

7 ANHANG

7.1 Summary

The investigations described in this work focussed on the energetics and the kinetics of unimolecular dissociation reactions and ion-molecule reactions in the gas phase. The studies of the unimolecular reactions have been performed with the help of various experimental approaches. By using a reflectron time-of-flight spectrometer at BESSY I in a TPEPICO experiment with electron time-of-flight discrimination, the metastability of the reactions $\text{C}_2\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2$ and $\text{C}_2\text{D}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{D}_2^+ + \text{D}_2$ was shown for the first time in an experiment with energy selected ions. The simulation of the breakdown curves gives complete $k(E)$ -curves from threshold to about $2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. According to the simulation the threshold for the H_2 loss from C_2H_4^+ is 13.135 eV with a $k(E_0) = 7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. The value for the C_2D_4^+ reaction is 13.214 eV with a $k(E_0) = 2.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Most of the energy shift between the two reactions can be explained by the difference in the ΔZPVE . The H loss reaction from C_2H_4^+ is studied with a similar method. This reaction competes with the H_2 loss and becomes the most dominant reaction channel at higher energies. A ratio k_1/k_2 , k_1 and k_2 being the rate constants for H_2 and H loss respectively, could be obtained from the analysis of the breakdown curves.

A high resolution PFI-PEPICO experiment was performed at the ALS in Berkeley, California. This method allows the determination of the reaction threshold for fast dissociation reactions with an accuracy of 1 meV. This accuracy was demonstrated, amongst others, for the H loss reaction from CH_4^+ . The accurate threshold (14.323 ± 0.001) eV is determined by the disappearance energy of the

parent ion which was deduced from the breakdown curves. Slow dissociation reactions were also investigated by the use of the PFI-PEPICO method. As opposed to the fast dissociation reactions the breakdown curves of the slow dissociation reactions have to be discussed in conjunction with their reaction kinetics. Furthermore, the simulation of the breakdown curves for H₂ loss from C₂H₄⁺ was possible only by taking into account the reaction kinetics and energetics as obtained from the TPEPICO experiment.

The ion-molecule reaction of HCl⁺ with C₂H₄ was investigated by the use of an experimental set-up which was designed and built during this project for that specific purpose. The state selection of the ions was achieved by using the REMPI technique. In this context state selection means that the ions are formed in a well defined vibrational state with a very narrow distribution of rotational states. The main reaction products are C₂H₂⁺, C₂H₃⁺, C₂H₄⁺ and C₂H₅⁺. The ratio of the reaction products varies with the particle density. By setting up a scheme of sixteen reactions and solving the differential equations, it was possible to simulate the experimental ratio of the reaction products with respect to the particle density. Results of this simulation are sixteen rate constants for their respective reactions. According to the simulation, the charge-transfer reaction $\text{HCl}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{HCl}$ is the fastest reaction with a rate constant of $k = 9.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$.

By shifting the narrow state distribution of the HCl⁺-ions, the role of rotational energy in these ion-molecule reactions was studied. However, the use of this experimental set-up did not reveal any rotational energy effects. One explanation could be the relatively high cm-energies at which the reactions are studied. In the future, a promising approach would be to study the ion-molecule reactions at lower cm-energies in the meV-range.

7.2 Lösungsansatz für die Differentialgleichungen

Nachfolgend sind die sieben Differentialgleichungen aufgelistet, die bei der Simulation der Ionen-Molekül-Reaktion in Kapitel 4.3 verwendet wurden. Die Geschwindigkeitsgleichungen wurden aus den in Tabelle 4-2 angegebenen Reaktionsgleichungen extrahiert. Dabei wurden die fünf Ionenkonzentrationen $[C_2H_2^+]$, $[C_2H_3^+]$, $[C_2H_4^+]$, $[C_2H_5^+]$ und die der zwei neutralen Moleküle $[HCl]$ und $[C_2H_4]$ berücksichtigt.

$$d[HCl^+] / dt = - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)([HCl^+] \cdot [C_2H_4]) + k_{12}([C_2H_4^+] \cdot [HCl]) + k_{13}([C_2H_3^+] \cdot [HCl]) + k_{14}([C_2H_2^+] \cdot [HCl]) + k_{15}([C_2H_5^+] \cdot [HCl])$$

$$d[C_2H_4] / dt = - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)([HCl^+] \cdot [C_2H_4]) - (k_5 + k_6 + k_7)([C_2H_4^+] \cdot [C_2H_4]) - (k_8 + k_9)([C_2H_2^+] \cdot [C_2H_4]) - k_{10}([C_2H_3^+] \cdot [C_2H_4]) - (k_{11} + k_{16})([C_2H_5^+] \cdot [C_2H_4]) + k_{12}([C_2H_4^+] \cdot [HCl])$$

$$d[C_2H_4^+] / dt = k_1([HCl^+] \cdot [C_2H_4]) - (k_5 + k_6 + k_7)([C_2H_4^+] \cdot [C_2H_4]) + k_9([C_2H_2^+] \cdot [C_2H_4]) - k_{12}([C_2H_4^+] \cdot [HCl]) + k_{16}([C_2H_5^+] \cdot [C_2H_4])$$

$$d[C_2H_3^+] / dt = k_2([HCl^+] \cdot [C_2H_4]) + k_5([C_2H_4^+] \cdot [C_2H_4]) + k_8([C_2H_2^+] \cdot [C_2H_4]) + k_{11}([C_2H_5^+] \cdot [C_2H_4]) - k_{10}([C_2H_3^+] \cdot [C_2H_4]) - k_{13}([C_2H_3^+] \cdot [HCl])$$

$$d[C_2H_2^+] / dt = k_3([HCl^+] \cdot [C_2H_4]) + k_6([C_2H_4^+] \cdot [C_2H_4]) - (k_8 + k_9)([C_2H_2^+] \cdot [C_2H_4]) - k_{14}([C_2H_2^+] \cdot [HCl])$$

$$d[C_2H_5^+] / dt = k_4([HCl^+] \cdot [C_2H_4]) + k_7([C_2H_4^+] \cdot [C_2H_4]) + k_{10}([C_2H_3^+] \cdot [C_2H_4]) - (k_{11} + k_{16})([C_2H_5^+] \cdot [C_2H_4]) - k_{15}([C_2H_5^+] \cdot [HCl])$$

$$d[\text{HCl}] / dt = - k_{12}([\text{C}_2\text{H}_4^+] \cdot [\text{HCl}]) - k_{13}([\text{C}_2\text{H}_3^+] [\text{HCl}]) - k_{14}([\text{C}_2\text{H}_2^+] [\text{HCl}]) \\ - k_{15}([\text{C}_2\text{H}_5^+] [\text{HCl}])$$

Diese Differentialgleichungen werden in eine für das Softwareprogramm Mcad 6.0 verwendbare Form gebracht. Zuerst werden die Differentialgleichungen in Matrixform aufgeschrieben.

Die D-Matrix

$$D(t, y) := \begin{bmatrix} -k_1 \cdot y_0 \cdot y_1 - k_2 \cdot y_0 \cdot y_1 - k_3 \cdot y_0 \cdot y_1 - k_4 \cdot y_0 \cdot (y_1) + k_{12} \cdot y_2 \cdot y_6 + k_{13} \cdot y_3 \cdot y_6 + k_{14} \cdot y_4 \cdot y_6 + k_{15} \cdot y_5 \cdot y_6 \\ -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \cdot y_0 \cdot y_1 - (k_5 + k_6 + k_7) \cdot y_2 \cdot y_1 - (k_8 + k_9) \cdot y_1 \cdot y_4 - k_{10} \cdot y_3 \cdot y_1 - k_{11} \cdot y_5 \cdot y_1 - k_{16} \cdot y_1 \cdot y_5 \\ k_1 \cdot y_0 \cdot y_1 - (k_5 + k_6 + k_7) \cdot y_2 \cdot y_1 + k_9 \cdot y_4 \cdot y_1 - k_{12} \cdot y_2 \cdot y_6 + k_{16} \cdot y_1 \cdot y_5 \\ k_2 \cdot y_0 \cdot y_1 + k_5 \cdot y_2 \cdot y_1 + k_8 \cdot y_4 \cdot y_1 + k_{11} \cdot y_5 \cdot y_1 - k_{10} \cdot y_3 \cdot (y_1) - k_{13} \cdot y_3 \cdot y_6 \\ k_3 \cdot y_0 \cdot y_1 + k_6 \cdot y_2 \cdot y_1 - (k_8 + k_9) \cdot y_4 \cdot (y_1) - k_{14} \cdot y_4 \cdot y_6 \\ k_4 \cdot y_0 \cdot y_1 + k_7 \cdot y_2 \cdot y_1 + k_{10} \cdot y_3 \cdot y_1 - k_{11} \cdot y_5 \cdot y_1 - k_{15} \cdot y_5 \cdot y_6 - k_{16} \cdot y_1 \cdot y_5 \\ -(k_{12} \cdot y_2 \cdot y_6) - k_{13} \cdot y_3 \cdot y_6 - k_{14} \cdot y_4 \cdot y_6 - k_{15} \cdot y_5 \cdot y_6 \end{bmatrix}$$

In dieser D-Matrix entsprechen k_1 bis k_{16} den oben verwendeten Geschwindigkeitskonstanten, und y_0 bis y_6 bezeichnen die Konzentrationen der betrachteten Teilchen in folgender Reihenfolge: HCl^+ , C_2H_4 , C_2H_4^+ , C_2H_3^+ , C_2H_2^+ , C_2H_5^+ und HCl .

Die Zeilen eins bis sieben der D-Matrix enthalten die oben aufgestellten Geschwindigkeitsgesetze $d[\text{HCl}^+] / dt$, $d[\text{C}_2\text{H}_4] / dt$, $d[\text{C}_2\text{H}_4^+] / dt$, $d[\text{C}_2\text{H}_3^+] / dt$, $d[\text{C}_2\text{H}_2^+] / dt$, $d[\text{C}_2\text{H}_5^+] / dt$ und $d[\text{HCl}^+] / dt$.

steht die Ableitung der zweiten Spalte der D-Matrix nach y_0 . In der dritten Spalte der J-Matrix die auf die beschriebene Weise erhaltenen Ableitungen nach y_1 .

Die Konzentration von HCl^+ ist mit $n(\text{HCl}^+) = 10^8/\text{cm}^3$ als konstant angenommen worden, die Ausgangskonzentrationen der HCl und C_2H_4 Moleküle sind mit Hilfe des Baratron experimentell bestimmt worden. Unter diesen Annahmen ist es nun möglich, die gekoppelten Differentialgleichungen mit Hilfe der Rosenbrock-Technik für steife Systeme und für eine Reaktionszeit von $8 \mu\text{s}$ zu lösen.

7.3 Abkürzungen

Die wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen sind hier noch einmal aufgeführt.

Abk.	Langschrift	Kurzinformation
ADO-Theorie	average dipole orientation-Theorie	Weiterentwicklung der Langevin-Theorie, bei der Ionen-Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt werden
AE	Auftrittsenergie	gebräuchlich auch: AP für Auftrittspotential
ALS	Advanced Light Source	Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation in Berkeley, Kalifornien (USA)
AQO-Theorie	average quadrupole-Theorie	Weiterentwicklung der Langevin-Theorie, bei der Ionen-Quadrupol-Wechselwirkungen berücksichtigt werden
BBO	β -Bariumborat	Kristall, wird bei der Frequenzvervielfachung eingesetzt
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH	Synchrotronstrahlungsquelle BESSY I in Berlin Wilmersdorf ist abgeschaltet. BESSY II in Berlin Adlershof ist in Betrieb.

Abk.	Langschrift	Kurzinformation
c. m.-System	center of mass-System	beschreibt die Kinematik von Teilchen relativ zueinander im Schwerpunktsystem
eV	Elektronenvolt	1 eV entspricht 96.485 kJ/mol
FWHM	full width at half maximum	Halbwertsbreite
IE	Ionisierungsenergie	gebräuchlich auch: IP für Ionisierungspotential
IQ	Ionenquelle	
KD*P	Kaliumdideuteriumphosphat	Kristall, wird bei der Frequenzvervielfachung eingesetzt
KER	kinetic energy release	freigesetzte kinetische Energie
KERD	kinetic energy release distribution	Verteilung freigesetzter kinetischer Energie
lab-System	Labor-System	beschreibt die absolute Kinematik von Teilchen zueinander im Labor-System
MCP	Mikrokanalplatten	aus einem speziellen Glas gearbeitete Platte, die als Detektormaterial verwendet wird
MCS	multi channel scaler	Multikanalzähler
MIKES	mass-analyzed ion kinetic energy spectroscopy	Massenspektroskopie-Methode, bei der die kinetische Energie der Ionen analysiert wird
MP2	Möller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung	Rechenverfahren in der Quantenchemie
Nd:YAG	mit Neodym dotierter Yttrium-Aluminiumgranat-Kristall ($Y_3Al_5O_{12}$)	Dieser Kristall wird in Stabform als aktives Lasermedium benützt und mit Blitzlampen gepumpt.
PEPICO	photoelectron photoion coincidence	Man unterscheidet verschiedene Koinzidenztechniken, wie energetische PEPICO, Threshold PEPICO (TPEPICO) oder pulsed field ionization PEPICO (PFI-PEPICO).
PES	Photoelektronenspektroskopie	
PFI	pulsed field ionization	gepulste Feldionisation
PHA-Karte	Puls-Höhen-Analyse-Karte	zählt Pulse und wandelt sie entsprechend ihrer Höhe in eine Flugzeit um
PI/PEX	Photoionization/photoexcitation	Photoionisation/Photoanregung

Abk.	Langschrift	Kurzinformation
PIE	Photoioneneffizienzspektroskopie	
QCISD	quadratic configuration interaction with single and double excitation	Rechenverfahren in der Quantenchemie
QMS	Quadrupolmassenspektrometer	
REMPI	resonance enhanced multiphoton ionization	resonante Mehrphotonenionisation
SHG und THG	second harmonic generation und third harmonic generation	Stufen einer nichtlinearen Frequenzvervielfachung
SIFT	selected ion flow tube	Untersuchungsmethode für Ionen-Molekül-Reaktionen
TAC	time to amplitude converter	transformiert eine Zeitdifferenz in einen Puls entsprechender Höhe
TOF	time of flight	Flugzeit oder Flugzeitmassenspektrometer
TPES	threshold photoelectron spectroscopy	Photoelektronenspektroskopie-Methode, bei der Schwellen-Elektronen analysiert werden
VUV	Vakuum Ultraviolett	VUV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums
ZEKE-PES	zero kinetic energy photoelectron spectroscopy	Photoelektronenspektroskopie-Methode, bei der Nullvoltelektronen analysiert werden
ZPVE	zero point vibrational energy	Nullpunktschwingungsenergie
M	Machzahl	dimensionslose Zahl, die einen Molekularstrahl charakterisiert
λ	Mittlere freie Weglänge	

7.4 Lebenslauf

Geburtsdatum	13.01.1971
Geburtsort	Berlin
Staatsangehörigkeit	deutsch
Schulbildung	1977 bis 1983 Conrad-Grundschule Berlin-Zehlendorf 1983 bis 1990 Werner-von-Siemens-Gymnasium Berlin-Zehlendorf Abschluß Abitur
Studium	Oktober 1990 bis März 1997 Chemie-Studium an der Freien Universität Berlin Abschluß Diplom Seit Mai 1997 Promotion am Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin - Fachgebiet Physikalische Chemie
Außeruniversitäre Praktika	1993 bis 1995 Studentische Mitarbeit in den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. H. Weller und Prof. Dr. A. Henglein im Hahn-Meitner-Institut Berlin Abteilung Kleinteilchenforschung