

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemikerin Almuth Läuter  
aus Würselen

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 2003



Thema:

**Laserspektroskopische Untersuchungen zur mikroskopischen  
Dynamik photochemischer Elementarreaktionen von  
Wasserstoff- und Chloratomen**

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Wolfrum  
Prof. Dr. Bernhard Schramm



Für meine Eltern



---

1	<b>Einleitung</b> .....	1
2	<b>Grundlagen</b> .....	3
2.1	Molekulare Reaktionsdynamik.....	3
2.1.1	Erzeugung translationsangeregter Wasserstoffatome durch Laserphotolyse.....	5
2.1.2	„Pump and probe“ Experimente.....	6
2.1.3	Messung von Reaktionsquerschnitten und Anregungsfunktionen.....	7
2.2	Photodissoziation.....	8
2.2.1	Quantenausbeuten für den Zerfall eines Moleküls in bestimmte Produktkanäle.....	9
2.3	Die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie .....	11
2.3.1	Messung und Auswertung von Dopplerprofilen .....	12
2.3.1.1	Messung der Laserbandbreite.....	16
2.3.2	Transformation ins Schwerpunktsystem .....	16
2.3.3	$f_T$ -Werte .....	17
2.3.3.1	Das Modell der abstoßenden Dissoziation .....	18
2.3.3.2	Das statistische Modell .....	18
2.3.4	Ermittlung von Quantenausbeuten und Reaktionsquerschnitten .....	19
2.3.5	Absorptionskorrektur, $\gamma$ -Faktor.....	21
3	<b>Das verwendete Messsystem</b> .....	25
3.1	Die Reaktionszelle.....	25
3.2	Das VUV-Lasersystem .....	27
3.3	Modifizierung der Apparatur für geringe Signalintensitäten.....	30
3.4	Arbeiten mit hoch schwingungsangeregtem Wasser .....	31
4	<b>Das H + DCI Reaktionssystem</b> .....	33
4.1	Die Potentialflächen G3, BW1 und BW2, CWad .....	34
4.2	Absolute Reaktionsquerschnitte für die Reaktion $H + DCI \rightarrow HD + Cl/ Cl^*$ und Spin-Bahnverzweigungsverhältnis $[Cl^*]/([Cl]+[Cl^*])$ .....	37
4.2.1	Experimentelles.....	37
4.2.2	Spinbahnverzweigungsverhältnis der Chlorproduktatome.....	38
4.2.3	Absolute Reaktionsquerschnitte für die Abstraktionsreaktion.....	40
4.3	Die Isotopenaustauschreaktion $H + DCI \rightarrow D + HCl$ .....	44

4.3.1	Absolute Reaktionsquerschnitte für die Reaktion $H + DCl \rightarrow D + HCl$ unter Einzelstoßbedingungen .....	44
4.3.2	Anregungsfunktion und Reaktionsschwelle der $H + DCl$ Isotopenaustauschreaktion.....	48
5	<b>Photodissoziation von Acetylen bei 193.3 und 121.6 nm</b> .....	56
5.1	Experimentelles .....	59
5.2	Photodissoziation von Acetylen bei 193.3 nm .....	60
5.3	Photodissoziation von Acetylen bei 121.6 nm .....	62
6	<b>Photodissoziation von <math>CH_3CFCl_2</math> bei 193.3 und 121.6 nm</b> .....	65
6.1	Experimentelles .....	66
6.2	Theoretische Berechnungen .....	67
6.3	Photodissoziation von $CH_3CFCl_2$ bei 193.3 nm.....	70
6.3.1	Absolute Quantenausbeuten für die Bildung von Chloratomen in der 193.3 nm Photolyse von $CH_3CFCl_2$ und Spin-Bahnverzweigungsverhältnis [Cl*]/ ([Cl] + [Cl*]) .....	70
6.3.2	Absolute Quantenausbeuten für die Bildung von Wasserstoffatomen in der 193.3 nm Photolyse von $CH_3CFCl_2$ .....	73
6.3.3	Mittlere Translationsenergie der Chlor- und Wasserstoffatome.....	73
6.3.4	Diskussion .....	74
6.4	Photodissoziation von $CH_3CFCl_2$ bei 121.6 nm.....	79
6.4.1	Absolute Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen in der 121.6 nm Photolyse von $CH_3CFCl_2$ .....	79
6.4.2	Translationsenergie der Wasserstoffatome .....	80
6.4.3	Diskussion .....	80
7	<b>Photodissoziation von Tetrachlormethan bei 193.3 und 135 nm</b> .....	84
7.1	Experimentelles .....	85
7.2	Ergebnisse .....	86
7.3	Diskussion.....	89
8	<b>Photodissoziation von Wasser</b> .....	94
8.1	Schwingungsangeregtes Wasser .....	97
8.1.1	Die Schwingungen des Wassers .....	97

8.1.1.1 Normalschwingungen .....	97
8.1.1.2 Lokalschwingungen .....	98
8.1.2 Die Rotationen des Wassers .....	98
8.1.3 Die photoakustische Spektroskopie .....	98
8.2 Photodissoziation von hoch schwingungsangeregtem $\text{H}_2\text{O}  04\rangle$ bei 248 nm .....	101
8.3 Einfluss der Art der Schwingungsanregung auf die Dynamik der Photodissoziation bei 248 nm.....	104
8.4 Photodissoziation bei 193 nm.....	107
8.5 Ausblick .....	109
9 <b>Zusammenfassung</b> .....	113

Anhang I: Umrechnung der mittleren Energie im Laborsystem in die mittlere Energie im Massenschwerpunktsystem

Anhang II: System zur Benennung von Halogenkohlenstoffverbindungen

Anhang III: HOD-Obertonanregungsspektrum

Eigene Veröffentlichungen

Eidesstattliche Erklärung

Danksagung



# 1 Einleitung

Komplexe chemische Reaktionssysteme setzen sich aus einer Vielzahl von Elementarreaktionen zusammen. Während sich die chemische Kinetik mit der Geschwindigkeit der Produktbildung und dem Einfluss äußerer Parameter wie Druck und Temperatur auf die Reaktion beschäftigt, beschreibt die Reaktionsdynamik den Ablauf der Reaktionen auf molekularer Ebene. Dabei wird die Reaktion unter energetisch scharf definierten Anfangsbedingungen untersucht und nicht bei einer bestimmten Temperatur, bei der die Reaktanden immer einer breiten thermischen Energieverteilung unterliegen. Die Entwicklung leistungsfähiger Lasersysteme, die eine gezielte Anregung von Molekülen erlauben, war deshalb eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung der experimentellen Reaktionsdynamik. Der Einsatz von gepulsten Lasern erlaubt sowohl die zustandselektive Erzeugung von Reaktanden in Nicht-Gleichgewichtsverteilungen als auch die Analyse der Zustandsverteilung der entstehenden Produkte. In sogenannten „pump and probe“-Experimenten können so kurze Zeitaufösungen erreicht werden, dass Elementarreaktionen ohne Störung durch schnelle Folgereaktionen untersucht werden können.

Die molekulare Reaktionsdynamik liefert wichtige Erkenntnisse für die Optimierung theoretischer Methoden und Simulationsmodelle. Für einfache Elementarreaktionen können hinreichend genaue Potentialflächen entwickelt werden, mit deren Hilfe durch quasiklassische Trajektorien- oder quantenmechanische Streurechnungen der Reaktionsverlauf vorhergesagt werden kann. Für die Reaktion  $\text{H} + \text{H}_2$ , dem einfachsten Modellsystem für eine bimolekulare Elementarreaktion, sind quantenmechanische *ab initio* Potentialflächen verfügbar, die die Reaktion exakt beschreiben. Bei komplexeren Reaktionssystemen mit mehr Elektronen treten jedoch Abweichungen zwischen Theorie und Experiment auf. In der Abstraktionsreaktion  $\text{H} + \text{DCl} \rightarrow \text{HD} + \text{Cl} / \text{Cl}^*$  beispielsweise müssen sowohl Spinbahnkopplung bei den Chloratomen als auch nicht-adiabatische Wechselwirkungen zwischen allen beteiligten Potentialflächen berücksichtigt werden. Die exakte Beschreibung einer derart komplexen Reaktion ist derzeit Inhalt zahlreicher theoretischer Forschungsprojekte. Experimentelle Ergebnisse zur molekularen Dynamik dieser Reaktionen leisten einen wichtigen Beitrag zur Validierung der theoretischen Untersuchungen.

In den vergangenen Jahrzehnten ist die Atmosphärenchemie zu einem der wichtigsten und dynamischsten Forschungsgebiete im Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie herangewachsen. Die Chemie der Atmosphäre wird wesentlich durch photochemisch induzierte Prozesse bestimmt. Insbesondere in der Stratosphäre enthält die solare Strahlung große UV- und VUV-Anteile. In vielen Molekülen kommt es nach Absorption der Strahlung zum Zerfall in reaktive Atome und Radikale, die chemische Folgereaktionen eingehen können. Ein wichtiges Teilgebiet der Atmosphärenchemie beschäftigt sich mit dem Einfluss anthropogener Stoffe auf den Ozonhaushalt. Zur Beschreibung der hierfür relevanten Prozesse sind möglichst genaue Informationen über die Produktbildung essentiell. Detaillierte Untersuchungen zur Dynamik der Photodissoziation anthropogener und nicht-anthropogener Spurengase sind ein Schlüssel zur besseren Beschreibung der chemischen Reaktionen in der Atmosphäre.

Von besonderem Interesse ist der Zusammenhang zwischen dem spezifischen Anregungszustand und der photochemischen Reaktivität von Molekülen. Durch die Kombination der gezielten Anregung von definierten Quantenzuständen durch geeignete Lasersysteme mit zustandsauflösenden Nachweismethoden (z.B. laserinduzierte Fluoreszenz, LIF) ist dieser Zusammenhang experimentell zugänglich. So kann beispielsweise die Photodissoziation von HOD durch selektive Anregung der OH-Streckschwingung gezielt unter praktisch ausschließlicher Bildung von H und OD durchgeführt werden. Die Reaktivität selektiv angeregter Moleküle liefert wichtige Information über die Dynamik der Photodissoziationen, die wiederum als Grundlage für die Entwicklung und Validierung neuer theoretischer Methoden und Modellrechnungen dienen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Molekulare Reaktionsdynamik

Die makroskopische Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen und deren Abhängigkeit von Druck, Temperatur oder Anwesenheit von Katalysatoren gehört zum Arbeitsgebiet der Kinetik. Detaillierte Informationen über den Ablauf der Reaktion auf molekularer Ebene kann die Kinetik jedoch nicht liefern. Mit diesbezüglichen Fragestellungen beschäftigt sich die molekulare Reaktionsdynamik:<sup>1</sup>

- Wie viel Energie müssen die Stoßpartner mindestens haben, damit es zu einer Reaktion kommen kann?
- Welchen Einfluss auf die Reaktivität hat die Energieverteilung auf die Freiheitsgrade der Reaktanden?
- Wie verteilt sich die Energie auf die Freiheitsgrade der Produkte?
- Wie ist die Winkelverteilung der Produkte?

In den letzten Jahren sind zahlreiche Untersuchungsmethoden entwickelt worden, die zur Beantwortung dieser Fragen beitragen können. Insbesondere die Anwendung von Lasern ermöglicht die Generierung von Reaktanden in Nicht-Gleichgewichtsverteilungen und die Analyse von Nicht-Gleichgewichtsverteilungen der gebildeten Produkte.

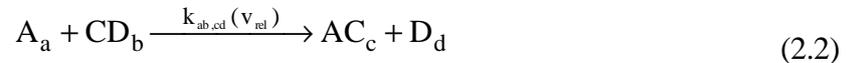
Die Reaktionsgeschwindigkeit einer elementaren bimolekularen Reaktion  $A + CD \rightarrow AC + D$  in der Gasphase wird durch den temperaturabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k(T)$  beschrieben. Er ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der die Reaktanden abnehmen und die Produkte entstehen:<sup>1</sup>

$$\frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k(T) \cdot [A] \cdot [CD] \quad (2.1)$$

Auf molekularer Ebene betrachtet setzt sich die Reaktion aus vielen molekularen Stößen zusammen, die sich alle sowohl hinsichtlich der inneren Energie der Reaktanden und Produkte als auch deren Translationsenergie unterscheiden.

Der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit sowie Reaktanden- und Produktkonzentrationen der Reaktionspartner in spezifischen Quantenzuständen wird dann nicht mehr durch den temperaturabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten beschrieben,

sondern durch einen Koeffizienten, der spezifisch ist für die Anregung der Reaktanden und der Produkte und von der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner abhängt:



$k_{ab,cd}(v_{rel})$  wird zustandspezifischer molekularer Geschwindigkeitskoeffizient genannt und hängt nur von der Relativgeschwindigkeit  $v_{rel}$  (bzw. der Stoßenergie  $E_{cm}$ ) ab. Die Indizes a, b, c und d stehen stellvertretend für den gesamten Satz an Quantenzahlen der jeweiligen Produkte und  $v_{rel}$  für die Relativgeschwindigkeit im A-CD-Schwerpunktsystem. Gleichung (2.2) stellt die Reaktionsgleichung für ein ideales dynamisches Experiment dar, in dem alle Freiheitsgrade auf der Produkt- und der Reaktandenseite eindeutig definiert sind. Der zustandspezifische molekulare Geschwindigkeitskoeffizient hängt mit dem zustandspezifischen, reaktiven Stoßquerschnitt (Reaktionsquerschnitt)  $\sigma_R$  zusammen, der wiederum von der Relativgeschwindigkeit abhängig ist.

$$k_{ab,cd}(v_{rel}) = \sigma_{ab,cd}(v_{rel}) \cdot v_{rel} \quad (2.3)$$

Der Reaktionsquerschnitt bestimmt die Rate derjenigen Stöße, die zu einer chemischen Reaktion führen. Er ist ein Maß für die effektive Größe der Moleküle in Bezug auf ihre Reaktionswilligkeit.<sup>1</sup> Der Verlauf des Reaktionsquerschnitts  $\sigma_R(E_{cm})$  als Funktion der Stoßenergie  $E_{cm}$  wird in der Reaktionsdynamik als Anregungsfunktion bezeichnet.

In realen Experimenten hat man es immer mit Verteilungen der Besetzungszahlen zu tun und muss dementsprechend die obigen detaillierten Gleichungen in geeigneter Weise mitteln. Unterliegen die an der Reaktion beteiligten Moleküle beispielsweise einer Geschwindigkeitsverteilung  $f(v_{rel})$ , ist der entsprechende Geschwindigkeitskoeffizient:

$$k(f(v_{rel})) = \int_0^{\infty} f(v_{rel}) \cdot v_{rel} \cdot \sigma(v_{rel}) dv_{rel} \quad (2.4)$$

Der Zusammenhang zwischen molekularer Reaktionsdynamik und makroskopischer Reaktionskinetik wird deutlich, wenn die Verteilungen aller Quantenzustände (Rotation, Schwingung und Translation) durch eine Temperatur beschrieben werden können. Die Integration über die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung und die Summation über alle inneren Zustände liefert dann den temperaturabhängigen Geschwindigkeits-

koeffizienten  $k(T)$ , der aus der Kinetik bekannt ist. Ist der Verlauf der Anregungsfunktion bekannt, kann  $k$  berechnet werden. Umgekehrt lässt sich aus Messungen von  $k$  aber keine Information über  $\sigma(E)$  erhalten.<sup>2</sup>

Reaktionen, die endotherm sind oder eine hohe Aktivierungsenergie besitzen, sind in thermischen Experimenten nur schwer zugänglich. Es bietet sich daher die Verwendung von translationsangeregten („heißen“) Atomen an, um dem System die für die Reaktion benötigte Energie zuzuführen.<sup>3,4</sup> Als translationsangeregt werden Reaktanden bezeichnet, deren Geschwindigkeit deutlich über der der anderen Reaktionsteilnehmer liegt.

Die Verwendung von gepulsten Lasern ermöglicht es, translationsangeregte Atome mit schmalen Geschwindigkeitsverteilungen zu erzeugen und zustandselektiv den Reaktionsverlauf auf so kleinen Zeitskalen zu verfolgen, dass Folgereaktionen keinen Einfluss haben („*pump and probe*“-Methode).

### 2.1.1 Erzeugung translationsangeregter Wasserstoffatome durch Laserphotolyse

Als Vorläufermoleküle für die Generierung von translationsangeregten Wasserstoffatomen eignen sich besonders Moleküle der Form HX (X = Cl, Br, SH, ...). Hat der Rest X im Vergleich zu H eine große Masse und kann er selbst nur eine geringe innere Energie tragen, sind die Geschwindigkeitsverteilungen der entstehenden Wasserstoffatome sehr schmal. Durch die Kombination von Vorläufermolekülen mit verschiedenen Photolysewellenlängen können unterschiedliche Geschwindigkeiten des H-Atoms und damit verschiedene Stoßenergien im Schwerpunktsystem der untersuchten Reaktion erreicht werden.

Nach der Photolyse eines HX-Vorläufermoleküls steht den Photolyseprodukten die Energie  $E_{\text{exc}}$  (Überschussenergie, *excess energy*) zur Verfügung:<sup>4</sup>

$$E_{\text{exc}} = h\nu - D_0(\text{HX}) + E_{\text{int}}(\text{HX}) - E_{\text{int}}(\text{X}) \quad (2.5)$$

Die Energie der Photolysephotonen beträgt  $h\nu$ .  $D_0$  ist die Dissoziationsenergie des HX-Moleküls vom Schwingungs- und Rotationsgrundzustand aus gemessen. Die Größe  $E_{\text{int}}(\text{HX})$  beschreibt die innere Energie des Vorläufermoleküls, die sich durch die thermische Besetzung der Rotations-Schwingungsniveaus ergibt. Findet die Photolyse bei Raumtemperatur statt, so genügt es, für  $E_{\text{int}}(\text{HX})$  den Mittelwert der thermischen Rotationsenergie einzusetzen:  $E_{\text{int}}(\text{HX}) = n \cdot k \cdot T$ , mit  $n = 1$  für lineare Vorläufermoleküle und  $n = 3/2$  für gewinkelte Moleküle). Eine mögliche innere Anregung von X durch die Photolyse wird durch

$E_{\text{int}}(X)$  berücksichtigt. Ist  $X$  ein Molekül, so kann es Rotations- und Schwingungsenergie aufnehmen. Handelt es sich bei  $X$  um ein Atom, so kann es in einem energetisch höher liegenden elektronisch angeregten Zustand gebildet werden (beispielsweise für Halogenatome: Grundzustand  $X(^2P_{3/2})$  und spin-bahnangeregter Zustand  $X(^2P_{1/2})$ ).

Von der Überschussenergie geht der größte Teil als Translationsenergie auf das leichte Wasserstoffatom über (siehe auch Anhang I):

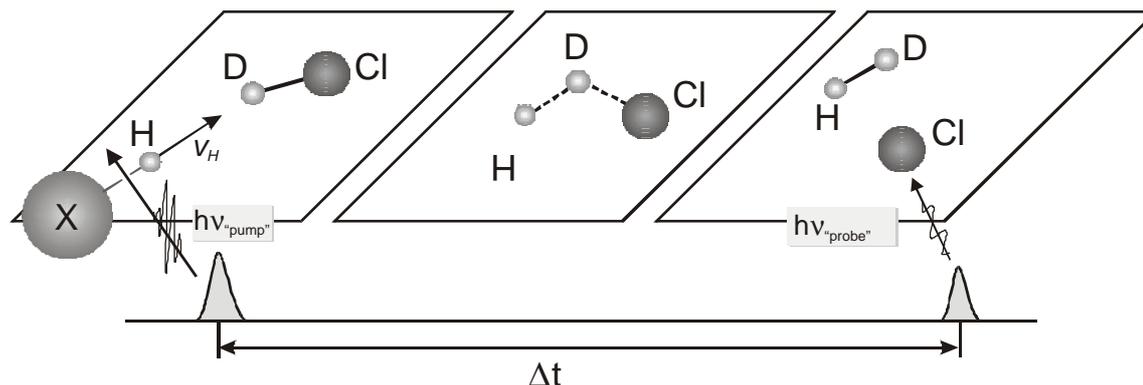
$$E_{\text{T}}(\text{A}) = \frac{m_{\text{X}}}{m_{\text{AX}}} \cdot E_{\text{exc}} + \frac{m_{\text{A}}}{m_{\text{AX}}} \cdot E_{\text{T}}(\text{AX}) \quad (2.6)$$

$E_{\text{T}}(\text{AX})$  ist die Translationsenergie des AX-Moleküls vor der Photolyse, die durch die Temperatur bestimmt wird,  $m_i$  sind die Massen der beteiligten Teilchen. Die Stoßenergie im A-CD-Schwerpunktsystem beträgt dann

$$E_{\text{cm}} = \frac{m_{\text{CD}}}{m_{\text{ACD}}} \cdot E_{\text{T}}(\text{A}) + \frac{m_{\text{A}}}{m_{\text{ACD}}} \cdot E_{\text{T}}(\text{CD}). \quad (2.7)$$

### 2.1.2 „Pump and probe“ Experimente

Die translationsangeregten Wasserstoffatome werden in der Reaktionsmischung generiert. Der zeitliche Nullpunkt der Reaktion wird daher durch den Photolyselaserpuls bestimmt („pump“). Die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (siehe Kapitel 2.3) ermöglicht den zustandselektiven Nachweis von Produktatomen zu einem genau definierten Zeitpunkt („probe“). Der Zeitabstand zwischen Pumplaserpuls und Nachweislaserpuls entspricht der Reaktionszeit  $\Delta t$  (auch Verzögerungszeit genannt). Dieser Zeitabstand ist variabel und erlaubt so die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Produktatome über einen Bereich von etwa 70 ns bis hin zu mehreren Mikrosekunden. Abbildung 2.1 veranschaulicht den experimentellen Ablauf.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der „pump and probe“ Messmethode unter Einzelstoßbedingungen. Durch gepulste Laserphotolyse geeigneter Vorläufermoleküle HX werden schnelle H-Atome erzeugt (*pump*). Nach einer genau definierten Verzögerungszeit (= Reaktionszeit) werden die Produktatome zustandselektiv mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz nachgewiesen (*probe*).

### 2.1.3 Messung von Reaktionsquerschnitten und Anregungsfunktionen

Für die zustandselektive Reaktion (2.2) gilt für die zeitliche Änderung des Produkts D:

$$\frac{d[D](t)}{dt} = \left( \int_0^{\infty} f(v_{\text{rel}}, t) \cdot v_{\text{rel}} \cdot \sigma(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}} \right) \cdot [A](t) \cdot [CD](t) \quad (2.8)$$

Bei den gewählten Reaktionsbedingungen liegt CD im Überschuss vor ( $[CD] \gg [A]$ ). Die zeitliche Änderung von CD kann daher vernachlässigt werden.  $f(v_{\text{rel}}, t)$  ist die zeitabhängige Verteilung der Relativgeschwindigkeit im A-CD-Schwerpunktsystem. Unter Einzelstoßbedingungen (niedriger Druck, kurze Reaktionszeiten  $< 250$  ns) entspricht diese Verteilung der Verteilung für  $t \rightarrow 0$  und kann dann als nicht zeitabhängig angesehen werden. Die Änderung der Konzentration von A ist innerhalb dieser kurzen Zeit so gering, dass sie vernachlässigt werden kann ( $[A](t) \cong [A](t=0) = [A]$ ). Eine Lösung der Differentialgleichung (2.8) ist dann:

$$[D](t) = \sigma_R \left( \overline{v_{\text{rel}}} \right) \cdot \overline{v_{\text{rel}}} \cdot t \cdot [A] \cdot [CD] \quad (2.9)$$

Wird die Reaktion hingegen in einem Inertgas durchgeführt, geht die ursprüngliche Geschwindigkeitsverteilung mit der Zeit in eine thermische Gleichgewichtsverteilung  $f(v_{\text{rel}}, T)$  über, die durch die Temperatur des Inertgases bestimmt wird ( $T = 298$  K). Durch geeignete

Auswerteverfahren kann aus solchen Experimenten die Schwellenenergie und der Verlauf der Anregungsfunktion ermittelt werden (siehe Kapitel 4.3.2).

## 2.2 *Photodissoziation*

Photodissoziationsprozesse stellen als Startreaktionen, die einen komplexen Reaktionsverlauf in Gang setzen können, wichtige Reaktionen in der Photochemie dar. In vielen Fällen sind die Photofragmente Radikale, die schnell sekundäre Reaktionen eingehen können.

Die Untersuchungen der Photodissoziation beschäftigen sich mit verschiedenen Fragestellungen:<sup>5</sup>

- Welche sind die primär entstehenden Fragmente?
- Wie verteilt sich die absorbierte Energie auf die Freiheitsgrade der Produkte?
- Wie hängt die Photodissoziation von dem Ausgangszustand oder der Temperatur des Vorläufermoleküls ab?
- Wie lang ist die Lebensdauer des Intermediats?

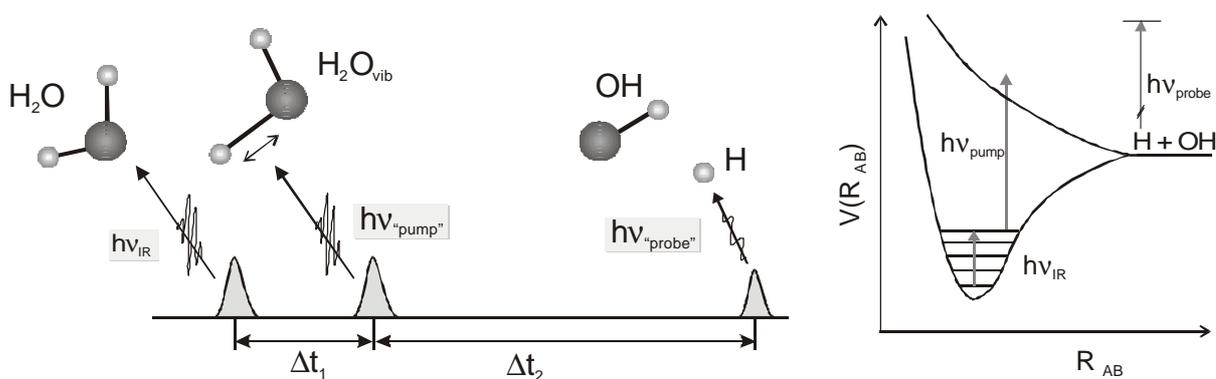
Die in dieser Arbeit verwendete Methode der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie an Atomen ermöglicht es, einen Teil dieser Fragen zu beantworten.

Photodissoziationen setzen voraus, dass das zu untersuchende Molekül die eingestrahlte elektromagnetische Energie absorbiert. Ein Maß für diese Fähigkeit ist der wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt  $\sigma^\lambda$  eines Moleküls. Ist die Energie des absorbierten Photons höher als die Bindungsdissoziationsenergie  $D_0$ , kommt es zum Bindungsbruch.  $D_0$  wird hierbei auf den niedrigsten Schwingungs- und Rotationszustand der Potentialenergiekurve des elektronischen Grundzustands bezogen. Die Überschussenergie, die nicht zum Bindungsbruch benötigt wird, wird in Translationsenergie und innere Energie der Produktfragmente umgewandelt. Häufig werden durch die Absorption im ultravioletten (UV) Spektralbereich mehrere Potentialflächen erreicht, die mit verschiedenen Produkten korrelieren. Für viele Moleküle sind allerdings keine Informationen über die energetisch höher liegenden Potentialflächen bekannt. Kann die Produktverteilung zustandselektiv gemessen werden, können Rückschlüsse auf die Dynamik der Photolysereaktion gezogen und damit Informationen über die beteiligten Potentialflächen erhalten werden.

Die Verfügbarkeit von Lasern über einen weiten Wellenlängenbereich ermöglicht die Untersuchung von Bindungsbrüchen ausgehend von genau definierten Quantenzuständen.

Experimente mit zwei oder drei Lasern eignen sich hervorragend, die Dynamik der Photodissoziation zu untersuchen. Der erste wird für die Anregung eines genau definierten Schwingungs-Rotationszustands verwendet, der zweite dient der Anregung des Moleküls in das Kontinuum, von wo aus es zerfällt (in Experimenten, in denen aus dem Grundzustand direkt bis ins Kontinuum angeregt wird, kann der erste Laser entfallen) und der dritte Laser ermöglicht den zustandspezifischen Nachweis der Dissoziationsprodukte.

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Untersuchungen zur Photodissoziation aus dem elektronischen Grundzustand bei einer Temperatur von 298 K als auch aus selektiv rotationschwingungsangeregten Zuständen des elektronischen Grundzustands durchgeführt. Der Schwerpunkt der Dissoziationsuntersuchungen dieser Arbeit liegt in der Ermittlung von absoluten Quantenausbeuten für die Bildung von Produktatomen nach Absorption elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge und in der Ermittlung der Verteilung der Überschussenergie auf die Translationsenergie der Produktfragmente.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Messungen mit drei Lasern. Der erste regt zustandspezifisch den dritten Oberton des  $\text{H}_2\text{O}$  an, der zweite photodissoziiert das angeregte Molekül nach einer kurzen Zeitverzögerung  $\Delta t_1$  (ca. 20 ns), der dritte dient dem Nachweis mittels LIF nach einer weiteren Zeitverzögerung von  $\Delta t_2$  (ca. 100 ns). Rechts sind die angeregten Übergänge im Potentialenergiediagramm des  $\text{H}_2\text{O}$  (Schnitt entlang der OH-Streckschwingungskordinate) angedeutet.

### 2.2.1 Quantenausbeuten für den Zerfall eines Moleküls in bestimmte Produktkanäle

Die Quantenausbeute einer photochemischen Reaktion ist definiert als die Zahl der zerfallenen Moleküle bezogen auf die Zahl der absorbierten Lichtquanten.

$$\Phi^\lambda = \frac{\text{Anzahl der zerfallenen Moleküle}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}} \quad (2.10)$$

Die Summe aller Quantenausbeuten für ein photolytisch angeregtes Molekül, das über eine Reaktion, Fluoreszenz, strahlungslose Übergänge oder sonstige Kanäle abgebaut wird, ergibt immer eins.

$$\Phi^\lambda = \Phi_{\text{Zerfall}}^\lambda + \Phi_{\text{Fluoreszenz}}^\lambda + \Phi_{\text{strahlungslose Deaktivierung}}^\lambda + \dots = 1 \quad (2.11)$$

Häufig wird die Quantenausbeute auf die Bildung eines bestimmten Produktes X bezogen. Sie ist dann:

$$\Phi_X^\lambda = \frac{\text{Anzahl der Produktfragmente X aus dem zerfallenen Molekül}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}} \quad (2.12)$$

Diese Definition erlaubt auch Quantenausbeuten, die größer als eins sind, falls es energetisch möglich ist, mehr als ein Produktfragment X aus dem Vorläufermolekül zu erhalten. Meist werden jedoch Produktquantenausbeuten beobachtet, die kleiner als eins sind. Das bedeutet, dass andere Reaktionskanäle zugänglich sind oder das angeregte Molekül durch Stoßlöschung oder Fluoreszenz deaktiviert wird.<sup>6</sup> Werden die Messungen unter stoßfreien Bedingungen, also bei geringen Drücken, durchgeführt, kann Stoßlöschung ausgeschlossen werden.

Für eine photochemische Reaktion der allgemeinen Form  $AB + h\nu \rightarrow A + B$  wird die Konzentration der Produktatome A durch die Konzentration von AB, den wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt von AB  $\sigma_{AB}^\lambda$ , die Intensität der Laserstrahlung  $I^\lambda$  und die Produktatomquantenausbeute  $\Phi_A^\lambda$  für die Bildung von A bei der Wellenlänge  $\lambda$  bestimmt.

$$[A] = [AB] \cdot \sigma_{AB}^\lambda \cdot I^\lambda \cdot \Phi_A^\lambda \quad (2.13)$$

Mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie können absolute Quantenausbeuten ermittelt werden, wenn die Größen  $[AB]$ ,  $\sigma_{AB}^\lambda$  und  $I^\lambda$  bekannt sind (siehe Kapitel 2.3.3).

### 2.3 Die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

In der vorliegenden Arbeit wurde die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) für den quantitativen Nachweis von Wasserstoff-, Deuterium- und Chloratomen verwendet. Gegenüber anderen spektroskopischen Methoden wie der Absorptionsspektroskopie hat die LIF-Spektroskopie den Vorteil, dass sie eine größere Nachweisempfindlichkeit besitzt und insbesondere bei Anregung im UV- und VUV-Spektralbereich für den Nachweis von kurzlebigen Intermediaten gut geeignet ist.<sup>7</sup>

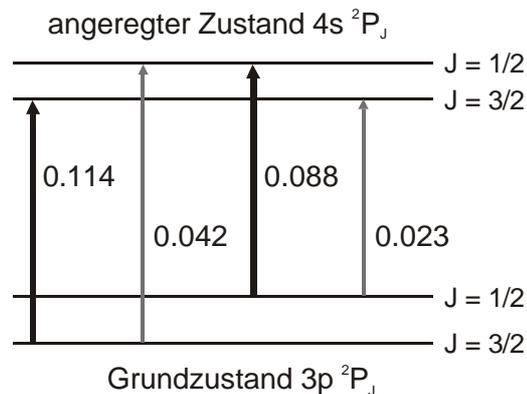
Fluoreszenz ist die spontane Strahlungsemission eines Teilchens beim Übergang aus einem angeregten Energiezustand in einen niedriger liegenden Zustand gleicher Spinmultiplizität. Das Teilchen kann auf verschiedene Arten, wie durch Elektronenbeschuss, Erwärmung, chemische Reaktion (Chemilumineszenz) oder Photonenabsorption, angeregt werden.<sup>8</sup> Die Verwendung von Lasern hat den Vorteil, dass räumlich, zeitlich und spektral selektiv angeregt werden kann. Die Fluoreszenzlebensdauer liegt zwischen  $10^{-10}$  und  $10^{-5}$  s. Die Rückkehr aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand muss nicht zwingend durch die Emission von Licht stattfinden. Dissoziation, Ionisation, intramolekularer oder intermolekularer Energietransfer und chemische Reaktionen konkurrieren mit der Fluoreszenz.

**Tabelle 2.1:** Die elektronischen Übergänge von Chlor-, Wasserstoff- und Deuteriumatomen im VUV-Spektralbereich, die für den quantitativen Nachweis herangezogen werden können.<sup>9</sup>

Atom	Übergang	Übergangsfrequenz/ $\text{cm}^{-1}$	Wellenlänge/ nm
Cl	$4s \ ^2P_{3/2} \leftarrow 3p \ ^2P_{3/2}$	74225.8	134.7
Cl	$4s \ ^2P_{1/2} \leftarrow 3p \ ^2P_{3/2}$	73343.4	136.3
Cl	$4s \ ^2P_{1/2} \leftarrow 3p \ ^2P_{1/2}$	73983.3	135.2
Cl	$4s \ ^2P_{3/2} \leftarrow 3p \ ^2P_{1/2}$	74865.7	133.6
H	$2p \ ^2P \leftarrow 1s \ ^2S$	82259.2	121.6
D	$2p \ ^2P \leftarrow 1s \ ^2S$	82281.5	121.5

Da die Fluoreszenzlebensdauern der in dieser Arbeit untersuchten Atome kurz sind ( $\sim 1 - 10 \text{ ns}$ )<sup>11</sup> und die verwendeten Drücke niedrig ( $< 150 \text{ mTorr}$ ), können andere Relaxationsprozesse vernachlässigt werden. Die Fluoreszenzausbeute beträgt somit immer

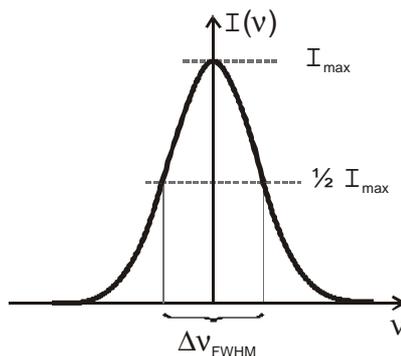
eins. Das Fluoreszenzsignal hängt in einem weiten Bereich linear von der eingestrahnten Intensität ab. Dies ändert sich erst, wenn Sättigung erreicht wird, die bei den verwendeten Laserintensitäten ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 2.3:** Die elektronischen Übergänge der Cl ( $^2P_{3/2}$ ) und Cl\* ( $^2P_{1/2}$ ) Atome im Wellenlängenbereich von  $\sim 135$  nm. Die Übergänge mit den größten Oszillatorstärken (schwarze Pfeile) wurden für den Nachweis der Chloratome mittels LIF herangezogen. Die Oszillatorstärken sind in der Abbildung angegeben.

### 2.3.1 Messung und Auswertung von Dopplerprofilen

Spektrallinien eines diskreten Absorptions- oder Emissionsspektrums, die durch den Übergang zwischen zwei Energieniveaus entstehen, sind nie streng monochromatisch, sondern zeigen eine Frequenzverteilung. Neben der natürlichen Linienbreite, die auf die Unschärfe von Energie und Lebensdauer (Heisenbergsche Unschärferelation) zurückzuführen ist, gibt es verschiedene Mechanismen wie Druck-, Doppler- oder Sättigungsverbreiterung, die die Linienform und -breite beeinflussen. Das Frequenzintervall  $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$  zwischen den beiden Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$ , bei denen die Intensität  $I(\nu)$  auf die Hälfte der Intensität in der Linienmitte  $I(\nu_0)$  abgesunken ist, heißt volle Halbwertsbreite (*full width at half maximum, FWHM*).<sup>7</sup> Sie wird häufig in Wellenzahlen angegeben ( $\Delta\nu_{FWHM}$ ) und liegt für die untersuchten Atome zwischen  $0.3$  und  $10\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 2.4:** Die volle Halbwertsbreite ( $\Delta v_{\text{FWHM}}$ ) am Beispiel eines Gauß-förmigen spektralen Linienprofils.

Unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit (niedrige Drücke, geringe Laserintensitäten) wird die gemessene Spektrallinienform durch die Dopplerverbreiterung bestimmt. Einem ruhenden Beobachter, der entlang der  $z$ -Achse eines Koordinatensystems schaut und in diesem Fall durch den VUV-Laser repräsentiert wird, erscheinen Atome, die sich in  $(-z)$ -Richtung bewegen, schneller als solche, die sich von ihm wegbewegen. Ihre Anregungsfrequenz ist daher gegenüber der Resonanzfrequenz  $\nu_0$  des ruhenden Teilchens verschoben. Für die Dopplerverschiebung  $\Delta \nu_D$  gilt:  $\Delta \nu_D = \nu - \nu_0 = \nu_z \cdot \nu_0 / c$  ( $c$ : Lichtgeschwindigkeit). Der Betrachter misst eine eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung der Produktatome entlang der Ausbreitungsrichtung des Nachweislasers. Die spektrale Absorptionskurve  $F(\nu)$  ist proportional zur eindimensionalen Geschwindigkeitsverteilung  $f_z(\nu_z)$  der  $z$ -Komponente:

$$F(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \cdot f_z(\nu_z), \quad \nu_z = \frac{\Delta \nu_D \cdot c}{\nu_0} \quad (2.14)$$

Die dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung wird aus folgender Gleichung erhalten, wenn die Geschwindigkeitsverteilung isotrop ist:<sup>10</sup>

$$f(\nu) = \left[ \frac{-1}{2\pi\nu_z} \cdot \frac{df_z(\nu_z)}{d\nu_z} \right]_{\nu_z=\nu}, \quad \text{wobei } \int f(\nu) d\nu = 1. \quad (2.15)$$

Aus den Geschwindigkeitsverteilungen  $f_z(\nu_z)$  und  $f(\nu)$  lassen sich die mittleren Geschwindigkeiten und die mittleren quadratischen Geschwindigkeiten berechnen:

$$\begin{aligned}
|\bar{v}| &= \int_0^{\infty} f(v) \cdot v \, dv, & |\overline{v^2}| &= \int_0^{\infty} f(v) \cdot v^2 \, dv, \\
|\bar{v}_z| &= \int_0^{\infty} f_z(v_z) \cdot v_z \, dv_z, & |\overline{v_z^2}| &= \int_0^{\infty} f_z(v_z) \cdot v_z^2 \, dv_z
\end{aligned}
\tag{2.16}$$

Dabei gilt bei isotropen Geschwindigkeitsverteilungen immer:  $|\bar{v}| = 3 \cdot |\bar{v}_z|$

Für die mittlere Translationsenergie der Teilchen A im Laborsystem gilt dann:

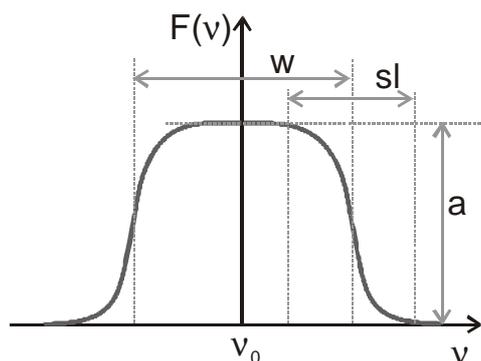
$$E_{\text{lab}}(A) = \frac{1}{2} \cdot m_A \cdot |\overline{v^2}| = \frac{3}{2} \cdot m_A \cdot |\overline{v_z^2}| \tag{2.17}$$

Handelt es sich bei der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung um eine thermische Verteilung, so hat das Dopplerprofil die Form einer Gauß-Kurve (Glockenkurve). In diesem Fall kann die mittlere Translationsenergie direkt aus der vollen Halbwertsbreite des Dopplerprofils bestimmt werden:

$$\Delta v_{\text{FWHM}} = \frac{2v_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \ln 2 \cdot k \cdot T}{m_A}} \quad \text{und} \quad E_{\text{lab}}(A) = \frac{3}{2} kT \tag{2.18}$$

Im allgemeineren Fall von nicht-thermischen Geschwindigkeitsverteilungen können die Dopplerprofile meist durch eine doppelt-sigmoidale Funktion wiedergegeben werden.

$$f(v_z)_{\text{d.-sigm.}} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{v_z + \frac{w}{2}}{sl}\right)} \cdot \left[ a - \frac{a}{1 + \exp\left(-\frac{v_z - \frac{w}{2}}{sl}\right)} \right] \tag{2.19}$$



- a: Amplitude
- $v_0$ : Resonanzfrequenz
- w: Abstand der Wendepunkte der beiden einzelnen sigmoidalen Kurven, kann als Breite (width) aufgefasst werden
- sl: Breite der einzelnen sigmoidalen Kurven, kann als Steigung (slope) aufgefasst werden.

**Abbildung 2.5:** Skizze zur Erläuterung der doppelt-sigmoidalen Funktion, die für die Kurvenanpassung der Dopplerprofile herangezogen wurde, die nicht Gauß-förmig sind.

Diese Funktion kann für unterschiedlichste Dopplerprofile – von einer Rechteck- bis hin zu einer Gaußverteilung – verwendet werden. Die Ermittlung der mittleren Translationsenergie erfolgt dann über die Formeln (2.14) bis (2.17).

Durch die Messmethode selbst erfahren die Dopplerprofile eine weitere Verbreiterung. Der Nachweislaser hat eine Bandbreite, die in derselben Größenordnung liegt ( $v_{\text{Laser}} \sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$ ) wie die Breite der Dopplerprofile. Sie darf deshalb insbesondere bei schmalen Dopplerprofilen nicht vernachlässigt werden. Das gemessene Linienprofil stellt dann eine Faltung des spektralen Intensitätsprofils des VUV-Nachweislasers, welches eine Gaußform besitzt, mit dem eigentlichen Dopplerprofil dar. Die Faltung zweier Gaußprofile liefert wiederum ein Gaußprofil. Für die Halbwertsbreite des neuen Gaußprofils gilt:

$$\Delta v_3 = \sqrt{\Delta v_1^2 + \Delta v_2^2} \quad (2.20)$$

Die Entfaltung kann problemlos durchgeführt werden. Schwieriger ist die Entfaltung im Falle von nicht-thermischen Dopplerprofilen. Hier wird die Faltung eines Gaußprofils  $g(x)$  (Intensitätsprofil des VUV-Lasers) mit einer doppeltsigmoidalen Funktion  $d(x)$  durchgeführt, deren Parameter so gewählt werden, dass das gefaltete Profil  $f(x)$  dem gemessenen Profil entspricht:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} d(y) \cdot g(x-y) dy \quad (2.21)$$

### 2.3.1.1 Messung der Laserbandbreite

Die Laserbandbreite des verwendeten VUV-Lasersystems beträgt  $\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$  sowohl für den Nachweis von Chloratomen als auch für den von Wasserstoff- und Deuteriumatomen. Zur Bestimmung dieser Größe wird ein geeignetes Molekül ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CCl}_4$ ) in einem Inertgas photodissoziiert und die Produktatome bei der entsprechenden VUV-Wellenlänge angeregt (siehe auch Relaxationsmessungen in Kapitel 4.3.2). Das Inertgas nimmt durch Stöße mit den heißen Atomen Translationsenergie von diesen auf, bis die Atome durch Relaxation die gleiche Temperatur wie das Inertgas haben. Es werden 10 – 50 mTorr des Vorläufermoleküls in 1000 – 3000 mTorr des Inertgases (Helium, Argon oder Stickstoff) photodissoziiert. Die Produktatome werden nach einer Verzögerungszeit von 3 – 5  $\mu\text{s}$  nachgewiesen. Wenn die Atome vollständig relaxiert sind, stellt das gemessene Dopplerprofil eine Faltung der thermischen spektralen Geschwindigkeitsverteilung mit dem spektralen Intensitätsprofil des Lasers dar. Für die Breite eines thermischen Dopplerprofils (= Gauß-Profil) für ein Teilchen der Masse  $m_A$  bei der Temperatur  $T$  gilt:

$$\Delta v_{\text{Laser}} = \frac{2 \cdot v_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \ln 2 \cdot k \cdot T}{m}} \quad (2.22)$$

Darin ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $v_0$  die Resonanzfrequenz des atomaren Übergangs. Die gesuchte Laserbandbreite wird dann durch eine Entfaltung mit Hilfe von Gleichung (2.20) erhalten.

### 2.3.2 Transformation ins Schwerpunktsystem

Die aus den Dopplerprofilen abgeleiteten Translationsenergien  $E_{\text{lab}}$  beziehen sich auf das Laborsystem. Aussagekräftiger sind jedoch Translationsenergien im entsprechenden Schwerpunktsystem. Im Folgenden werden die Transformationen vom Labor- in das Schwerpunktsystem für die mittleren Energien skizziert. Eine ausführliche Darstellung ist im Anhang I zu finden. Die zu Grunde liegenden Überlegungen gelten sowohl für Photodissoziationen als auch für bimolekulare Reaktionen.

Bei den BIMOLEKULAREN REAKTIONEN muss man grundsätzlich zwei Fälle unterscheiden: Die Reaktanden haben VOR der Reaktion eine bestimmte Stoßenergie in ihrem Schwerpunktsystem A–CD, und die Produkte haben NACH der Reaktion eine bestimmte Translationsenergie im neuen Schwerpunktsystem AC–D.

Für die mittlere Stoßenergie im A–CD Schwerpunktsystem, also die Translationsenergie, die die Stoßpartner vor dem Stoß besitzen, gilt:

$$E_{\text{cm}} = \frac{m_{\text{CD}}}{m_{\text{ACD}}} \cdot E_{\text{lab}}(\text{A}) + \frac{m_{\text{A}}}{m_{\text{ACD}}} \cdot E_{\text{lab}}(\text{CD}) \quad (2.23)$$

$E_{\text{lab}}(\text{CD})$  ist die thermische Energie, die das Molekül CD vor dem Stoß besitzt ( $E_{\text{lab}}(\text{CD}) = 3 \cdot k \cdot T$ ). Sie beträgt bei Raumtemperatur ( $T = 298 \text{ K}$ )  $3.7 \text{ kJ/mol}$ .  $E_{\text{lab}}(\text{A})$  ist die Translationsenergie der thermisch angeregten Atome, die durch die Photolyse geeigneter Vorläufermoleküle generiert werden (siehe Kap. 2.1.1). Sie kann entweder mit Hilfe von Dopplerprofilen direkt gemessen oder aus bekannten Moleküldaten berechnet werden.

Die Translationsenergie im Schwerpunktsystem nach der Reaktion  $E_{\text{cm}}^{\text{P}}$  berechnet sich nach Gleichung (2.24):

$$E_{\text{cm}}^{\text{P}} = \frac{m_{\text{ACD}}}{m_{\text{AC}}} \cdot \left[ E_{\text{lab}}(\text{D}) - \frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{AC}}} \cdot E_{\text{lab}}(\text{ACD}) \right] \quad (2.24)$$

$E_{\text{lab}}(\text{ACD})$  ist die thermische Translationsenergie des Schwerpunkts.  $E_{\text{lab}}(\text{D})$  ist die Translationsenergie der D-Produktatome, die durch Auswertung der Dopplerprofile ermittelt wird.

Für PHOTOLYSEREAKTIONEN kann Gleichung (2.24) ohne Änderung angewandt werden. Der Komplex ACD, der bei Reaktionen durch den Stoß von A mit CD entsteht und in die Produkte AC + D zerfällt, entspricht hier dem zu photolysierenden Molekül. Man berechnet so die Translationsenergie im Schwerpunktsystem, die die Photolysefragmente nach dem Zerfall haben.

### 2.3.3 $f_{\text{T}}$ -Werte

Die Translationsenergie der Produkte  $E_{\text{cm}}^{\text{P}}$  stellt einen Bruchteil der insgesamt nach der Reaktion zur Verfügung stehenden Energie  $E_{\text{avl}}$  (*available*) dar. Dieser Bruchteil wird als  $f_{\text{T}}$ -Wert bezeichnet:

$$f_{\text{T}} = \frac{E_{\text{cm}}^{\text{P}}}{E_{\text{avl}}} = \frac{E_{\text{cm}}^{\text{P}}}{E_{\text{cm}} - \Delta_{\text{R}}H} \quad (2.25)$$

Die verfügbare Energie ergibt sich aus der Stoßenergie der Reaktionspartner im Schwerpunktsystem  $E_{\text{cm}}$  (vor dem Stoß) abzüglich der Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{RH}}$  der stattfindenden Reaktion.

Analog werden  $f_{\text{vib}}$  und  $f_{\text{rot}}$  als Anteil der zur Verfügung stehenden Energie definiert, die auf Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade verteilt werden. Die Energieverteilung der Produkte ermöglicht Aussagen über den Dissoziationsprozess. Es werden zwei Grenzfälle unterschieden:

- Die Anregung führt zu einem spontanen Bindungsbruch (sehr hohe  $f_{\text{T}}$ -Werte).
- Nach der Anregung kommt es zu einer Energieumverteilung und erst dann zum Bindungsbruch (kleine  $f_{\text{T}}$ -Werte).

### 2.3.3.1 Das Modell der abstoßenden Dissoziation

Der direkte Bindungsbruch wird durch das Modell der abstoßenden Dissoziation (*engl.: impulsive model*) beschrieben<sup>11,12</sup>. Durch die Anregung eines Moleküls A–BC wird spontan ein abstoßendes Potential zwischen A und B erzeugt. Die Abstoßung erzeugt eine Translationsbewegung des A- und des B-Atoms, deren Gesamtenergie von der verfügbaren Energie abhängt. Die Verteilung auf die Atome A und B folgt dem Impuls- und Energieerhaltungssatz. Das B-Atom stößt dann mit dem Rest C des Fragments, wodurch sich die kinetische Energie von B in Translations- und innere Energie des Fragments BC umwandelt. Der  $f_{\text{T}}$ -Wert ist

$$f_{\text{T}}^{\text{impulsive}} = \frac{E_{\text{T}}}{E_{\text{avl}}} = \frac{\mu_{\text{A-B}}}{\mu_{\text{A-BC}}} . \quad (2.26)$$

Darin ist  $E_{\text{avl}}$  die verfügbare Gesamtenergie,  $\mu_{\text{A-B}}$ ,  $\mu_{\text{A-BC}}$  sind die reduzierten Massen von A–B und A–BC.

Eine Variation dieses Modells betrachtet die dissoziierenden Molekülfragmente als starre Körper, die nur Rotationsenergie aufnehmen können (*engl.: rigid rotor impulsive model*).<sup>13</sup> Der Anteil der verfügbaren Energie, der in Translationsenergie der Produktfragmente übergeht, ist in diesem Modell größer als im einfacheren Modell der abstoßenden Dissoziation.

### 2.3.3.2 Das statistische Modell

Wenn die Lebensdauer des angeregten Moleküls lang genug ist, kann sich die Überschussenergie vor dem Zerfall statistisch auf alle Schwingungsfreiheitsgrade verteilen. Diese Zustandsverteilung wird in den Produkten beibehalten. Die innere Energie des angeregten Moleküls wird hier durch die Schwingungen des angeregten Moleküls beschrieben.<sup>12,14</sup> Dieses hat einen Schwingungsfreiheitsgrad weniger als das Vorläufermolekül, da eine Schwingung in eine Translationsbewegung der sich trennenden Fragments umgewandelt wurde. In vielen Fällen sagt das statistische Modell einen zu großen Anteil an innerer Energie an der Gesamtenergie voraus, da für die sich trennenden Fragmente keinerlei Abstoßung angenommen wird. Eine Abstoßung erhöht die Translationsenergie der sich trennenden Fragmente auf Kosten der inneren Energie.

### 2.3.4 Ermittlung von Quantenausbeuten und Reaktionsquerschnitten

Mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie können absolute Produktatom-Quantenausbeuten und absolute Reaktionsquerschnitte gemessen werden.

Die Fläche unter einem Dopplerprofil, also das spektrale Integral der Absorptionslinie, ist ein Maß für die Konzentration der nachgewiesenen Atome.

$$[X]_{\infty} S_X = \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu) d\nu \quad (2.27)$$

Eine Absolutkalibrierung, um aus der gemessenen Fluoreszenz absolute Teilchenzahldichten zu erhalten, ist jedoch sehr aufwändig. Es gehen unterschiedliche Größen wie Detektionsraumwinkel, Kenngrößen der Detektoren und der Nachweiselektronik und die VUV-Laserintensität in den Proportionalitätsfaktor ein. Besonders Größen, die durch den Strahlverlauf der VUV-Lasers beeinflusst werden, sind nur ungenügend zu erfassen, da sich der Strahlverlauf im Laufe eines Experiments verändern kann. Es bietet sich daher eine indirekte Kalibrierungsmethode an.<sup>15,16</sup> Diese erlaubt es, innerhalb der Zeit, in der das Lasersystem als stabil betrachtet werden kann, eine absolute Auswertung der Dopplerprofile durchzuführen. Diese ist dann unabhängig von jeglichen Apparatekonstanten. Unter denselben experimentellen Bedingungen werden abwechselnd Dopplerprofile aus der zu untersuchenden Reaktion (oder Photodissoziation) und aus der Photolyse eines Kalibrierungsmoleküls gemessen. Besonders geeignet sind Moleküle, die bei derselben

Photolysewellenlänge eine in der gleichen Größenordnung liegende Konzentration an Produktatomen freisetzt, wie die aus der Reaktion resultierende. Man macht sich hierbei zu Nutze, dass unter diesen Bedingungen das Verhältnis der Produktatom-Konzentrationen gleich dem Verhältnis der Signalflächen ist:

$$\frac{S^*_X}{S^*_K} = \frac{[S]}{[K]} \quad (2.28)$$

Bei PHOTODISSOZIATIONEN eines Moleküls X wird die Größe des gemessenen Dopplerprofils durch den Absorptionsquerschnitt  $\sigma_R^\lambda$ , die Konzentration [X], die Intensitäten des PhotolyseLasers  $I^\lambda$  und des NachweisLasers  $I^{VUV}$  und die Quantenausbeute  $\Phi_X^\lambda$  bestimmt:

$$S^*_X \propto [X] \cdot \sigma_X^\lambda \cdot \Phi_X^\lambda \cdot I^\lambda \cdot I^{VUV} \quad (2.29)$$

Für die Photolyse des Kalibrierungsmoleküls gilt analog:

$$S^*_K \propto [K] \cdot \sigma_K^\lambda \cdot \Phi_K^\lambda \cdot I^\lambda \cdot I^{VUV} \quad (2.30)$$

Für beide Moleküle muss der Absorptionsquerschnitt bei der untersuchten Wellenlänge genau bekannt sein, für das Kalibrierungsmolekül auch  $\Phi_Y^\lambda$ . Sowohl  $I^\lambda$  als auch  $I^{VUV}$  werden während einer Messung nicht verändert. Um kleinere Schwankungen der Laserintensitäten zu korrigieren, werden sowohl  $I^{VUV}$  als auch  $I^\lambda$  aber während der Messungen kontinuierlich bestimmt und die gemessenen Fluoreszenzsignale auf diese Größen normiert:

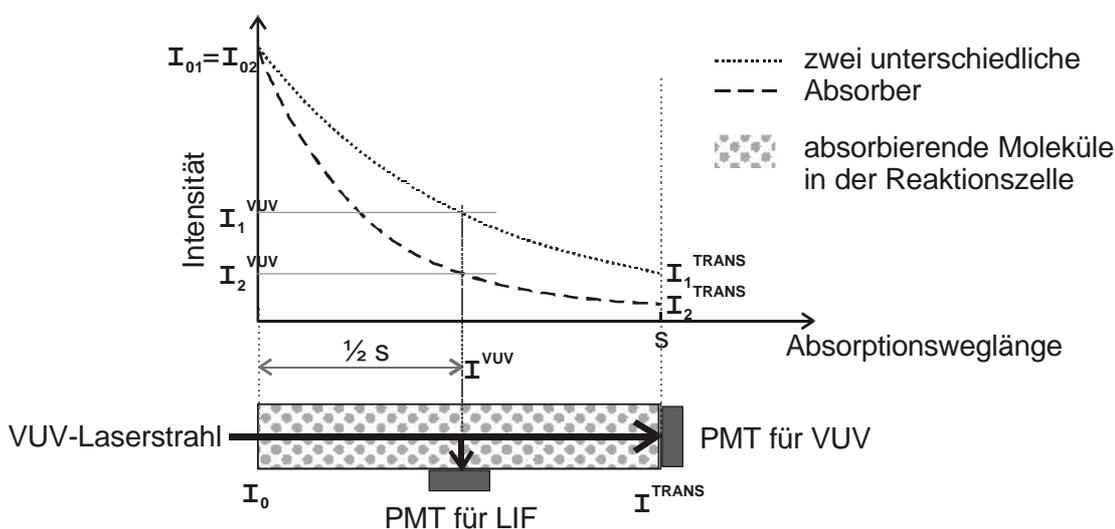
$$S' = \frac{S^*}{I^\lambda \cdot I^{VUV}} \quad (2.31)$$

Da  $S^*_X$  und  $S^*_K$  unter denselben experimentellen Bedingungen gemessen werden, fällt bei Quotientenbildung aus (2.29) und (2.30) der Proportionalitätsfaktor weg. Auflösen nach der gesuchten Größe  $\Phi_X^\lambda$  liefert:

$$\Phi_X^\lambda = \frac{S'_X \cdot [K] \cdot \sigma_K^\lambda \cdot \Phi_K^\lambda}{S'_K \cdot [X] \cdot \sigma_X^\lambda} \quad (2.32)$$

### 2.3.5 Absorptionskorrektur, $g$ -Faktor

Die Intensität des VUV-Lasers wird nicht am Ort der Fluoreszenzinduktion gemessen, sondern erst nach Durchlaufen der gesamten Zelle. Die meisten Moleküle haben aber bei den VUV-Wellenlängen eine hohen Absorptionsquerschnitt ( $> 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ ). Die gemessene  $I^{\text{TRANS}}$  entspricht daher nicht der tatsächlichen  $I^{\text{VUV}}$ . Haben das Kalibrierungsmolekül und das untersuchte Molekül bei der Nachweiswellenlänge unterschiedliche Absorptionsquerschnitte und sind die Arbeitsdrücke der beiden Substanzen in der Zelle verschieden, muss eine Korrektur durchgeführt werden. Bei bekannten Absorptionsquerschnitten  $\sigma^{\text{VUV}}$  und bekannten Konzentrationen kann aus der nach Passieren der Zelle gemessenen Intensität  $I^{\text{TRANS}}$  auf die tatsächliche Intensität  $I^{\text{VUV}}$  zurückgerechnet werden. Abbildung 2.6 verdeutlicht diese Zusammenhänge.



**Abbildung 2.6:** Der VUV-Laserstrahl wird durch verschiedene Absorber unterschiedlich stark abgeschwächt. Die am Photomultiplier (PMT) gemessene VUV-Intensität  $I^{\text{TRANS}}$  entspricht daher nicht der Intensität  $I^{\text{VUV}}$  an der Stelle, wo die Fluoreszenz induziert wird. Entsprechende Überlegungen gelten für die LIF-Intensität.

Für die Absorption gilt das Lambert-Beer-Gesetz:

$$I^{\text{TRANS}} = I_0 \cdot \exp\left(-[X] \cdot \sigma_X^{\text{VUV}} \cdot s\right) \quad (2.33)$$

$$I^{\text{VUV}} = I_0 \cdot \exp\left(-[X] \cdot \sigma_X^{\text{VUV}} \cdot \frac{s}{2}\right) \quad (2.34)$$

Der Zusammenhang zwischen  $I^{\text{VUV}}$  und  $I^{\text{TRANS}}$  ist damit:

$$I^{\text{VUV}} = I^{\text{TRANS}} \cdot \exp\left([X] \cdot \sigma^{\text{VUV}} \cdot \frac{s}{2}\right) \quad (2.35)$$

Gleiche Überlegungen müssen für die Fluoreszenzintensität  $I^{\text{LIF}}$  angestellt werden. Diese wird ebenfalls mit einem bestimmten Abstand zu ihrem Entstehungspunkt gemessen und auf dem Weg zum Detektionsgerät abgeschwächt:

$$I^{\text{LIF}} = I_0^{\text{LIF}} \cdot \exp(-[X] \cdot \sigma^{\text{VUV}} \cdot d), \quad I_0^{\text{LIF}} = S^* \quad (2.36)$$

Aus Gleichung (2.31) wird so:

$$S' = \frac{I^{\text{LIF}} \cdot \exp([X] \cdot \sigma^{\text{VUV}} \cdot d)}{I^\lambda \cdot I^{\text{TRANS}} \cdot \exp\left([X] \cdot \sigma_X^{\text{VUV}} \cdot \frac{s}{2}\right)} = S \cdot \exp\left([X] \cdot \sigma^{\text{VUV}} \cdot \left(d - \frac{s}{2}\right)\right) \quad (2.37)$$

In der verwendeten Messapparatur beträgt  $d = 2 \text{ cm}$  und  $s/2 = 10 \text{ cm}$ . Die Drücke werden in mTorr gemessen. Der Umrechnungsfaktor von Drücken [mTorr] in Teilchenzahldichten [ $1/\text{cm}^3$ ] beträgt bei einer Temperatur von 298 K  $3.24 \cdot 10^{13}/(\text{mTorr} \cdot \text{cm}^3)$ . Die Absorptionsquerschnitte werden in [ $\text{cm}^2$ ] angegeben.

Einsetzen in Gleichung (2.32) und Zusammenfassen liefert die Kalibrierungsgleichung:

$$\Phi_X^\lambda = \gamma \cdot \frac{S_X \cdot [K] \cdot \sigma_K^\lambda \cdot \Phi_K^\lambda}{S_K \cdot [X] \cdot \sigma_X^\lambda} \quad (2.38)$$

mit  $\gamma = \exp\left(2.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} / \text{mTorr} \cdot (p_K \cdot \sigma_K^{\text{VUV}} - p_X \cdot \sigma_X^{\text{VUV}})\right)$

Wird der VUV-Laser sowohl für die Photolyse als auch für den Nachweis verwendet, gilt ein anderer  $\gamma$ -Faktor. Die Abschwächung betrifft hier beide Prozesse. Der  $\gamma$ -Faktor berechnet sich dann aus:

$$\gamma = \exp\left(5.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} / \text{mTorr} \cdot (p_K \cdot \sigma_K^{\text{VUV}} - p_X \cdot \sigma_X^{\text{VUV}})\right) \quad (2.39)$$

Für BIMOLEKULARE REAKTIONEN ist das Kalibrierungsverfahren ebenfalls anwendbar.<sup>17,18</sup> Das Signal aus der Reaktion wird durch den Reaktionsquerschnitt  $\sigma_R$ , die Reaktionszeit  $\Delta t$ , die

Konzentrationen der Reaktanden, deren Relativgeschwindigkeit  $v_{\text{rel}}$  und die VUV-Laserintensität bestimmt.

$$S^*_R = \sigma_R \cdot \Delta t \cdot v_{\text{rel}} \cdot [A] \cdot [CD] \cdot I^{\text{VUV}} \quad (2.40)$$

Der Reaktand A in den untersuchten Reaktionen ist atomar und wird durch die Photolyse eines geeigneten Vorläufermoleküls generiert. Für ihn gilt:

$$[A] = [AB] \cdot \sigma_{AB}^{\lambda} \cdot \Phi_{AB}^{\lambda} \cdot I^{\lambda} \quad (2.41)$$

Damit wird aus Gleichung (2.40):

$$S^*_R = \sigma_R \cdot \Delta t \cdot v_{\text{rel}} \cdot [AB] \cdot \sigma_{AB}^{\lambda} \cdot \Phi_{AB}^{\lambda} \cdot I^{\lambda} \cdot [CD] \cdot I^{\text{VUV}} \quad (2.42)$$

Durch Kalibrierung und Absorptionskorrektur erhält man für  $\sigma_R$ :

$$\sigma_R = \gamma \cdot \frac{S_R}{S_K} \cdot \frac{\sigma_K^{\lambda} \cdot [K] \cdot \Phi_K^{\lambda}}{\Delta t \cdot [AB] \cdot v_{\text{rel}} \cdot \sigma_{AB}^{\lambda} \cdot \Phi_{AB}^{\lambda} \cdot [CD]}$$

Vereinfacht wird die Situation, wenn die Reaktanden- und Produktatome mit demselben VUV-Laser angeregt werden können, wie im Falle von Deuterium- und Wasserstoffatomen. Dann kann eine interne Kalibrierung der Signalintensitäten durchgeführt werden. Für die Reaktion  $H + DX \rightarrow D + HX$  gilt für die Bildung der D-Atome:

$$[D] = \sigma_R \cdot \Delta t \cdot v_{\text{rel}} \cdot [H] \cdot [DX] \quad \text{bzw.} \quad \frac{[D]}{[H]} = \sigma_R \cdot \Delta t \cdot v_{\text{rel}} \cdot [DX] \quad (2.43)$$

Die Deuterium- und Wasserstoffatomsignale können direkt nacheinander gemessen werden, das Verhältnis von  $[D]/[H]$  entspricht dem Verhältnis der Signalgrößen  $S_D/S_H$ . Hier bieten sich zwei Auswerteverfahren an:

- Messung von Dopplerprofilen aus D- und H-Atomen unter denselben Reaktionsbedingungen und Einsetzen in Gleichung (2.43).
- Messung der Dopplerprofile nach verschiedenen Reaktionszeiten  $\Delta t$ . Durch Auftragen von  $[D]/[H]$  gegen  $\Delta t$  wird eine Gerade erhalten, aus deren Steigung  $\sigma_R$  erhalten werden kann.

Auf diese Verfahren wird bei der Behandlung der Reaktion  $H + DCl$  genauer eingegangen werden (siehe Kapitel 4.3).

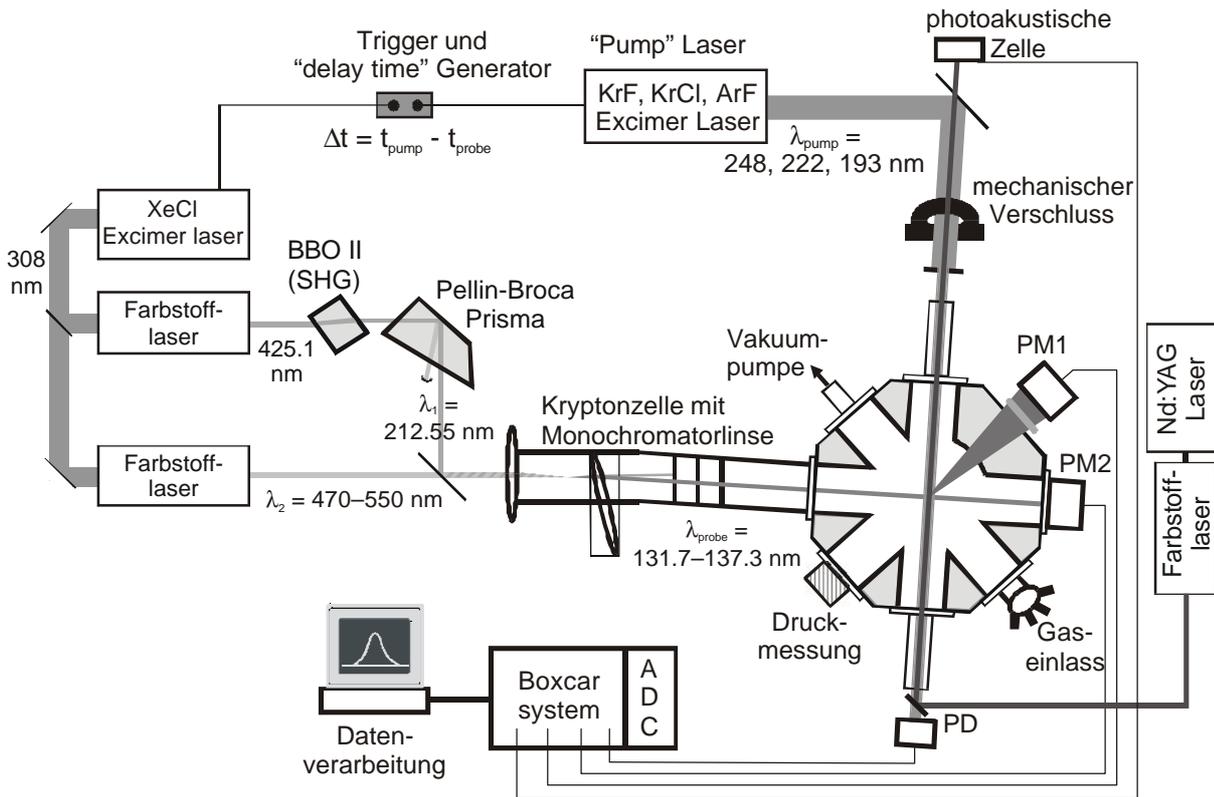
- <sup>1</sup> R.D. Levine, R.B. Bernstein, *Molekulare Reaktionsdynamik*, Teubner Studienbücher: Chemie, B.G. Teubner Stuttgart **1991**.
- <sup>2</sup> K.H. Homann, *Reaktionskinetik*, Grundzüge der Physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen, Band IV, Steinkopff Darmstadt **1975**.
- <sup>3</sup> L. Szilard, T.A. Chalmers, *Nature* **1934**, *134*, 462-470.
- <sup>4</sup> G.W. Flynn, R.E. Weston Jr., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1986**, *37*, 551-585.
- <sup>5</sup> R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics 1, University Press, Cambridge, **1993**.
- <sup>6</sup> R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 2<sup>nd</sup> Edition, Clarendon Press Oxford, **1991**.
- <sup>7</sup> W. Demtröder, *Laser spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> enlarged Edition, Springer Berlin Heidelberg New York, **1998**.
- <sup>8</sup> A.C. Eckbreth, *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Combustion Science and Technology Book Series Vol. 3, Gordon and Breach Publishers, The Netherlands, **1996**.
- <sup>9</sup> W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Glennon, *Atomic Transition Probabilities (H through Ne - A Critical Data Compilation)* Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.), NSRDS-NBS 4, Vol. I, **1966**; W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Glennon, *Atomic Transition Probabilities (Na through Ca - A Critical Data Compilation)* Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.), NSRDS-NBS 4, Vol. II, **1966**; J. R. Fuhr and W. L. Wiese, *Atomic Transition Probabilities*, published in the *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th Edition, edited by D. R. Lide (CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1998).
- <sup>10</sup> J. Park, N. Shafer, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7861-7871.
- <sup>11</sup> H. Okabe, *Photochemistry of small molecules*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York **1978**.
- <sup>12</sup> S.J. Riley, K.R. Wilson, *Disc. Faraday Soc.* **1972**, *53*, 132-146.
- <sup>13</sup> A.F. Tuck, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1977**, *73*, 689-708.
- <sup>14</sup> T.J. Muckermann, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 179-185.
- <sup>15</sup> W. Yi, R. Bersohn, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *206*, 365-368.
- <sup>16</sup> K.-H. Gericke, M. Lock, F.J. Comes, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 427-431.
- <sup>17</sup> K. Kleinermanns, J. Wolfrum, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1446-1450.
- <sup>18</sup> A. Jacobs, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1936-1945.

### 3 Das verwendete Messsystem

#### 3.1 Die Reaktionszelle

Die bimolekularen Reaktionen und Photodissoziationen werden in einem Strömungsreaktor durchgeführt. Die Laserrepetitionsrate (6 Hz bei den meisten Untersuchungen, 10 Hz bei den Experimenten, in denen ein Nd:YAG-Laser verwendet wurde) und die Flussgeschwindigkeiten der Gase ( $> 15$  cm/s) gewährleisten eine Erneuerung der Reaktionsmischung von Laserpuls zu Laserpuls, um Nebenreaktionen mit Reaktionsprodukten zu vermeiden. Die Zelle ist aus Edelstahl gefertigt und besitzt optische Zugänge für den Pump- und den Nachweislaser, außerdem für die Detektoren, für die Gaszufuhr und -abfuhr (mit Hilfe einer durch eine Kühlfalle vor Verunreinigungen geschützten Vakuumpumpe). Die Gase werden in einem Behälter vorgemischt, bevor sie die Reaktionszelle durchströmen. Der Gasfluss wird durch Nadelventile geregelt, wenn nur ein Gas in der Zelle vorhanden ist, und durch Massendurchflussregler (*mass flow controller*, MFC), wenn mehrere Gase verwendet werden. Über den Gesamtdruck, der in der Zelle herrscht, sind die Partialdrücke der verschiedenen Gase dann bekannt. In Abbildung 3.1 ist die Apparatur schematisch dargestellt.

Die Intensität der VUV-Strahlung ist nicht konstant, sondern schwankt während der Messung eines Dopplerprofils und nimmt häufig im Laufe eines Experiments ab. Deshalb muss die Intensität der Strahlung zu jedem Zeitpunkt der Messung protokolliert werden, um das gemessene Signal auf die entsprechende VUV-Intensität normieren zu können. Bei der Lyman- $\alpha$  Strahlung variiert die Intensität unter bestimmten Bedingungen zusätzlich mit der Wellenlänge. Im Zentrum des Wasserstoff Lyman- $\alpha$  Übergangs wird ein Teil der Strahlung schon auf dem Weg zur Reaktionszelle absorbiert. Diese Absorption wird auf Verunreinigungen der Gase in der Kryptonzelle durch Wasser zurückgeführt.<sup>1</sup> Der Einbau einer Kühlfalle zur Vorreinigung der Gase bringt eine kaum sichtbare Verbesserung. Auspumpen der Kryptonzelle und der Gasleitungen, wenn sie nicht in Gebrauch sind und möglichst über Nacht, kann die Situation so weit verbessern, dass die Lyman- $\alpha$ -Strahlung über den gesamten Wellenlängenbereich des Übergangs konstant ist.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der verwendeten Apparatur. Der Strömungsreaktor befindet sich unten rechts in der Skizze. Hier kreuzen sich Photolyse- (*pump*) und Nachweislaserstrahl (*probe*) im rechten Winkel. Senkrecht dazu wird die laserinduzierte Fluoreszenz gemessen. PM: Photomultiplier, PD: Photodiode, ACD: Analog-Digitalwandler, SHG: Frequenzverdoppler-Kristall (*second harmonic generation*).

Der Photolyselaser- (Pumplaser-) und der Nachweislaserstrahl treffen im rechten Winkel aufeinander. Photolysiert wird mit Excimerlasern (*Lambda Physik, EMG 102 MSC*: 222 nm und *LPX 205i*: 193 nm oder 248 nm). Um der typischen Divergenz der Excimerlaserstrahlung entgegen zu wirken, wird direkt am Laserausgang eine Sammellinse mit 5 m Brennweite eingesetzt. Mit einer Irisblende wird ein homogener Teil des Excimerlaserprofils ausgeschnitten. Zusätzlich wird der Strahl mit Hilfe einer 1 m Sammellinse in das Reaktionsvolumen fokussiert. Im Bereich der Überlappung beträgt der Querschnitt des Excimerstrahls 2x5 mm. Der Durchmesser des VUV-Nachweislaserstrahls ist etwa 2 – 3 mm. Das eigentliche Überlappungsvolumen beträgt also nur wenige Kubikmillimeter. Die laserinduzierte Fluoreszenz wird über Bandpass-Filter, deren Transmissionsmaximum im Bereich der beobachteten Atomlinie liegen (*ARC-model 130-B-1D* und *122-VN-1D*), mit einem *solar-blind* PMT gemessen. Dieser ist so nah an des Reaktionsvolumen herangebracht,

dass keine Abbildungsoptik verwendet werden muss. Wegen der geringen Transmission der für den VUV-Bereich gängigen Materialien ist es von Vorteil, keine zusätzlichen optischen Komponenten einzubauen, die das Fluoreszenzsignal weiter abschwächen würden.

Die VUV-Laserstrahlung wird von den meisten verwendeten Chemikalien stark absorbiert. Werden dabei die gleichen Atome generiert, die auch durch die UV-Photolyse erzeugt und nachgewiesen werden sollen, wird die LIF-Messung gestört. In diesem Fall wird ein Hintergrundsignal beobachtet, das quadratisch von der VUV-Intensität abhängt. Die quadratische Abhängigkeit wird durch die (1+1) Natur des Vorgangs begründet: ein Photon für die Dissoziation und ein Photon für den Nachweis. Innerhalb desselben Laserpulses wird also ein Molekül fragmentiert und das Produktatom nachgewiesen. Um dieses Hintergrundsignal vom eigentlichen Messsignal separieren zu können, ist ein mechanischer Verschluss im UV-Strahlengang eingebaut. Es werden Messungen abwechselnd mit geöffnetem und geschlossenem Verschluss durchgeführt. Bei geöffnetem wird die Gesamtfluoreszenz aus UV-Photolyseproduktatomen und VUV-Selbstphotolyseproduktatomen detektiert, während bei geschlossenem Verschluss nur die VUV-Selbstphotolyseproduktatome zum Messsignal beitragen. Durch Subtraktion der Signale wird das eigentlich gewünschte Messsignal erhalten. Dabei wird für jeden Wellenlängenschritt des Dopplerprofils ein über 10 – 50 Laserschüsse gemitteltes Signal mit geöffnetem und geschlossenen Verschluss gemessen. Punkt für Punkt wird dann die Hintergrundkorrektur durchgeführt.

Die Selbstphotolyse ermöglicht aber auch Untersuchungen der Photodissoziation bei der entsprechenden VUV-Wellenlänge. In diesem Fall wird kein separater Photolyselaser verwendet, der VUV-Laser dient dann nicht nur als Nachweislaser, sondern auch als Pumplaser.

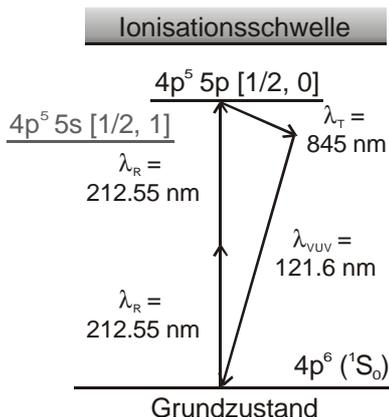
### ***3.2 Das VUV-Lasersystem***

Für den Nachweis von Atomen mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie wird wegen der energetisch großen Abstände zwischen den elektronischen Zuständen ( $\Delta E$  (H [ $1s^2S \rightarrow 2p^2P$ ])  $\sim 10.2$  eV,  $\Delta E$  ([Cl]  $3p^2P \rightarrow 4s^2P$ )  $\sim 9.2$  eV) Laserstrahlung im vakuumultravioletten (VUV) Spektralbereich benötigt. Die Strahlung muss über einen bestimmten Wellenlängenbereich abstimmbar, schmalbandig und gepulst sein. Diese Anforderungen werden von kommerziellen Lasern nicht erfüllt, weshalb ein komplexes Lasersystem verwendet wird, das mit Hilfe nichtlinearer optischer Prozesse die Generierung

der VUV-Laserstrahlung ermöglicht. Das System soll im Folgenden kurz erläutert werden. Für eine detailliertere Beschreibung bezüglich des Aufbaus wird auf die Darstellung von Koppe hingewiesen.<sup>1</sup>

Die erforderliche VUV-Laserstrahlung wird mit Hilfe der Vierwellen-Frequenzmischung in Krypton nach der Methode von Wallenstein erzeugt.<sup>2</sup> Unter Vierwellenmischung versteht man die nicht-lineare optische Wechselwirkung mehrerer Lichtfelder mit einem Medium, wodurch ein neues Lichtfeld mit anderer Frequenz generiert wird. Es gibt drei mögliche Vierwellenmischungsschemata: Summenfrequenzmischung ( $\nu_4 = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ), Summendifferenzmischung ( $\nu_4 = \nu_1 + \nu_2 - \nu_3$ ) und Differenzmischung ( $\nu_4 = \nu_1 - \nu_2 - \nu_3$ ). Von Bjorklund wurde gezeigt, dass sich insbesondere die Summendifferenzmischung zur Generierung von abstimmbarer VUV-Strahlung eignet.<sup>3</sup> Nichtresonante Mischungsschemata haben eine geringe Konversionseffizienz im Bereich von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$ . Durch Abstimmen der Summenfrequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  auf eine Zwei-Photonenresonanz im optischen Medium ( $\nu_1 = \nu_2$ ) kann eine Verstärkung um den Faktor 10 bis 100 erzielt werden. Das zu verwendende Mischungsschema lautet dann:  $\nu_{\text{VUV}} = 2\nu_{\text{R}} - \nu_{\text{T}}$  (R: resonant, T: abstimmbar, *tunable*).

In Abbildung 3.2 ist das Schema zur Generierung der VUV-Strahlung dargestellt. Mit einem Excimerlaser (*Lambda Physik, LPX 210i*, 308 nm) werden simultan zwei Farbstofflaser gepumpt. Der erste (*Lambda Physik, FL2002*) emittiert bei ~425.1 nm (Farbstoff Coumarin 120) und seine Frequenz wird mit Hilfe eines  $\beta$ -Bariumborat(BBOII)-Kristalls verdoppelt (*second harmonic generation, SHG*, Pulsenergie 0.2 bis 0.9 mJ). Die Wellenlänge dieses Lasers ist durch den Vierwellenmischprozess in Krypton festgelegt ( $\nu_{\text{R}}$ ) und wird während der Messungen nicht variiert. Zur Abtrennung der Fundamentalen wird ein Pellin-Broca-Prisma eingesetzt. Ein zweiter Farbstofflaser (*Lambda Physik, Scanmate2*) liefert abstimmbare Laserstrahlung ( $\nu_{\text{T}}$ ) im sichtbaren Bereich für den Nachweis von Chloratomen (Coumarin 307, ~500 nm) und im infraroten Bereich für den Nachweis von Wasserstoff- und Deuteriumatomen (Styryl 9, ~845 nm) mit Pulsenergien von 1 bis 3 mJ. Mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels werden diese beiden Laserstrahlen überlagert und durch eine Quarzlinse in die Kryptonzelle fokussiert (siehe auch Abbildung 3.1). Für den nichtlinearen optischen Prozess ist es außerordentlich wichtig, dass die Strahlen genau überlagert sind und in demselben Punkt fokussiert werden. Um dies zu erreichen, ist der Strahlengang und der Fokus des abstimmbaren Lasers mit Hilfe eines Teleskops aus Zerstreungs- und Sammellinse verschiebbar.



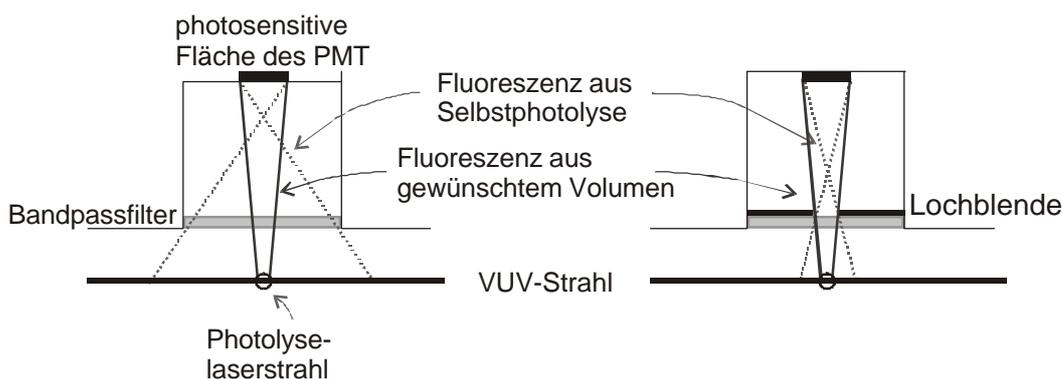
**Abbildung 3.2:** Auszug aus dem Krypton-Termschema. Die Pfeile zeigen die resonanzverstärkte Summendifferenzmischung ( $\nu_{VUV} = 2\nu_R - \nu_T$ ) zur Erzeugung von VUV-Strahlung am Beispiel der Wasserstoff-Lyman- $\alpha$ -Wellenlänge (121.6 nm).<sup>2</sup>

Für den Nachweis der Chloratome ( $\sim 135 \text{ nm}$ ) wird die Kryptonzelle mit einem Druck von 18 bis 23 mbar Krypton gefüllt. Krypton ist im Bereich von 120 bis 123 nm negativ dispers. Deshalb wird bei der Generierung von Wellenlängen um 121.6 nm für den Nachweis von Wasserstoff- und Deuteriumatomen Argon zugegeben, das positiv dispers ist und so eine optimale Phasenanpassung ermöglicht. Die maximale VUV-Energie ergibt sich bei einem Partialdruckverhältnis  $p_{Kr}/p_{Ar}$  von 1 : 4. Der Gesamtdruck liegt bei 200 bis 250 mbar.

Werden alle Phasenbedingungen erfüllt, wird VUV-Laserstrahlung generiert. Diese breitet sich in derselben Richtung aus wie die Fundamentalen. Während die Strahlung des zweiten Lasers im sichtbaren oder infraroten Bereich im Allgemeinen keinen Einfluss auf die Messungen hat, muss die UV-Komponente sorgfältig vom VUV-Strahl separiert werden, um unerwünschte und störende Photodissoziationen bei dieser Wellenlänge zu vermeiden. Dazu wird eine  $MgF_2$ -Fokussierlinse (Linsenmonochromator) randnah durchstrahlt. Sie wirkt wegen der chromatischen Abberation unterschiedlich brechend auf die UV- und VUV-Strahlung und fokussiert gleichzeitig die Strahlen. Am Ort des Fokus der VUV-Strahlung ist eine Blende eingebaut, wodurch die UV-Strahlen blockiert werden und die VUV-Strahlen passieren können. Die Divergenz der VUV-Strahlung hinter der Monochromatorlinse wird durch eine weitere Sammellinse kompensiert. Alle optischen Komponenten, die für VUV-Strahlung transparent sein sollen, müssen aus  $MgF_2$  oder LiF gefertigt sein. Wegen der Hygroskopie des LiF wird meist  $MgF_2$  eingesetzt.

### 3.3 Modifizierung der Apparatur für geringe Signalintensitäten

In Experimenten, bei denen nur eine geringe LIF-Signalintensität erwartet wird, reicht die Subtraktionsmethode nicht aus, um das Messsignal vom Hintergrundsignal zu trennen. Dies ist der Fall, wenn das LIF-Signal mehr als eine Größenordnung kleiner ist als das Signal der Selbstphotolyse. Die meisten in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen dieses Problem nicht. Allerdings tritt das Problem in den Arbeiten zur Untersuchung der Photodissoziation von schwingungsangeregtem Wasser auf. Da die Anregungseffizienz des dritten Obertons von  $\text{H}_2\text{O}$  sehr gering ist, wird in der Zelle bei relativ hohen Wasserdampfdrücken (100 – 150 mTorr) gearbeitet. Der Absorptionsquerschnitt von Wasser ist bei der Lyman- $\alpha$  Wellenlänge mit  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ly-}\alpha} = 1.6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  so groß, dass hohe Konzentrationen an Wasserstoffatomen aus der Selbstphotolyse beobachtet werden. Ein kleines Signal aus der eigentlichen Photolyse von schwingungsangeregtem Wasser kann auf diesem Hintergrund nicht ausgemacht werden. Die Fluoreszenz aus der gewünschten Reaktion stammt nur aus einem Volumen von wenigen Kubikmillimetern (s.o.). VUV-Selbstphotolyse tritt aber entlang des ganzen VUV-Strahls in der Zelle auf. Der Anteil dieser Fluoreszenz, der im Sichtbereich des PMT liegt, trägt zum unerwünschten Hintergrundsignal bei. Das Beobachtungsvolumen des Hintergrunds ist um ein Vielfaches größer als das Überlappungsvolumen von Anregungs- und Nachweislaser im Zweifarbenexperiment. Die folgende Abbildung soll das Problem verdeutlichen.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung des Beobachtungsvolumens des PMT. Links ist das Volumen, in dem Selbstphotolyse verursacht wird, viel größer als das Reaktionsvolumen. Nach Einbau einer Lochblende ist der Anteil des Selbstphotolysesignals am Gesamtsignal stark reduziert (rechts).

Um das unerwünschte Fluoreszenzsignal aus der Selbstphotolyse gegenüber dem Signal aus der zu beobachtenden Reaktion abzuschwächen, wurde direkt hinter dem Bandpassfilter eine Blende eingebaut, deren Öffnung so gewählt ist, dass ein möglichst geringer Teil der gewünschten Fluoreszenz aber ein Großteil des Hintergrunds blockiert wird. Durch den Einbau der Blende konnte das Hintergrundsignal stark reduziert werden. Bei der 193 nm-Photolyse von Wasser wurde eine Verbesserung des Verhältnisses von Signal aus 193 nm zu Signal aus Selbstphotolyse von etwa 1 : 4 auf 4 : 1 umgekehrt. Mit dieser Methode gelingt es, bei sehr niedrigen VUV-Laserintensitäten und durch geeignete Wahl der Messbedingungen Atomkonzentrationen von bis zu  $1 \cdot 10^{10}$  Teilchen/cm<sup>3</sup> nachzuweisen.

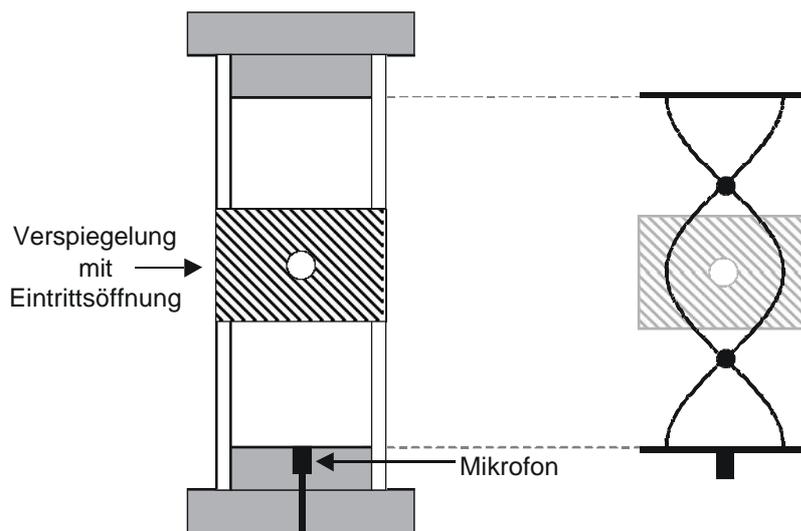
### **3.4 Arbeiten mit hoch schwingungsangeregtem Wasser**

Für die Arbeiten mit selektiv hoch schwingungsangeregtem Wasser wurde die Apparatur erweitert. Die Strahlung eines Nd:YAG (*Spectra Physics: Quanta Ray GCR-3*) gepumpten Farbstofflasers (*Sirah: Precision Scan*), der schmalbandige, abstimmbare Laserstrahlung im Wellenlängenbereich um 720 nm (*Farbstoff Pyridin 2*) liefert, wird in die Reaktionszelle so eingekoppelt, dass sie antiparallel zum Photolyaselaser die Zelle durchläuft. Eine Sammellinse mit einer Brennweite von 500 mm fokussiert die Strahlung in das Zentrum der Zelle, wo der Strahl den VUV-Nachweislaserstrahl kreuzt.

Um eine optimale Überlappung der drei beteiligten Strahlen herzustellen, wird zuerst mit mehreren Blenden ein kleiner Teil von etwa 2 mm Durchmesser des Excimerlaserprofils ausgeschnitten. Bei der Photolyse von Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) bei 248 nm entstehen schnelle Wasserstoffatome ( $v = 14300$  m/s), weshalb das gemessene Dopplerprofil ein gutes Maß für die Qualität des Überlappungsvolumens zwischen Photolyaselaser und VUV-Nachweislaser darstellt. Durch Justage der Blenden wird der Strahlengang gesucht, der ein optimales Dopplerprofil liefert. Der Laserstrahl, der der Schwingungsanregung dient, wird daraufhin mit dem Excimerlaserstrahl zur Deckung gebracht. Durch diese Vorgehensweise wird sichergestellt, dass die Schwingungsanregung und die Photolyse entlang einer Linie in der Reaktionszelle stattfinden, die der Nachweislaser senkrecht dazu durchkreuzt.

Um sicherzustellen, dass die Wellenlänge des Anregungslasers genau einem Schwingungs-Rotationsübergang des Wassers entspricht, wird der Strahl nach Passieren der Zelle in eine photoakustische Zelle gelenkt (zum Prinzip der photoakustischen Spektroskopie siehe Kapitel 8.1.3). Sie besteht aus einem 85 mm langen Quarzrohr mit einem Durchmesser von 25 mm,

das an beiden Enden durch eine Messingplatte verschlossen ist (siehe Abbildung 3.4). In einer von diesen befindet sich ein Electret-Mikrofon, das mit einer Spannung von 10 V versorgt wird. Das Rohr hat in der Mitte eine 15 mm breite Aluminiumverspiegelung mit einer kleinen Aussparung, durch die der Laserstrahl eingekoppelt wird. Der Strahl wird nicht senkrecht in die Zelle gestrahlt, sondern leicht versetzt, um Vielfachreflektionen in der Zelle zur Erhöhung der Sensitivität zu ermöglichen. Die Resonanzfrequenz der Zelle beträgt 4 kHz.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der verwendeten photoakustischen Zelle. Sie besteht aus einem Quarzrohr, das an beiden Enden verschlossen ist. In einem Ende sitzt das Mikrofon. Der Laserstrahl wird in der Mitte des Rohrs, wo es 20 mm breit verspiegelt ist, eingekoppelt. Rechts ist die in der Zelle angeregte Schwingung dargestellt.

<sup>1</sup> S. Koppe, Dissertation Universität Heidelberg, **1993**.

<sup>2</sup> R. Wallenstein in: A. C. P. Alves, J. M. Brown, J. M. Hollas (Eds.), *Frontiers of Laser Spectroscopy of Gases*, Kluwer, Dordrecht, **1988**.

<sup>3</sup> G.C. Bjorklund, IEEE J. Quantum Electron. **1983**, *QU-19*, 194.

## 4 Das H + DCI Reaktionssystem

Die Reaktion  $\text{H} + \text{HCl}$  und die Rückreaktion  $\text{Cl} + \text{H}_2$  spielten eine zentrale Rolle in der Entwicklung der chemischen Kinetik.<sup>1</sup> Erste Untersuchungen zur Reaktion von Chlor mit Wasserstoff wurden bereits Mitte des letzten Jahrhunderts von Bunsen und Roscoe durchgeführt.<sup>2</sup> Die grundlegenden experimentellen Arbeiten zur „photochemischen Bildung von Chlorwasserstoff“ von Bodenstein und Dux<sup>3</sup> führten schließlich zur Entwicklung eines Kettenreaktionsmechanismus durch Nernst, in dem freie Chloratome als Träger der Kettenreaktion formuliert wurden.<sup>4</sup>

Die Kinetik der Elementarreaktionen  $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{Produkte}$  wurde eingehend in einem weiten Temperaturbereich von 195 K  $T$  1200 K untersucht<sup>5</sup> und der Einfluss von selektiver Schwingungsanregung des HCl auf die Reaktionsgeschwindigkeit erforscht<sup>6</sup>. Die Rückreaktion  $\text{Cl} + \text{H}_2$  war ebenfalls Gegenstand zahlreicher kinetischer Untersuchungen im Temperaturbereich von 199 K  $T$  3020 K. Die Verfügbarkeit von immer genaueren Potentialflächen (G3<sup>7</sup>, BW1 und BW2<sup>8</sup>, CWad<sup>9</sup>) erlaubt den Vergleich von berechneten mit experimentellen Geschwindigkeitskoeffizienten. Hier zeigen sich über weite Temperaturbereiche gute Übereinstimmungen.<sup>10,11</sup>

Die molekulare Reaktionsdynamik der Reaktion  $\text{Cl} + \text{H}_2/\text{D}_2/\text{HD}$  wurde sowohl für translations- und spin-bahnangeregte Chloratome als auch für zustandselektiv schwingungs- und rotationsangeregte  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  und HD Reaktanden untersucht.<sup>12,13,14</sup> Die Winkelverteilung des Produkts HCl und die Flugzeitspektren für verschiedene Streuwinkel für die Reaktion  $\text{Cl} + \text{H}_2$  ( $v = 0$ ) werden durch quantenmechanische Streurechnungen und quasiklassische Trajektorienrechnungen (QCT, *quasiclassical trajectory*) gut auf der G3 Fläche wiedergegeben. Für das Isotopenverzweungsverhältnis der Produktkanäle  $\text{H} + \text{DCI}$  und  $\text{D} + \text{HCl}$  für die  $\text{Cl} + \text{HD}$  Reaktion sagen die Berechnungen auf dieser Fläche etwa die gleiche Wahrscheinlichkeit voraus, während experimentelle Untersuchungen eine deutliche Präferenz für den  $\text{H} + \text{DCI}$  Kanal zeigen. Quantenmechanische Streurechnungen auf den BW-Flächen dagegen ergeben ein Verzweungsverhältnis, das gut mit den Ergebnissen der Experimente übereinstimmt.

Die Untersuchungen zur Dynamik der Reaktionen  $\text{Cl} + \text{H}_2/\text{D}_2/\text{HD}$  wurden bei kleinen Stoßenergien durchgeführt und liefern daher Informationen über die Region der Potentialflächen in der Nähe der Reaktionsschwelle. Weniger Informationen gibt es hingegen

über hohe Stoßenergien auf den Potentialflächen. Mit Hilfe von translationsangeregten Wasserstoffatomen können für das H + DCI Reaktionssystem Stoßenergien von 1.0 – 1.7 eV erreicht werden. Dieses Reaktionssystem setzt sich aus drei Teilreaktionen zusammen:



Die Reaktion R4.1 ist der adiabatische und Reaktion R4.2 der nichtadiabatische H-Atomabstraktionskanal. Reaktion R4.3 repräsentiert den Isotopenaustauschkanal. Für den adiabatischen Abstraktionskanal und den Isotopenaustauschkanal wurden von J.C. Polanyi et al. für verschiedene Stoßenergien absolute Reaktionsquerschnitte gemessen.<sup>15</sup> Die Bildung von spin-bahnangeregten  $\text{Cl}^*({}^2\text{P}_{1/2})$  über den nicht-adiabatischen Reaktionskanal konnte aber nicht beobachtet werden. Deshalb wurde für diesen Kanal nur eine obere Grenze angegeben. Für Reaktion R4.1 sind die Übereinstimmungen mit QCT-Rechnungen auf der G3-Fläche gut, für Reaktion R4.3 zeigen sich hingegen große Abweichungen.

In der vorliegenden Arbeit konnten erstmals für den nicht-adiabatischen Reaktionskanal R4.2 absolute Reaktionsquerschnitte gemessen und die Energieabhängigkeit des Spin-Bahnverzweungsverhältnisses  $[\text{Cl}^*]/([\text{Cl}] + [\text{Cl}^*])$  aus der Abstraktionsreaktion ermittelt werden. Für den Isotopenaustauschkanal wurden absolute Reaktionsquerschnitte für zwei weitere Stoßenergien gemessen und mit Hilfe von Relaxationsmessungen die Reaktionsschwelle und die Anregungsfunktion des Austauschkanals ermittelt. Die Ergebnisse werden mit QCT-Rechnungen auf den G3 und BW Potentialflächen verglichen.

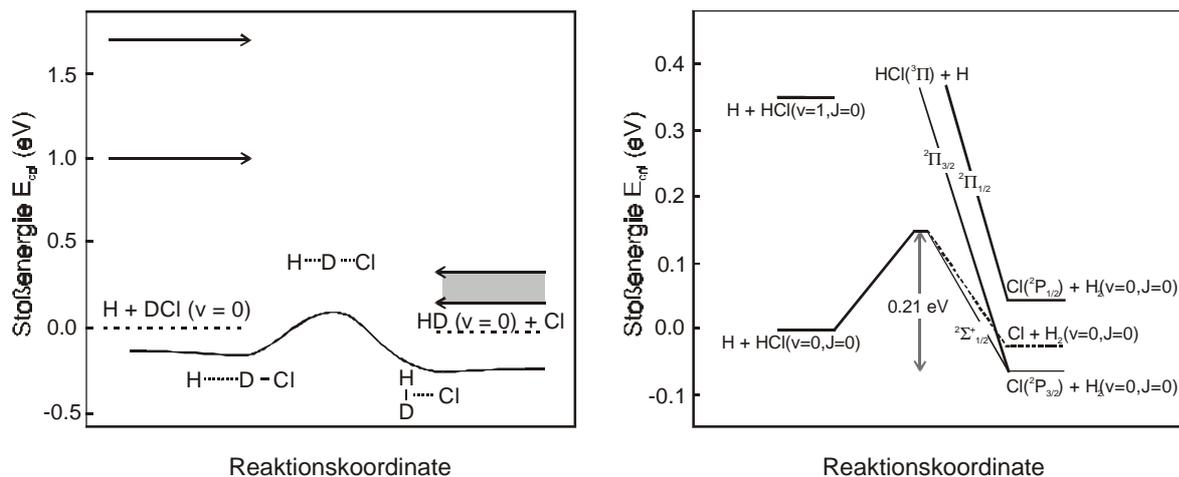
#### **4.1 Die Potentialflächen G3, BW1 und BW2, CWad**

Für die theoretische Untersuchung eines Reaktionssystems werden Potentialflächen benötigt. Eine der ersten Potentialflächen, die relativ gute Übereinstimmungen mit gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Abstraktionsreaktion R4.1 lieferte, war die semiempirische GSW Fläche von Stern, Persky und Klein.<sup>16</sup> Die Austauschreaktion R4.3 wurde jedoch sehr schlecht beschrieben. Schwenke et al.<sup>17</sup> entwickelten die GSW Fläche weiter zur GQQ Fläche durch Modifizierung im Bereich des Sattelpunktes. Unter

Beibehaltung der guten Beschreibung der Abstraktionsreaktion wurden die Ergebnisse für die Austauschreaktion verbessert. Für diese Fläche wurden Berechnungen für 13 H–Cl–H Geometrien und 5 Cl–H–H-Geometrien durchgeführt. Diese Potentialenergiefläche wurde modifiziert zur G3 Fläche.<sup>7</sup> Hierzu wurden *ab initio* Daten für die elektronische Struktur des H–Cl–H-Biegepotentials einbezogen. Insgesamt basiert die G3 Potentialfläche auf Berechnungen für 84 Geometrien, die alle nahe dem Sattelpunkt liegen.

Neuere *ab initio* Potentialenergieflächen für das ClH<sub>2</sub>–Reaktionssystem wurden von Bian und Werner eingeführt.<sup>8</sup> Sie beinhalten Berechnungen für 1200 verschiedene Geometrien mit genauesten Basissätzen, die alle wichtigen Regionen der Potentialfläche abdecken. Die Version BW1 der Potentialflächen basiert auf der bestmöglichen Kurvenanpassung der *ab initio* Punkte. Für Version BW2 wurden alle Korrelationsenergien mit einem konstanten Faktor skaliert, um die Dissoziationsenergien von HCl und H<sub>2</sub> besser wiederzugeben.

Die Region des Übergangszustands (Geometrien, Schwingungsfrequenzen und Barrierenhöhe) für die Cl–H<sub>2</sub> Abstraktionsreaktion ist auf der BW und der G3 Fläche sehr ähnlich. Auf beiden Flächen ist der Übergangszustand kollinear. Die Barriere der G3 Fläche ist aber etwas dünner. Große Unterschiede besitzen die beiden Flächen in den Reaktantentälern. Die G3 Fläche ist stark abstoßend für senkrechte Annäherungen des Chloratoms zum H<sub>2</sub>. Ganz im Gegenteil dazu sind die BW Flächen anziehend für große Abstände und haben ein van der Waals Minimum für eine T-förmige Geometrie. Im Produkttal verläuft der Pfad mit minimaler Energie auf beiden Flächen entlang kollinearere Geometrien. Allerdings hat die BW Fläche auch hier ein lokales Minimum im Gegensatz zu der G3 Fläche. Das Minimum entspricht einer kollinearen Konfiguration. Der Verlauf der potentiellen Energie entlang der Reaktionskoordinate für die BW2 Fläche ist in Abbildung 4.1 dargestellt.



**Abbildung 4.1:** Links: Potentialenergiediagramm für das  $H + DCI \rightarrow HD + Cl$  Reaktionssystem. Die Pfeile deuten die Energiebereiche an, in denen die Hinreaktion (von links nach rechts) und die Rückreaktion (von rechts nach links) untersucht wurden. Rechts: Die an der Reaktion  $Cl(^2P) + H_2$  beteiligten Potentialflächen.<sup>9</sup> Nur die energetisch am niedrigsten liegende korreliert mit den Produkten  $H + DCI$ .

Für die Austauschreaktion ist der Übergangszustand auf beiden Flächen kollinear. Auch hier besitzen die BW Flächen lokale Minima im Reaktanden- und Produkttal, die bei der G3 Fläche fehlen.

Alle bisherigen theoretischen Arbeiten basieren auf der Näherung, dass nur eine Potentialfläche die Reaktion bestimmt und dass die Spin-Bahnkopplung im Chloratom keine Rolle für die Dynamik der Reaktion spielt. An der Reaktion sind aber drei Potentialflächen beteiligt, von denen nur die am niedrigsten liegende mit dem elektronischen Grundzustand der Produkte  $H + HCl$  korreliert.<sup>9</sup> Die beiden anderen Flächen korrelieren mit  $HCl$  in einem elektronisch angeregten Zustand, der energetisch viel höher liegt. Die beteiligten Potentialflächen sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Zwischen dem spin-bahnangeregten Zustand des Chloratoms ( $Cl^* (^2P_{1/2})$ ) und dem elektronischen Grundzustand der Produkte besteht keine adiabatische Korrelation. Sowohl Untersuchungen von Lee et al.<sup>12</sup> für die Reaktion  $Cl^* + H_2$ , als auch Ergebnisse der vorliegenden Arbeit für die Bildung von  $Cl^*$  aus der Reaktion von Wasserstoffatomen mit Deuteriumchlorid<sup>18</sup> zeigen jedoch, dass die adiabatische Näherung für dieses Reaktionssystem nicht gültig ist und es zu nicht-adiabatischen Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Potentialflächen kommt. Werner et al. entwickelten eine Kombination von Potentialflächen unter Einbeziehung der Kopplung zwischen der reaktiven adiabatischen Potentialfläche  $CWad$  mit den beiden abstoßenden

Potentialflächen.<sup>9</sup> Erste quantenmechanische Streurechnungen sagen hier eine deutlich höhere Reaktivität für die adiabatische Reaktion  $\text{Cl} + \text{H}_2$  als für die nicht-adiabatische Reaktion  $\text{Cl}^* + \text{H}_2$  voraus. Ganz im Gegensatz dazu stehen experimentelle Ergebnisse von Lee et al.<sup>12</sup>, die überraschenderweise eine höhere Reaktivität für den adiabatisch nicht erlaubten Kanal zeigen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit für die Abstraktionsreaktion  $\text{H} + \text{DCl} \rightarrow \text{HD} + \text{Cl}/\text{Cl}^*$  erlauben einen Vergleich der Reaktionsquerschnitte mit Berechnungen auf den oben erwähnten Potentialflächen G3, BW1 und BW2.

#### 4.2 Absolute Reaktionsquerschnitte für die Reaktion $\text{H} + \text{DCl} \rightarrow \text{HD} + \text{Cl}$ und Spin-Bahnverzweigungsverhältnis $\text{Cl}^*/\text{Cl} + \text{Cl}^*$

Absolute Reaktionsquerschnitte  $\sigma_R$  und Chloratom-Spin-Bahnverzweigungsverhältnisse  $[\text{Cl}^*]/([\text{Cl}] + [\text{Cl}^*])$  der Reaktion  $\text{H} + \text{DCl} \rightarrow \text{HD} + \text{Cl}/\text{Cl}^*$  wurden für drei Stoßenergien gemessen ( $E_{\text{col}} = 1.0 \text{ eV}$ ,  $1.4 \text{ eV}$  und  $1.7 \text{ eV}$ ).

##### 4.2.1 Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der eingangs beschriebenen „pump and probe“ Methode im Strömungsreaktor durchgeführt. Vorläufermoleküle für die Generierung von translationsangeregten Wasserstoffatomen waren Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ , UCAR, Reinheit 99.99 %) und Bromwasserstoff ( $\text{HBr}$ , Messer Griesheim, Reinheit 99.8 %). Die Kombination mit verschiedenen Photolyaselaserwellenlängen ergibt folgende Stoßenergien im H–DCl-Schwerpunktsystem:

Vorläufermolekül	Photolysewellenlänge	$E_{\text{cm}} = E_{\text{col}}$
$\text{H}_2\text{S}$	248 nm	1.0 eV
$\text{H}_2\text{S}$	222 nm	1.4 eV
$\text{HBr}$	222 nm	1.7 eV

Die Vorläufergase wurden mit Deuteriumchlorid ( $\text{DCl}$ , Sigma Aldrich, Reinheit 99% Atom D) vorgemischt und bei Raumtemperatur durch die Reaktionszelle gepumpt. Der

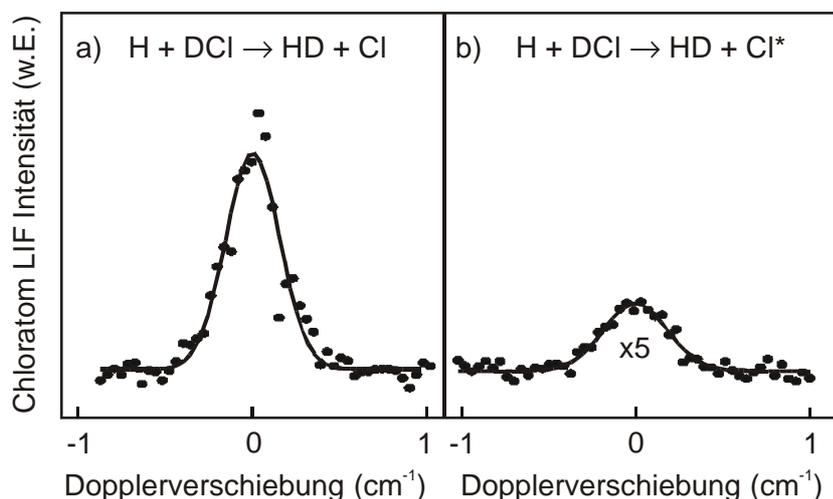
Gesamtdruck betrug 40 – 100 mTorr bei einem Partialdruckverhältnis  $p_{\text{H}_2\text{S}} : p_{\text{DCI}}$  und  $p_{\text{HBr}} : p_{\text{DCI}}$  von 1 : 2 bis 1 : 3. Die Reaktionszeit  $\Delta t$  betrug 90 – 170 ns.

#### 4.2.2 Spin-Bahnverzweigungsverhältnis der Chlorproduktatome

Das Verzweigungsverhältnis der beiden spin-bahngekoppelten Zustände  $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$  und  $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$  ist ein Maß für den Einfluss nicht-adiabatischer Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Potentialflächen auf den Reaktionsverlauf.

Bei jeweils einer Stoßenergie wurden abwechselnd Dopplerprofile von Cl und  $\text{Cl}^*$  aus der Abstraktionsreaktion gemessen. Die für die laserinduzierte Fluoreszenz verwendeten Übergänge besitzen unterschiedliche Oszillatorstärken (siehe Abbildung 2.3), weshalb für eine quantitative Auswertung die Fläche unter den Dopplerprofilen auf diese Größen normiert werden muss. Für die Cl- und  $\text{Cl}^*$ -Dopplerprofile gilt bei Messung unter identischen Reaktionsbedingungen:

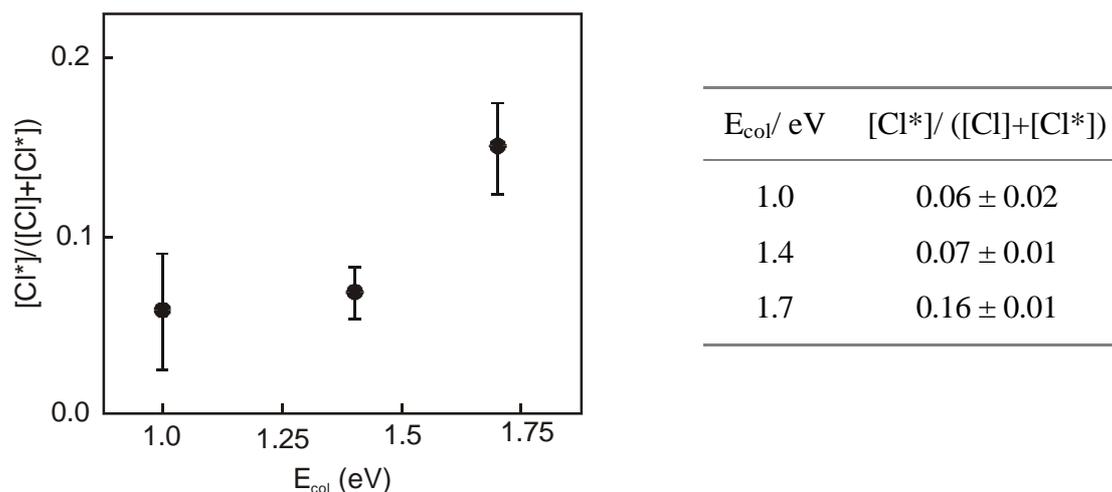
$$\frac{[\text{Cl}^*]}{[\text{Cl}]} = \frac{S_{\text{Cl}^*}}{S_{\text{Cl}}} \cdot \frac{f_{\text{Cl}}}{f_{\text{Cl}^*}} \quad (4.1)$$



**Abbildung 4.2:** Dopplerprofile der Cl (a) und  $\text{Cl}^*$  (b) Produktatome. Die gemessenen LIF-Intensitäten sind gegen die Dopplerverschiebung aufgetragen. Die Linienmitte entspricht dem  $(4s^2\text{P}_{3/2} \leftarrow 3p^2\text{P}_{3/2})$  Übergang der Cl- und dem  $(4s^2\text{P}_{1/2} \leftarrow 3p^2\text{P}_{1/2})$  Übergang der  $\text{Cl}^*$ -Atome.

Daraus erhält man das gesuchte Spin-Bahnverzweigungsverhältnis  $[Cl^*]/([Cl]+[Cl^*])$ . In Abbildung 4.2 sind die Cl- und Cl\*-Dopplerprofile für eine Stoßenergie von 1.4 eV dargestellt.

Der nicht-adiabatische Reaktionskanal spielt für die drei untersuchten Stoßenergien nur eine untergeordnete Rolle. Allerdings steigt seine Beteiligung an der Reaktion mit zunehmender Stoßenergie. In Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

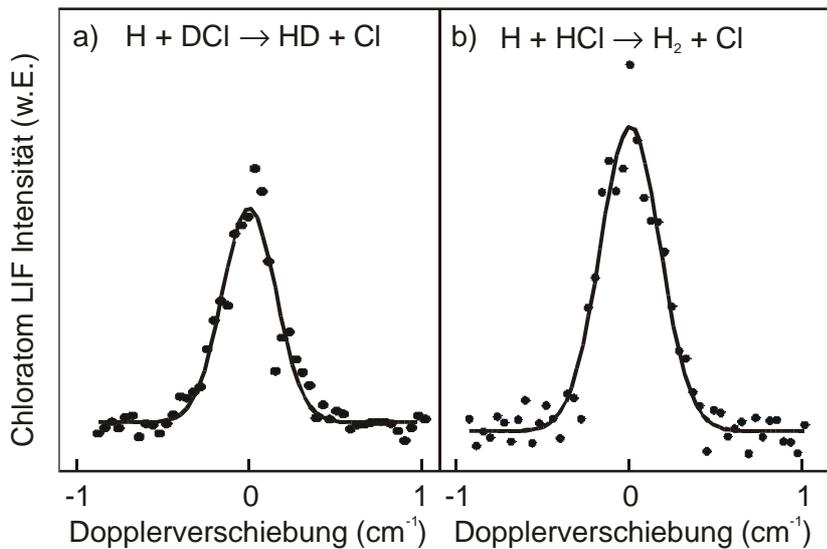


**Abbildung 4.3:** Abhängigkeit des gemessenen Spin-Bahnverzweigungsverhältnisses  $[Cl^*]/([Cl]+[Cl^*])$  von der Stoßenergie im H-DCI-Schwerpunktsystem.

Damit konnte erstmals das Spin-Bahnverzweigungsverhältnis und seine Energieabhängigkeit gemessen werden. Die Messungen von Polanyi et al.<sup>15</sup> hingegen lassen nur eine Abschätzung des Verzweigungsverhältnisses aus den gemessenen Reaktionsquerschnitten zu. Es kann ein Verzweigungsverhältnis von 0.1 abgeleitet werden, das im Bereich  $E_{col} = 1.2 - 1.8$  eV nicht energieabhängig ist. Die Messung der Spin-Bahnverzweigungsverhältnisse macht deutlich, dass der nicht-adiabatische Reaktionskanal insbesondere für höhere Stoßenergien nicht vernachlässigt werden darf. In theoretischen Berechnungen müssen die Spin-Bahnkopplung und nicht-adiabatische Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Potentialflächen berücksichtigt werden. Die experimentellen Daten können für Vergleiche mit durch Berechnungen auf den neuen gekoppelten Potentialflächen von Werner et al.<sup>9</sup> erhaltenen Werten und damit zur Validierung dieser Flächen herangezogen werden.

4.2.3 Absolute Reaktionsquerschnitte für die Abstraktionsreaktion

Absolute Reaktionsquerschnitte für die Abstraktionsreaktion wurden durch Kalibration gegen die Reaktion  $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}/\text{Cl}^*$  gemessen, für die bei denselben Stoßenergien zuvor schon absolute Gesamtreaktionsquerschnitte gemessen worden waren.<sup>19,20</sup> Für die Kalibration wurden abwechselnd das Vorläufer/DCI- und das Vorläufer/HCl-Gemisch durch die Reaktionszelle geleitet.



**Abbildung 4.4:** Chloratom-Dopplerprofile aus der untersuchten Abstraktionsreaktion (a) und der Kalibrationsreaktion (b) bei einer Stoßenergie von 1.4 eV. Die Linienmitte entspricht dem ( $4s^2P_{3/2} \leftarrow 3p^2P_{3/2}$ ) Übergang der Chloratome ( $74225.8 \text{ cm}^{-1}$ ).

Durch Vergleich der beiden normierten, unter denselben experimentellen Bedingungen gemessenen Chloratomsignale erhält man unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Chloratom-Quantenausbeuten für den absoluten Gesamtreaktionsquerschnitt:

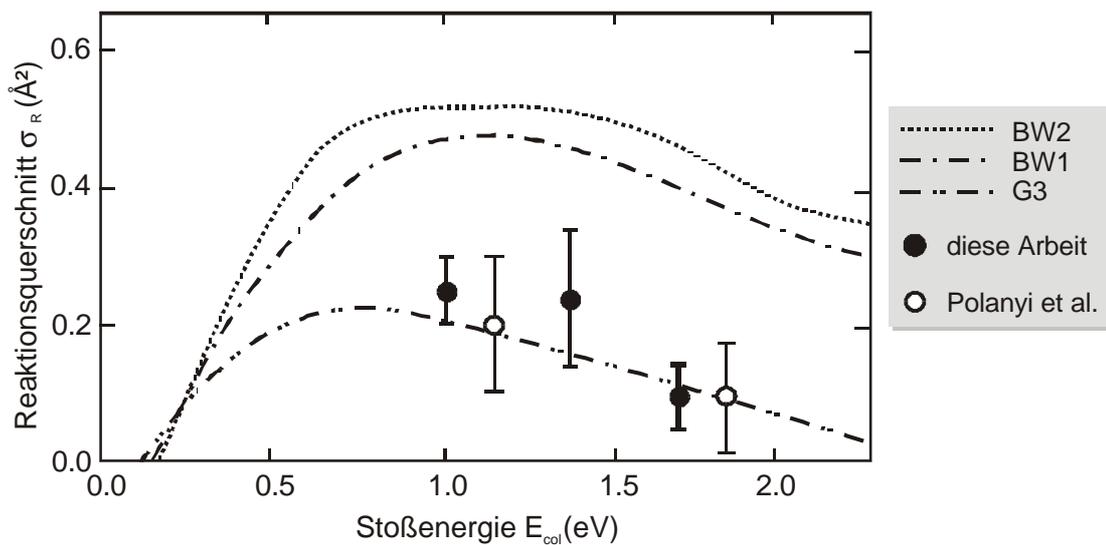
$$\sigma_R(\text{H} + \text{DCI}) = \frac{S_{\text{Cl}}(\text{H} + \text{DCI})}{S_{\text{Cl}}(\text{H} + \text{HCl})} \cdot \frac{\Phi_{\text{Cl}}(\text{H} + \text{HCl})}{\Phi_{\text{Cl}}(\text{H} + \text{DCI})} \cdot \sigma_R(\text{H} + \text{HCl}) \quad (4.2)$$

Die Reaktionsquerschnitte für die Reaktion  $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}/\text{Cl}^{*19}$ , die für die Kalibrierung verwendet wurden, und die aus der Auswertung von jeweils 10 Dopplerprofilen

daraus ermittelten Reaktionsquerschnitte für die Reaktion  $\text{H} + \text{DCI} \rightarrow \text{HD} + \text{Cl}/\text{Cl}^{*18}$  sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

**Tabelle 4.1:** Reaktionsquerschnitte für die Abstraktionsreaktionen  $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}/\text{Cl}^{*19}$  und  $\text{H} + \text{DCI} \rightarrow \text{HD} + \text{Cl}/\text{Cl}^{*18}$  für verschiedene Stoßenergien  $E_{\text{col}}$ .

$E_{\text{col}}/ \text{eV}$	$\sigma_{\text{R}}(\text{H}+\text{HCl})/ \text{Å}^2$	$\sigma_{\text{R}}(\text{H}+\text{DCI})/ \text{Å}^2$
1.0	$0.34 \pm 0.05$	$0.27 \pm 0.06$
1.4	$0.35 \pm 0.16$	$0.22 \pm 0.09$
1.7	$0.13 \pm 0.06$	$0.10 \pm 0.05$



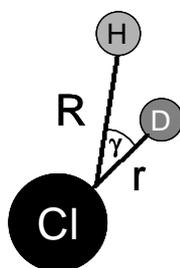
**Abbildung 4.5:** Die Reaktionsquerschnitte als Funktion der Stoßenergie  $E_{\text{col}}$  für die  $\text{H} + \text{DCI} \rightarrow \text{HD} + \text{Cl}/\text{Cl}^*$  Reaktion. Die gefüllten Kreise entsprechen den Ergebnissen dieser Arbeit<sup>19</sup>, die offenen Kreise Ergebnissen von Polanyi et al.<sup>15</sup> Die Linien entsprechen den Anregungsfunktionen, wie sie durch QCT-Rechnungen auf den drei Potentialflächen G3, BW1 und BW2 erhalten wurden.<sup>19</sup>

In Abbildung 4.5 sind die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Reaktionsquerschnitte zusammen mit den experimentellen Ergebnissen von Polanyi et al.<sup>15</sup> und mit den über quasiklassische Trajektorienrechnungen (QCT) auf den G3 und BW Flächen erhaltenen Anregungsfunktionen von Aoiz et al.<sup>19</sup> dargestellt. Um Vergleiche mit den Experimenten zu

erlauben, sind die QCT Rechnungen für eine thermische ( $T = 300 \text{ K}$ ) Rotationsverteilung des DCI durchgeführt worden.

Die gemessenen Daten werden am besten durch die Anregungsfunktion aus der G3 Fläche wiedergegeben. Zwar zeigen alle drei Anregungsfunktionen einen ähnlichen Verlauf, allerdings sind die Reaktionsquerschnitte aus den BW Flächen um einen Faktor zwei größer. Der geringe Unterschied zwischen BW1 und BW2 entsteht durch die etwas niedrigere Reaktionsbarriere der BW2 Fläche.

Für die Unterschiede in der Reaktivität der Potentialflächen gibt es verschiedene Gründe. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass nicht-adiabatische Kopplungen zwischen den verschiedenen beteiligten Potentialflächen insbesondere für höhere Stoßenergien nicht zu vernachlässigen sind. Die BW Flächen gehen aber von einem adiabatischen Reaktionsverlauf auf einer einzigen Potentialfläche aus. Der Einfluss der Spin-Bahnkopplung im Chloratom wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Durch ihren semiempirischen Charakter beinhaltet die G3 Fläche im Gegensatz dazu die Effekte der Spin-Bahnkopplung. Berechnungen der Anregungsfunktion auf den neuen Potentialflächen von Werner et al.<sup>9</sup> können zeigen, inwiefern die Einbeziehung dieser Effekte die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen verbessert.



**Abbildung 4.6:** Definition des Winkels  $\gamma$ , der durch R (Abstand des H-Atoms vom Schwerpunkt des D-Cl) und r (molekulare Achse des D-Cl) aufgespannt wird. Der Eintrittswinkel  $\gamma = 0^\circ$  entspricht einer Annäherung des H Atoms von der D-Seite,  $\gamma = 180^\circ$  entspricht der Näherung von der Cl-Seite des DCI.

Um die Gründe für die höhere Reaktivität der BW Flächen im Vergleich zu der G3 Fläche genauer beschreiben zu können, wurden Untersuchungen zur Topologie der Potentialenergieflächen gemacht.<sup>19</sup> Auch bei hohen Stoßenergien sind die reaktiven Stöße nahezu kollinear. Für die Abstraktionsreaktion führen daher nur Stöße zur Reaktion, die in einem schmalen Akzeptanzkegel von  $0 - 40^\circ$  Grad stattfinden.  $0^\circ$  entspricht hierbei dem

Angriff auf das D-Atom,  $180^\circ$  einem Angriff auf das Cl-Atom. Die BW Fläche hat für einen Annäherungswinkel von  $30^\circ$  ein Potentialtal, das zu der erhöhten Reaktivität dieser Fläche führt.

Auf der gleichen Konturlinie (gleiches Potential) nähert sich das Wasserstoffatom weiter an das DCI als auf der G3 Fläche, und es kommt zur Reaktion. Auf der G3 Fläche existiert dieses Tal nicht, und Trajektorien, die mit den gleichen Anfangsbedingungen starten, sind auf dieser Fläche im Mittel nicht reaktiv. Diese Konturdiagramme sind in Abbildung 4.7 gezeigt.

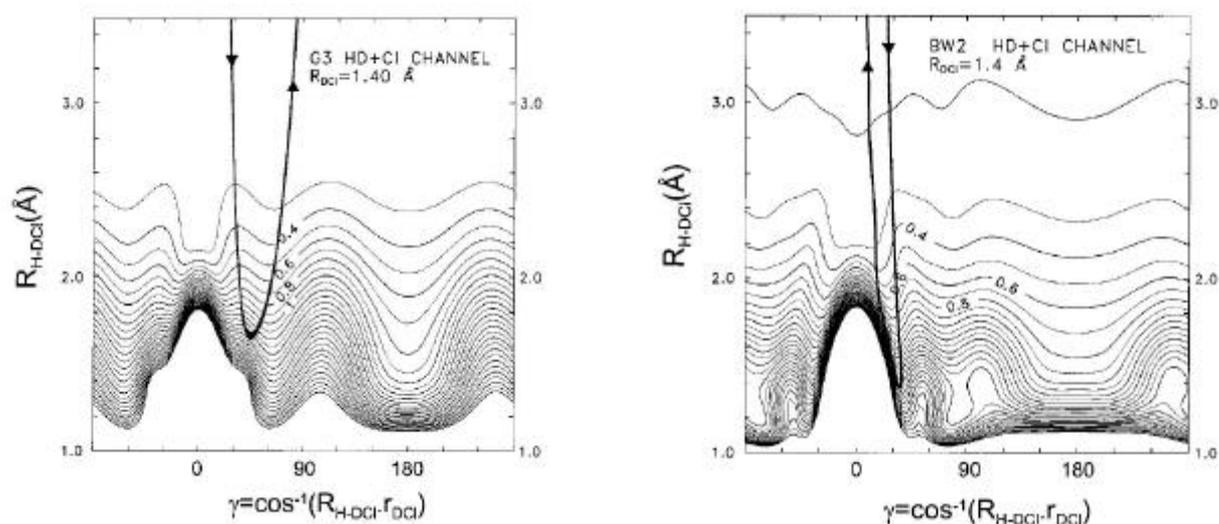


Abbildung 4.7: R- $\gamma$ -Konturlinienprofil der G3- (*links*) und der BW2-Potentialfläche (*rechts*). Zur Definition von R und  $\gamma$ : siehe Abbildung 4.6. Für  $R_{\text{DCI}}$  wurde der Abstand im Übergangszustand von  $1.4 \text{ Å}$  eingesetzt. Der Eintrittswinkel  $\gamma = 0^\circ$  entspricht einer Annäherung des H Atoms von der D-Seite,  $\gamma = 180^\circ$  entspricht der Näherung von der Cl-Seite des DCI. In beiden Abbildungen ist eine Trajektorie für eine Stoßenergie von  $1.5 \text{ eV}$  mit denselben Anfangsbedingungen gezeigt. Sie ist auf der G3-Fläche nicht reaktiv, während sie auf der BW2-Fläche zur Reaktion führt. Auf der BW2-Fläche ist nahe  $30^\circ$  ein schmales Tal zu erkennen, das den Trajektorien erlaubt, kürzere H-DCI-Abstände zu erreichen. Dadurch wird die Reaktivität gegenüber der G3-Fläche stark erhöht.

Zwar erklären diese Untersuchungen, wie die Beschaffenheit der Potentialflächen die Reaktivität beeinflusst. Dennoch darf nicht vernachlässigt werden, dass die BW-Flächen wegen der vollständig adiabatischen Behandlung der Reaktion und wegen der Vernachlässigung der Spin-Bahnkopplung der Chloratome für die Reaktion wenig geeignet sind. Berechnungen auf den neuen Potentialflächen hingegen können neue Erkenntnisse über die Energieabhängigkeit der Spin-Bahnverzweignungsverhältnisse liefern und damit zum Verständnis der Dynamik der H + DCI Abstraktionsreaktion beitragen.

### 4.3 Die Isotopenaustauschreaktion $H + DCI @ D + HCl$

#### 4.3.1 Absolute Reaktionsquerschnitte für die Reaktion $H + DCI @ D + HCl$ unter Einzelstoßbedingungen

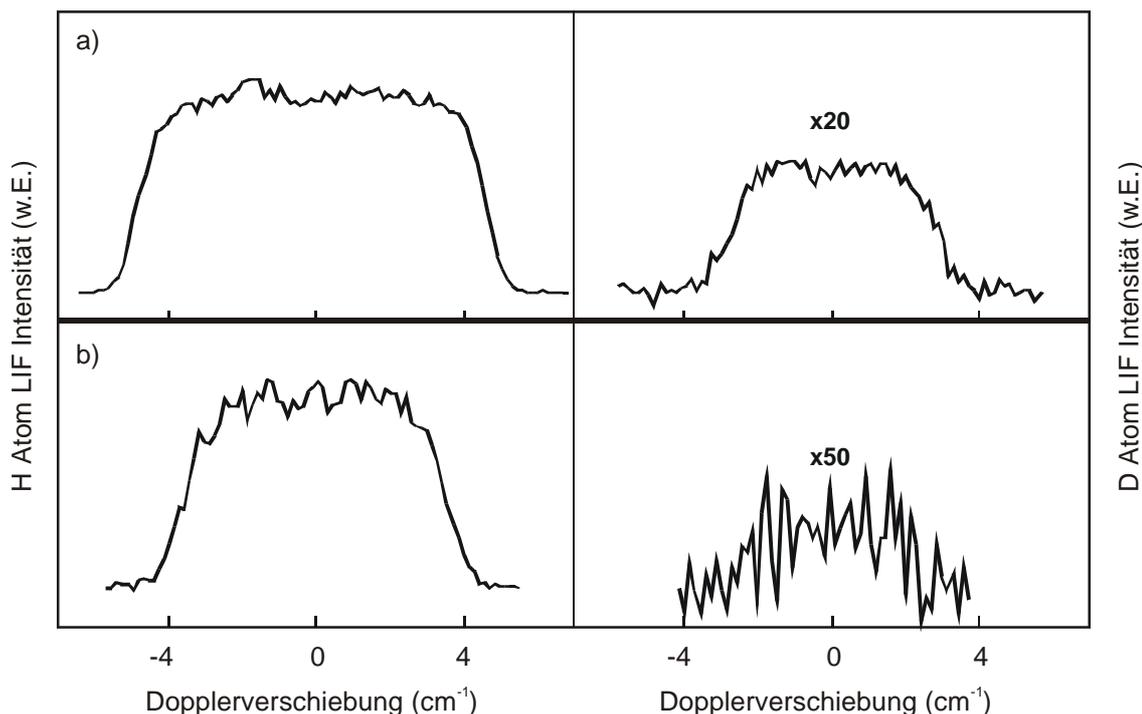
Absolute Reaktionsquerschnitte  $\sigma_R$  des Isotopenaustauschkanals wurden für zwei Stoßenergien (1.0 eV und 1.4 eV) gemessen. Die Untersuchungen wurden mit der „*pump and probe*“ Methode im Strömungsreaktor durchgeführt. Als Vorläufermoleküle für die Generierung von translationsangeregten Wasserstoffatomen wurde Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ , UCAR, Reinheit 99.99 %) verwendet. Die Vorläufergase wurden mit DCI (*Sigma Aldrich*, Reinheit 99% Atom D) vorgemischt und bei Raumtemperatur durch die Reaktionszelle gepumpt. Der Gesamtdruck betrug 40 – 100 mTorr bei einem Partialdruckverhältnis  $p_{H_2S} : p_{DCI}$  von 1 : 2 bis 1 : 3. Die Reaktionszeit  $\Delta t$  betrug 90 – 200 ns.

Die Auswertung der Dopplerprofile erfolgte für diese Reaktion über eine interne Kalibrierung, da es hier möglich war, nacheinander Dopplerprofile der Produkt- und der Reaktandenatome aufzunehmen (siehe auch Kapitel 2.3.4). Abbildung 4.8 zeigt D-Atom und H-Atom Dopplerprofile aus der Reaktion für beide Stoßenergien.

Entsprechend Gleichung (2.43) gilt für die Bildung der Deuteriumatome aus der Reaktion:

$$\frac{[D]}{[H]_0} = \sigma_R \cdot v_{rel} \cdot [DCI] \cdot \Delta t \quad (4.3)$$

Die Konzentration der Wasserstoffatome  $[H]$  ist während der kurzen Reaktionszeiten von  $\Delta t = 90 - 200$  ns konstant. Bei verschiedenen Reaktionszeiten wurde das Verhältnis  $[D]/[H]_0$  ermittelt. Abbildung 4.9 zeigt den Anstieg der D-Atomkonzentration mit der Reaktionszeit.

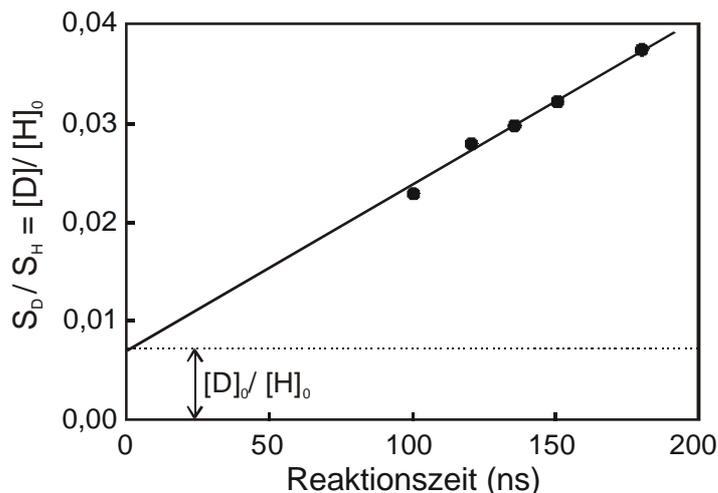


**Abbildung 4.8:** Dopplerprofile der H- (links) und der D-Atome (rechts) aus der Isotopenaustauschreaktion  $\text{H} + \text{DCI} \rightarrow \text{HCl} + \text{D}$  für Stoßenergien von 1.4 eV (a) und 1.0 eV (b). Die Linienmitte entspricht dem ( $2p \ ^2P \leftarrow 1s \ ^2S$ ) Lyman- $\alpha$ -Übergang der H- und D-Atome.

Nach Gleichung (4.3) wird eine Gerade mit der Steigung  $\sigma_{\text{R}} \cdot v_{\text{rel}} \cdot [\text{DCI}]$  und einem Ordinatenabschnitt von Null erwartet. Abhängig von den im Reaktionsgemisch vorhandenen Gasen kann es zu einem Isotopenaustausch kommen.<sup>21</sup> Ein kleiner Teil der  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle wird dadurch zu HDS. Dieses setzt bei der Photolyse Deuteriumatome frei, die in der Auftragung  $[\text{D}]/[\text{H}]_0$  als konstanter Untergrund auftauchen. Die Geradengleichung lautet also vervollständigt:

$$\frac{[\text{D}]}{[\text{H}]_0} = \sigma_{\text{R}} \cdot v_{\text{rel}} \cdot [\text{DCI}] \cdot \Delta t + \frac{[\text{D}]_0}{[\text{H}]_0} \quad (4.4)$$

In der untersuchten Reaktion war der Untergrund klein, weshalb er die weitere Auswertung nicht beeinträchtigte.



**Abbildung 4.9:** Auftragung der gemessenen  $[D]/[H]_0$  Atomkonzentrationsverhältnisse gegen die Reaktionszeit (=Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Nachweislaser) für die Stoßenergie  $E_{\text{col}} = 1.4$  eV.  $[D]_0$  entspricht dem photolytisch entstandenen D-Atom Hintergrund.

Aus den Steigungen der Geraden wurden mit den bekannten  $v_{\text{rel}}$  und  $[DCI]$  die Reaktionsquerschnitte berechnet. Für eine Stoßenergie von 1.4 eV beträgt  $v_{\text{rel}} = 16590$  m/s, für 1.0 eV ist  $v_{\text{rel}} = 14020$  m/s.

**Tabelle 4.2:** Reaktionsquerschnitte  $\sigma_R$  der Isotopenaustauschreaktion  $H + DCI \rightarrow HCl + D$ , die unter Einzelstoßbedingungen gemessen wurden.

$E_{\text{col}}$	$\sigma_R$
1.0 eV	$(0.12 \pm 0.04) \text{ \AA}^2$
1.4 eV	$(0.45 \pm 0.11) \text{ \AA}^2$

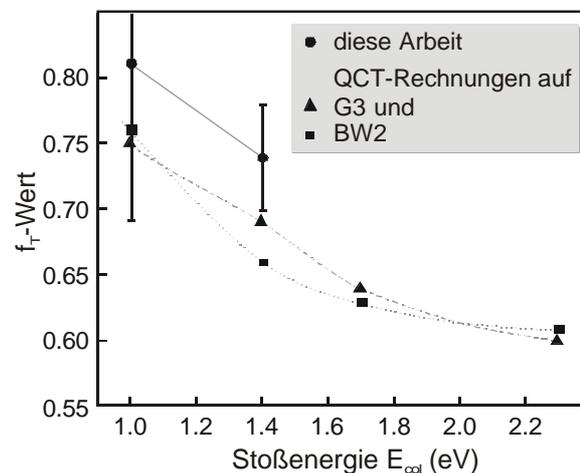
Die Auswertung der Dopplerprofile der D-Atomprodukte erlaubt die Ermittlung der  $f_T$ -Werte (siehe Kapitel 2.3.3).

Die Energien im D–HCl-Schwerpunktsystem der Produkte sind  $E_{\text{cm}}^P(1.0 \text{ eV}) = 74.8$  kJ/mol und  $E_{\text{cm}}^P(1.4 \text{ eV}) = 103.5$  kJ/mol. Die verfügbaren Energien sind  $E_{\text{avl}}(1.0 \text{ eV}) = 101.3$  kJ/mol und  $E_{\text{avl}}(1.4 \text{ eV}) = 139.9$  kJ/mol. Daraus ergeben sich die  $f_T$ -Werte  $f_T(1.0 \text{ eV}) = 0.81 \pm 0.12$  und  $f_T(1.4 \text{ eV}) = 0.74 \pm 0.04$ .

In Tabelle 4.3 sind die in dieser Arbeit erhaltenen  $f_T$ -Werte mit den aus QCT-Rechnungen auf der B3 und der BW2 Potentialfläche erhaltenen<sup>22</sup> zusammengefasst.

**Tabelle 4.3:** Energieabhängigkeit der  $f_T$ -Werte der Isotopenaustauschreaktion. Die experimentellen Ergebnisse sind den Ergebnissen aus QCT-Rechnungen auf der G3- und BW2-Potentialfläche gegenübergestellt. Rechts sind die Werte graphisch dargestellt.

$E_{\text{col}}$ (eV)	$f_T, \text{exp}$	$f_T, \text{G3}$	$f_T, \text{BW2}$
1.0	$0.81 \pm 0.12$	0.75	0.76
1.4	$0.74 \pm 0.04$	0.69	0.66
1.7		0.64	0.63
2.3		0.6	0.61



Die  $f_T$ -Werte nehmen mit steigender Stoßenergie im H-DCI-Schwerpunktsystem sowohl in der experimentellen als auch in den theoretischen Untersuchungen ab. Die innere Energie des entstehenden HCl-Moleküls nimmt dementsprechend zu. Bei höherer Stoßenergie werden nicht-lineare Geometrien des Übergangszustandes zugänglich. Dabei kann das eintreffende Wasserstoffatom ein Drehmoment auf den aktivierten Komplex ausüben, das zur Rotationsanregung des HCl-Moleküls führt. Eine hohe Stoßenergie begünstigt ebenfalls die Bildung von HCl in schwingungsangeregten Zuständen. Die gemessenen  $f_T$ -Werte sind für beide experimentell untersuchten Stoßenergien etwas größer als die aus den QCT-Rechnungen erhaltenen. Für die Umrechnung der Translationsenergie der Deuteriumatome im Laborsystem in das D-HCl-Schwerpunktsystem wird eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung der D-Atome nach der Reaktion angenommen. QCT-Rechnungen auf der G3-Fläche zeigten jedoch, dass die D-Atome vorwiegend in Vorwärtsrichtung gestreut werden.<sup>23</sup> Die Vorwärtsrichtung ist dabei durch die Annäherungsrichtung des Wasserstoffatoms definiert. Die größte Reaktivität zeigen Annäherungen des H an das DCI von der Cl-Seite. Bei der Berechnung der Translationsenergie im Schwerpunktsystem wird daher ein systematischer Fehler gemacht, der sich in den  $f_T$ -Werten fortsetzt. Dennoch ist die qualitative Übereinstimmung mit den theoretischen Werten recht gut. Um bessere  $f_T$ -Werte aus den

experimentellen Daten erhalten zu können, müsste die Winkelverteilung der Deuterium-Produktatome im D–HCl-Schwerpunktsystem bekannt sein.

#### 4.3.2 *Anregungsfunktion und Reaktionsschwelle der H + DCI Isotopenaustauschreaktion*

Unter Einzelstoßbedingungen wurden Reaktionsquerschnitte für zwei Stoßenergien ermittelt. Die Verwendung von translationsangeregten Wasserstoffatomen limitiert die erreichbaren Stoßenergien auf einen Bereich von  $E_{\text{col}} > 1.0$  eV. Für niedrigere Stoßenergien stehen einerseits keine geeigneten Vorläufermoleküle zur Verfügung, andererseits sind die in der Reaktion entstehenden Deuterium-Atomkonzentrationen so klein, dass ihre Bestimmung mit der verwendeten Methode nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich ist. Um dennoch Informationen über den niedrigen Stoßenergiebereich zu erhalten, wurde eine Methode verwendet, in der die translationsangeregten Wasserstoffatome mit Hilfe eines Inertgases relaxiert werden. Diese Methode ist bereits erfolgreich für die Ermittlung der Anregungsfunktion und der Reaktionsschwelle der Reaktion  $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{D} + \text{HD}$  und  $\text{H} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{D} + \text{HOD}$  angewendet worden.<sup>24</sup> Die Relaxation der Wasserstoffatome und die Bildungsgeschwindigkeit der Deuteriumatome unter diesen Bedingungen wird dabei mit den Reaktionsquerschnitten, die aus den Messungen unter Einzelstoßbedingungen bekannt sind, kombiniert.

Wenn translationsangeregte Wasserstoffatome durch gepulste Laserphotolyse von geeigneten Vorläufermolekülen der Art H–X in einem Inertgas, das in großem Überschuss vorliegt, generiert werden, verändert sich die Geschwindigkeitsverteilung der Wasserstoffatome mit der Zeit. Die anfängliche Nicht-Gleichgewichtsverteilung geht dann in eine thermische Gleichgewichtsverteilung über, die durch die Temperatur des Inertgases ( $T = 298$  K) bestimmt wird. Die experimentellen Bedingungen werden so gewählt, dass die Relaxation der Wasserstoffatome in etwa einer Mikrosekunde erfolgt. Dadurch wird auch für die Messung der Bildungsgeschwindigkeit der Deuteriumproduktatome eine gute Zeitauflösung erreicht. Der Gesamtdruck in der Reaktionszelle betrug  $p_{\text{T}} = 930$  mTorr. Davon waren 10 mTorr  $\text{H}_2\text{S}$  und 80 Torr DCI das reaktive Gemisch und der Rest Argon als Inertgas.

Die zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die D-Atomkonzentration zunimmt, ist:

$$\frac{d[D](t)}{dt} = \left( \int_0^{\infty} f(v_{\text{rel}}, t) \cdot v_{\text{rel}} \cdot \sigma_R(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}} \right) \cdot [H](t) \cdot [DCI](t) \quad (4.5)$$

Der Ausdruck in Klammern entspricht einem zeitabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k(v_{\text{rel}}, t)$ . Da der Reaktand DCI in großem Überschuss vorlag, konnte die zeitliche Änderung seiner Konzentration vernachlässigt werden:  $[DCI](t) = [DCI](t = 0) = [DCI]$ .

Die Konzentrationsänderung der Wasserstoffatome wurde ebenfalls vernachlässigt. Für die Stoßenergie von 1.4 eV ergibt sich mit dem unter Einzelstoßbedingungen gemessenen Reaktionsquerschnitt nach einer Reaktionszeit von 1  $\mu\text{s}$  ein Verlust von  $< 5\%$ . Die Abnahme unter den Bedingungen der Moderierung ist folglich deutlich kleiner. Es gilt  $[H](t) = [H](t = 0) = [H]$ .

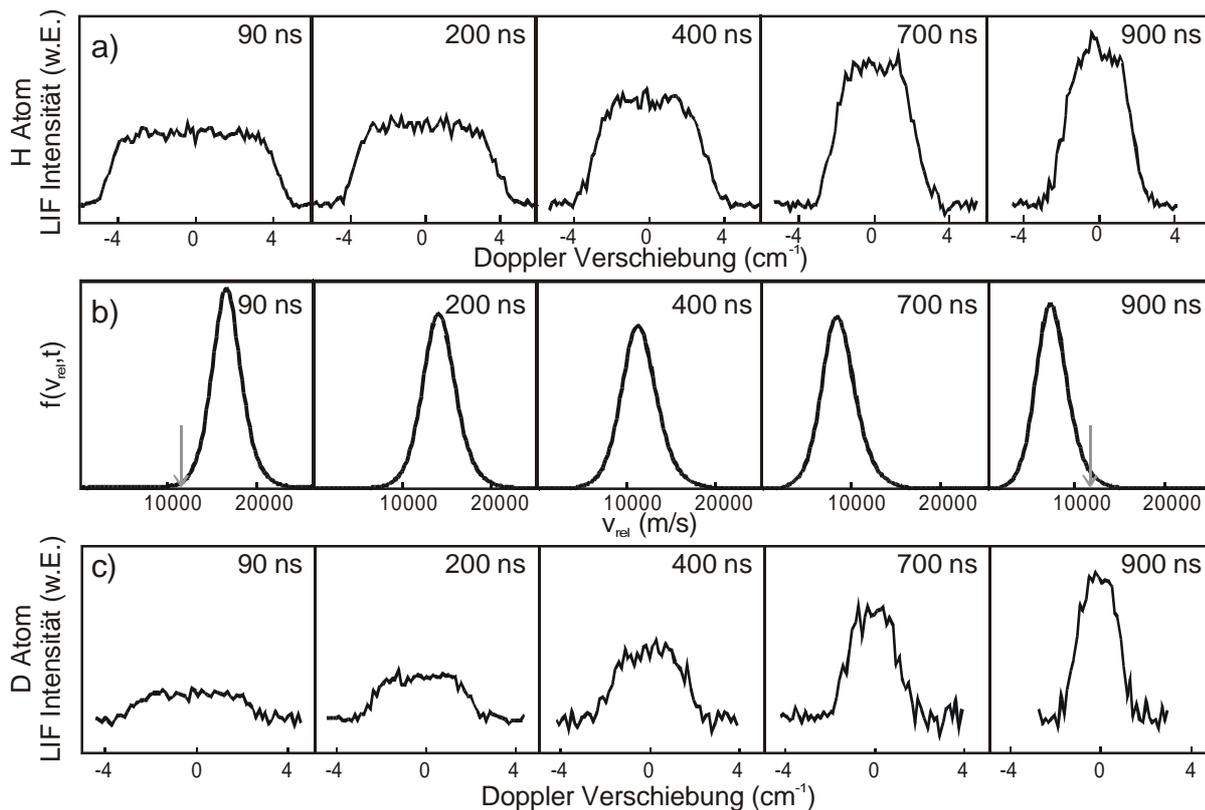
Mit der Anfangsbedingung  $[D](t = 0) = 0$  erhält man:

$$\frac{[D](t)}{[H]} = \int_0^{\Delta t} \left( \int_0^{\infty} f(v_{\text{rel}}, t) \cdot v_{\text{rel}} \cdot \sigma_R(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}} \right) dt \cdot [DCI] \quad (4.6)$$

Die Reaktionszeit entspricht der Verzögerungszeit  $\Delta t$  zwischen dem Photolyselaserpuls (*pump*), durch den die Wasserstoffatome erzeugt werden, und dem Nachweislaserpuls (*probe*), mit dem die D-Atome nachgewiesen werden.

Um Gleichung (4.6) integrieren zu können, müssen die Anregungsfunktion  $\sigma_R(v_{\text{rel}})$  und die zeitabhängige Geschwindigkeitsverteilung  $f(v_{\text{rel}}, t)$  der Wasserstoffatome bekannt sein. Experimentell zugänglich sind aber das Verhältnis  $[D](t)/[H]$  und  $f(v_{\text{rel}}, t)$ . So können umgekehrt Informationen über die Anregungsfunktion erhalten werden.

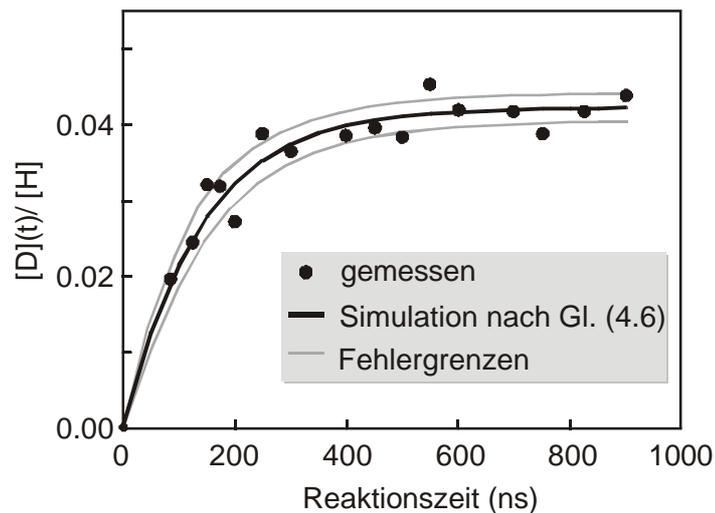
Das Verhältnis  $[D](t)/[H]$  wurde durch die Messung von D-Atom-Dopplerprofilen nach verschiedenen Reaktionszeiten  $\Delta t$  und Messung von H-Atom-Dopplerprofilen für eine kurze Reaktionszeit ( $\Delta t = 90 \text{ ns}$ ) bestimmt. Die Dopplerprofile der Deuteriumatome sind in Abbildung 4.10 c) gezeigt.



**Abbildung 4.10:** a) H-Atom Dopplerprofile, die bei verschiedenen Reaktionszeiten  $\Delta t$  nach der 222 nm Photolyse von  $\text{H}_2\text{S}$  in einem DCI/ Ar-Gemisch gemessen wurden. b) Zeitabhängige Geschwindigkeitsverteilungen  $f(v_{\text{rel}}, t)$  der H-Atome im H-DCI-Schwerpunktsystem. Die Reaktionsschwelle der H+DCI Isotopenaustauschreaktion ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. c) D-Atom Dopplerprofile aus der Reaktion  $\text{H} + \text{DCI} \rightarrow \text{HCl} + \text{D}$ .

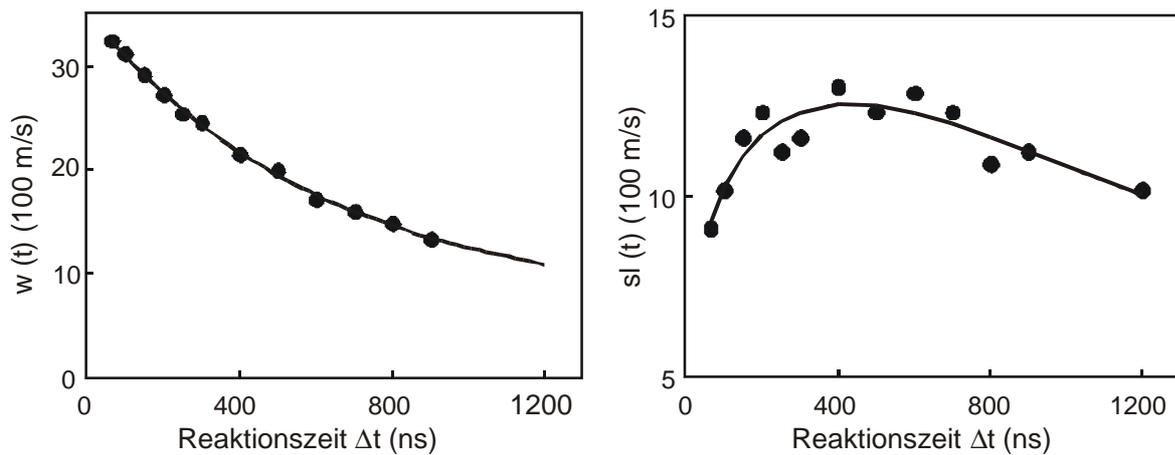
Zur Ermittlung der zeitabhängigen Geschwindigkeitsverteilungen  $f(v_{\text{rel}}, t)$  wurden bei verschiedenen Reaktionszeiten H-Atom-Dopplerprofile gemessen (Abbildung 4.10 a). Diese haben innerhalb der Fehlergrenzen für alle untersuchten Reaktionszeiten die gleiche Fläche. Für die Messungen ist es nicht erforderlich, eine vollständige Relaxation bis zur thermischen Geschwindigkeitsverteilung zu erreichen. Die notwendige Relaxation wird vielmehr durch die Reaktionsschwelle bestimmt. In Abbildung 4.10 b) ist die Reaktionsschwelle markiert. Zu Beginn der Reaktion besitzen fast alle Wasserstoffatome genug Energie für die Reaktion, nach etwa 900 ns liegt der größere Teil der Verteilung unterhalb der Reaktionsschwelle. Zwar ist die Reaktionsschwelle zu diesem Zeitpunkt der Messung nicht bekannt, doch kann durch Auswertung der D-Atom-Dopplerprofile die Bildungsrate der Deuteriumatome ermittelt werden. Die Dopplerprofile der D-Atome ändern wie die der H-Atome aufgrund von Relaxation ihre Form. Ihre Fläche als Maß für die D-Atomkonzentration nimmt dabei

gleichzeitig zu. Ist bei zwei (reaktions-)zeitlich aufeinander folgend gemessenen Dopplerprofilen die Fläche unverändert, besitzen zu diesem Zeitpunkt keine Wasserstoffatome mehr genug Energie, um reagieren zu können. In Abbildung 4.11 ist das Verhältnis  $[D](t)/[H]$  als Funktion der Zeit aufgetragen. Nach einem schnellen Anstieg erreicht die D-Atomkonzentration nach einer Reaktionszeit von etwa 700 ns ihr Maximum.



**Abbildung 4.11:** Das Verhältnis  $[D](t)/[H]$  als Funktion der Reaktionszeit. Die gefüllten Kreise sind die experimentellen Ergebnisse, die schwarze Linie kennzeichnet die Simulation des gemessenen Verhältnisses mit Hilfe der Anregungsfunktion  $\sigma_R(E_{cm})$ , die in Abbildung 4.13 gezeigt ist (siehe auch Gleichung 4.8). Die grauen Linien markieren die Fehlergrenzen, die in den Fehler der Anregungsfunktion eingehen.

Die Dopplerprofile der Wasserstoffatome lassen sich mittels der in Kapitel 2.3 beschriebenen Vorgehensweise in dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilungen umwandeln. Diese sind in Abbildung 4.10 b) dargestellt. Für die weitere Auswertung ist es jedoch notwendig, die Verteilungen nicht nur für einige Reaktionszeiten, sondern kontinuierlich bis zum Ende der Reaktion zu kennen. Die Dopplerprofile werden durch eine doppelt-sigmoidale Funktion beschrieben (siehe Kapitel 2.3.1), deren Parameter  $w$  und  $sl$  sich mit der Reaktionszeit ändern. Diese sind als Funktion der Zeit in Abbildung 4.12 dargestellt.



**Abbildung 4.12:** Zeitabhängigkeit der Parameter  $w$  und  $sl$  der doppelt-sigmoidalen Funktionen, die die Linienform der H-Atom Dopplerprofile beschreiben (siehe auch Abbildung 2.5).

Wenn ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit und den Parametern  $w$  und  $sl$  gefunden werden kann, können Dopplerprofile für beliebige Reaktionszeiten berechnet werden. Für die beiden Parameter in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ergeben sich folgende Funktionen:

$$w(t) = a + b \cdot \exp\left(\frac{-t}{c}\right) \quad sl(t) = c + d \cdot \sqrt{t} \cdot \exp\left(\frac{-t}{e}\right) \quad (4.7)$$

Da die Dopplerprofile die eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung der Wasserstoffatome widerspiegeln, kann mit Hilfe der zeitabhängigen Parameter nun für jede Reaktionszeit die dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung  $f(v_{rel}, t)$  berechnet werden.

Für zwei Stoßenergien ist der Reaktionsquerschnitt bekannt. Es muss nun eine Funktion  $\sigma_R(v_{rel})$  gefunden werden, die die gemessenen  $\sigma_R$  einschließt und die den Verlauf von  $[D](t)/[H]$  am besten wiedergibt. Dazu wird Gleichung 4.6 für verschiedene Anregungsfunktionen ausgewertet und das Ergebnis mit den Messdaten in Abbildung 4.11 verglichen. Auf diese Weise wurde die Anregungsfunktion mit Fehlergrenzen ermittelt. Dabei erhält man gleichzeitig die Schwellenenergie der Reaktion.

Die experimentellen Daten für das Verhältnis  $[D]/[H]$  werden durch Auswertung von Gleichung 4.6 mit folgender Anregungsfunktion wiedergegeben:

$$\sigma_R(E) = \begin{cases} a + bx + cx^2 & \text{für } E > E_0 \\ 0 & \text{für } E < E_0 \end{cases} \quad (4.8)$$

$$a = 0.16 \pm 0.01$$

$$b = -0.63 \pm 0.03$$

$$c = 0.64 \pm 0.04$$

In Abbildung 4.13 sind die unter Einzelstoßbedingungen gemessenen Reaktionsquerschnitte und die ermittelte Anregungsfunktion dargestellt. Zusätzlich enthalten sind die aus QCT-Rechnungen auf den G3 und BW Flächen erhaltenen Anregungsfunktionen<sup>19</sup>.

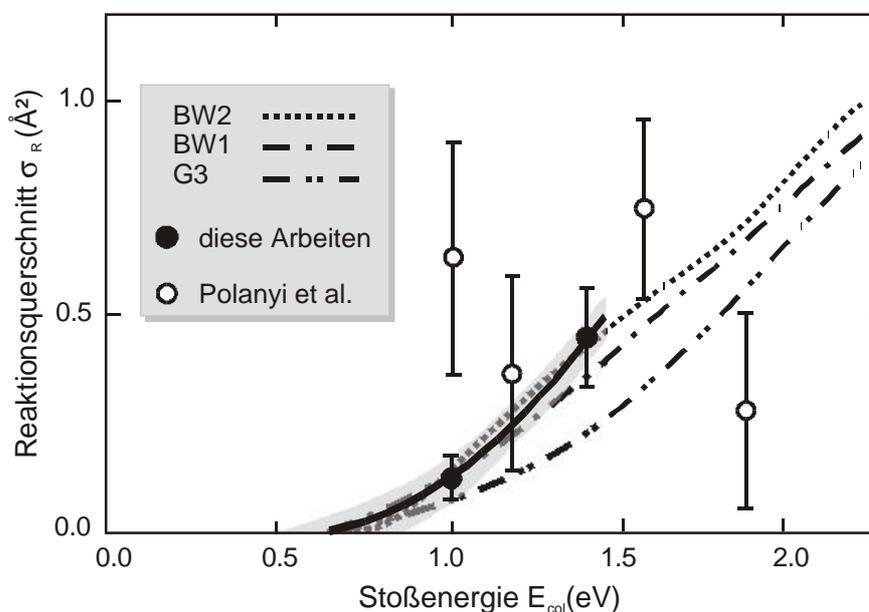


Abbildung 4.13: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Reaktionsquerschnitten für die Isotopenaustauschreaktion  $\text{H} + \text{DCI} \rightarrow \text{HCl} + \text{D}$ . Die gefüllten Kreise sind Ergebnisse dieser Arbeit unter Einzelstoßbedingungen, die offenen Kreise Ergebnisse von Polanyi et al.<sup>15</sup>. Die unterschiedlich gestrichelten Linien sind Anregungsfunktionen, die durch QCT-Rechnungen auf der G3 und den BW Flächen erhalten wurden (siehe Legende). Die durchgezogene Linie repräsentiert die in dieser Arbeit experimentell erhaltene Anregungsfunktion. Die schattierte Fläche spiegelt die experimentelle Unsicherheit dieser Anregungsfunktion wieder.

Während die älteren Ergebnisse von Polanyi et al.<sup>15</sup> keine Aussage über die Energieabhängigkeit der Reaktionsquerschnitte erlaubten, konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass die Reaktionsquerschnitte mit steigender Stoßenergie im H-DCI-

Schwerpunktsystem zunimmt. Die experimentell ermittelte Reaktionsbarriere ist  $(0.65 \pm 0.13)$  eV und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit den Barrieren überein, die durch QCT-Rechnungen auf allen drei Potentialflächen erhalten wurden.<sup>19</sup> Der Verlauf der Anregungsfunktion wird durch die BW2-Fläche am besten wiedergegeben. Auf der BW1-Fläche werden etwas zu kleine Werte erhalten, während auf der G3-Fläche Werte erhalten werden, die deutlich nach unten abweichen. Für die Isotopenaustauschreaktion ist die vollständig quantenmechanische BW2-Potentialfläche am besten geeignet, die experimentell erhaltene Anregungsfunktion wiederzugeben. Im Gegensatz dazu ist sie für die Abstraktionsreaktion am wenigsten geeignet. Die neuen gekoppelten Potentialflächen CWad werden die guten Eigenschaften der BW2-Fläche für die Austauschreaktion hoffentlich beibehalten und gleichzeitig die Beschreibung der Abstraktionsreaktion durch Einbeziehung von Spin-Bahnkopplung und nicht-adiabatischen Wechselwirkungen der Potentialflächen verbessern.

---

<sup>1</sup> K.J. Laidler, *Chemical Kinetics*, third edition, Harper Collins Publishers, New York **1987**.

<sup>2</sup> R.W. Bunsen, H. Roscoe, *Pogg. Ann.* **1867**, *117*, 536.

<sup>3</sup> W. Dux, *Z. Phys. Chem.* **1913**, *85*, 297.

<sup>4</sup> W. Nernst, *Z. Elektrochem.* **1918**, *4*, 335.

<sup>5</sup> R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, Jr., J.A. Kerr, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 1125.

<sup>6</sup> J. Wolfrum in: A. Fontijn, M.A.A. Clyne (Eds.), *Reactions of Small Transient Species*, Academic Press, New York **1983**.

<sup>7</sup> T.C. Allison, G.C. Lynch, D.G. Truhlar, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13575-13587.

<sup>8</sup> W. Bian, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 220-229.

<sup>9</sup> M.H. Alexander, G. Capecchi, H.-J. Werner, *Science* **2002**, *296*, 715-718.

<sup>10</sup> F.J. Aoiz, L. Bañares, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18108-18115.

<sup>11</sup> B.-H. Yang, H.-M. Yin, K. -L. Han, J.Z.H. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10517-10525.

<sup>12</sup> S.-H. Lee, K. Liu, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6253-6259.

<sup>13</sup> S.A. Kandel, A.J. Alexander, Z.H. Kim, R.N. Zare, F.J. Aoiz, L. Banares, J.F. Castillo, V. Saez Rabanos, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 670-685.

<sup>14</sup> M. Alagia, N. Balucani, L. Cartechini, P. Casavecchia, G.G. Volpi, F.J. Aoiz, L. Banares, T.C. Allison, S.L. Mielke, D.G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 599-612.

<sup>15</sup> V.J. Barclay, B.A. Collings, J.C. Polanyi, J.H. Wang, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2921-2927.

- 
- <sup>16</sup> M.J. Stern, A. Persky, and F.S. Klein, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5697-5706.
- <sup>17</sup> D.W. Schwenke, S.C. Tucker, R. Steckler, F.B. Brown, G.C. Lynch, D.G. Truhlar, B.C. Garrett, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3110-3120.
- <sup>18</sup> A. Hanf, A. Läuter, Dhanya S., H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 71-76.
- <sup>19</sup> F.J. Aoiz, L. Bañares, T. Bohm, A. Hanf, V.J. Herrero, K.-H. Jung, A. Läuter, K.W. Lee, M. Menéndez, V. Sáez Rábanos, I. Tanarro, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 10452-10459.
- <sup>20</sup> R.A. Brownsword, C. Kappel, P. Schmiechen, H.P. Upadhyaya, H.-R. Volpp, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *289*, 241-246.
- <sup>21</sup> R.A. Brownsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, R.K. Vatsa, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 375-380.
- <sup>22</sup> L. Bañares, V.J. Herrero, persönliche Mitteilung.
- <sup>23</sup> F.J. Aoiz, B. Friedrich, V.J. Herrero, V. Sáez Rábanos, J.E. Verdasco, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *289*, 132-140.
- <sup>24</sup> R.A. Brownsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, R.K. Vatsa, H.-S. Yoo, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6448-6454.

## 5 Photodissoziation von Acetylen bei 193.3 nm und 121.6 nm

Acetylen spielt eine wichtige Rolle bei der Rußbildung in Verbrennungsprozessen.<sup>1</sup> Das Fragment  $C_2H$  kann lange ungesättigte Kohlenstoffketten wie Polyacetylene ( $C_{2n}H_2$ ,  $n > 1$ ) oder polycyclische Kohlenwasserstoffe bilden, die für die Rußbildung verantwortlich sind.<sup>2</sup> In den Atmosphären der äußeren Planeten und ihrer Monde ist Acetylen der am häufigsten vorkommende ungesättigte Kohlenwasserstoff.<sup>2</sup> Die Photolyse im UV- und VUV-Spektralbereich und die sekundären Reaktionen der Dissoziationsprodukte  $C_2H$ ,  $C_2$  und  $H$  beeinflussen die Atmosphärenchemie dieser Umgebungen zum Beispiel durch Reaktionen mit Methan, das der am häufigsten vorkommende Kohlenwasserstoff in diesen Atmosphären ist.<sup>3</sup> Zahlreiche Untersuchungen zur Messung der Quantenausbeute für die Bildung primärer Wasserstoffatome wurden daher bei verschiedenen Wellenlängen (147.0 – 193.3 nm) durchgeführt. Für die meisten dieser Untersuchungen wurden statische Proben von Acetylen in Gegenwart eines Reaktionspartners photodissoziiert und die stabilen Endprodukte für die quantitativen Auswertungen herangezogen. Diese Untersuchungen lieferten eine relativ niedrige Quantenausbeute für den direkten C–H-Bindungsbruch von 0.1 – 0.3.<sup>4,5,6</sup> Als wichtigster Reaktionskanal wurde die Bildung eines angeregten metastabilen Acetylen ( $C_2H_2^*$ ) oder Vinylidens ( $:C=CH_2$ ) vorgeschlagen.

Zahlreiche zustandsaufgelöste Messungen sind in der Literatur beschrieben worden, die die Dynamik der Bildung von  $H$  und  $C_2H$  nach Anregung sowohl aus dem Grundzustand des Acetylen als auch aus schwingungsangeregten Zuständen untersuchten. Messungen im Wellenlängenbereich von 206 – 216 nm, in denen die Reaktionszeit für die Prädissoziation untersucht wurde, zeigen keine Hinweise auf die Bildung eines metastabilen Intermediats.<sup>7</sup> Die Unstimmigkeiten über die Produktbildung nach Anregung des Acetylen mit Energien, die über dem Dissoziationslimit liegen, waren der Anreiz für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit. Mit Hilfe der LIF-Spektroskopie wurde unter stoßfreien Bedingungen die absolute primäre Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen ermittelt.

In der Tabelle 5.1 sind die bei den untersuchten Wellenlängen thermodynamisch erlaubten Zerfallskanäle aufgelistet.

**Tabelle 5.1:** Zerfallskanäle, die in der Photodissoziation von Acetylen bei 193.3 und 121.6 nm eine Rolle spielen. Die Wellenlänge 193.3 nm entspricht einer Energie von 619 kJ/mol, 121.6 nm entspricht 984 kJ/mol.

Zerfallskanal	$\Delta_R H / \text{kJ/mol}$	Möglich bei 193.3 nm	Möglich bei 121.6 nm
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H} (\tilde{\text{X}}^2\Sigma^+)$	552	x	x
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H} (\tilde{\text{A}}^2\Pi)$	596	x	x
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H} (\text{B}^2\Sigma^+)$	911-934		x
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2 (\tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+)$	599	x	x
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2 (\tilde{\text{A}}^3\Pi)$	840		x
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2 (\text{B})$	916		x
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} + \text{C}_2 (\tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+)$	1047		
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{CH} (\tilde{\text{X}}^2\Pi)$	957		x

Bei der Anregung bei 193.3 nm ist thermodynamisch die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}$  im Grund- und ersten elektronisch angeregten Zustand sowie die Bildung von  $\text{C}_2 + \text{H}_2$  möglich. Dabei ist die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}$  im Grundzustand die bevorzugte Reaktion. Für die Bildung von  $\text{C}_2$  wird von Wodtke und Lee eine obere Grenze von 15% der Quantenausbeute für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}$  angegeben.<sup>8</sup>

Das Acetylenmolekül ist im Grundzustand ( $\tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+$ ) linear. Bei Anregung in den ersten Singulettzustand ( $\tilde{\text{A}}^1\text{A}_u$ ) kommt es zum Übergang eines Elektrons aus einem  $\pi$ -Orbital der Dreifachbindung in ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital. Dieses elektronisch angeregte Acetylen hat eine trans-planare Konfiguration. Es gleicht einem Ethylenmolekül, dem zwei gegenüberliegende Wasserstoffatome entfernt wurden. Dieser Zustand korreliert adiabatisch mit den Produkten  $\text{H}$  und  $\text{C}_2\text{H} (\tilde{\text{A}}^2\Pi)$ , das elektronisch angeregt ist.

Untersuchungen der Fluoreszenz des Acetylens beim Übergang vom  $\tilde{\text{A}}$ - in den  $\tilde{\text{X}}$ -Zustand zeigen eine starke Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz. Sie folgt für Anregungsenergien unterhalb der Dissoziationsschwelle dem Verlauf des Absorptionsspektrum. Wird die Dissoziationsenergie erreicht, so nimmt die Fluoreszenzquantenausbeute durch Prädissociation abrupt ab. Für die Prädissociation wurden

verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Wodtke und Lee ziehen zur Erklärung die Beteiligung mehrerer Singulett-Potentialflächen in Anlehnung an die Potentialflächen des HCN heran. Durch Kurvenkreuzung und nicht-adiabatische Kopplungen der beteiligten Potentialflächen wird hier das  $C_2H(\tilde{X})$  über verschiedene Singulettzustände erreicht. Als wahrscheinlicher gilt heute jedoch die Beteiligung einer oder mehrerer Triplettzustände, die durch strahlungslose Spinumkehr (*intersystem crossing, ISC*) erreicht werden.<sup>9</sup> Nicht-adiabatische Kopplungen führen zum  $C_2H$  im elektronischen Grundzustand. Diese Triplettzustände haben eine Lebensdauer von  $\ll 100$  ns.<sup>7</sup>

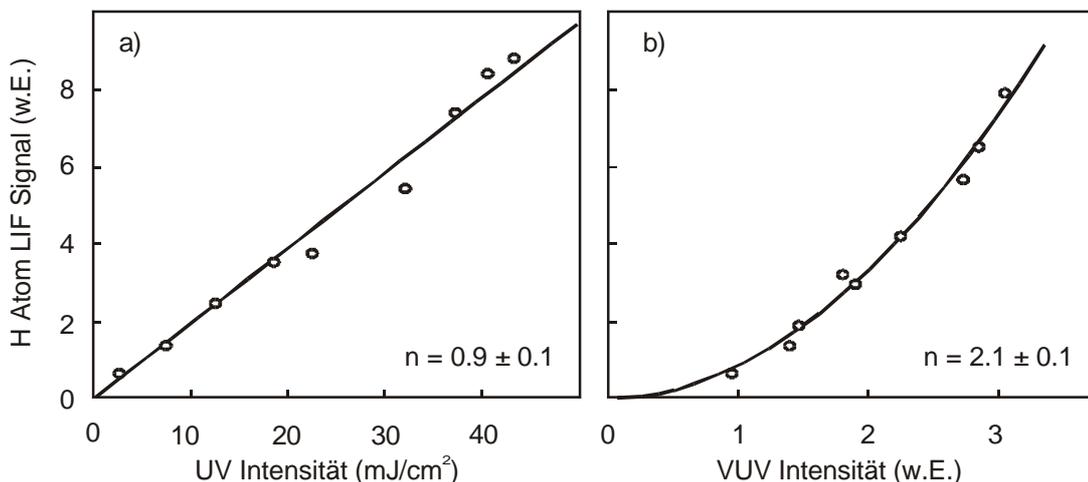
Die neueren Erkenntnisse über die sehr kurzen Lebensdauern des Intermediats (der Intermediate) und die früher gemessenen Quantenausbeuten für die Bildung von Wasserstoffatomen sind nicht in Einklang zu bringen. Mit Hilfe der LIF-Methode konnte die Quantenausbeute der primär gebildeten Wasserstoffatome unter stoßfreien Bedingungen genau bestimmt werden und so ein Beitrag zum Verständnis der UV-Photodissoziation des Acetylen geleistet werden.

Bei der Lyman- $\alpha$ -Wellenlänge (121.6 nm) sind bislang keine Messungen der absoluten Quantenausbeute für die H-Atombildung durchgeführt worden. Diese Wellenlänge spielt aber in der Dissoziation von Acetylen im interstellaren Medium eine wichtige Rolle. Die im VUV-Wellenlängenbereich angeregten Rydbergzustände sind prädissoziativ und stellen daher einen wichtigen Schritt in der Photodissoziation dar. Neben den bei 193.3 nm erlaubten Zerfallskanälen sind hier thermodynamisch auch die Bildung von  $C_2H(\tilde{A})$  und  $CH(\tilde{X}^2\Pi)$  möglich. Die Dissoziation in  $C_2H(\tilde{A})$  und  $C_2H(\tilde{X})$  ist dabei am effizientesten.<sup>10</sup> Emissionen von  $C_2H(\tilde{B})$ , CH und  $C_2$  konnten dagegen nicht beobachtet werden.<sup>11,12</sup> Die Absorption bei 121.6 nm führt zur Anregung des  $3R^2_0^1$  Rydbergzustands, der eine Lebensdauer von 58 fs besitzt.<sup>10</sup> Dieser korreliert mit  $C_2H$  im  $\tilde{A}$ -Zustand. Allerdings ist der  $\tilde{A}$ -Zustand stark mit dem  $\tilde{X}$ -Zustand gemischt. Dementsprechend wurden Verzweungsverhältnisse  $C_2H(\tilde{X})/C_2H(\tilde{A})$  von  $1 : 5^{10}$  bzw.  $1 : 2.8^{13}$  gemessen.

### 5.1 Experimentelles

Die Untersuchungen wurden unter stoßfreien Bedingungen bei Raumtemperatur im Strömungsreaktor durchgeführt. Der Druck des Acetylen ( $C_2H_2$ , *Messer Griesheim*, Reinheit > 99.6%) in der Reaktionszelle betrug sowohl in den Messungen bei 193.3 nm als auch in denen bei 121.6 nm 7–10 mTorr. Das Acetylen wurde durch eine Kühlfalle bei  $-80^\circ C$  geleitet, um Aceton, das als Verunreinigung vorliegt, abzutrennen. Für die Kalibrierung wurde bei 193.3 nm HCl (*Messer Griesheim*, Reinheit 99.99%) bei einem Druck von 16–25 mTorr eingesetzt. Bei 121.6 nm wurde Methan (*Messer Griesheim*, Reinheit 99.8%) bei einem Druck von 35–40 mTorr verwendet.

Um Zweiphotonenprozesse, die zur Bildung eines zweiten Wasserstoffatoms und  $C_2$  führen, ausschließen zu können, wurde die Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der UV-Photolyse laserintensität überprüft. Im Bereich von 2–45  $mJ/cm^2$  ist der Zusammenhang linear (siehe Abbildung 5.1). In früheren Messungen wurde bis 100  $mJ/cm$  eine lineare Abhängigkeit ermittelt.<sup>4</sup> Für die Messungen bei der Lyman- $\alpha$ -Wellenlänge wird ein quadratischer Zusammenhang erwartet. Hier wird das Acetylen durch ein Photon photolysiert und das entstandene Wasserstoffatom durch ein zweites Photon aus demselben Laserpuls angeregt. Die gemessenen Abhängigkeiten sind in Abbildung 5.1 dargestellt.



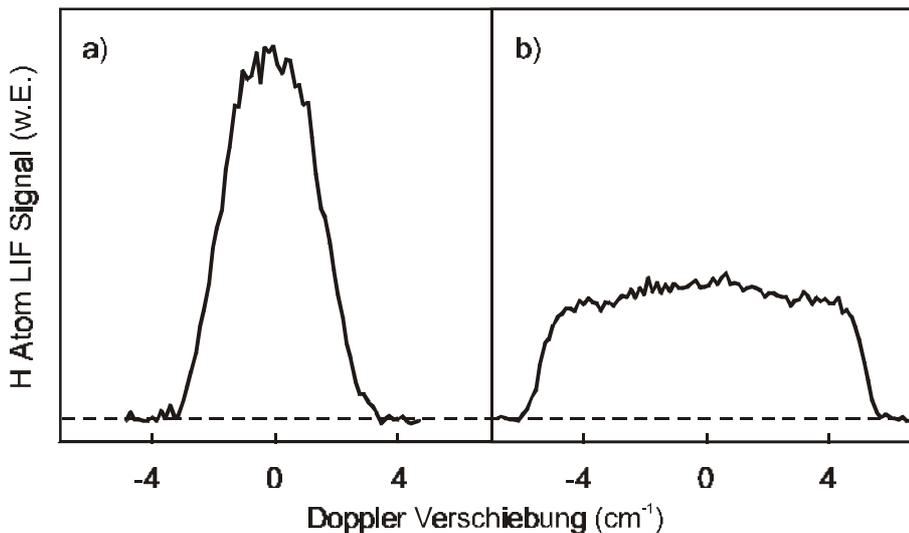
**Abbildung 5.1:** Abhängigkeit des H-Atom LIF-Signals von der UV-Photolyse laserintensität (links) und von der Lyman- $\alpha$ -Laserintensität (rechts) in der Photodissoziation von Acetylen bei 193.3 bzw. 121.6 nm. An die experimentellen Daten wurde eine Kurvenanpassung der Form  $f(I) = a \cdot I^n$  gemacht. Die ermittelten Exponenten  $n$  sind in der Abbildung angegeben.

## 5.2 Photodissoziation von Acetylen bei 193.3 nm

Die Kalibrierung wurde nach der in Kapitel 2.3 beschriebenen Methode durchgeführt. Für  $\Phi_{\text{H}}^{193.3}(\text{C}_2\text{H}_2)$  gilt:

$$\Phi_{\text{H}}^{193.3}(\text{C}_2\text{H}_2) = \gamma \cdot \frac{S^{193.3}(\text{C}_2\text{H}_2) \cdot \sigma_{\text{HCl}}^{193.3} \cdot p_{\text{HCl}}}{S^{193.3}(\text{HCl}) \cdot \sigma_{\text{C}_2\text{H}_2}^{193.3} \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_2}} \quad (5.1)$$

Für die Absorptionsquerschnitte wurden  $\sigma_{\text{HCl}}^{193.3} = (8.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  und  $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_2}^{193.3} = (1.40 \pm 0.05) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  verwendet.<sup>14,6</sup> Der  $\gamma$ -Faktor war unter den experimentellen Bedingungen  $0.82 \pm 0.05$ .  $S^{193.3}$  sind jeweils die Flächen unter den gemessenen Dopplerprofilen und  $p$  die Drücke von HCl bzw.  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Die Dopplerprofile sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die absolute Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen in der 193.3 nm Photolyse von  $\text{C}_2\text{H}_2$  ist  $\Phi_{\text{H}}^{193.3}(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.94 \pm 0.12$ .



**Abbildung 5.2:** H-Atom Dopplerprofile aus der Photodissoziation von 9 mTorr Acetylen (a) und 17 mTorr HCl (b) bei 193.3 nm. Die Linienmitte entspricht dem ( $2p \ ^2P \leftarrow 1s \ ^2S$ ) Lyman- $\alpha$ -Übergang der H- und D-Atome.

Der in dieser Arbeit gemessene Wert für die Quantenausbeute an H-Atomen ist deutlich höher als die Werte früherer Arbeiten bei derselben Photolysewellenlänge.<sup>4,5,6</sup>

**Tabelle 5.2:** In der Photodissoziation von Acetylen in dieser und früheren Arbeiten bei verschiedenen Wellenlängen gemessene Quantenausbeuten für die Wasserstoffatombildung  $\Phi_{\text{H}}^{193.3}(\text{C}_2\text{H}_2)$ .

Wellenlänge in nm	$\Phi_{\text{H}}^{193.3}(\text{C}_2\text{H}_2)$	Referenz	$\Phi_{\text{H}}^{193.3}(\text{C}_2\text{H}_2)$ , diese Arbeit
193.3	0.1 – 0.3	4,5,6	$0.94 \pm 0.12$
184.9	0.06	15	
147.0	0.3	16	
121.6			$1.04 \pm 0.16$

Eine Quantenausbeute von nahezu eins bedeutet, dass die Dissoziation des Acetylens in  $\text{C}_2\text{H}$  und  $\text{H}$  der wichtigste Reaktionskanal ist. Die Bildung metastabiler angeregter Acetylene ( $\text{C}_2\text{H}_2^*$ ) oder Vinylidens ( $\text{CCH}_2$ ), die in früheren Arbeiten postuliert wurde, ist somit von geringerer Bedeutung als bisher angenommen. In Messungen bei den Photolysewellenlängen 206 – 216 nm konnte die Bildung des  $\text{C}_2\text{H}_2^*/\text{CCH}_2$  ebenfalls nicht beobachtet werden.

Der Dissoziationskanal  $\text{H}_2 + \text{C}_2(\tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+)$  ist thermodynamisch auch erlaubt. Aus der gemessenen Quantenausbeute für die Wasserstoffatombildung mit ihrem experimentellen Fehler kann für diesen Kanal eine obere Grenze von  $\Phi_{\text{H}_2+\text{C}_2}^{193.3}(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.18$  angegeben werden. Dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen, in denen eine obere Grenze von 15% der Quantenausbeute für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}$  angegeben wurde.<sup>8</sup> Dieser Zerfall spielt in der Photodissoziation bei 193.3 nm nur eine untergeordnete Rolle. Für hohe Photolyseintensitäten hingegen sind  $\text{C}_2$ -Radikale beobachtet worden. Sie entstehen durch die sekundäre Photodissoziation des  $\text{C}_2\text{H}$ -Radikals.<sup>8</sup> Die hierbei gebildeten Wasserstoffatome haben eine höhere Translationsenergie als die aus der primären Dissoziation des  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Die in dieser Arbeit gemessenen Dopplerprofile wurden deshalb im Hinblick auf die mögliche Anwesenheit schnellerer H-Atome ausgewertet. Auf diese Weise konnte die Bildung schnellerer H-Atome und damit die sekundäre Photodissoziation ausgeschlossen werden. Zweiphotonenprozesse stören die Messungen nicht, wie schon durch die Untersuchung der Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der Photolyseintensität gezeigt wurde (Abbildung 5.1).

Die Auswertung der Dopplerprofile liefert einen Wert für die Translationsenergie im  $\text{H-C}_2\text{H}$ -Schwerpunktsystem von  $E_{\text{cm}} = 36.0 \pm 0.04$  kJ/mol. Das entspricht einem  $f_1$ -Wert von

$0.53 \pm 0.05$ . Untersuchungen von Wilson et al. bei verschiedenen Anregungsenergien oberhalb der Dissoziationsschwelle ergaben, dass ein nahezu konstanter Anteil der verfügbaren Energie von  $f_{\text{rot}} + f_{\text{vib}} = 0.43$  auf die inneren Freiheitsgrade des  $\text{C}_2\text{H}$ -Fragments verteilt werden.<sup>17</sup> Der  $f_{\text{T}}$ -Wert ist entsprechend  $f_{\text{T}} = 0.57$  und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem in dieser Arbeit gemessenen Wert überein. Der  $f_{\text{T}}$ -Wert liegt zwischen den Grenzwerten, die von dem statistischen Modell für die Energieverteilung ( $f_{\text{T}}^{\text{stat}} = 0.25$ ) und dem Modell für abstoßende Dissoziation ( $f_{\text{T}}^{\text{imp}} = 0.99$ ) vorhergesagt werden. Das spricht dafür, dass einerseits die Lebensdauer des angeregten Intermediats nicht lang genug ist, um eine vollständige Gleichverteilung der Energie zu ermöglichen und andererseits dafür, dass die Dissoziation kein spontaner Prozesse ist. Beide Folgerungen sind konsistent mit den eingangs beschriebenen Zerfallsmechanismen unter Beteiligung mehrerer Potentialenergieflächen.

### 5.3 Photodissoziation von Acetylen bei 121.6 nm

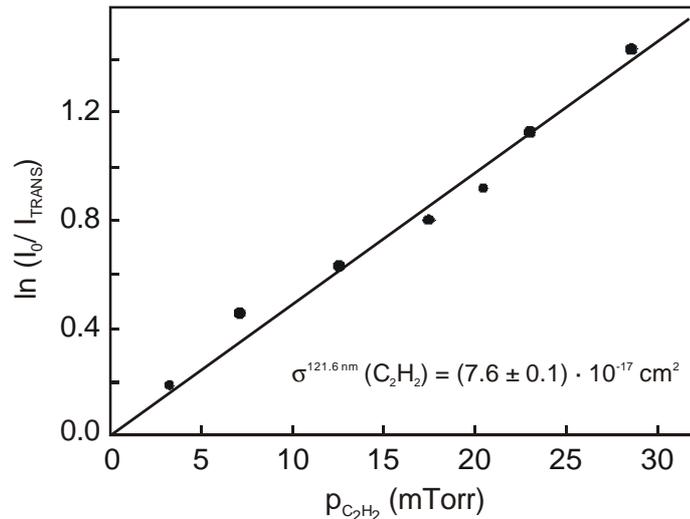
Die Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen wurde durch Kalibration der gemessenen Dopplerprofile gegen Dopplerprofile aus der Photodissoziation von Methan ermittelt:

$$\Phi_{\text{H}}^{121.6}(\text{C}_2\text{H}_2) = \gamma \cdot \frac{S^{121.6}(\text{C}_2\text{H}_2) \cdot \sigma_{\text{CH}_4}^{121.6} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot \Phi_{\text{H}}^{121.6}(\text{CH}_4)}{S^{121.6}(\text{CH}_4) \cdot \sigma_{\text{C}_2\text{H}_2}^{121.6} \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_2}} \quad (5.2)$$

Für die Absorptionsquerschnitte wurden  $\sigma_{\text{CH}_4}^{121.6} = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  und  $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_2}^{121.6} = (7.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  verwendet.<sup>18</sup> Der Absorptionsquerschnitt für  $\text{C}_2\text{H}_2$  bei der Lyman- $\alpha$ -Wellenlänge wurde im Zuge dieser Arbeit gemessen. Dazu wurde die eingestrahelte Intensität  $I_0$  und die bei verschiedenen  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Drücken transmittierte Intensität  $I_{\text{TRANS}}$  gemessen und mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes ausgewertet:

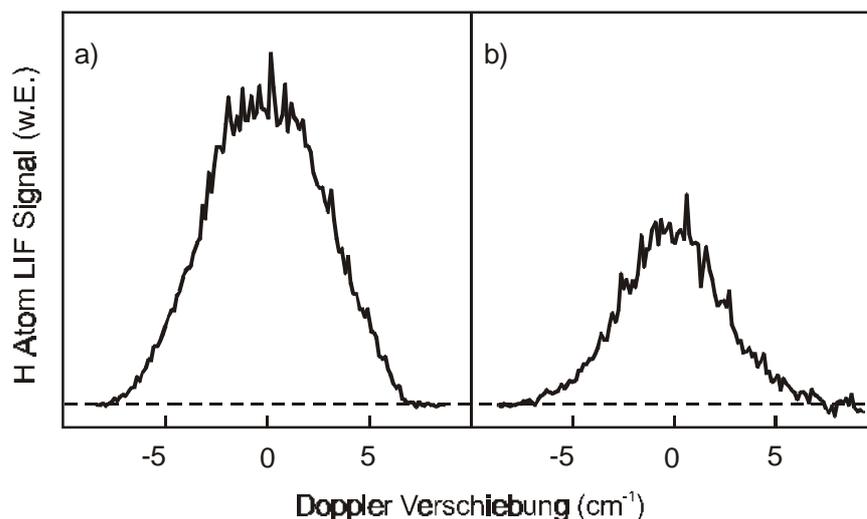
$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\sigma^\lambda \cdot l \cdot [\text{C}_2\text{H}_2]\right) \quad (5.3)$$

Aus der Steigung einer Auftragung  $\ln(I_0/I)$  gegen den Druck kann der Absorptionsquerschnitt ermittelt werden. Die erhaltene Gerade ist in Abbildung 5.3 dargestellt.



**Abbildung 5.3:** Ermittlung des Absorptionsquerschnitts von  $\text{C}_2\text{H}_2$  bei 135 nm mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes.  $\sigma^{121.6}(\text{C}_2\text{H}_2)$  wird aus der Steigung erhalten (siehe Gleichung 5.3).

Die Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen aus der Photodissoziation von Methan bei 121.6 nm beträgt  $0.47 \pm 0.11$ .<sup>19,20</sup> Der  $\gamma$ -Faktor war unter den experimentellen Bedingungen  $0.86 \pm 0.05$ .  $S^{121.6}$  sind die Flächen unter den gemessenen Dopplerprofilen und  $p$  die Drücke von  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Die Dopplerprofile sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die absolute Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen in der 121.6 nm Photolyse von  $\text{C}_2\text{H}_2$  ist  $\Phi_{\text{H}}^{121.6}(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.04 \pm 0.16$ .



**Abbildung 5.4:** H-Atom Dopplerprofile aus der Photodissoziation von Acetylen bei 121.6 nm (*links*) und von Methan (*rechts*). Die Linienmitte entspricht dem ( $2p \ ^2P \leftarrow 1s \ ^2S$ ) Lyman- $\alpha$ -Übergang der H- und D-Atome.

Die Bildung von zwei Wasserstoffatomen ( $C_2 + 2 H$ ) ist energetisch bei der Lyman- $\alpha$ -Wellenlänge nicht möglich. Die in dieser Arbeit gemessene Quantenausbeute von eins sowie die Untersuchungen von Löffler et al. zur Bildung von  $C_2H$  ( $\tilde{X}$  und  $\tilde{A}$ ) deuten darauf hin, dass der Reaktionskanal  $H + C_2H$  ( $\tilde{X}$  und  $\tilde{A}$ ) dominant ist und dementsprechend als einziger für Modellierungen der Lyman- $\alpha$ -Photodissoziation des Acetylen in den Atmosphären der äußeren Planeten und im interstellaren Raum herangezogen werden muss.

- 
- <sup>1</sup> J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble, *Combustion*, Springer Heidelberg **1996**.
- <sup>2</sup> Y. Bénilan, N. Smith, A. Jolly, F. Raulin, *Planetary and Space Science* **2000**, *48*, 463-471.
- <sup>3</sup> R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Oxford Science Publications, Oxford **1991**.
- <sup>4</sup> S. Satyapal, R. Bersohn, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8004-8006.
- <sup>5</sup> K.S. Shin, J.V. Michael, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5864-4869.
- <sup>6</sup> K. Seki, H. Okabe, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5284-5290.
- <sup>7</sup> N. Hashimoto, N. Yonekura, T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 545-550.
- <sup>8</sup> A.M. Wodtke, Y.T. Lee, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4744-4751.
- <sup>9</sup> Q. Cui, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 319-327.
- <sup>10</sup> P. Löffler, E. Wrede, L. Schnieder, J.B. Halpern, W.M. Jackson, K.H. Welge, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5231-5246.
- <sup>11</sup> S. Boyé, A. Campos, S. Douin, C. Fellows, D. Gauyacq, N. Shafizadeh, P. Halvick, M. Boggio-Pasqua, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8843-8855.
- <sup>12</sup> H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2782-2787.
- <sup>13</sup> J.H. Wang, Y.-T. Hsu, K. Liu, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6593-6602.
- <sup>14</sup> Y. Mo, K. Tonokura, Y. Matsumi, M. Kawasaki, T. Sato, T. Arikawa, P.T. A. Reilly, Y. Xie, Y. Yang, Y. Huang, R.J. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4815-4826.
- <sup>15</sup> H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 1312-1317.
- <sup>16</sup> H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2772-2778.
- <sup>17</sup> S.H.S. Wilson, C.L. Reed, D.H. Mordaunt, M.N.R. Ashfold, M. Kawasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 71-80.
- <sup>18</sup> R.K. Vatsa, H.-R. Volpp, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 289-295.
- <sup>19</sup> R.A. Brownsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, R.K. Vatsa, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 259-266.
- <sup>20</sup> J.-H. Wang, K.P. Liu, Z. Min, H. Su, R. Bersohn, J. Preses, J.Z. Larese, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4146-4152.

## 6 Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> bei 193.3 und 121.6 nm

Der Fluorchlorkohlenwasserstoff CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> (1,1-Dichlor-1-fluorethan, HCFC-141b) wurde als Ersatz für CFC<sub>11</sub> (CFC-11), das als Treibmittel für die Herstellung von geschlossenzelligen Isolierschäumen eingesetzt wurde, und für CFC<sub>113</sub> (CFC-113), das als Lösungsmittel in einer Reihe von industriellen Vorgängen verwendet wurde, eingeführt.<sup>1</sup> Die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) werden zwar zu einem großen Teil in der Troposphäre durch OH-Radikale oxidiert, dennoch können sie in die Stratosphäre gelangen und dort auf Grund ihrer Funktion als Chloratomvorläufer zum Ozonabbau beitragen.<sup>2</sup> Deshalb wurde die Produktion von HCFC-141b in den Industrieländern 1996 verboten. Sein Gebrauch soll bis 2020 vollständig auslaufen.<sup>3</sup> Seit 1994 wird ein starker Anstieg der Konzentration an HCFC-141b in der Troposphäre verzeichnet, der sich voraussichtlich noch Jahrzehnte lang fortsetzen wird, da die Verbindung nur langsam aus den mit ihrer Hilfe gefertigten Produkten freigesetzt wird.<sup>4,5,6</sup>

Um die chemischen Vorgänge in der Atmosphäre beschreiben zu können, wurden verschiedene Untersuchungen zur Reaktivität des HCFC-141b gegenüber Radikalen wie OH<sup>7</sup>, O(<sup>1</sup>D) und Cl<sup>8</sup> gemacht. Die Dynamik der Photodissoziation, die durch die Absorption von UV-Photonen im Spektralbereich von ~190–235 nm eingeleitet wird, wurde ebenfalls untersucht. In der Photodissoziation von HCFC-141b bei 193.3 nm wurde die Bildung von Chloratomen im elektronischen Grundzustand und im spin-bahnangeregten Zustand sowie die Bildung von Wasserstoffatomen beobachtet. Aus den Messungen wurde das Spin-Bahnverzweigungsverhältnis  $[Cl^*]/([Cl] + [Cl^*])$  und das Produktatom-Verzweigungsverhältnis  $[H]/([Cl] + [Cl^*])$  bestimmt.<sup>9,10</sup> In weiterführenden Untersuchungen wurde untersucht, welchen Einfluss die selektive Anregung der Methyl-Streckschwingung auf das Spin-Bahnverzweigungsverhältnis und das Produktatomverhältnis bei der Photolysewellenlänge 235 nm hat.<sup>11,12,13</sup> Sowohl die Anregung der fundamentalen Streckschwingung als auch die Anregung des zweiten ( $3\nu_{CH}$ ) und des dritten ( $4\nu_{CH}$ ) Obertons der symmetrischen Streckschwingung führt zur verstärkten Bildung von Chloratomen im spin-bahnangeregten Zustand und zur Abnahme der Wasserstoffatombildung.

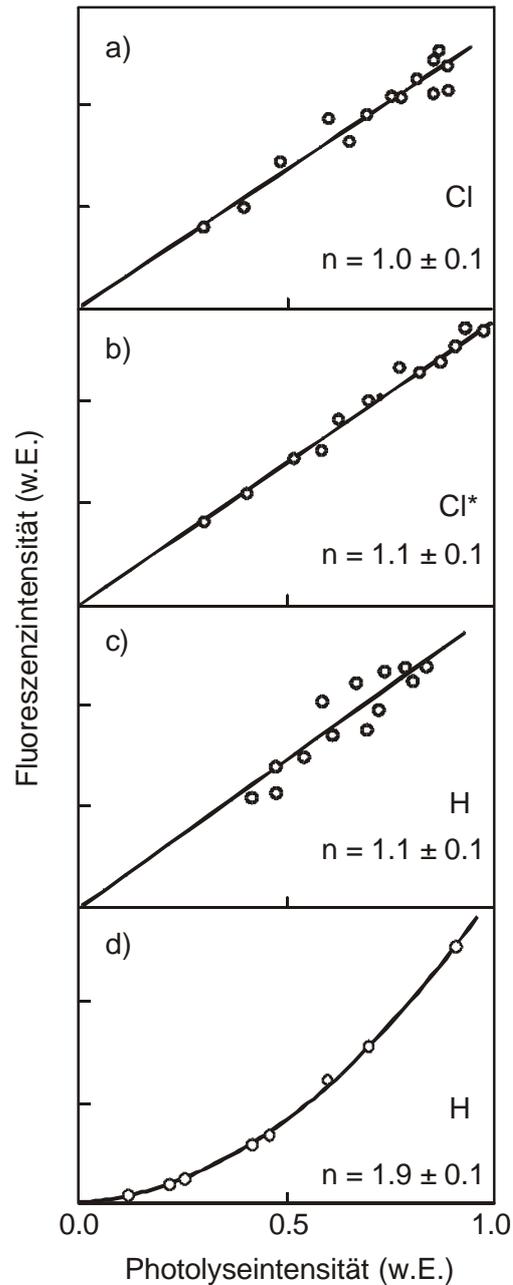
In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals absolute Quantenausbeuten für die Bildung von Chlor- und Wasserstoffatomen in der 193.3 nm Photolyse bestimmt. Unter Berücksichtigung der Verteilung der Translationsenergie auf die Produktatome werden mögliche Abbaukanäle

diskutiert. In der Lyman- $\alpha$ -Photolyse wurde ebenfalls die absolute Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen bestimmt und die Produktenergieverteilung untersucht. Sowohl die Ergebnisse der UV- als auch der VUV-Photolyse sind eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis und die quantitative Beschreibung der Photochemie des CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> in der Atmosphäre.

### 6.1 Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der „*pump and probe*“-Methode im Strömungsreaktor durchgeführt. CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> (*ABCR chemicals*, > 99.7 %) wurde nach dem Entgasen bei Raumtemperatur durch die Reaktionszelle gepumpt. Die Verunreinigungen enthalten nach Auskunft des Herstellers CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl (HCFC-142b) und CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (HCFC-143a). Beide beeinflussen weder die Messungen bei 193.3 nm noch die bei 121.6 nm, da ihre Absorptionsquerschnitte bei Raumtemperatur deutlich kleiner sind als der von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub>.<sup>14</sup> Der Druck des CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> in der Zelle betrug für die Messungen bei 193.3 nm 9 – 23 mTorr. Als Kalibrierungsmolekül wurde Chlorwasserstoff (HCl, *Messer Griesheim*, Reinheit 99.99%) bei einem Druck von 9 – 15 mTorr in den Cl-Atommessungen und 70 – 75 mTorr in den H-Atommessungen verwendet. Für die Messungen bei 121.6 nm betrug der CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> Druck 8 – 11 mTorr. Für die Kalibration wurde hier Methan (CH<sub>4</sub>, *Messer Griesheim*, Reinheit > 99.8 %) bei einem Druck von 30 – 35 mTorr verwendet.

Um Mehrphotonenprozesse ausschließen zu können, wurde die LIF-Intensität in Abhängigkeit von der Photolyaselaserintensität gemessen. Für die Experimente bei 193.3 nm wird sowohl für die Chloratomsignale in beiden spin-bahngekoppelten Zuständen als auch für die Wasserstoffatome ein linearer Zusammenhang erwartet. Die Experimente bei 121.6 nm erfordern dagegen einen quadratischen Zusammenhang. Hier führt die Absorption des ersten Photons zur Dissoziation; das zweite Photon regt die Fluoreszenz an. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

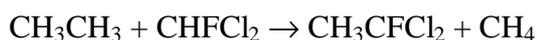


**Abbildung 6.1:** Abhängigkeit der LIF-Intensität der Cl-, Cl\*- und H-Atome von der Photolyseintensität in der Photodissoziation von  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$  bei 193.3 nm (a-c) und bei 121.6 nm (d). Die durchgezogenen Linien stellen das Ergebnis einer Kurvenanpassung ( $f(I) = a \cdot I^n$ ) an die experimentellen Daten dar. Die Exponenten  $n$  sind in der Abbildung angegeben.

## 6.2 Theoretische Berechnungen

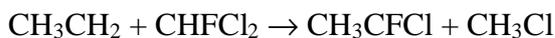
Um die Verteilung der verfügbaren Energie auf die Produkte beschreiben zu können, müssen die Standardbildungsenthalpien der beteiligten Moleküle und Fragmente bekannt sein. Für das CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> selbst und für das Fragment CH<sub>3</sub>CFCFCl sind jedoch keine experimentellen Daten verfügbar. Mit Hilfe der G2(MP2)-Methode<sup>15</sup> des GAUSSIAN-98 *ab initio* Programmpakets<sup>16</sup> wurden die Bildungsenthalpien für diese beiden Moleküle berechnet.

Für das CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> ist von Lee et al. durch Extrapolation und nicht-lineare Kurvenanpassung aus den Bildungsenthalpien von CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl und CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ein Wert von  $\Delta_f H^\circ = -335.1$  kJ/mol ermittelt worden.<sup>17</sup> Dieser Wert stimmt mit dem Wert von Melius et al.<sup>18</sup>,  $\Delta_f H^\circ = -333.3$  kJ/mol, der mit der BAC-MP4-Methode berechnet wurde, gut überein. Der in der vorliegenden Arbeit berechnete Wert von  $\Delta_f H^\circ = -358.6$  kJ/mol weicht dagegen deutlich von diesen beiden ab. Abweichungen mit der G2(MP2)-Methode berechneter Werte von experimentellen Daten treten in der Regel bei halogenierten Verbindungen auf. Sie werden systematischen Fehlern in der Berechnung der Atomisierungsenergien zugeschrieben.<sup>19</sup> Die Anwendung von isodesmischen Reaktionsschemata kann die Genauigkeit der berechneten Werte verbessern. Reaktionen werden isodesmisch genannt, wenn die Anzahl und Art der Bindungen in einer (fiktiven) Reaktion erhalten bleibt. Eine geeignete Reaktion ist:



Mit der G2(MP2) Methode wird für jedes Molekül die Standardbildungsenthalpie ermittelt. Aus diesen wird dann die Reaktionsenthalpie berechnet. Dabei wird angenommen, dass der Fehler in den Standardbildungsenthalpien, der auf der Reaktandenseite gemacht wird, wegen der Ähnlichkeit der Bindungen genauso groß ist wie auf der Produktseite. Die berechnete Reaktionsenthalpie gibt dann den experimentellen Wert gut wieder, auch wenn die einzelnen Bildungsenthalpien keine gute Übereinstimmung zeigen. Mit experimentellen Daten für die Bildungsenthalpien der drei anderen Moleküle kann über die berechnete Reaktionsenthalpie auf diese Weise ein verbesserter Wert für die Bildungsenthalpie des CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> von  $\Delta_f H^\circ = -339.2$  kJ/mol erhalten werden. Dieser stimmt gut mit den Werten von Melius et al. und Lee et al. überein.

Für das Fragment CH<sub>3</sub>CFCl wurde die isodesmische Reaktion



angenommen. Die berechnete Standardbildungsenthalpie dieses Fragments beträgt  $\Delta_f H^\circ = -119.1$  kJ/mol.

Die  $\Delta_f H$ -Werte für CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>CFCl sind zusammen mit den Literaturwerten für andere Zerfallsprodukte in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Mit Hilfe dieser Werte wurden die Standardreaktionsenthalpien für verschiedene Zerfallsreaktionen berechnet (Tabelle 6.2).

**Tabelle 6.1:** Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^\circ_{298}$  (in kJ/mol) für Moleküle und Fragmente, die in der 193.3 nm Photolyse von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> auftreten können. Mit (\*) markierte Werte wurden in der vorliegenden Arbeit aus G2(MP2) Berechnungen unter Anwendung isodesmischer Reaktionsschemata erhalten.

Molekül	$\Delta_f H^\circ$	Ref.	Molekül	$\Delta_f H^\circ$	Ref.
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub>	-339.2	(*) <sup>14</sup>	CHCCl <sub>2</sub>	260.7	20
CH <sub>3</sub> CFCl	-119.1	(*) <sup>14</sup>	CHCFCl	77.8	(*) <sup>14</sup>
CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub>	43.2	20	CFCl <sub>2</sub>	-95.2	20
CH <sub>2</sub> CFCl <sub>2</sub>	-108.2	20	CH <sub>3</sub>	145.7	21
CH <sub>2</sub> CFCl	-165.4	22	ClF	-50.3	21
CH <sub>3</sub> CCl	212.0	23	HCl	-92.3	21
CH <sub>3</sub> CF	67.9	20	HF	-272.4	21
CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	2.2	24	F/F*	79.4/84.2	21
CH <sub>2</sub> CCl	257.0	20	Cl/Cl*	121.3/131.6	21
CH <sub>2</sub> CF	109.1	20	H	218.0	21

**Tabelle 6.2:** Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R H^\circ$  (in kJ/mol) thermodynamisch bei 193.3 nm möglicher photochemischer Reaktionskanäle, R1-R14, in der Photolyse von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub>. Die Energie  $E_{\text{avl}}^\lambda$ , die den Produktfragmenten nach der Photolyse bei der Wellenlänge  $\lambda$  zur Verfügung steht, wurde gemäß  $E_{\text{avl}}^\lambda = h \cdot \nu_{\text{pump}}(\lambda) - \Delta_R H^\circ$  berechnet.

Reaktionskanal	$\Delta_R H^\circ$	$E_{\text{avl}}^{193.3 \text{ nm}}$	$E_{\text{avl}}^{121.6 \text{ nm}}$	
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CFCI + Cl	341.4	278.3	643.8	R1a
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CFCI + Cl*	352.0	267.7	633.2	R1b
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CFCI <sub>2</sub> + H	449.0	170.7	536.2	R2
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CFCI + Cl + H	513.1	106.6	472.1	R3a
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CFCI + Cl* + H	523.7	96.0	461.5	R3b
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CCl + Cl + HF	445.1	174.6	540.1	R4a
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CCl + Cl* + HF	455.7	164.9	529.5	R4b
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> + HF	69.0	550.7	916.2	R5
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CF + Cl + HCl	477.3	142.4	507.9	R6a
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CF + Cl* + HCl	487.9	131.8	497.3	R6b
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CFCI + HCl	81.5	538.2	903.7	R7
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CHCFCI + H + HCl	542.7	77.0	442.5	R8
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CHCCl <sub>2</sub> + H + HF	545.5	74.2	439.7	R9
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> + F	461.8	157.9	523.4	R10a
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> + F*	466.6	153.1	518.6	R10b
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CF + Cl <sub>2</sub>	407.1	212.6	578.1	R11
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CCl + ClF	500.9	118.8	484.3	R12
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> + CFCI <sub>2</sub>	389.7	230.0	595.5	R13
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CCl + F + HCl	583.3	36.4	401.9	R14a
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CCl + F* + HCl	588.1	31.6	397.1	R14b

### 6.3 Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> bei 193.3 nm

#### 6.3.1 Absolute Quantenausbeuten für die Bildung von Chloratomen in der 193.3 nm Photolyse von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> und Spin-Bahnverzweigungsverhältnis [Cl\*]/([Cl] + [Cl\*])

Die Quantenausbeuten für die Bildung von Cl- und Cl\*-Atomen  $\Phi_{\text{Cl}}^{193.3}$  und  $\Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3}$  wurden einzeln gemessen. Daraus ergeben sich die absolute Gesamtquantenausbeute für die Bildung von Chloratomen

$$\Phi_{\text{Chlor}}^{193.3} = \Phi_{\text{Cl}}^{193.3} + \Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3} \quad (6.1)$$

und das Spin-Bahnverzweigungsverhältnis

$$\frac{[\text{Cl}^*]}{[\text{Cl}] + [\text{Cl}^*]} = \frac{\Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3}}{\Phi_{\text{Cl}}^{193.3} + \Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3}} \text{ bzw.} \quad (6.2)$$

$$\frac{[\text{Cl}^*]}{[\text{Cl}]} = \frac{\Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3}}{\Phi_{\text{Cl}}^{193.3}} \quad (6.3)$$

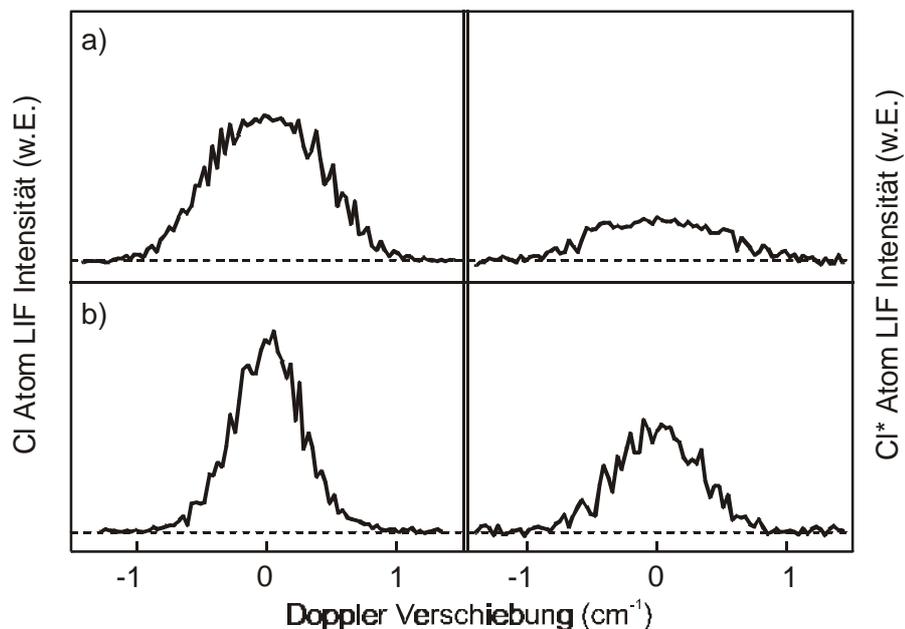
Das Verhältnis [Cl\*]/[Cl] wird in Experimenten angegeben, in denen die absolute Gesamtquantenausbeute für die Bildung von Chloratomen nicht zugänglich ist. In den folgenden Diskussionen wird dieses Verhältnis für Vergleiche mit Resultaten von Rosenwaks et al. herangezogen.

Die Kalibrierung wurde nach der in Kapitel 2.3 beschriebenen Methode durchgeführt. Für  $\Phi_{\text{Cl}}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2)$  gilt:

$$\Phi_{\text{Cl}}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) = \gamma_{\text{Cl}} \cdot \frac{S_{\text{Cl}}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) \cdot \sigma_{\text{HCl}}^{193.3} \cdot p_{\text{HCl}} \cdot \Phi_{\text{Cl}}^{193.3}(\text{HCl})}{S_{\text{Cl}}^{193.3}(\text{HCl}) \cdot \sigma_{\text{CH}_3\text{CFCl}_2}^{193.3} \cdot p_{\text{CH}_3\text{CFCl}_2}} \quad (6.4)$$

Für die Absorptionsquerschnitte wurden  $\sigma_{\text{HCl}}^{193.3} = (8.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  und  $\sigma_{\text{CH}_3\text{CFCl}_2}^{193.3} = (5.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  verwendet.<sup>25,26</sup> Aus dem Spin-Bahnverzweigungsverhältnis von HCl [Cl\*]/[Cl] = 0.67 ± 0.09 ergibt sich eine Quantenausbeute für die Bildung von Cl-Atomen von  $\Phi_{\text{Cl}}^{193.3}(\text{HCl}) = 0.6$ .<sup>27</sup> Der  $\gamma$ -Faktor war unter den experimentellen Bedingungen 0.94 ± 0.05.

$\Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2)$  lässt sich auf die gleiche Weise ermitteln. Die Quantenausbeute für die Cl\*-Atombildung in der Photodissoziation von Chlorwasserstoff bei 193.3 nm beträgt  $\Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3}(\text{HCl}) = 0.6$ .<sup>27</sup> Der  $\gamma$ -Faktor war  $0.96 \pm 0.05$ . In Abbildung 6.2 sind Cl- und Cl\*-Dopplerprofile für die Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> und HCl bei 193.3 nm dargestellt.



**Abbildung 6.2:** Cl- und Cl\*-Dopplerprofile aus der Photodissoziation bei 193.3 nm von 12 mTorr CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> (a) und von 72 mTorr HCl (b). Die Linienmitte entspricht dem ( $4s^2P_{3/2} \leftarrow 3p^2P_{3/2}$ ) Übergang der Cl- und dem ( $4s^2P_{1/2} \leftarrow 3p^2P_{1/2}$ ) Übergang der Cl\*-Atome.

Es wurden 13 Cl und Cl\* Dopplerprofile aus der Photolyse von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> mit 13 Cl und Cl\* Dopplerprofilen aus der Photolyse von HCl verglichen. Der experimentelle Fehler wurde durch die Standardabweichung der Messdaten, die Fehler in den Absorptionsquerschnitten und in der Quantenausbeuten für die Cl- und Cl\*-Atombildung in der HCl Photodissoziation bestimmt.

Die Quantenausbeuten für die Bildung von Cl- und Cl\*-Atomen betragen:

$$\Phi_{\text{Cl}}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) = 0.74 \pm 0.11$$

$$\Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) = 0.27 \pm 0.03.$$

Die Gesamtchloratomquantenausbeute ist:

$$\Phi_{\text{Chlor}}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) = 1.01 \pm 0.14$$

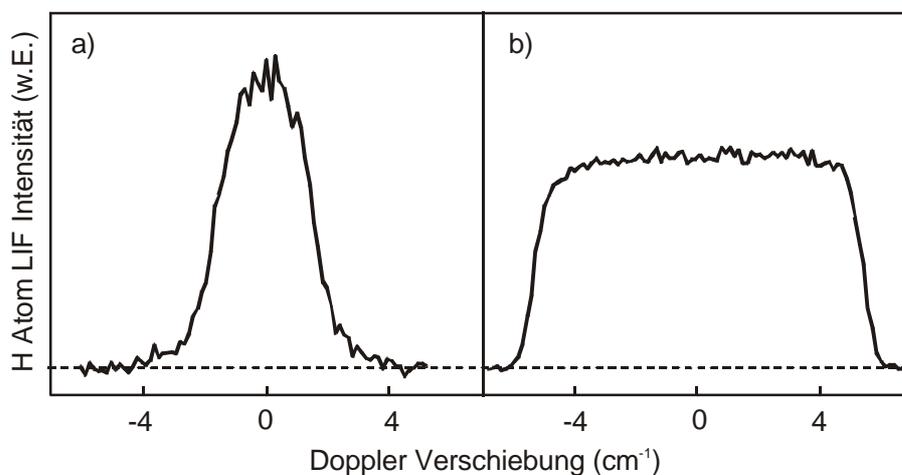
und das Spin-Bahnverzweigungsverhältnis

$$[\text{Cl}^*]/([\text{Cl}] + [\text{Cl}^*]) = 0.27 \pm 0.05$$

$$\text{bzw. } [\text{Cl}^*]/[\text{Cl}] = 0.36 \pm 0.08.$$

### 6.3.2 Absolute Quantenausbeuten für die Bildung von Wasserstoffatomen in der 193.3 nm Photolyse von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub>

Die absolute Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen wurde durch Kalibration der gemessenen H-Atom Dopplerprofile gegen H-Atom Dopplerprofile aus der Photodissoziation von HCl erhalten. Die Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen aus HCl beträgt eins. Der  $\gamma$ -Faktor war  $0.85 \pm 0.04$ . In Abbildung 6.3 sind H-Atom Dopplerprofile aus CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> und HCl gegenübergestellt. Für die Auswertung wurden 10 Dopplerprofile aus der Dissoziation von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> und 10 aus der von HCl herangezogen. Die Quantenausbeute beträgt  $\Phi_{\text{H}}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) = 0.04 \pm 0.01$ .



**Abbildung 6.3:** H-Atom Dopplerprofile aus der Photodissoziation von 8 mTorr CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> (a) und 7 mTorr HCl (b) bei 193.3 nm. Die Linienmitten entsprechen dem Lyman- $\alpha$ -Übergang der Wasserstoffatome ( $82259 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 6.3.3 Mittlere Translationsenergie der Chlor- und Wasserstoffatome

Aus den gemessenen Dopplerprofilen der Chlor- und Wasserstoffatome kann deren Geschwindigkeitsverteilung und daraus die mittlere Translationsenergie ermittelt werden (siehe Kapitel 2.3). Im Laborsystem beträgt die mittlere Translationsenergie der Chloratome

$E_{T,lab}(Cl) = 107 \pm 8$  kJ/mol und  $E_{T,lab}(Cl^*) = 113 \pm 8$  kJ/mol, die der Wasserstoffatome  $E_{T,lab}(H) = 25 \pm 4$  kJ/mol.

Die Quantenausbeute für die Chloratombildung,  $\Phi_{Chlor}^{193.3}(CH_3CFCl_2) = 1.01 \pm 0.14$ , bestätigt, dass Chloratome die Hauptprodukte des primären CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub>-Zerfalls sind. Die Translationsenergie im Cl-CH<sub>3</sub>CFCl Schwerpunktsystem beträgt  $E_{cm}(Cl) = 157 \pm 12$  kJ/mol und  $E_{cm}(Cl^*) = 165 \pm 12$  kJ/mol. Der Anteil der nach der Photodissoziation zur Verfügung stehenden Energie, die in Translationsenergie umgewandelt wird, ist  $f_T(Cl) = 0.56 \pm 0.04$  und  $f_T(Cl^*) = 0.62 \pm 0.05$ .

Die Wasserstoffatome haben im Laborsystem eine mittlere Translationsenergie von  $E_{T,lab}(H) = 25 \pm 4$  kJ/mol. Ihre Bildung kann nicht eindeutig einem bestimmten Dissoziationsprozess zugeordnet werden, da sie sowohl im primären Zerfall des angeregten CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> als auch durch den sekundären Zerfall des CH<sub>3</sub>CFCl Fragments gebildet werden können.

#### 6.3.4 Diskussion

Die Absorption eines Photons der Wellenlänge 193.3 nm führt zu einer Anregung im ersten Absorptionsband. Dabei kommt es zum Übergang eines Valenzelektrons aus einem 3p $\pi$ -Orbital, das ein Orbital eines freien Elektronenpaares eines Chloratoms ist, in das anti-bindende Molekülorbital ( $\sigma^*$ ) einer C-Cl-Bindung. Der Bruch dieser Bindung sollte daher das Resultat der Anregung sein (R1a und R1b). Die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Gesamtquantenausbeute für die Bildung von Chloratomen,  $\Phi_{Chlor}^{193.3}(CH_3CFCl_2) = 1.01 \pm 0.14$ , unterstützt diese Folgerung.

Die  $f_T$ -Werte liegen zwischen den Werten, die für eine direkte Dissoziation von dem Modell für abstoßende Dissoziationen ( $f_T^{soft\ impulsive} = 0.36$ ) und dessen Variante für die Bildung der Fragmente als starre Rotatoren ( $f_T^{rigid-rotor\ impulsive} = 0.85$ ) vorhergesagt werden. Die hohe Translationsenergie, die in der Photodissoziation freigesetzt wird, deutet darauf hin, dass die beteiligte(n) Potentialfläche(n) entlang der C-Cl-Koordinate stark abstoßend ist (sind). Die experimentellen Ergebnisse der  $f_T$ -Werte stimmen gut mit Ergebnissen überein, die Rosenwaks et al.<sup>12</sup> für die nahezu isoenergetische Photodissoziation von schwingungsangeregtem CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> (3v<sub>CH</sub>) bei 235 nm (Anregungsenergie ~613 kJ/mol) erhalten haben (193.3 nm = 619 kJ/mol). Die entsprechenden  $f_T$ -Werte für die dort gemessenen Translationsenergien der Cl- und Cl\*-Atome sind  $f_T(Cl) = 0.44$  und  $f_T(Cl^*) = 0.51$ . Sie sind etwas kleiner

als die in der 193.3 nm Photolyse gemessenen Werte, da hier nicht die gesamte Energie der anfangs angeregten Methyl-Streckschwingung in eine C–Cl-Bindung fließt, sondern vielmehr auf die 18 Normalschwingungen des CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> verteilt wird. Dies wird durch Experimente unterstützt, in denen die Anregung der CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub>-Streckschwingung mit vier und fünf Quanten nahezu keinen Einfluss auf die Translationsenergie der Chloratom zeigt.

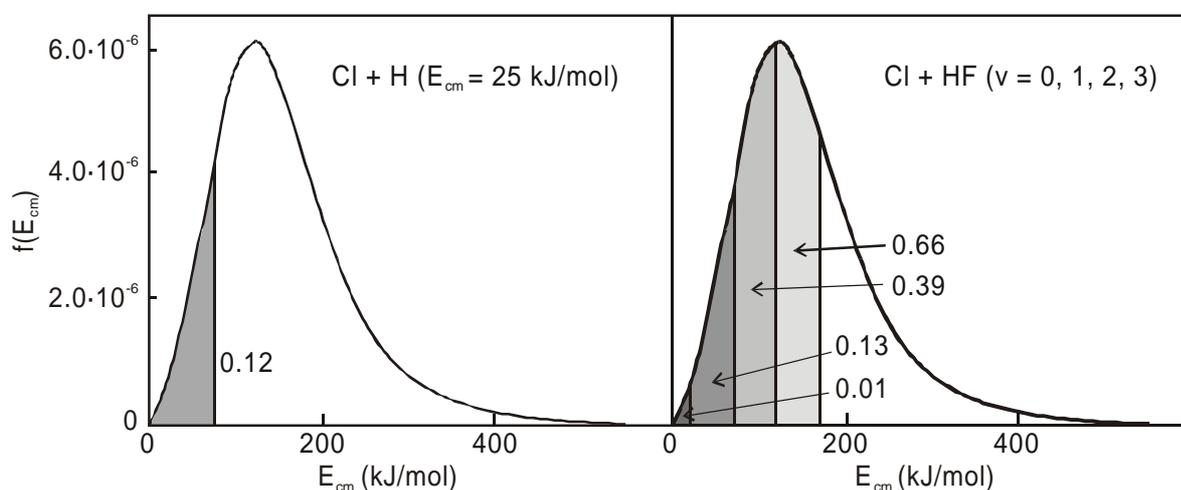
Im Gegensatz dazu verändert die Anregung der C–H-Streckschwingung die Gesamtquantenausbeute an Chloratomen und das Spin-Bahnverzweigungsverhältnis.<sup>9-12</sup> Letzteres nimmt von  $[Cl^*]/[Cl] = 0.22 \pm 0.06$  in der Photolyse von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> im Grundzustand bei 193.3 nm im kalten Molekularstrahl ( $T_{\text{vib}} = 100\text{K}$ ) auf  $[Cl^*]/[Cl] = 0.49 \pm 0.11$  in der isoenergetischen Photodissoziation bei 235 nm von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> ( $3\nu_{\text{CH}}$ ) zu. Der in der vorliegenden Arbeit bei Raumtemperatur gemessene Wert liegt zwischen diesen beiden. Über die an der Photodissoziation beteiligten Potentialflächen des CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> ist wenig bekannt. Von Rosenwaks et al.<sup>13</sup> wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen: Die Anregung mit einem 193.3 nm Photon könnte zur Bildung von zwei elektronischen Zuständen führen, von denen einer mit den CH<sub>3</sub>CFCl–Cl\* und der andere mit den CH<sub>3</sub>CFCl–Cl Produkten korreliert. Die Anregung der C–H-Streckschwingung könnte die Franck-Condon-Faktoren der Übergänge im Vergleich zu denen aus dem Schwingungsgrundzustand unterschiedlich stark beeinflussen. Damit änderten sich auch die jeweiligen partiellen Absorptionsquerschnitte für die beiden Übergänge. Die Abhängigkeit des Verhältnisses dieser partiellen Absorptionsquerschnitte von der Schwingungsanregung würde sich direkt – wie beobachtet – im Spin-Bahnverzweigungsverhältnis widerspiegeln.

Andererseits könnte das Spin-Bahnverzweigungsverhältnis, wenn nur eine Potentialfläche durch die Absorption eines 193.3 nm Photons erreicht würde, dadurch beeinflusst werden, dass verschiedene Regionen auf der Potentialfläche des angeregten Zustands erreichbar sind, die auf unterschiedlichen Wegen durch nicht-adiabatische Wechselwirkungen und konische Flächenkreuzungen zu den verschiedenen Produkten führen.

Wegen des experimentellen Fehlers von 14% können andere Zerfallsreaktionen (R2, R5, R7 – R14) nicht ausgeschlossen werden. In Tabelle 6.2 sind die in der Photolyse bei 193.3 nm energetisch möglichen Reaktionen aufgelistet. Die Bildung von Wasserstoffatomen ist auf mehreren Reaktionswegen möglich (R2, R3, R8 und R9). Die niedrige Quantenausbeute für ihre Bildung,  $\Phi_{\text{H}}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) = 0.04 \pm 0.01$ , zeigt, dass diese Reaktionskanäle jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielen. Untersuchungen zur Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl<sup>28</sup>,

CH<sub>3</sub>Cl und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>29</sup> im UV-Spektralbereich zeigen ähnliche Ergebnisse und bestätigen, dass die  $3p\pi \rightarrow \sigma^*$  (C–Cl)-Anregung im UV-Spektralbereich zu keinem effizienten C–H-Bindungsbruch führt.

Die Wasserstoffatome können entweder in einem primären Dissoziationsschritt aus dem angeregten CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> oder aus dem weiteren Zerfall des durch Abstraktion eines Chloratoms gebildeten CH<sub>3</sub>CFCl-Radikals erzeugt werden. Wird die mittlere Translationsenergie der Chloratome in Betracht gezogen, so ist der weitere Zerfall des Fragments in H und CH<sub>2</sub>CFCl energetisch nicht möglich. Die Chloratome unterliegen aber einer Energieverteilung, deren langsamerer Teil zusammen mit CH<sub>3</sub>CFCl-Fragmenten gebildet wird, die genug innere Energie für den weiteren Zerfall tragen. Die maximale Translationsenergie im Cl–CH<sub>3</sub>CFCl-Schwerpunktsystem, um aus dem Restfragment ein Wasserstoffatom mit der experimentell ermittelten mittleren Translationsenergie  $E_T^{\text{mittel}}(\text{H})$  freisetzen zu können, ist durch die Reaktionsenthalpie des sekundären Zerfalls und die verfügbare Energie nach der primären Chloratomabstraktion bestimmt:  $E_{\text{cm}}(\text{Cl-CH}_3\text{CFCl})^{\text{max}} = E_{\text{avl}} - \Delta_R H - E_T^{\text{mittel}}(\text{H})$ . Das Restmolekül CH<sub>2</sub>CFCl trägt dann keine innere Energie. In Abbildung 6.4 ist die Energieverteilung dargestellt. Der Anteil der Chloratome, die mit genügend geringer Translationsenergie gebildet werden, beträgt 12% (grau unterlegte Fläche).



**Abbildung 6.4:** Energieverteilung im Cl–CH<sub>3</sub>CFCl-Schwerpunktsystem nach der Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> bei 193.3 nm. Der maximale Anteil der Chloratome, der so wenig Translationsenergie hat, dass das Restfragment CH<sub>3</sub>CFCl genug innere Energie trägt, ein Wasserstoffatom freisetzen zu können, ist grau unterlegt (links). Der maximale Anteil der Chloratome, der die Bildung von HF in verschiedenen Schwingungszuständen aus dem CH<sub>3</sub>CFCl ermöglicht, ist rechts dargestellt.

Energetisch ist ein wesentlich größerer Anteil an Wasserstoffatomen aus dem sekundären Zerfall des CH<sub>3</sub>CFCl möglich als im Experiment beobachtet wird. Das Fragment CH<sub>2</sub>CFCl erhält bei der Dissoziation vermutlich einen bestimmten Anteil der Überschussenergie als innere Energie, wodurch der Anteil der energetisch möglichen Wasserstoffatome reduziert wird.

In der Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> bei 193.3 nm im Molekularstrahl wurde eine mittlere Translationsenergie der Wasserstoffatome von  $E_T(\text{H}) = 98 \pm 19$  kJ/mol und ein [H]/[Cl]+[Cl\*]-Verhältnis von  $0.18 \pm 0.07$  bestimmt. In der vorliegenden Arbeit dagegen wurde bei Raumtemperatur eine Translationsenergie von  $E_T(\text{H}) = 25 \pm 4$  kJ/mol und ein [H]/[Cl]+[Cl\*]-Verhältnis von  $0.04 \pm 0.01$  gemessen. Die in dieser Arbeit gemessene Energieverteilung im Schwerpunktsystem der Fragmente (Cl-CH<sub>3</sub>CFCl) würde nur einen sehr geringen Anteil von  $3 \cdot 10^{-4}$  Wasserstoffatomen mit der im Molekularstrahl gemessenen Translationsenergie erlauben. Die höhere Quantenausbeute zusammen mit der hohen Translationsenergie spricht dafür, dass die Bildung der Wasserstoffatom unter den Bedingungen des Molekularstrahls über eine direkte Dissoziation des CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> erfolgt. Wie beim Spin-Bahnverzweigungsverhältnis deuten die Ergebnisse auf eine Abhängigkeit der Reaktionsmechanismen von der Schwingungsanregung hin. Selektive Anregung der C-H-Streckschwingung des CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> führt in der Photodissoziation bei 235 nm zu einer Abnahme des [H]/[Cl]+[Cl\*]-Verhältnisses. Um den Einfluss der Schwingungsanregung auf den Reaktionsmechanismus besser beschreiben zu können, müssten die Potentialenergieflächen des angeregten Moleküls bekannt sein und die Dynamik der Photodissoziation auf diesen theoretisch genau untersucht werden. Messungen der Energieverteilung auf die Produktfragmente insbesondere für schwingungsangeregtes CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> können weitere Informationen für das genaue Verständnis der Wasserstoffatombildung liefern.

Untersuchungen der Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> von Lee et al. mit Hilfe der zeitaufgelösten Fouriertransformationspektroskopie (TRFTS) deuten auf die Bildung von schwingungsangeregtem HF ( $v = 1 - 5$ ) hin.<sup>30</sup> Dieses kann sowohl durch eine 1,2-Eliminierung aus dem CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> direkt entstehen (R5) oder aus dem sekundären Zerfall eines angeregten Fragments (R6, R9). Die beobachtete Schwingungsverteilung bis  $v = 5$  ist energetisch nur für den primären Zerfall erlaubt. Die obere Grenze für die Quantenausbeute dieses Reaktionskanals wird durch die untere Grenze der gemessene Quantenausbeute für die Chloratombildung bestimmt und beträgt  $\Phi_{\text{HF}(v=0-5)}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) < 0.13$ .

Die Bildung von HF im Schwingungsgrundzustand ist zusammen mit 66% der Chloratome, die die in dieser Arbeit gemessene Energieverteilung haben, möglich. HF ( $v = 1$ ) ist mit höchstens 39%, HF ( $v = 2$ ) mit 13% und HF ( $v = 3$ ) mit 1% der Chloratome erlaubt (siehe auch Abbildung 6.4). Für eine höhere Schwingungsanregung ist nach der Abspaltung von einem Chloratom nicht genug Energie vorhanden.

Falls die Wasserstoffatome bei dem primären Zerfall des  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$  entstehen, kann mit 98% von diesen HF ( $v = 0$ ) durch den Zerfall des  $\text{CH}_2\text{CFCl}_2$ -Fragments gebildet werden (R9). Die Bildung von HF ( $v = 1$ ) ist mit 52% der Wasserstoffatome möglich. Eine höhere Schwingungsanregung ist energetisch nicht erlaubt.

Da in den Messungen von Lee et al. nur relative Quantenausbeuten für die Bildung von HF in verschiedenen Schwingungszuständen erhalten werden konnten und keine Informationen über die absolute Quantenausbeute verfügbar sind, ist eine Zuordnung der HF-Bildung zu einem bestimmten Reaktionskanal nicht möglich. Die energetisch erlaubten Möglichkeiten wurden diskutiert; um aber genauere Aussagen machen zu können, müssten weitergehende Untersuchungen zu Bildung von HF in der Photodissoziation von  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$  durchgeführt werden.

Die Bildung von HCl wurde nicht beobachtet.<sup>9,30</sup> In der UV-Photodissoziation von  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  ist die Eliminierung von HCl nur ein unbedeutender Reaktionskanal.<sup>31</sup> Die HCl-Bildung wurde hier einem Mechanismus zugeschrieben, der eine interne Konversion des elektronisch angeregten Zustands in den elektronischen Grundzustand beinhaltet. In der Photodissoziation von  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$  ist dieser Übergang vermutlich nicht möglich. Die Dissoziation verläuft hier über eine Potentialfläche (oder mehrere), die entlang der C–Cl-Bindungsordinate abstoßend ist und nicht mit dem Grundzustand des  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$  korreliert.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals absolute Quantenausbeuten für die Bildung von Chlor- und Wasserstoffatomen gemessen. Der C–Cl-Bindungsbruch ist der wichtigste Zerfallskanal, während die Bildung der Wasserstoffatome nur eine untergeordnete Rolle spielt. Um die Photodissoziation von  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$  bei 193.3 nm vollständig beschreiben zu können, müssten quantitative Untersuchungen zur Bildung molekularer Produkte durchgeführt werden und mit Rechnungen auf den beteiligten Potentialflächen verglichen werden.

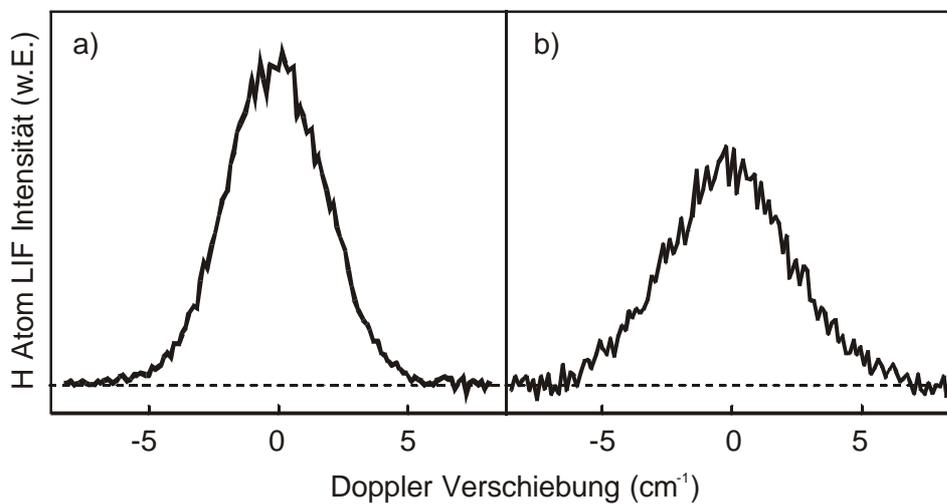
## 6.4 Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CFC<sub>2</sub> bei 121.6 nm

### 6.4.1 Absolute Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen in der 121.6 nm Photolyse von CH<sub>3</sub>CFC<sub>2</sub>

Die Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen wurde durch Kalibrierung der gemessenen Dopplerprofile gegen Dopplerprofile aus der Photodissoziation von Methan ermittelt:

$$\Phi_{\text{H}}^{121.6}(\text{CH}_3\text{CFC}_2) = \gamma \cdot \frac{S^{121.6}(\text{CH}_3\text{CFC}_2) \cdot \sigma_{\text{CH}_4}^{121.6} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot \Phi_{\text{H}}^{121.6}(\text{CH}_4)}{S^{121.6}(\text{CH}_4) \cdot \sigma_{\text{CH}_3\text{CFC}_2}^{121.6} \cdot p_{\text{CH}_3\text{CFC}_2}} \quad (6.5)$$

Für die Absorptionsquerschnitte wurden  $\sigma_{\text{CH}_4}^{121.6} = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  und  $\sigma_{\text{CH}_3\text{CFC}_2}^{121.6} = (6.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  verwendet.<sup>32</sup> Die Quantenausbeute für die Bildung der Wasserstoffatome aus der Photodissoziation von Methan bei 121.6 nm beträgt  $0.47 \pm 0.11$ .<sup>33,34</sup> Der  $\gamma$ -Faktor war unter den experimentellen Bedingungen  $0.99 \pm 0.04$ .  $S^{121.6}$  sind die Flächen unter den gemessenen Dopplerprofilen und  $p$  die Drücke von CH<sub>4</sub> und CH<sub>3</sub>CFC<sub>2</sub>. Die Dopplerprofile sind in Abbildung 6.5 dargestellt.



**Abbildung 6.5:** Dopplerprofile der Wasserstoffatome aus der Photodissoziation von 9 mTorr CH<sub>3</sub>CFC<sub>2</sub> (a) und 32 mTorr CH<sub>4</sub> (b) bei 121.6 nm. Die Linienmitte entspricht dem (2p<sup>2</sup>P ← 1s<sup>2</sup>S) Lyman- $\alpha$ -Übergang der H-Atome.

Die absolute Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen in der 121.6 nm Photolyse von CH<sub>3</sub>CFC<sub>2</sub> ist  $\Phi_{\text{H}}^{121.6}(\text{CH}_3\text{CFC}_2) = 0.40 \pm 0.10$ . Der experimentelle Fehler

ergibt sich aus der Standardabweichung der Messwerte und den Fehlern in den Absorptionsquerschnitten, den Drücken und der Quantenausbeute für die Wasserstoffatombildung des Methans durch einfache Fehlerfortpflanzung.

#### 6.4.2 Translationsenergie der Wasserstoffatome

Aus den gemessenen Dopplerprofilen der Wasserstoffatome kann deren Geschwindigkeitsverteilung und daraus die mittlere Translationsenergie ermittelt werden (siehe Kapitel 2.3). Im Laborsystem beträgt die mittlere Translationsenergie der Wasserstoffatome  $E_{T,\text{lab}}^{121.6\text{ nm}}(\text{H}) = 73 \pm 6 \text{ kJ/mol}$ .

#### 6.4.3 Diskussion

Die Bildung von Wasserstoffatomen spielt in der Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> bei 121.6 nm eine wichtige Rolle, während sie in der Dissoziation bei 193.3 nm nur von geringer Bedeutung ist. Das deutet darauf hin, dass bei der VUV-Wellenlänge andere Dissoziationsmechanismen wirksam sind. Neben den in Tabelle 6.2 aufgelisteten Zerfallskanälen sind bei 121.6 nm thermodynamisch weitere erlaubt. Einige, die zur Bildung von Wasserstoffatomen führen, sind in Tabelle 6.3 aufgelistet.

**Tabelle 6.3:** Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R H^\circ$  (in kJ/mol) einiger thermodynamisch erlaubter photochemischer Reaktionskanäle in der Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> bei 121.6 nm, die zur Bildung von Wasserstoffatomen führen (Erweiterung der Tabelle 6.2). Die Energie  $E_{\text{avl}}^{121.6\text{ nm}}$ , die den Produktfragmenten nach der Photolyse zur Verfügung steht, wurde gemäß  $E_{\text{avl}}^{121.6\text{ nm}} = h \cdot \nu_{\text{pump}}(121.6\text{ nm}) - \Delta_R H^\circ$  berechnet.

Reaktionskanal	$\Delta_R H^\circ$	$E_{\text{avl}}^{121.6\text{ nm}}$	
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> + F + H	638.8	346.4	R15
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CF + Cl <sub>2</sub> + H	666.3	318.9	R16
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CF + Cl + Cl + H	908.9	76.3	R17
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CHCCl + HF + Cl + H	636.2	349.0	R18
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CHCCl + F + HCl + H	774.4	210.8	R19
CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CCl + ClF + H	763.9	221.3	R20

Da bislang keine Untersuchungen zur Bildung anderer Reaktionsprodukte in der Photodissoziation von CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> bei 121.6 nm gemacht wurden, ist eine Zuordnung der Wasserstoffatombildung zu einem bestimmten Reaktionskanal schwierig (R2, R3, R8, R9, R15 – R20).

Die Verteilung der Translationsenergie der Wasserstoffatome kann durch eine thermische Geschwindigkeitsverteilung beschrieben werden (das Dopplerprofil ist Gauß-förmig). Das deutet darauf hin, dass die Bildung der Wasserstoffatome kein direkter Zerfallsprozess ist. Vielmehr muss es vor der Abspaltung der Wasserstoffatome zu einer Gleichverteilung der Energie kommen. Dieser Prozess könnte sowohl im angeregten CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> als auch in einem Fragment stattfinden. Das statistische Modell für die Verteilung der nach der Dissoziation verfügbaren Energie auf die Produktfragmente (siehe Kapitel 2.3.3.2) sagt für die Bildung des Wasserstoffatoms in einem primären Zerfallsprozess (R2) einen Wert von  $E_{\text{cm}}^{\text{stat}}(\text{H}-\text{CH}_2\text{CFCl}_2) = 43 \text{ kJ/mol}$  für die Translationsenergie voraus. Dieser Wert liegt deutlich unter dem in dieser Arbeit gemessenen Wert für die Translationsenergie der Wasserstoffatome im H-CH<sub>2</sub>CFCl<sub>2</sub>-Schwerpunktsystem ( $E_{\text{cm}} = (73 \pm 6) \text{ kJ/mol}$ ). Die Wasserstoffatome werden daher vermutlich nicht als primäre Produkte nach Reaktion R2 gebildet. Eine Zuordnung zu den anderen Reaktionskanälen R3, R8, R9, R15 – R20 kann basierend auf den durchgeführten Messungen nicht gemacht werden. Um genauere Aussagen machen zu können, müssten alle durch die Photodissoziation gebildeten Produkte bekannt sein und quantitativ bestimmt werden.

Die gemessene Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen macht deutlich, dass diese mit zunehmender Dissoziationsenergie an Bedeutung gewinnt. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen anderer Fluorchlorkohlenwasserstoffverbindungen wie CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> und CHF<sub>2</sub>Cl für die ähnliche Beobachtungen gemacht wurden.<sup>35,36</sup> Eine vollständige Beschreibung der Photodissoziation des CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> bei 121.6 nm erfordert weitergehende Untersuchungen zur Bildung anderer Zerfallsprodukte und deren Energieinhalt. Um die Dynamik der Dissoziation besser verstehen zu können, müssen das Absorptionsspektrum im VUV-Spektralbereich untersucht und zugeordnet werden und zusätzlich theoretische Berechnungen der beteiligten Potentialflächen sowie detaillierte Berechnungen zum Dissoziationsverlauf durchgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die absolute Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen in der Photodissoziation bei 121.6 nm bestimmt. Diese Ergebnisse können

dazu beitragen, die Abbauprozesse des CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> in der Stratosphäre besser beschreiben und modellieren zu können.

- 
- <sup>1</sup> E. Linak, P. Yau, *Chemical Economics Handbook*, SRI International, Menlo Park CA, **1995**.
- <sup>2</sup> R. Warren, T. Gierczak, A.R. Ravishankara, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 403-409.
- <sup>3</sup> *The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*, Ozone Secretariat United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi **2000**.
- <sup>4</sup> T. Shirai, Y. Makide, *Chem. Lett.* **1998**, *4*, 357-363.
- <sup>5</sup> A. McCulloch, P. Ashfold, P.M. Midgley, *Atmospheric Environment* **2001**, *35*, 4387-4397.
- <sup>6</sup> Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study (AFEAS), Production and Sales of Fluorocarbons through **2001** ([http://www.afeas.org/production\\_and\\_sales.html](http://www.afeas.org/production_and_sales.html)).
- <sup>7</sup> R. Talukdar, A. Mellouki, T. Gierczak, J.B. Burkholder, S.A. McKeen, A.R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5815-5821.
- <sup>8</sup> A. Talhaoui, F. Louis, P. Devolder, B. Meriaux, J.-P. Sawerysyn, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13531- 13538.
- <sup>9</sup> A. Melchior, I. Bar, S. Rosenwaks, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8476-8482.
- <sup>10</sup> A. Melchior, H.M. Lambert, P.J. Dagdigian, I. Bar, S. Rosenwaks, *Isr. J. Chem.* **1997**, *37*, 455-465.
- <sup>11</sup> A. Melchior, Doctoral thesis, Ben Gurion University, Beer Sheva, Israel, **2000**.
- <sup>12</sup> A. Melchior, X. Chen, I. Bar, S. Rosenwaks, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 421-427; *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10787-10795.
- <sup>13</sup> T. Einfeld, C. Maul, K.-H. Gericke, R. Marom, S. Rosenwaks, I. Bar, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6418-6425.
- <sup>14</sup> A. Läuter, D. Suresh, H.-R. Volpp, *J. Chem. Phys.* **2003**, zur Veröffentlichung angenommen.
- <sup>15</sup> L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1293-1298.
- <sup>16</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98* (Revision A.7), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- <sup>17</sup> S.-Y. Chiang, Y.-C. Lee, Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1226-1231.

- 
- <sup>18</sup> C.F. Melius, *BAC-MP4 Heats of Formation Data File*, Sandia National Laboratories, Version July 6, **1996**.
- <sup>19</sup> L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063-1079.
- <sup>20</sup> C.F. Melius, Sandia National Laboratories, *BAC-MP4 Heats of Formation Data file*, Version July 6, **1996**.
- <sup>21</sup> M.W. Chase Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, **1998**.
- <sup>22</sup> I. Barin, *Thermochemical Data for Pure Substances*, Wiley VCH, Weinheim, **1995**.
- <sup>23</sup> J. A. LaVilla, J. L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6877.
- <sup>24</sup> M. Mansson, B. Ringner, and S. Sunner, *J. Chem. Thermodyn.* **1971**, *3*, 547-551.
- <sup>25</sup> Y. Mo, K. Tonokura, Y. Matsumi, M. Kawasaki, T. Sato, T. Arikawa, P.T. A. Reilly, Y. Xie, Y. Yang, Y. Huang, R.J. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4815-4826.
- <sup>26</sup> W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling*, Evaluation Number 12, JPL-Publication 97-4, Pasadena **1997**.
- <sup>27</sup> R.A. Brownsword, P. Schmiechen, H.-R. Volpp, H.P. Upadhyaya, Y.J. Jung, K.-H. Jung, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11823-11829.
- <sup>28</sup> R.A. Brownsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, R.K. Vatsa, H.-S. Yoo, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 779-785.
- <sup>29</sup> R.A. Brownsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, R.K. Vatsa, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5222-5227.
- <sup>30</sup> S.-R. Lin, Y.-J. Chen, S.-C. Lin, Y.-P. Lee, *Proceedings of the Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry* **2000**, 315-326.
- <sup>31</sup> M. Kawasaki, K. Kasatani, H. Sato, H. Shinohara, N. Nishi, *Chem. Phys.* **1984**, *88*, 135-142.
- <sup>32</sup> R.K. Vatsa, H.-R. Volpp, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 289-295.
- <sup>33</sup> R.A. Brownsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, R.K. Vatsa, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 259-266.
- <sup>34</sup> J.-H. Wang, K.P. Liu, Z. Min, H. Su, R. Bersohn, J. Preses, J.Z. Larese, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4146-4152.
- <sup>35</sup> R.A. Brownsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, R.K. Vatsa, H.-S. Yoo, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 779-785.
- <sup>36</sup> R.A. Brownsword, M. Hillenkamp, T. Laurent, R.K. Vatsa, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 995-999.

## 7 Photodissoziation von Tetrachlormethan bei 193.3 und 135 nm

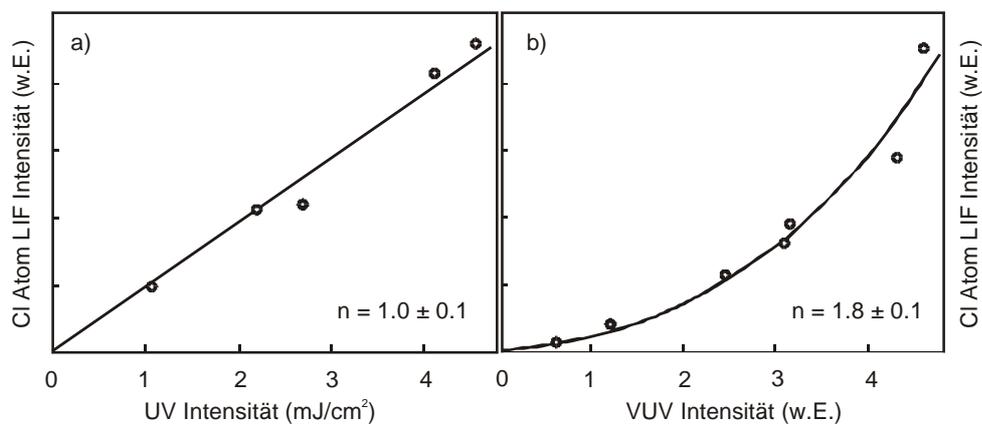
Tetrachlormethan (CCl<sub>4</sub>) wird als organisches Lösungsmittel und als Grundstoff in der Produktion der Chlorfluorkohlenstoffe in vielen Anwendungen eingesetzt. Es hat eine Lebensdauer von 42 Jahren in der Atmosphäre und kann nach dem Freisetzen bis in die Stratosphäre transportiert werden.<sup>1</sup> Dort wird es durch Absorption von UV- und VUV-Strahlung unter Bildung von Chloratomen photodissoziiert. Durch verschiedene weitere Reaktionen kann CCl<sub>4</sub> seine Chloratome alle freisetzen. Diese tragen entscheidend zum Ozonabbau über den ClO<sub>x</sub>-Zyklus bei.<sup>1,2</sup> In der einfachsten Form des katalytischen Zyklus wird dabei durch Reaktion eines Chloratoms mit Ozon (O<sub>3</sub>) O<sub>2</sub> und ClO gebildet, das nach Reaktion mit einem Sauerstoffatom O<sub>2</sub> und das Cl-Atom zurückbildet. CCl<sub>4</sub> hat von den fluorierten und chlorierten Kohlenwasserstoffen das höchste Ozonabbaupotential.<sup>1,3</sup> Dieses ist ein Maß für die Menge an Chloratomen, die in die Stratosphäre transportiert werden, verknüpft mit der Menge an Ozon, die pro Chloratom zerstört wird. Als Bezugsmolekül dient CFCl<sub>3</sub>. Die Produktion von CCl<sub>4</sub> ist wegen seines hohen Ozonabbaupotentials in den Industrieländern seit 1996 und in den Entwicklungsländern ab 2010 nach dem Montreal Protokoll (Wiener Nachtrag) zur Reduzierung der Freisetzung von Substanzen, die zum Abbau der Ozonschicht beitragen, nicht mehr erlaubt.<sup>1</sup> Zwar nimmt die Freisetzung von CCl<sub>4</sub> in die Atmosphäre langsam ab, wegen seiner langen Lebensdauer wird es jedoch in der Stratosphärenchemie noch lange eine wichtige Rolle beim Ozonabbau spielen. Um mit Hilfe von Modellen die Chemie des CCl<sub>4</sub> in der Atmosphäre beschreiben zu können, werden möglichst genaue Informationen über die Photodissoziation benötigt. Deshalb sind in zahlreichen Untersuchungen sowohl die UV- und VUV-Absorptionsspektren<sup>4,5,6</sup> als auch die Fluoreszenzausbeuten der primären Photodissoziationsprodukte nach Anregung im VUV-Spektralbereich gemessen worden.<sup>4,5</sup> Die Dynamik der Bildung von Chloratomen im elektronischen Grundzustand, Cl (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), und im spin-bahnangeregten Zustand, Cl\* (<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), ist ebenfalls untersucht worden.<sup>7,8</sup> Die Gesamtquantenausbeute für die Bildung primärer Chloratome ist jedoch noch nicht direkt gemessen worden. In der vorliegenden Arbeit konnten diese Werte für die Photodissoziation bei 193.3 und 135 nm erstmals ermittelt werden.

## 7.1 Experimentelles

Die Untersuchungen wurden unter stoßfreien Bedingungen bei Raumtemperatur im Strömungsreaktor durchgeführt. Der Druck des Tetrachlormethan (*AppliChem*, Reinheit > 99%) in der Reaktionszelle betrug sowohl in den Messungen bei 193.3 nm als auch in denen bei 121.6 nm 10 – 18 mTorr. Vor der Benutzung wurde das  $\text{CCl}_4$  durch wiederholtes Einfrieren, Abpumpen und Auftauen entgast. Für die Kalibrierung wurde bei beiden untersuchten Wellenlängen HCl (*Messer Griesheim*, Reinheit 99.99%) eingesetzt. Der Druck betrug in den Messungen bei 193.3 nm 50 – 70 mTorr und bei 135 nm 400 – 450 mTorr.

Die Abhängigkeit des LIF-Signals von der UV-Photolyseintensität wurde im Intensitätsbereich von 2 – 50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  untersucht. Die Intensität musste stark abgeschwächt werden, um Zweiphotonenprozesse zu vermeiden, die oberhalb von 30  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  auftraten. Um sicherzustellen, dass die Messungen nicht durch Mehrphotonenabsorptionen gestört wurden, wurde in den Kalibrierungsmessungen bei sehr niedrigen Photolyseintensitäten von 2 – 5  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  gearbeitet. In Abbildung 7.1 a ist die Abhängigkeit des Cl-Atom LIF-Signals von der UV-Laserintensität dargestellt. Für die  $\text{Cl}^*$ -Atome wurde ebenfalls ein linearer Zusammenhang gemessen.

Für die Messungen bei 135 nm diente der VUV-Laser sowohl der Photodissoziation als auch der Fluoreszenzanregung. Beide Vorgänge finden innerhalb eines Laserpulses von 15 – 20 ns statt. Dieser Zweiphotonenprozess verlangt einen quadratischen Zusammenhang zwischen LIF-Signal und VUV-Intensität. Die gemessene Kurve für die Cl-Atome wird in Abbildung 7.1 b gezeigt.



**Abbildung 7.1:** Abhängigkeit des Cl-Atom LIF-Signals von der UV-Intensität (193.3 nm) (a) und von der VUV-Intensität (135 nm) (b). Die experimentellen Daten wurden einer Kurvenanpassung der Form  $f(I) = a \cdot I^n$  unterzogen. Die Exponenten  $n$  sind in den Abbildungen angegeben.

## 7.2 Ergebnisse

Absolute primäre Quantenausbeuten für die Bildung von Cl-Atomen,  $\Phi_{\text{Cl}}^{193.3}(\text{CCl}_4)$ , und Cl\*-Atomen,  $\Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3}(\text{CCl}_4)$ , wurden durch Kalibrierung der gemessenen Signale gegen Signale aus der Photodissoziation von Chlorwasserstoff (HCl) bei derselben Wellenlänge bestimmt:

$$\Phi_{\text{Cl}}^{193.3}(\text{CCl}_4) = \gamma \cdot \frac{S_{\text{Cl}}(\text{CCl}_4) \cdot \sigma_{\text{HCl}}^{193.3} \cdot p_{\text{HCl}} \cdot \phi_{\text{HCl,Cl}}^{193.3}}{S_{\text{Cl}}(\text{HCl}) \cdot \sigma_{\text{CCl}_4}^{193.3} \cdot p_{\text{CCl}_4} \cdot \phi_{\text{CCl}_4,\text{Cl}}^{193.3}} \quad (6.1)$$

$$\Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3}(\text{CCl}_4) = \gamma \cdot \frac{S_{\text{Cl}^*}(\text{CCl}_4) \cdot \sigma_{\text{HCl}}^{193.3} \cdot p_{\text{HCl}} \cdot \phi_{\text{HCl,Cl}^*}^{193.3}}{S_{\text{Cl}^*}(\text{HCl}) \cdot \sigma_{\text{CCl}_4}^{193.3} \cdot p_{\text{CCl}_4} \cdot \phi_{\text{CCl}_4,\text{Cl}^*}^{193.3}} \quad (6.2)$$

Für die Absorptionsquerschnitte wurden die Werte  $\sigma_{\text{CCl}_4}^{193.3} = (8.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  und  $\sigma_{\text{HCl}}^{193.3} = (8.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  eingesetzt.<sup>9</sup> Der Wert für CCl<sub>4</sub> wurde in der vorliegenden Arbeit ermittelt. Er stimmt gut mit den Werten überein, die aus den Daten für die Absorptionsquerschnitte von Molina et al. erhalten werden können.<sup>6</sup> Die Quantenausbeuten für die Bildung von Cl- und Cl\*-Atomen aus Chlorwasserstoff bei der Photodissoziation bei 193.3 nm betragen  $\phi_{\text{HCl,Cl}}^{193.3} = 0.6$  und  $\phi_{\text{HCl,Cl}^*}^{193.3} = 0.4$ . Diese Werte ergeben sich aus dem Spin-Bahnverzweigungsverhältnis  $[\text{Cl}^*]/[\text{Cl}] = 0.67 \pm 0.09$ .<sup>10</sup> Die Korrekturfaktoren  $\gamma$  betragen unter den experimentellen Bedingungen  $\gamma_{\text{Cl}} \quad \gamma_{\text{Cl}^*} = 0.75 \pm 0.03$ .

Die ermittelten Quantenausbeuten für die Bildung von Cl- und Cl\*-Atomen betragen:

$$\Phi_{\text{Cl}}^{193.3}(\text{CCl}_4) = 1.10 \pm 0.05$$

$$\Phi_{\text{Cl}^*}^{193.3}(\text{CCl}_4) = 0.40 \pm 0.02.$$

Die Gesamtchloratom-Quantenausbeute ist:

$$\Phi_{\text{Chlor}}^{193.3}(\text{CCl}_4) = 1.5 \pm 0.1$$

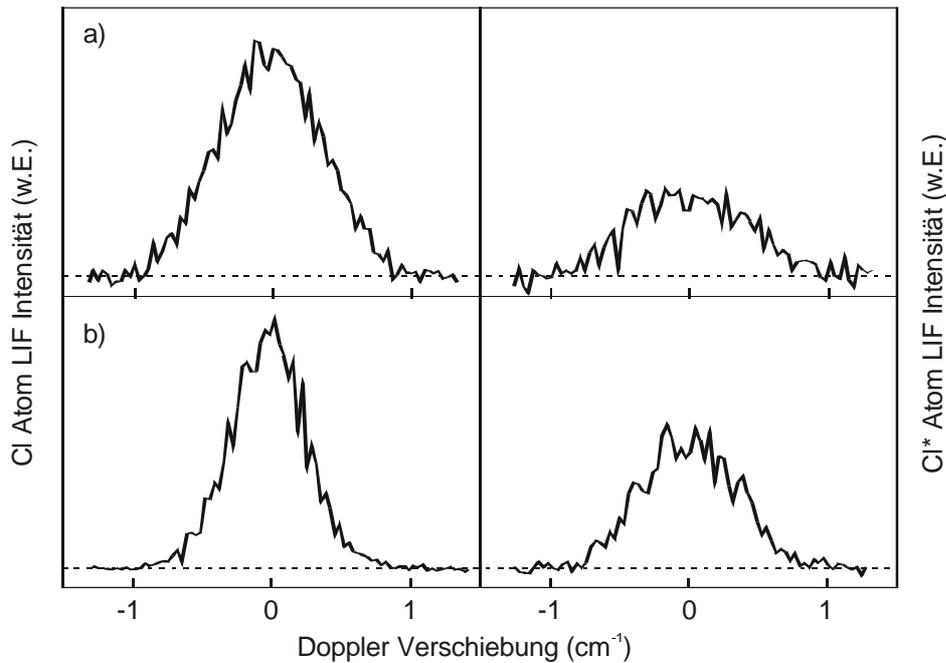
und das Spin-Bahnverzweigungsverhältnis

$$[\text{Cl}^*]/([\text{Cl}] + [\text{Cl}^*]) = 0.27 \pm 0.03 \text{ bzw.}$$

$$[\text{Cl}^*]/[\text{Cl}] = 0.36 \pm 0.02$$

Dies stimmt innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den bei 193.3 nm gemessenen Werten von Matsumi et al. von  $[\text{Cl}^*]/[\text{Cl}] = 0.30 \pm 0.10$  überein.<sup>8</sup>

Die Cl- und Cl\*-Dopplerprofile aus der  $\text{CCl}_4$ - und der HCl-Photodissoziation bei 193.3 nm sind in Abbildung 7.2 dargestellt.



**Abbildung 7.2:** Cl- und Cl\*-Dopplerprofile aus der Photodissoziation von  $\text{CCl}_4$  (a) und HCl (b) bei 193.3 nm. Die Linienmitte entspricht dem  $(4s^2P_{3/2} \leftarrow 3p^2P_{3/2})$  Übergang der Cl- und dem  $(4s^2P_{1/2} \leftarrow 3p^2P_{1/2})$  Übergang der Cl\*-Atome.

Die Quantenausbeuten für die Bildung von Cl- und Cl\*-Atomen, die in der Photodissoziation bei 135 nm erhalten wurden, betragen:

$$\Phi_{\text{Cl}}^{135}(\text{CCl}_4) = 1.50 \pm 0.07$$

$$\Phi_{\text{Cl}^*}^{135}(\text{CCl}_4) = 0.40 \pm 0.02.$$

Die Gesamtchloratomquantenausbeute ist damit:

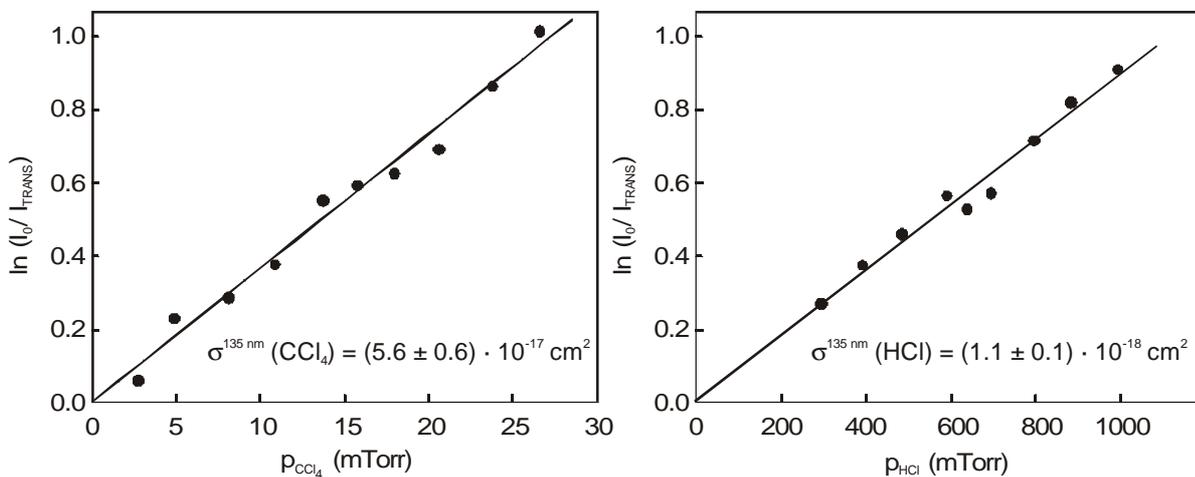
$$\Phi_{\text{Chlor}}^{135}(\text{CCl}_4) = 1.9 \pm 0.1.$$

Das für die Kalibration benötigte Spinbahn-Verzweigungsverhältnis  $[\text{Cl}^*]/[\text{Cl}]$  (HCl, 135 nm) =  $0.56 \pm 0.03$  wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit gemessen.<sup>11</sup> Daraus ergibt sich für die Quantenausbeuten für die Cl- und Cl\*-Atombildung des Chlorwasserstoffs:  $\Phi_{\text{HCl,Cl}}^{135} =$

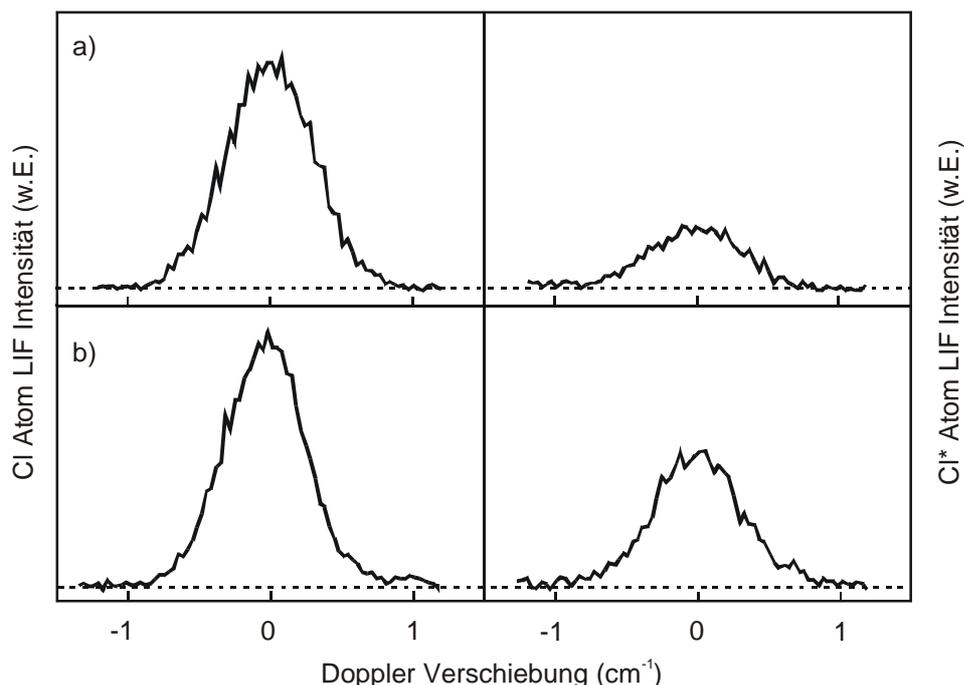
0.64 und  $\phi_{\text{HCl,Cl}^*}^{193.3} = 0.36$ . Diese Werte stimmen sehr gut mit Ergebnissen quantenmechanischer Streurechnungen zur Dynamik der HCl-Photodissoziation überein.<sup>12</sup> Die Absorptionsquerschnitte sind ebenfalls in dieser Arbeit gemessen worden:  $\sigma_{\text{HCl}}^{135} = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  und  $\sigma_{\text{CCl}_4}^{135} = (6.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Dazu wurde die eingestrahlte Intensität  $I_0$  und die bei verschiedenen Drücken des Absorbers X transmittierte Intensität  $I_{\text{TRANS}}$  gemessen und mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes ausgewertet:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\sigma^\lambda \cdot l \cdot [X]) \quad (?)$$

Aus der Steigung einer Auftragung  $\ln(I_0/I)$  gegen den Druck kann der Absorptionsquerschnitt ermittelt werden. Die erhaltenen Geraden für  $\text{CCl}_4$  und HCl sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Die gemessenen Absorptionsquerschnitte stimmen beide innerhalb der Fehlergrenzen mit denen überein, die aus den Daten von Lee et al.<sup>4</sup>,  $\sigma_{\text{CCl}_4}^{135} = (5.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ , und von Nee et al.<sup>13</sup>,  $\sigma_{\text{HCl}}^{135} = (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ , erhalten werden können. Unter den gewählten Messbedingungen waren die  $\gamma$ -Faktoren  $\gamma_{\text{Cl}} \quad \gamma_{\text{Cl}^*} = 0.95 \pm 0.04$ . In Abbildung 7.4 sind die Dopplerprofile für die Dissoziation von  $\text{CCl}_4$  und HCl bei 135 nm dargestellt.



**Abbildung 7.3:** Ermittlung der Absorptionsquerschnitte von  $\text{CCl}_4$  und HCl bei 135 nm mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes. Der Absorptionsquerschnitt wird nach Gleichung 5.3 aus der Steigung erhalten.



**Abbildung 7.4:** Cl- und Cl\*-Dopplerprofile aus der Photodissoziation von CCl<sub>4</sub> (a) und HCl (b) bei 135 nm. Die Linienmitte entspricht dem ( $4s^2P_{3/2} \leftarrow 3p^2P_{3/2}$ ) Übergang der Cl- und dem ( $4s^2P_{1/2} \leftarrow 3p^2P_{1/2}$ ) Übergang der Cl\*-Atome.

### 7.3 Diskussion

Die Absorption eines Photons der Wellenlänge 193.3 nm führt zur Anregung im ersten Absorptionsband  $A(1t_1-\sigma^*)$ . Die absorbierte Energie reicht aus, um sowohl eine als auch zwei C–Cl-Bindungen des CCl<sub>4</sub> zu brechen. In Tabelle 7.1 sind die bei 193.3 und 135 nm thermodynamisch erlaubten Dissoziationskanäle zusammengefasst.

Die bei 193.3 nm gemessene Quantenausbeute  $\Phi_{\text{Chlor}}^{193.3}(\text{CH}_3\text{CFCl}_2) = 1.5 \pm 0.1$  deutet darauf hin, dass ein erheblicher Anteil der Chloratome über den zweiten Reaktionskanal (R6.2) gebildet wird. Dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen zur Photodissoziation von CCl<sub>4</sub> bei 214 und 185 nm.<sup>14</sup> Statische Proben an CCl<sub>4</sub> wurden in Gegenwart verschiedener Radikalfänger (HCl, HBr, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) dissoziiert und die stabilen Endprodukte untersucht. Die CCl<sub>2</sub>-Ausbeute nimmt dabei mit steigender Photonenenergie deutlich zu. Messungen bei 163 nm bestätigten, dass die Bildung des CCl<sub>3</sub> weiter an Bedeutung verliert.<sup>14</sup>

**Tabelle 7.1:** Standardreaktionsenthalpien<sup>15</sup> der thermodynamisch erlaubten Zerfallskanäle, in denen Chloratome im elektronischen Grundzustand (Cl <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) gebildet werden. Die Bildung von Chloratomen im spin-bahnangeregten Zustand (Cl\* <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) erfordert jeweils 10.5 kJ/mol mehr Energie. Die Wellenlänge 193.3 nm entspricht einer Anregungsenergie von 619 kJ/mol, 135 nm entsprechen 886 kJ/mol.

Zerfallskanal	$\Delta_R H$ in kJ/mol	
CCl <sub>4</sub> ( $\tilde{X}^1A_1$ ) → CCl <sub>3</sub> ( $\tilde{X}^2A_2$ ) + Cl (Cl*)	297	R6.1
CCl <sub>2</sub> ( $\tilde{X}^1A_1$ ) + 2Cl (Cl*)	577	R6.2
CCl <sub>2</sub> ( $\tilde{A}^1B_1$ ) + 2Cl (Cl*)	777	R6.3
CCl ( $\tilde{X}^2\Pi$ ) + Cl <sub>2</sub> + Cl	719	R6.4

Die Anregung bei 147 nm, die zur Anregung des B(1t<sub>1</sub>-4s)-Rydberg-Zustands führt,<sup>4</sup> liefert eine Quantenausbeute für die CCl<sub>3</sub>-Bildung von nur noch 0.04 ± 0.02. In diesem Wellenlängenbereich hat dieser Zerfallskanal (R6.1) keine Bedeutung mehr. In denselben Experimenten wurde die Quantenausbeute für die Bildung von CCl<sub>2</sub> bestimmt. Sie beträgt  $\Phi_{\text{CCl}_4, \text{CCl}_2}^{147} = 0.6 \pm 0.2$ . Bei diesen Anregungsenergien muss daher auch Reaktionskanal (R6.4) aktiv sein, der zur Bildung von CCl führt. Dies wurde in Untersuchungen von Davis et al. beobachtet.<sup>16</sup> Unter der Annahme, dass photolytisch angeregtes CCl<sub>4</sub> nur durch Dissoziation und nicht durch Emission von Strahlung deaktiviert wird, beträgt die Summe der Quantenausbeuten für die Bildung von CCl<sub>3</sub>, CCl<sub>2</sub> und CCl eins.

$$\Phi_{\text{CCl}_4}^{\text{total}}(\text{CCl}_4) = \Phi_{\text{CCl}_3} + \Phi_{\text{CCl}_2} + \Phi_{\text{CCl}} = 1 \quad (6.3)$$

Diese Annahme ist gerechtfertigt, da das Absorptionsspektrum im Bereich des B-Bandes keine Schwingungsstruktur zeigt und daher einem Übergang in einen stark dissoziativen Zustand entsprechen muss. Die Quantenausbeute für die Bildung von CCl bei 147 nm entspricht demnach 0.36. Aus den in früheren Arbeiten gemessenen Werten für die Bildung von CCl<sub>3</sub>, CCl<sub>2</sub> und CCl lassen sich auf die gleiche Weise Quantenausbeuten für die Bildung von Chloratomen berechnen. Entsprechend den Reaktionsgleichungen R6.1 – R6.4 werden pro CCl<sub>3</sub> ein Chloratom, pro CCl<sub>2</sub> zwei Chloratome und pro CCl ein Chloratom gebildet.

$$\Phi_{\text{Chlor}}(\text{CCl}_4) = \Phi_{\text{CCl}_3} + 2 \cdot \Phi_{\text{CCl}_2} + \Phi_{\text{CCl}} \quad (6.4)$$

Die Ergebnisse für alle Wellenlängen und Zerfallskanäle sind zusammen mit den in dieser Arbeit gemessenen absoluten Quantenausbeuten für die Chloratombildung in Tabelle 7.2 und Abbildung 7.5 zusammengefasst.

**Tabelle 7.2:** Quantenausbeuten der primären Produkte in der Photodissoziation von CCl<sub>4</sub> bei verschiedenen UV- und VUV-Wellenlängen  $\lambda_{\text{photo}}$ .

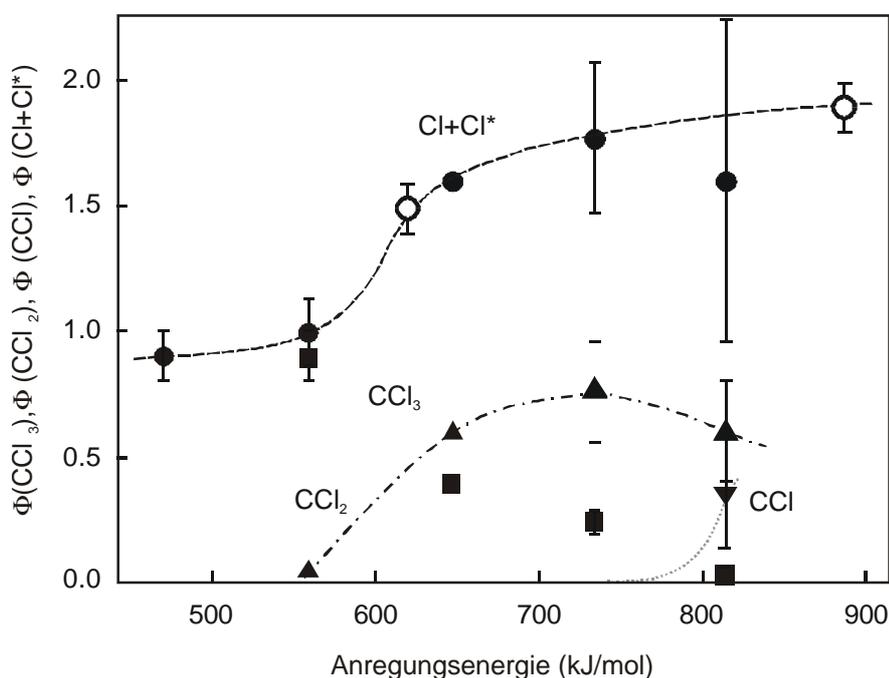
$\lambda_{\text{photo}}$ (nm)	$E_{\text{hv}}$ (kJ/mol)	$\Phi_{\text{CCl}_3}$	$\Phi_{\text{CCl}_2}$	$\Phi_{\text{CCl}}$	$\Phi_{\text{Cl+Cl}^*}$
254	471				$0.9 \pm 0.1^{\text{a}}$
214	559	$0.9 \pm 0.1^{\text{b}}$	$0.05 \pm 0.03^{\text{b}}$		$1.0 \pm 0.13^{\text{e}}$
193.3	619				$1.5 \pm 0.1^{\text{d}}$
185	647	$0.4^{\text{a}}$	$0.6^{\text{a}}$		$1.6^{\text{e}}$
163	734	$0.25 \pm 0.05^{\text{b}}$	$0.76 \pm 0.2^{\text{b}}$		$1.77 \pm 0.3^{\text{e}}$
147	814	$0.04 \pm 0.02^{\text{b}}$	$0.6 \pm 0.2^{\text{b}}$	$0.36 \pm 0.22^{\text{c}}$	$1.6 \pm 0.64^{\text{e}}$
135	886				$1.9 \pm 0.1^{\text{d}}$

<sup>a</sup>Aus Ref. 16. <sup>b</sup>Aus Ref. 14. <sup>c</sup>Aus  $\Phi_{\text{CCl}_3}$  und  $\Phi_{\text{CCl}_2}$  berechnet (siehe Text) <sup>d</sup>Diese Arbeit <sup>e</sup>Aus  $\Phi_{\text{CCl}_3}$ ,  $\Phi_{\text{CCl}_2}$  and  $\Phi_{\text{CCl}}$  berechnet (siehe Text).

Die Absorption eines Photons der Wellenlänge 135 nm führt zur Anregung des CCl<sub>4</sub> in den (2t<sub>2</sub>-4s)-Rydbergzustand.<sup>4</sup> Untersuchungen im Wellenlängenbereich von 140 – 120 nm zeigten eine Fluoreszenzemission des CCl<sub>2</sub> ( $\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1 - \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$ ), die den gleichen Verlauf zeigt, wie die D(<sup>1</sup>t<sub>1</sub>-4p) und X(<sup>2</sup>t<sub>2</sub> – 4s; <sup>2</sup>t<sub>2</sub>-4p)-Banden im Absorptionsspektrum des CCl<sub>4</sub>.<sup>17</sup> Unterhalb einer Anregungswellenlänge von 154 nm (~777 kJ/mol) wird Reaktionskanal R6.3 thermodynamisch möglich. Die Fluoreszenzemission in diesem Wellenlängenbereich ist jedoch sehr schwach. Im Bereich um 135 nm hingegen zeigen die Emissionsspektren, dass die Bildung von CCl<sub>2</sub> im elektronisch angeregten Zustand hier eine größere Rolle spielt.

Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen absoluten Gesamtquantenausbeuten für die Bildung von Chloratomen machen im Zusammenhang mit den Ergebnissen früherer Arbeiten deutlich, dass die Chloratombildung mit der Wellenlänge von ungefähr eins auf ungefähr zwei

zunimmt. Mit der Öffnung des Reaktionskanals R6.4, der zur Bildung von CCl, Cl<sub>2</sub> und Cl führt, nimmt die Quantenausbeute für die Bildung von CCl<sub>2</sub> leicht ab (R6.2 und R6.3). Die bei 135 nm gemessene Quantenausbeute  $\Phi_{\text{Chlor}} = 1.9 \pm 0.1$  spricht aber dafür, dass dieser Reaktionskanal auch bei hohen Anregungsenergien eine wichtige Rolle spielt, da er der einzige Reaktionsweg ist, über den zwei Chloratome gebildet werden können. Für diesen Kanal kann daher bei 135 nm eine untere Grenze von  $\Phi_{\text{CCl}_2} = 0.5$  angegeben werden. Gleichzeitig ist die obere Grenze für die Bildung von CCl in diesem Wellenlängenbereich  $\Phi_{\text{CCl}} = 1.0$ .



**Abbildung 7.5:** Quantenausbeuten für die Bildung von CCl<sub>3</sub>, CCl<sub>2</sub>, CCl und Chloratomen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die offenen Kreise entsprechen Ergebnissen dieser Arbeit. Die gestrichelten Linien sollen die möglichen Verläufe der Quantenausbeuten mit der Anregungsenergie andeuten.

Die gemessenen Spinbahnverzweungsverhältnisse deuten darauf hin, dass bei 193.3, 135 (diese Arbeit<sup>11</sup>) und 147 nm<sup>8</sup> die Bildung von Cl-Atomen im elektronischen Grundzustand stark bevorzugt ist. Die zu Beginn angeregten Zustände korrelieren demnach nicht mit den Cl\*-Produktatomen. Diese werden vermutlich über nicht-adiabatische Wechselwirkungen der beteiligten Potentialenergieflächen gebildet. Für ein besseres Verständnis der Dynamik der Chloratombildung sind theoretische Untersuchungen auf möglichst genauen

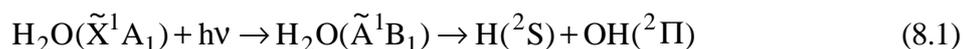
Potentialenergieflächen nötig. Diese sind für das elektronisch sehr komplexe Molekül CCl<sub>4</sub> bis heute nicht verfügbar.

Die gemessenen absoluten Gesamtquantenausbeuten für die Bildung von Chloratomen in der Photodissoziation von CCl<sub>4</sub> können einen Beitrag leisten, die Chemie des CCl<sub>4</sub> in der Atmosphäre und den Einfluss auf den Ozonabbau in Abhängigkeit von der Wellenlänge besser modellieren und beschreiben zu können.

- 
- <sup>1</sup> R. Zellner, *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, in: H. Baumgärtel, W. Grünbein, F. Hensel, Topics in Physical Chemistry 6, Steinkopff, Darmstadt **1999**.
- <sup>2</sup> M.J. Molina, F.S. Rowland, *Nature* **1974**, *249*, 810-816.
- <sup>3</sup> R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, second edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press, Oxford, **1991**.
- <sup>4</sup> L.C. Lee, M. Suto, *Chem. Phys.* **1987**, *114*, 423-429.
- <sup>5</sup> T. Ibuki, N. Takahashi, A. Hiraya, K. Shobatake, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5717-5722.
- <sup>6</sup> F.S. Rowland, M.J. Molina, *Rev. Geophys. Space Phys.* **1975**, *13*, 1-35; E.P. Röth, R. Runke, G. Moortgat, R. Meller, W. Schneider, *UV/VIS-Absorption Cross Sections and Quantum Yields for Use in Photochemistry and Atmospheric Modeling*, Part 2: Organic Substances, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3341, Jülich, **1997**.
- <sup>7</sup> K. Tonokura, Y. Mo, Y. Matsumi, M. Kawasaki, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6688-6693.
- <sup>8</sup> Y. Matsumi, K. Konokura, M. Kawasaki, T. Ibuki, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5261.
- <sup>9</sup> Y. Mo, K. Tonokura, Y. Matsumi, M. Kawasaki, T. Sato, T. Arikawa, P.T. A. Reilly, Y. Xie, Y. Yang, Y. Huang, R.J. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4815-4826.
- <sup>10</sup> R.A. Brownsword, P. Schmiechen, H.-R. Volpp, H.P. Upadhyaya, Y.J. Jung, K.-H. Jung, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11823-11829.
- <sup>11</sup> A. Hanf, A. Läuter, H.-R. Volpp, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 445-451.
- <sup>12</sup> H.M. Lambert, P.J. Dagdigian, M.H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4460-4466.
- <sup>13</sup> J.B. Nee, M. Suto, L.C. Lee, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 719-724.
- <sup>14</sup> R.E. Rebbert, P.J. Ausloos, *J. Photochem.* **1976/1977**, *6*, 265-276.
- <sup>15</sup> Die für die Berechnung der Reaktionsenthalpien herangezogenen Standardbildungsenthalpien sind den Daten von Chase et al. entnommen: M.W. Chase Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, **1998**.
- <sup>16</sup> D.D. Davis, J.F. Schmidt, C.M. Neeley, R.J. Hanrahan, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 11-17.
- <sup>17</sup> H. Biehl, K.J. Boyle, D.P. Secombe, D.M. Smith, R.P. Tuckett, H. Baumgärtel, H.W. Jochims, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **1998**, *97*, 89-113.

## 8 Photodissoziation von Wasser

Die Photodissoziation von Wasser im ersten Absorptionsband ( $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ ,  $\sim 130 - 190$  nm) ist sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht worden.<sup>1,2</sup> Dieses System ist besonders geeignet, theoretische Untersuchungen der molekularen Dynamik der Photodissoziation durchzuführen, da wegen der geringen Anzahl der Elektronen genaue Rechnungen auf der Potentialfläche des angeregten Zustands möglich sind.<sup>3</sup> Zusätzlich liegt der erste elektronisch angeregte Zustand  $\tilde{A}$  des  $\text{H}_2\text{O}$  von den energetisch höher liegenden elektronischen Zuständen so weit entfernt, dass keine nicht-adiabatischen Übergänge für die Beschreibung der Dissoziationsdynamik im ersten Absorptionsband berücksichtigt werden müssen. Die Dissoziation verläuft schnell und direkt:<sup>4</sup>

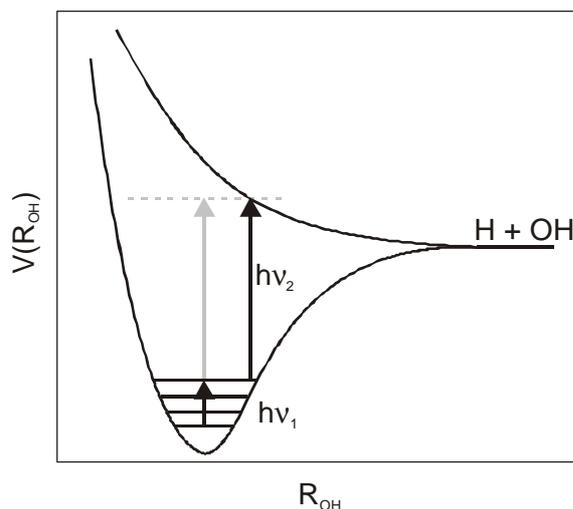


Der Winkel des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls verändert sich beim Übergang vom  $\tilde{X}$ - in den  $\tilde{A}$ -Zustand nur geringfügig. Durch den Bindungsbruch erfährt das OH-Fragment daher kaum Rotationsanregung. Die Streckmoden, die der Schwingungsanregung des OH-Fragments und der H–OH Translation entsprechen, sind von den Biegemoden, die eine OH-Rotationsanregung bewirken, entkoppelt.<sup>5</sup> Experimente von Andresen et al.<sup>6,7</sup> zur Photodissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  bei verschiedenen UV-Wellenlängen bestätigen, dass nur ein geringer Anteil von 1–2 % der verfügbaren Energie in Rotationsenergie umgewandelt wird. Die Rotationsenergieverteilung wird sowohl bei Raumtemperatur als auch im Molekularstrahl von der Temperatur des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls bestimmt.

Die Schwingungsanregung des OH-Fragments dagegen ist wellenlängenabhängig.<sup>8</sup> Bei 157 nm wird OH sowohl im Schwingungsgrundzustand ( $v = 0$ ) als auch im ersten angeregten Zustand ( $v = 1$ ) gebildet, bei 193 nm ausschließlich im Schwingungsgrundzustand. Die Rotationsverteilung ist dabei in beiden Schwingungszuständen nahezu identisch. Diese Experimente bestätigen, dass die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade im  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül entkoppelt sind. Die Rotationsverteilung wird also nicht durch den Schwingungszustand beeinflusst.

Untersuchungen bei einer bestimmten Temperatur stellen immer eine Mittelung über zahlreiche (Rotations-) Zustände des Vorläufermoleküls dar. Arbeiten mit selektiv

schwingungsangeregten Wassermolekülen ermöglichen hingegen Untersuchungen der Photodissoziationsdynamik von einem genau definierten Schwingungs-Rotationszustand aus. Dabei wird das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül zuerst in einen bestimmten Schwingungs-Rotationszustand des elektronischen Grundzustands angeregt und dann in einen dissoziativen, elektronisch angeregten Zustand angehoben (siehe Abbildung 2.2 und 8.1).



**Abbildung 8.1:** Schnitt entlang der O–H-Streckschwingungskordinate durch die Potentialfläche des Grund- und des ersten elektronisch angeregten Zustands von Wasser (schematische Darstellung). Mit dem ersten Photon wird eine OH-Streckschwingung angeregt. Die Energie des zweiten Photons reicht nur bei verlängerter OH-Bindung für die Anhebung in den ersten elektronischen Zustand.

Dieser Vorgang wird als schwingungsvermittelte Dissoziation (*engl.: vibrationally mediated photodissociation, VMP*) bezeichnet. Die Energie der beiden einzelnen Photonen reicht nicht aus, das  $\text{H}_2\text{O}$  in den elektronisch angeregten Zustand anzuheben. Die Summe der beiden Photonen ist unter Umständen noch immer nicht energiereich genug, den angeregten Zustand des  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Gleichgewichtsgeometrie des elektronischen Grundzustands zu erreichen. Durch die Schwingungen des Moleküls werden aber Konfigurationen mit verlängerter H–OH-Bindung erreicht, für die der energetische Abstand vom Grundzustand zum dissoziativen Zustand so klein ist, dass das zweite Photon den Bindungsbruch ermöglicht. Abbildung 8.1 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Der Ausgang der Reaktion wird in diesem Fall von der anfänglichen Schwingungsanregung des Wassers bestimmt. Je energiereicher das dissoziierende Photon wird, desto näher an der Gleichgewichtskonfiguration des Grundzustands kann der Übergang auf die abstoßende Potentialfläche erfolgen. Die Selektivität des Bindungsbruchs wird dadurch aufgehoben. Es wurden zahlreiche

Experimente durchgeführt, um den Einfluss der anfänglich angeregten Schwingung auf die Verteilung der Schwingungs- und Rotationszustände im OH-Produktfragment zu untersuchen.<sup>2,9,10,11</sup>

Crim et al.<sup>10</sup> konnten zeigen, dass die Anregung des Wassers in den  $|04\rangle^-$  Zustand bei Photodissoziation mit Photonen der Wellenlänge 266 nm und 239.5 nm fast ausschließlich zu OH im Schwingungsgrundzustand führt. Die Anregung in den  $|13\rangle^-$  Zustand führt dagegen bei diesen Wellenlängen zu einem großen Anteil an OH( $v = 1$ ). Die anfängliche Art der Schwingungsanregung bleibt im Produkt erhalten. Wird mit energiereicherer Strahlung photodissoziiert, so findet man auch in der Photolyse von  $|04\rangle^-$  einen deutlichen Anteil an schwingungsangeregtem OH. Das schwingungsangeregte Wassermolekül kann hierbei in Regionen des elektronisch angeregten Zustand angehoben werden, die der Gleichgewichtsgeometrie im Grundzustand ähnlicher ist. Hier sind die Franck-Condon-Faktoren zwischen Grund- und angeregtem Zustand anders, und es kommt zu Kopplungen zwischen Translation- und Schwingungsbewegung.

Ähnliche Ergebnisse wurden für die Photodissoziation von schwingungsangeregtem HOD bei verschiedenen UV-Wellenlängen gefunden.<sup>12,13,14,15</sup> Eine Anregung der OH-Streckschwingung führt zu einem großen Überschuss von OD gegenüber OH. Umgekehrt wird bevorzugt OH gebildet, wenn anfangs die OD-Streckschwingung angeregt wird. Im Fall von HOD ist die Anregung auf eine Bindung lokalisiert. Die OH- und OD-Streckschwingungen sind energetisch so verschieden, dass es im Allgemeinen zu keiner Mischung der Zustände kommt. Während in einer Bindung eine Streckschwingung angeregt wird, die zum Bindungsbruch führen kann, spielt die andere Bindung die Rolle eines unbeteiligten Beobachters. Diese Selektivität geht für die Dissoziation mit energiereicherer Strahlung jedoch ebenfalls verloren.

Der angeregte Rotationszustand des H<sub>2</sub>O bestimmt den Rotationszustand des OH-Fragments. Dabei spielt es keine Rolle, welche Streckschwingungen angeregt wurden. Biegeschwingungen dagegen haben einen großen Einfluss auf die Rotation des OH-Radikals. Je höher die Anregung einer Biegeschwingung ist, desto höher ist die Rotationsanregung des OH-Radikals.<sup>16</sup>

Gegenstand aller bisherigen Untersuchungen war der Einfluss der Schwingungsanregung auf die innere Anregung des OH-Produktfragments. In der vorliegenden Arbeit konnte erstmals der Einfluss auf die Bildung der Wasserstoffatome untersucht werden. Dazu wurde H<sub>2</sub>O, das

in den dritten Oberton der OH-Streckschwingung angeregt wurde, bei 248 nm photodissoziiert. Die Auswertung der unter stoßfreien Bedingungen gemessenen Dopplerprofile liefert die mittlere Translationsenergie und deren Verteilung im H–OH-Schwerpunktsystem. Der  $f_T$ -Wert wird unter Berücksichtigung der bisherigen Ergebnisse für  $f_{\text{rot}}$  und  $f_{\text{vib}}$  diskutiert. In weiterführenden Experimenten wurde der Einfluss der Art der Schwingungsanregung des H<sub>2</sub>O (reine Streckschwingung im Vergleich zu Kombinationschwingung aus Streck- und Biegeschwingung) auf die Photodissoziation bei 248 nm untersucht.

### 8.1 *Schwingungsangeregtes Wasser*

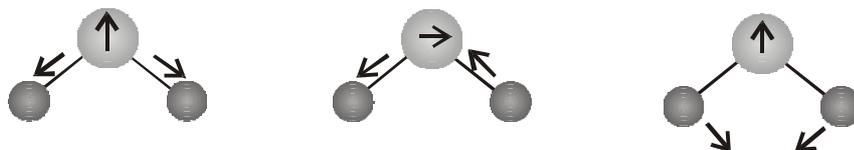
Mit Hilfe eines schmalbandigen, abstimmbaren Lasers wurde Wasser in genau definierten Rotations-Schwingungszuständen erzeugt. Um sicherzustellen, dass die am Laser gewählte Wellenlänge genau einem Übergang des Wassermoleküls entspricht, wurde eine photoakustische Zelle eingesetzt. Durch Abstimmen des Lasers wird ein photoakustisches Spektrum erhalten, das eine genaue Zuordnung der Absorptionslinien erlaubt. Dazu wurde die Lage der Absorptionsmaxima mit den Daten aus der HITRAN Datenbank verglichen.<sup>17</sup>

#### 8.1.1 *Die Schwingungen des H<sub>2</sub>O*

Wegen der gewinkelten Geometrie (C<sub>2v</sub>-Symmetrie) des H<sub>2</sub>O-Moleküls und auf Grund der großen Massendifferenz zwischen H- und O-Atomen sind die Kopplungen zwischen unterschiedlichen Schwingungsmoden schwach. Für Untersuchungen des Effekts der Schwingungsanregung einer bestimmten Bindung auf die Reaktionsdynamik ist dies von großem Vorteil, weshalb der Einfluss der Schwingungsanregung auf die Reaktionsdynamik in den letzten Jahren besonders intensiv an Hand von H<sub>2</sub>O untersucht wurde.

##### 8.1.1.1 Normalschwingungen

Moleküle mit n Atomen besitzen 3n Freiheitsgrade. Für ein nicht-lineares Molekül sind drei davon Freiheitsgrade der Translation und drei der Rotation. Die anderen verbleiben für die Schwingungsmoden. Für ein dreiatomiges, gewinkeltes Molekül wie das H<sub>2</sub>O sind es drei Normalschwingungen, die in Abbildung 8.2 skizziert sind. Sie liegen bei  $\nu_1 = 3657 \text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Streckschwingung),  $\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$  (Biegeschwingung) und  $\nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$  (antisymmetrische Streckschwingung).<sup>18</sup>



**Abbildung 8.2:** Normalschwingungen des Wassers. Von links: symmetrische Streck-, asymmetrische Streckschwingung und Biegeschwingung.

Im Modell der Normalmoden werden die Schwingungen als infinitesimale Verschiebung der Kerne in einem harmonischen Potential betrachtet. Diese Beschreibung schließt Kopplungen zwischen den Bindungen mit ein. Eine Verbesserung des Modells für Obertonanregungen wird durch die Einbeziehung von Anharmonizitäten erreicht.

#### 8.1.1.2 Lokalschwingungen

Im Modell der Lokalschwingungsmoden<sup>19</sup> werden die Schwingungen eines Moleküls als Bewegung einzelner anharmonischer Oszillatoren beschrieben. Insbesondere für hohe Schwingungsanregung von Molekülen wie H<sub>2</sub>O ist dieses Modell besser geeignet, da die Anharmonizität der Potentiale, die bei hoher Anregung nicht vernachlässigt werden kann, einbezogen ist.

Die Notation  $|ab\rangle^{\pm}|c\rangle$  bezeichnet die symmetrischen und antisymmetrischen Zustände, die aus der Anregung der a-ten Streckschwingung einer OH-Bindung und der b-ten der anderen hervorgehen. Die Zahl der Schwingungsquanten in der Biegeschwingung wird durch c angegeben.

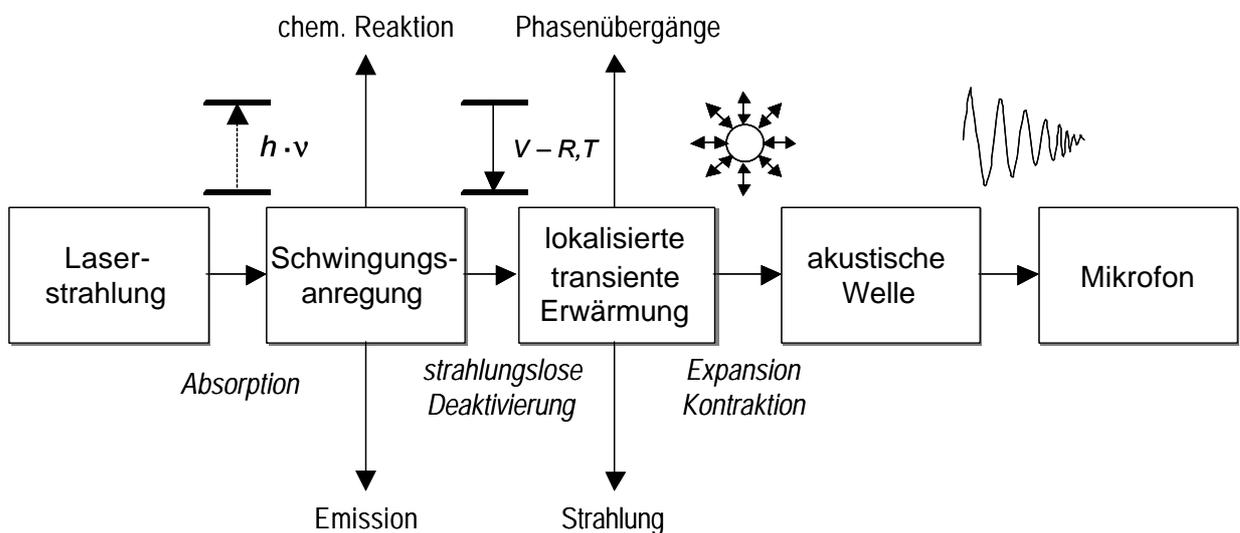
#### 8.1.2 Die Rotationen des H<sub>2</sub>O

Die drei Rotationskonstanten des H<sub>2</sub>O sind alle verschieden, weshalb es sich um einen asymmetrischen Kreisel handelt. Im Schwingungsgrundzustand betragen sie  $A_0 = 27.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_0 = 14.5 \text{ cm}^{-1}$  und  $C_0 = 9.3 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>18</sup> Der Asymmetrieparameter<sup>20</sup>  $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$ , der in den Grenzfällen von prolatem und oblatem Kreisel die Werte  $\kappa = -1$  beziehungsweise  $\kappa = 1$  annimmt, beträgt für H<sub>2</sub>O  $\kappa = -0.44$ . Die Rotationszustände eines asymmetrischen Kreisels werden mit  $J_{K_a, K_c}$  bezeichnet. J ist die Gesamtrrotationsquantenzahl, und  $K_a$  und  $K_c$  sind die Quantenzahlen, die dem Grenzfall des prolaten und des oblaten Kreisels entsprechen.  $K_a$  und  $K_c$  liegen zwischen 0 und J.

### 8.1.3 Die photoakustische Spektroskopie

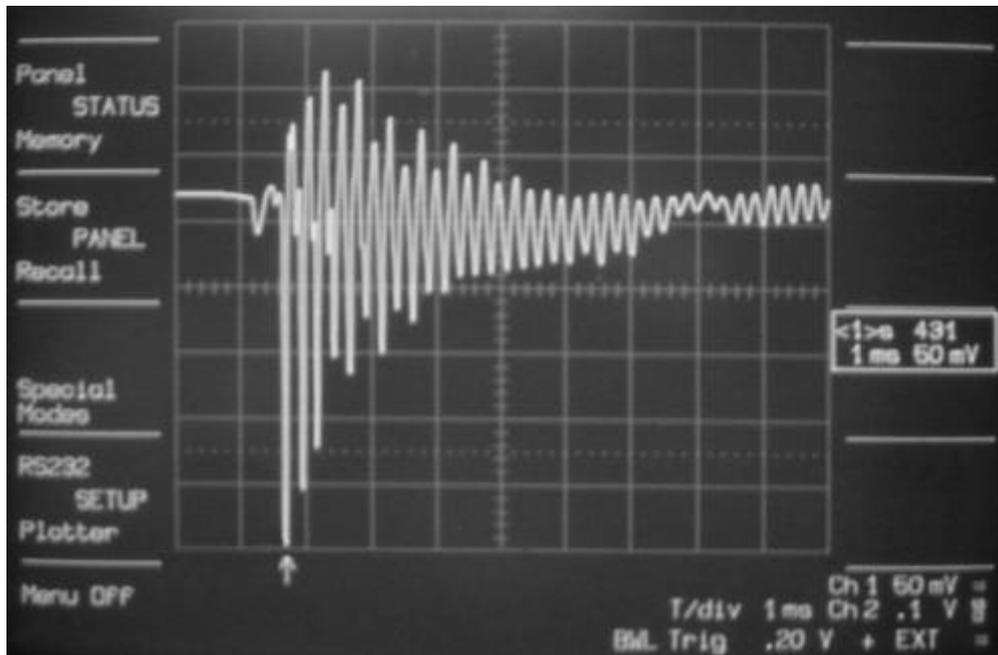
Die photoakustische Spektroskopie wird zur Messung von sehr kleinen Absorptionen verwendet. Mit ihr können geringe Konzentrationen einer Molekülsorte in Gegenwart von anderen Gasen bei relativ hohem Druck nachgewiesen werden.<sup>21</sup> Der photoakustische Effekt wurde bereits 1880 von A. B. Bell entdeckt.<sup>22</sup> Er tritt sowohl in Gasen als auch in Flüssigkeiten und Festkörpern auf.

Durch die Absorption eines Photons geeigneter Wellenlänge geht ein Molekül in einen angeregten Schwingungszustand über. Der angeregte Zustand verliert seine Energie durch Stöße mit umgebenden Molekülen, wobei die Energie in Translationsenergie umgewandelt wird. Bei den in der photoakustischen Spektroskopie verwendeten Drücken ( $\sim 10 - 760$  Torr), spielen die Emission von Strahlung und chemische Reaktionen keine große Rolle. Die Strahlungslebensdauer der angeregten Schwingungszustände ist zu lang im Vergleich zu der Zeit, die für die Stoßdeaktivierung gebraucht wird. Die absorbierte Energie wird daher vollständig in Translationsenergie umgewandelt, was eine lokale Erwärmung zur Folge hat. Dadurch expandiert das Gas an dieser Stelle. Es kommt zu einer akustischen Welle, die mit einem Mikrofon detektiert werden kann. In Abbildung 8.3 sind die wichtigsten Schritte der Photoakustik zusammengefasst.<sup>23</sup>



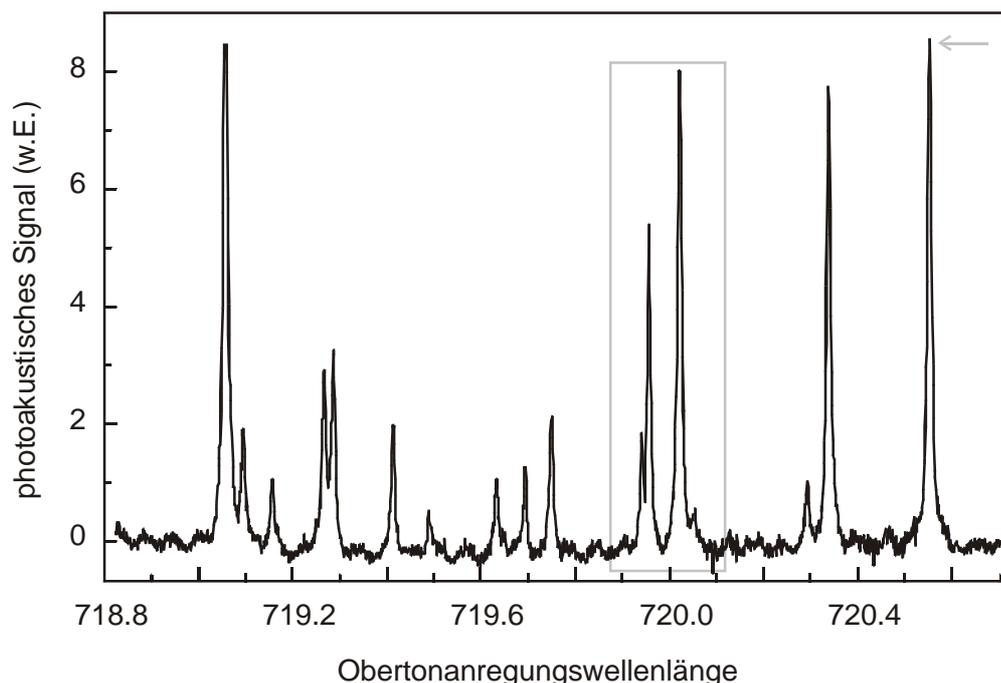
**Abbildung 8.3:** Schematische Darstellung der physikalischen Prozesse, die nach optischer Anregung in der photoakustischen Zelle ablaufen.<sup>23</sup>

Das Signal, das mit dem Mikrofon aufgenommen wird, stellt eine gedämpfte Schwingung dar. In Abbildung 8.4 ist ein Beispiel gezeigt.



**Abbildung 8.4:** Die in der photoakustischen Zelle erzeugten Schwingungen werden mit einem Mikrofon detektiert und auf dem Oszilloskop dargestellt (Foto). Für die Auswertung wird die Amplitude der ersten Schwingung herangezogen (Pfeil).

Die Amplitude der ersten Schwingung des photoakustischen Signals kann als Maß für die Stärke der Absorption herangezogen werden. Wird die Anregungswellenlänge abgestimmt, so erhält man durch Auftragen dieser Amplituden gegen die Anregungswellenlänge ein photoakustisches Spektrum. In Abbildung 8.5 ist ein solches Spektrum von Wasser im Bereich des dritten Obertons dargestellt.



**Abbildung 8.5:** Obertonanregungsspektrum von Wasser im Bereich des dritten Obertons der OH-Streckschwingung. Der Druck in der photoakustischen Zelle betrug 13 Torr. Die in den folgenden Experimenten genauer untersuchten Rotationsschwingungslinien sind grau markiert (Pfeil: Dopplerprofile unter stoßfreien Bedingungen, Kapitel 8.2; grauer Kasten: Einfluss der Art der angeregten Schwingung auf die Dynamik der Photodissoziation, Kapitel 8.3).

## 8.2 Photodissoziation von hoch schwingungsangeregtem $\text{H}_2\text{O}$ $|04\rangle^-$ bei 248 nm

Im Wellenlängenbereich von 719 bis 724 nm liegen die Rotationsschwingungsbanden des dritten Streckschwingungsobertons des  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Bezeichnung im Modell der Lokalmode für diesen Zustand ist  $|04\rangle^-$ , im Modell der Normalmoden (301). Die Linienmitte dieses Übergangs liegt bei  $\sim 13800 \text{ cm}^{-1}$ . In der vorliegenden Arbeit wurde die Photodissoziation von  $\text{H}_2\text{O} |04\rangle^-$  bei 248 nm untersucht.  $\text{H}_2\text{O}$  absorbiert bei Raumtemperatur elektromagnetische Strahlung dieser Wellenlänge nicht. Dadurch ist sichergestellt, dass keine Wasserstoffatome aus der direkten Photolyse die Messungen beeinflussen. Das in den  $|04\rangle^-$  Schwingungszustand angeregte Wasser absorbiert bei dieser Wellenlänge hingegen sehr gut. Crim et al., die den Absorptionsquerschnitt von  $\text{H}_2\text{O}|04\rangle^-$  in Abhängigkeit von der Photolysewellenlänge von 218 – 266 nm relativ zu dem bei 266 nm untersuchten, zeigten, dass nahe 248 nm ein Absorptionsmaximum liegt.<sup>10</sup> Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der „pump and probe“-

Methode im Strömungsreaktor sowohl in Anwesenheit eines Inertgases als auch unter stoßfreien Bedingungen durchgeführt. Die Wellenlänge des Obertonanregungslasers (Intensität  $\sim 65$  mJ/Puls, Laserbandbreite  $\Delta\nu_{\text{Laser}} = 0.05$   $\text{cm}^{-1}$ ) wurde für diese Messungen mit Hilfe des photoakustischen Spektrums genau auf eine Rotationsschwingungslinie ( $|04\rangle$   $J'_{K_aK_c} = 2_{02} \leftarrow J''_{K_aK_c} = 1_{01}$ ,  $\Delta E \sim 13872.69$   $\text{cm}^{-1}$ ) abgestimmt und dort fixiert. Die Strahlung wurde leicht in die Zelle fokussiert ( $f = 500$  mm). Die Intensität des Photolyselasers betrug  $\sim 35$  mJ/Puls. Die Verzögerungszeit zwischen Obertonanregungslaserpuls und Photolyselaserpuls war  $\Delta t_1 = 20 - 30$  ns. Sie ist durch die zeitliche Stabilität der verwendeten Laser von Puls zu Puls limitiert.

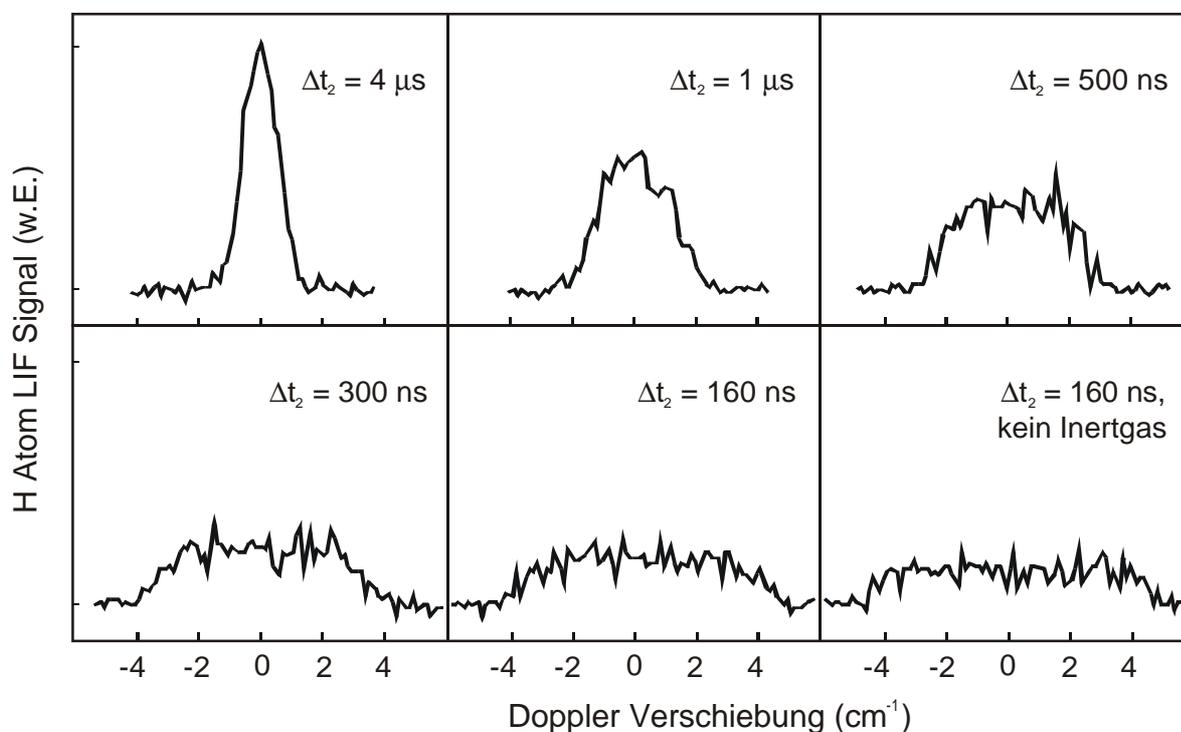
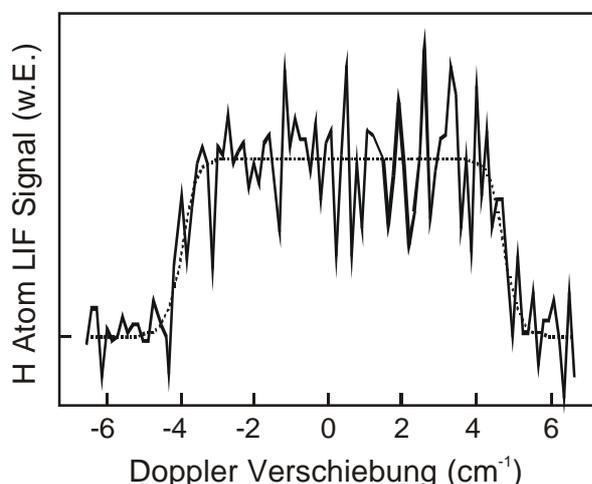


Abbildung 8.6: Dopplerprofile aus der Photodissoziation von 100 mTorr  $\text{H}_2\text{O}|04\rangle$  bei 248 nm in Anwesenheit eines Inertgases (800 mTorr Argon) für verschiedene Verzögerungszeiten  $\Delta t_2$  zwischen Photolyselaser- und VUV-Nachweislaserpuls. Das Dopplerprofil unten rechts wurde unter stoßfreien Bedingungen gemessen.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Schwingungsrelaxation durch  $\text{H}_2\text{O}$  und Argon betragen bei Raumtemperatur,  $k_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-10}$   $\text{cm}^3/\text{s}$  und  $k_{\text{Ar}} = 1 \cdot 10^{-12}$   $\text{cm}^3/\text{s}$ .<sup>24,25</sup> Nach 30 ns sind unter den experimentellen Bedingungen ( $\sim 100$  mTorr  $\text{H}_2\text{O}$ , 800 mTorr Ar) mindestens

98% der angeregten Wassermoleküle in ihrem ursprünglichen Schwingungszustand. Der Verlust ist deutlich niedriger als die experimentelle Schwankungen und kann daher vernachlässigt werden. In Abbildung 8.6 sind Dopplerprofile aus der Photodissoziation von  $\text{H}_2\text{O}(|04\rangle^-$  bei 248 nm in Anwesenheit eines Inertgases dargestellt. Sie wurden bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Photolyselaser und VUV-Nachweislaser,  $\Delta t_2$ , gemessen und zeigen die Relaxation der gebildeten Wasserstoffatome.

Aus dem Dopplerprofil, das unter stoßfreien Bedingungen gemessen wurde, kann die Translationsenergie im H–OH-Schwerpunktsystem ermittelt werden (siehe Kapitel 2.3.2). Das Dopplerprofil ist in Abbildung 8.7 noch einmal vergrößert dargestellt.



**Abbildung 8.7:** H-Atom Dopplerprofil aus der 248 nm Photolyse von 100 mTorr  $\text{H}_2\text{O}$  im  $|04\rangle^-$  Schwingungszustand. Die Wellenlänge des Obertonanregungslasers wurde auf einen Rotationschwingungsübergang abgestimmt ( $|04\rangle^- J'_{K_a K_c} = 2_{02} \leftarrow J''_{K_a K_c} = 1_{01}$ ) und dort fixiert.

Die Translationsenergie im H–OH-Schwerpunktsystem beträgt  $E_{\text{cm}} = (138 \pm 11)$  kJ/mol. Der Anteil der verfügbaren Energie, der als Translationsenergie der Produktfragmente freigesetzt wird, ist  $f_T = 0.90 \pm 0.07$ . Sowohl bei 239.5 als auch bei 266 nm beträgt der Anteil der als Rotationsenergie freigesetzten Energie  $f_R = 0.02 - 0.03$ . Der Anteil, der als Schwingungsenergie freigesetzt wird, ist ebenfalls sehr gering. Auf Basis der experimentellen Unsicherheit wurde ein  $f_V$ -Wert von  $0.01 - 0.1$  abgeschätzt.<sup>10,26</sup> Aus den  $f_R$ - und  $f_V$ -Werten ergibt sich der Anteil der Translationsenergie aus  $f_T = 1 - f_V - f_R = 0.97 - 0.87$ . Zwischen 239.5 und 266 nm konnte keine Wellenlängenabhängigkeit der Verteilung der verfügbaren Energie auf Rotation und Schwingung beobachtet werden. Der in dieser Arbeit bei 248 nm

gemessene  $f_T$ -Wert passt sich innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut in diese Ergebnisse ein. Die Auswertung der dreidimensionalen Geschwindigkeitsverteilung (analog zu der Auswertung in Kapitel 6.3.4) liefert energetisch eine obere Grenze für die Bildung von OH ( $v = 1$ ) von  $f_v < 0.03$ .

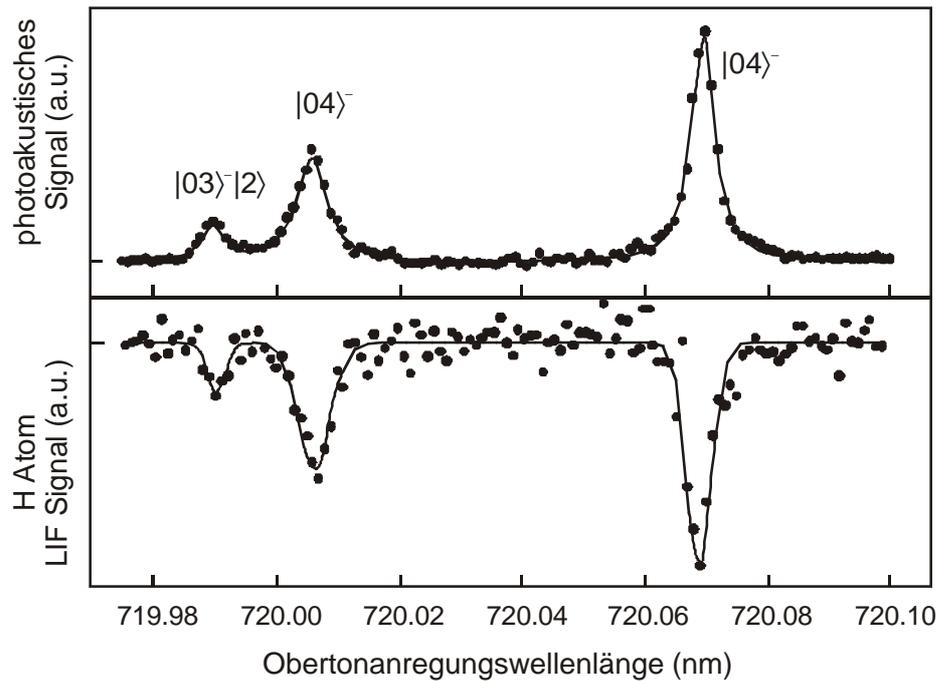
Im Wellenlängenbereich von 239.5 bis 266 nm bestimmt die Art der OH-Streckschwingung die Produktbildung sehr stark. Die Form der Wellenfunktion der  $|04\rangle^-$  bedingt, dass das OH-Fragment fast ausschließlich im Schwingungsgrundzustand gebildet wird. Der überwiegende Teil der verfügbaren Energie wird in Translationsenergie umgewandelt, da die Dissoziation direkt von einer entlang der H–OH-Bindungsordinate stark abstoßenden Potentialfläche erfolgt.

### **8.3 Einfluss der Art der Schwingungsanregung auf die Dynamik der Photodissoziation bei 248 nm**

Im Bereich um 724 nm liegen die Rotationsübergänge der  $|04\rangle^-$  Streckschwingung. Einige Rotationsübergänge in diesem Wellenlängenbereich gehören aber zu anderen Schwingungsarten. So findet man beispielsweise einen Rotationsschwingungsübergang, der der  $|03\rangle^-|2\rangle$  Schwingung zuzuordnen ist. Hier befinden sich drei Schwingungsquanten in der OH-Streckschwingung und zwei in der Biegeschwingung des H<sub>2</sub>O. Da der Energieinhalt hier genauso groß wie bei der Anregung in den  $|04\rangle^-$  Zustand ist, kann direkt der Einfluss der Art der Schwingungsanregung auf die Bildung der Wasserstoffatome untersucht werden. Dazu wurde der Nachweislaser auf die Linienmitte des Lyman- $\alpha$ -Übergangs abgestimmt und dort fixiert. Durch Variation der Wellenlänge des Obertonanregungslasers wurde ein photoakustisches Spektrum aufgenommen, um die Intensität der Absorptionslinien zu bestimmen, und gleichzeitig die laserinduzierte Fluoreszenz der entstandenen H-Atome gemessen. Die Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Obertonanregungswellenlänge ergibt ein so genanntes Antwortspektrum (*engl.: action spectra*).

Die Messungen wurden unter thermalisierten Bedingungen durchgeführt. Die Dopplerprofile aller Wasserstoffatome, unabhängig davon, aus welcher Schwingungsanregung sie stammten, hatten somit die gleiche Breite. Ihre Höhe anstelle ihrer Fläche durfte daher als Maß für die Konzentration der Wasserstoffatome herangezogen werden. Für die Messungen strömte ein Gemisch aus 100 mTorr H<sub>2</sub>O und 850 mTorr Argon durch die Reaktionszelle. Die

Verzögerungszeit zwischen Obertonanregungslaserpuls und Photolyselaserpuls betrug  $\Delta t_1 = 20 - 30$  ns und die zwischen Photolyse- (*pump*) und Nachweislaserpuls (*probe*)  $\Delta t_2 = 2000$  ns. In Abbildung 8.8 ist ein photoakustisches Spektrum und das zugehörige Antwortspektrum gezeigt. Der gewählte Wellenlängenbereich umfasst zwei Übergänge in den  $|04\rangle^-$  Zustand und einen in den  $|03\rangle^-|2\rangle$  Zustand.



**Abbildung 8.8:** Photoakustisches Obertonanregungsspektrum von  $\text{H}_2\text{O}$  (oben) und H-Atom LIF Antwortspektrum (unten). Die Linien stellen eine Kurvenanpassung an die gemessenen Spektren dar. Das photoakustische Spektrum zeigt Lorentz-förmige Absorptionslinien, das Antwortspektrum Gauß-förmige Linien.

Für die quantitative Auswertung wurden die gemessenen Spektren einer Kurvenanpassung unterzogen. Die Absorptionslinien des photoakustischen Spektrums haben die Form von Lorentzlinien, während die Fluoreszenzlinien im Antwortspektrum von Gaußprofilen wiedergegeben werden.

Für die Bildung der Wasserstoffatome in der Photodissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$   $|04\rangle^-$  bei 248 nm gilt:

$$[\text{H}] = [\text{H}_2\text{O}|04\rangle^-] \cdot I^{248} \cdot \sigma^{248}(\text{H}_2\text{O}|04\rangle^-) \cdot \Phi_{\text{H}} \quad (8.2)$$

Als Maß für die Konzentration der schwingungsangeregten Wassermoleküle  $[\text{H}_2\text{O } |04\rangle^-]$  dient die Intensität der Absorptionslinien im photoakustischen Spektrum. Die Intensität des Photolyselasers  $\dot{I}^{248}$  ist während der Messung konstant. Sowohl der Absorptionsquerschnitt des schwingungsangeregten  $\text{H}_2\text{O}$  bei 248 nm,  $\sigma^{248}(\text{H}_2\text{O } |04\rangle^-)$  als auch die Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen,  $\Phi_{\text{H}}$ , sind aber unbekannt. Zwar gibt es keine Hinweise darauf, dass die Anregung in den  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand nicht ausschließlich zur Dissoziation in H und OH führt. Im Folgenden soll dennoch nur das Produkt aus Absorptionsquerschnitt und Quantenausbeute diskutiert werden. Dieses Produkt wird im Folgenden als Reaktivität bezeichnet. Die stärkste Absorptionslinie des untersuchten Bereichs wurde als Referenz für die Reaktivität festgelegt. Die Reaktivität der anderen Linien wird relativ dazu angegeben (Tabelle 8.1).

**Tabelle 8.1:** Relative Reaktivität für die Bildung von Wasserstoffatomen für verschiedene Schwingungszustände des  $\text{H}_2\text{O}$ .

Übergang $J'_{K_a K_c} \leftarrow J''_{K_a K_c}$		mittlere relative Reaktivität
$ 04\rangle^-$	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	1
$ 04\rangle^-$	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	$0.94 \pm 0.09$
$ 03\rangle^- 2\rangle$	$3_{31} \leftarrow 2_{12}$	$0.93 \pm 0.30$

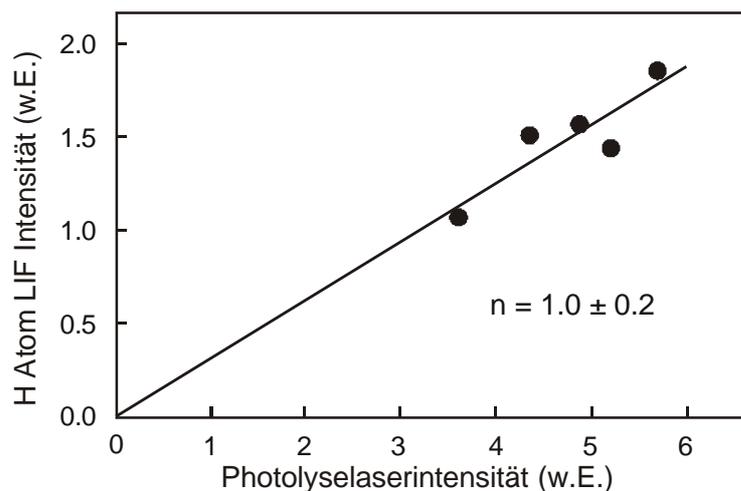
Innerhalb der Fehlergrenzen sind die drei Schwingungszustände des Wassers für die Dissoziation bei 248 nm gleich reaktiv. Die beiden  $|04\rangle^-$  Übergänge unterscheiden sich nur im angeregten Rotationszustand. Dieser bestimmt die Rotationsverteilung im OH-Fragment.<sup>26</sup> Auf die Wasserstoffatombildung hat die Rotationsanregung jedoch nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit keinen Einfluss.

Im  $|04\rangle^-$  Zustand hat das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül vier Schwingungsquanten in der OH-Streckschwingung, im  $|03\rangle^-|2\rangle$  Zustand befinden sich drei in der OH-Streckschwingung und zwei in der Biegeschwingung. Der Energieinhalt ist aber für beide gleich. Auch hier hängt der Verlauf der Photodissoziation nur von dem Energieinhalt des  $\text{H}_2\text{O}$  vor der Absorption des

UV-Photons ab. Die Art der Schwingung hat keinen Einfluss auf die Bildung der Wasserstoffatome. Besonders interessant ist, welcher Anteil der verfügbaren Energie in Translationsenergie der Produktfragmente umgesetzt wird in Abhängigkeit von der Art der Schwingungsanregung. Die Auswertung der OH-Fragmente zeigte, dass die Biegeschwingung des  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Rotationsanregung des OH-Fragments führt.<sup>16</sup> Die Translationsenergie im H–OH-Schwerpunktsystem muss daher gegenüber der reinen Streckschwingungsanregung niedriger sein. Wegen der geringen Anregungseffizienz in den  $|03\rangle|2\rangle$  Zustand, konnten hierfür aber keine Dopplerprofile unter Einzelstoßbedingungen gemessen werden. Unter thermalisierten Bedingungen ist die Zahl der gebildeten Wasserstoffatome groß genug, dass das Fluoreszenzsignal sich aus dem Untergrundrauschen abhebt. Unter stoßfreien Bedingungen sind die gebildeten Wasserstoffatome aber schneller, und das gemessene Dopplerprofil hat dadurch eine größere Halbwertsbreite (siehe Abbildung 8.6 für den  $|04\rangle$  Zustand). Unter den experimentellen Bedingungen, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, können daher keine Dopplerprofile unter Einzelstoßbedingungen gemessen werden.

#### 8.4 Photodissoziation bei 193 nm

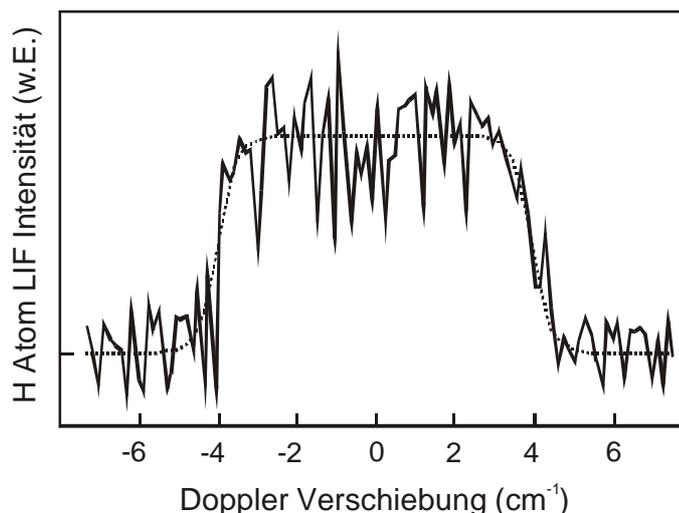
Die Untersuchungen wurden mit Hilfe der eingangs beschriebenen „*pump and probe*“ Methode unter stoßfreien Bedingungen im Strömungsreaktor durchgeführt. Im Reaktor wurde ein Wasserdampfdruck von  $\sim 100$  mTorr eingestellt. Die Verzögerungszeit zwischen Photolyse- (*pump*) und Nachweislaserpuls (*probe*) betrug 110 ns. Der Photolyaselaserstrahl wurde mit einer zylindrischen Quarzlinse ( $f = 1$  m) leicht fokussiert. Um Mehrphotonenprozesse ausschließen zu können, wurden für verschiedene Photolyaselaserintensitäten H-Atom Dopplerprofile gemessen. Für Einphotonenprozesse erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen Photolyse- und LIF-Intensität. In Abbildung 8.9 ist die Abhängigkeit des H-Atom-Fluoreszenzsignals  $S_{\text{LIF}}$  von der Photolyaselaserintensität  $I$  dargestellt. Der zu Grunde liegende funktionelle Zusammenhang ist  $S_{\text{LIF}} = f(I) = a \cdot I^n$ . Eine logarithmische Auswertung liefert den Exponenten  $n$ , der für eine lineare Abhängigkeit eins ist. Experimentell wurde der Exponent  $n = 1.0 \pm 0.2$  gefunden.



**Abbildung 8.9:** Abhängigkeit der H-Atom LIF Intensität von der Photolyse Laserintensität in der Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  bei 193 nm. Die Linie stellt das Ergebnis einer Kurvenanpassung ( $f(I) = a \cdot I^n$ ) an die experimentellen Daten dar. Der Exponent  $n$  ist in der Abbildung angegeben.

Die gemessenen Dopplerprofile stellen die eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung der Wasserstoffatome im Laborsystem dar. Aus dieser lässt sich nach den Ausführungen in Kapitel 2.3.1 die mittlere Translationsgeschwindigkeit im H–OH-Schwerpunktsystem berechnen. In Abbildung 8.10 ist ein Dopplerprofil aus der 193 nm Photolyse von Wasser unter stoßfreien Bedingungen dargestellt. Die Auswertung von 13 H-Atom Dopplerprofilen liefert die Translationsenergie im H–OH-Schwerpunktsystem nach der 193 nm Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur:  $E_{\text{cm}}(\text{H–OH}) = (114.6 \pm 5.6) \text{ kJ/mol}$ . Der Anteil der nach der Photolyse verfügbaren Energie, der in Translationsenergie umgewandelt wird, beträgt  $f_{\text{T}} = 0.95 \pm 0.05$ . Dieser Wert steht im Einklang mit Ergebnissen aus Messungen, in denen die Schwingungs- und Rotationsverteilung der OH-Fragmente untersucht wurde.<sup>27</sup> Der Anteil der Schwingungsenergie ist mit  $f_{\text{V}} < 0.003$  verschwindend klein. Auf die Rotationsanregung des OH-Fragments entfällt ein Anteil von  $f_{\text{R}} = 0.03$ . Daraus wurde ein  $f_{\text{T}}$ -Wert von 0.97 berechnet ( $f_{\text{T}} = 1 - f_{\text{R}} - f_{\text{V}}$ ).

In der vorliegenden Arbeit konnte der  $f_{\text{T}}$ -Wert erstmals direkt gemessen werden. Die Übereinstimmung dieses Werts mit dem indirekt erhaltenen ist sehr gut. Der sehr hohe  $f_{\text{T}}$ -Wert bekräftigt, dass die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  bei 193 nm über eine entlang der H–OH-Bindungsordinate stark abstoßende Potentialfläche verläuft.

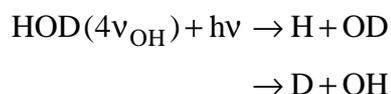


**Abbildung 8.10:** H-Atom Dopplerprofil, gemessen in der 193 nm Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  unter stoßfreien Bedingungen. Die Linienmitte entspricht dem ( $2p \ ^2P \leftarrow 1s \ ^2S$ ) Lyman- $\alpha$ -Übergang der H-Atome. Die gestrichelte Linie stellt eine Kurvenanpassung der experimentellen Daten mit einer doppelt-sigmoidalen Funktion (siehe Kapitel 2.3.1) dar, die zur Auswertung der Translationsenergie verwendet wurde.

### 8.5 Ausblick

Untersuchungen des Einflusses der selektiven Anregung von unterschiedlichen Schwingungsmoden des HOD auf die Photodissoziation liefern Informationen über die Dynamik der Reaktionsverlaufs. Im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{O}$  sind im HOD die Streckschwingungen auf eine Bindung lokalisiert, da die OH- und OD-Streckschwingungen energetisch unterschiedlich sind und daher kaum untereinander koppeln.

Bei der Photodissoziation von schwingungsangeregtem HOD können zwei Produktkanäle unterschieden werden:

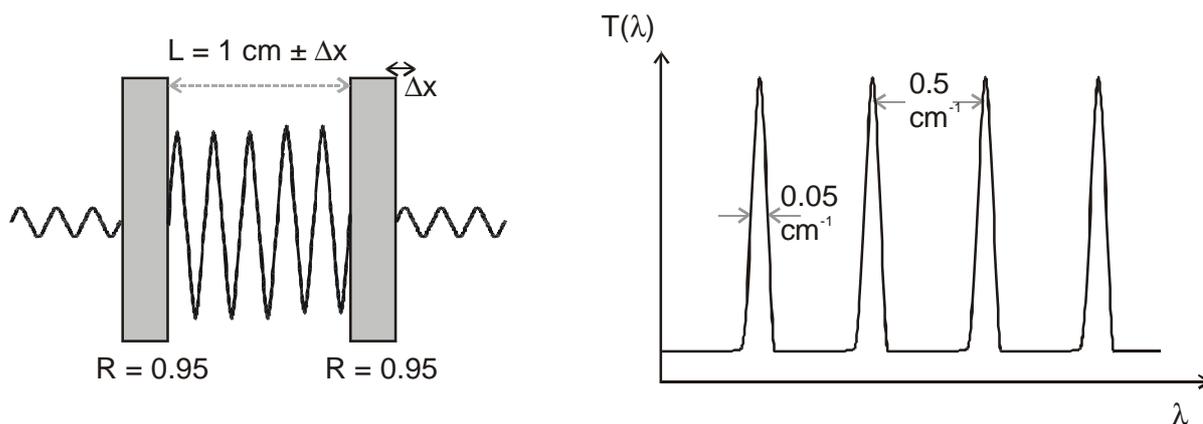


Die Ergebnisse von Crim et al.<sup>28</sup> zeigen, dass die Anregung der OH-Streckschwingung ( $4\nu_{\text{OH}}$ ) zu einer stark bevorzugten Bildung von OD führt. Die nicht angeregte Bindung spielt hier praktisch die Rolle eines unbeteiligten Beobachters. Für die OH-Bildung bei den Photolysewellenlängen 239.5 und 266 nm konnte nur ein oberer Grenzwert von <7% angegeben werden. Mit Hilfe der LIF-Spektroskopie kann das D/H-Verhältnis direkt gemessen werden. Besonders interessant ist darüber hinaus, wie sich die verfügbare Energie auf die Produktfragmente verteilt, wenn entweder die schwingungsangeregte Bindung oder

die nicht schwingungsangeregte bricht. Die Translationsenergie der Wasserstoff- und Deuteriumatome aus der Photolyse von HOD ( $4\nu_{\text{OH}}$ ) kann aus den unter stoßfreien Bedingungen gemessenen Dopplerprofilen ermittelt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden hierzu erste orientierende Untersuchungen durchgeführt (photoakustisches Obertonanregungsspektrum von HOD und H-/D-Dopplerprofile: siehe Anhang III). Wie sich aber in den Untersuchungen mit schwingungsangeregtem  $\text{H}_2\text{O}$  schon abgezeichnet hatte, ist die Empfindlichkeit der verwendeten Messapparatur für weitergehende Messungen nicht ausreichend. Da die Anregungseffizienz der HOD-Schwingungs-Rotationsübergänge im Vergleich zu denen des  $\text{H}_2\text{O}$  niedriger ist, können hier nicht genug Wasserstoff- und Deuteriumatome generiert werden, um eine quantitative Auswertung zu ermöglichen. Im Folgenden soll eine Möglichkeit zur Erhöhung der Anregungseffizienz aufgezeigt werden.

Eine einfache Methode, mehr Wassermoleküle in einen schwingungsangeregten Zustand zu heben, ist, den Laserstrahl für die Obertonanregung mehrere Male durch die Reaktionszelle laufen zu lassen. Dabei muss aber bedacht werden, dass das Nachweisvolumen durch den Kreuzungspunkt von Obertonanregungs-, Photolyse- und Nachweislaser auf wenige Kubikmillimeter beschränkt ist. Die Verwendung einer kleinen Multireflexionszelle, die wie ein Etalon wirkt, bietet sich hierfür an.<sup>29</sup> Der Laserstrahl wird in eine Zelle eingekoppelt, die aus zwei planparallelen Spiegeln mit einer Reflektivität von 95 % besteht. Der Abstand  $L$  der Spiegel soll 10 mm betragen. Wenn der Laserstrahl genau senkrecht zu den Spiegeln eingekoppelt wird, wird er in sich selbst reflektiert, und es kommt zu konstruktiven oder destruktiven Interferenzen. Die Bedingung für konstruktive Interferenz ist  $\lambda_n = 2L/n$  ( $n$  ist eine ganze Zahl). Entspricht die Wellenlänge des Lasers gerade dieser Wellenlänge, so transmittiert die Zelle. Es kommt in der Zelle zu einer Resonanzverstärkung. Durch geeignete Wahl des Spiegelabstands und der Spiegelreflektivität haben die Transmissionlinien eine Breite, die der Laserbandbreite des Obertonanregungslasers ( $\nu_{\text{Oberton}} = 0.05 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht. Auf diese Weise kann innerhalb des Etalons eine Intensitätssteigerung von mehr als einer Größenordnung erreicht werden. Um flexibel in der Wahl der verstärkten Wellenlänge zu sein und den Obertonanregungslaser auf verschiedene Rotationsschwingungslinien abstimmen zu können, wird die Multireflexionszelle mit einem piezoelektrischen Stellmotor ausgerüstet. Dieser erlaubt es, den Spiegelabstand für jede beliebige Wellenlänge zu justieren.



**Abbildung 8.11:** Skizze zur Erläuterung der Multireflexionszelle (links). Zwischen zwei planparallelen Spiegeln mit der Reflektivität  $R$ , die den Abstand  $L$  haben, kommt es zur konstruktiven oder destruktiven Interferenzen. Das Transmissionspektrum der Zelle ist rechts dargestellt.

Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses der selektiven Schwingungsanregung des  $\text{H}_2\text{O}$  auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion  $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$  wurden von Crim et al.<sup>30</sup> und Zare et al.<sup>31</sup> durchgeführt. Sie stellten dabei fest, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Anzahl der angeregten OH-Streckschwingungsquanten abhängt, während die HOH-Biegeschwingung keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Von Smith et al. konnte gezeigt werden, dass die Abstraktionsreaktion  $\text{H} + \text{H}_2\text{O} |04\rangle^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$  gegenüber der thermischen Reaktion bei Raumtemperatur um einen Faktor  $10^{15}$  beschleunigt ist. Bislang sind jedoch keine experimentellen Untersuchungen für die Austauschreaktion  $\text{D} + \text{H}_2\text{O} (|04\rangle^-, |13\rangle^-, |03\rangle^-|2\rangle, \dots) \rightarrow \text{H} + \text{HOD}$  gemacht worden. Wenn die Anregungseffizienz durch die Erweiterung der in dieser Arbeit verwendeten Messapparatur (wie oben beschreiben) so weit verbessert werden kann, dass Messungen dieser Austauschreaktion möglich werden, könnten erstmals Informationen über die Dynamik dieser Reaktion erhalten werden.

<sup>1</sup> P. Andresen, R. Schinke, in *Molecular Photodissociation Dynamics*, edited by M.N.R. Ashfold and J.E. Baggott, Royal Society of Chemistry, London **1985**, Chapter 3.

<sup>2</sup> K. Weide, S. Hennig, R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7630-7637.

<sup>3</sup> V. Staemmler, A. Palma, *Chem. Phys.* **1985**, *93*, 63-69.

<sup>4</sup> V. Engel, R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 6831-6837.

<sup>5</sup> G.G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4443-54.

- <sup>6</sup> P. Andresen, G.S. Ondrey, B. Titze, E.W. Rothe, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2548-2569.
- <sup>7</sup> D. Häusler, P. Andresen, R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3949-3965.
- <sup>8</sup> D. Häusler, Ph.D. thesis, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen **1985**.
- <sup>9</sup> F.F. Crim, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12725-12734.
- <sup>10</sup> R.L. Vander Wal, J.L. Scott, F.F. Crim, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1859-1867.
- <sup>11</sup> M. Brouard, S.R. Langford, D.E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7458-7467.
- <sup>12</sup> D.G. Imre, J. Zhang, *Chem. Phys.* **1989**, *139*, 89-121.
- <sup>13</sup> J. Zhang, D.G. Imre, J.H. Frederick, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1840-1851.
- <sup>14</sup> I. Bar, Y. Cohen, D. David, T. Arusi-Parpar, S. Rosenwaks, J.J. Valentini, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3341-3346.
- <sup>15</sup> Y. Cohen, I. Bar, S. Rosenwaks, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3612-3616.
- <sup>16</sup> R. Schinke, R.L. Vander Wal, J.L. Scott, F.F. Crim, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 283-288.
- <sup>17</sup> L.S. Rothman, C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov, P. Varanasi, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **1998**, *60*, 665-710.
- <sup>18</sup> G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold Company, New York **1945**.
- <sup>19</sup> M.S. Child, R.T. Lawton, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *87*, 217-220.
- <sup>20</sup> B. S. Ray, *Z. Physik* **1932**, *78*, 74.
- <sup>21</sup> W. Demtröder, *Laser Spectroscopy, Basic Concepts and Instrumentation*, second enlarged edition, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1996**.
- <sup>22</sup> A.B. Bell, *Am. J. Sci.* **1880**, *20*, 305.
- <sup>23</sup> A. Miklós, P. Hess, Z. Bozóki, *Rev. Sci. Instr.* **2001**, *72*, 1937-1955.
- <sup>24</sup> P.W. Barnes, P. Sharkey, I.R. Sims, I.W.M. Smith, *Faraday Discuss.* **1999**, *113*, 167-180.
- <sup>25</sup> P.W. Barnes, persönliche Mitteilung, **2002**.
- <sup>26</sup> R.L. Vander Wal, F.F. Crim, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5331-5333.
- <sup>27</sup> A.U. Grunewald, K.-H. Gericke, F.J. Comes, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 501-506.
- <sup>28</sup> R.L. Vander Wal, J.L. Scott, F.F. Crim, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 803-805.
- <sup>29</sup> D.J. Nesbitt, persönliche Mitteilung, **2003**.
- <sup>30</sup> A. Sinha, M.C. Hsiao, F.F. Crim, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6333-6335.
- <sup>31</sup> M.J. Bronikowski, W.R. Simpson, R.N. Zare, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2194-2203.

## 9 Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurden Experimente zur molekularen Dynamik chemischer Elementarprozesse mit Hilfe der Laserphotolyse/ Vakuuum-UV laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)-methode durchgeführt. Diese ermöglicht die zustandselektive Detektierung von Chlor-, Wasserstoff- und Deuteriumatomen mit Sub-Dopplerauflösung auf einer Zeitskala von Nanosekunden. Dadurch können die entstehenden Produkte verschiedener Elementar- und Photodissoziationsreaktionen unter Einzelstoß- bzw. stoßfreien Bedingungen untersucht werden. Die genaue Kenntnis mikroskopischer Reaktionsmechanismen ist der Schlüssel zum Verständnis komplexer Reaktionssysteme, wie sie zum Beispiel in der Chemie der Atmosphäre oder während der Verbrennung ablaufen. Die experimentelle Untersuchung einfacher Reaktionen, an denen nur drei oder vier Atome beteiligt sind, bietet darüber hinaus die Möglichkeit, durch Vergleich mit theoretischen Berechnungen, Modelle und Simulationsmethoden zu validieren und leistet damit einen entscheidenden Beitrag zu deren Optimierung bzw. Weiterentwicklung.

Viele chemische Reaktionen in der Atmosphäre werden durch die Photolyse von Molekülen eingeleitet, die nach UV-Anregung ein reaktives Atom verlieren. Besondere atmosphärische Relevanz besitzen chlorhaltige Verbindungen wegen ihres negativen Einflusses auf den Ozonkreislauf. Die quantitative Beschreibung dieser photochemischen Prozesse erfordert genaue Kenntnis der Quantenausbeuten dieser Reaktionskanäle. Im Zuge dieser Arbeit wurden die absoluten Chloratom-Quantenausbeuten von Tetrachlormethan ( $\text{CCl}_4$ ) und 1,1-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141b,  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$ ) für zwei verschiedene Wellenlängen bestimmt. Für  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$  und Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) wurden die Quantenausbeuten für die Bildung von Wasserstoffatomen gemessen.

Untersuchungen bei einer bestimmten Temperatur stellen immer eine Mittelung über viele innere Zustände dar. Die Untersuchung der Photodissoziation von Molekülen, die selektiv in bestimmten Rotations-Schwingungszuständen präpariert wurden, ermöglicht dagegen die zustandspezifische Beschreibung der Dissoziationsdynamik.

### 9.1 *Das H + DCl Reaktionssystem*

In dieser Arbeit wurde ein zentraler Elementarschritt der Chlor-Knallgasreaktion untersucht. Durch Verwendung von Deuteriumchlorid kann neben der Abstraktionsreaktion auch die Isotopenaustauschreaktion untersucht werden.



Für die Reaktionen (9.1) und (9.2) konnten erstmals spezifische Gesamtreaktionsquerschnitte bestimmt und damit der nichtadiabatische Reaktionskanal quantifiziert werden. Weiterhin war es möglich, in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. J. Aoiz (Universidad Complutense, Madrid) die experimentellen Ergebnisse mit Resultaten aus quasiklassischen Trajektorienrechnungen auf verschiedenen neueren Potentialenergieflächen (G3, BW1 und BW2) zu vergleichen. Es zeigen sich überraschenderweise insbesondere für die vollständig quantenmechanisch ermittelten neueren *ab initio* Potentialflächen deutliche Abweichungen. Neben der Nichtberücksichtigung von Spin-Bahnkopplungen in den Chloratomen sind wahrscheinlich nicht-adiabatische Wechselwirkungen der beteiligten Potentialflächen für diese Abweichungen verantwortlich, deren Relevanz erstmals durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen demonstriert werden konnte. Für die Austauschreaktion (9.3) dagegen zeigen Experiment und Theorie eine gute Übereinstimmung im Gegensatz zu bisher vorliegenden experimentellen Daten der Arbeitsgruppe von J.C. Polanyi. Es konnten absolute Reaktionsquerschnitte unter Einzelstoßbedingungen und erstmals auch die Anregungsfunktion der Reaktion bis zu einer Stoßenergie von 1.45 eV und die Reaktionsschwelle bestimmt werden.

### 9.2 *Photodissoziation von Acetylen bei 193.3 und 121.6 nm*

Acetylen spielt sowohl in der Verbrennung als auch in der Atmosphärenchemie der äußeren Planeten eine wichtige Rolle. Unstimmigkeiten über die Produktbildung nach Anregung von Acetylen mit Energien, die über dem Dissoziationslimit liegen, waren der Anreiz für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit. Einerseits wurde eine niedrige Quantenausbeute für

die Bildung von H-Atomen nach Anregung bei 193.3 nm beobachtet und deshalb die Bildung eines metastabilen Acetylen als Hauptprodukt postuliert, andererseits konnte in Untersuchungen zur Prädissoziation des Acetylen kein Hinweis darauf gefunden werden, dass der Zerfall über einen metastabilen Zustand verläuft. Mit Hilfe der LIF-Spektroskopie wurde unter stoßfreien Bedingungen die absolute primäre Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen ermittelt. Die Quantenausbeute von nahezu eins, die sowohl bei 193.3 nm als auch bei 121.6 nm gemessen wurde, bedeutet, dass die Dissoziation des Acetylen in  $C_2H$  und H der wichtigste Reaktionskanal ist. Die Bildung metastabilen angeregten Acetylen ( $C_2H_2^*$ ) oder Vinylidens ( $CCH_2$ ), die in früheren Arbeiten postuliert wurde, muss somit von geringerer Bedeutung sein als bisher angenommen. Die UV-Photolyse von  $C_2H_2$  stellt daher eine wichtige Quelle für die Erzeugung von  $C_2H$ -Radikalen dar.

### **9.3 Photodissoziation von 1,1-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141b)**

Verschiedene Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW, engl. HCFC) sind eingesetzt worden, um die vollständig halogenierten Verbindungen (CFC) zu ersetzen. Sie werden zwar zu einem großen Teil in der Troposphäre durch OH-Radikale oxidiert, dennoch können sie teilweise in die Stratosphäre gelangen und dort auf Grund ihrer Funktion als Chloratomvorläufer zum Ozonabbau beitragen.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals absolute Quantenausbeuten für die Bildung von Chlor- und Wasserstoffatomen in der 193.3 nm Photolyse bestimmt. Chloratome sind dabei die primären Zerfallsprodukte. Sie werden in beiden spinbahngekoppelten Zuständen ( $^2P_{3/2}$ ,  $^2P_{1/2}$ ) gebildet, wobei der elektronische Grundzustand bevorzugt ist. Die Bildung von Wasserstoffatomen spielt bei dieser Wellenlänge nur eine untergeordnete Rolle. Die Auswertung des als Translationsenergie der H- und Cl-Atome freigesetzten verfügbaren Energie spricht dafür, dass die H-Atome in einem sekundären Zerfall des Fragments  $CH_3CFC$  gebildet werden.

In der Lyman- $\alpha$ -Photolyse bei 121.6 nm wurde ebenfalls die absolute Quantenausbeute für die Bildung von Wasserstoffatomen bestimmt und die Produktenergieverteilung untersucht. Anders als in der Photodissoziation bei 193.3 nm spielt die Bildung von Wasserstoffatomen hier eine wichtige Rolle. Sowohl die Ergebnisse der UV- als auch der VUV-Photolyse sind

eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis und die quantitative Beschreibung der Photochemie des  $\text{CH}_3\text{CFCl}_2$  in der Atmosphäre.

#### **9.4 Photodissoziation von Tetrachlormethan bei 193.3 und 135 nm**

Tetrachlormethan ( $\text{CCl}_4$ ) wird als organisches Lösungsmittel und als Grundstoff in der Produktion der Chlorfluorkohlenstoffe in vielen Anwendungen eingesetzt. Es hat eine mittlere Lebensdauer von 42 Jahren in der Atmosphäre und kann nach dem Freisetzen bis in die Stratosphäre transportiert werden. Zwar nimmt die Freisetzung von  $\text{CCl}_4$  in die Atmosphäre langsam ab, wegen seiner langen Lebensdauer wird es jedoch in der Stratosphärenchemie noch lange eine wichtige Rolle beim Ozonabbau spielen. Um mit Hilfe von Modellen die Chemie des  $\text{CCl}_4$  in der Atmosphäre beschreiben zu können, werden möglichst genaue Informationen über die Photodissoziation benötigt.

Zwar sind in zahlreichen Untersuchungen sowohl die UV- und VUV-Absorptionsspektren als auch die Fluoreszenzausbeuten der primären Photodissoziationsprodukte nach Anregung im VUV-Spektralbereich und die Dynamik der Bildung von Chloratomen im elektronischen Grundzustand,  $\text{Cl} (^2\text{P}_{3/2})$ , und im spinbahngeregten Zustand,  $\text{Cl}^* (^2\text{P}_{1/2})$ , untersucht worden, die Gesamtquantenausbeute für die Bildung primärer Chloratome ist jedoch noch nicht direkt gemessen worden. In der vorliegenden Arbeit konnten diese Werte für die Photodissoziation bei 193.3 und 135 nm erstmals ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Messungen fügen sich gut in die durch indirekte Methoden bei verschiedenen Wellenlängen erhaltenen Werte ein und ergänzen die Informationen über die Energieabhängigkeit der Chloratombildung. Die Quantenausbeute nimmt von eins für UV-Wellenlängen von  $>214$  nm langsam bis auf nahezu zwei bei 135 nm zu. Die gemessenen absoluten Gesamtquantenausbeuten für die Bildung von Chloratomen in der Photodissoziation von  $\text{CCl}_4$  leisten einen wichtigen Beitrag zur Beschreibung und Modellierung der Chemie des  $\text{CCl}_4$  in der Atmosphäre und deren Einfluss auf den Ozonabbau in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

#### **9.5 Photodissoziation von hoch schwingungsangeregtem $\text{H}_2\text{O}$**

Die Photodissoziation von Wasser im ersten Absorptionsband ( $\tilde{\text{X}} \rightarrow \tilde{\text{A}}$ ,  $\sim 130 - 190$  nm) ist sowohl experimentell als auch theoretisch eingehend untersucht worden.  $\text{H}_2\text{O}$  ist besonders

geeignet, theoretische Untersuchungen der molekularen Dynamik der Photodissoziation durchzuführen, da wegen der geringen Gesamtzahl der Elektronen genaue Rechnungen auf der Potentialfläche des angeregten Zustands möglich sind. Die Photodissoziation erfolgt über eine entlang der H–OH-Bindungsordinate stark abstoßende Potentialfläche. Messungen der Rotations- und Schwingungsverteilung im OH-Fragment lieferten indirekt Hinweise darauf, dass der Großteil der verfügbaren Energie in der Photodissoziation bei 193 nm als Translationsenergie freigesetzt wird. Dieser Anteil wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals über die Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome direkt gemessen. Es konnte bestätigt werden, dass 95 Prozent der verfügbaren Energie in Translationsenergie der Produkte übergeht.

Untersuchungen bei einer bestimmten Temperatur stellen immer eine Mittelung über zahlreiche (Rotations-) Zustände des Vorläufermoleküls dar. Arbeiten mit selektiv schwingungsangeregten Wassermolekülen ermöglichen hingegen Untersuchungen der Photodissoziationsdynamik von einem genau definierten Schwingungs-Rotationszustand aus. Der Einfluss der Schwingungsanregung auf die Rotations- und Schwingungsverteilung des OH-Fragments ist für unterschiedliche Anregungen bei verschiedenen UV-Photolysewellenlängen untersucht worden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung von Wasserstoffatomen in der Photodissoziation von  $\text{H}_2\text{O } |04\rangle^-$  (hierbei ist der dritte Oberton der OH-Streckschwingung angeregt) bei 248 nm untersucht. Es geht ein Anteil von 90 % der verfügbaren Energie auf die Translationsenergie der Produktfragmente über. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen bei 239.5 und 266 nm, in denen gezeigt wurde, dass das OH-Fragment vorwiegend im Schwingungsgrundzustand und mit geringer Rotationsanregung gebildet wird.

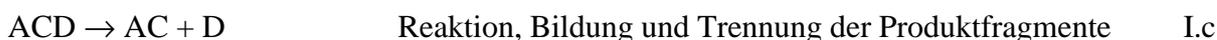
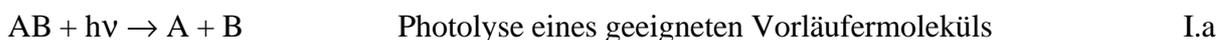
Die Rotationslinien der  $|04\rangle^-$ -Streckschwingung und einige der  $|03\rangle^-|2\rangle$ -Kombinationsschwingung (3 Schwingungsquanten in der OH-Streckschwingung und 2 in der HOH-Biegeschwingung) können in demselben Wellenlängenbereich angeregt werden. Hier wurde der Einfluss der Art der Schwingungsanregung auf die Dissoziationsdynamik bei 248 nm untersucht. Es zeigte sich, dass die Struktur des Obertonanregungsspektrums im Antwortspektrum der Wasserstoffatomfluoreszenz genau wiedergegeben wird. Unterschiede in der Art der Rotationsschwingungsanregung ( $|04\rangle^-$  oder  $|03\rangle^-|2\rangle$ ) bei gleichem Energieinhalt haben demnach keinen Einfluss auf die Dissoziation bei 248 nm. Dies bedeutet, dass sich die Absorptionsquerschnitte für die untersuchten rotationsschwingungsangeregten Zustände

praktisch nicht unterscheiden. Besonders interessant wäre es, die Energieverteilung auf die Produktfragmente zu untersuchen. Die Messung von Dopplerprofilen unter stoßfreien Bedingungen kann hierüber Aufschluss geben. Da jedoch die Obertonanregungseffizienz für die untersuchten Anregungen sehr niedrig ist, können derartige Messungen mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht durchgeführt werden. Dies konnte durch zahlreiche Versuche gezeigt werden. Durch Erweiterung der verwendeten Apparatur mit einer geeigneten Multireflexionszelle sollte es gelingen, die Anregungseffizienz um eine Größenordnung zu verbessern.

## I Umrechnung der mittleren Energie im Laborsystem in die mittlere Energie im Massenschwerpunktsystem

In Reaktionen von translationsangeregten Wasserstoffatomen mit schwereren Reaktionspartnern bei Raumtemperatur wird die Stoßenergie im Schwerpunktsystem (SP) der Reaktanden maßgeblich von der Translationsenergie der H-Atome bestimmt. Im Folgenden sollen die Formeln zur Umrechnung der Translationsenergie der H-Atome in die Stoßenergie  $E_{\text{cm}}$  im SP-System der Reaktanden und die Formeln zur Berechnung der Translationsenergie  $E_{\text{cm}}^{\text{P}}$  der Produkte nach der Reaktion kurz erläutert werden.

Das folgende Reaktionssystem soll zu Grunde gelegt werden.



Im ersten Schritt wird das translationsangeregte Atom A durch Photolyse eines geeigneten Vorläufermoleküls AB generiert. A stößt dann den Reaktionspartner CD mit der Stoßenergie  $E_{\text{cm}}$ . Dabei wird ein Übergangskomplex gebildet, der durch die Reaktion zu AC + D zerfällt. Die Translationsenergie der Produkte lässt sich berechnen, wenn die Translationsenergie von D gemessen werden kann. In einer Isotopenaustauschreaktion beispielsweise kann D ein Deuteriumatom sein, dessen Translationsenergie im Laborsystem durch Auswertung der Dopplerprofile erhalten wird.

### I.1 Berechnung der mittleren Stoßenergie im A-CD-Schwerpunktsystem

Durch Laserphotolyse wird ein geeignetes Vorläufermolekül AB dissoziiert. Nach dem Bindungsbruch steht den Fragmenten die Überschussenergie  $E_{\text{exc}}$  als Translationsenergie zur Verfügung. Für  $E_{\text{exc}}$  gilt allgemein:

$$E_{\text{exc}} = h\nu + E_{\text{int}}(\text{AB}) - D_0 - E_{\text{int}}(\text{B}),$$

## ANHANG I

$h\nu$  Energie des für die Dissoziation verwendeten Photons

$E_{\text{int}}(\text{AB}) = n \cdot \frac{1}{2} k \cdot T$  innere Energie des Moleküls AB, die durch die Temperatur T bestimmt wird (bei Raumtemperatur im Allgemeinen nur Rotationsenergie, n ist die Zahl der Rotationsfreiheitsgrade)

$E_{\text{int}}(\text{B})$  innere Energie des Photolysefragments B

An der weiteren Reaktion nimmt nur A teil. Seine mittlere Translationsenergie,  $E_{\text{T}}(\text{A})$ , setzt sich aus einem Anteil der Überschussenergie  $E_{\text{exc}}$  und einem Anteil der Translationsenergie des Moleküls AB  $E_{\text{T}}(\text{AB})$  zusammen.

$E_{\text{T}}(\text{AB})$  ist die thermische Translationsenergie von AB vor dem Zerfall. Ein durch die Massen  $m_{\text{A}}$  und  $m_{\text{B}}$  bestimmter Anteil entfällt davon auf A.

$$E_{\text{T}}(\text{AB}) = \frac{1}{2} m_{\text{AB}} \cdot v_{\text{AB}}^2 = \frac{1}{2} (m_{\text{A}} + m_{\text{B}}) \cdot v_{\text{AB}}^2 = \frac{1}{2} m_{\text{A}} \cdot v_{\text{AB}}^2 + \frac{1}{2} m_{\text{B}} \cdot v_{\text{AB}}^2$$

$$E_{\text{T}}(\text{A}) = \frac{m_{\text{A}}}{m_{\text{AB}}} \cdot E_{\text{T}}(\text{AB}) + \frac{m_{\text{B}}}{m_{\text{AB}}} \cdot E_{\text{T}}(\text{AB})$$

Bei Raumtemperatur (298K) ist die Translationsenergie der Vorläufermoleküle klein. Sie beträgt für die verwendeten Moleküle nur etwa 3.7 kJ/mol (~0.1 eV).

Die verfügbare Energie  $E_{\text{exc}}$  verteilt sich auf die beiden Fragmente. Dabei müssen sowohl Impuls- als auch Energieerhaltungssatz erfüllt werden.

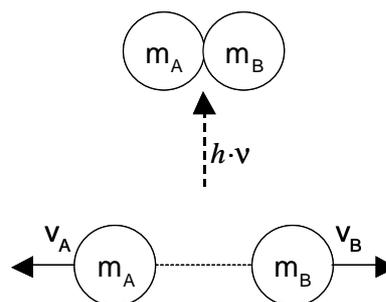
Impulserhaltung:

$$m_{\text{A}} \cdot v_{\text{A}} + m_{\text{B}} \cdot v_{\text{B}} = 0$$

$$v_{\text{B}} = -\frac{m_{\text{A}}}{m_{\text{B}}} \cdot v_{\text{A}}$$

Energieerhaltung:

$$\frac{1}{2} m_{\text{A}} \cdot v_{\text{A}}^2 + \frac{1}{2} m_{\text{B}} \cdot v_{\text{B}}^2 = E_{\text{exc}}$$



einsetzen von  $v_{\text{B}}$ :

$$\frac{1}{2} m_A \cdot v_A^2 + \frac{1}{2} m_B \cdot \frac{m_A^2}{m_B^2} \cdot v_A^2 = \frac{1}{2} m_A \cdot v_A^2 \cdot \left( 1 + \frac{m_A}{m_B} \right) = E_T(A) \cdot \left( 1 + \frac{m_A}{m_B} \right) = E_{\text{exc}}$$

$$\Rightarrow E_T(A) = \frac{m_B}{m_{AB}} \cdot E_{\text{exc}}$$

Die mittlere Translationsenergie des Fragments A nach der Photodissoziation kann also wie folgt berechnet werden:

Wenn A mit dem zur Verfügung stehenden VUV-Lasersystem detektiert werden kann, erhält man  $E_T(A)$  auch durch Auswertung der Dopplerprofile.

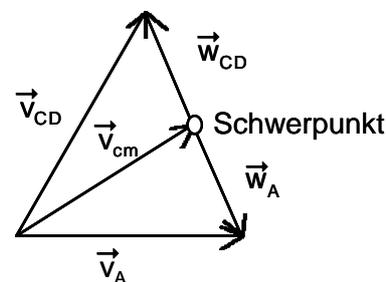
$$E_T(A) = \frac{m_B}{m_{AB}} \cdot E_{\text{exc}} + \frac{m_A}{m_{AB}} \cdot E_T(AB)$$

Dies ist die Energie, die das Fragment A im Laborsystem hat. Mit dieser Translationsenergie stößt es daraufhin das Molekül CD (I.b).

Für die Geschwindigkeit des Schwerpunkts ACD gilt:

$$m_{\text{ACD}} \cdot \vec{v}_{\text{cm}} = m_A \cdot \vec{v}_A + m_{\text{CD}} \cdot \vec{v}_{\text{CD}}$$

$$\vec{v}_{\text{cm}} = \frac{m_A}{m_{\text{ACD}}} \cdot \vec{v}_A + \frac{m_{\text{CD}}}{m_{\text{ACD}}} \cdot \vec{v}_{\text{CD}}$$



Die Geschwindigkeiten im Schwerpunktsystem sind:

$$\vec{w}_A = \vec{v}_A - \vec{v}_{\text{cm}}$$

$$\vec{w}_{\text{CD}} = \vec{v}_{\text{CD}} - \vec{v}_{\text{cm}}$$

Die Gesamttranslationsenergie im Schwerpunktsystem setzt sich aus der Translationsenergie von A und CD zusammen:

$$E_{\text{cm}} = \varepsilon_T(A) + \varepsilon_T(\text{CD})$$

$$\varepsilon_T(A) = \frac{1}{2} \cdot m_A \cdot w_A^2$$

## ANHANG I

$$\varepsilon_T(\text{CD}) = \frac{1}{2} \cdot m_{\text{CD}} \cdot w_{\text{CD}}^2$$

$$\vec{w}_A = \vec{v}_A - \vec{v}_{\text{cm}} = \vec{v}_A - \frac{m_A \cdot \vec{v}_A + m_{\text{CD}} \cdot \vec{v}_{\text{CD}}}{m_A + m_{\text{CD}}}$$

$$\vec{w}_A = \frac{m_A \cdot \vec{v}_A + m_{\text{CD}} \cdot \vec{v}_A - m_A \cdot \vec{v}_A - m_{\text{CD}} \cdot \vec{v}_{\text{CD}}}{m_A + m_{\text{CD}}}$$

$$\vec{w}_A = \frac{m_{\text{CD}} \cdot \vec{v}_A - m_{\text{CD}} \cdot \vec{v}_{\text{CD}}}{m_A + m_{\text{CD}}} = \frac{m_{\text{CD}}}{m_A + m_{\text{CD}}} \cdot (\vec{v}_A - \vec{v}_{\text{CD}})$$

analog gilt

$$\vec{w}_{\text{CD}} = \frac{m_A}{m_A + m_{\text{CD}}} \cdot (\vec{v}_{\text{CD}} - \vec{v}_A)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{cm}} = \varepsilon_T(\text{A}) + \varepsilon_T(\text{CD}) &= \frac{1}{2} \cdot m_A \cdot \frac{m_{\text{CD}}^2}{(m_A + m_{\text{CD}})^2} \cdot (v_A^2 - 2\vec{v}_A \vec{v}_{\text{CD}} + v_{\text{CD}}^2) \\ &\quad + \frac{1}{2} \cdot m_{\text{CD}} \cdot \frac{m_A^2}{(m_A + m_{\text{CD}})^2} \cdot (v_{\text{CD}}^2 - 2\vec{v}_A \vec{v}_{\text{CD}} + v_A^2) \end{aligned}$$

$$E_{\text{cm}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_A \cdot m_{\text{CD}}}{m_A + m_{\text{CD}}} \cdot (v_A^2 - 2\vec{v}_A \vec{v}_{\text{CD}} + v_{\text{CD}}^2)$$

$$E_{\text{cm}} = \frac{m_{\text{CD}}}{m_A + m_{\text{CD}}} \cdot E_T(\text{A}) + \frac{m_A}{m_A + m_{\text{CD}}} \cdot E_T(\text{CD}) - \frac{m_A \cdot m_{\text{CD}}}{m_A + m_{\text{CD}}} \cdot \vec{v}_A \vec{v}_{\text{CD}}$$

Für eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung gilt:

$$\int_0^{2\pi} v_A v_{\text{CD}} \cdot \cos \theta d\theta = 0$$

Die Stoßenergie im Schwerpunktsystem der Reaktanden ist also:

$$E_{\text{cm}} = \frac{m_{\text{CD}}}{m_A + m_{\text{CD}}} \cdot E_T(\text{A}) + \frac{m_A}{m_A + m_{\text{CD}}} \cdot E_T(\text{CD})$$

Die Translationsenergie des Schwerpunkts ACD:

$$E_T(\text{ACD}) = \frac{1}{2} \cdot m_{\text{ACD}} \cdot \vec{v}_{\text{cm}}^2 = \frac{1}{2} \cdot m_{\text{ACD}} \cdot \left( \frac{m_A}{m_{\text{ACD}}} \cdot \vec{v}_A + \frac{m_{\text{CD}}}{m_{\text{ACD}}} \cdot \vec{v}_{\text{CD}} \right)^2$$

$$E_T(\text{ACD}) = \frac{m_A}{m_{\text{ACD}}} \cdot \frac{1}{2} m_A \bar{v}_A^2 + \frac{m_{\text{CD}}}{m_{\text{ACD}}} \cdot \frac{1}{2} m_{\text{CD}} \bar{v}_{\text{CD}}^2 + m_A m_{\text{CD}} \bar{v}_A \bar{v}_{\text{CD}}$$

Daraus wird bei isotroper Geschwindigkeitsverteilung:

$$E_T(\text{ACD}) = \frac{m_A}{m_{\text{ACD}}} \cdot E_T(\text{A}) + \frac{m_{\text{CD}}}{m_{\text{ACD}}} \cdot E_T(\text{CD})$$

## 1.2 Berechnung der mittleren Stoßenergie im AC-D-Schwerpunktsystem (nach der Reaktion)

Die Translationsenergie von D wird durch die Auswertung der Dopplerprofile erhalten (siehe Kapitel X.x).

Für die Translationsenergie im Schwerpunktsystem der Produkte,  $E_{\text{cm}}^{\text{P}}$ , gilt:

$$E_{\text{cm}}^{\text{P}} = \frac{1}{2} \mu \cdot v_{\text{rel}}^2, \text{ wobei}$$

$$\mu = \frac{m_{\text{AC}} \cdot m_{\text{D}}}{m_{\text{AC}} + m_{\text{D}}} \quad \text{die reduzierte Masse ist und}$$

$$\vec{v}_{\text{rel}} = \vec{w}_{\text{D}} - \vec{w}_{\text{AC}} \quad \text{die Relativgeschwindigkeit im AC-D-Schwerpunktsystem.}$$

Impulserhaltung im Schwerpunktsystem:

$$m_{\text{AC}} \cdot \vec{w}_{\text{AC}} = -m_{\text{D}} \cdot \vec{w}_{\text{D}}$$

$$\vec{w}_{\text{AC}} = -\frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{AC}}} \cdot \vec{w}_{\text{D}}$$

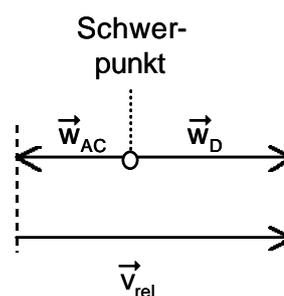
einsetzen liefert:

$$\vec{v}_{\text{rel}} = \vec{w}_{\text{D}} \cdot \left( 1 + \frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{AC}}} \right)$$

$$\vec{v}_{\text{rel}} = \left( 1 + \frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{AC}}} \right) \cdot (\vec{v}_{\text{D}} - \vec{v}_{\text{cm}})$$

$$v_{\text{rel}}^2 = \frac{m_{\text{ACD}}^2}{m_{\text{AC}}^2} \cdot (\vec{v}_{\text{D}} - \vec{v}_{\text{cm}})^2$$

$$v_{\text{rel}}^2 = \frac{m_{\text{ACD}}^2}{m_{\text{AC}}^2} \cdot (v_{\text{D}}^2 + v_{\text{cm}}^2 - 2v_{\text{D}}v_{\text{cm}} \cdot \cos\theta)$$



Wenn im Schwerpunktsystem die Geschwindigkeit der Produktfragmente isotrop verteilt ist, wird

$$\int_0^{2\pi} v_D \cdot \cos\theta d\theta = v_{cm}$$

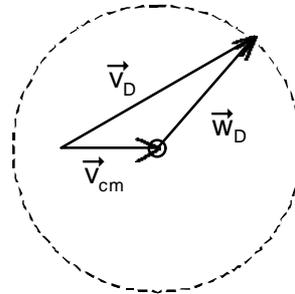
$$2v_{cm} \cdot \int_0^{2\pi} v_D \cdot \cos\theta = 2v_{cm}^2$$

$$\bar{v}_{rel}^2 = \frac{m_{ACD}^2}{m_{AC}^2} \cdot (v_D^2 - v_{cm}^2)$$

$$E_{cm} = \frac{1}{2} \cdot \mu \cdot v_{rel}^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_{AC} \cdot m_D}{m_{AC} + m_D} \cdot \frac{m_{ACD}^2}{m_{AC}^2} \cdot (v_D^2 - v_{cm}^2) =$$

$$\frac{1}{2} \cdot \left( \frac{m_D \cdot m_{ACD}}{m_{AC}} \cdot v_D^2 - \frac{m_D \cdot m_{ACD}}{m_{AC}} \cdot v_{cm}^2 \right)$$

$$E_{cm} = \frac{m_{ACD}}{m_{AC}} \cdot \left[ E_T(D) - \frac{m_D}{m_{AC}} \cdot E_T(ACD) \right]$$



$E_{cm}$  ist die Translationsenergie der Produktfragmente im AC–D-Schwerpunktsystem. Der Anteil der verfügbaren Energie, der in Translationsenergie der Produkte umgewandelt wird, ist:

$$f_T = \frac{E_{cm}^P}{E_{cm} - \Delta_R H}$$

## II System zur Benennung von Halogenkohlenwasserstoffverbindungen

Viele Kühlmittel, Feuerlöschmittel, und Ersatzstoffe für diese sind Halogenkohlenstoffverbindungen. Für kommerzielle Verbindungen hat sich ein System zur Benennung dieser Verbindungen durchgesetzt, um die komplizierten chemischen Namen zu vermeiden. Dieses System wurde von DuPont in den 1930er Jahren eingeführt und später erweitert und von der *American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers* und dem *American National Standards Institut* zu einem Standard (ANSI/ASHRAE Standard 34) formalisiert.<sup>1</sup>

Die Nummerierung für reine Halogenkohlenstoffverbindungen beinhaltet zwei bis vier Ziffern und in manchen Fällen Kleinbuchstaben, die zur Unterscheidung von Verbindungen dienen, die dieselbe Anzahl an den einzelnen Atomen haben, aber in anderer Anordnung. Vor den Zifferncode wird eine weitere Buchstabenkombination gesetzt, die die Art der Verbindung beschreibt. CFC beschreibt danach reine Fluorchlorkohlenstoffe, HCFC Fluorchlorkohlenwasserstoffe, BFC Bromfluorkohlenstoffe und so weiter. Aus der Kühlmittelindustrie stammt die Bezeichnung R (*refrigerent*).

In dem Nummerierungssystem gibt die erste Ziffer die Zahl der Kohlenstoffatome minus eins an, gefolgt von der Zahl der Wasserstoffatome plus eins und der Zahl der Fluoratome:

*(Kürzel der Halogenkohlenstoffverbindung) (C-1) (H+1) (F)*

Die Zahl der Chloratome ist nur indirekt enthalten. Die Gesamtzahl der Atome ebenso wie die Zahl der Kohlenstoff-, der Wasserstoff- und der Fluoratome ist bekannt, und die an der Gesamtzahl fehlenden Atome sind Chloratome.

Ein Beispiel: Die Verbindung  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  hat ein Kohlenstoffatom (die erste Ziffer ist also Null und wird weggelassen), kein Wasserstoffatom (die zweite Ziffer, die jetzt die erste ist, ist eins) und zwei Fluoratome (die dritte Ziffer ist zwei). Die Bezeichnung ist also CFC-12. Auf die gleiche Art und Weise kann rückwärts von der Bezeichnung auf die Formel geschlossen werden.

Für Moleküle mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen reichen die Ziffern zu seiner vollständigen Beschreibung aber nicht aus, wenn mehrere Isomere existieren. Das Isomere, das die größte Symmetrie bezogen auf seine Massenverteilung auf die beiden

Kohlenstoffatome hat, bekommt keinen Buchstaben. Das Isomere, bei dem die Massendifferenz am zweitkleinsten ist, bekommt den Buchstaben „a“.

Ein Beispiel: Ein Molekül habe 2C, 3H, 1F und 2Cl Atome. Die Bezeichnung HCFC-141 ist zunächst nicht eindeutig, da die H-, F- und Cl-Atome unterschiedlich auf die Kohlenstoffatome verteilt sein können. Das „massen-symmetrischste“ Isomer  $\text{CClH}_2\text{CClFH}$  bekommt keinen Kleinbuchstaben und heißt nur HCFC-141. Das Isomer  $\text{CFH}_2\text{CCl}_2\text{H}$  bekommt als nächstes in der Reihe ein kleines „a“: HCFC-141a; das  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$  ein kleines „b“: HCFC-141b.

Bei der Benennung von Halonen wird zuerst die Zahl der Kohlenstoff-, dann die der Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodatome genannt. Halon 1301 ist demnach  $\text{CBrF}_3$ . Im Halon-System wird nicht zwischen verschiedenen Isomeren unterschieden.

---

<sup>1</sup> *Naming Refrigerants, Halons, and Replacements*, Technical Update Series, Center for Global Environmental Technologies, The University of New Mexico, Albuquerque **1997**.

### III HOD-Obertonanregungsspektrum

Der dritte Oberton der OH-Streckschwingung von HOD ( $4\nu_{\text{OH}}$ ) liegt in demselben Wellenlängenbereich wie der des  $\text{H}_2\text{O}$ . Die OD-Streckschwingung wird hier nicht angeregt. HOD wird aus einer 1 : 1 Mischung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  erhalten. Im Gemisch liegen dann  $\text{H}_2\text{O} : \text{HOD} : \text{D}_2\text{O}$  wie 1 : 2 : 1 vor. Um die Rotationsschwingungsübergänge des HOD von denen des  $\text{H}_2\text{O}$  unterscheiden zu können, werden photoakustische Spektren von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  und dem Gemisch aufgenommen. Absorptionslinien, die im  $\text{H}_2\text{O}$ -Spektrum nicht auftauchen, sind dann eindeutig dem HOD zuzuordnen. In Abbildung III.1 sind die photoakustischen Spektren dargestellt. Bei beiden Messungen betrug der Druck in der photoakustischen Zelle  $\sim 14$  Torr. Für die folgenden Untersuchungen wurde der Obertonanregungslaser auf die Wellenlänge eines starken Übergangs abgestimmt und dort fixiert. Die Messungen des D/ H-Verzweungsverhältnisses wurden in einem Inertgas durchgeführt. In Abbildung III.2 sind die H-Atom und D-Atom Dopplerprofile aus der Photodissoziation bei 248 nm dargestellt.

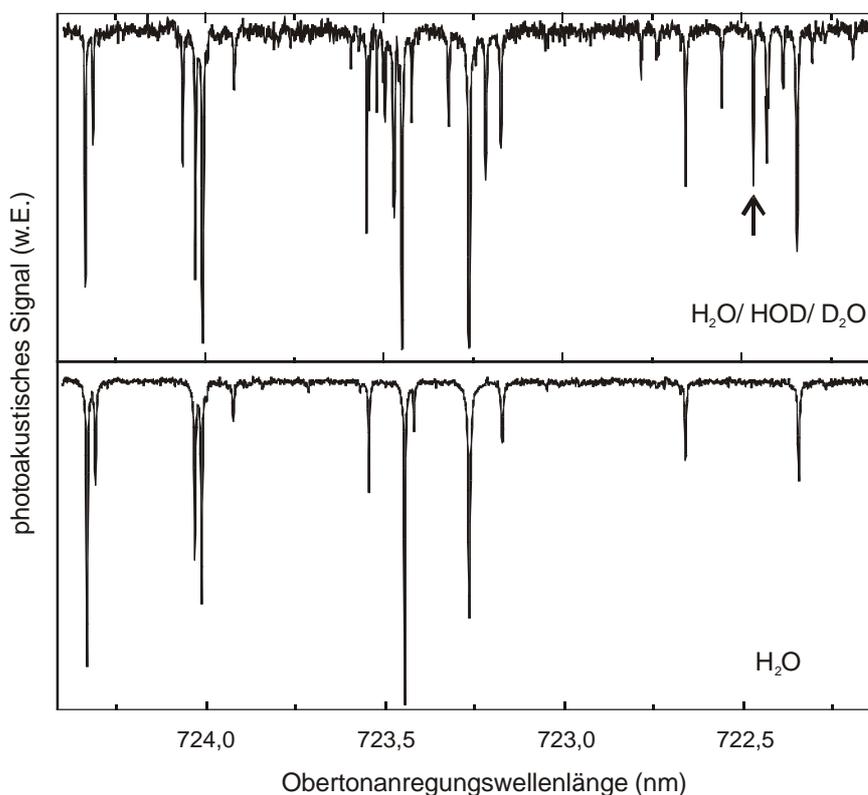


Abbildung III.1: Photoakustisches Spektrum für ein 1 : 2 : 1 Gemisch aus  $\text{H}_2\text{O}$ , HOD und  $\text{D}_2\text{O}$  (oben) und reines  $\text{H}_2\text{O}$  (unten). Die Absorptionslinie, die für die weiteren Experimente gewählt wurde, ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

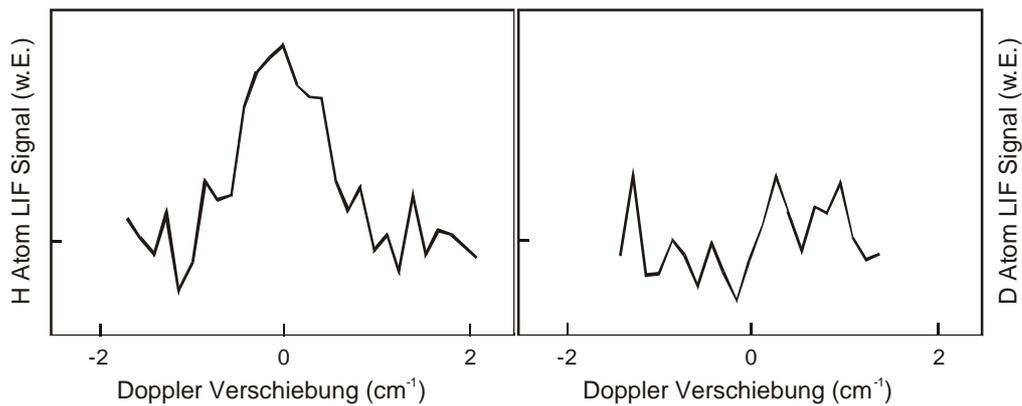


Abbildung III.2: H-Atom (*links*) und D-Atom (*rechts*) Dopplerprofile aus der 248 nm-Photolyse von HOD( $4\nu_{\text{OH}}$ ). Die Liniemitten entsprechen dem Lyman- $\alpha$ -Übergang der H- bzw. der D-Atome.

Die Empfindlichkeit der verwendeten Messapparatur ist nicht ausreichend für diese Untersuchungen. Durch Erweiterung des Aufbaus mit einer Multireflexionszelle kann die Effizienz der Obertonanregung um etwa eine Größenordnung verbessert werden. Eine quantitative Auswertung sollte dann möglich sein.

**Veröffentlichungen in Fachzeitschriften:**

F.J. Aoiz, L. Bañares, T. Bohm, A. Hanf, V.J. Herrero, K.-H. Jung, **A. Läufer**, K.W. Lee, M. Menéndez, V. Sáez Rábanos, I. Tanarro, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Experimental and Theoretical Reaction Cross Sections for the H + HCl reaction system*, J. Phys. Chem. **2000**, *104*, 10452 – 10459.

A. Hanf, **A. Läufer**, D. Suresh, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Chlorine atom spin-orbit branching ratios and total absolute reaction cross sections for the H + DCl @ HD + Cl reaction*, Chem. Phys. Letters **2001**, *340*, 71-71.

**A. Läufer**, K. S. Lee, K. H. Jung, R. K. Vatsa, J. P. Mittal, H.-R. Volpp, *Absolute Primary H Atom Quantum Yield Measurements in the 193.3 and 121.6 nm Photodissociation of Acetylene*, Chem. Phys. Letters **2002**, *358*, 314-319.

M. Abu-Bajeh, M. Cameron, K.-H. Jung, C. Kappel, **A. Läufer**, K.-S. Lee, H. P. Upadhyaya, R. K. Vatsa, H.-R. Volpp, *Absolute Quantum Yield Measurements for Oxygen Atom Formation after UV Laser Excitation of SO<sub>2</sub> at 222.4 nm*, accepted for publication in: Proceedings of the Indian National Science Academy (PINSAs), “Special Issue on Chemical Science” 2002.

A. Hanf, **A. Läufer**, and H.-R. Volpp, *Absolute chlorine atom quantum yield measurements in the UV and VUV gas-phase laser photolysis of CCl<sub>4</sub>*, Chem. Phys. Lett. **2003**, *368*, 445-451.

**A. Läufer**, D. Suresh, and H.-R. Volpp, *Absolute chlorine and hydrogen atom quantum yield measurements in the 193.3 nm photodissociation of CH<sub>3</sub>CFCl<sub>2</sub> (HCFC-141b)*, zur Veröffentlichung angenommen in: *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*.

**A. Läufer**, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Dynamics of the H + DCl Isotope Exchange Reaction: Absolute Reactive Cross Sections and Excitation Function*, in Vorbereitung.

**A. Läuter**, K.-S. Lee, R. K. Vatsa, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Absolute hydrogen atom quantum yield measurements in the 121.6 nm photodissociation of CH<sub>3</sub>CFC1<sub>2</sub> (HCFC-141b)*, in Vorbereitung.

**gehaltene Posterprasentationen:**

F.J. Aoiz, V.J. Herrero, **A. Läuter**, K.-S. Lee, Dhanya S. I. Tanarro, R.K. Vatsa, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *The H + DCl exchange and abstraction pathways: Comparison between experiment and theory*, 17th International Symposium on Gas Kinetics, Essen, 24.-27. August 2002.

**A. Läuter**, K.-S. Lee, K.H. Jung, R.K. Vatsa, J.P. Mittal, H.-R. Volpp, *Photodissociation of Acetylene at 193.3 and 121.6 nm: Absolute primary H atom quantum yields*, 17th International Symposium on Gas Kinetics, Essen, 24.-27. August 2002 .

**A. Läuter**, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Experimentelle Bestimmung der Schwellenenergie und der Anregungsfunktion der Wasserstoffisotopenaustauschreaktion H + DCl @ D + HCl*, 101. Bunsentagung 2002, Potsdam, 09.-11. Mai 2002.

J. Aoiz, A. Hanf, V. Herrero, **A. Läuter**, S. Dhanya, I. Tanarro, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *The Dynamics of the H + DCl @ HD + Cl Gas Phase Reaction: Experimental and Theoretical Studies*, 119<sup>th</sup> Faraday Discussion, University of Leeds, 09.-11. Juli 2001.

J. Aoiz, A. Hanf, V. Herrero, **A. Läuter**, D. Suresh, I. Tanarro, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Untersuchungen zur Dynamik der H + DCl @ HD + Cl Gasphasenreaktion*, 100. Bunsentagung 2001, Stuttgart, 24.-26. Mai 2001.

F.J. Aoiz, L. Banares, T. Bohm, A. Hanf, V. J. Herrero, K.-H. Jung, **A. Läuter**, K.-W- Lee, M. Menéndez, V.Saez Rabanos, I. Tanarro, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Dynamics of the H + HCl @ H<sub>2</sub> + Cl gas phase reaction*, Euro Summer School on Dynamics of Molecular Collisions Relevant to the Evolution of Interstellar Matter, Weizmann Institut of Science, Rehovot/Israel, 11-15. September 2000.

Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.

*Hiermit erkläre ich an Eidesstatt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.*

Heidelberg, 14.03.2003

Almuth Läuter



Herrn Prof. Dr. J. Wolfrum danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die interessante Themenstellung aus dem Bereich der Reaktionsdynamik und besonders für das kontinuierliche Interesse am Fortgang des Experimente.

Herrn Dr. H.-R. Volpp danke ich für die Betreuung, das große Interesse an den Ergebnissen und die vielen fachlichen Diskussionen.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Arbeitsgruppe gilt mein besonderer Dank für die jederzeit gewährte Unterstützung durch Rat und Tat. Meinen Laborkollegen Thomas Bohm und besonders Alexander Hanf danke ich für die Einweisung ins LIF-Labor und die ständige Hilfsbereitschaft.

Den Herren Gerhard Schodt und Uwe Branczyk danke ich für die rasche Hilfe bei jeglichen Problemen mit der Elektronik. Herrn Wolfbeisz danke ich dafür, dass er mich immer über den neuesten Stand unseres Gasflaschenvorrats informiert hat.

Den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt unter Leitung von Herrn Werner Weis danke ich für all die kleinen Arbeiten, die immer sehr schnell erledigt wurden, und besonders dafür, dass sie beim Umsortieren der Excimerlaser im Labor logistische Meisterleistungen vollbracht haben.

Herrn Kyoung-Seok Lee danke ich für seinen engagierten Einsatz im Labor und die Unterhaltungen über koreanische und deutsche Kultur, Sprache etc., die die Wartezeit bei langen Messungen im Nu vorübergehen ließen.

Frau Dhanya Suresh für ihre Hilfe im Labor beim Ersetzen der alten HP-Rechner und beim Umbau des Ly- $\alpha$ -Lasersystems und für ihre große Hilfsbereitschaft.

Herrn Rajesh K. Vatsa danke ich für die vielen Tips im Umgang mit dem VUV-Lasersystem, für viele anregende wissenschaftliche und nicht-wissenschaftliche Diskussionen. Unvergessen sind die ‚Tschak-tschak‘-Messungen, Vatsa!

Herrn Prakash D. Naik danke ich für die Hilfe im Labor, für die lehrreichen Unterhaltungen, in denen ich viel über Indien erfahren habe.

Dem Land Baden-Württemberg danke ich für die Gewährung eines Landesgraduierten-Stipendiums.

Meiner Familie, ganz besonders meinen Eltern und Markus, möchte ich dafür danken, dass sie mich während des Studiums und der Promotion immer unterstützt und motiviert haben und so viel Verständnis aufgebracht haben.

