früheren Streuversuchen zu 1,5 eV bzw. 1,2 eV abgeleitet worden<sup>1</sup>. Mit dem oben angegebenen Mindestwert für das Potential des intermediären  $\text{ArH}_2^+$ -Zustandes kann ein Energieniveauschema angegeben werden, das drei Stufen längs der Reaktionskoordinate beschreibt: Die beiden Ausgangszustände, den Endzustand und den Übergangszustand. Die Breite der Balken in Abb. 8 gibt die Ungenauigkeit in der Lage der Niveaus an. Man erkennt, daß bei Ablauf der Reaktion längs der Koordinate, die durch den  $\text{ArH}_2^+$ -Zwischenzustand führt, die Reaktionsenergie bereits bei der Annäherung der Partner frei wird. Kinematische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Reaktion nach Gl. (8), wie es nach Abb. 8 zu erwarten ist, nicht über einen Komplex verläuft, der länger als eine Rotationsperiode lebt. Vielmehr hat man einen impuls-

ven Mechanismus, der mit gewisse Abweichungen dem Spektator-Stripping-Modell entspricht, bei allen Energien des einfallenden Ions zwischen 1 eV und 100 eV (Lab.-System) beobachten können<sup>26-28</sup>.

Die Reaktion

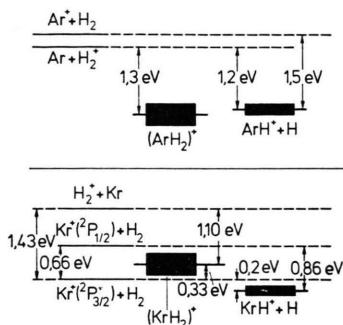


Abb. 8. Energieniveaudiagramm für verschiedene Systeme aus Argon und Wasserstoff (oben) und aus Krypton und Wasserstoff (unten). Die Breite der Balken gibt die Ungenauigkeit in der Lage im Diagramm an.

ist exotherm mit 0,2 eV, wenn sie durch den Kr<sup>+</sup> (2P<sub>3/2</sub>)-Grundzustand ausgelöst wird, und exotherm mit 0,86 eV für Kr<sup>+</sup> (2P<sub>1/2</sub>). Der untere Teil in Abb. 8 zeigt das Energiediagramm unter Benutzung des oben ermittelten Wertes für  $\epsilon(\text{H}_2^+ - \text{Kr})$ . Während die Reaktionsenergie für die Reaktion Kr<sup>+</sup> (2P<sub>1/2</sub>) + H<sub>2</sub> teilweise bei Annäherung der Reaktanden und teilweise beim Auseinanderlaufen der Produkte frei wird, scheint für die Reaktion Kr<sup>+</sup> (2P<sub>3/2</sub>) sogar eine kleine Energieschwelle zu bestehen. Kinematische Untersuchungen zeigten, daß sich die Reaktion auch in bezug auf die Verteilung der Streuintensität des Produkt-Ions von der Reaktion Ar<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> unterscheidet<sup>29</sup>.

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.

<sup>26</sup> K. LACMANN u. A. HENGLEIN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 286 [1965].

<sup>27</sup> Z. HERMAN, J. KERSTETTER, T. ROSE u. R. WOLFGANG, Disc. Faraday Soc. **44**, 123 [1967].

<sup>28</sup> M. CHIANG, E. A. GISLASON, B. H. MAHAN, C. W. TSAO u. A. S. WERNER, J. Chem. Phys. **52**, 2698 [1970].

<sup>29</sup> G. BOSSE, A. DING u. A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. **26 a**, 932 [1971].