

# Kapitel 2

## Methoden

### 2.1 Reaktionskinetik

Ziel der Reaktionskinetik ist es, Konzentrationsänderungen der an einer chemischen Reaktion beteiligten Spezies als Funktion der Zeit zu beschreiben. Die hierbei als Geschwindigkeitskonstanten auftretenden Parameter können dann als Funktion von physikalischen Größen, wie z.B. der Temperatur, bestimmt werden. Dies ermöglicht die Deutung der Geschwindigkeitskonstanten als Ausdruck der Struktur und Dynamik der wechselwirkenden Partner.

Eine chemische Reaktion wird durch ihre Reaktionsgleichung beschrieben. Bei der Reaktion der Edukte  $A$  und  $B$  zu den Produkten  $C$  und  $D$ ,



stellen die Parameter  $a, b, c, d$  die zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten dar. Die Anzahl der beteiligten Edukte, d.h. ihre Molekularität, entscheidet zu welcher Klasse die Reaktion zugeordnet werden kann. Ist an der Reaktion nur ein Edukt beteiligt, wie z.B. bei Dissoziationsreaktionen, handelt es sich um eine unimolekulare Reaktion. Eine Reaktion ist bimolekular, wenn zwei Reaktanden miteinander reagieren. Termolekulare Reaktionen zeichnen sich durch die Anwesenheit eines dritten Partners aus. Dieser geht in der Regel keine chemische Bindung mit den anderen beiden Edukten ein. Vielmehr thermalisiert und stabilisiert er durch inelastische Stöße das entstandene Reaktionsprodukt. Beispiele hierfür sind Ion-Molekülreaktionen in der Gasphase, bei denen Edelgasatome als Stoßpartner wirken.

Das Maß für die Änderung der Konzentration  $[X]$  ( $X = A, B, C, D$ ) der Reaktionspartner ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$ .

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

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu einer Potenz der Reaktandenkonzentration. Es gilt:

$$v = k[A]^m[B]^n \quad (2.3)$$

Die Potenz, mit der die Konzentration eines beteiligten Stoffes im Geschwindigkeitsgesetz eingeht, ist die Ordnung der Reaktion bezogen auf diesen Stoff. Die Summe der Potenzen ( $m + n$ ) ist die Ordnung der Gesamtreaktion. Die Konstante  $k$  ist die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante. Durch Gleichsetzen von Gleichung (2.2) und (2.3) erhält man das differentielle Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion.

$$k[A]^m[B]^n = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad (2.4)$$

Durch Integration erhält man den Konzentrationsverlauf eines Reaktionsteilnehmers als Funktion der Reaktionszeit. Lautet beispielsweise das differentielle Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion zweiter Ordnung  $A + B \rightarrow AB$ :

$$v = \frac{d[AB]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k^{(2)}[A][B] \quad (2.5)$$

so erhält man folgende Gleichungen als Lösung.

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left( \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} \right) = k^{(2)}t \quad [A]_0 \neq [B]_0 \quad (2.6)$$

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] = [AB] \quad (2.7)$$

Das Gleichungssystem vereinfacht sich stark, wenn einer der Reaktanden in großem Überschuss vorhanden ist. Seine Konzentration ändert sich dann während der Reaktion nur unwesentlich. Für diesen Fall kann die Konzentration dieses Reaktionspartners durch seine Anfangskonzentration ersetzt werden. Ist zum Beispiel in Gleichung (2.5) der Reaktand  $B$  in sehr hoher Konzentration vorhanden, kann das Gesetz durch Einführen der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten  $k^{(1)} = k^{(2)}[B]_0$  zu

$$v = \frac{d[AB]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k^{(1)}[A] \quad (2.8)$$

vereinfacht werden. Dieses ist nur noch erster Ordnung bezüglich  $A$  und für die Gesamtreaktion. Man bezeichnet ein derartiges Gesetz als Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Es gilt nur unter den angegebenen Bedingungen. Die zugehörigen, vereinfachten, integrierten Geschwindigkeitsgesetze

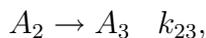
lauten wie folgt:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k^{(1)}t} \quad (2.9)$$

$$[AB] = [A]_0 \cdot \left(1 - e^{-k^{(1)}t}\right). \quad (2.10)$$

Auch bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten ist die Konzentration des Reaktivgases mehrere Größenordnungen höher als die der Cluster. Weiterhin wird das Reaktivgas während der Reaktion durch konstantes Nachströmen ersetzt. Die Reaktivgaskonzentration ist folglich während der Reaktion konstant und es sind, bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten, Reaktionen pseudo-erster Ordnung zu erwarten.

Chemische Reaktionen können in der Regel in mehrere aufeinander folgende, miteinander wechselwirkende Reaktionen, wie z.B.,



aufgeteilt werden. Können diese Einzelreaktionen nicht weiter vereinfacht werden, spricht man vom Reaktionsmechanismus. Die einzelnen Reaktionen werden als Elementarreaktionen bezeichnet. Die Elementarreaktionen können besonders wirkungsvoll in der Gasphase untersucht werden. Denn zum einen vereinfacht die geringe Anzahl der Moleküle das Problem und zum anderen fehlen in der Gasphase störende Einflüsse, wie z.B. bei Reaktionen in Lösungen der Einfluss benachbarter Lösungsmittelmoleküle.

## 2.2 Molekulare Reaktionsdynamik

Elementarreaktionen werden in Kollisions- und Zerfallsprozesse unterteilt. Erstere sind bimolekular, das heißt, zwei Spezies kollidieren während eines mikroskopischen Ereignisses. In Folge dieses Zusammenstoßes reagieren die Stoßpartner miteinander. Zerfallsprozesse hingegen sind unimolekular. Auf beide Elementarreaktionen und ihrer theoretischen Beschreibung wird im Folgenden eingegangen. Ziel dieser Beschreibung ist es, die aus der Reaktionskinetik ermittelten Geschwindigkeitskonstanten als Funktion physikalischer Parameter darzustellen.

### 2.2.1 Einfache Modelle reaktiver Stöße

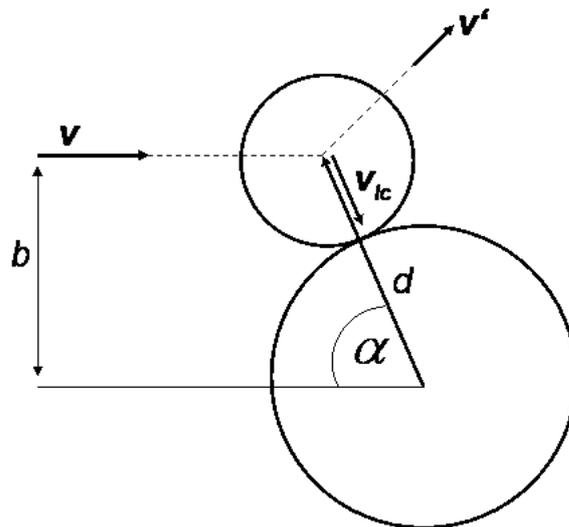
Das einfachste Modell zur Beschreibung reaktiver Stöße geht bei den Reaktionspartnern von nichtelastischen Kugeln aus. Diese reagieren erst miteinander, wenn ein kritischer Abstand  $r = d$  erreicht wird. An diesem Punkt steigt in diesem Modell das intermolekulare Potenzial als Stufenfunktion.

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } r > d \\ \infty & \text{wenn } r \leq d \end{cases}$$

Die Partner reagieren nur dann, wenn die Komponente der kinetischen Energie, welche entlang der Linie der Molekülzentren verläuft ( $\mathcal{E}_{lc}$ ), eine Mindestenergie  $\mathcal{E}_k^0$  überschreitet. Nach Abb. 2.1 ergibt sich für  $\mathcal{E}_{lc}$  folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} v_{lc} &= v \cos \alpha = v \left( \frac{d^2 - b^2}{d^2} \right)^{1/2}, \\ \mathcal{E}_{lc} &= \mathcal{E}_k \left( 1 - \frac{b^2}{d^2} \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Die Variable  $\mathcal{E}_k$  ist die kinetische Energie des Teilchens und  $b$  der Impakt-



**Abbildung 2.1:** Zusammenstoß der Reaktionspartner im harte Kugel Modell.

parameter. Bei einem gegebenen Wert für  $\mathcal{E}_k$  mit  $\mathcal{E}_k > \mathcal{E}_k^0$  verringert sich  $\mathcal{E}_{lc}$  mit steigendem Impaktparameter. Der Wert  $b_{max}$ , an dem  $\mathcal{E}_{lc} = \mathcal{E}_k^0$  gilt, ist der maximale Impaktparameter bei dem eine Reaktion stattfinden kann.

Durch Ersetzen von  $\mathcal{E}_{lc}$  durch  $\mathcal{E}_k^0$  in Gleichung (2.11) erhält man folgenden Ausdruck für  $b_{max}$ :

$$b_{max} = d^2 \left( 1 - \frac{\mathcal{E}_k^0}{\mathcal{E}_k} \right). \quad (2.12)$$

Hieraus ergibt sich der Wirkungsquerschnitt  $S$  für die Reaktion zu

$$S = \pi b_{max} = \pi d^2 \left( 1 - \frac{\mathcal{E}_k^0}{\mathcal{E}_k} \right). \quad (2.13)$$

Der Wirkungsquerschnitt steigt von 0 bei  $\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_k^0$  monoton auf den Wert  $\pi d^2$  für  $\mathcal{E}_k \rightarrow \infty$ . Die miteinander reagierenden Edukte haben meistens keine Kugelform. Dies wird im Modell durch Einführen des effektiven Wirkungsquerschnittes  $S^* = PS$  berücksichtigt. Der Faktor  $P$  ist der sterische Faktor, welcher Einflüsse der Molekülorientierung berücksichtigt. Im Rahmen des einfachen Kugel-Modells tritt  $P$  als empirischer Wert auf und kann nicht aus der Theorie gewonnen werden [27].

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wird aus  $S^*$  ermittelt. Hierzu muss die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle bei einer gegebenen Temperatur  $T$  berücksichtigt werden. Deshalb ergibt sich  $k$  aus Integration über  $S^*$  und der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung. Im Ergebnis erhält man für  $k$

$$\begin{aligned} k &= P\pi d^2 \left( \frac{8k_b T}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{(-\mathcal{E}_k^0/k_b T)} \\ &= Z(T) e^{(-\mathcal{E}_k^0/k_b T)}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die eingeführte temperaturabhängige Variable  $Z$  entspricht der Gesamtanzahl der reaktiven und nicht reaktiven Stöße. Unter Verwendung der Relation

$$E_a = - \frac{d \ln(k)}{d(1/RT)} \quad (2.15)$$

erhält man für die Aktivierungsenergie  $E_a = N_a \mathcal{E}_k^0 + \frac{1}{2} RT$ . Hiermit lässt sich Gleichung (2.14) in die Arrheniusform bringen.

$$k = Z(T) e^{1/2} e^{(-E_a/RT)} \quad (2.16)$$

Hier entspricht  $Z(T) e^{1/2}$  dem bekannten präexponentiellen Faktor  $A$  aus dem Arrheniusgesetz. Somit kann das harte Kugel Modell auf das Arrheniusgesetz zurückgeführt werden.

### 2.2.2 Die Langevin Theorie

Die im vorangegangenen Abschnitt behandelte Stoßtheorie setzt voraus, dass jede Reaktion mit einer Energiebarriere verbunden ist, die überwunden werden muss. Es gibt jedoch auch Reaktionen, bei denen keine Energiebarriere vorhanden ist. Dies sind z.B. die in dieser Arbeit behandelten Reaktionen zwischen Ionen und Molekülen. Die Eigenschaften dieser Reaktionen werden durch die Langevin Theorie beschrieben. Diese basiert auf folgende Annahmen:

- Die anziehenden Ion–Dipolkräfte sind unabhängig von den chemischen Kräften.
- Die Ion–Dipolkräfte sind stark genug, die chemischen Aktivierungsbarriere aufzuheben.
- Bei großen Abständen zwischen Ion und Molekül ist der vom Ion induzierte Dipolterm ausschlaggebend.
- Alle Stöße, bei denen die Zentrifugalbarriere überwunden wird, sind reaktiv.

Die Langevin–Theorie entspricht der einfachen Stoßtheorie bei Anwesenheit anziehender Kräfte. Der maximale Impaktparameter  $b_{max}$  lautet für die Ion–Dipolwechselwirkung

$$b_{max} = d \left( \frac{4\mathcal{E}_d}{\mathcal{E}_k} \right)^{1/4}. \quad (2.17)$$

Das hier eingeführte Ion–induzierte Dipolpotenzial  $\mathcal{E}_d$  im Abstand  $r = d$  lautet für ein einfach geladenes Teilchen:

$$-V(d) = \mathcal{E}_d = \frac{\alpha e^2}{2d^4(4\pi\epsilon_0)^2}. \quad (2.18)$$

Der Parameter  $\alpha$  ist die Polarisierbarkeit des Moleküls. Aus  $b_{max}$  ergibt sich nach dem harte Kugel Modell der Stoßparameter  $S$

$$S = \pi \left( \frac{2\alpha e^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \mathcal{E}_T} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

und daraus unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung die Geschwindigkeitskonstante  $k_L$

$$k_L = \left( \frac{4\pi^2 \alpha e^2}{\mu (4\pi\epsilon_0)^2} \right)^{1/2}. \quad (2.20)$$

Im Gegensatz zur einfachen Stoßtheorie ist die Geschwindigkeitskonstante  $k_L$  unabhängig von der Temperatur.

Besitzt der neutrale Reaktionspartner ein permanentes Dipolmoment  $\mu_D$ , so muss Gleichung (2.18) um den Einfluss dieses Dipolmomentes erweitert werden. Das Potenzial (2.18) erhält dann folgende Form:

$$-V(d) = \mathcal{E}_d = \frac{\alpha e^2}{2d^4(4\pi\epsilon_0)^2} + \frac{e\mu_D}{(4\pi\epsilon_0)d^2} \cos \Theta. \quad (2.21)$$

Die neu eingeführte Variable  $\Theta$  ist der mittlere Winkel zwischen dem permanenten Dipolmoment und dem Molekül–Ion Abstand  $d$ . Die durch  $\Theta$  hinzukommende sterische Abhängigkeit führt zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion eines Ions mit einem dipolaren Molekül [28]. Diese wurde von Su *et al.* modelliert [29, 30]. Hierzu wird das Ion als Punktladung und das polare Molekül als zweidimensionaler starrer Rotator betrachtet. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_e(T)$  für die Reaktion ist hiernach abhängig von der zugehörigen Langevinkonstante  $k_L$  und zwei reduzierten Parametern. Diese sind  $T_R = 2\alpha kT/\mu_D^2$  und  $I^* = \mu_D I/\alpha e\mu$ . Die Variable  $I$  ist das Trägheitsmoment des neutralen dipolaren Moleküls. Mit diesen Variablen ergibt sich  $k_e$  zu

$$k_e(T) = k_L \cdot K(T_R, I^*). \quad (2.22)$$

Die empirische Korrekturfunktion  $K(T_R, I^*)$  wurde von Su *et al.* in Abhängigkeit des Parameters  $x = 1/\sqrt{T_R}$  angegeben:

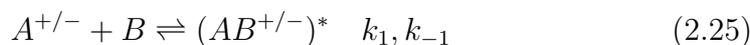
$$K(T_R, I^*) = 0.4767 \cdot x + 0.6200 \quad \text{wenn } x \geq 2 \quad (2.23)$$

$$K(T_R, I^*) = \frac{(x + 0.5090)^2}{10.526} + 0.9754 \quad \text{wenn } x < 2 \quad (2.24)$$

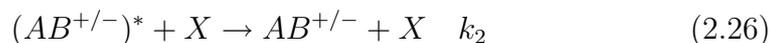
Die Gleichungen (2.22) bis (2.24) werden im Kapitel 7.2 verwendet, um die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zwischen Vanadiumoxid–Anionen und Schwefeldioxid zu berücksichtigen.

### 2.2.3 Der inverse Lindemann Mechanismus

Bei Gasphasenreaktionen mit kleinen oder verschwindenden Aktivierungsbarrieren wurden experimentell, abweichend vom Arrheniustyp, negative Temperaturabhängigkeiten gemessen [31–34]. Dieses Verhalten wird durch den inversen Lindemann oder Energietransfermechanismus verstanden [35]. Hierbei wird eine Ion–Molekülreaktion betrachtet, in deren Resultat das Reaktionsprodukt als aktivierter Komplex vorliegt.



Der aktivierte Komplex wird anschließend durch einen Stoß mit einem weiteren Molekül oder einem Edelgasatom stabilisiert.



Die Geschwindigkeitskonstante für den gesamten Reaktionsablauf lautet dann

$$k_{ges} = \frac{k_1 k_2 [B][X]}{k_{-1} + k_2 [X]}. \quad (2.27)$$

Ist im Vergleich zur Lebensdauer des angeregten Komplexes die Zeit zwischen erstem und zweitem Reaktionsschritt groß, zerfällt der Komplex, bevor er stabilisiert wird.

Bei hohen Temperaturen ist der entstehende Komplex energetisch stärker angeregt als bei tiefen Temperaturen. Folglich nimmt mit steigender Temperatur die Lebensdauer der Komplexe ab. Bei gleicher Stoßgaskonzentration nimmt somit bei steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ab.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch von der Stoßgaskonzentration abhängig. Bei sehr hohem Partialdruck des Stoßgases läuft die Stabilisierung so schnell ab, dass die Zerfallsreaktion und somit  $k_{-1}$  in Gleichung (2.27) vernachlässigbar wird. Das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich in diesem Hochdruck-Limit zu

$$k_{ges} \sim k_h = k_1 [B] \quad (2.28)$$

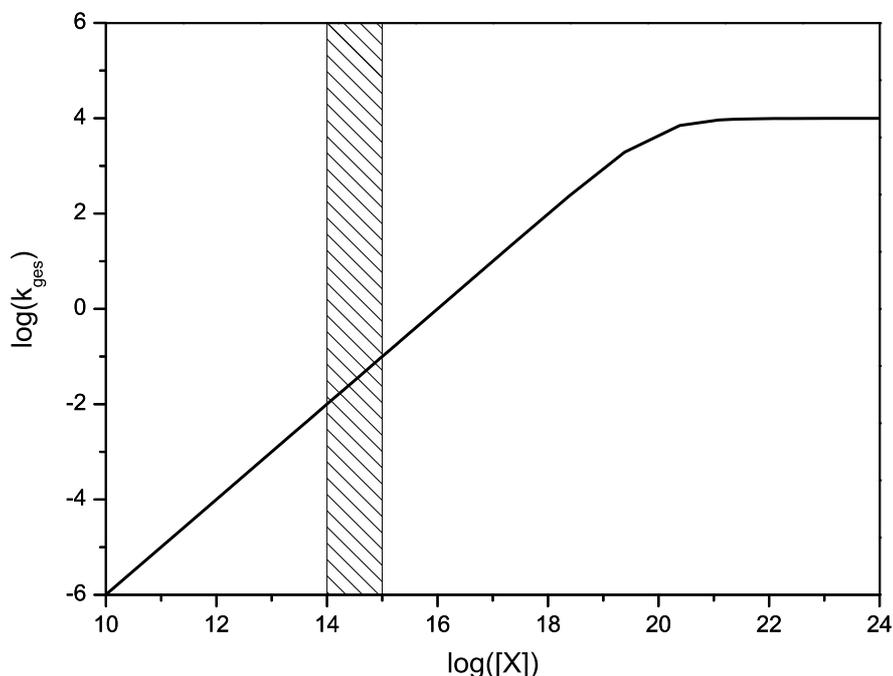
Im Hochdruck-Limit ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Stoßgaskonzentration. Die Reaktion ist in diesem Limit eine Reaktion erster Ordnung.

Das Niedrigdruck-Limit ist erreicht, wenn die Stoßgaskonzentration so klein ist, dass  $k_2 [X] \ll k_{-1}$ . In diesem Fall erhält man eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt proportional mit der Stoßgaskonzentration

$$k_{ges} \sim k_N = \frac{k_1 k_2 [B][X]}{k_{-1}} \quad (2.29)$$

In Abb. 2.2 ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion von  $[X]$  aufgetragen. Der markierte Bereich kennzeichnet den im Experiment zugänglichen Konzentrationsbereich.

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  können mit Hilfe der einfachen Stoßtheorie oder Langevin-Theorie ermittelt werden. Die Konstante  $k_{-1}$  hingegen ist nur durch Theorien zugänglich, die die internen Freiheitsgrade des aktivierten Komplexes berücksichtigen. Dies sind z.B. die im folgenden Abschnitt behandelte RRK und RRKM-Theorie.



**Abbildung 2.2:** Doppellogarithmisch aufgetragene Geschwindigkeitskonstante  $k_{ges}$  als Funktion der Stoßgaskonzentration  $[X]$  nach Gleichung (2.27). Die anderen Parameter betragen:  $k_1 = k_2 = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ,  $[X] = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Der schraffierte Bereich kennzeichnet den im Experiment zugänglichen Konzentrationsbereich für  $X$ .

### 2.2.4 RRK und RRKM–Theorie

Die von O.K. Rice, H.C. Ramsperger und L. S. Kassel entwickelte RRK–Theorie [36,37] ist eine klassische, statistische Theorie zum Berechnen unimolekularer Dissoziationsraten. Sie ist geeignet, die Reaktionsgeschwindigkeit molekularer Ereignisse bei konstanter Energie zu beschreiben. Sie berücksichtigt die Ergebnisse der mikrokanonischen Theorie des Übergangszustandes [38]. Nach dieser ergibt sich die energieabhängige Geschwindigkeitskonstante aus Gleichung (2.30):

$$k(\mathcal{E}) = \frac{1}{h} \frac{N^*(\mathcal{E}^+)}{\rho(\mathcal{E})}. \quad (2.30)$$

Um die Zustandsdichte  $\rho(\mathcal{E})$  und Zustandssumme der aktiven Moden  $N^*(\mathcal{E}^+)$  zu ermitteln, werden in der RRK–Theorie folgende Annahmen getroffen:

- Die internen Moden  $s$  des Reaktanden sind harmonische Oszillatoren.

- Jeder dieser Oszillatoren schwingt bei einer festen Frequenz  $\nu$ .
- Die Energie kann zwischen den Moden, obwohl sie harmonisch sind, ausgetauscht werden.
- Einflüsse der Rotationsbewegung werden vernachlässigt.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man für die Zustandsdichte der Schwingungsmoden

$$\rho(\mathcal{E}) = \left( \frac{1}{h\nu} \right) \frac{(\mathcal{E}/h\nu)^{s-1}}{(s-1)!}, \quad (2.31)$$

und für die Zustandssumme der aktiven Moden erhält man:

$$N^*(\mathcal{E}^+) = \frac{(\mathcal{E}^+/h\nu)^{s-1}}{(s-1)!}. \quad (2.32)$$

Die RRK-Geschwindigkeitskonstante ergibt sich damit zu:

$$k(\mathcal{E}) = \nu \left( \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}^0}{\mathcal{E}} \right)^{s-1} \quad (2.33)$$

Nach dieser ist die Geschwindigkeitskonstante  $k(\mathcal{E})$  die Wahrscheinlichkeit, die vorhandene, zur Dissoziation notwendige Energie  $\mathcal{E} > \mathcal{E}^0$  in der zum Zerfall führenden Mode zu lokalisieren. Diese entspricht immer der schwächsten Bindung. Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen wird im Rahmen der RRK-Theorie nur dann erreicht, wenn ein bis zu vier mal zu kleiner Wert  $s$  für die Modenzahl angesetzt wird [39]. Die Ursache hierfür liegt in den zu einfachen Annahmen, die bei der Herleitung der RRK-Theorie gemacht werden. Die RRK-Theorie kann trotzdem zur Abschätzung der Bindungsenergien  $\mathcal{E}^0$  aus dem relativen Verhältnis von Konstanten  $k(\mathcal{E})$  verschiedener Moleküle genutzt werden [40].

Eine Verbesserung der RRK-Theorie wurde von R. A. Marcus eingeführt [41]. Die erweiterte sogenannte RRKM-Theorie berücksichtigt drei wesentliche von der RRK-Theorie vernachlässigte Aspekte.

1. Es werden die molekulare Rotation und zugehörige Zentrifugaleffekte berücksichtigt.
2. Die aktiven internen Moden werden unter Berücksichtigung der real vorliegenden Frequenz gezählt.
3. Das Vorhandensein von Nullpunktenergien wird berücksichtigt.

Das Hauptergebnis der RRKM-Korrekturen sind die in Gleichung (2.34) und (2.35) angegebenen modifizierten Ausdrücke für die Zustandssumme und Zustandsdichte.

$$\rho(\mathcal{E}) = \frac{(\mathcal{E} + \mathcal{E}_{np})^{s-1}}{(s-1)! \prod_i h\nu_i} \quad (2.34)$$

$$N(\mathcal{E}) = \frac{(\mathcal{E} + \mathcal{E}_{np})^s}{s! \prod_i h\nu_i} \quad (2.35)$$

In diesen Gleichungen sind  $\mathcal{E}_{np}$  die Nullpunktenergie und  $\mathcal{E}$  die ab  $\mathcal{E}_{np}$  gemessene aktive interne Energie. Der Gleichung (2.35) entsprechende Ausdruck für die Zustandssumme der aktiven Moden im Übergangszustand  $N^*(\mathcal{E}^+)$  liefert ungenaue Ergebnisse. Zur Korrektur dieser Abweichung wurde von Whitten und Rabinovitch [42] ein empirischer Vorfaktor  $a$  vorgeschlagen. Für die  $s-1$  Frequenzen ermittelt sich dieser Faktor nach der folgenden Gleichung.

$$a = 1 - w \frac{(s-2) \langle \hat{\nu}^2 \rangle}{(s-1) \langle \hat{\nu} \rangle^2} \quad (2.36)$$

Der Parameter  $w$  ist abhängig von  $\mathcal{E}^+/\mathcal{E}_{np}^+$  (oder  $\mathcal{E}/\mathcal{E}_{np}$ ) und variiert nur unwesentlich von Molekül zu Molekül. Werte für  $w$  sind in [42] in tabellarischer Form angegeben.

Beim Übergang zur klassisch-mechanischen Grenze ( $h\nu \rightarrow 0$ ) führt die RRKM Theorie wieder zu Gleichung (2.33). Diese gibt ausschließlich nur die Geschwindigkeit für den Zerfall aus einem Quantenzustand  $i$  an.

Um die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  zu erhalten, muss zusätzlich die Wahrscheinlichkeit berücksichtigt werden, mit der sich das Molekül mit der Energie  $\mathcal{E}$  im Zustand  $i$  befindet. Das heißt, es muss die mittlere Anzahl  $P(\mathcal{E})d(\mathcal{E})$  der zwischen  $\mathcal{E}$  und  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$  besetzten Quantenzustände mit einbezogen werden. Zusammen mit

$$P(\mathcal{E})d(\mathcal{E}) = \frac{\mathcal{E}^{s-1}}{(s-1)!(kT)^s} e^{-\mathcal{E}/kT} d\mathcal{E} \quad (2.37)$$

und Gleichung (2.33) ergibt sich  $k_d$  zu

$$\begin{aligned} k_d &= \int_{\mathcal{E}_0}^{\infty} k(\mathcal{E})P(\mathcal{E})d(\mathcal{E}) \\ &= \frac{\nu}{(s-1)!(kT)^s} \int_{\mathcal{E}_0}^{\infty} \left(1 - \frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}}\right)^{s-1} \mathcal{E}^s e^{-\mathcal{E}/kT} d\mathcal{E}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Dieses Integral führt zur bekannten Form des Arrheniusgesetzes:

$$k_d = \nu e^{-\mathcal{E}_0/kT}. \quad (2.39)$$

Demnach ist die Dissoziationsenergie  $\mathcal{E}_0$  die Aktivierungsenergie der Zerfallsreaktion.

## 2.3 Infrarotspektroskopie

In der vorliegenden Arbeit wurde Infrarotspektroskopie verwendet, um die Struktur der an den Reaktionen beteiligten Spezies zu ermitteln. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel auf die verwendeten infrarotspektroskopischen Methoden eingegangen.

Ein nichtlineares vielatomiges Molekül mit  $N$  Atomen hat  $3N - 6$  unabhängige Schwingungsfreiheitsgrade. Für lineare Moleküle beträgt ihre Zahl  $3N - 5$ . Zur theoretischen Betrachtung des Schwingungsproblems ist es nötig, ein Koordinatensystem zu wählen, in dem die Kopplungen unter den Schwingungsfreiheitsgraden minimalisiert werden. Dies wird erreicht, indem man nur die Schwingungen betrachtet, bei denen die Kerne in Phase um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Dies bedeutet, alle Kerne durchlaufen ihren Gleichgewichtsabstand zeitgleich [43]. Diese Schwingungen heißen Normalschwingungen. Da sie voneinander unabhängig sind, kann jede Normalschwingung wie ein vom Rest des Moleküls unabhängiger Oszillator betrachtet werden. Zur quantitativen Beschreibung dieser Oszillationen kann das Morse-Potenzial verwendet werden. Es berücksichtigt die Anharmonizität der Molekülschwingungen und schließt auch die Möglichkeit einer Dissoziation ein. Das Morse-Potenzial hat folgende Form:

$$V(r) = D_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2. \quad (2.40)$$

In dieser Gleichung bestimmt  $D_e$  die Tiefe und  $a$  die Breite der Potenzialmulde. Der Kernabstand  $r$  nimmt im Potenzialminimum den Gleichgewichtsabstand  $r_e$  an. Für kleine Auslenkungen kann  $V(r)$  in der Nachbarschaft von  $r_e$  entwickelt werden und man erhält als erste Näherung

$$V(r) = \frac{k}{2}(r - r_e)^2 \quad k = 2D_e a^2, \quad (2.41)$$

In diesem harmonischen Potenzial sind die Schwingungsniveaus gegeben durch

$$E_{vib} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_e \quad \text{mit} \quad \omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{und} \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.42)$$

wobei  $\mu$  die reduzierte Masse und  $n$  die Schwingungsquantenzahl ist. Parameter  $a$  ergibt sich aus (2.42) mit  $k = 2D_e a^2$  ((2.41)) zu

$$a = \omega_e \left( \frac{\mu}{2D_e} \right)^{1/2}. \quad (2.43)$$

Bei größeren Schwingungsamplituden muss die Anharmonizität und somit höhere Ordnungen der Entwicklung berücksichtigt werden. Bei Verwendung eines weiteren Entwicklungsterms erweitert sich Gleichung (2.41) zu  $V(r) = k/2(r - r_e)^2 - b(r - r_e)^3$ . Dies führt mit der Anharmonizitätskonstanten  $\chi_e = \hbar\omega_e/4D_e$  zu folgendem Ausdruck für  $E_{vib}$ :

$$E_{vib} = \hbar\omega_e \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (2.44)$$

Der Einfluss des zweiten Terms wird mit steigender Quantenzahl  $n$  immer wichtiger. Da er vom ersten subtrahiert wird, verringert sich bei positiver Anharmonizität ( $\chi_e > 0$ ) durch ihn der Abstand der Energieniveaus mit zunehmende Schwingungsquantenzahl.

Mit Übergängen zwischen den Schwingungsniveaus sind in der Regel auch Rotationsanregungen verbunden. Für die Rotationsenergie  $E_{rot}$  erhält man ausgehend vom klassischen Hantelmodell die Gleichung (2.45).

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1) \quad (2.45)$$

Durch Einführen der Rotationskonstanten  $B = \hbar^2/2I$  kann diese Gleichung als

$$E_{rot} = BJ(J + 1) \quad (2.46)$$

geschrieben werden. Gleichung (2.45) gilt nur für lineare Moleküle und für sphärische Kreisel. Bei symmetrischen und unsymmetrischen Kreiseln muss berücksichtigt werden, dass nicht alle Hauptträgheitsmomente gleich sind.

Durch die Rotation wirken auf die Atome des Moleküls Zentrifugalkräfte, die die Molekülgeometrie verzerren. Dies äußert sich bei steigender Rotationsquantenzahl  $J$  in größer werdenden Trägheitsmomenten  $I$  und damit abnehmenden Rotationskonstanten. In Folge dieser Änderung rücken, im Vergleich zum starren Rotator, die Rotationsniveaus mit steigender Quantenzahl  $J$  zusammen. Berücksichtigt wird dies durch den zentrifugalen Deformationsanteil  $E_d = -D_J J^2(J + 1)^2$ , womit sich Gleichung (2.45) zu

$$E_{rot} = BJ(J + 1) - D_J J^2(J + 1)^2 \quad (2.47)$$

erweitert. Der Parameter  $D_J$  ist die Zentrifugaldehnungskonstante. Sie ist groß, wenn das Molekül leicht gedehnt werden kann.

Eine Schwingungsmode ist nur dann IR-aktiv, wenn sich das Dipolmoment während der Schwingung ändert. Neben dieser Voraussetzung werden durch Drehimpuls- und Symmetrienerhaltung mehrere Auswahlregeln erzwungen. Sie werden von folgender Gleichung abgeleitet:

$$W = \langle m | \boldsymbol{\mu} | k \rangle \quad (2.48)$$

Gleichung (2.48) beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit  $W$  zwischen den Zuständen  $m$  und  $k$  durch den Dipol-Operator  $\boldsymbol{\mu}$ . Der Dipol-Operator muss hierbei in die drei Schwingungs- und Rotationskomponenten zerlegt werden.

Die klassischen Auswahlregeln ergeben sich aus Störungsrechnung erster Ordnung aus den harmonischen Wellenfunktionen. Für ein lineares Molekül ergeben sich zwei Möglichkeiten. Zum einen gilt  $\Delta n = \pm 1$  und  $\Delta J = \pm 1$ , wenn  $d\mu_z/dq \neq 0$  und  $\mu_x, \mu_y$  Null bleiben. Zum anderen gilt wenn  $d\mu_x/dq$  und  $d\mu_y/dq$  von Null verschieden sind:  $\Delta n = \pm 1$  und  $\Delta J = \pm 1, 0$ .

Während eines Schwingungsüberganges ändert sich  $J$  um  $\pm 1$  oder bleibt erhalten ( $\Delta J = 0$ ). Die dadurch entstehenden Absorptionslinien lassen sich in drei Gruppen einteilen. Diese werden als Zweige bezeichnet. Der P-Zweig enthält alle Übergänge mit  $\Delta J = -1$ , der Q-Zweig alle Übergänge mit  $\Delta J = 0$  und der R-Zweig alle Übergänge mit  $\Delta J = +1$ . Der Linienabstand im R-Zweig nimmt mit steigender Anregung aufgrund der Zentrifugalverformung ab, der Abstand im P-Zweig hingegen zu. Die Linien im Q-Zweig liegen, wenn vorhanden, sehr dicht nebeneinander. Die Intensität der Linien hängt zum einen von der Größe des permanenten Dipolmomentes, zum anderen von den Besetzungszahlen der Rotationsniveaus ab. Letzteres wird durch die Boltzmann-Verteilung der Rotationszustände in Abwesenheit von Photonen festgelegt. Die Intensitätsverteilung der Linien hängt somit von der Temperatur ab. Qualitativ gilt für die Besetzungszahlen  $N_J$  der Niveaus mit der Rotationsquantenzahl  $J$  folgende Gleichung:

$$N_J = N_0(2J + 1)e^{-BJ(J+1)/k_bT} \quad (2.49)$$

Den Ausdruck für die intensivste Rotationslinie erhält man durch differenzieren dieser Gleichung:

$$J_{max} \approx \left( \frac{kT}{2B} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \quad (2.50)$$

Neben den beschriebenen Linien können in einem Infrarotspektrum weitere Übergänge auftreten. Diese können folgende Ursachen haben:

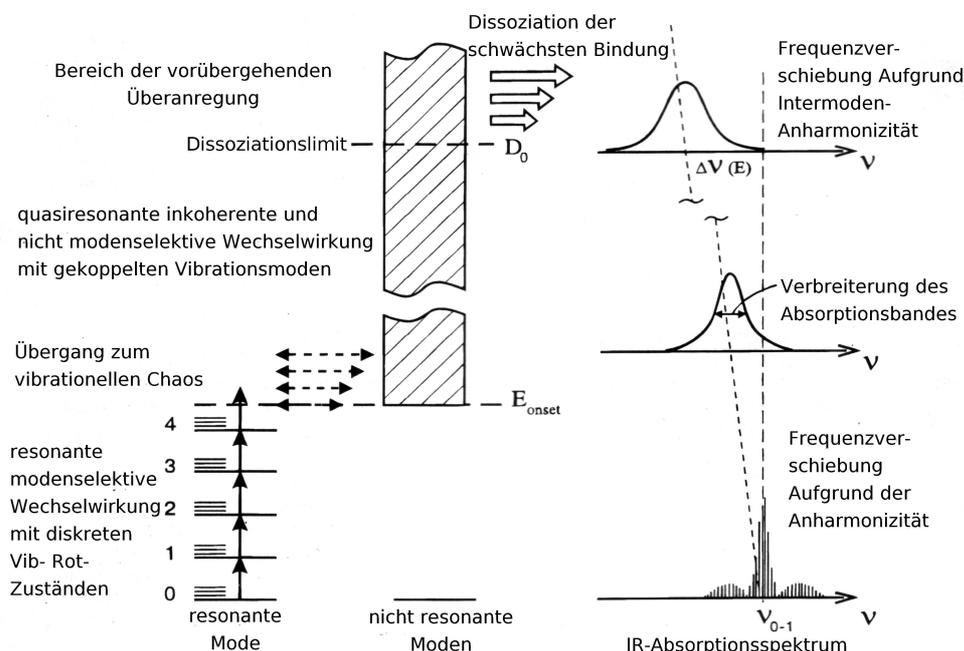
1. Das Molekül befindet sich nicht im Grundzustand, d.h. die Schwingungsquantenzahl  $n$  ist größer als Null. Diese Linienserien werden als *heiße Bänder* bezeichnet.
2. Die Änderung der Schwingungsquantenzahl ist  $\Delta n \geq 2$ . Diese Übergänge werden möglich, wenn Aufgrund der Anharmonizität die in der Störungsrechnung zugrunde gelegte harmonische Näherung ihre Gültigkeit verliert. Diese Linien heißen *Obertöne*.
3. Durch die Anharmonizität können Schwingungen koppeln und Linien bei Summen- und Differenzfrequenzen auftreten. Diese Linien werden *Kombinationslinien* genannt.
4. Liegen eine Fundamentalschwingung und eine Kombinationslinie oder ein Oberton gleicher Symmetrieklasse energetisch dicht zusammen, kann die Kombinationsschwingung bzw. der Oberton auf Kosten der Fundamentalschwingung an Intensität gewinnen. Dies wird als *Fermi-Resonanz* bezeichnet.

Bei makroskopischen Probenmengen werden Infrarotspektren gemessen, indem die Lichtabsorption als Funktion der Wellenlänge aufgetragen wird. Ist die Teilchenzahl sehr klein, wie z.B. bei Clustern in einer Vakuumkammer, ist diese Methode nicht mehr anwendbar, da die Absorption zu gering ist, um sie direkt messen zu können. Daher ist es für diese Art von Experimenten notwendig, eine andere Observable als die Lichtabschwächung durch Absorption zu finden.

### 2.3.1 Infrarot Photodissoziation

In Folge der Entwicklung gepulster Hochleistungs- $CO_2$ -Laser wurde 1971 von Isenor und Richardson [44] die Möglichkeit, der direkten Infrarot Multi-Photon-Dissoziation (*IRMPD*) von Molekülen aufgezeigt. Sie bietet die Möglichkeit, die Fragmentation als Observable bei der Infrarot Spektroskopie zu verwenden.

Der IRMPD Mechanismus ist in Abb. 2.3 dargestellt. Hiernach wird die betreffende Schwingungsmode durch die ersten Photonen resonant angeregt [46]. Nach Absorption weiterer Photonen wird der Übergang zum vibrationellen Chaos erreicht [45]. In diesem Bereich wird die Schwingungsenergie durch intramolekulare Umverteilung (IVR) effizient in die übrigen Schwingungsmoden transferiert. Hierdurch wird die Schwingungsquantenzahl  $n$  der resonanten Mode verringert. In Folge dieses Prozesses kann das Molekül wiederholt resonant neue Photonen absorbieren. Mit steigender interner Energie



**Abbildung 2.3:** Darstellung des IRMPD Mechanismus, übernommen von Makarov *et al.* [45].

nimmt die Zustandsdichte  $\rho(\mathcal{E})$  stark zu. Daher wird nach Absorption weiterer Photonen das sogenannte Quasikontinuum erreicht. Im Quasikontinuum wird Energie durch schrittweise inkohärente Einphotonenabsorption aufgenommen. Die Absorptionseigenschaften des Quasikontinuums stehen immer noch in Beziehung zum diskreten Bereich. Mit zunehmender Anregung sind im Vergleich hierzu die Moden in der Regel zunehmend rot verschoben.

Die Zeitskalen für intramolekulare Relaxation sind bei einem so hoch angeregtem Molekül bei  $1 - 10 \text{ ps}$  [47]. Dies führt zur Lebensdauerverbreiterung der Banden. Weiterhin wird die Energie neu absorbierten Photonen sehr schnell durch IVR auf die anderen Freiheitsgrade verteilt. Aus diesem Grund ist der Wirkungsquerschnitt für die Absorption im Quasikontinuum, im Gegensatz zum diskreten Bereich, vom Energiefluss und nicht von der Intensität abhängig.

Überschreitet die interne Energie die Dissoziationsenergie, so zerfällt das Molekül in einer unimolekularen Reaktion entsprechend der RRKM-Theorie [48].



Bereits die RRK Theorie sagt voraus, dass beim Zerfall die schwächste Bindung gebrochen wird (vgl. Abschnitt 2.2.4). Die entstehenden Fragmente sind

in der Regel vibrationell angeregt und können weiter fragmentieren. Außerdem können die Fragmente, wenn eine ihrer Moden ebenfalls resonant zur Anregungswellenlänge oder hoch genug angeregt ist, ebenfalls durch IRMPD dissoziieren.

Sudbø *et al.* haben ein auf Geschwindigkeitsgesetzen basierendes phänomenologisches Modell zur Beschreibung der zeitabhängigen Anregung der Moleküle bis zur Dissoziation aufgestellt [49, 50]. Sie haben folgende Annahmen getroffen:

- Die Energieniveaus haben alle den gleichen Abstand.
- Die Multi-Photon-Anregung geschieht durch schrittweise inkohärente Einphotonenabsorption.
- Die Entartung eines Niveaus hängt von der entsprechenden Zustandsdichte ab.
- Es tritt keine spontane Emission auf.
- Die Dissoziation der Moleküle folgt der RRKM-Theorie.

Die sich daraus ergebenden Geschwindigkeitsgesetze entsprechen folgender Gleichung:

$$\frac{dN_n}{dt} = \frac{I(t)}{h\nu} \left[ \sigma_{n-1} N_{n-1} + \frac{\rho_n}{\rho_{n+1}} \sigma_n N_{n+1} - \left( \frac{\rho_{n-1}}{\rho_n} \sigma_{n-1} + \sigma_n \right) N_n \right] - k_n N_n \quad (2.52)$$

Hierbei sind  $N_n$  die normierte Population des Schwingungsniveaus  $n$ ,  $I(t)$  die Laserintensität,  $\rho_n$  die Zustandsdichte des Niveaus  $n$ ,  $\sigma_n$  der Wirkungsquerschnitt für den Übergang  $n \rightarrow (n + 1)$  und  $k_n$  die RRKM-Geschwindigkeitskonstante. In Verbindung mit den Aussagen der RRKM-Theorie lassen sich aus diesem Modell folgende Schlussfolgerungen treffen:

1. Ist der Laserpuls zu kurz, wird unabhängig von der Pulsintensität, keine Dissoziation stattfinden.
2. Die RRKM-Geschwindigkeitskonstante nimmt mit steigender Überschussenergie schneller zu, wenn die Dissoziationsenergie klein ist.
3. Fragmente sind vibrationell angeregt und können weiter zerfallen.
4. Bei größeren, komplexen Molekülen können Fragmentationskanäle konkurrieren, wenn ihre Dissoziationsenergien nah genug beieinander liegen.

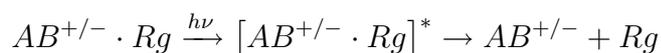
IRMPD-Spektroskopie ist multiphotonisch und mit hohen Laserleistungen verbunden. Dadurch treten, neben den im vorigen Abschnitt erwähnten heißen Bänder, Kombinationslinien und Obertöne verstärkt auf. Zusätzlich können die Linien rot verschoben und verbreitert sein.

Dies erschwert die Interpretation von IRMPD Spektren. Außerdem weichen IRMPD Spektren oft von theoretisch vorhergesagten IR-Spektren ab, da die bei der Ermittlung der theoretischen Voraussagen genutzten harmonischen Näherungen ihre Gültigkeit verlieren. Weiterhin ist die Multiphoton-dissoziation kleiner Moleküle kaum möglich, da sich mit abnehmender Größe die Anzahl der Schwingungs-Freiheitsgrade verringert. Zusätzlich nimmt die Bindungsenergie mit abnehmender Molekülgröße in der Regel zu. Es ist daher von Vorteil eine spektroskopische Methode zu finden, welche diese Komplikationen umgeht.

### 2.3.2 Die Botenatom-Methode

Eine Möglichkeit, die erwähnten Probleme zu umgehen, besteht darin, ein sogenanntes Botenatom dem zu untersuchenden Molekül hinzuzufügen. Verwendet man als Boten ein Edelgasatom ( $Rg = He, Ne, Ar$ ), so wird der entstehende Komplex nur durch van der Waals Wechselwirkung (Molekül) oder Ion induzierte Dipolwechselwirkung (Ion) zusammengehalten. Dieser Botenatom-Molekülkomplex ist in der Regel sehr schwach gebunden und fügt dem System nur niederfrequente Vibrationsmoden hinzu. Dadurch erhöht sich zusätzlich die Zustandsdichte und IVR kann früher stattfinden [51].

Die geringe Bindungsstärke und die früh einsetzende IVR führt dazu, dass der Komplex bereits nach Absorption von einem oder wenigen Photonen über die Dissoziationsschwelle angeregt ist und zerfällt [52].



Der aktivierte Komplex  $[AB^{+/-} \cdot Rg]^*$  dissoziiert wiederum durch unimolekulare Reaktion.

In der Regel zeichnen sich die mit der Botenatom-Methode gemessenen Spektren im Vergleich zu IRMPD durch geringere Linienbreiten aus. Aufgrund der geringen vibrationellen Anregung des Komplexes vor dem Zerfall, entsprechen die Linienpositionen und Intensitäten den theoretisch vorausgesagten linearen Absorptionsspektren. Ein Problem bei der Botenatom-Methode besteht darin, die Edelgaskomplexe zu erzeugen. Aufgrund der geringen Bindungsstärke sind die Edelgas-Ion Komplexe nur bei sehr geringer Temperatur stabil. Es ist bei der Botenatom-Methode deshalb unabdingbar die Moleküle/Cluster auf tiefe Temperaturen abzukühlen und das Komplexbildungsverhalten zu verstehen.