

Kapitel 2

Reaktionen von Clustern in der Gasphase

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen zur theoretischen Behandlung der in dieser Arbeit untersuchten chemischen Reaktionen dargestellt. Es folgt eine detaillierte Betrachtung der Reaktionen zwischen Ionen und Molekülen im sogenannten *low pressure limit*. Hierbei werden insbesondere die Langevin-Theorie, der Lindemann-Mechanismus und die RRK- sowie RRKM-Theorie beschrieben. Anschließend wird ein kurzer Überblick der verschiedenen experimentellen Methoden zur Untersuchung von Clusterreaktionen in der Gasphase gegeben.

2.1 Grundlagen der Reaktionskinetik

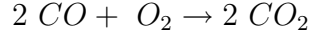
Die chemische Reaktionskinetik beschreibt Änderungen in den Konzentrationen der an einer Reaktion beteiligten Spezies als Funktion der Zeit. Dabei können die Zeitskalen auf denen sie stattfinden sehr lang (Millionen von Jahren bei geologischen Prozessen) oder auch sehr kurz sein (einige Millisekunden bei Gasphasenreaktionen).²⁶

Schematisch kann man eine Reaktion durch Aufstellen einer *Reaktionsgleichung* beschreiben,



wobei \mathbf{A} und \mathbf{B} die *Edukte* und \mathbf{C} und \mathbf{D} die *Produkte* der Reaktion sind und a, b, c, d ihre *stöchiometrischen Koeffizienten*. So läßt sich z.B. die CO Oxidationsreaktion

formal wie folgt erfassen:



Eine wichtige Klassifizierung von Reaktionen ist die Angabe ihrer *Molekularität*. Wenn die Reaktion nur ein Edukt enthält, spricht man von einer *unimolekularen* Reaktion. Beispiele hierfür sind Dissoziationsreaktionen oder auch Isomerisierungsreaktionen. Wenn dagegen zwei Reaktanden beteiligt sind, nennt man die Reaktion *bimolekular*. Die in dieser Arbeit behandelten Clusterionenreaktionen sind *termolekular*, d.h. neben dem Cluster und dem Reaktivgasmolekül nimmt als drittes Edukt noch ein Stoßgasmolekül teil. Das Stoßgas geht chemisch gesehen keine Verbindung mit den beiden anderen Reaktanden ein, ist jedoch als Stoßpartner für die Thermalisierung des entstehenden Produkts wichtig. Hierzu mehr im Abschnitt 2.2.2.

Ein Maß für die Änderung der Edukt- und Produktkonzentrationen ist die *Reaktionsgeschwindigkeit* R ,

$$R = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[\mathbf{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[\mathbf{D}]}{dt} \quad (2.2)$$

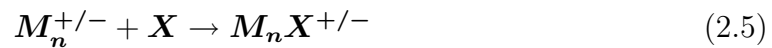
wobei $[\mathbf{X}]$ die Konzentration der Spezies \mathbf{X} ist. Für $[\mathbf{X}]$ wird in der Literatur üblicherweise die physikalische Einheit cm^{-3} verwendet. Bei Gasphasenreaktionen läßt sich $[\mathbf{X}]$ bei Kenntnis des Partialdrucks p_X von \mathbf{X} und der Temperatur T im Idealfall aus der allgemeinen Gasgleichung bestimmen,

$$[\mathbf{X}] = \frac{N}{V} = \frac{p_X}{k_B T} \quad (2.3)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in der Regel von der Konzentration der Reaktanden ab, wobei der empirisch beobachtete funktionale Zusammenhang wie folgt aussieht.

$$R \sim [\mathbf{A}]^m [\mathbf{B}]^n \quad (2.4)$$

Dabei geben die Exponenten m und n die *Ordnung der Reaktion* an. Als Beispiel sei die Reaktion eines (positiv oder negativ) geladenen n -atomigen Clusterions $\mathbf{M}_n^{+/-}$ mit einem Reaktanden \mathbf{X} angeführt:



d.h.

$$R = -\frac{d[\mathbf{M}_n^{+/-}]}{dt} = -\frac{d[\mathbf{X}]}{dt} = \frac{d[\mathbf{M}_n \mathbf{X}^{+/-}]}{dt} \quad (2.6)$$

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Clusterreaktionen beträgt die Ionenkonzentration ca. 10^7 cm^{-3} (vgl. Abschnitt 4.2.2), während die Konzentration des Reaktivgases typischerweise 10^{14} cm^{-3} beträgt. Der Unterschied zwischen diesen Eduktkonzentrationen von ungefähr sieben Größenordnungen rechtfertigt die Annahme, daß die Abnahme der Reaktivgaskonzentration während der Reaktion vernachlässigbar ist ($[\mathbf{X}(t)] = \text{konst.}$), zumal in dem Experiment permanent Reaktivgas nachströmen kann. Die in Kapitel 5 vorgestellten Reaktionen können daher als pseudo-erster Ordnung angesehen werden. Hieraus folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$R = -\frac{d[\mathbf{M}_n^{+/-}(t)]}{dt} = k^{(2)}[\mathbf{X}][\mathbf{M}_n^{+/-}(t)] = k^{(1)}[\mathbf{M}_n^{+/-}(t)] \quad (2.7)$$

wobei $k^{(1)} = k^{(2)}[\mathbf{X}]$ die *unimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante* und $k^{(2)}$ die *bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante* sind. Die Differentialgleichung 2.7 läßt sich elementar integrieren und liefert einen Ausdruck für die gesuchte Zeitabhängigkeit von $[\mathbf{M}_n^{+/-}(t)]$.

$$\begin{aligned} [\mathbf{M}_n^{+/-}(t)] &= [\mathbf{M}_n^{+/-}(t=0)] \cdot \exp(-k^{(1)}t) \\ &= [\mathbf{M}_n^{+/-}(t=0)] \cdot \exp(-k^{(2)}[\mathbf{X}]t) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Für das Reaktionsprodukt $[\mathbf{M}_n^{+/-}\mathbf{X}(t)]$ ergibt sich dementsprechend

$$\begin{aligned} [\mathbf{M}_n^{+/-}\mathbf{X}(t)] &= [\mathbf{M}_n^{+/-}(t=0)] \cdot (1 - \exp(-k^{(1)}t)) \\ &= [\mathbf{M}_n^{+/-}(t=0)] \cdot (1 - \exp(-k^{(2)}[\mathbf{X}]t)) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Mit $k^{(1)}$ ist eine charakteristische Zeitkonstante $\tau = \frac{1}{k^{(1)}}$ verbunden: Nach $t = \tau$ ist das ursprüngliche Clusterionensignal auf $1/e$ abgefallen.

Reaktionen von Clustern können natürlich komplexer als Gleichung 2.5 sein, insbesondere sind Folgereaktionen des Produkts möglich, wie z.B. die mehrfache Anlagerung des Liganden \mathbf{X} . Ein für die Diskussion des in Abschnitt 2.2.2 behandelten *Lindemann-Mechanismus* wichtiger Typ ist die Folgereaktion mit einem Gleichgewichtsschritt,



wobei k_a die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Bildung des Zwischenprodukts \mathbf{A}_2 ist, welches zum Edukt \mathbf{A}_1 mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

k_d zurück- oder zur Spezies \mathbf{A}_3 mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_s weiterreagieren kann. Das Differentialgleichungssystem dieser Reaktionsabfolge sieht wie folgt aus:

$$\begin{aligned}\frac{d[\mathbf{A}_1]}{dt} &= -k_a[\mathbf{A}_1] + k_d[\mathbf{A}_2] \\ \frac{d[\mathbf{A}_2]}{dt} &= k_a[\mathbf{A}_1] - k_d[\mathbf{A}_2] - k_s[\mathbf{A}_2] \\ \frac{d[\mathbf{A}_3]}{dt} &= k_s[\mathbf{A}_2]\end{aligned}\tag{2.11}$$

Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems ist zwar analytisch möglich, die exakte Lösung ist jedoch sehr komplex. In Fällen, wo jedoch die Konzentration von \mathbf{A}_2 sich nicht stark ändert, ist die sogenannte *Quasistationaritätsnäherung* möglich. Dann kann nämlich angenommen werden, daß die Ableitung ungefähr gleich Null ist ($\frac{d[\mathbf{A}_2]}{dt} \approx 0$). Eine genäherte Lösung des Gleichungssystems 2.11 ist dann möglich. Man erhält

$$\begin{aligned}[\mathbf{A}_2]_{qs} &= \frac{k_a}{k_d + k_s}[\mathbf{A}_1] \\ \frac{d[\mathbf{A}_1]}{dt} &= \frac{-k_a k_s}{k_d + k_s}[\mathbf{A}_1] \\ \frac{d[\mathbf{A}_3]}{dt} &= \frac{k_a k_s}{k_d + k_s}[\mathbf{A}_1]\end{aligned}\tag{2.12}$$

mit der konstanten quasistationären Konzentration $[\mathbf{A}_2]_{qs}$. Die Quasistationaritätsbedingung und die hieraus folgenden Gleichungen 2.12 werden in Abschnitt 2.2.2 von Bedeutung sein.

2.2 Ionen - Molekül Reaktionen

Eine für diese Arbeit wichtige Klasse von Reaktionen sind die zwischen Ionen und Molekülen in der Gasphase. Sie werden von experimenteller Seite seit den 1960er Jahren²⁷ untersucht. Die Experimente und eine fundierte theoretische Behandlung dieser Prozesse wurden durch Fragestellungen aus den unterschiedlichsten Gebieten angeregt. Es wird beispielsweise vermutet, daß Verbindungsreaktionen zwischen Ionen und Molekülen eine wichtige Rolle in der Synthese großer Moleküle in interstellaren Wolken spielen.²⁸ Insbesondere die, in der Regel vorhandene, *negative Temperaturabhängigkeit* dieser Reaktionen, d.h. die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit

mit abnehmender Reaktionstemperatur, die im folgenden noch ausführlich diskutiert wird, macht diese Prozesse in den ca. 10 – 50 K kalten interstellaren Wolken sehr wirksam. Außerdem werden Ionen-Molekül-Reaktionen auch im Zusammenhang mit Korrosionsprozessen und zum Verständnis von Plasmaentladungen²⁹ untersucht.

2.2.1 Langevin - Theorie

Das einfachste Modell zur atomaren Beschreibung einer Reaktion ist das des Stoßes zweier harter Kugeln. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, daß die innere Struktur der reagierenden Moleküle bzw. Atome vernachlässigt werden kann und daß es zur Reaktion kommt, sobald die Teilchen sich auf einen kritischen Abstand r_{AB} annähern. Eine charakteristische Größe zur Beschreibung von Stoßprozessen ist der *Stoß- oder Reaktionsquerschnitt* σ_R . In dem Modell der harten Kugeln wird er als unabhängig von der Kollisionsenergie angenommen und beträgt

$$\sigma_R = \pi(r_A + r_B)^2 \quad (2.13)$$

wobei r_A und r_B die Radien der stoßenden Teilchen sind. Dabei wird eine Reaktionswahrscheinlichkeit von $P = 1$ angenommen, wenn für den Abstand der stoßenden Teilchen $r_{AB} \leq r_A + r_B$ gilt, bzw. $P = 0$ wenn $r_{AB} > r_A + r_B$.

Eine weitere wichtige Größe ist die Stoßgeschwindigkeitskonstante k . Sie ergibt sich durch Integration über alle möglichen σ_R .

$$k = \int_0^\infty v \sigma_R f(v) dv \quad (2.14)$$

Die temperaturabhängige Stoßgeschwindigkeitskonstante $k(T)$ beträgt dann unter Annahme einer (thermischen) Maxwell-Boltzmann-Verteilung $f(v)$ der Geschwindigkeit v

$$k(T) = \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \cdot (r_A + r_B)^2 \quad (2.15)$$

wobei $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ die reduzierte Masse der stoßenden Teilchen ist.

In der Regel stellt das eben vorgestellte Modell eine schlechte Näherung für eine chemische Reaktion dar, da die Wechselwirkungspotentiale zwischen den Reaktanden völlig vernachlässigt werden. Eine Berücksichtigung dieser Potentiale führt insbesondere zu einer Energieabhängigkeit des Reaktionsquerschnitts. Entscheidend für die

theoretische Behandlung ist die Annahme der Form des Wechselwirkungspotentials. Zwischen neutralen Atomen wird oft ein Lennard-Jones-Potential benutzt, welches aus einem attraktiven r^{-6} van der Waals Term besteht, sowie einem empirischen, bei kleinen Molekülabständen r dominierenden, repulsiven r^{-12} Term.³⁰ Eine Theorie für die Reaktion zwischen Ionen und nicht-polaren Molekülen wurde 1905 von P. Langevin entwickelt.³¹ Für den Ion-Molekül Fall setzte Langevin folgendes effektives Wechselwirkungspotential $V_{eff}(r)$ an,

$$V_{eff}(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4} + \frac{L^2}{2\mu r^2} \quad (2.16)$$

wobei α die Polarisierbarkeit des Moleküls ist und $L = \mu v_0 b$ der Drehimpuls mit dem Stoßparameter b . Der erste Term in Gleichung 2.16 beschreibt das attraktive Ionen-induzierter Dipol-Potential, während der zweite ein repulsiver Zentrifugalterm ist. Er läßt sich durch Einführung der kinetischen Energie $E_{kin} = \frac{1}{2}\mu v_0^2$ umschreiben.

$$V_{eff}(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4} + E_{kin} \left(\frac{b}{r}\right)^2 \quad (2.17)$$

Die Funktion $V_{eff}^{LJ}(r) = V_{eff}(r) + ar^{-12}$ beinhaltet zusätzlich einen repulsiven r^{-12} Lennard-Jones-Term mit einem empirischen Parameter a , der die Abstoßung der Kerne bei kleinen Abständen berücksichtigt. In Abbildung 2.1 ist eine Auftragung von $V_{eff}^{LJ}(r)$ gegen den Ionen-Molekül-Abstand r dargestellt. Die Funktion $V_{eff}(r)$ besitzt ein Maximum V_{max} , die sogenannte *Zentrifugalbarriere*

$$V_{max} = \frac{E_{kin}^2 b^4}{\alpha e^2} \quad (2.18)$$

Wie man Gleichung 2.18 entnimmt, steigt V_{max} quadratisch mit E_{kin} an. Dieses bedeutet jedoch, daß die Zentrifugalbarriere für $E_{kin} \rightarrow 0$ verschwindet. Für ein Ensemble von Teilchen läßt sich die mittlere kinetische Energie auch durch die Reaktionstemperatur T ausdrücken ($\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2}k_B T$). Daher verschwindet im Mittel die Zentrifugalbarriere $\langle V_{max} \rangle$ ebenfalls für $T \rightarrow 0$.

Der zu V_{max} gehörige kritische Stoßparameter b^* für den eine Reaktion stattfindet beträgt:

$$b^* = \left(\frac{2\alpha e^2}{E_{kin}}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.19)$$

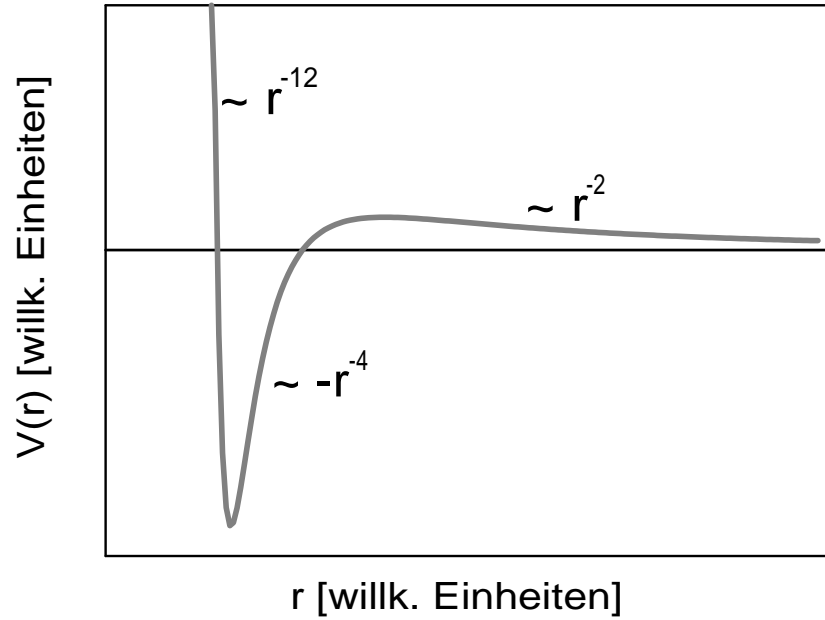


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Wechselwirkungspotentials $V_{eff}^{LJ}(r)$ als Funktion des Ionen-Molekül Abstands r

Der *Langevinsche Wirkungsquerschnitt* σ_L ist:

$$\sigma_L(E_{kin}) = \pi b^{*2} = \sqrt{\frac{2\pi^2\alpha e^2}{E_{kin}}} \quad (2.20)$$

σ_L ist eine wichtige Größe, um quantitative Aussagen über experimentell gemessene Wirkungsquerschnitte zu machen, wobei letztere in der Regel viel kleiner sind, als nach der Langevin-Theorie zu erwarten. Die *Langevinsche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante* k_L ergibt sich durch Integration des energie-, bzw. geschwindigkeitsabhängigen σ_L :

$$k_L = \int_0^\infty v \sigma_L(v) f(v) dv = \int_0^\infty \sqrt{\frac{2E_{kin}}{\mu}} \sqrt{\frac{2\pi^2\alpha e^2}{E_{kin}}} f(v) dv \quad (2.21)$$

Da die kinetische Energie sich herauskürzt, und die Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ normiert ist, ergibt sich:

$$k_L = \sqrt{\frac{4\pi^2\alpha e^2}{\mu}} \quad (2.22)$$

Interessanterweise ist die Langevinsche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unabhängig von der kinetischen Energie der Reaktanden und somit auch unabhängig von der Reaktionstemperatur. Dieser Aspekt wird sich insbesondere bei der Diskussion der Reaktivitätsmessungen in Kapitel 5 als wichtig erweisen.

2.2.2 Lindemann - Mechanismus

Bei der Diskussion der Reaktionskinetik wurde in Abschnitt 2.1 nur die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit R von der Konzentration der Reaktanden diskutiert. Ein weiterer, wesentlicher experimenteller Parameter, von dem R abhängen kann, ist die Reaktionstemperatur. Die geläufigste Formulierung der Temperaturabhängigkeit von R stammt von S. Arrhenius,³² der zeigen konnte, daß viele Reaktionen einem Exponentialgesetz als Funktion der Temperatur folgen,

$$R(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_{akt}}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

wobei A der sogenannte präexponentielle oder Frequenzfaktor ist und E_{akt} eine für die betrachtete Reaktion charakteristische *Aktivierungsenergie*. Die diesem Arrhenius-Gesetz zugrunde liegende Vorstellung ist, daß dem System eine Energie E_{akt} zugeführt werden muß, um die Reaktion auszulösen. E_{akt} kann schematisch als eine Barriere entlang der Reaktionskoordinate betrachtet werden, die Edukt \mathbf{A} und Produkt \mathbf{B} trennt (siehe Abbildung 2.2). Das Maximum der Barriere wird als der *Übergangszustand* $(\mathbf{AB})^\ddagger$ zwischen \mathbf{A} und \mathbf{B} bezeichnet. Eine wichtige thermodynamische Größe ist die Reaktionswärme $\Delta H_{Reaktion}$

$$\Delta H_{Reaktion} = E_{akt}^{vor} - E_{akt}^{rueck} \quad (2.24)$$

wobei E_{akt}^{vor} die Aktivierungsbarriere von \mathbf{A} nach $(\mathbf{AB})^\ddagger$ und E_{akt}^{rueck} die von \mathbf{B} nach $(\mathbf{AB})^\ddagger$ ist. Ist $\Delta H_{Reaktion} > 0$ heißt eine Reaktion *endotherm*, ist $\Delta H_{Reaktion} < 0$, heißt sie *exotherm*.

Das Arrhenius-Gesetz setzt eine kanonische Beschreibung voraus, bei der das System stets durch makroskopische Größen wie Druck, Volumen und Temperatur voll charakterisiert werden kann. Diese Annahme versagt jedoch bei geringen Gasdrücken, bei denen eine mikroskopische Beschreibung notwendig ist. Auch bei Systemen, in denen ein geringer Gasdruck herrscht, kann die Temperatur der Edukte definiert sein.

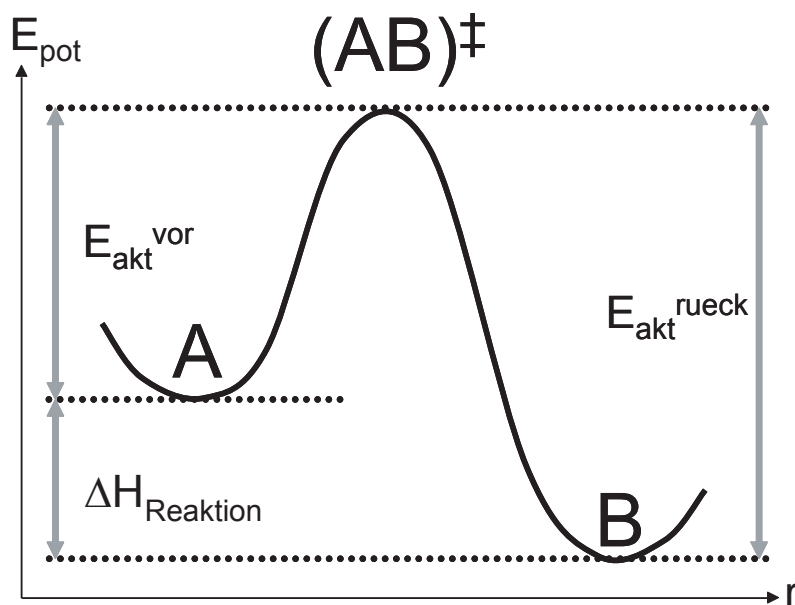


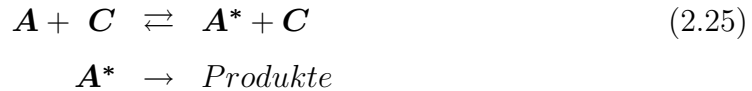
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Verlaufs der potentiellen Energie E_{pot} entlang der Reaktionskoordinate r einer Reaktion von Edukt **A** zu Produkt **B**

Die entstehenden Reaktionsprodukte müssen die Energie $E_{\text{akt}}^{\text{rueck}}$ aufnehmen. Wenn die Geschwindigkeitskonstante, die die Stoßhäufigkeit des “heissen” Produkts mit der thermalisierten Umgebung beschreibt, jedoch erheblich kleiner als die Umverteilungsgeschwindigkeitskonstante von $E_{\text{akt}}^{\text{rueck}}$ auf die verschiedenen Freiheitsgrade des Produkts ist^a, kann das Produkt diese überschüssige Energie nicht an seine Umgebung abgeben. Es nimmt daher eine höhere interne Temperatur an, die dazu führt, daß es zum Edukt zurückreagieren kann. In diesem Fall ist eine Anwendung des Arrhenius-Gesetzes nicht angebracht, und es muss auf eine mikrokanonische Beschreibung der Reaktion zurückgegriffen werden.

Im Jahr 1922 schlug F. A. Lindemann einen Mechanismus vor,³³ der die mikroskopische Natur des Reaktionsprozesses besser beschreibt. Die Motivation für seine Überlegungen entstand aus dem Wunsch, ein besseres Verständnis der unimolekularen Zerfallsreaktionen zu entwickeln. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde angenommen, daß die Aktivierungsbarriere einer Zerfallsreaktion dadurch überwunden wird, daß die Moleküle elektromagnetische (Wärme-) Strahlung aus ihrer Umgebung aufneh-

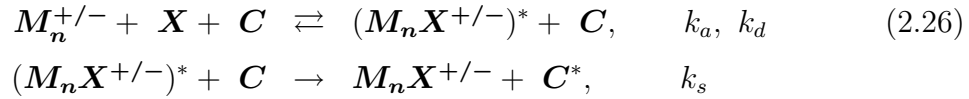
^aIn der Literatur hat sich für diese Umverteilung der Energie der Begriff IVR (*intramolecular vibrational redistribution*) eingebürgert.

men. Diese Theorie konnte jedoch insbesondere nicht erklären, warum die beobachteten Reaktionen vom Gasdruck in dem Reaktionsgefäß abhängen. Die Grundidee der Theorie von Lindemann ist, daß Moleküle durch bimolekulare Stöße mit ihrer Umgebung Energie aufnehmen und so eine eventuell vorhandene Aktivierungsbarriere der Reaktion überwinden können:



\mathbf{A}^* bezeichnet hierbei das durch Stöße mit \mathbf{C} thermisch aktivierte Teilchen \mathbf{A} und ist ein Zwischenprodukt der Reaktion.

Der Lindemann-Mechanismus, Gleichung 2.25, ist sinnvoll für die Behandlung von Reaktionen, die eine Aktivierungsbarriere besitzen. Im Falle von Ionen-Molekül Reaktionen ist diese jedoch in der Regel sehr klein oder sogar Null (vgl. Abschnitt 2.2.1). Für aktivierungsfreie Reaktionen ist die Anwendung des *inversen Lindemann-Mechanismus* oder *Energietransfer-Mechanismus*³⁴ notwendig. Er lautet für das konkrete Beispiel der in Abschnitt 2.1 betrachteten Clusterionenreaktion:



Hier führt die Anwendung der Quasistationaritätsnäherung (vgl. Abschnitt 2.1) für $(\mathbf{M}_n\mathbf{X}^{+/-})^*$ zur folgenden unimolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$k_{ges}^{(1)} = \frac{k_a k_s [\mathbf{X}][\mathbf{C}]}{k_d + k_s [\mathbf{C}]} \quad (2.27)$$

Wie man sieht, hängt $k_{ges}^{(1)}$ auch von der Konzentration des Stoßgases \mathbf{C} ab. $k_{ges}^{(1)}$ ist in Abbildung 2.3 als Funktion von $[\mathbf{C}]$ mit ansonsten festen, für die in Kapitel 5 vorgestellten Experimente, typischen Parametern k_a , k_s , k_d und $[\mathbf{X}]$ aufgetragen.

Man kann zwei Grenzfälle der Gleichung 2.27 identifizieren. Im sogenannten *high pressure limit* gilt

$$\begin{aligned} k_s [\mathbf{C}] &\gg k_d : \\ k_{ges}^{(1)} &\sim k_\infty = k_a [\mathbf{X}] \end{aligned} \quad (2.28)$$

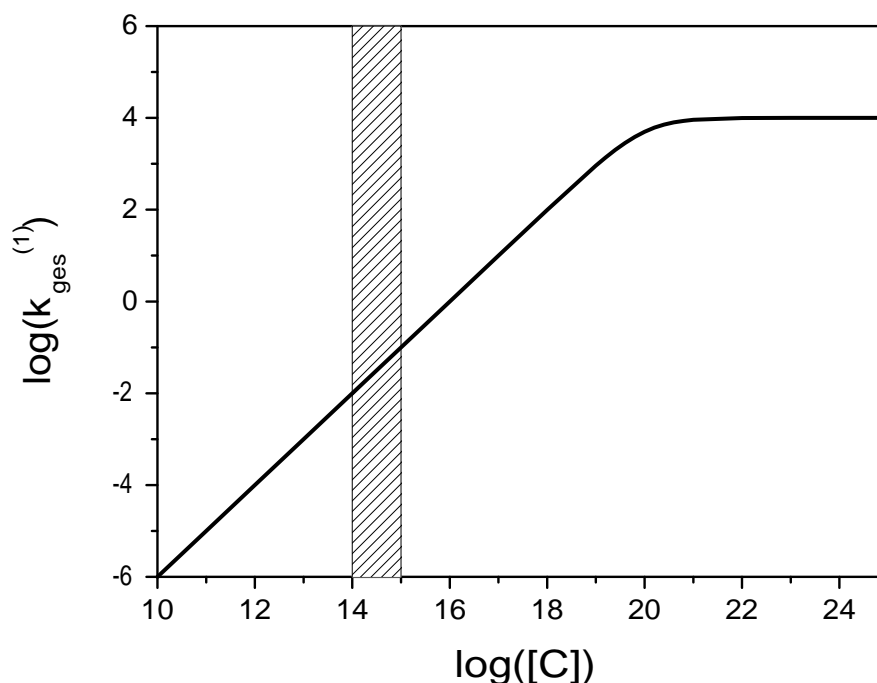


Abbildung 2.3: Doppellogarithmische Auftragung der unimolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{ges}^{(1)}$ gegen die Stoßgaskonzentration $[C]$ entsprechend Gleichung 2.27 mit $k_a = k_s = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_d = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $[X] = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Der schraffierte Bereich gibt den im Experiment zugänglichen Konzentrationsbereich für $[C]$ an.

und im sogenannten *low pressure limit*

$$k_s[C] \ll k_d : \quad k_{ges}^{(1)} \sim k_0 = \frac{k_a k_s [X][C]}{k_d} \quad (2.29)$$

Im *low pressure limit* steigt $k_{ges}^{(1)}$ in guter Näherung linear mit $[C]$ an, während im *high pressure limit* $k_{ges}^{(1)}$ unabhängig von $[C]$ ist.

Abschließend stellt sich die Frage, wo im allgemeinen die Grenze zwischen den verschiedenen Druckbereichen zu ziehen ist. Wie gesehen hängt $k_{ges}^{(1)}$ nicht nur von der Stoßgaskonzentration und der Konstante k_s sondern auch von der Zerfallskonstante k_d ab. Eine Antwort ist daher erst nach der Berechnung der Lebensdauer des angeregten Komplexes möglich. Die gängigsten theoretischen Ansätze hierzu, nämlich die RRK- und RRKM-Theorie, werden im folgenden Abschnitt behandelt.

2.2.3 Zerfallsmodelle : RRK - und RRKM - Theorie

Um einen quantitativen Vergleich mit gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vornehmen zu können, ist es notwendig, die in der Lindemannschen Theorie auftauchenden Konstanten k_a , k_d und k_s zu bestimmen. k_a und k_s lassen sich im Fall einer Ionen-Molekül Reaktion, die wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben nur eine mit abnehmender Reaktionstemperatur verschwindende Zentrifugalbarriere besitzen, durch die Langevin-Theorie berechnen. Für die Konstante k_d , welche den Zerfall des angeregten Ionen-Molekül-Komplexes zurück zu den Edukten beschreibt, muß dagegen ein statistisches Zerfallsmodell angewandt werden.

Die konzeptuell gesehen einfachste Methode, um Zerfallsprozesse von Molekülen zu beschreiben, ist die von O. K. Rice, H. C. Ramsperger und L. S. Kassel 1927/28 zeitgleich entwickelte und nach den Autoren benannte *RRK-Theorie*.^{35,36} Ihr liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Das Molekül besteht aus s gekoppelten harmonischen Oszillatoren.
- Die Umverteilung der im Molekül steckenden Energie E auf alle Schwingungsfreiheitsgrade (IVR) findet auf einer schnelleren Zeitskala als der Zerfallsprozeß statt (Ergodizitätsannahme).
- Die Besetzung eines Schwingungsniveaus gehorcht den Gesetzen der mathematischen Kombinatorik.

Die Anwendung letzterer erlaubt die Bestimmung der energieabhängigen Zerfallsgeschwindigkeitskonstante $k(E)$, die als die Wahrscheinlichkeit angesetzt wird, daß das Molekül eine Energie $E > E_0$ in der kritischen Schwingungsmode besitzt, die zur Dissoziation führt. Dabei ist E_0 die Energie, die aufzuwenden ist, um die entsprechende Bindung im Molekül zu brechen.

$$k(E) = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} \quad (2.30)$$

In der RRK-Formel 2.30 ist ν die Schwingungsfrequenz des kritischen Oszillators. Wie man sieht, konvergiert $k(E)$ für $E \rightarrow \infty$ gegen ν .

Das Problem der RRK-Theorie ist, daß die Annahme identischer Oszillatoren mit einer Schwingungsfrequenz ν nicht ohne weiteres für jedes Molekül gerechtfertigt ist. Um eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten zu erhalten, muß

insbesondere ein bis zu viermal kleinerer Exponent $s_{effektiv} < s$ angesetzt werden.²⁶ Dennoch kann die RRK-Theorie nützlich sein, um die Bindungsenergien E_0 aus dem relativen Verhältnis von Konstanten $k(E)$ verschiedener Moleküle abzuschätzen. Diese Prozedur wird in den Abschnitten 5.2.1 und 5.3.1 genauer erläutert.

Eine wesentliche Verbesserung bei der Berechnung von Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten läßt sich durch Anwendung der sogenannten *RRKM-Theorie* erreichen. Sie wurde 1952 von R. A. Marcus entwickelt³⁷ und ist eine mikrokanonische Theorie des Übergangszustands. Dieses bedeutet, daß das in der kanonischen Arrhenius-Theorie benutzte Konzept des Übergangszustandes übernommen wird, gleichzeitig jedoch eine mikroskopische Behandlung des Zerfallsprozesses vorgenommen wird. Das heißt insbesondere, daß die Gesamtenergie während der Reaktion erhalten bleibt und daß keine Gleichverteilung der Energie vorliegt. Wie in der RRK-Theorie wird die Ergodizitätsannahme gemacht. Der allgemeinste Ausdruck für die RRKM-Geschwindigkeitskonstante lautet:

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{G(E^\ddagger)}{N(E_\nu)} \quad (2.31)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, $G(E^\ddagger)$ die Zustandssumme der aktiven Moden des Übergangszustandes und $N(E_\nu)$ die Zustandsdichte der aktiven Moden des Reaktanden sind. Zur Berechnung der RRKM-Geschwindigkeitskonstante 2.31 müssen diese beiden Größen bestimmt werden. Ihre klassischen Ausdrücke sind:

$$G(E) = \frac{E^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad (2.32)$$

$$N(E) = \frac{dG(E)}{dE} = \frac{E^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad (2.33)$$

wobei die klassische Näherung die realen Werte für $G(E)$ und $N(E)$ stark unterschätzt. Sie führt für $k(E)$ exakt zu dem Ergebnis der RRK-Theorie. In der genaueren, semi-klassischen Näherung von R. A. Marcus und O. K. Rice wird E ersetzt durch $E + E_z$, wobei E_z die Schwingungsnulldpunktenenergie ist:

$$E_z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s h\nu_i$$

Zur Anwendung der RRKM-Theorie müssen demnach die Schwingungs- und Rotationsfrequenzen des Moleküls bekannt sein. Mit Hilfe moderner quantenchemischer Berechnungen ist eine zufriedenstellende Bestimmung dieser Parameter jedoch möglich.

Die bisher diskutierten Modelle benötigen, abgesehen von den Frequenzen, als wichtigsten Eingabeparameter die Energie E des angeregten Produktkomplexes. Insbesondere stellt sich die Frage, welche Rolle die Temperatur der Edukte spielt. Von Cox *et al.*³⁸ wurde für die Beschreibung von Clusterreaktionen mit zweiatomigen Molekülen folgender Ausdruck für die Energie vorgeschlagen:

$$E = E_0 + E_{vib}(M_n^{+/-}) + E_{frei} \quad (2.34)$$

wobei E_0 die Energie der zu brechenden Bindung des Produktkomplexes, $E_{vib}(M_n^{+/-})$ die Schwingungsenergie des reagierenden Clusterions $M_n^{+/-}$ und E_{frei} die Energie der bei der Bildung des angeregten Produktkomplexes verlorenen Translations- und Rotationsfreiheitsgrade sind. Dabei wird eine thermische Besetzung der Freiheitsgrade angenommen, d.h. jeder Translations- und Rotationsfreiheitsgrad besitzt eine Energie von $1/2k_B T$, während jeder Schwingungsfreiheitsgrad des Clusters und des Produktkomplexes den Betrag $k_B T$ zur Gesamtenergie beiträgt. Die Schwingungsenergie des reagierenden Moleküls wird dagegen nicht berücksichtigt. Die Autoren begründen dieses damit, daß die Schwingungsfrequenz von Reaktivgasmolekülen wie CO sehr hoch ist verglichen mit der Reaktionstemperatur^b. Daher ist nur der niedrigste Schwingungszustand besetzt, und die Moleküle besitzen keine thermische Schwingungsenergie. Je nach Größe des Clusters muß der Produktkomplex eine unterschiedliche Energie aufnehmen. Die folgende Tabelle fasst die möglichen Konfigurationen zusammen.

n	$E_{vib}(M_n^{+/-})$	E_{frei}	$E = E_0 + E_{vib}(M_n^{+/-}) + E_{frei}$
≥ 3	$(3n - 6)k_B T$ (NL)	$5/2k_B T$	$E_0 + (3n - 7/2)k_B T$
≥ 2	$(3n - 5)k_B T$ (L)	$2k_B T$	$E_0 + (3n - 3)k_B T$
1	0	$3/2k_B T$ (L Komplex)	$E_0 + 3/2k_B T$
1	0	$k_B T$ (NL Komplex)	$E_0 + k_B T$

Tabelle 2.1: Energie des angeregten Produktkomplexes. (L) steht für linear und (NL) für nicht linear

Die in dieser Arbeit verwendeten RRK- bzw. RRKM-Geschwindigkeitskonstanten, wurden unter Annahme einer durch Gleichung 2.34 gegebenen internen Anregungsenergie berechnet.

^bEine Reaktionstemperatur von 300 K entspricht einer thermischen Energie von ca. 200 cm^{-1} , während die Schwingungsfrequenz von CO 2170 cm^{-1} beträgt.

2.3 Experimentelle Methoden

Es existieren verschiedene experimentelle Ansätze zur Untersuchung der chemischen Reaktivität von Clustern. Um eine möglichst von unerwünschten äußeren Einflüssen freie Messung durchzuführen, finden die Reaktionen in Vakuumapparaturen statt, wobei die Anforderungen an die Güte des Vakuums auch von der gewählten Meßmethode abhängen. Im folgenden werden einige gebräuchliche experimentelle Methoden vorgestellt.

Der experimentell gesehen einfachste Weg, um Clusterreaktionen zu untersuchen besteht darin, das Reaktivgas direkt in die Clusterquelle einzuführen. Hierbei bietet sich insbesondere die von R. E. Smalley entwickelte Laserverdampfungsquelle³⁹ oder auch die Gaskondensationsquelle⁴⁰ an, da das Reaktivgas direkt dem Puffergas (im allgemeinen Helium) beigemischt werden kann. Diese Methode ist sehr effizient, um beispielsweise Metalloxidcluster herzustellen. Mit dieser Art von geseedeten Laserverdampfungsquellen können auch exotische Metall-Nichtmetallverbindungen wie Metallcarbide (*Metcars*) hergestellt werden. Die Detektion und Analyse der Reaktionsprodukte erfolgt hinter der Quelle in einem differentiell gepumpten Teil der Vakuumapparatur. Für geladene Teilchen ist die Messung mit einem Quadrupolmassenfilter oder einem Flugzeitmassenspektrometer möglich. Neutrale Reaktanden und Produkte müssen zunächst mittels eines Lasers oder einer Elektronenkanone ionisiert werden. Die nachfolgende Detektion der Ionen kann mit den vorher genannten Methoden durchgeführt werden. Ein entscheidender Nachteil dieser Experimente ist, daß die Cluster in der Regel unter thermodynamisch nicht gut definierten Bedingungen reagieren. Da sie nach ihrer Entstehung, sei es durch thermische oder laserinduzierte Verdampfung, eine recht hohe interne Energie besitzen (bis zu einigen eV/Atom) und eine Thermalisierung vor der Reaktion mit dem Reaktivgas nicht gewährleistet ist, können Produkte entstehen, die unter den durch das Stoßgas gegebenen thermischen Bedingungen nicht vorhanden wären (z.B. aufgrund einer zu hohen Aktivierungsbarriere). Bei der Messung neutraler Produkte mittels Ionisation ist die mögliche, laserinduzierte Umwandlung des Reaktionsprodukts (z.B. Isomerisierung oder Fragmentierung) problematisch. Da hier nur der Endzustand, d.h. ein ionisches Produkt gemessen wird, ist ein Rückschluß auf das ursprünglich entstandene Reaktionsprodukt nicht ohne weiteres möglich. Die Massenspektren können jedoch, insbesondere wenn sie mit denjenigen einer ohne Reaktivgas betriebenen Quelle verglichen werden,

wertvolle Hinweise auf die Zusammensetzung, Struktur und Stabilität von Reaktionsprodukten geben, z.B. durch Bestimmung der relativen Intensität der Massenpeaks.

Ein vielfach verwendeter Aufbau ist der sogenannte Durchflußreaktor, bei dem die Cluster nach ihrer Herstellung durch eine geeignete Quelle in ein bis zu 1 m langes Rohr mit wenigen mm kleinen Ein- und Austrittsöffnungen geführt werden. In dem Durchflußreaktor herrscht ein laminarer Fluß eines Puffergases (z.B. Helium) bei einem Partialdruck von etwa 100 Pa.⁴¹ Dort thermalisieren die Cluster durch Stöße mit dem Puffergas und können mit dem zu untersuchenden Reaktivgas, das einige cm hinter dem Eintrittsloch eingelassen wird, reagieren. Die Reaktionsprodukte, sowie die unreaktierten Cluster bewegen sich zum anderen Ende des Rohres, wo sie durch das Austrittsloch in einen differentiell gepumpten Abschnitt der Apparatur geführt werden. Im Vergleich zum vorher geschilderten Aufbau besitzt der Durchflußreaktor den Vorteil, daß die Cluster zunächst eine Thermalisierung erfahren und dann erst Reaktionen eingehen können. Diese finden somit unter den thermischen Bedingungen des Puffergases statt, welches wiederum mit dem Rohr im thermischen Gleichgewicht steht. Die anschließende Detektion erfolgt wie vorher geschildert.

Ein im Vergleich zum Durchflußreaktor etwas modifizierter Aufbau ist der sogenannte Driftreaktor. Auch hier werden die Cluster durch ein langes Rohr geführt. Eine Kette elektrostatischer Linsen erzeugt ein zusätzliches Abzugfeld, das die geladenen Cluster beschleunigt. Durch Messung ihrer Driftzeit durch das Rohr lassen sich zusätzliche Informationen über ihre Größe und Struktur gewinnen.⁴²

Einen völlig anderen experimentellen Ansatz verfolgen Experimente, die mit Fourier-Transformation-Ionenzyklotronresonanz (FT-ICR) Massenspektrometern durchgeführt werden.⁴³ Bei diesen Geräten bilden die Reaktionszelle und die Detektionsvorrichtung eine Einheit. Hier befindet sich die Reaktionszelle, welche vier elektrostatische Platten enthält, in einem starken Magnetfeld (typischerweise 5 T), in dem die Ionen eine zyklotronartige Bewegung senkrecht zum Feld ausführen, wobei die Frequenz dieser Bewegung ω_0 durch

$$\omega_0 = \frac{q \cdot B}{m} \quad (2.35)$$

gegeben ist. In Feldrichtung (d.h. in Eintrittsrichtung) verhindern elektrostatische Potentiale ein Austreten der Ionen. Ein gepulstes, durchstimmbares RF-Feld wird an zwei zum Feld parallele Elektroden angelegt, welches eine resonante Anregung der Ionen auf größere Zyklotronbahnen ermöglicht. Hierdurch wird in zwei weiteren par-

allelen Platten der Falle ein Spiegelladungsstrom induziert, der zeitaufgelöst gemessen wird und mit Hilfe der Fouriertransformation eine Bestimmung der Resonanzfrequenz und somit über Gleichung 2.35 der Teilchenmasse erlaubt. FT-ICR besitzen eine mit Quadrupolen und Flugzeitmassenspektrometern nicht erreichbare Massenauflösung^c von bis zu 10^8 , mit der sogar einzelne Elektronen “gewogen” werden können. Der wesentliche Nachteil der Methode ist, daß FT-ICR nur unter Einzelstoß-Bedingungen ($\sim 10^{-7}$ Pa) eine gute Massenauflösung gewährleisten. Daher sind dem möglichen Partialdruck des Reaktivgases enge Grenzen gesetzt ($\lesssim 10^{-3}$ Pa). Dieses bedeutet wiederum, daß die Cluster vor dem Eintritt in den FT-ICR thermalisiert werden müssen und daß eine Thermalisierung während, bzw. nach der Reaktion durch Stöße nicht sehr wahrscheinlich ist. Vielmehr dominiert bei diesen geringen Drücken die Strahlungskühlung durch Aussendung von Licht.⁴³

Ein methodisch gesehen sehr verwandter Ansatz ist die Nutzung einer *Penning Falle*. Hier besteht die Falle aus der Anordnung einer Ringelektrode sowie zweier Endkappen mit Öffnungen für den Clustereinlaß und -austritt. Eine Steuerung des elektrischen Potentials der Kappen ermöglicht das Einschleusen der Cluster in die Penning Falle.⁴⁴ Dort werden sie durch ein homogenes Magnetfeld (~ 5 T) radial und durch ein elektrisches Quadrupolfeld axial in der Falle gehalten. Durch Verwendung gepulster Ventile lassen sich die Cluster zunächst thermalisieren und anschließend mit dem gewünschten Gas (bis zu 10^{-2} Pa) reagieren. Die Ionen werden dann durch Änderung des Ausgangskappenpotentials extrahiert und durch ein Massenspektrometer analysiert. Ein Vorteil der Penningfalle ist, daß durch Anlegen eines variablen RF-Feldes sich Ionen mit einem definierten Lagungs-zu-Masse-Verhältnis anregen lassen. Somit können ganz selektiv bestimmte Ionenprodukte aus der Falle eliminiert werden, wenn der Durchmesser ihrer Zyklotronbahn so groß wie die Fallenausdehnung wird, während die gewünschten Teilchen außerhalb der Resonanzfrequenz liegen und somit gefangen bleiben.

Der in dieser Arbeit benutzte Aufbau beruht auf der Speicherung von Ionen in elektrischen Multipolfallen. Hierbei wurde eine sogenannte *Oktopol-Ionenfalle* verwendet. Das physikalische Prinzip beruht auf dem Verhalten von Ladungen in inhomogenen elektrischen Wechselfeldern (RF) und statischen (DC) Feldern. Eine Anordnung von - in Fall eines Oktopols - acht parallelen Metallstäben, einer Eintritts- und einer

^cDie Massenauflösung M ist definiert als das Verhältnis der Halbwertsbreite Δm eines Massenpeaks zur absoluten Position des Peaks m : $M = \frac{m}{\Delta m}$

Ausgangslinse erlaubt es, durch Anlegen geeigneter RF- und DC-Spannungen, Ionen für relativ lange Zeiten (ca. 10 s) nahezu verlustfrei zu speichern. Durch Einlassen eines Stoß- und Reaktivgases (bei Partialdrücken bis zu 1 Pa) können Clusterionenreaktionen unter thermodynamisch wohldefinierten Bedingungen untersucht werden. Zusätzlich läßt sich die Reaktionstemperatur der Cluster durch Benutzung eines mit dem Fallengehäuse verbundenen Kryostaten ändern. Eine detaillierte Beschreibung des Oktopols folgt in Abschnitt 4.2.