

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Auf den folgenden Seiten werden die Ergebnisse der Untersuchungen ausgewählter unimolekularer und bimolekularer Reaktionen von energie- und zustandsselektierten Ionen vorgestellt und diskutiert. Dabei spielt die Frage nach der Kinetik und der Energetik dieser Reaktionen eine zentrale Rolle.

Zuerst werden die bei BESSY I durchgeführten Reaktionsuntersuchungen von energieselektierten Ionen behandelt, bei denen die Aufklärung der Reaktionskinetik im Vordergrund stehen wird. Durch die Verwendung eines reflektierenden Flugzeitmassenspektrometers bei diesen Untersuchungen ist es möglich, Reaktionen mit so kleinen Geschwindigkeitskonstanten wie $k = 10^4 - 10^7 \text{s}^{-1}$ zu studieren.

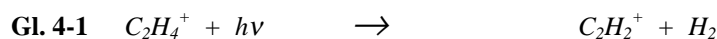
Diesem Kapitel folgt die Beschreibung der an der ALS durchgeführten Untersuchungen von energieselektierten Ionen, die unter dem Aspekt der Reaktionsenergetik durchgeführt wurden. Bei diesen Untersuchungen ist die Verwendung der spektral hochauflösenden Chemical Dynamics Beamline an der ALS von Vorteil gewesen.

Schließlich werden die Studien von Ionen-Molekül-Reaktionen vorgestellt, für deren Durchführung eine Apparatur aufgebaut wurde. Die Ionenpräparation erfolgt hier zustandsselektiert mit Hilfe der REMPI-Technik. Die Charakterisierung der aufgebauten Apparatur soll in diesem Kapitel im Vordergrund stehen, wobei die Frage nach der Möglichkeit des Studiums von Rotationsenergieeffekten mit dieser Apparatur diskutiert wird.

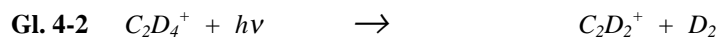
4.1 Kinetische Studien bei BESSY I

Die H₂/D₂-Abspaltung aus C₂H₄⁺/C₂D₄⁺

Im Laufe dieser Arbeit wurden zunächst die unimolekularen Reaktionen des C₂H₄⁺-Ions untersucht, d. h. sowohl die H₂- als auch die H-Abspaltung aus C₂H₄⁺. In diesem Kapitel wird die unimolekulare H₂-Abspaltung, die in Gl. 4-1 dargestellt ist, besprochen.



Auch die Reaktion des perdeuterierten Isotopes C₂D₄⁺ wurde untersucht (Gl. 4-2).



Die Untersuchungen wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY I mit der TPEPICO-Methode mit Elektronenflugzeitdiskriminierung zwischen 13.0 eV und 13.3 eV durchgeführt. Die Ionisierungsenergien [122] betragen 10.507 eV für h4-Ethen und 10.519 eV für d4-Ethen, so daß innere Ionenenergien von 2.4 - 2.8 eV überstrichen werden. In Abbildung 4-1 sind typische Koinzidenzspektren für h4-Ethen dargestellt.

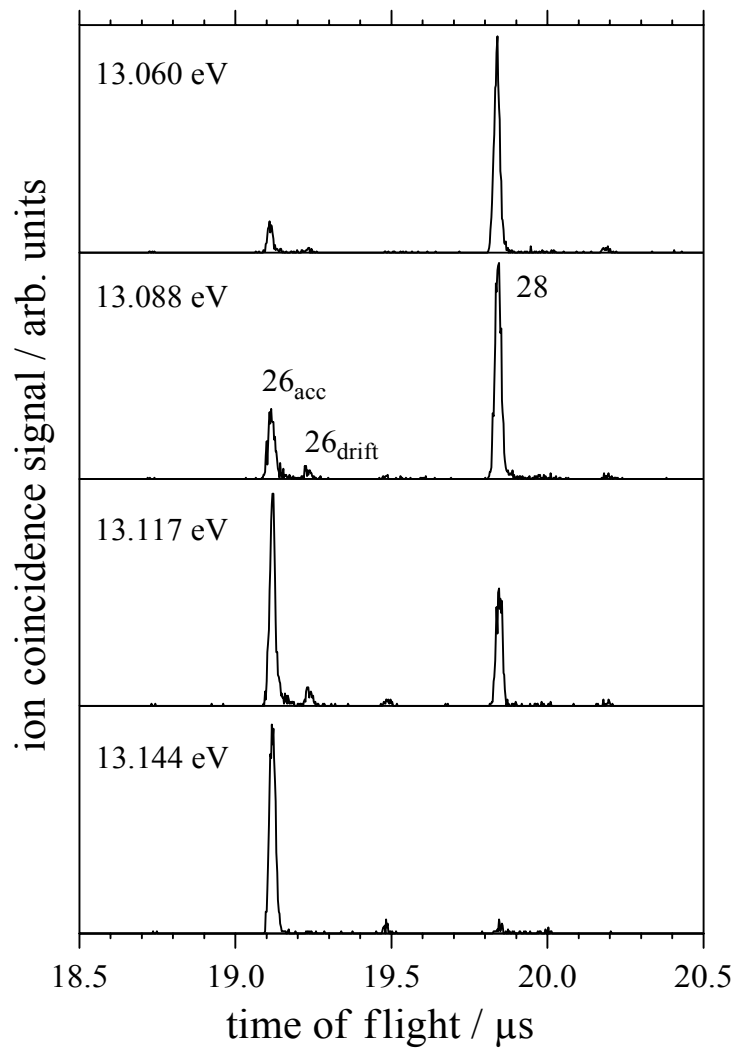


Abbildung 4-1 Eine Auswahl von experimentellen Koinzidenzspektren für die H_2 -Abspaltung aus C_2H_4^+ . Die gezeigten Spektren sind bei Photonenergien von 13.060 eV, 13.088 eV, 13.117 eV und 13.144 eV aufgenommen. Die Abbildung ist [123] entnommen.

Typische Koinzidenzspektren bei verschiedenen Photonenergien sind für das perdeuterierte Isotop d4-Ethen in Abbildung 4-2 dargestellt.

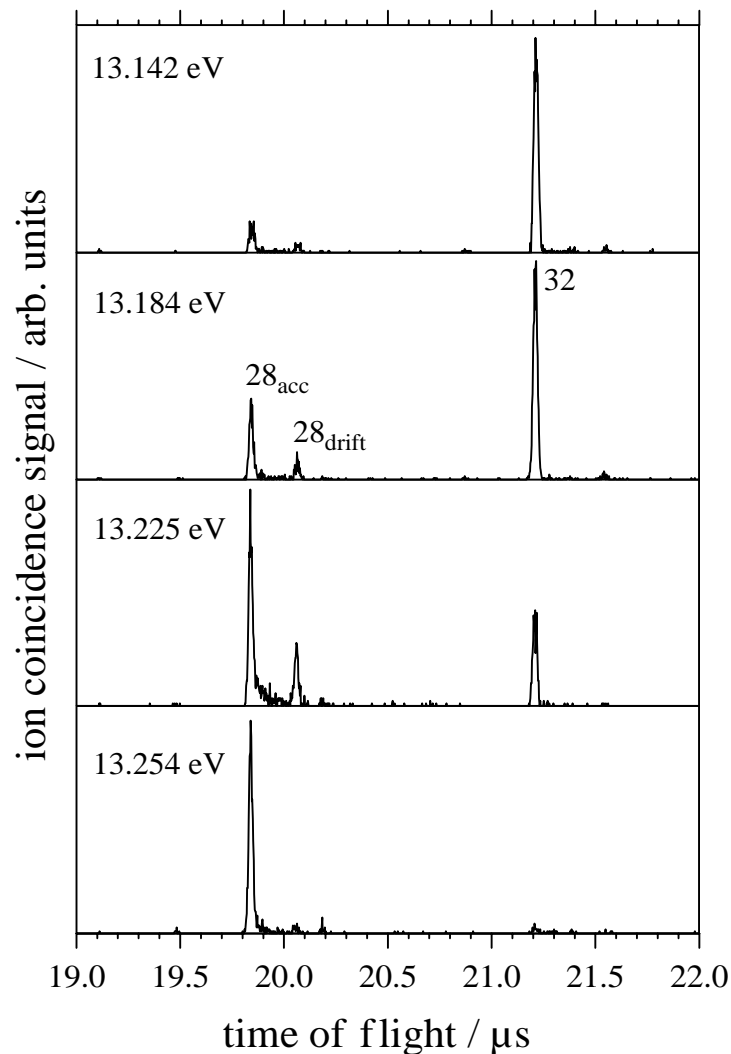


Abbildung 4-2 Eine Auswahl von experimentellen Koinzidenzspektren für die D_2 -Abspaltung aus C_2D_4^+ . Die gezeigten Spektren sind bei Photonenergien von 13.142 eV, 13.184 eV, 13.225 eV und 13.254 eV aufgenommen. Die Abbildung ist [123] entnommen.

Beide Spektrenserien zeigen qualitativ ähnliches Verhalten, welches am Beispiel von h_4 -Ethen aus Abbildung 4-1 (d_4 -Ethen in Abbildung 4-2) erläutert wird.

Bei niedrigen Photonenergien überwiegt das Mutterionensignal C_2H_4^+ (C_2D_4^+), welches durch die Massezahl 28 (32) gekennzeichnet ist. Bei höheren Photonenergien gewinnt das Tochterionensignal C_2H_2^+ (C_2D_2^+), gekennzeichnet durch 26_{acc} (28_{acc}), an Intensität und wird bei hohen Photonenergien schließlich das dominierende Signal. Der Index *acc* bezeichnet in diesem Fall Tochterionen, die spontan in der Ionenquelle gebildet werden und somit die volle

Beschleunigungsenergie bekommen. Obwohl der Photonenenergieunterschied der Spektren mit 84 meV (112 meV) klein ist, ändern sie sich doch deutlich. So tritt ein zusätzlicher Peak 26_{drift} (28_{drift}) bei den Photonenenergien 13.088 eV und 13.117 eV (13.184 eV und 13.225 eV) auf. Dieses $C_2H_2^+$ ($C_2D_2^+$)-Tochterionensignal stammt von Zerfällen, die in der ersten feldfreien Driftstrecke des Reflektrons passieren, und zeigt die Metastabilität der Reaktion. Deswegen wird oft die Bezeichnung „*metastables Signal*“ gewählt. Reaktionen, die in der feldfreien Driftstrecke des Spektrometers stattfinden, können in einem linearen Flugzeitmassenspektrometer nicht als Peak detektiert werden (siehe Kapitel 2.3). Fragmentionen, die dort in der feldfreien Driftstrecke gebildet werden, kommen zur gleichen Flugzeit am Detektor an wie die Mutterionen, da sie die gleiche Beschleunigungsenergie (noch als Mutterion) bekommen. Folglich haben sie die gleiche Geschwindigkeit. Jetzt zeigt sich der große Vorteil bei der Verwendung eines Reflektronmassenspektrometers. Hier lassen sich die Fragmentionen, die in der ersten feldfreien Driftstrecke gebildet werden, von den spontan in der Ionenquelle gebildeten Fragmentionen trennen. Dies erreicht man durch die entsprechende Wahl der Potentiale im Reflektor (siehe Kapitel 2.3). Wenn man die beiden Spektrenserien in Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 miteinander vergleicht, fällt der relativ hohe Anteil (15 %) von metastabilem Tochterionensignal 28_{drift} im Fall der Reaktion von $C_2D_4^+$ gegenüber dem niedrigen Anteil (5 %) von 26_{drift} bei der Reaktion von $C_2H_4^+$ auf.

Die weitere Auswertung erfolgt typischerweise durch Konstruktion der Breakdownkurven. Man trägt die relativen Ionenausbeuten F_i (fractional abundance) gegen die Photonenenergie auf. Der Index i bezeichnet die betrachteten Ionenspezies. In diesem Fall werden die Ionenausbeuten $F_{C_2H_4^+}$, $F_{C_2H_2^+_{acc}}$ und $F_{C_2H_2^+_{drift}}$ (und entsprechend $F_{C_2D_4^+}$, $F_{C_2D_2^+_{acc}}$ und $F_{C_2D_2^+_{drift}}$) aufgetragen. In Abbildung 4-3 sind die Breakdownkurven für beide Reaktionen dargestellt.

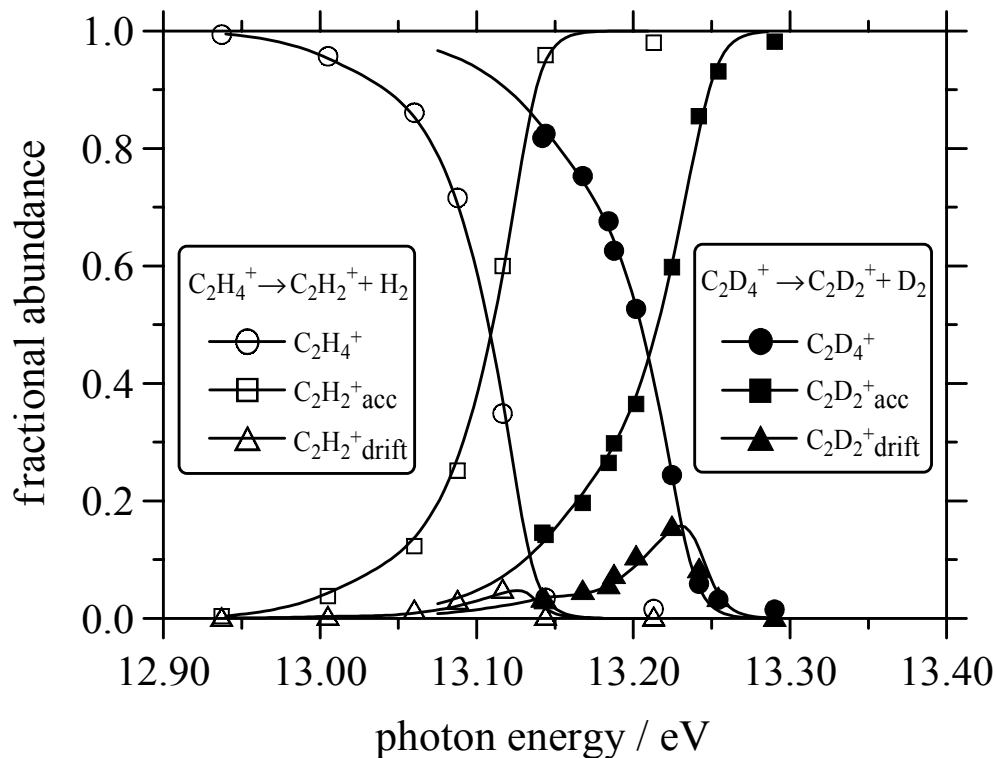


Abbildung 4-3 Breakdown-Kurven für die H₂- bzw. D₂-Abspaltung aus C₂H₄⁺ und C₂D₄⁺ im Energiebereich von 12.90 - 13.40 eV. Dargestellt ist das relative Auftreten von C₂H₄⁺/C₂D₄⁺ (○/●), C₂H₂⁺_{acc}/C₂D₂⁺_{acc} (□/■) und C₂H₂⁺_{drift}/C₂D₂⁺_{drift} (△/▲). Die Symbole bezeichnen experimentelle Datenpunkte und die Linien durchgeführte Simulationen. Informationen zu den Simulationen finden sich im Text. Die Abbildung ist [123] entnommen.

Dargestellt ist das relative Auftreten der Mutterionen C₂H₄⁺/C₂D₄⁺ (○/●), der spontan gebildeten Tochterionen C₂H₂⁺_{acc}/C₂D₂⁺_{acc} (□/■) und der metastabil in der Driftstrecke gebildeten Tochterionen C₂H₂⁺_{drift}/C₂D₂⁺_{drift} (△/▲). Die experimentellen Datenpunkte sind als Symbole, die durchgeführten Simulationen als Linien dargestellt. Die Simulationen werden an anderer Stelle in diesem Kapitel behandelt.

Auf einige wichtige Unterschiede in den beiden experimentellen Breakdownkurven soll hier hingewiesen werden. Wenn man von h₄- zu d₄-Ethen geht, verschieben sich die Überkreuzungspunkte der Breakdownkurven um 103 meV zu höheren Energien. Dieser Wert steht im Einklang mit dem Wert von Stockbauer und Inghram [124], die in einem Koinzidenzexperiment eine Verschiebung von ca. 100 meV finden. Allerdings finden sich dort keine Anzeichen auf eine

metastabile Reaktion. Da mit einem linearen Flugzeitmassenspektrometer gearbeitet worden ist, ist diese Untersuchung nicht sensitiv auf Zerfälle in der Driftstrecke und damit auch nicht für die entsprechenden $k(E)$ -Kurven.

In unserem Fall korrespondiert der Überkreuzungspunkt nicht mit einer relativen Ionenausbeute von Mutter- und Tochterion von 50 %, wie dies bei Experimenten im linearen Massenspektrometer üblich ist. Vielmehr ist zu berücksichtigen, daß ein zusätzlicher metastabiler Peak auftaucht. Trüge man die Summe der Intensitäten aus metastabilem Signal und Mutterionensignal gegen die Intensität des spontanen Tochterionensignals auf, so käme man zu einer einem linearen TOF-Experiment vergleichbaren Breakdownkurve. Man erhielte wieder eine Ionenintensität von 50 % am Überkreuzungspunkt. Eine derartige Auftragung ist in diesem Fall natürlich nicht sinnvoll, da die kinetischen Informationen verloren gingen.

Wie schon bei der Diskussion der TOF-Spektren angesprochen, ändert sich die maximale Ionenintensität des metastabilen Signals deutlich, auch wenn man die $h4$ - mit den $d4$ -Ethen Breakdownkurven vergleicht. Aus diesem einfachen Vergleich kann man sowohl anhand der TOF-Spektren in Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 als auch der Breakdownkurven in Abbildung 4-3 sehen, daß sich die Kinetik der beiden Reaktionen unterscheidet. Eine quantitative Beschreibung der Unterschiede kann nur die theoretische Analyse der Breakdownkurven liefern, die im folgenden Abschnitt besprochen wird.

Die Simulation der Breakdownkurven erfolgt nach Gl. 4-3.

$$\text{Gl. 4-3} \quad F_{i,calc}(h\nu - IE) = \sum_{E_{th}} \sum_{E_{kin,e^-}} F_i(E_{in,ion}) \cdot I_f(E_{kin,e^-}) \cdot P(E_{th})$$

Hier bezeichnet der Index $i = acc, drift, parent$ die verschiedenen Ionenspezies. Die Mutterionen tragen den Index *parent* und die Tochterionen unterscheidet man zusätzlich nach der Spektrometerregion, in der sie gebildet werden. Der Index *acc*

bezeichnet Tochterionen, die in der Beschleunigungsstrecke und *drift* solche, die in der Driftstrecke entstehen. Die drei Beiträge $F_i(E_{in,ion})$, $I_f(E_{kin,e-})$ und $P(E_{th})$ der theoretischen relativen Ionenausbeuten $F_{i,calc}(hv-IE)$, aus denen sich die Breakdownkurve zusammensetzt, werden im folgenden ausführlich besprochen.

Als erstes müssen die theoretischen relativen Ionenausbeuten $F_i(E_{in,ion})$ in Abhängigkeit der inneren Ionenenergien $E_{in,ion}$ berücksichtigt werden. In einem Reflektron berechnen sie sich in Abhängigkeit der Spektrometerregion, in der das betreffende Ion gebildet wird. Dabei gelten Gl. 4-4 bis Gl. 4-6.

$$\text{Gl. 4-4} \quad F_{acc}(E_{in,ion}) = (1 - \exp[-k(E_{in,ion}) \cdot t_{acc}])$$

Gl. 4-5

$$F_{drift}(E_{in,ion}) = (\exp[-k(E_{in,ion}) \cdot t_{acc}] - \exp[-k(E_{in,ion}) \cdot (t_{acc} + t_{drift})])$$

Gl. 4-6

$$F_{parent}(E_{in,ion}) = (\exp[-k(E_{in,ion}) \cdot (t_{acc} + t_{drift} + t_{ref})])$$

$F_{acc}(E_{in,ion})$ und $F_{drift}(E_{in,ion})$ sind hier die relativen Ausbeuten an Tochterionen, die spontan in der Beschleunigungsstrecke bzw. in der feldfreien Driftstrecke gebildet werden. $F_{parent}(E_{in,ion})$ bezeichnet die relative Ionenausbeute der Mutterionen. Die Flugzeiten t_{acc} , t_{drift} und t_{ref} beziehen sich auf die Verweildauer der stabilen Mutterionen in den jeweiligen Spektrometerregionen. Und schließlich bleibt $k(E_{in,ion})$ übrig, welches die mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist und in diesem Fall als variabler Parameter genutzt wird. Der gewählte $k(E)$ -Ansatz ist der denkbar einfachste, nämlich eine lineare $\log k(E)$ -gegen E -Funktion mit zwei Parametern, einem Schwellenwert $k(E_0)$ und der Steigung der Geraden. Idealerweise würde man eine statistische oder ab initio $k(E)$ -Kurve der Reaktion als input für die Simulation benutzen. Diese sind aber

bisher nicht verfügbar, so daß auf den oben beschriebenen Ansatz zurückgegriffen worden ist.

Der zweite Parameter in Gl. 4-3 ist die sogenannte Instrumentfunktion $I_f(E_{\text{kin},e^-})$, die das Auflösungsvermögen des Analysators charakterisiert. Diese Funktion beschreibt die Transmission von kinetischen, heißen Elektronen, die, ohne diskriminiert zu werden, den Analysator passieren (siehe Kapitel 2.4). Üblicherweise kann die Instrumentfunktion am $^2P_{1/2}$ -Zustand des TPE-Spektrums von Argon bestimmt werden. In Abbildung 4-4 ist ein typisches Ar-TPE-Spektrum vom $^2P_{1/2}$ -Zustand und die für die Simulation verwendete theoretisch angegliche Instrumentfunktion abgebildet.

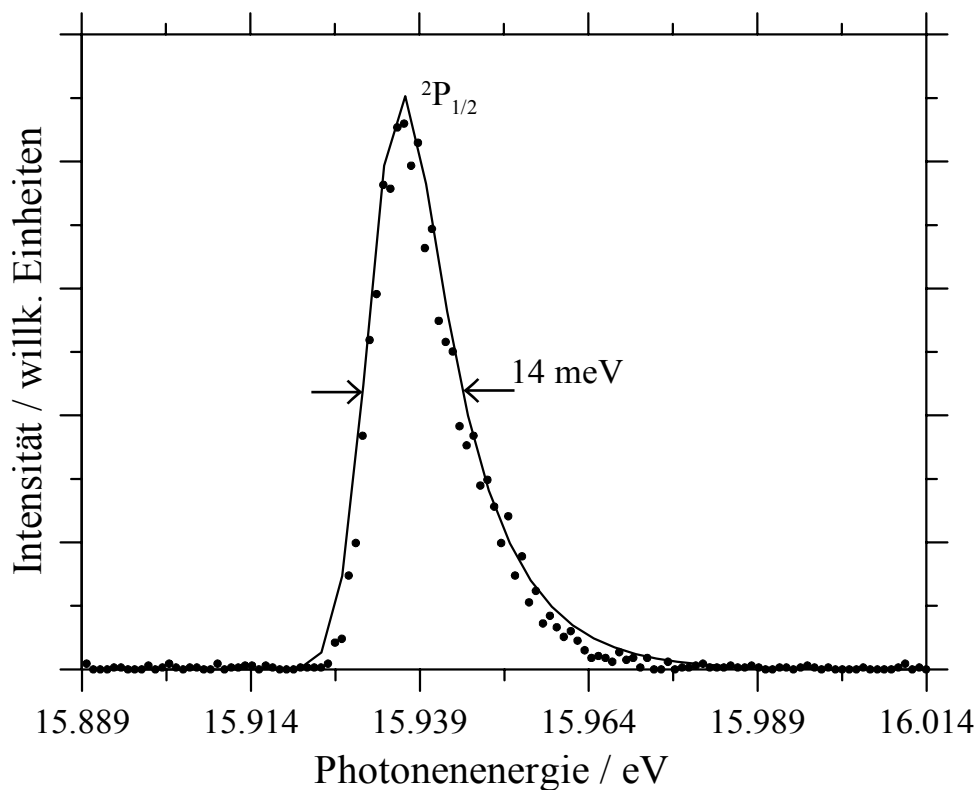


Abbildung 4-4 Experimentelles Ar-TPE-Spektrum vom $^2P_{1/2}$ -Zustand, dargestellt durch die Symbole. Üblicherweise charakterisiert der $^2P_{1/2}$ -Zustand die Instrumentfunktion. Die für die Simulation verwendete theoretische Instrumentfunktion ist als durchgezogene Linie dargestellt.

Die Punkte stellen ein typisches experimentelles TPE-Spektrum des $^2P_{1/2}$ -Zustandes dar, welches mit Elektronenflugzeitdiskriminierung aufgenommen ist. Der Peak hat eine Halbwertsbreite von 14 meV, und man erkennt die nur noch leicht asymmetrische Flanke bei höheren Energien. Die Linie bezeichnet die theoretische, angegliche Instrumentfunktion. Für die Simulation wird das Maximum der Kurve als der Nullpunkt der Elektronenenergie angenommen, so daß die leicht asymmetrische Flanke die Transmission von kinetisch heißen Elektronen beschreibt. Wie man erkennt, wird dieser Effekt in der theoretischen Instrumentfunktion berücksichtigt. Schon ca. 35 meV hinter dem Peakmaximum ist der Anteil heißer Elektronen, symbolisiert durch die asymmetrische Flanke, verschwindend gering.

Der dritte Parameter, der nach Gl. 4-3 zur theoretischen Breakdownkurve beiträgt, ist der aktive Energieinhalt der Moleküle, der für die Reaktion berücksichtigt werden muß. Hierfür kann die thermische Energieverteilung $P(E_{th})$ der neutralen Moleküle zugrunde gelegt werden, die nach Gl. 4-7 definiert ist, als

$$\text{Gl. 4-7} \quad P(E_{th}) = N(E_{th}) \exp(-E_{th} / kT)$$

Alle in diesem Kapitel beschriebenen Experimente sind mit einer thermischen Gasprobe (300 K)¹⁰ durchgeführt worden. Die thermische Zustandsdichte $N(E_{th})$ kann sowohl die vibronische $N(E_v)$ als auch eine rovibronische $N(E_{vr})$ sein. Die vibronische Zustandsdichte $N(E_v)$ wird nach dem Bayer-Swinehart-Algorithmus [125] berechnet, der auf den harmonischen Frequenzen von Ethen [126] bzw. perdeutero Ethen [126] basiert. Die Rotationszustandsdichten werden nach einer Methode von Marcus [127] berechnet. Die kombinierte rovibronische Zustandsdichte $N(E_{vr})$ berechnet sich aus der Kombination der einzelnen

¹⁰Am Arbeitsplatz bei BESSY I haben im Durchschnitt Temperaturen von 27 °C (300 K) geherrscht.

Zustandsdichten. Die vier theoretisch möglichen Energieverteilungsfunktionen sind in Abbildung 4-5 am Beispiel von C_2H_4 dargestellt.

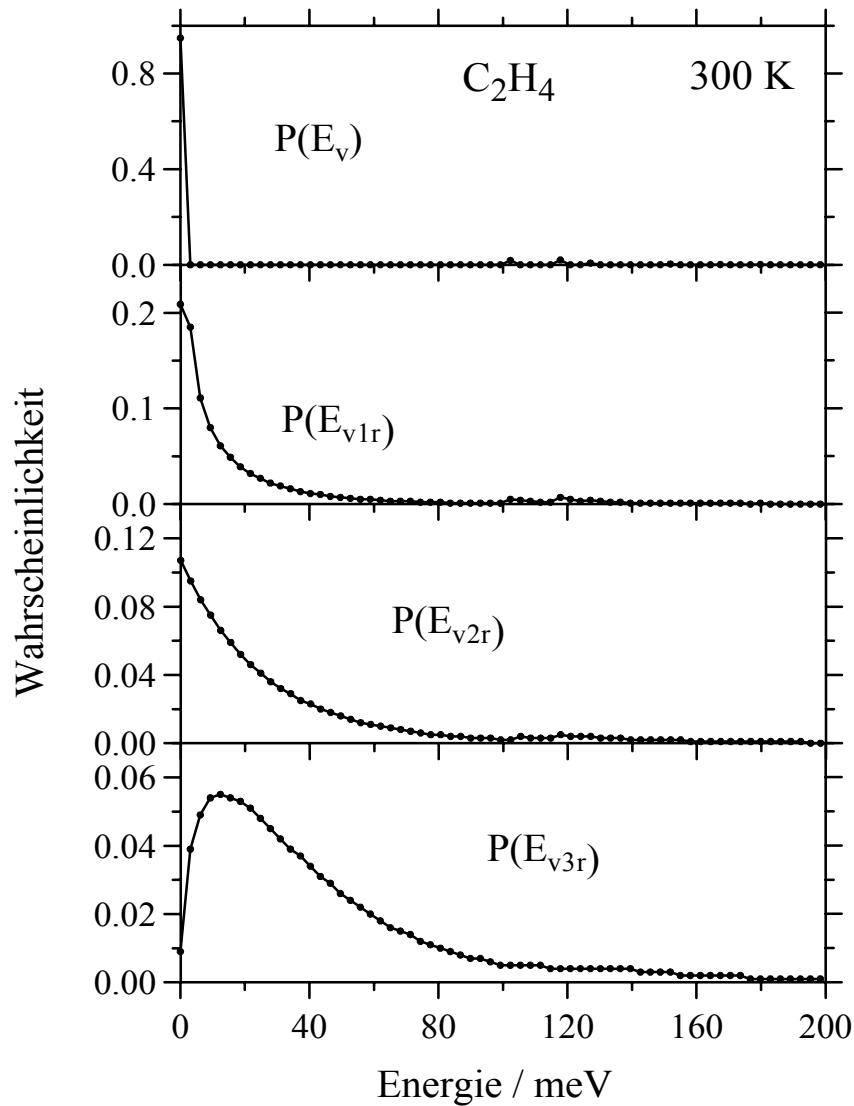


Abbildung 4-5 Theoretisch mögliche thermische (300 K) Energieverteilungsfunktionen für C_2H_4 . Die rovibronischen Zustandsdichten $N(E_{vr})$ berechnen sich aus der Kombination von vibronischen [125] und rotatorischen [127] Zustandsdichten.

Die rein vibronische Energieverteilungsfunktion $P(E_v)$ ist in Abbildung 4-5 im obersten Bild dargestellt. Erwartungsgemäß befinden sich bei 300 K fast alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand. Nur wenige Moleküle populieren höhere Schwingungszustände. Dieses Verhalten ändert sich nun, wenn man sich rovibronische Verteilungsfunktionen anschaut. Schon bei einem aktiven Rotor

$P(E_{v1r})$ verteilt sich die diskrete Besetzung der Niveaus. Dieser Effekt nimmt mit steigender Anzahl aktiver Rotoren immer mehr zu, bis sich schließlich bei drei Rotoren $P(E_{v3r})$ die Verteilung über einen Energiebereich von fast 200 meV erstreckt. Die diskrete Energieverteilung, gegeben durch die Vibrationszustandsdichte, ist hier nicht mehr zu erkennen.

Für C_2D_4 sieht der Kurvenverlauf qualitativ ähnlich aus. Ein Unterschied ist, daß hier der mittlere Energieinhalt um ca. 10 meV höher ist als bei C_2H_4 . Der mittlere Energieinhalt, so wie er sich aus den Verteilungsfunktionen berechnet, ist in Tabelle 4-1 aufgeführt.

Tabelle 4-1 Mittlerer Energieinhalt für h4- und d4-Ethen. Die Werte sind aus der Energieverteilungsfunktion $P(E_{th})$ in Gl. 4-7 berechnet.

	$\langle E_v \rangle / \text{meV}$	$\langle E_{v1r} \rangle / \text{meV}$	$\langle E_{v2r} \rangle / \text{meV}$	$\langle E_{v3r} \rangle / \text{meV}$
h4-Ethen	6.372	20.087	30.501	45.262
d4-Ethen	15.900	29.465	39.462	54.647

Für die Simulation der Breakdownkurven nach Gl. 4-3 kommen für jede Reaktion also vier Energieverteilungsfunktionen in Betracht, die in Abbildung 4-5 für C_2H_4 gezeigt sind.

Als Ergebnis der Simulation erhält man die drei nach Gl. 4-3 theoretisch berechneten relativen Ausbeuten $F_{acc,calc}(h\nu-IE)$, $F_{drift,calc}(h\nu-IE)$ und $F_{parent,calc}(h\nu-IE)$. Normiert man deren Summe auf eins und trägt die einzelnen relativen Ausbeuten gegen die Energie auf, so erhält man theoretische Breakdownkurven. Die Rechnung ist mit einer Energieschrittweite von 3.1 meV durchgeführt worden. Variable Fitparameter sind also die $k(E)$ -Kurve sowie die Energieverteilungsfunktion $P(E_{th})$. Diese Parameter werden bis zur besten Übereinstimmung mit dem Experiment variiert. Als Meßgröße der Güte des Fits

wird die Fehlerquadratsumme verwendet, welche minimiert wird. Mit den Energieverteilungsfunktionen, bei denen nur die Vibration $P(E_v)$ oder zusätzlich ein Rotor $P(E_{v1r})$ aktiv ist, läßt sich kein zufriedenstellender Fit erzielen. Der Grund hierfür liegt in der zu geringen berechneten Tochterionenausbeute bei kleinen Photonenenergien vor dem Überkreuzungspunkt. Hier können aber gerade nur Ionen für eine Fragmentation sorgen, die im heißen Schwanz der Boltzmannverteilung liegen und somit genug Energie besitzen, um zu fragmentieren. Für die Energieverteilungsfunktion mit zwei $P(E_{v2r})$ oder drei $P(E_{v3r})$ aktiven Rotoren kann dementsprechend eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden, wobei die beste Übereinstimmung mit $P(E_{v3r})$ erzielt wird. Der beste Fit für beide Reaktionen ist in Abbildung 4-3 anhand der Linien dargestellt.

Als nächstes ist der Einfluß der $k(E)$ -Kurve auf den Fit der Breakdownkurven zu betrachten. Bemerkenswerterweise ruft die Variation der $k(E)$ -Kurve beim Driftstreckensignal die größte Änderung hervor. Dabei läßt sich allgemein feststellen, daß der Schwellenwert der Geschwindigkeitskonstante $k(E_0)$ und die Steigung der $k(E)$ -Kurve den maximalen Anteil des Driftstreckensignals festlegt, die Steigung der $k(E)$ -Kurve hingegen das hochenergetische Verhalten des Driftstreckensignals beschreibt. Da im Falle von perdeuteriertem Ethen das Driftstreckensignal deutlich ausgeprägter ist (siehe Abbildung 4-3), ist hier die Sensitivität der Analyse besonders hoch.

Als Ergebnis der Analyse erhält man die $k(E)$ -Kurven aus Abbildung 4-6, die die beste Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Breakdownkurven geben.

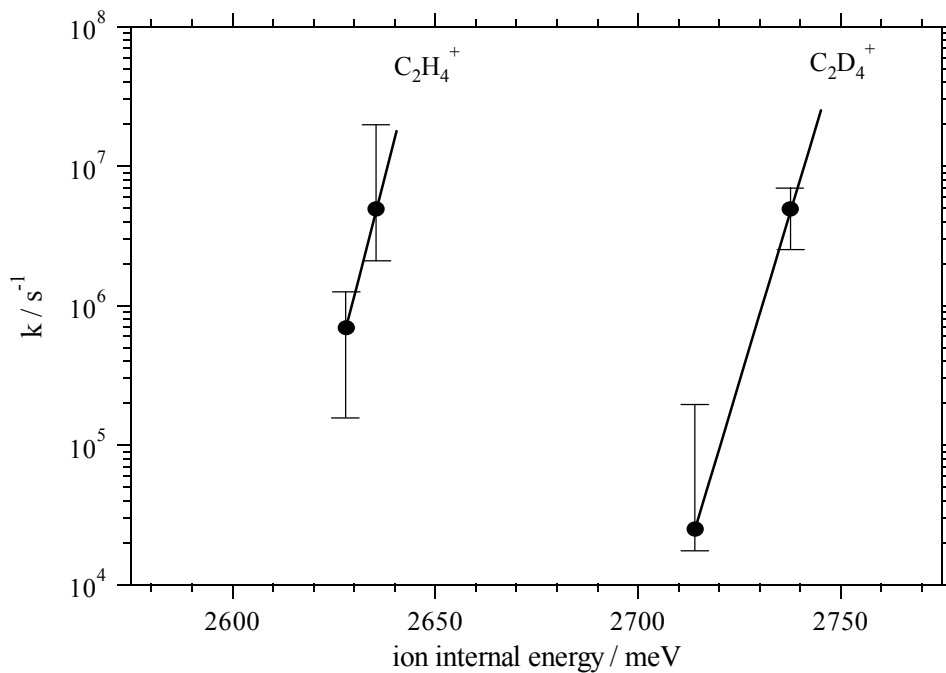


Abbildung 4-6 Halblogarithmische Auftragung der erhaltenen $k(E)$ -Kurven für die H_2 - und D_2 -Abspaltung aus $C_2H_4^+$ bzw. $C_2D_4^+$ im Ionenenergiebereich von 2600 - 2800 meV. Die Abbildung ist [123] entnommen.

Die Ionenenergie bezieht sich jeweils auf den ionischen Schwingungsgrundzustand. Für die Reaktion von $C_2D_4^+$ erhalten wir so einen Schwellenwert von $k(E_0) = 2.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ bei einer Ionenenergie von $E_0 = 2714 \text{ meV}$. Für die $C_2H_4^+$ -Reaktion folgt $k(E_0) = 7.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bei $E_0 = 2628 \text{ meV}$. In jeder Kurve sind zwei Fehlerbalken eingezeichnet. Da die Simulation die gesamte $k(E)$ -Kurve bei einer Inkrementweite von 3.1 meV liefert, beziehen sich diese Fehlerbalken nicht auf einzelne $k(E)$ -Werte, sondern charakterisieren $k(E)$ -Kurven, die bei der Simulation gerade noch mit den experimentellen Daten verträglich sind. Die Standardabweichung für diese Fits beträgt ca. 2 %, wobei die Unsicherheit beim $C_2H_4^+$ etwas größer ist. Das liegt an dem kleineren Anteil des Driftstreckensignals. Die Steigungen beider $k(E)$ -Kurven sind ähnlich und betragen ungefähr eine Größenordnung bei einer Energiedifferenz von 10 meV. Die beiden Kurven sind an ihren jeweiligen Schwellen um $\Delta E_0 = 86 \text{ meV}$ verschoben. Vergleicht man diesen Wert mit der Verschiebung der Überkreuzungspunkte $\Delta E_{c.o.}$ der beiden Breakdownkurven von 103 meV, so erscheint die Verschiebung der $k(E)$ -Kurven zu klein. Vergleicht man aber

korrekterweise die Verschiebung bei gleichgroßen Geschwindigkeitskonstanten, so erhält man eine ähnliche Verschiebung.

Der Einfluß des TPE-Spektrums von $C_2H_4^+$ und $C_2D_4^+$ auf das Ergebnis der Breakdownanalyse darf nicht außer acht gelassen werden. Ein Einfluß kann zum Tragen kommen, wenn man einen relativ großen Bereich an Elektronenenergien bei der Elektronenenergieanalyse zu berücksichtigen hat, z. B. durch einen ausgeprägten Schwanz heißer Elektronen. In dieser Arbeit ist es aber gelungen, den heißen Elektronenschwanz durch die Kombination von Winkel- und Flugzeitdiskriminierung der Elektronen stark zu minimieren (siehe Abbildung 3-4). Der Einfluß des TPE-Spektrums ist überprüft worden, und obwohl sich die Intensität beider TPE-Spektren in dem untersuchten Energiebereich von 12.9 - 13.3 eV erheblich ändert [124], konnte kein Effekt des TPE-Spektrums bei der Durchführung der Analyse der Breakdownkurven beobachtet werden. Aus diesem Grund ist die Analyse ohne Berücksichtigung des TPE-Spektrums durchgeführt worden.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Diskussion der Verschiebung beider $k(E)$ -Kurven bezogen auf ihre jeweiligen thermochemischen Schwellen. Im allgemeinen berechnet sich die Dissoziationsschwelle nach

$$\text{Gl. 4-8} \quad D_0 = D_e + \Delta ZPVE$$

wobei D_e die Dissoziationsenergie, gemessen vom Minimum des Potentials, und $\Delta ZPVE$ (ZPVE, zero point vibrational energy) die Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien von Produkten und Edukten ist. Die Bezeichnungen D_0 und E_0 für die Dissoziationsschwellen sind äquivalent. D_0 wird oft bei der Diskussion von thermodynamischen Schwellen verwendet. Die Bezeichnung E_0 ist in reaktionskinetischen Abhandlungen gebräuchlich, z. B. bei der Diskussion von $k(E)$ -Kurven. Diese Einteilung wird auch in dieser Arbeit verwendet. Vergleicht man nun die Reaktionen von h₄-Ethen und d₄-Ethen aus

Gl. 4-1 und Gl. 4-2 miteinander, so ist die Differenz der thermodynamischen Dissoziationsschwelle ΔD_0 in diesem Fall auf die Differenzen von $\Delta ZPVE$ zurückzuführen. Da die Schwingungsfrequenzen der beteiligten Ionen jedoch nicht ohne weiteres zugänglich sind, ist die Differenz von $\Delta ZPVE$ mit Hilfe der adiabatischen Ionisierungsenergien [122, 128] und der Frequenzen der neutralen Moleküle [126] berechnet worden. Auf diese Weise berechnet sich eine Verschiebung von 69 meV, um die die Dissoziationsschwelle der D₂-Abspaltung aus dem d4-Ethenion gegenüber der H₂-Abspaltung aus dem h4-Ethenion zu höheren Energien verschoben sein müßte. Das bedeutet, der größte Teil der Verschiebung der $k(E)$ -Kurven läßt sich unter Berücksichtigung der Verschiebung der Nullpunktschwingungsenergien erklären. Bedenkt man, daß die mittlere innere Energie im d4-Ethen um ca. 10 meV größer ist als in h4-Ethen (Tabelle 4-1), würde man eine um diesen Wert geringere Verschiebung erwarten. Andererseits führt die höhere Zustandsdichte in d4-Ethen zu einem kleineren Wert von $k(E_0)$ an der Reaktionsschwelle. Um die Energieverschiebung eindeutig zu erklären, ist aber eine detaillierte $k(E, J)$ -Rechnung nötig, welche die Rolle der Rotationen ausdrücklich berücksichtigt. Diese Rechnung ist durchführbar, sobald die molekularen Parameter, wie die ionischen Frequenzen und die Rotationskonstanten, zugänglich sind. Bis dahin kann man nur spekulieren, ob eine quantenmechanische Streuung von H/D-Atomen an einer Barriere bei den Reaktionen eine Rolle spielt oder nicht. In anderen Fällen, in denen ähnliche Verschiebungen der Breakdownkurven beobachtet wurden, z. B. beim C₂H₅Cl [129] oder beim C₂H₆ [105], hat man es in der Tat mit einem Tunnelprozeß durch eine Potentialbarriere zu tun.

Eine weitere thermodynamische Größe, die sich aus diesen Messungen extrahieren läßt, ist die Auftrittenergie AE der Fragmentionen. Indem man die hier bestimmten Dissoziationsenergien E_0 von C₂H₄⁺ und C₂D₄⁺ mit den entsprechenden Ionisierungsenergien IE [122] kombiniert, erhält man die Auftrittenergie $AE(C_2H_2^+) = 13.135$ eV und $AE(C_2D_2^+) = 13.233$ eV jeweils bei 0 K. Der Wert für C₂H₂⁺ stimmt mit dem Wert von 13.135 eV aus früheren

Experimenten [130] überein und ist um 10 meV kleiner als der von Lias [122] vorgeschlagene Wert von 13.145 eV. Addiert man den Wert von Lias für $C_2H_2^+$ zu dem oben berechneten Shift von 69 meV aus der Verschiebung der Nullpunktschwingungsenergien, so würde man $AE(C_2D_2^+) = 13.214$ eV erwarten, der ca. 20 meV unter dem hier bestimmten Wert liegt. Wie bereits angedeutet, könnte schon eine kleine Barriere für die D_2 -Abspaltung aus $C_2D_4^+$ diese Erhöhung erklären.

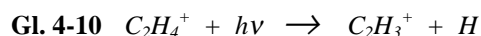
Maluendes [15] hat die Rückreaktion der hier untersuchten H_2 -Abspaltung aus $C_2H_4^+$ in einer theoretischen Arbeit untersucht. Die Berechnungen der Assoziationsreaktion von Acetylenionen mit molekularem Wasserstoff zu Ethylenionen sind auf dem QCISD/6-311G(d,p)-Niveau durchgeführt worden.



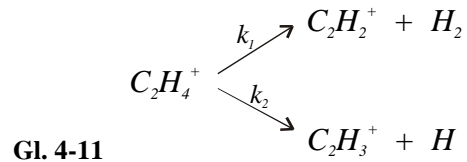
Der Reaktionsweg ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Für die Reaktion findet er eine Energie von -251 kJ/mol. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Wert der Dissoziationsenergie der H_2 -Abspaltung aus $C_2H_4^+$ von $E_0 = 2.628$ eV, was 254 kJ/mol entspricht.

Die H-Abspaltung aus $C_2H_4^+$

Die H-Abspaltung (Gl. 4-10) ist nach der H_2 -Abspaltung der zweite Reaktionskanal der $C_2H_4^+$ -Ionen, der in dieser Arbeit untersucht worden ist.



Die Reaktionsprodukte sind das Vinylkation und ein H-Atom. Die H- und die H₂-Abspaltung bilden ein konkurrierendes Gleichungssystem, wie in Gl. 4-11 dargestellt ist.



Auf der Basis dieses konkurrierenden Gleichungssystems lassen sich Geschwindigkeitszeitgesetze aufstellen, die für die beiden Produktionen C₂H₂⁺ und C₂H₃⁺ in Gl. 4-12 bzw. Gl. 4-13 dargestellt sind.

$$\text{Gl. 4-12} \quad \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2^+]}{dt} = k_1[\text{C}_2\text{H}_4^+]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\text{Gl. 4-13} \quad \frac{d[\text{C}_2\text{H}_3^+]}{dt} = k_2[\text{C}_2\text{H}_4^+]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichungen lauten:

$$\text{Gl. 4-14} \quad [\text{C}_2\text{H}_2^+] = \frac{k_1[\text{C}_2\text{H}_4^+]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

$$\text{Gl. 4-15} \quad [\text{C}_2\text{H}_3^+] = \frac{k_2[\text{C}_2\text{H}_4^+]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

Aus Gl. 4-14 und Gl. 4-15 erkennt man, daß das Verhältnis der Konzentrationen

$\frac{[C_2H_2^+]}{[C_2H_3^+]}$ nur durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_1}{k_2}$ definiert

ist:

$$\text{Gl. 4-16} \quad \frac{[C_2H_2^+]}{[C_2H_3^+]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Für eine erste Abschätzung der Energetik der H-Abspaltung kann man die Messungen verwenden, die zur Untersuchung der H₂-Abspaltung durchgeführt wurden. In den TOF-Spektren, die in Abbildung 4-1 dargestellt sind, erkennt man bei hoher Photonenenergie (13.144 eV) schon das Auftreten des Massenpeaks $m/z = 27$. Dieses Spektrum und eines aus derselben Meßreihe, aufgenommen bei 13.213 eV, sind zum Zweck der weiteren Auswertung in Abbildung 4-7 dargestellt.

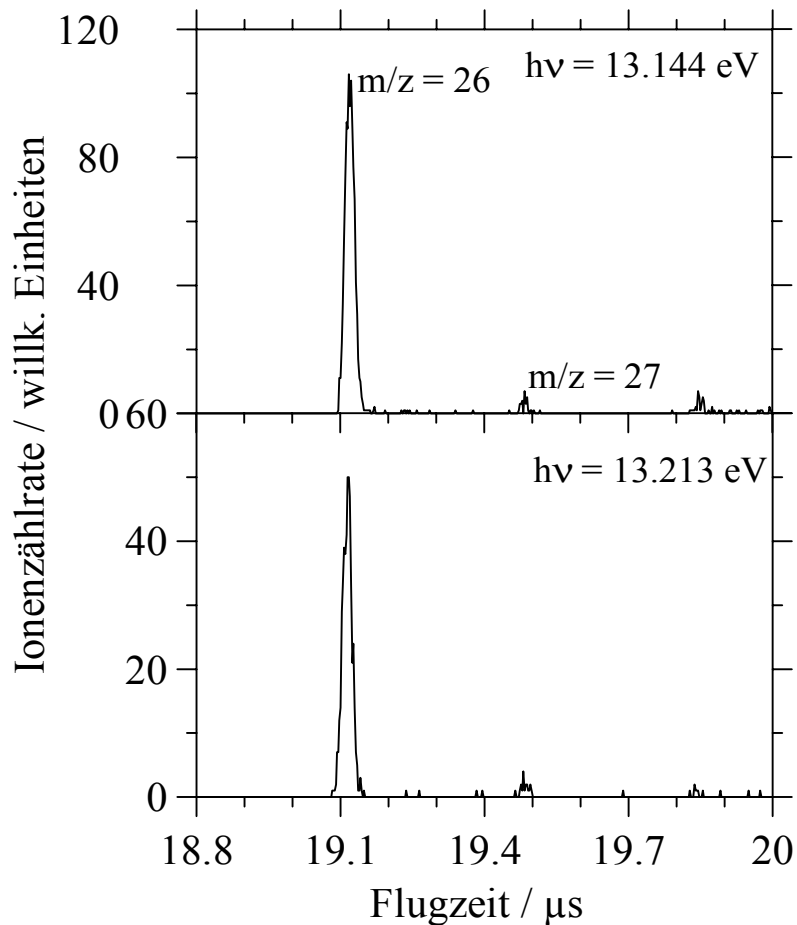


Abbildung 4-7 TOF-Spektren von $C_2H_4^+$, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 13.144 eV und 13.219 eV. Es ist hauptsächlich $C_2H_2^+$ ($m/z = 26$) als Produkt der H_2 -Abspaltung aus $C_2H_4^+$ zu erkennen. Der Massenpeak $m/z = 27$ hat 2.8 % bzw. 3.9 % Intensität von dem Massenpak $m/z = 26$.

Das dominierende Signal bei diesen Photonenenergien ist $m/z = 26$. Die Massensignale $m/z = 27$ und $m/z = 28$ haben nur geringe Intensität. Für eine genaue Intensitätsangabe des $C_2H_3^+$ -Peaks der Masse $m/z = 27$ ist die natürliche Isotopenverteilung des Kohlenstoffatoms zu berücksichtigen. So erwartet man, daß der Massenpeak $m/z = 26$ einen Isotopenpeak von 2.2 % bei der Masse $m/z = 27$ aufweist. Beachtet man diese Isotopenverteilung, bleibt im Spektrum bei 13.213 eV eine Intensität für $C_2H_3^+$ von ca. 2 % übrig. Weiterhin ist bei den Spektren zu beachten, daß sie in einem effusiven Molekülstrahl aufgenommen worden sind. Deswegen kann es aufgrund der thermischen Energieverteilung schon unterhalb der AE der Fragmentionen zu einem Signal kommen. Der Einfluß

der thermischen Energieverteilung in dieser Meßreihe ist bei der Untersuchung der H₂-Abspaltung aus C₂H₄⁺ explizit berücksichtigt worden. So erkennt man, daß in Abbildung 4-3 schon ca. 2% Fragmentationensignal 160 meV unterhalb der eigentlichen 0 K Dissoziationsschwelle der H₂-Abspaltung vorhanden ist. Nimmt man für die H-Abspaltung aus C₂H₄⁺ dieselbe Verschiebung an, so sollte die Auftrittsenergie der C₂H₃⁺-Ionen bei 13.373 eV liegen. Mit der Ionisierungsenergie von C₂H₄⁺ bei 10.507 eV [122] berechnet sich eine Energie von 2.866 eV (277 kJ/mol). Die Unsicherheit ist in diesem Fall groß, da die C₂H₃⁺-Signalintensität von 2 % im unteren Spektrum in Abbildung 4-7 fast der experimentellen Nachweisgrenze entspricht. In einer Arbeit von Lorquet et al. [131] ist die Energetik dieser Reaktion theoretisch untersucht worden. Die Rechnungen wurden auf verschiedenen theoretischen Niveaus durchgeführt. Auf dem MP2/6-31G(d)-Niveau ist ein Energieunterschied für Produkte und Edukte von 2.617 eV mit einer zusätzlichen Barriere von 216 meV gefunden worden. Auf dem QCISD/6-311G(d,p)-Niveau ist hingegen eine Energie von 2.679 eV und eine Reaktionsbarriere von zusätzlich 80 meV gefunden worden. Der von uns abgeschätzte Wert von 2.866 eV liegt deutlich oberhalb von den theoretisch berechneten Werten. In einer Arbeit von Maluendes et al. [15] ist zwar nicht direkt die H-Abspaltung aus C₂H₄⁺ berechnet worden, jedoch lassen sich anhand der dort durchgeführten theoretischen Betrachtungen die Energiedifferenzen von C₂H₄⁺ und C₂H₃⁺ + H ablesen. Das Energiediagramm, welches dieser Arbeit [15] entnommen wurde, ist in Abbildung 4-8 dargestellt.

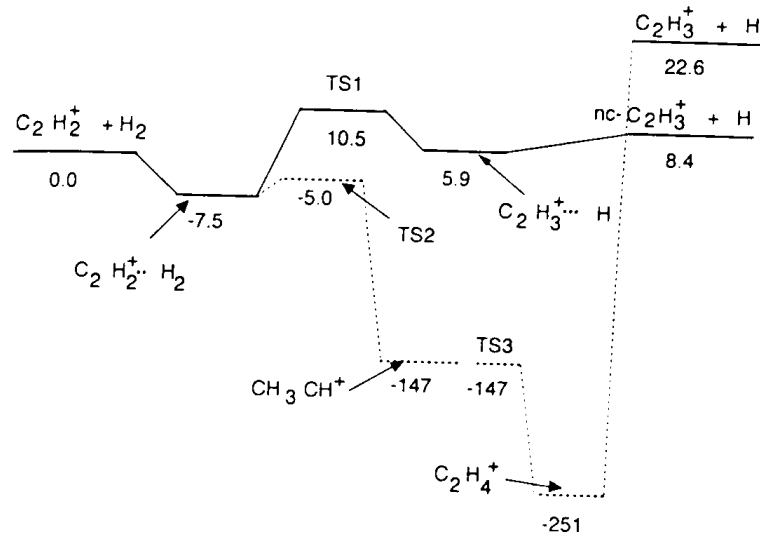


Abbildung 4-8 Nach [15] berechnete Energiepotentialfläche, ausgehend von der Reaktion von $C_2H_2^+$ mit H_2 . Dargestellt sind die Reaktionsprodukte $C_2H_3^+ + H$ sowie das Produkt der Assoziationsreaktion $C_2H_4^+$. Die Energien sind in kJ/mol angegeben.

Im Diagramm sind die Energien der beteiligten Spezies in kJ/mol angegeben. Die Energiedifferenz für $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+ + H$ ist mit 259.4 kJ/mol (2.689 eV) angegeben, wenn das überbrückte $nc-C_2H_3^+$ gebildet wird und mit 273.6 kJ/mol (2.835 eV), wenn das klassische $C_2H_3^+$ gebildet wird. Der von uns geschätzte Wert von 2.866 eV liegt also auch deutlich über diesen theoretisch berechneten Werten. Der hier vorgestellte Schwellenwert beruht auf der Abschätzung des Einflusses der thermischen Energieverteilung der $C_2H_4^+$ -Ionen, und diese Abschätzung beruht auf einer sehr geringen Signalintensität. Um die Schwelle der H-Abspaltung aus $C_2H_4^+$ präziser zu bestimmen, wurden zusätzliche Experimente durchgeführt. Es wurden Experimente in einem effusiven Molekülstrahl und Molekularstrahlexperimente durchgeführt. Dabei ist sicherzustellen, daß durch die Abkühlung im Molekülstrahl nur möglichst niedrige Rotations- und Schwingungsniveaus besetzt sind. Diese Untersuchungen wurden auch bei BESSY I im Multibunch-Modus mit der TPEPICO-Methode, jedoch ohne Elektronenflugzeitdiskriminierung, durchgeführt. Ein typisches Ar-TPE-Spektrum, welches mit diesem experimentellen Aufbau aufgenommen wurde, ist

im oberen Teil von Abbildung 3-4 dargestellt und charakterisiert die Energieauflösung des Experimentes.

Um eine Aussage über die Qualität des Molekularstrahls machen zu können, wurde die gut bekannte H-Abspaltung aus CH_4^+ [132-134] in einem Vorexperiment untersucht. Aus TPEPICO-Untersuchungen an diesem System ist bekannt, daß die Verschiebung der Überkreuzungspunkte in den Breakdownkurven beim Übergang von 300 K zu 0 K praktisch vollständig auf die Änderung der Rotationsenergieverteilung zurückgeführt werden kann [134]. Man erwartet eine Verschiebung der Breakdownkurven, die der medianen Rotationserschwingungsenergie $E_{rv,med} \approx 29$ meV des System bei 300 K entspricht. Die Molekularstrahlexperimente wurden mit einer Mischung $\text{CH}_4/\text{Ar}: 1/5$ durchgeführt. In Abbildung 4-9 sind die aus den TOF-Spektren konstruierten Breakdownkurven dargestellt.

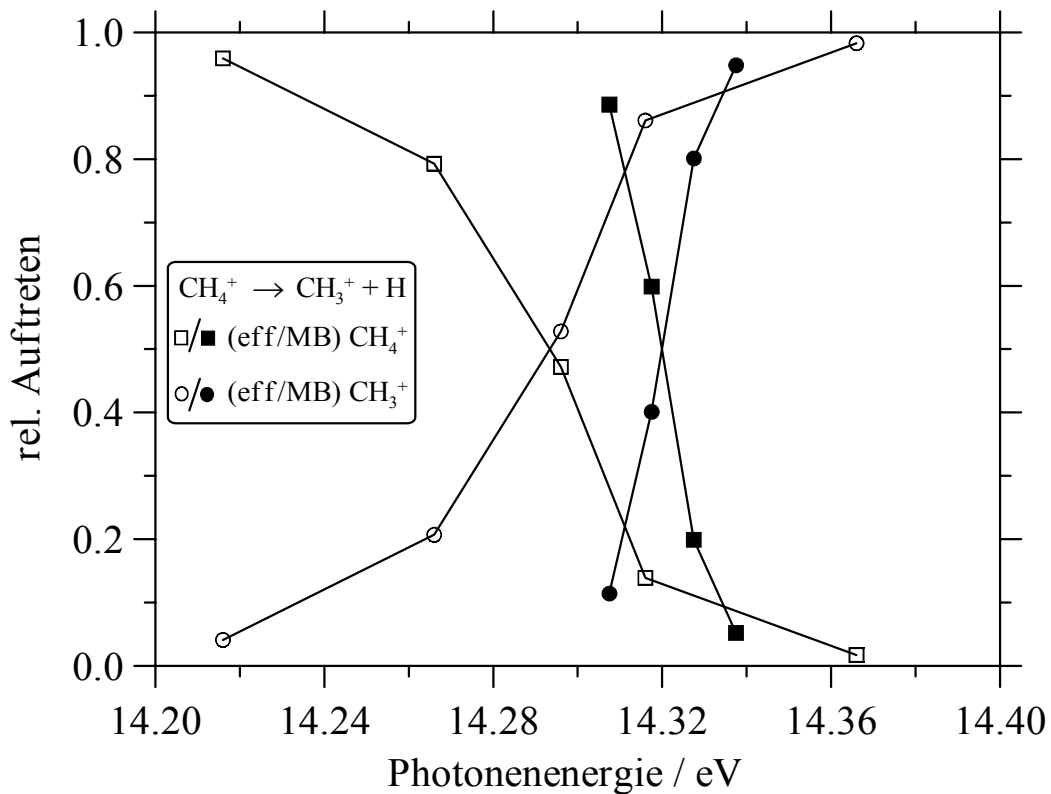


Abbildung 4-9 Experimentelle Breakdownkurven für die H-Abspaltung aus CH_4^+ . Dargestellt ist das relative Auftreten von CH_4^+ (\square/\blacksquare) und CH_3^+ (\circ/\bullet) in einem Molekularstrahl- (\blacksquare/\bullet) und einem effusiven (\square/\circ) Experiment. Die Überkreuzungspunkte beider Breakdownkurven sind um 27 meV verschoben.

Die offenen Symbole kennzeichnen das mit dem effusiven Molekülstrahl durchgeführte Experiment, die vollen Symbole das Molekularstrahl-Experiment. In beiden Fällen beschreiben die Quadrate die experimentellen Datenpunkte der CH_4^+ -Ionen und die Kreise die der CH_3^+ -Fragmentationen. Die Unterschiede zwischen dem effusiven und dem Molekularstrahl-Experiment sind deutlich zu erkennen. So verlaufen die Breakdownkurven im effusiven Experiment über einen größeren Energiebereich und der Anstieg des Tochterionensignals ist in diesem Fall flacher als das bei den Breakdownkurven aus dem Molekularstrahl-Experiment der Fall ist. Das lässt sich erklären, wenn man annimmt, daß die Moleküle aufgrund der Abkühlung im Molekularstrahl dort in einer engen Energieverteilung vorliegen. Weiterhin wird deutlich, daß die Überkreuzungspunkte der Breakdownkurven um $\Delta E_{c.o.} = 27$ meV verschoben sind ($E_{c.o.}(\text{eff.}) = 14.293$ eV und $E_{c.o.}(\text{MB}) = 14.320$ eV). Die Verschiebung der Überkreuzungsenergien ist

also vergleichbar mit der erwarteten Verschiebung. Folglich können wir von einer effektiven Abkühlung der Niveaus in dem Molekularstrahlexperiment ausgehen.

Nachdem der Molekularstrahl charakterisiert ist, werden die Untersuchungen besprochen, die zur H-Abspaltung aus $C_2H_4^+$ bei Photonenergien von 13.20 - 15.10 eV durchgeführt wurden. Die Messungen wurden in einem effusiven Molekülstrahl sowie in einem kontinuierlichen Molekularstrahl (Mischungsverhältnis C_2H_4/Ar : 1/5) durchgeführt. Aus den aufgenommenen TOF-Spektren wurden Breakdownkurven konstruiert, die in Abbildung 4-10 dargestellt sind.

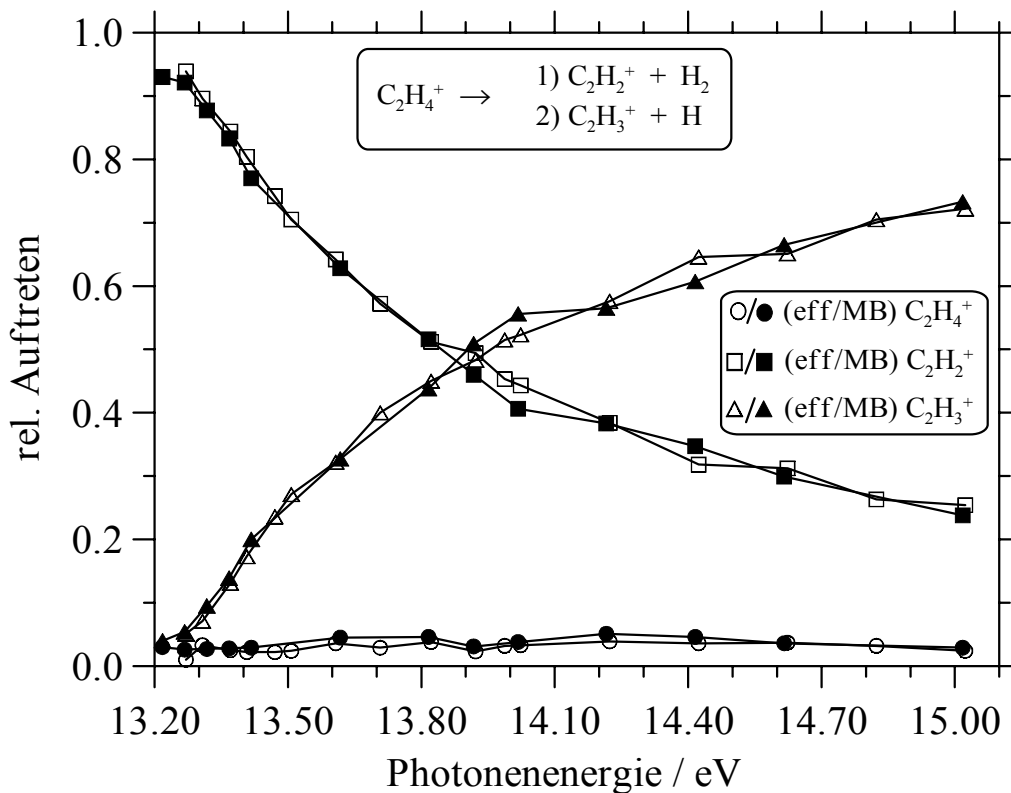


Abbildung 4-10 Experimentelle Breakdownkurven für die konkurrierende H_2 - und H-Abspaltung aus $C_2H_4^+$ im Photonenenergiebereich von 13.20 - 15.10 eV. Dargestellt ist das relative Auftreten von $C_2H_4^+$ (○/●), $C_2H_2^+$ (□/■) und $C_2H_3^+$ (△/▲). Die vollen Symbole bezeichnen das Molekularstrahlexperiment, die offenen Symbole das effusive Experiment.

Hier kennzeichnen die offenen Symbole das effusive Molekülstrahlexperiment und die vollen Symbole das Molekularstrahlexperiment. In beiden Fällen

beschreiben die Kreise das experimentelle relative Auftreten der $C_2H_4^+$ -Ionen, die Quadrate das der $C_2H_2^+$ -Fragmenten und die Dreiecke das der $C_2H_3^+$ -Fragmente. Die H-Abspaltung gewinnt mit zunehmender Photonenenergie an Geschwindigkeit und wird schließlich der dominierende Reaktionskanal. Der Anteil von $C_2H_3^+$ beträgt bei 15.00 eV ca. 75 %. Die Intensität von $C_2H_4^+$ ist hingegen unabhängig von der Anregungsenergie und hat einen konstanten Wert von 3 %. Dieses konstante Signal läßt sich unter Berücksichtigung des heißen Elektronenschwanzes erklären. Man erkennt den Anteil der beitragenden kinetischen Elektronen am oberen Ar-TPE-Spektrum in Abbildung 3-4. Die kinetischen Elektronen sorgen für das Auftreten des Mutterionensignals auch oberhalb der Reaktionsschwelle. Aus den Breakdownkurven ist ersichtlich, daß die H-Abspaltung den gesamten untersuchten Energiebereich von über 1.5 eV überstreicht. Eine interessante Beobachtung ist, daß sich die Breakdownkurven für das Molekularstrahl- und das effusive Molekülstrahlexperiment im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht voneinander unterscheiden. Es ist deutlich zu erkennen, daß insbesondere der Anstieg des $C_2H_3^+$ -Ionensignals in beiden Experimenten identisch ist. Der Einfluß der thermischen Energieverteilung ist also nicht eindeutig zu bestimmen. Einige Informationen bezüglich der Energetik der H-Abspaltung aus $C_2H_4^+$ kann man aus diesem Datensatz trotzdem erhalten. Nach Gl. 4-16 spiegelt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 das entsprechende Konzentrationsverhältnis in diesem konkurrierenden Gleichungssystem wider. Das Verhältnis der Konzentrationen entspricht aber gerade dem Verhältnis der relativen Ionenausbeuten $F_{C_2H_2^+}$ und $F_{C_2H_3^+}$.

$$\text{Gl. 4-17} \quad \frac{[C_2H_2^+]}{[C_2H_3^+]} = \frac{F_{C_2H_2^+}}{F_{C_2H_3^+}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Die Ionenausbeuten sind in den Breakdownkurven in Abbildung 4-10 aufgetragen und man erkennt, daß das $C_2H_3^+$ -Signal bei einer Energie von 13.218 eV schon 4 % Intensität hat. Da die Energie weit oberhalb der Schwelle der H₂-Abspaltung liegt, ist die Geschwindigkeitskonstante k_1 hier schon sehr groß. Das Anwachsen

des $C_2H_3^+$ -Signals ist dann aber nur zu erklären, wenn man eine große Geschwindigkeitskonstante k_2 annimmt. Daraus folgt für die AE von $C_2H_3^+$ ein Wert von 13.218 eV. Unter der Berücksichtigung der IE von C_2H_4 [122] erhält man einen Wert von 2.711 eV. Dieser Wert liegt deutlich unter dem geschätzten Wert von 2.866 eV. Sollte in dem Molekularstrahlexperiment eine signifikante thermische Energieverteilung vorliegen, könnte dies zum Auftreten von $C_2H_3^+$ unterhalb der Schwelle führen. In diesem Fall ist der Wert von 13.218 eV als ein unterer Grenzwert anzusehen.

Aus den Breakdownkurven in Abbildung 4-10 lassen sich auch kinetische Informationen über die H-Abspaltung aus $C_2H_4^+$ gewinnen. Bildet man das Verhältnis der in Abbildung 4-10 aufgetragenen Ionenausbeuten $F_{C_2H_2^+}$ und $F_{C_2H_3^+}$, so erhält man die Verhältnisse von k_1 und k_2 nach Gl. 4-17. Die Verhältnisse von k_1/k_2 und k_2/k_1 sind für die verschiedenen Photonenenergien in Abbildung 4-11 aufgetragen. Für ihre Bestimmung wurden die Breakdownkurven des Molekularstrahlexperimentes (Abbildung 4-10) verwendet.

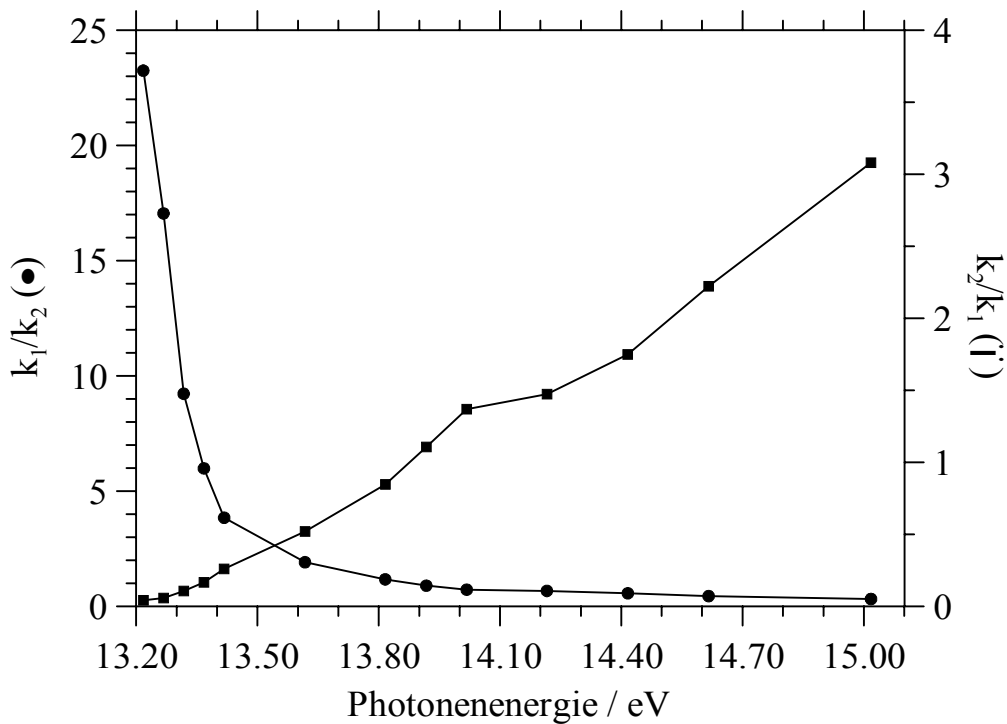
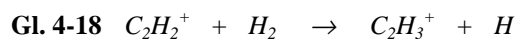


Abbildung 4-11 Auftragung der Verhältnisse von k_1/k_2 (●) und k_2/k_1 (■) bei verschiedenen Photonenergien für die konkurrierende H- und H₂-Abspaltung aus C₂H₄⁺.

Das Verhältnis von k_1/k_2 ist anhand der Kreise dargestellt und an der linken Ordinate abzulesen. Die Quadrate kennzeichnen das Verhältnis von k_2/k_1 und sind an der rechten Ordinate abzulesen. Die H₂-Abspaltung bei 13.218 eV ist gut 23 mal schneller als die H-Abspaltung. Mit zunehmender Photonenergie nimmt die Geschwindigkeitskonstante k_2 verglichen mit k_1 stärker zu, was sich im hyperbolischen Abfall des Verhältnisses k_1/k_2 bemerkbar macht. Der Anstieg von k_2/k_1 verläuft hingegen fast linear, und bei 13.88 eV ist das Verhältnis $k_2/k_1 = 1$, d.h., die Geschwindigkeitskonstanten sind hier gleich groß. Bei den Breakdownkurven des Molekularstrahlexperimentes in Abbildung 4-10 ist bei dieser Photonenergie gerade der Überkreuzungspunkt erreicht. Bei größerer Photonenergie dominiert nun die H-Abspaltung. Sie verläuft bei 15.018 eV schon gut dreimal schneller als die H₂-Abspaltung. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wird möglich, sobald die Größe einer Konstanten bekannt ist. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_1 bis zu einem Wert von $k(E) = 1.8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bei 13.148 eV ist oben ausführlich beschrieben (siehe

Abbildung 4-6). Wie man aus Abbildung 4-11 erkennt, ist aber 13.218 eV die kleinste Energie, bei der das Geschwindigkeitskonstantenverhältnis k_1/k_2 bestimmt wurde. Nimmt man, trotz des Energieunterschiedes von 70 meV, $k(E) = 1.8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ als untere Grenze für k_1 bei 13.218 eV an, so läßt sich für k_2 ein Wert von $k_2 = 7.8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bestimmen. In der Arbeit von Lorquet et al. [131] wurde auch eine RRKM-Rechnung für die H-Abspaltung durchgeführt, wobei die verwendeten Molekülparameter auf dem MP2-fu/6-31G(d)-Niveau berechnet wurden. Die berechnete $k(E)$ -Kurve verläuft an der Schwelle ($k = 3.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) sehr steil. Der von uns ermittelte Wert von $k = 7.8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ wird in der von Lorquet berechneten $k(E)$ -Kurve nur 10 meV oberhalb der Schwelle erreicht.

Somit wurden die beiden niederenergetischen, unimolekularen Reaktionskanäle der C_2H_4^+ -Ionen, die auch in Schema 1-1 dargestellt sind, experimentell untersucht. Kombiniert man die erhaltenen Informationen, so lassen sich Aussagen über die Ionen-Molekül-Reaktion in Gl. 4-18 machen.



Über diese Reaktion erfolgt in der Literatur eine kontroverse Diskussion. Dabei geht es um die Frage, ob die Reaktion endotherm oder exotherm abläuft. Arbeiten von Gerlich et al. [6, 11] und Rechnungen von Maluendes et al. [15] beschreiben die Endothermizität der Reaktion im Gegensatz zu Experimenten von Smith et al. [10], der die Reaktion bei tiefen Temperaturen als exotherm beschreibt. Der von Maluendes et al. [15] berechnete Reaktionspfad ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Die Rechnungen wurden auf dem QCISD (T)/6-311 + G(2df, 2pd)-Niveau durchgeführt. Unter Bildung des nicht klassischen (überbrückten) $\text{nc-C}_2\text{H}_3^+$ -Ions wird die Reaktion in Gl. 4-18 mit 8.4 kJ/mol (entspricht 87 meV) endotherm angegeben, unter Bildung des klassischen C_2H_2^+ -Ions sogar mit 22.6 kJ/mol (234 meV). Dabei läuft die Reaktion über einen Zwischenzustand TS1 mit 10.5 kJ/mol (109 meV) ab. In der vorliegenden Arbeit wurden die beiden niederenergetischen Reaktionskanäle der C_2H_4^+ -Ionen untersucht. Die

Dissoziationsschwelle der H₂-Abspaltung wurde mit 2.628 eV bestimmt, und für die Energie der H-Abspaltung ist mit 2.711 eV geschätzt worden. Daraus folgt eine Energiedifferenz für C₂H₂⁺ und C₂H₃⁺ für Gl. 4-18 von 83 meV. Das ist in guter Übereinstimmung zu dem theoretisch berechnetem Wert von Maluendes, der 87 meV findet.

4.2 Energetische Studien an der ALS

Die H₂-Abspaltung aus C₂H₄⁺ wurde, neben der in Kapitel 4.1 besprochenen kinetischen Studie, zusätzlich in einem spektral hochaufgelösten Experiment untersucht. Diese Messungen wurden an der ALS, einer Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation, durchgeführt. Hierbei wurde die PFI-PEPICO-Methode angewendet, die es erlaubt, chemische Reaktionen von Molekülonen bei einer Auflösung von 1 meV zu untersuchen. Es sind verschiedene Reaktionen untersucht worden [113, 135, 136]. Anhand der hier diskutierten Ergebnisse der H₂-Abspaltung aus Ethen und der H-Abspaltung aus Methan soll die Leistungsfähigkeit, aber auch die Grenze der verwendeten Apparatur und dieser Meßmethode demonstriert werden.

Die H-Abspaltung aus CH₄⁺

Zuerst soll hier die Studie der Reaktion



ausführlich besprochen werden.

Sämtliche Experimente an der ALS sind in einem geskimten puren Molekularstrahl durchgeführt worden. Die PFI-PEPICO-Spektren für CH_4^+ wurden zwischen 13.9 eV und 14.5 eV in der Nähe der Reaktionsschwelle aufgenommen. Eine Auswahl typischer TOF-Spektren ist in Abbildung 4-12 dargestellt.

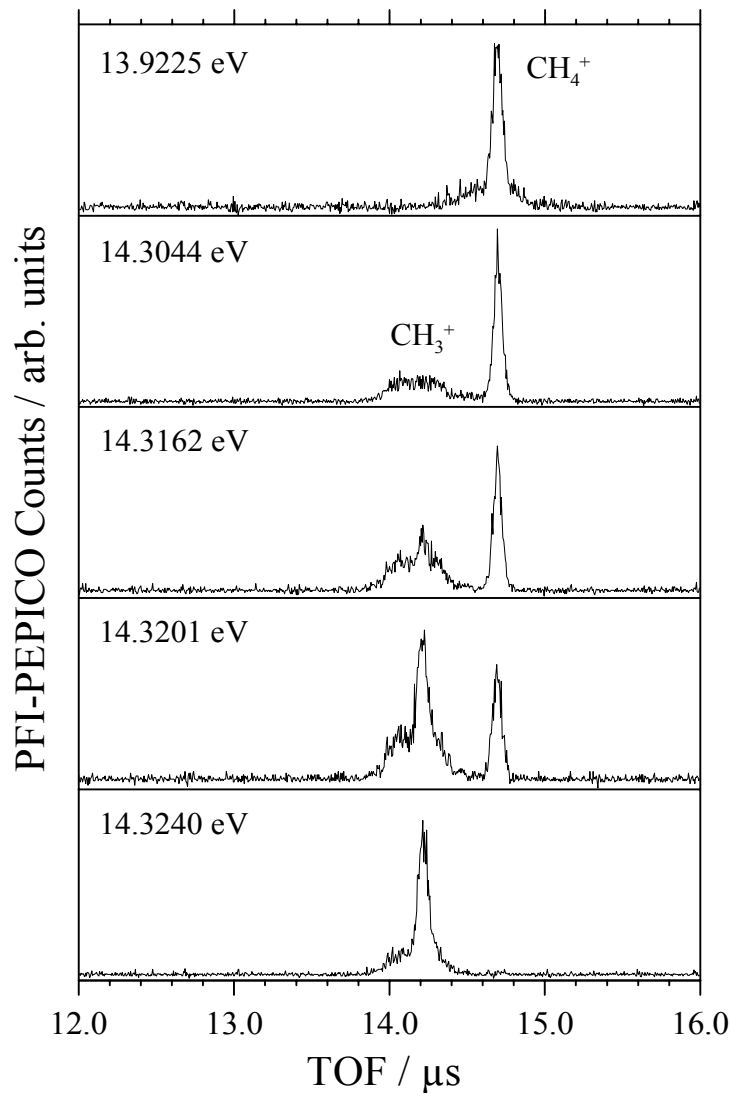


Abbildung 4-12 Typische PFI-PEPICO-TOF-Spektren für CH_4^+ , aufgenommen bei Photonenenergien von 13.9225 eV, 14.3044 eV, 14.3162 eV, 14.3201 eV und 14.3240 eV. Die Abbildung ist [136] entnommen.

Man erkennt den CH_4^+ -Mutterionenpeak bei 14.69 μs und den CH_3^+ -Tochterionenpeak bei 14.22 μs . Bei der niedrigsten Photonenenergie von

13.9225 eV beobachtet man nur das CH_4^+ -Mutterionensignal. Mit steigender Photonenenergie steigt der Anteil an CH_3^+ -Tochterionensignal, bis schließlich bei 14.3240 eV nur noch das Tochterionensignal zu erkennen ist.

Ein interessantes Merkmal ist die Sensitivität des Experimentes auf die Energie der Ionen. Wie man in Abbildung 4-12 erkennt, setzt sich das CH_4^+ -Signal bei 13.9225 eV aus einem schmalen Anteil und einem breiten Sockel zusammen. Diese Anregungsenergie liegt weit unterhalb der Reaktionsschwelle. Der schmale Signalanteil stammt von kaltem CH_4 aus dem Molekularstrahl. Der breite Sockel hingegen deutet auf thermische Hintergrundmoleküle (298 K) in dem Experiment hin. Die Intensitätsverteilung von 85 : 15 spiegelt ungefähr den Anteil an thermischen Hintergrundmolekülen in dem Experiment wider [113]. Schaut man Spektren bei höheren Photonenenergien an, z. B. bei 14.3044 eV, so erkennt man das Auftreten eines breiten CH_3^+ -Peaks, welches mit der Abnahme des breiten, thermischen Signalanteils von CH_4^+ korrespondiert. Bei 298 K ist die mittlere Vibrationsenergie von CH_4 vernachlässigbar, und frühere Messungen zeigen, daß die gesamte Rotationsenergie (mittlere Rotationsenergie ca. 39 meV) für die Dissoziation zur Verfügung steht [134]. Das bedeutet, daß bei 14.3044 eV der Großteil an gebildetem CH_3^+ aus der Dissoziation von rotationsangeregtem CH_4^+ des thermischen Hintergrundgases stammt. Weiterhin erkennt man deutlich, daß mit steigender Photonenenergie (14.3162 eV, 14.3201 eV und 14.3240 eV) der schmale Anteil des CH_3^+ -Signals zunimmt, was auf die Dissoziation von rotationskaltem CH_4^+ aus dem Molekularstrahl zurückzuführen ist. Konstruiert man nun die Breakdownkurven aus den TOF-Spektren, so hat man diese verschiedenen Anteile zu berücksichtigen. Abbildung 4-13 zeigt Breakdownkurven, aufgenommen in einem DC-Feld von 1.3 V/cm, bei denen die verschiedenen Anteile der TOF-Peaks in der Auswertung wie folgt berücksichtigt worden sind.

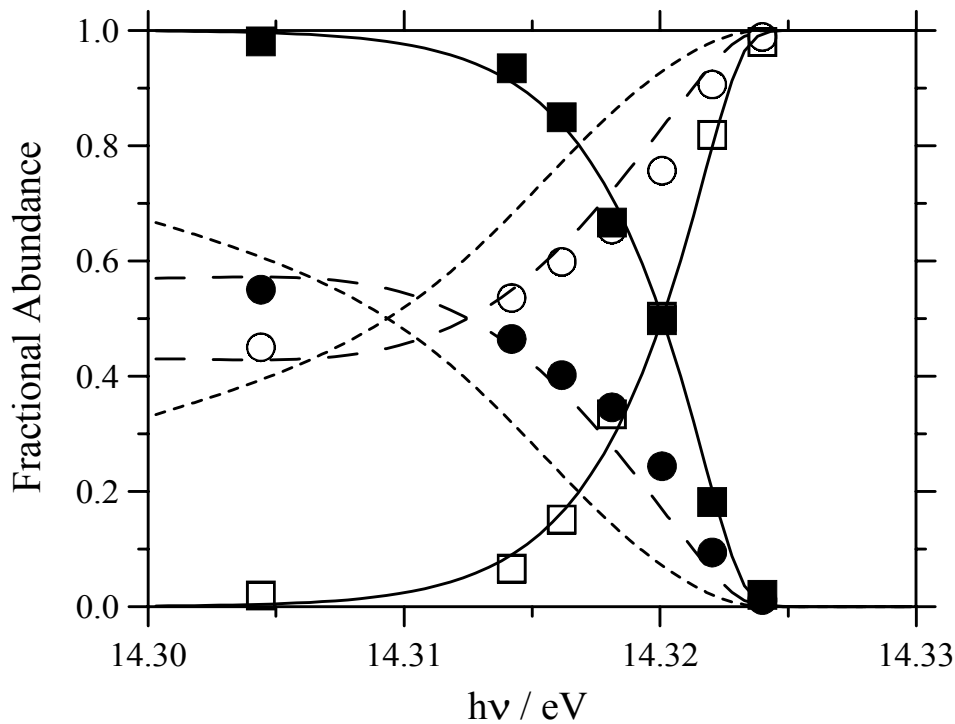


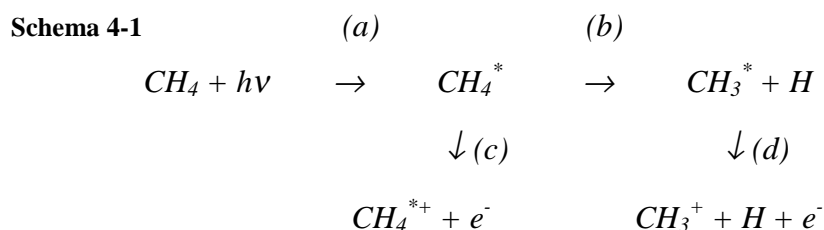
Abbildung 4-13 Breakdownkurven für CH_3^+ und CH_4^+ im Photonenenergiebereich von 14.300 eV bis 14.325 eV. Die Symbole bezeichnen die experimentellen Datenpunkte. Die Kreise kennzeichnen Breakdownkurven, bei deren Konstruktion das gesamte Tochterionensignal berücksichtigt worden ist. Die Quadrate kennzeichnen solche, bei denen nur der kalte Anteil verwendet wurde. Die Linien kennzeichnen simulierte Breakdownkurven. Die Abbildung ist [136] entnommen.

Die offenen und gefüllten Kreise in Abbildung 4-13 zeigen die relative Ausbeute von CH_3^+ und CH_4^+ , wenn man den kalten und den thermischen Anteil des Tochterionensignals berücksichtigt. Man erkennt, daß ein bedeutender Anteil an Fragmentation schon bei Photonenenergien von 14.30-14.32 eV auftritt. Dieser stammt hauptsächlich aus der Fragmentation thermischer CH_4^+ -Ionen von 298 K. Die Intensität dieses Fragmentationanteils ist deutlich größer als die oben angenommenen 15 % an thermischem Hintergrundgas, wie man in Abbildung 4-13 erkennt.

Die Versuche, diese Breakdownkurve mit Hilfe einer Temperaturverteilung des Molekularstrahls zu simulieren, so wie es beispielsweise in [134] beschrieben ist, liefern hier keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Für die Bestimmung der Güte des Fits wurde, wie in Kapitel 4.1, auf die Minimierung der Fehlerquadratsumme

zurückgegriffen. Da man bei den PFI-PEPICO-TOF-Spektren in Abbildung 4-12 zwischen kaltem und thermischem Anteil unterscheiden kann, sind zusätzliche Auswertungen der TOF-Spektren durchgeführt worden. Für die Konstruktion dieser Breakdownkurven wurde nur der kalte, also schmale Anteil des Tochterionensignals berücksichtigt. Der erwartungsgemäß sehr viel steilere Verlauf der so erhaltenen Breakdownkurven ist in Abbildung 4-13 anhand der Quadrate dargestellt. Die Simulation dieser Breakdownkurven, dargestellt anhand der Linien in Abbildung 4-13 unter Annahme einer Temperatur von 33 K für CH_4^+ und drei aktiven Rotationsfreiheitsgraden, liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die 0 K Dissoziationsenergie für die Reaktion in Gl. 4-19 beträgt nach dieser Simulation 14.323 eV. Obwohl auf diesem Wege die Reaktion der rotationskalten Molekülionen erklärt werden kann, stellt sich die Frage, warum der Anteil an thermischem CH_3^+ unterhalb der Reaktionsschwelle so hoch ist. So beträgt der Anteil an breitem, thermischen CH_3^+ -Signal in Abbildung 4-12 bei 14.3162 eV ca. 50 % vom Gesamtionensignal. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund soll im folgenden aufgezeigt werden.

Für CH_4^* sind verschiedene Reaktionskanäle möglich. Der Stern neben der Summenformel soll hier und im weiteren Verlauf anzeigen, daß sich das Molekül in einem hochangeregten Rydbergzustand befindet [91]. In Schema 4-1 sind mögliche Reaktionen von CH_4^* dargestellt.



Durch Photonenanregung wird CH_4^* gebildet (a). Das hochangeregte Rydbergmolekül CH_4^* kann also durch Fragmentation (b) zu $\text{CH}_3^* + \text{H}$ oder durch Autoionisation (c) zu CH_4^{*+} abreagieren. Der experimentelle Aufbau erlaubt konzeptionellerweise den Nachweis von Mutterionen nur, wenn das

Rydbergmuttermolekül mindestens bis zum PFI-Puls stabil ist und eben nicht autoionisiert oder fragmentiert. Die angesprochene Autoionisation von CH_4^* ist aber über den gesamten untersuchten Energiebereich (14.3 – 14.325 eV) denkbar, da er weit über der Ionisierungsenergie von CH_4 liegt. Wenn aber der positive Kern CH_4^+ des neutralen Rydbergmoleküls CH_4^* dissoziiert, bevor der PFI-Puls angeschaltet wird (b), erhalten wir CH_3^* und H als Produkte. Es ist zu beachten, daß alle hochangeregten Rydbergmoleküle, die autoionisieren bevor der Feldpuls angelegt wird, - also vor Δt - verloren gehen und nicht detektiert werden. Weiterhin ist festzuhalten, daß die CH_3^* -Radikale, die durch die Fragmentation von CH_4^* an der Dissoziationsschwelle entstehen, vornehmlich unter der IE von CH_3 gebildet werden. Daher kann man annehmen, daß die Autoionisation von CH_3^* verglichen mit CH_4^* deutlich weniger ausgeprägt ist. Unter diesen Annahmen werden weitere Simulationen der Breakdownkurven durchgeführt. Es wird eine effektive Energieverteilung eines 33 K kalten Molekularstrahls mit 15 % thermischem Hintergrund (298 K) angenommen. Eine zusätzliche Annahme ist, daß 90 % von CH_4^* , welches unterhalb der Dissoziationsschwelle gebildet wird, durch Autoionisation verlorenght. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 4-13 als die kurz gestrichenen Linien zu erkennen. Obwohl die Übereinstimmung mit dem Experiment (dargestellt als Kreise) besser ist als ohne die Berücksichtigung des Verlustprozesses, ist der Fit immer noch nicht zufriedenstellend. Wenn man jedoch annimmt, daß die Verlustrate mit der Anregungsenergie variiert, so kommt man zu einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine solche Simulation ist anhand der lang gestrichenen Linien in Abbildung 4-13 zu erkennen. Diese Simulation ist unter der Annahme erhalten, daß der Verlust an CH_4^* von 92 % bei 14.303 eV auf 68 % bei 14.323 eV abnimmt. Folglich variiert die Autoionisationslebensdauer von CH_4^* in den verschiedenen Rydbergzuständen mit der Anregungsenergie.

Im allgemeinen wird bei Photoionisationsuntersuchungen die Dissoziationsschwelle mit dem Auftreten des Fragmentions bei der niedrigsten Photonenenergie $h\nu$ korreliert [132, 133]. Dabei tritt oft die Schwierigkeit auf, daß die

Dissoziationsschwelle keine ausgeprägte Stufe aufweist, sondern vielmehr von der inneren Energieverteilung der Mutterionen und den Franck-Condon-Faktoren des Photoionisationsübergangs abhängt [132]. Diese Probleme konnten schon mit Hilfe der TPEPICO-Technik umgangen werden. Dort kann man die Dissoziationsschwelle entweder aus dem Überkreuzungspunkt (in einem Molekularstrahlexperiment) oder aus der Simulation der Breakdownkurven (effusive Experiment) gewinnen. Wie sich herausstellen wird, ist die Dissoziationsenergie in dem vorgestellten PFI-Experiment direkt aus den Breakdownkurven abzulesen¹¹.

Es sind Breakdownkurven bei verschiedenen DC-Feldern aufgenommen worden. Dabei ist die Feldstärke im Bereich von ca. 0 – 2 V/cm variiert worden. Die auffälligste Beobachtung dabei ist, daß die Überkreuzungsenergie von dem DC-Feld abhängt. In Abbildung 4-14 ist dieser experimentelle Befund graphisch dargestellt.

¹¹ Diese Aussage gilt nur für schnelle Fragmentationsprozesse, wie sich im Zuge dieser Abhandlung herausstellen wird.

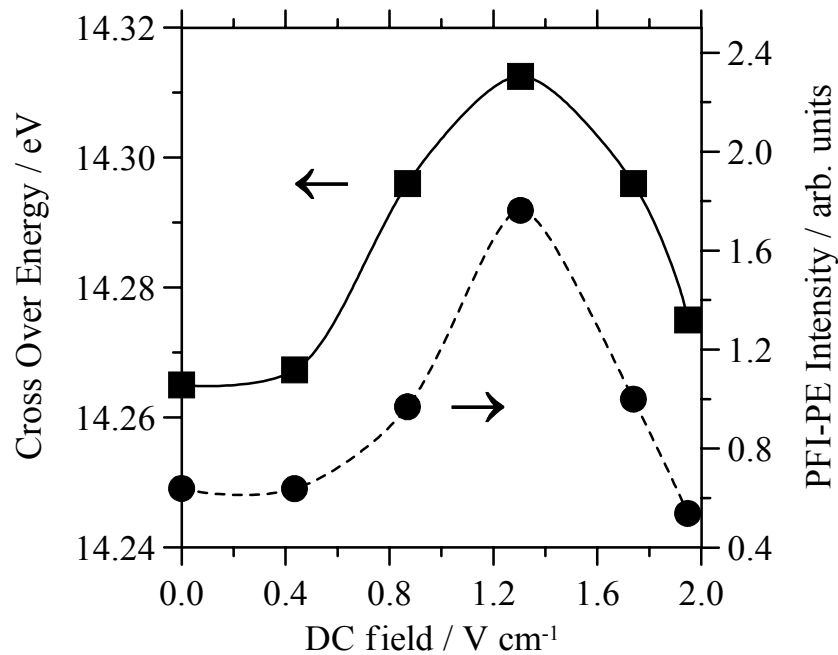


Abbildung 4-14 Abhängigkeit der experimentellen Überkreuzungsenergie, dargestellt als Quadrate und der PFI-PE-Intensität, dargestellt als Kreise in Abhängigkeit von dem angelegten elektrischen DC-Feld. Die Abbildung ist [136] entnommen.

Die Quadrate stellen die Überkreuzungsenergien der Breakdownkurven und die Kreise die relativen PFI-PE-Intensitäten bei verschiedenen DC-Feldstärken dar. Die Überkreuzungsenergie ist bei einem DC-Feld von 0 V/cm und in der Nähe von 2 V/cm am geringsten und hat ihren Maximalwert bei 1.3 V/cm. Für die PFI-PE-Intensität erhält man einen qualitativ ähnlichen Kurvenverlauf. Die Kreise in Abbildung 4-14 kennzeichnen die PFI-PE-Intensität, aufgetragen gegen das DC-Feld. Da die Überkreuzungsenergie, wie gezeigt, von dem DC-Feld abhängt, ist sie offensichtlich kein guter Parameter zur Bestimmung der 0 K Dissoziationsenergie. Es existiert aber ein anderer Punkt, an dem die 0 K Dissoziationsschwelle direkt aus den Breakdownkurven bestimmt werden kann. Die Energie, bei der alle Mutterionen verschwunden sind, also die Disappearance-Energie, ist unabhängig vom eingestellten DC-Feld und kann als Wert für die 0 K Dissoziationsenergie genommen werden. Abbildung 4-15 zeigt experimentelle Breakdownkurven, bei deren Konstruktion jeweils das gesamte Ionensignal berücksichtigt worden ist. Aufgenommen sind diese Kurven bei DC-Feldern von 0.87 V/cm, 1.30 V/cm und 1.74 V/cm.

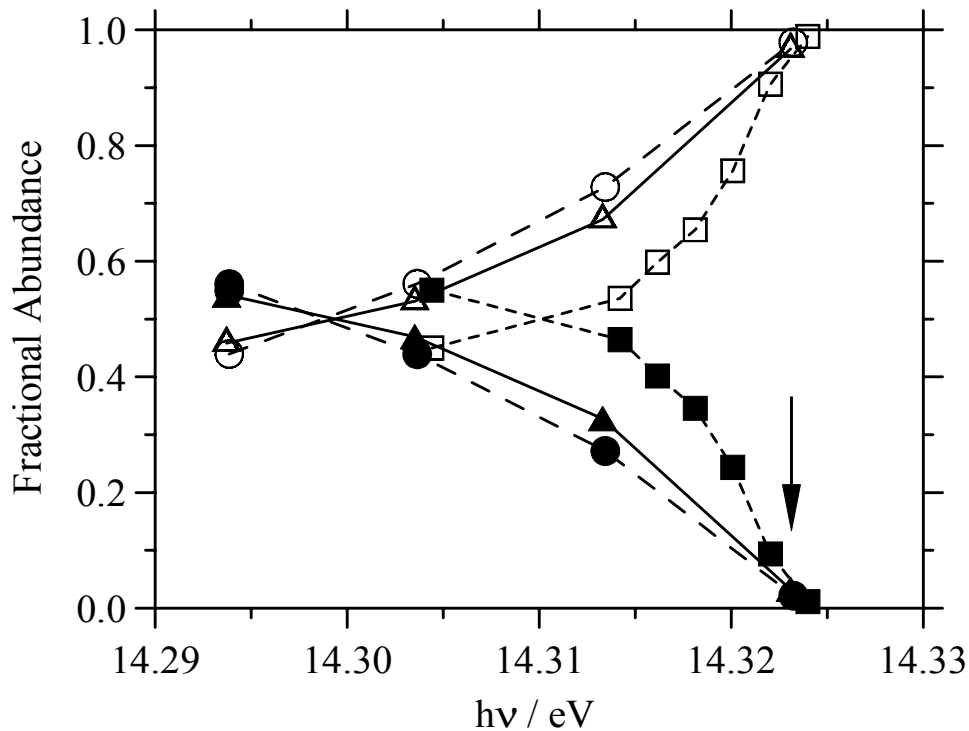


Abbildung 4-15 Experimentelle Breakdownkurven für CH_3^+ und CH_4^+ unter Berücksichtigung des gesamten Ionensignals. Die Breakdownkurven stammen aus Messungen bei DC-Feldern von 0.87 V/cm (Δ/\blacktriangle), 1.30 V/cm (\square/\blacksquare) und 1.74 V/cm (\circ/\bullet). Der Pfeil kennzeichnet die Disappearance-Energie von CH_4^+ , die in allen Breakdownkurven identisch ist. Die Abbildung ist [136] entnommen.

Obwohl sich die Lage der Überkreuzungsenergien und die Form der Breakdownkurven bei den verschiedenen Messungen deutlich voneinander unterscheiden, ist die Disappearance-Energie der CH_4^+ -Ionen in allen Kurven identisch. Dieser Befund wird durch den Pfeil in Abbildung 4-15 verdeutlicht. Mit steigender Photonenenergie $h\nu$ wandert ein immer größerer Teil der Energieverteilung der neutralen Moleküle über die Dissoziationsschwelle. Die Disappearance-Energie ist nun die Energie, bei der der letzte Teil der Energieverteilung der Moleküle, also gerade die kältesten Moleküle, die Dissoziationsschwelle erreichen. Dieses Bild gilt aber nur für schnelle Prozesse, d. h., die Lebensdauer der angeregten Muttermoleküle muß kleiner sein als die Zeitauflösung des Experimentes (ca. 10^{-7} s). Hat man es, wie beispielsweise bei TPEPICO-Untersuchungen [134], mit dem Problem eines heißen Elektronenschwanzes zu tun, so ist die relative Ausbeute an Mutterionen an der

Fragmentationsschwelle nicht Null. In diesem Fall kann die Disappearance-Energie der Mutterionen nicht zur Bestimmung der Fragmentationsschwelle benützt werden.

Verschiedene thermodynamische Daten lassen sich mit sehr hoher Genauigkeit aus diesen Experimenten gewinnen. Aus Abbildung 4-15 ergibt sich die 0 K Dissoziationsschwelle für die Bildung von CH_3^+ aus CH_4 zu (14.323 ± 0.001) eV. Chupka [132] erhält einen Wert von (14.320 ± 0.004) eV, und McCulloh und Dibeler [133] berichten von (14.324 ± 0.003) eV. Die optische Auflösung beider Experimente lag bei 0.007 eV. Das TPEPICO-Experiment von Weitzel et al. [134] liefert einen Wert von (14.327 ± 0.01) eV. Der Vergleich zeigt, daß der hier erhaltene Wert vergleichbar mit den Literaturdaten ist, die Methode aber eine deutlich höhere Genauigkeit der Bestimmung zuläßt. Die adiabatischen Ionisierungsenergien von CH_3 ($\text{IE} = (9.8357 \pm 0.00037)$ eV) [137] und CH_4 ($\text{IE} = (12.618 \pm 0.004)$ eV) [138] wurden kürzlich mit hoher Auflösung in rotationsaufgelösten PFI-PE-Experimenten bestimmt. Die Kombination mit dem erhaltenen Wert für die 0 K Dissoziationsschwelle von CH_3^+ liefert genaue Werte für die 0 K Dissoziationsenergie D_0 von CH_4 . So erhält man $D_0(\text{H}-\text{CH}_3) = (4.487 \pm 0.001)$ eV und $D_0(\text{H}-\text{CH}_3^+) = (1.705 \pm 0.004)$ eV.

Wie schon mehrfach erwähnt, ermöglicht die PFI-PEPICO-Technik die Bestimmung thermodynamischer Daten schneller Prozesse bei extrem hoher Auflösung. So ist beispielsweise die Dissoziationsenergie für CH_4^+ [136] (hier gezeigt) und für C_2H_2^+ [135] mit hoher Genauigkeit direkt aus den Breakdownkurven bestimmt worden. Wenn man aber langsame Reaktionen untersucht, wie beispielsweise die H_2 -Abspaltung aus C_2H_4^+ (Gl. 4-1), die im folgenden besprochen wird, treten deutliche Unterschiede zu schnellen Fragmentationsprozessen auf.

Die H_2 -Abspaltung aus $C_2H_4^+$

Im folgenden Abschnitt wird die PFI-PEPICO-Untersuchung der H_2 -Abspaltung aus $C_2H_4^+$ vorgestellt, welche unter den oben beschriebenen Bedingungen durchgeführt wurde. Es wurde mit einem DC-Feld von 1.3 V/cm gearbeitet. Die PFI-PEPICO-TOF-Spektren wurden im Energiebereich von 13.11 - 13.17 eV mit einem geskimnten puren Molekularstrahl aufgenommen. Zur weiteren Auswertung wurden die erhaltenen Spektren unter Berücksichtigung des gesamten Ionensignals zur Konstruktion von Breakdownkurven verwendet. Abbildung 4-16 zeigt die erhaltenen Breakdownkurven.

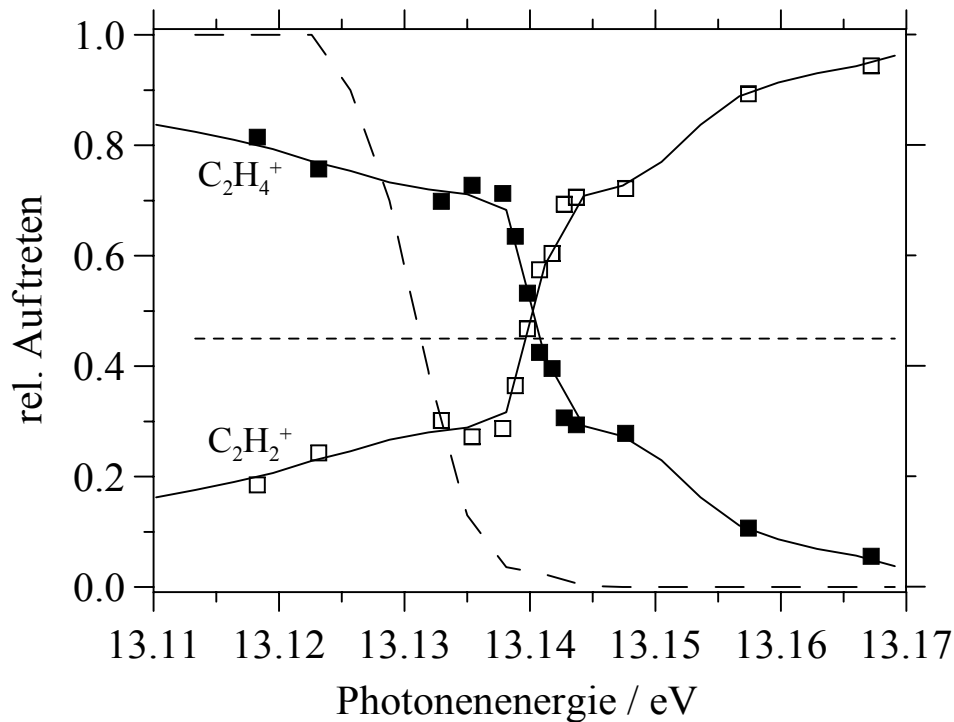


Abbildung 4-16 PFI-Breakdownkurven für die H_2 -Abspaltung aus $C_2H_4^+$. Die experimentellen Datenpunkte sind als die Symbole zu erkennen. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen Simulationen, die im Text erläutert werden.

Die Symbole bezeichnen die experimentellen Datenpunkte. Es fällt auf, daß die Breakdownkurven einen völlig anderen Verlauf zeigen, als es für die H_2 -Abspaltung aus CH_4^+ der Fall ist. Auffällig ist insbesondere die Form der Kurven

hinter dem Überkreuzungspunkt. Man sieht, daß die relative Ausbeute an Mutterionen nicht auf Null zurückgeht, wie es beispielsweise in Abbildung 4-15 deutlich zu erkennen ist. Noch ca. 25 meV hinter dem Überkreuzungspunkt beträgt die Mutterionenintensität 5 %. Außerdem scheint die Breakdownkurve auf den ersten Blick höchst inkompatibel mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.1 zu sein, da sie eine völlig andere Form aufweist. Die Analyse aus Kapitel 4.1 liefert eine Dissoziationsenergie von 13.135 eV. Diese Energie liegt in Abbildung 4-16 noch deutlich vor dem Überkreuzungspunkt, und die relative Ausbeute an C_2H_4^+ beträgt dort 70 %. Demnach kann die Dissoziationsenergie nicht mit dem Verschwinden des Mutterionensignals in Verbindung gebracht werden, wie dies bei der Reaktion von CH_4^+ gezeigt wurde.

Die TPEPICO-Studie hat gezeigt, daß die Reaktion aus Gl. 4-1 an der Schwelle langsam ist ($k = 7.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). Deswegen sollte die Dissoziationslebensdauer der angeregten C_2H_4^* -Zustände länger sein als die Zeitauflösung in diesem PFI-PEPICO-Experiment. Das führt wiederum zu einem Anstieg der Mutterionenausbeute und damit zu einer Verschiebung der Breakdownkurve zu höheren Energien. Das bedeutet, die Breakdownkurve in Abbildung 4-16 spiegelt die Kinetik der Reaktion wider. Ohne zusätzliche Informationen bezüglich der Kinetik dieser Reaktion ist eine weitergehende Auswertung der Breakdownkurve nicht möglich. Diese Informationen sind aber vorhanden (siehe Kapitel 4.1), so daß die Simulation der Breakdownkurven durchgeführt wurde.

Die durchgeführte Simulation ähnelt der für die Reaktion von CH_4^+ . Wieder ist ein Verlustprozeß angenommen worden. In diesem Fall ist für die Mutterionen ein konstanter Verlust von 55 % angenommen worden (gestrichene Linie in Abbildung 4-16) und für die Tochterionen ein mit der Anregungsenergie variierender Verlust (lang gestrichene Linie in Abbildung 4-16). Der Verlust ist bei kleinen Photonenenergien gering und steigt mit der Photonenenergie exponentiell an. Weiterhin sind für die Simulation die kinetischen Informationen aus der TPEPICO-Analyse verwendet worden. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 4-16 anhand der durchgezogenen Linien dargestellt. Auch diese

Simulation liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment und zeigt, daß die Breakdownkurve in Abbildung 4-16 tatsächlich durch die Kinetik der Reaktion bestimmt wird.

Die H₂-Abspaltung aus C₂H₄⁺-Ionen ist in dieser Arbeit mit zwei verschiedenen Koinzidenzmethoden untersucht worden. Bei der TPEPICO-Methode mit Elektronenflugzeitanalyse werden die prompt gebildeten Ionen und Photoelektronen untersucht, und bei der PFI-PEPICO-Methode werden die Ionen und Elektronen untersucht, welche durch die gepulste Feldionisation hochangeregter Rydbergmoleküle gebildet werden. In diesem Abschnitt werden die erhaltenen Ergebnisse aus den beiden verschiedenen Experimenten miteinander verglichen. Die beiden Breakdownkurven sind in Abbildung 4-17 dargestellt.

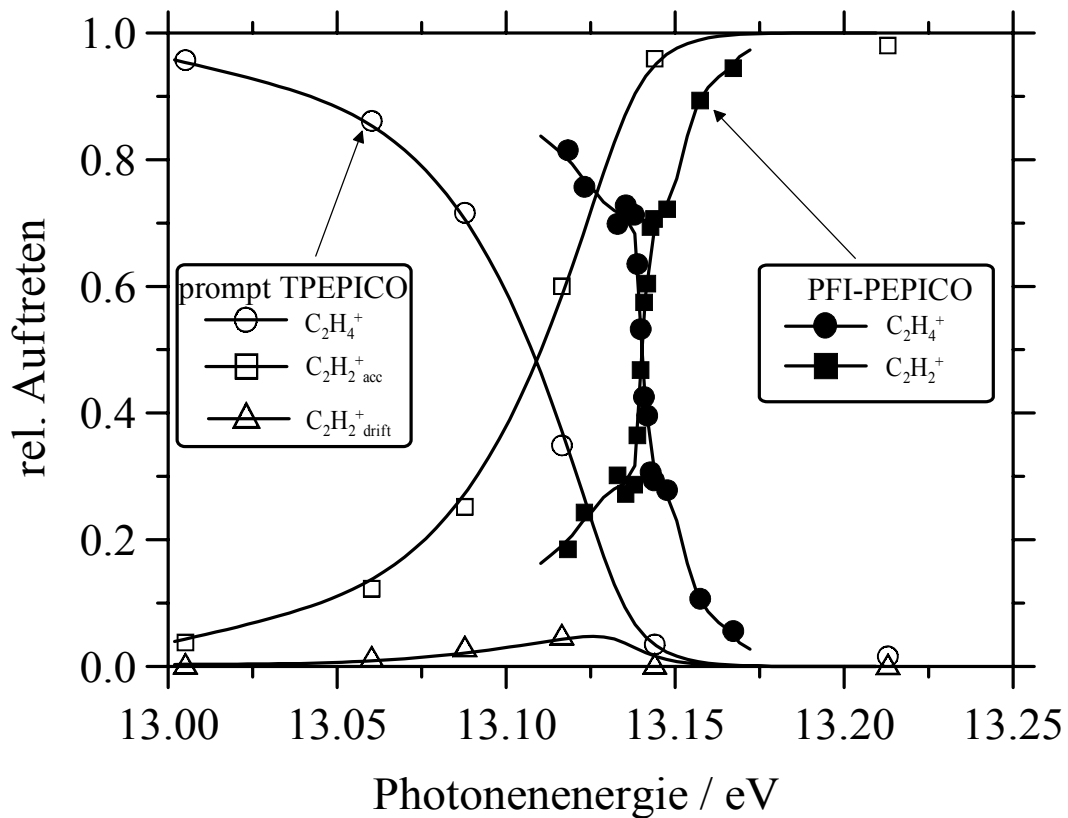


Abbildung 4-17 Vergleich der Breakdownkurven der H_2 -Abspaltung aus $C_2H_4^+$, die aus zwei unterschiedlichen Experimenten erhalten wurden. Die offenen Symbole kennzeichnen die Breakdownkurven, die aus dem TPEPICO-Experiment stammen, und die vollen Symbole kennzeichnen die Breakdownkurven, die aus dem PFI-Experiment stammen.

Es ist zu beachten, daß das TPEPICO-Experiment mit einem effusiven Molekülstrahl, das PFI-PEPICO-Experiment hingegen mit einem Molekularstrahl durchgeführt wurde. Ein weiterer Unterschied der Experimente ist der Einsatz des Reflektronflugzeitmassenspektrometers im TPEPICO-Experiment im Gegensatz zu dem linearen Flugzeitmassenspektrometer im PFI-PEPICO-Experiment. So zeigt das Auftreten von $C_2H_2^+_{drift}$ im TPEPICO-Experiment in Abbildung 4-17 die Metastabilität der Reaktion an. Im PFI-PEPICO-Experiment sind keine Informationen über metastabile Reaktionen zu erhalten, da das lineare TOF nicht sensitiv auf diese kleinen Geschwindigkeitskonstanten ist. Für schnelle Reaktionen ist im PFI-PEPICO-Experiment die Bestimmung der Reaktionsschwelle bei einer Genauigkeit von 1 meV möglich. Die Breakdownkurven der langsamen H_2 -Abspaltung aus $C_2H_4^+$ ist hingegen durch die Kinetik bestimmt,

so daß die Angabe eines energetischen Schwellenwertes in diesem Fall nicht möglich ist.

Die Durchführung von kinetischen Studien in einem Reflekttronflugzeitmassenspektrometer an der hochauflösenden Chemical Dynamics Beamline an der ALS erscheint als eine vielversprechende Option zukünftiger Untersuchungen.

PFI-Photoelektronenspektren

Zusätzlich zu den oben vorgestellten PFI-PEPICO-Spektren wurden auch die PFI-PE-Spektren von CH_4 und C_2H_4 in der Nähe der jeweiligen Reaktionsschwellen aufgenommen¹². Das Spektrum für CH_4 ist im Energiebereich von 14.25-14.40 eV gemessen und in Abbildung 4-18(a) dargestellt.

¹² Das C_2H_2 ist auch untersucht worden, wird hier aber nicht vorgestellt. Die Spektren sind den CH_4 -Spektren qualitativ ähnlich.

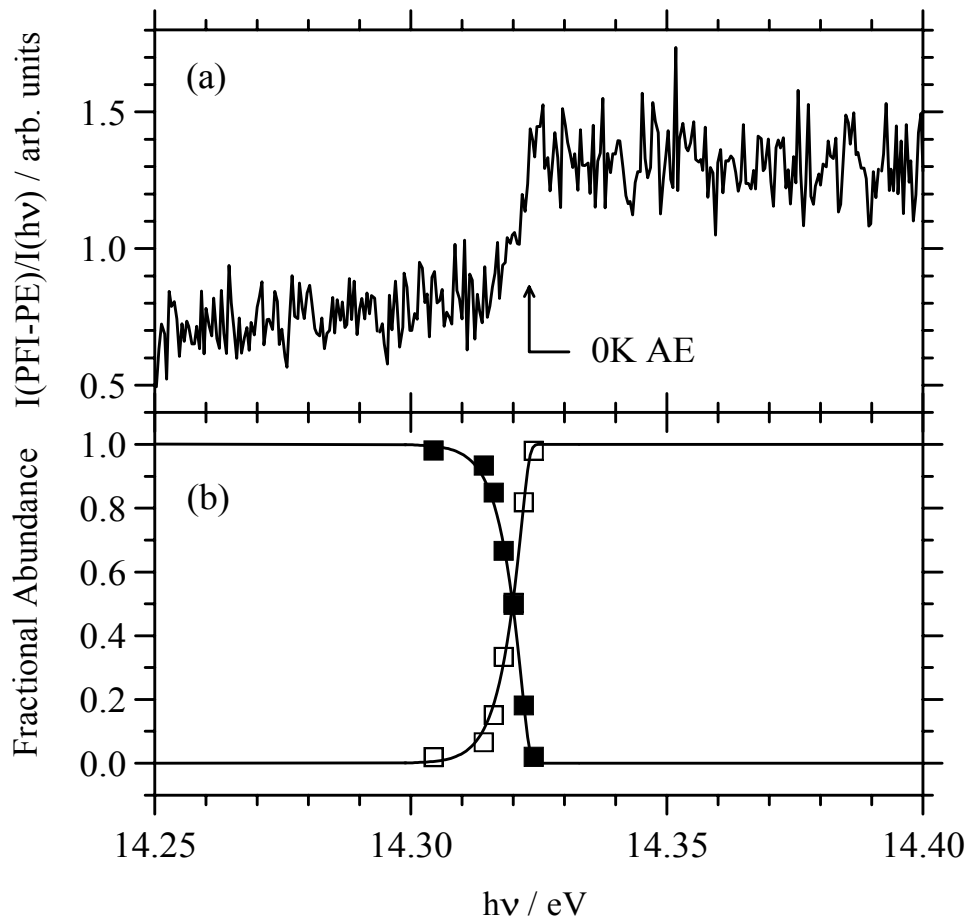


Abbildung 4-18 Vergleich des PFI-PE-Spektrums und der Breakdownkurven für CH_4 im Energiebereich von 14.25-14.40 eV. (a) PFI-PE-Spektrum von CH_4 , wobei die auf die Lichtintensität $I(h\nu)$ normierte PFI-PE-Intensität $I(\text{PFI-PE})$ aufgetragen ist. Der Pfeil markiert die 0 K AE für CH_3^+ . (b) Breakdownkurven für die H-Abspaltung aus CH_4^+ . Die offenen Quadrate bezeichnen die CH_3^+ , die vollen Quadrate die CH_4^+ -Ionen. Die Abbildung ist [139] entnommen.

Auffällig ist die Stufe in diesem PFI-PE-Spektrum bei 14.323 eV. Die oben beschriebenen Breakdownkurven sind zum Vergleich in Abbildung 4-18(b) dargestellt. Aus den Breakdownkurven ist die 0 K Reaktionsschwelle der H-Abspaltung aus CH_4^+ zu $\text{AE}(\text{CH}_3^+) = 14.323 \pm 0.001$ eV anhand der Disappearance-Energie bestimmt worden (siehe Kapitel 4.2), und der Pfeil in Abbildung 4-18(a) kennzeichnet deren energetische Lage. Wie man in Abbildung 4-18 erkennt, korreliert die Stufe in dem PE-Spektrum mit der Reaktionsschwelle der H-Abspaltung aus CH_4^+ . Diese Stufe läßt sich anhand des Reaktionsmechanismus aus Schema 4-1 erklären. In der folgenden Diskussion

wird durch die Angabe der Buchstaben (a, b, c, d) auf die entsprechenden Prozesse in Schema 4-1 verwiesen.

Zum PFI-PE-Signal können nur die PFI-Prozesse (c) und (d) beitragen. Die Feldionisation von CH_4^* zu CH_4^{*+} findet bei Photonenenergien deutlich über der Ionisierungsenergie von CH_4 statt, so daß für das angeregte CH_4^* Autoionisationsprozesse oder Fragmentationsprozesse möglich sind. Unterhalb der AE von CH_3^+ überwiegt der Prozeß (c), und die gemessene Signalintensität ist proportional zu der Konzentration der CH_4^* -Moleküle, die bis zum Anschalten des Pulses überlebt haben, also weder fragmentiert noch autoionisiert wurden. Oberhalb der Schwelle fragmentiert CH_4^* zu CH_3^* nach Prozeß (b). CH_3^* , welches an der Schwelle gebildet wird, liegt aber unterhalb der Ionisierungsenergie von CH_3^+ vor, d. h., die Autoionisation ist für CH_3^* hier nicht zugänglich. Dem kurz über der Schwelle gebildeten CH_3^* steht nur die langsame Rotationsautoionisation zur Verfügung. CH_4^* kann in diesem Energiebereich hingegen sehr wohl autoionisieren. Daraus kann gefolgert werden, daß - verglichen mit CH_4^* - eine größere Anzahl von CH_3^* überlebt, was zu einem Anstieg des PFI-PE-Signals kurz über der Schwelle führt. Das PFI-Signal, welches sich aus dem Prozeß (d) kurz über der Schwelle ergibt, ist also größer als das Signal, welches sich aus dem Prozeß (c) kurz unterhalb der Schwelle ergibt. Die Stufe läßt sich aufgrund unterschiedlicher Lebensdauern der Rydbergzustände erklären. Das CH_4^* hat eine kürzere Lebensdauer als das CH_3^* .

Das Auftreten einer Stufe im PFI-Spektrum ist auch verträglich mit der Überlegung, daß der Zerfall von CH_4^* zu CH_3^* beendet ist, bevor der verzögerte Feldpuls ($\Delta t = 10$ ns nach dem Lichtpuls) angelegt wird, der die Rydbergzustände feldionisiert. Wir haben es mit einer schnellen Dissoziationsreaktion ($k > 1/\Delta t = 10^7 \text{ s}^{-1}$) zu tun.

Nach diesen Ausführungen drängt sich die Frage auf, wie das PFI-PE-Spektrum für einen langsamen Prozesses aussieht, bei dem die angeregten Rydbergmoleküle

länger als Δt leben. In diesem Fall sollte das PFI-PE-Signal deutliche Anteile von angeregten Muttermolekülen haben, und zwar sowohl unter- wie auch oberhalb der Reaktionsschwelle. Für das PFI-PE-Spektrum erwartet man demnach keine ausgeprägte Stufenfunktion an der Reaktionsschwelle. Wie in Kapitel 4.1 gezeigt ist, verläuft die H_2 -Abspaltung aus C_2H_4^+ an der Reaktionsschwelle mit $k = 7.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ langsam, so daß die Untersuchung des PFI-PE-Spektrums in diesem Zusammenhang interessant ist. Das PFI-PE-Spektrum von C_2H_4 ist im Energiebereich von 13.1-13.18 eV gemessen und in Abbildung 4-19(a) dargestellt.

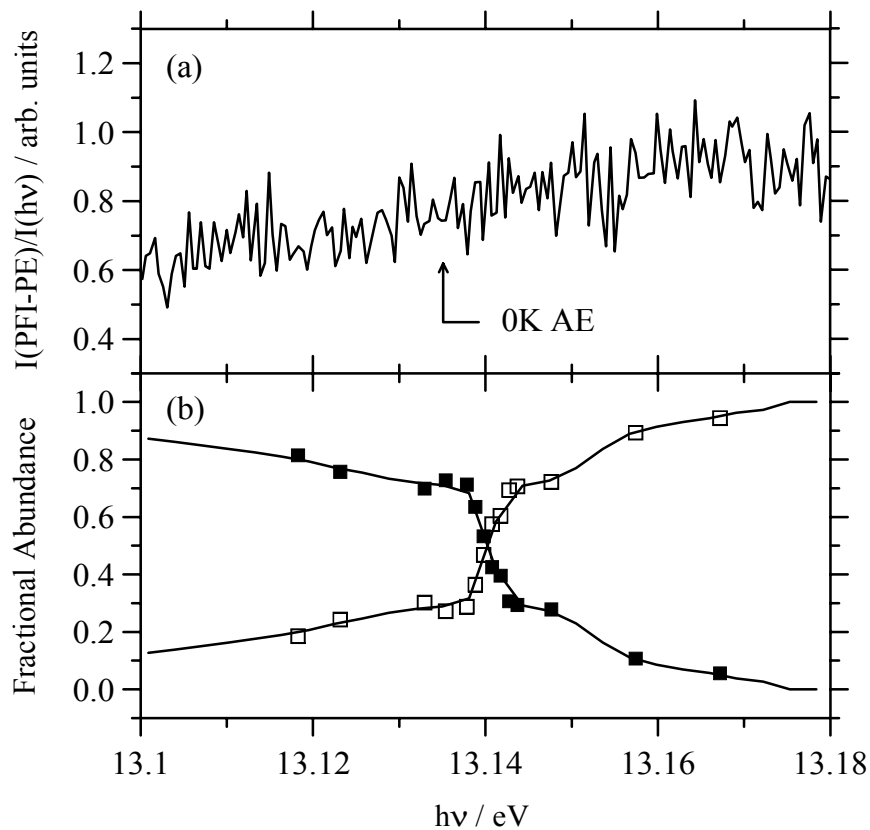


Abbildung 4-19 Vergleich des PFI-PE-Spektrums und der Breakdownkurven für C_2H_4 im Energiebereich von 13.1-13.18 eV. (a) PFI-PE-Spektrum von C_2H_4 , wobei die auf die Lichtintensität $I(h\nu)$ normierte PFI-PE-Intensität $I(\text{PFI-PE})$ aufgetragen ist. Der Pfeil markiert die 0 K AE für C_2H_2^+ . (b) Breakdownkurven für die H_2 -Abspaltung aus C_2H_4^+ . Die offenen Quadrate bezeichnen die C_2H_2^+ , die vollen Quadrate die C_2H_4^+ -Ionen. Die Abbildung ist [139] entnommen.

In Abbildung 4-19(a) kennzeichnet der Pfeil die Reaktionsschwelle der H₂-Abspaltung aus C₂H₄⁺, deren Breakdownkurven in Abbildung 4-19(b) im Vergleich zu dem PFI-PE-Spektrum nochmals dargestellt sind. Wie erwartet, ist in dem PFI-PE-Spektrum keine Stufenfunktion zu erkennen. Die PFI-PE-Intensität verläuft in dem betrachteten Energiebereich stetig. Aus dem PFI-PE-Spektrum lassen sich also keine Informationen über die Lage der Reaktionsschwelle extrahieren.

4.3 Die Ionen-Molekül-Reaktion von HCl⁺ mit C₂H₄

Als nächstes werden die Studien zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen behandelt. Es wurde die Ionen-Molekül-Reaktion von energiewahrgewählten HCl⁺-Ionen mit C₂H₄ untersucht. Hierfür wurde eine Gasmischung aus 90 % C₂H₄ und 10 % HCl verwendet. Entweder ist das Gasgemisch als effusiver Molekülstrahl oder als Überschallmolekülstrahl, der kollinear zur Spektrometerachse verläuft, in die Analysenkammer eingelassen worden. Es ist möglich, die HCl⁺-Ionen in engen aber variablen Quantenzuständen zu populieren. Hierfür wird die REMPI-Spektroskopie angewendet. Das HCl-Molekül (X¹Σ⁺-Molekülgrundzustand) wird mittels 2 + 1-REMPI resonant über den f³Δ₂-Rydbergzustand ionisiert. Es werden zwei Photonen absorbiert, um in den hochangeregten Rydbergzustand zu gelangen, bei dem die verschiedenen Rotationszustände mit Hilfe der Anregungswellenlänge variabel eingestellt werden können. Mit einem weiteren Photon wird das Rydbergmolekül ionisiert. Aus REMPI-PE-Messungen ist bekannt, daß das herausgeschlagene Elektron die Überschußenergie wegträgt, so daß das Ion im X²Π_{3/2}-Schwingungsgrundzustand erhalten wird [140, 141]. Ein typisches REMPI-Spektrum des f³Δ₂-Rydbergzustandes von HCl ist in Abbildung 4-20 dargestellt.

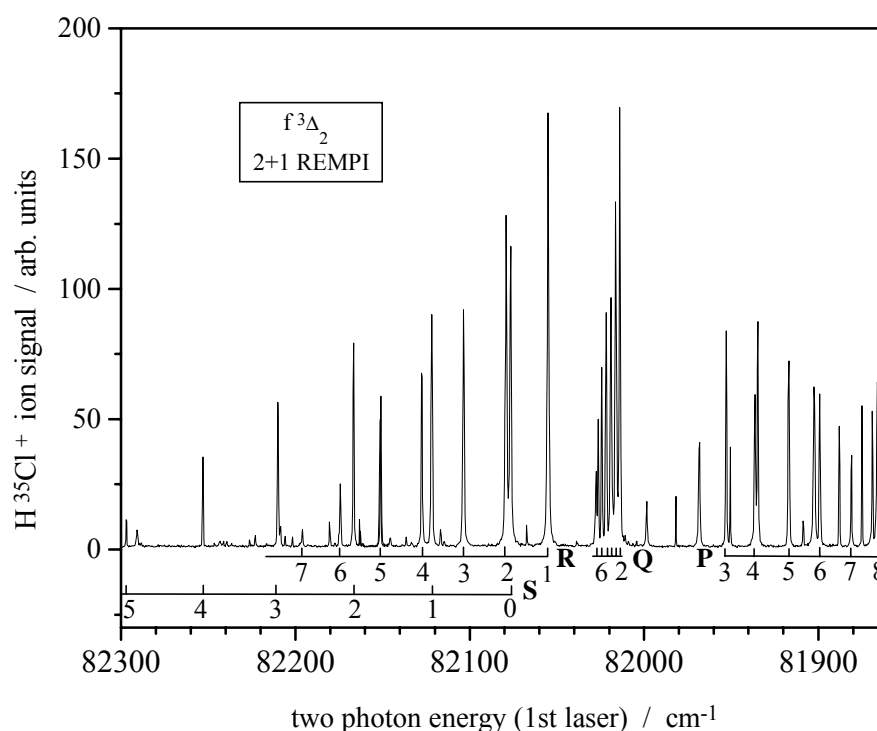


Abbildung 4-20 Rotationsaufgelöstes 2 + 1-REMPI-Spektrum des $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustandes von $H^{35}Cl$. Dargestellt ist der P-, Q-, R-, und S-Zweig des Spektrums. Die Abbildung ist [27] entnommen.

In dem Spektrum ist die $H^{35}Cl^+$ -Ionenintensität über die Zweiphotonenenergie aufgetragen, wobei der P-, Q-, R- und der S-Zweig des Moleküls dargestellt sind. Wie schon angedeutet, kann man die Zustandsverteilung der HCl^+ -Ionen ändern, indem man die Ionisation des Moleküls über verschiedene Linien des $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustandes durchführt. Aus Photodissoziationsuntersuchungen des HCl^+ -Ions ist die Rotationszustandsverteilung der Ionen ermittelt worden [27, 28]. Für HCl^+ -Ionen, die über die R(1)-Pumplinie des $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustandes gebildet worden sind, ist die Rotationszustandsverteilung in Abbildung 4-21 dargestellt.

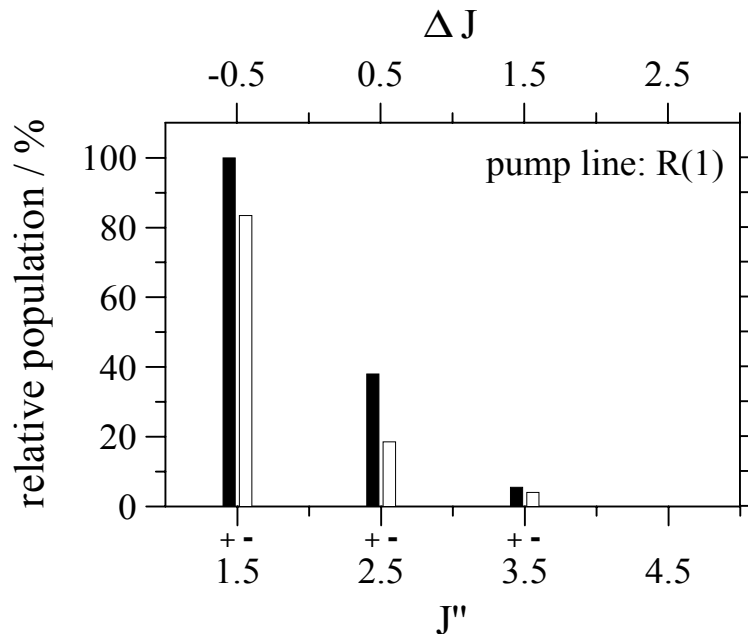


Abbildung 4-21 Rotationszustandsverteilung für HCl^+ -Ionen, die über die R(1)-Linie im $X^2\Pi_{3/2}$ ($v''=0$)-Zustand gebildet werden. Die untere x-Achse bezeichnet die J'' -Zustände im X-Ionengrundzustand und die obere x-Achse bezeichnet die Änderung des Drehimpulses aus dem Rydbergzustand. Die erwarteten (volle Balken) und die unerwarteten (schraffierte Balken) Paritäten sind dargestellt. Die Graphik ist [28] entnommen.

In diesem Balkendiagramm bezeichnet J'' den Gesamtdrehimpuls im $X^2\Pi_{3/2}$ -Zustand. Es sind die erwarteten (volle Balken) und die unerwarteten (schraffierte Balken) Paritäten aufgetragen. Die Ionen haben somit einen Rotationsdrehimpuls von $N = 0, 1$ oder 2 [27, 28]. $N = 0$ ist dabei der am stärksten populierte Zustand (73 %). Wenn die Pumplinie von R(1) bis R(6) geändert wird, verschiebt sich das Maximum dieser Verteilung von $N = 0$ bis $N = 5$ [27]. Die im folgenden dargestellten Spektren der Ionen-Molekül-Reaktionen sind ausschließlich über die R(1)-Linie des $f^3\Delta_2$ -Zustandes aufgenommen. Die auf diesem Weg in definierten Quantenzuständen hergestellten Ionen können mit den neutralen Molekülen, hier C_2H_4 , eine Ionen-Molekül-Reaktion eingehen, in dem die Ionen in einem elektrischen Feld relativ zu den Molekülen beschleunigt werden, miteinander stoßen und reagieren können. Dabei können Teilchenzahldichten von $n(\text{C}_2\text{H}_4) = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ bis $n(\text{C}_2\text{H}_4) = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ eingestellt werden. Nach der

Massenanalyse der Ionen erhält man Flugzeitspektren. In Abbildung 4-22 sind typische Flugzeitspektren dargestellt.

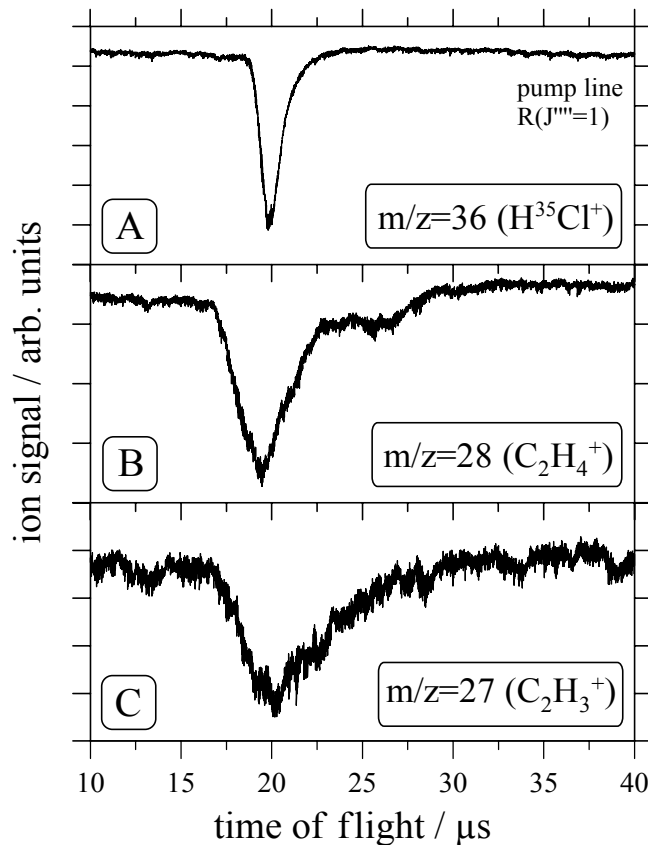


Abbildung 4-22 Ausgewählte TOF-Spektren für die Ionen-Molekül-Reaktion HCl^+ mit C_2H_4 . Es sind Spektren von HCl^+ , C_2H_4^+ und C_2H_3^+ dargestellt. Die Abbildung ist [117] entnommen.

Im obersten Bild ist ein TOF-Spektrum von H^{35}Cl^+ -Ionen dargestellt, im mittleren Bild findet man das TOF-Spektrum von C_2H_4^+ , und im untersten Bild in Abbildung 4-22 ist das Flugzeitspektrum von C_2H_3^+ dargestellt. Man erkennt, daß die verschiedenen Massen bei ähnlichen Flugzeiten auftreten und aufgrund ihrer Flugzeit nicht getrennt werden können. In diesem Fall sorgt das QMS für die Massentrennung. Weiterhin ist ersichtlich, daß die Massenpeaks unterschiedliche Halbwertsbreiten besitzen. So ist die FWHM vom HCl^+ -Peak $1.3 \mu\text{s}$, die vom C_2H_4^+ -Peak hingegen $3.5 \mu\text{s}$. Für die HCl^+ -Ionen läßt sich, aufgrund der Halbwertsbreiten der Ionenpeaks, nach Gl. 4-20 eine Abschätzung der mittleren kinetischen Energien durchführen [85].

$$\text{Gl. 4-20 } \langle E_{kin} \rangle = \frac{3e^2 E^2 FWHM^2}{16 \ln 2 m}$$

In dieser Gleichung beschreibt m die Ionenmasse, e die Ladung des Ions, $FWHM$ bezeichnet die Halbwertsbreite des Massenpeaks, und E ist das elektrische Beschleunigungsfeld der Ionen. Die Gleichung gilt für ein homogenes elektrisches Feld in der Ionenquelle. Da das elektrische Feld bei diesem Experiment relativ inhomogen ist, wie man aus Abbildung 3-12 erkennt, wird für die Berechnung das lokale elektrische Feld im Zentrum der Ionenquelle verwendet. Simion-Rechnungen zeigen, daß das lokale Feld im Zentrum der Ionenquelle ca. 5 V/cm beträgt. Für die Produktionen ist eine solche Abschätzung komplizierter, da ihre Bildung an verschiedenen Orten im Spektrometer stattfinden kann. Nimmt man nun noch die $FWHM = 1.3 \mu\text{s}$ für den H^{35}Cl^+ -Ionenpeak an, so berechnet sich eine mittlere kinetische Energie von 300 meV. Bedenkt man, daß die mittlere kinetische Ionenenergie in einem effusiven Molekülstrahl 39 meV ist, erscheint die Energie sehr groß. Rechnet man nach Gl. 4-20 die $FWHM$ für Ionen mit thermischer Energie (39 meV), die in einem elektrischen Feld von 5 V/cm gebildet werden, aus, so erwartet man lediglich eine Halbwertsbreite von 460 ns. Der HCl^+ -Ionenpeak zeigt also eine deutliche Verbreiterung. Eine mögliche Erklärung dieser Flugzeitverbreiterung könnte eine Coulomb-Abstoßung der HCl^+ -Ionen sein.

Aus diesen Flugzeitmassenspektren lassen sich nun die Massenspektren erhalten. In Abbildung 4-23 sind typische Massenspektren der Ionen-Molekül-Reaktion von HCl^+ mit C_2H_4 für unterschiedliche Teilchenzahldichten dargestellt.

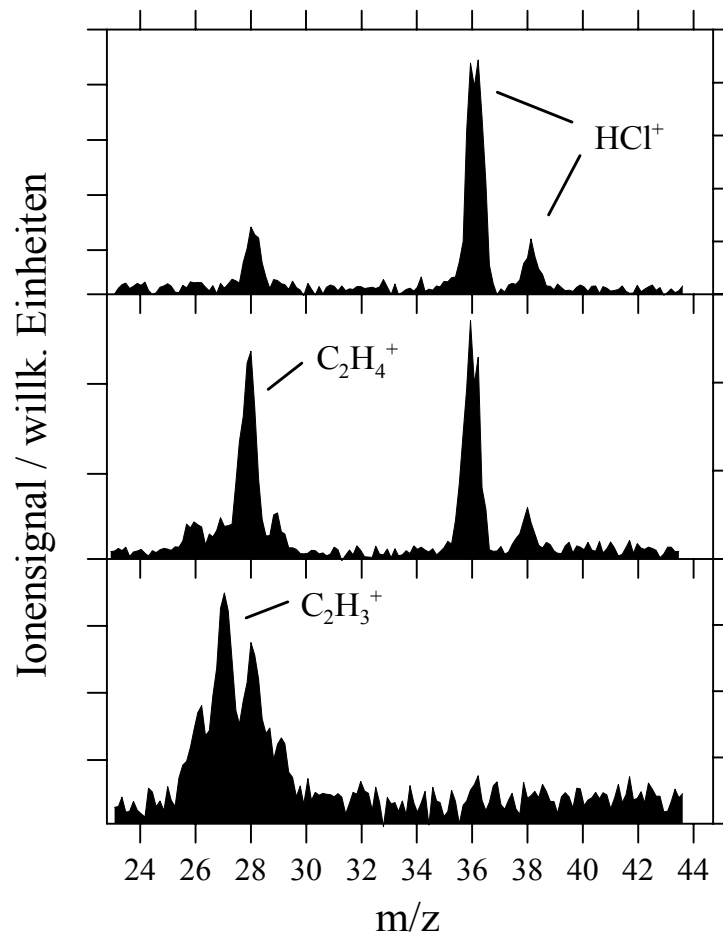


Abbildung 4-23 Typische Massenspektren der Ionen-Molekül-Reaktion von HCl^+ mit C_2H_4 bei verschiedenen Teilchenzahldichten. Zu erkennen sind die Massenpeaks der beiden HCl^+ -Isotope H^{35}Cl^+ und H^{37}Cl^+ , weiterhin die von C_2H_2^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ und C_2H_5^+ .

Reaktionsprodukte, die bei den untersuchten Teilchenzahldichten auftreten, sind C_2H_2^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ und C_2H_5^+ . Zusammen mit den beiden Massenpeaks der HCl^+ -Isotope H^{35}Cl^+ und H^{37}Cl^+ sind dies die einzigen beobachteten Signale. Aus den Massenspektren lassen sich wiederum relative Auftretskurven konstruieren, wobei man das relative Auftreten der einzelnen Ionensorten in Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte aufträgt und die Gesamtionenintensität auf eins normiert. Eine solche Darstellung ist in Abbildung 4-24 gezeigt.

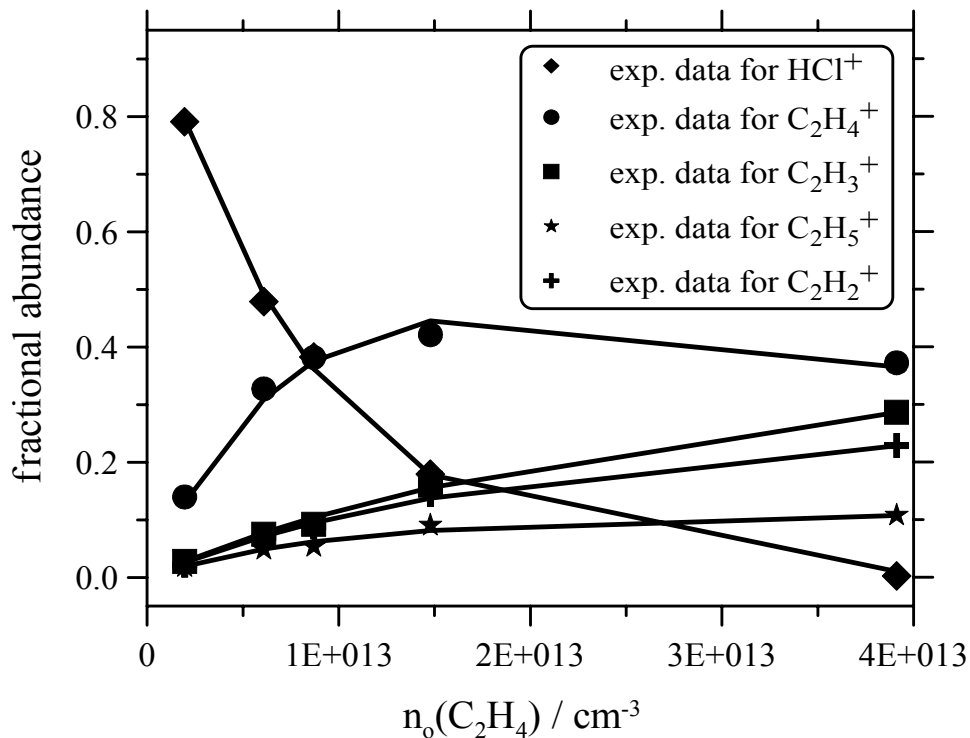


Abbildung 4-24 Relatives Auftreten der verschiedenen Ionen, die bei der Ionen-Molekül-Reaktion von HCl^+ mit C_2H_4 bei verschiedenen Teilchenzahldichten von C_2H_4 gebildet werden. Die Intensität ist auf die Gesamtionenzahl normiert. Die Symbole stehen für experimentelle Datenpunkte und die durchgezogenen Linien kennzeichnen das Ergebnis der Simulation. Die Abbildung ist [117] entnommen.

Die relativen Ionenausbeuten für HCl^+ , C_2H_2^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ und C_2H_5^+ sind in Abhängigkeit der Teilchenzahldichte von C_2H_4 dargestellt. Die experimentellen Datenpunkte sind als Symbole dargestellt. Bei kleinen Teilchenzahldichten dominiert das HCl^+ -Signal. Erst bei höherer Teilchenzahldichte treten Reaktionsprodukte auf. Als erstes Produktion erkennt man das C_2H_4^+ . Der Anstieg dieses Signals erfolgt sehr steil, und es erreicht bei ca. $n(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ seinen Maximalwert. Erhöht man die Teilchenzahldichte weiter, so nimmt die Intensität an C_2H_4^+ wieder ab. Der Anstieg des C_2H_4^+ -Signals korrespondiert mit einer exponentiellen Abnahme des HCl^+ -Signals, welches bei ca. $n(\text{C}_2\text{H}_4) = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ praktisch völlig verschwindet. Hier deutet sich schon die extrem effiziente charge-transfer-Reaktion von HCl^+ mit C_2H_4 an. Weiterhin nehmen bei mittleren Teilchenzahldichten von $n(\text{C}_2\text{H}_4) = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ die Intensitäten der Ionensignale von C_2H_2^+ , C_2H_3^+ und C_2H_5^+ deutlich zu. Diese

Beobachtung kann mit Hilfe von Konsekutivreaktionen des gebildeten $C_2H_4^+$ mit den neutralen Molekülen C_2H_4 und HCl bei steigender Teilchenzahldichte erklärt werden, die Thema des nächsten Abschnitts sind.

Für eine weitere Analyse der experimentell ermittelten relativen Ionenausbeuten sind 16 Reaktionsgleichungen aufgestellt worden, mit deren Hilfe das Auftreten der Produktionen erklärt werden soll. Die angenommenen Gleichungen sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

Tabelle 4-2 Liste der chemischen Reaktionen, die in der kinetischen Analyse der Reaktion $HCl^+ + C_2H_4$ verwendet wurden, sowie die aus der Analyse erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten. Es ist zu beachten, daß beide neutralen Edukte C_2H_4 and HCl berücksichtigt werden.

Nr.	Reaktion	$\Delta H / kJ/mol$ [122]	$k / cm^3 sec^{-1}$ [Diese Arbeit]
1	$HCl^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^+ + HCl$	-216.5	$k_1 = 9.5 \cdot 10^{-9}$
2	$HCl^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3^+ + HCl + H$	46.4	$k_2 = 1.9 \cdot 10^{-9}$
3	$HCl^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_2^+ + HCl + H_2$	38.0	$k_3 = 1.8 \cdot 10^{-9}$
4	$HCl^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + Cl$	-164.8	$k_4 = 1.4 \cdot 10^{-9}$
5	$C_2H_4^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3^+ + C_2H_5$	116.2	$k_5 = 1.4 \cdot 10^{-9}$
6	$C_2H_4^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_2^+ + C_2H_6$	125.4	$k_6 = 1.2 \cdot 10^{-9}$
7	$C_2H_4^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_3$	41.5	$k_7 = 1 \cdot 10^{-10}$
8	$C_2H_2^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3^+ + C_2H_3$	-6.1	$k_8 = 6 \cdot 10^{-11}$
9	$C_2H_2^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^+ + C_2H_2$	-86.6	$k_9 = 7 \cdot 10^{-10}$
10	$C_2H_3^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_2$	-39.0	$k_{10} = 2 \cdot 10^{-10}$
11	$C_2H_5^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3^+ + C_2H_6$	77.8	$k_{11} < 1 \cdot 10^{-11}$
12	$C_2H_4^+ + HCl \rightarrow HCl^+ + C_2H_4$	216.5	$k_{12} = 7 \cdot 10^{-11}$
13	$C_2H_3^+ + HCl \rightarrow HCl^+ + C_2H_3$	371.1	$k_{13} < 1 \cdot 10^{-11}$
14	$C_2H_2^+ + HCl \rightarrow HCl^+ + C_2H_2$	129.9	$k_{14} < 1 \cdot 10^{-11}$
15	$C_2H_5^+ + HCl \rightarrow HCl^+ + C_2H_5$	445.8	$k_{15} < 1 \cdot 10^{-11}$
16	$C_2H_5^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^+ + C_2H_5$	229.3	$k_{16} = 4 \cdot 10^{-10}$

In den Reaktionsgleichungen ist sowohl das Auftreten der fünf experimentell beobachteten Ionen HCl^+ , C_2H_2^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ und C_2H_5^+ als auch die Zusammensetzung der Reaktionsmischung aus HCl und C_2H_4 berücksichtigt. Die Primärreaktion von HCl^+ mit C_2H_4 kann als charge-transfer-Reaktion ablaufen (Nr. 1), einen dissoziaten Ladungstransfer (Nr. 2, Nr. 3) oder einen assoziativen Ladungstransfer liefern (Nr. 4). Die auf diese Weise gebildeten Ionen können in Konsekutivreaktionen mit den beiden Molekülen C_2H_4 und HCl zu verschiedenen Produktionen reagieren (Nr. 5-Nr. 16).

Für eine weitere Auswertung können diese 16 Reaktionsgleichungen mit Hilfe der Geschwindigkeitszeitgesetze der sieben betrachteten Spezies verknüpft werden¹³. Die Lösung dieser Differentialgleichungen führt zu der Aufklärung der Kinetik der betrachteten Reaktionen. Diese Lösung ist mit Hilfe der Rosenbrock Technik für steife Systeme durchgeführt worden, die in der verwendeten Software [142] implementiert ist. Für eine Reaktionszeit von 8 μs ergeben sich so die relativen Ionenausbeuten für verschiedene Ausgangskonzentrationen, wobei die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen als Parameter verwendet werden. Die Reaktionszeit von 8 μs ist im Mittel die Zeit, nach der die primär gebildeten HCl^+ -Ionen den Quadrupoleingang erreichen. Reaktionen, die im Quadrupol stattfinden, können aufgrund der Massendiskriminierung nicht nachgewiesen werden. Das Ergebnis dieser Analyse liefert die 16 Geschwindigkeitskonstanten, die in Tabelle 4-2 angegeben sind. Diese Geschwindigkeitskonstanten liefern die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wie in Abbildung 4-24 gezeigt ist. Die simulierten Ausbeutekurven sind hier als Linien dargestellt und geben eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Datenpunkten. Die Bestimmung der Güte des Fits wurde, wie bei den vorherigen Simulationen auch, durch die Minimierung der Fehlerquadratsumme durchgeführt.

¹³ Die Differentialgleichungen sind in Kapitel 7.2 aufgeführt.

Die Geschwindigkeitskonstante für den primären charge-transfer-Prozeß beträgt nach dieser Analyse $k_1 = 9.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Auf den ersten Blick scheint dieser Wert sehr hoch, ist doch das Langevin-Limit für diesen Prozeß lediglich $k_{\text{Langevin}} = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Auf der anderen Seite können gerade die Wirkungsquerschnitte von charge-transfer-Prozessen die Werte, die man nach der Einfangtheorie erwartet, übersteigen. Gerade im $\text{HCl}^+/\text{C}_2\text{H}_4$ -System ist der charge-transfer-Prozeß begünstigt, da hier die Ionenenergie des HCl^+ -Ions resonant zu Schwingungszuständen im A-Zustand des C_2H_4^+ -Ions ist [143]. Weiterhin ist der Franck-Condon-Überlapp des Molekülgrundzustandes und des beteiligten ionischen Zustandes für beide Moleküle sehr groß. Typische Wirkungsquerschnitte für charge-transfer-Prozesse sind einige 10 \AA^2 [101, 144, 145]. Nach Gl. 2-29 wäre k_1 also vergleichbar mit einem Wirkungsquerschnitt von ca. 40 \AA^2 bei einer Laborenergie von ca. 100 eV. Bei dem beschriebenen experimentellen Aufbau ist diese Energie in der Beschleunigungsstrecke verfügbar.

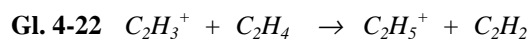
In der Literatur ist einiges bekannt über die beobachteten Konsekutivreaktionen. So befassen sich mehrere Studien mit der Reaktion von C_2H_4^+ und C_2H_4 [146-150]. In den meisten Fällen wird die um 70.7 kJ/mol exotherme Reaktion



als dominierender Reaktionskanal beobachtet. McEwan et al. [150] finden in einem Drift-Cell Experiment bei Raumtemperatur eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 8.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Unter den oben beschriebenen experimentellen Bedingungen, d. h. bis zu einer Teilchenzahldichte von $n(\text{C}_2\text{H}_4) = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, kann in dem hier vorgestellten Experiment kein C_3H_5^+ -Produkt nachgewiesen werden. Nach der durchgeführten Analyse werden dafür andere Reaktionsprodukte gefunden. So ist in Tabelle 4-2 zu erkennen, daß die Reaktionen Nr. 5, 6 und 7 zu den Ionen C_2H_3^+ , C_2H_2^+ und C_2H_5^+ führen, wobei die Reaktion Nr. 5 mit $k_5 = 1.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und Reaktion Nr. 6 mit

$k_6 = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ deutlich schneller verlaufen als Reaktion Nr. 7 mit $k_7 = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dabei ist zu beachten, daß die Teilchenzahldichten in den früheren Arbeiten meist sehr viel höher gewesen sind, als in der hier vorgestellten Studie. Warneck [148] arbeitet beispielsweise bei einem Druck bis $p = 20 \text{ mTorr}$, und die Messungen von Tiernan et al. [146] sind sogar bei bis zu $p = 1 \text{ Torr}$ durchgeführt worden. Mit steigendem Druck kommt es zu einer Zunahme der Stoßzahl, was zu vermehrten Folgereaktionen führen kann. Lediglich Huntress [147] arbeitet bei vergleichbarem Druck von typischerweise $p = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$. Er berichtet interessanterweise, daß die Ausbeute an C_3H_5^+ mit steigender c. m.-Stoßenergie zurückgeht, und daß die Ausbeute an C_2H_3^+ dafür kontinuierlich ansteigt.

Weiterhin ist die Reaktion von C_2H_3^+ mit C_2H_4 von McEwan et al. [150] in einem SIFT-ähnlichen Experiment untersucht worden. Sie erhalten eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 6.9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion



In einer früheren Arbeit von Anicich [151] wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 8.9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für diese Reaktion erhalten. Im Vergleich zu den Literaturdaten ist der hier erhaltene Wert von $k_{10} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ relativ klein. Hierbei darf man nicht außer acht lassen, daß die Reaktion mit 39 kJ/mol exotherm ist und bei den durchgeführten Messungen die Stoßenergie deutlich höher ist als bei den Messungen aus der Literatur.

Warneck [148] hat die Reaktion von C_2H_2^+ mit C_2H_4 mittels Photoionisation in einem Hochdruckexperiment untersucht und findet als Hauptprodukt C_3H_3^+ mit 70 % Ausbeute. Diese Messungen sind bei einem Druck von $1 - 20 \text{ mTorr}$ und einer c.m.-Stoßenergie von 0.16 eV durchgeführt worden. Bei einem Druck über 10 mTorr treten sogar länger-kettige Kohlenwasserstoffionen, wie C_4H_7^+ und C_5H_9^+ , auf. Deren Bildung schreibt er der Existenz von C_3H_5^+ als

Zwischenprodukt zu. Nach der hier durchgeführten Analyse scheint das $C_2H_4^+$ -Ion als Hauptprodukt der Reaktion aus Gl. 4-22 gebildet zu werden (Nr. 9). Eine Erklärung dieser scheinbaren Diskrepanz ist, daß das vorgestellte Experiment bei einem viel kleineren Druck durchgeführt wurde.

Um die Ionen-Molekül-Reaktionen bei höheren Teilchenzahldichten studieren und die Messungen mit den Literaturdaten besser vergleichen zu können, ist zusätzlich ein Molekularstrahlexperiment durchgeführt worden. Die Gasmischung (90 % C_2H_4 und 10 % HCl) wird dabei als freier Molekularstrahl in die Kammer gelassen. Ein typisches Massenspektrum, aufgenommen in einem gepulsten Molekularstrahlexperiment, ist in Abbildung 4-25 dargestellt.

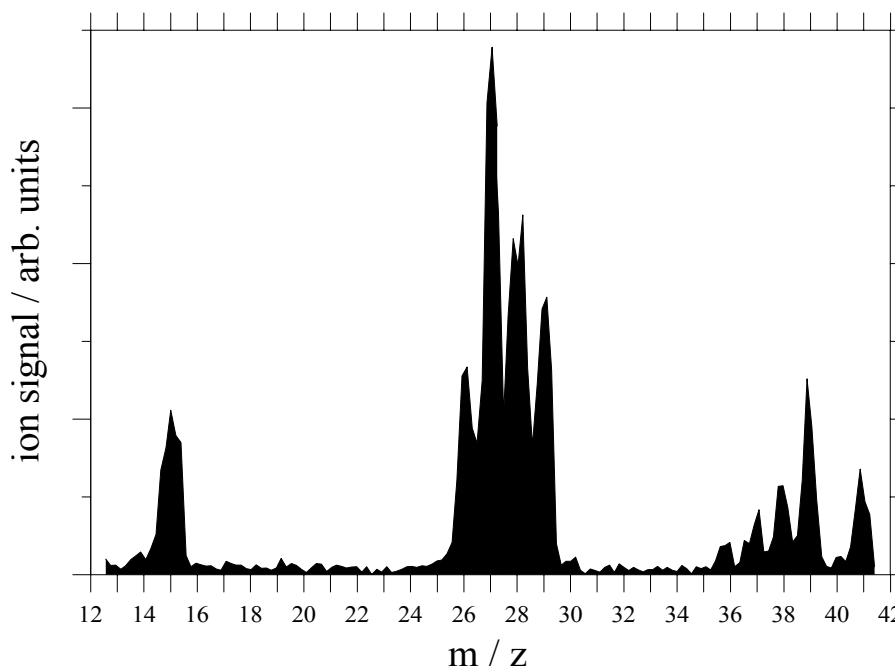


Abbildung 4-25 Experimentelles Massenspektrum der Reaktion von HCl^+ mit C_2H_4 , aufgenommen über einen Massenbereich von $m/z = 12-42$. Dieses Spektrum wurde in einem gepulsten Überschallmolekularstrahl aufgenommen. Die Abbildung ist [117] entnommen.

Dieses Massenspektrum ist bei einem Staudruck von 4.5 bar aufgenommen. Die Düsenöffnungszeit beträgt $250 \mu s$. In diesem Spektrum treten die Ionen $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$ und $C_2H_5^+$ auf, die auch in dem effusiven Experiment beobachtet

werden. Das intensivste Signal stammt in diesem Fall von dem $C_2H_3^+$ -Ion. Zusätzlich zu diesen Produktionen werden jetzt auch CH_n^- , sowie C_3H_n -Fragmentationen beobachtet. Bemerkenswert ist das intensive Signal von CH_3^+ , welches durch einen C-C-Bindungsbruch gebildet werden muß. Weiterhin erkennt man, daß die C_3H_n -Fragmentationen C_3^+ , C_3H^+ , $C_3H_2^+$, $C_3H_3^+$, $C_3H_4^+$ und $C_3H_5^+$ gebildet werden, wobei das $C_3H_3^+$ -Ionsignal am intensivsten ist. Die Teilchendichte unter diesen experimentellen Bedingungen ist so groß, daß hier die Konsekutivreaktionen überwiegen. Auch längere Kohlenwasserstoffionen können beobachtet werden, wie z. B. verschiedene $C_4H_n^+$ -Ionen. Die Intensität dieser Signale ist jedoch sehr gering. Als Fazit bleibt festzustellen, daß bei sehr großer Teilchenzahldichte, wie auch in der Arbeit von Warneck [148] beschrieben, ein Anwachsen der Kohlenstoffkette beobachtet werden kann.

Eine zentrale Frage bei der Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen ist die nach der Energieabhängigkeit, wobei den Effekten einer Rotations-, Vibrations- oder Translationsenergieabhängigkeit besonderes Interesse gewidmet wird [23, 24, 100, 101, 118, 152, 153]. Auch in der vorliegenden Arbeit wurden solche Effekte untersucht. Hier hat sich das Interesse auf die Abhängigkeit der Rotationsenergie beschränkt. Ihre Änderung läßt sich im HCl^+ -Ion durch die Wahl eines anderen REMPI-Überganges im Molekül leicht durchführen (siehe Abbildung 4-20). Es sind Rotationsübergänge von S(0) bis S(4) des REMPI-Spektrums von HCl eingestellt worden. Dem HCl^+ -Ion kann auf diesem Weg eine Rotationsenergie von bis zu 200 cm^{-1} , also 25 meV, zugeführt werden, wenn man vom S(0)- zum S(4)-Übergang geht [27]. Aus den erhaltenen Massenspektren bei verschiedenen Teilchenzahldichten sind wiederum Ionenausbeutekurven konstruiert worden. Die Ausbeutekurven für die verschiedenen Übergänge (S(0) bis S(4)) sind mit den hier vorgestellten Ausbeutekurven aus Abbildung 4-24 identisch. D. h., bei der Reaktion von HCl^+ mit C_2H_4 wird unter den hier gewählten Bedingungen keine Rotationsenergieabhängigkeit beobachtet. Verglichen mit der c. m.-Stoßenergie von ca. 44 eV, die in der Beschleunigungsstrecke zur Verfügung steht, ist die Variation der Rotationsenergie von maximal 25 meV jedoch auch relativ gering. So stellt sich

die Frage, ob ein eventuell vorhandener Rotationseffekt mit diesen experimentellen Einstellungen überhaupt nachzuweisen ist. Für zukünftige Untersuchungen von Rotationsenergieeffekten ist es daher unerlässlich, bei deutlich kleineren Stoßenergien zu arbeiten. Mit dem vorgestellten experimentellen Aufbau ist es möglich, die c. m.-Stoßenergie auf 0.9 eV zu reduzieren [28]. Eine weitere Verringerung, z. B. in den unteren meV-Bereich ist mit dem beschriebenen experimentellen Aufbau jedoch nicht möglich, da die Transmission der Ionen bei sehr kleinen Stoßenergien stark nachläßt. Abhilfe könnte ein von Gerlich et al. beschriebener experimenteller Aufbau schaffen [154]. Hier werden die Ionen nicht in einem elektrostatischen Linsensystem erzeugt und beschleunigt, sondern in einem Quadrupolfeld. Dieses Quadrupolfeld kann so eingestellt werden, daß alle Ionen auf stabilen Trajektorien fliegen und die c. m.-Stoßenergie auf wenige meV begrenzt ist. Auf diese Weise sollte das Studium von Rotationsenergieeffekten im meV-Bereich möglich sein. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang das Studium endothermer Ionen-Molekül-Reaktionen, bei denen die Reaktionsenergie überwiegend in Form von Rotationsenergie des Ions zugeführt und so eine Rotationskontrolle chemischer Reaktion ermöglicht wird. Solche Experimente werden zur Zeit vorbereitet.

