

Ion-Molekül-Reaktionen und Ladungsaustausch bei Stößen von O^- auf O_2

D. Vogt, W. Dreves und J. Mischke

I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 32a, 13–16 [1977]; eingegangen am 25. November 1976)

Ion-Molecule Reactions and Charge Transfer in Collisions of O^- on O_2

Investigations of the cross section for the reaction $O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$ have been made for laboratory kinetic energies 0–100 eV. The reaction shows a sharp maximum in the cross section at low energies (5 eV lab.). By the use of the primary ion $^{18}O^-$ it can be shown that above 20 eV (lab.) there is only charge exchange whereas in the lower energy region ion-molecule-reactions as well as charge exchange occur. The reaction $O^- + O_2 \rightarrow O^+ + \dots$ has also been observed above 27 eV (lab.).

Der Wirkungsquerschnitt der Reaktion $O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$ wurde bereits von verschiedenen Autoren^{1–4} gemessen. Diese Ergebnisse sind in der Abb. 1a dargestellt. Gemeinsam ist den Querschnitten ein Maximum bei ca. 5 eV, ein Minimum zwischen 10 und 20 eV und ein ansteigendes Verhalten, das bei ca. 100 eV zu einem weiteren Maximum führt. Messungen bei höheren Energien zeigen ein drittes Maximum bei ca. 5 keV^{5,6}.

Die mit unserer Apparatur vergleichsweise vorgenommenen Messungen im Energiebereich 0 bis 100 eV (lab.) sind zur Übersicht in Abb. 1b dargestellt. Die verwendete Apparatur ist detailliert in⁷ beschrieben. Bei dieser Apparatur handelt es sich um eine Tandem-Massenspektrometer-Anordnung, bei der der negative Primärionenstrahl mit dem Targetgasstrahl gekreuzt wird. Die negativen Primärionen werden nach ihren Massen und Energien selektiert, derart daß die Energiehalbwertsbreite ca. 0,2 eV oberhalb einer Stoßenergie von 2 eV beträgt. Bei brauchbaren Primärionenintensitäten kann die Energie im Streuzentrum zwischen 0,2 und 100 eV variiert werden. Die Produktionen werden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer massenselektiert und mit einem Channeltron SEV nachgewiesen. Die Nachweisrichtung der Sekundärionen kann gegen die Primärstrahlrichtung zwischen -10° und 100° eingestellt werden. Die hier vorgelegten Messungen wurden unter 0° vorgenommen.

Zunächst ist nach der Energiebilanz (Differenz der Elektronenaffinitäten) der Ladungsaustausch zwischen O^- und O_2 ein endothermer Prozeß und kann deshalb erst oberhalb einer Schwelle ablaufen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. Vogt, I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Jungiusstraße 9, D-2000 Hamburg 36.

Da der Wert der Schwelle bekannt ist, läßt sich die Schwelle zur Eichung der Energieskala verwenden. Die Schwelle dieser Reaktion (Abb. 2) läßt die Schwierigkeiten erkennen, die bei der Eichung einer Energieskala mit Hilfe von Auftrittspotentialen entstehen können. Offensichtlich bewirkt das Primärion Sauerstoff eine erhebliche Verschiebung der Energieskala durch die Ausbildung von Kontaktpotentialen. Setzt man die Schwelle S im Schwerpunktssystem gleich der Differenz der Elektronenaffinitäten: $EA(O) = 1,46 \text{ eV}^8$, $EA(O_2) = 0,44 \text{ eV}^8$, so ergibt sich für die Schwelle im Schwerpunktssystem: $S(O_2^-) = EA(O) - EA(O_2) = 1,46 \text{ eV} - 0,44 \text{ eV} = 1,02 \text{ eV}$. Um die Meßwerte unter Berücksichtigung der Doppler-Verschiebung an die Schwelle anzupassen zu können, muß die Energieskala um 0,6 eV korrigiert werden. Die durchgezogenen Kurven in Abb. 2 entstanden durch Faltung der Primärionen-Energieverteilung mit einer linearen Testfunktion mit $E_s = 1,02 \text{ eV}$ und der Steigung $\alpha = 1$ bzw. $\alpha = 1,2$.⁹ Tiernan et al.² benutzten für die Bestimmung der Elektronenaffinität des O_2 aus dieser Reaktion ebenfalls eine lineare Testfunktion, die allerdings etwas steiler zu sein scheint.

Da die ausgeprägte Struktur des Wirkungsquerschnitts dieser Reaktion (siehe Abb. 1b), insbesondere das scharf ausgeprägte Maximum bei etwa 5 eV (lab.), allein mit einem Ladungsübertragungsmechanismus schwer zu deuten ist, wurden zur detaillierten Untersuchung dieser Reaktion Isotope eingesetzt: Die Primärionen $^{18}O^-$ wurden aus $^{18}O_2$ gebildet und als Targetgas wurde $^{16}O_2$ verwendet.

Ähnlich wie in¹⁰ lassen sich verschiedene einfache Reaktionsmodelle betrachten und die daraus folgenden Isotopenverteilungen der Produktionen ableiten (siehe Tabelle I).



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.

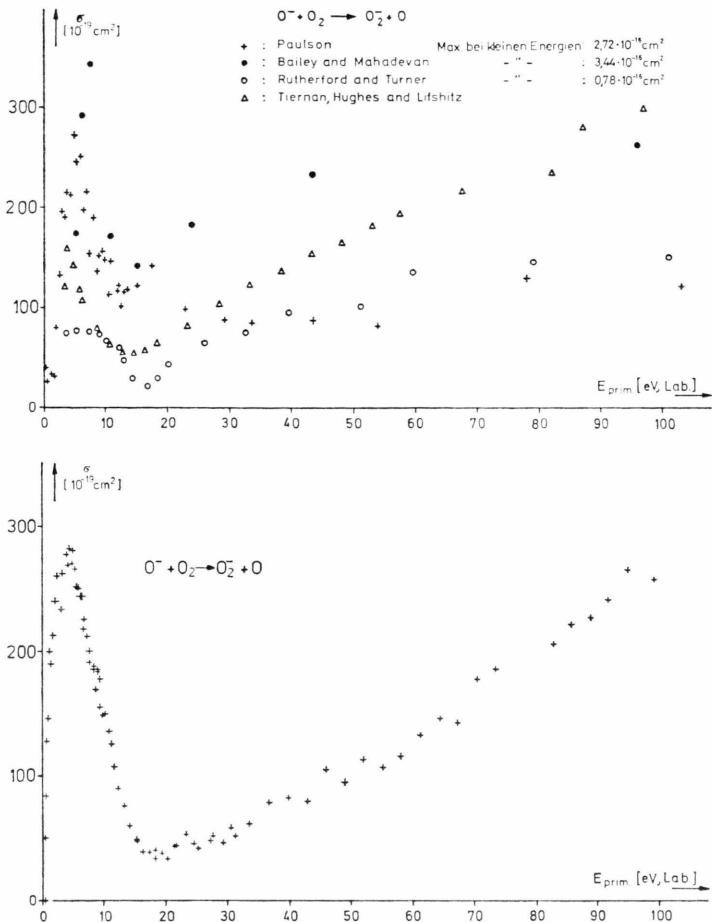


Abb. 1. a) Wirkungsquerschnittsmessungen der Reaktion $O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$ von Paulson¹, Bailey und Mahadevan², Rutherford und Turner³ sowie von Tiernan, Hughes und Lifshitz⁴. b) Diese Arbeit.

Zur Vereinfachung wurden die Messungen folgendermaßen durchgeführt: Auf Grund wiederholter Messungen mit $^{16}\text{O}^-$ als Primärion liegt eine gut reproduzierbare Wirkungsquerschnittskurve vor (siehe Abbildung 1 b). Diese stellt die Summe der Anteile der Sekundärionen OO^- und $O\emptyset^-$ unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Transformationsverhaltens Laborsystem–Schwerpunktsystem im Falle des $^{18}\text{O}^-$ als Primärion dar, zur Abkürzung wird $^{16}\text{O} = \text{O}$ und $^{18}\text{O} = \emptyset$ gesetzt. Zur Auswertung wurde das Verhältnis der Sekundärionenzählrate OO^-/\emptyset^- gebildet und auf die Summenkurve normiert.

Oberhalb von 30 eV (siehe Abb. 3 a) wurde ausschließlich OO^- – also Ladungsaustausch – beobachtet. Der niederenergetische Bereich (siehe Abb.

Tab. I. Verschiedene einfache Reaktionsmodelle nach Hughes, Lifshitz und Tiernan¹⁰ zur Erläuterung des Reaktionsablaufs. Zur Vereinfachung wird gesetzt: $^{18}\text{O} = \emptyset$ und $^{16}\text{O} = \text{O}$.

Mechanismus	Modell	prozentuale Isotopenvert.	
	$O^- + O \rightarrow O^- + O$	$O\emptyset^-$	OO^-
Ladungsaustausch	$O^- + O \rightarrow O^- + O$	0%	100%
Stripping	$O^- + O \rightarrow O^- + O$	100%	0%
linearer Zwischenzustand	a) $\begin{array}{ c c } \hline \emptyset & O \\ \hline O & \emptyset \\ \hline \end{array}^-$	50%	50%
	b) $\begin{array}{ c c } \hline O & \emptyset \\ \hline \emptyset & O \\ \hline \end{array}^-$	100%	0%
zyklischer Zwischenzustand	$\begin{array}{ c c } \hline \emptyset & O \\ \hline O & \emptyset \\ \hline \end{array}^-$	67%	33%

Tab. II. Verschiedene mögliche Ausgangskanäle an der Schwelle der Reaktion $O^- = O_2 \rightarrow O^+ + \dots$

Nr.	Ausgangskanal	Schwelle im Schwerpunktsystem (eV)
1	$O_2^-({}^2\Pi) + e + O^+({}^4S)$	14,63
2	$O_2^-({}^3\Sigma^-) + 2e + O^+({}^4S)$	15,08
3	$O_2^-({}^1\Delta) + 2e + O^+({}^4S)$	16,06
4	$O_2^-({}^1\Sigma^+) + 2e + O^+({}^4S)$	16,71
5	$O^-({}^2P) + O^-({}^2P) + O^+({}^4S)$	17,26
6	$O_2^-({}^2\Pi) + e + O^+({}^2D)$	17,95
7	$O_2^-({}^3\Sigma^-) + 2e + O^+({}^2D)$	18,40
8	$O({}^3P) + O^-({}^2P) + e + O^+({}^4S)$	18,73
9	$O_2^-({}^1\Delta) + 2e + O^+({}^2D)$	19,38
10	$O_2^-({}^2\Pi) + e + O^+({}^2P)$	19,65

3 b) zeigt ein komplizierteres Verhalten. Hier läuft zusätzlich ein Prozeß ab, bei dem ein Atomaustausch stattfindet. Im Sinne der Modellvorstellungen nach Tab. I kann das Verhältnis der Zählerate OO^-/\emptyset^- über den gesamten Energiebereich erklärt werden mit Anteilen von Ladungsaustausch plus Strippingprozeß, von Ladungsaustausch plus linearem Kompond mit dem schweren Atom in der Mitte oder von Ladungsaustausch plus zyklischem Kompond, unter der Annahme, daß höchstens zwei der in Tab. I angeführte Reaktionsmechanismen in dem gemessenen Energiebereich zur Bildung der Produktionen beitragen. Unter dieser Voraussetzung kann im Energiebereich von 7 bis 12 eV eine Kombination von Ladungsaustausch und linearem Kompond mit dem schweren Atom an einem Ende aus-

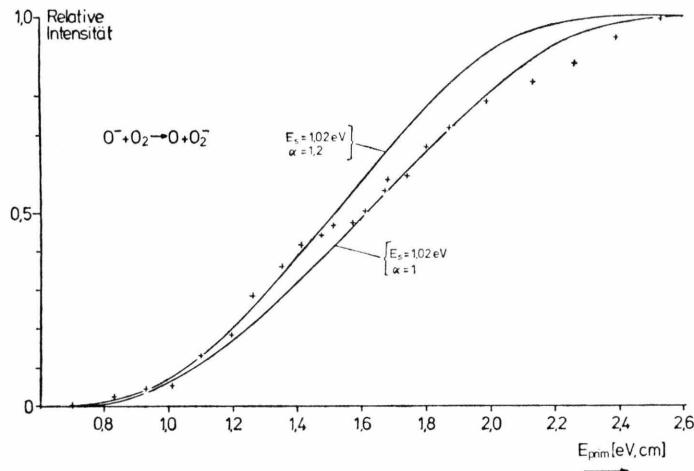


Abb. 2. Schwellenverhalten der Reaktion $O^- + O_2 \rightarrow O^- + O_2$.

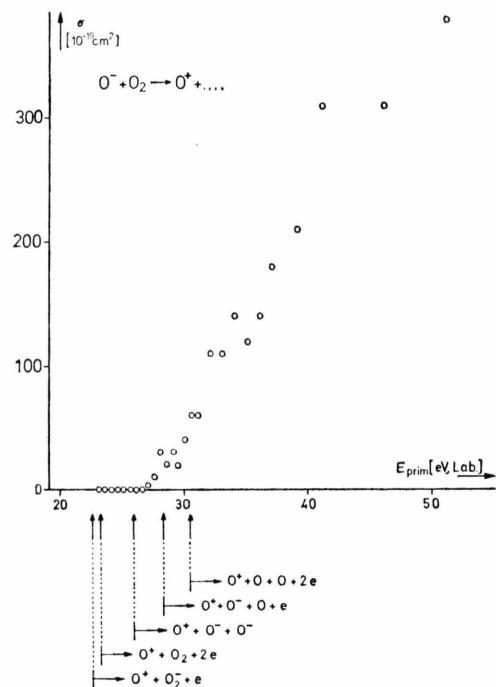


Abb. 4. Das Schwellenverhalten der Reaktion $O^- + O_2 \rightarrow O^+ + \dots$

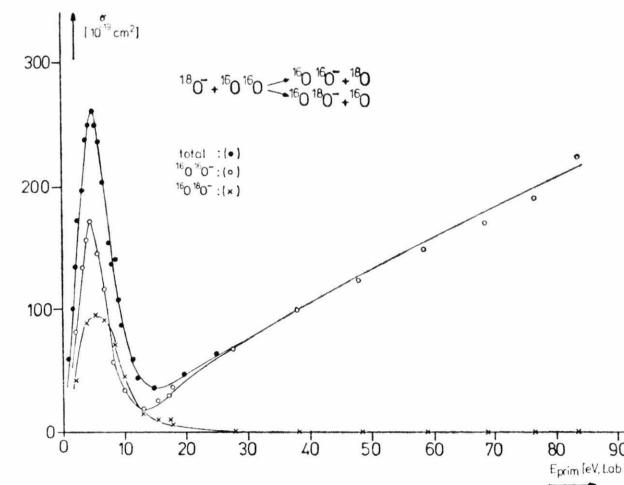


Abb. 3. a) Wirkungsquerschnitte der Reaktionen $^{18}O^- + ^{16}O^{16}O \rightarrow ^{16}O^{16}O^- + ^{18}O$ und $^{18}O^- + ^{16}O^{18}O \rightarrow ^{16}O^{18}O^- + ^{16}O$.

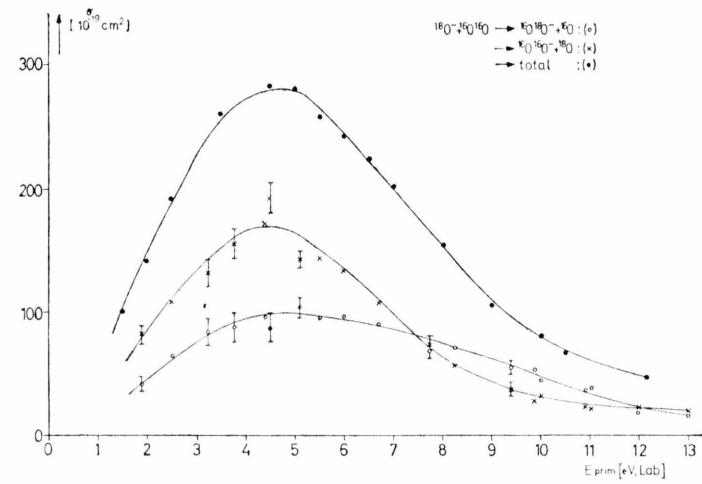


Abb. 3. b) Das Verhalten der isotopen Ausgangskanäle im niedrigerenergetischen Maximum.

geschlossen werden (siehe Tab. I, prozentuale Anteile von OO⁻ und OØ⁻), weil in diesem Energiebereich die Intensität der OØ⁻-Ionen größer ist als die der OO⁻-Ionen. Um weitere Aufschlüsse über die Reaktionsmechanismen zu erhalten, sollen Sekundärionen-Energieanalysen in diesem Energiebereich durchgeführt werden.

Der Wirkungsquerschnitt der Reaktion O⁻ + O₂ → O⁺ + ... ist in Abb. 4 dargestellt. Die Reaktion setzt bei einer Stoßenergie der O⁻-Ionen von 27 eV (lab.) ein. In der Tab. II sind die möglichen Ausgangskanäle zusammengestellt, die unterhalb von 30 eV (lab.) aus energetischen Gründen ablaufen können. Die Reaktion setzt offensichtlich nicht an der niedrigsten energetisch möglichen Schwelle ein. Andererseits können die Prozesse Nr. 7, 8 und 9

(siehe Tab. II) an der Schwelle nicht zum Wirkungsquerschnitt beitragen. Von den Prozessen Nr. 1 – 4 lässt sich auf Grund der gemessenen Wirkungsquerschnitte der Prozeß Nr. 1 ausschließen, da der Einsatz dieser Reaktion sich auch im Querschnitt für die Bildung von O₂⁻ ausbilden müßte (siehe Abb. 1 b und 4). Wir vermuten, daß der gemessene Wirkungsquerschnitt den Prozeß Nr. 5 beschreibt. Dieser lässt sich am einfachsten als Paarbildung deuten: O₂(³Σ⁻) → O⁻(²P) + O⁺(⁴S). Bei diesem Prozeß bleibt das primäre O⁻-Ion in seinem Zustand erhalten und bewirkt, daß beim Stoß das Targetmolekül in ein Ionenpaar O⁻ und O⁺ zerfällt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

- ¹ J. F. Paulson, in J. L. Franklin, Ion-Molecule-Reactions, Vol. 1, Butterworth, London 1972.
- ² T. O. Tiernan, B. M. Hughes u. C. Lifshitz, J. Chem. Phys. **55**, 5692 [1971].
- ³ T. L. Bailey u. P. Mahadevan, J. Chem. Phys. **52**, 179 [1970].
- ⁴ J. A. Rutherford u. B. R. Turner, J. Geophys. Res. **72**, 3795 [1967].
- ⁵ D. Vogt u. K. H. Opiela, Phys. Lett. **54 A**, 331 [1975].
- ⁶ R. F. Mathis u. W. R. Snow, J. Chem. Phys. **61**, 4274 [1974].

- ⁷ D. Vogt, J. Mischke u. W. Dreves, J. Phys. E. **8**, 38 [1976].
- ⁸ E. W. McDaniel u. M. R. C. McDowell, Case Studies in Atomic Collision Physics II, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London 1972.
- ⁹ D. Vogt, W. Dreves u. J. Mischke, Intern. J. Mass Spec. Ion Phys., im Druck.
- ¹⁰ B. M. Hughes, C. Lifshitz u. T. O. Tiernan, J. Chem. Phys. **59**, 3162 [1973].