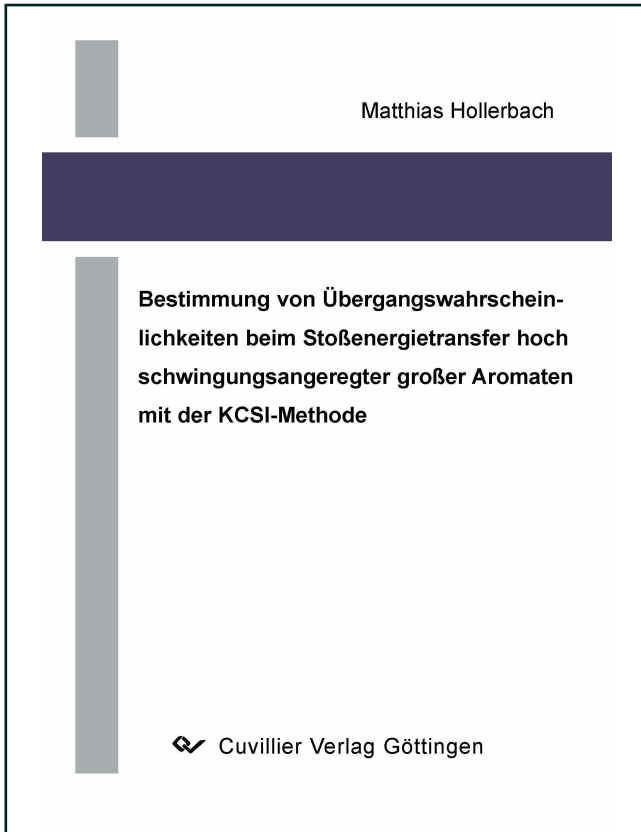




Matthias Hollerbach (Autor)

**Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten
beim Stoßenergietransfer hoch
schwingungsangeregter großer Aromaten mit der
KCSI-Methode**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1346>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

Die Kenntnis von Mechanismen und Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen ist in vielen Bereichen, beispielsweise bei Verbrennungsprozessen oder in der Atmosphärenchemie, von großer Bedeutung. Im Falle einer nur sehr schwierig oder gar nicht durchzuführenden Messung von Geschwindigkeitskoeffizienten ist man auf deren möglichst genaue Berechnung angewiesen. Trotz der hohen Komplexität der meisten Reaktionssysteme stellt sich oft heraus, dass die Gesamtreaktion in der Beschreibung des Ablaufs in viele einfachere Einzelreaktionen zerlegt werden kann. Das Verständnis dieser Einzelprozesse ist unumgänglich, will man die Geschwindigkeit der umfassenderen Reaktion berechnen und deren Ausgang vorhersagen.

Unimolekulare Elementarreaktionen wie Dissoziationen, Isomerisierungen und Eliminierungen können als die simpelsten Einzelreaktionen angesehen werden und sind deshalb von besonderem Interesse. Eine entscheidende Rolle im Zusammenhang mit diesen Prozessen spielen oft inelastische Stöße, die Teilchen über die Schwellenenergie der Reaktion befördern, sie vor Eintreten des Reaktionsschrittes deaktivieren oder zur Stabilisierung schwingungsheißer Produkte führen können. Im Niederdruckbereich thermischer „unimolekularer“ Reaktionen, die wegen des Vorliegens einer unimolekularen Elementarreaktion als Schlüsselschritt ebenfalls so bezeichnet werden, ist der Energietransfer durch Stöße der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang.

Während für den eigentlichen Reaktionsschritt zum Beispiel mit der RRKM-Theorie (benannt nach den Entwicklern Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus) ein verbreiteter Ansatz zur Berechnung von Geschwindigkeitskoeffizienten existiert (siehe Lehrbücher der chemischen Kinetik, wie etwa [1, 2]), bietet sich auf der Seite der stoßinduzierten Energieübertragung ein anderes Bild. Für kleine Moleküle ist der Energietransfer vor allem im Bereich niedriger Anregungsenergien mittels zustandsaufgelöster Messungen erforscht worden und auch in theoretischer Hinsicht relativ gut geklärt. Hingegen sind die Mechanismen bei großen Molekülen mit ihren enorm hohen Zustandsdichten im Bereich chemisch relevanter Energien noch nicht vollständig erschlossen. Da die Bestimmung zustandsselektiver Parameter hier nicht mehr möglich ist, werden zur Charakterisierung des Energietransfers gemittelte Größen wie

die mittlere pro Stoß übertragene Energie $\langle \Delta E(E) \rangle$ und höhere Momente wie $\langle \Delta E(E)^2 \rangle$ verwendet. Insbesondere die Stoßübergangswahrscheinlichkeit $P(E', E)$ ist von zentraler Bedeutung.

Um Theorien des stoßinduzierten Energietransfers hoch schwingungsangeregter, polyatomarer Moleküle aufstellen und testen zu können, werden zuverlässige, experimentelle Daten zu diesen Prozessen benötigt. Unter den vielfältigen Verfahren, die zur direkten Beobachtung des Energietransfers entwickelt wurden, liefert die Methode der *kinetisch kontrollierten selektiven Ionisierung* („kinetically controlled selective ionization“, KCSI) bislang die umfassendsten Informationen bis hin zu vollständigen Beschreibungen der Übergangswahrscheinlichkeit $P(E', E)$. Die Bestimmung dieser Größe für die Stoßdesaktivierung von hoch schwingungsangeregtem *trans*-Stilben (*trans*-1,2-Diphenylethen) und Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) mit Hilfe der KCSI ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Zu Beginn wird ein kurzer Überblick über bisherige Theorien und experimentelle Untersuchungen zum Energietransfer in Stößen gegeben. In den Kapiteln 3, 6 und 7 werden das Prinzip der KCSI-Methode und die praktische Durchführung vorgestellt. Die für die Anwendung des Verfahrens relevanten photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Moleküle werden in den Kapiteln 4 und 5 behandelt. Die Präsentation der experimentellen Ergebnisse erfolgt in Kapitel 8, der quantitativen Auswertung und der Diskussion widmet sich schließlich Kapitel 9.

Kapitel 2

Energietransfer in Stößen hochschwingungsangeregter Moleküle

In diesem Kapitel soll eine kurze Übersicht über grundlegende Begriffe sowie einige theoretische Ansätze und experimentelle Methoden zur Untersuchung des Stoßenergie transfers hochschwingungsangeregter Moleküle gegeben werden. Umfangreiche und weiterführende Darstellungen finden sich in den Referenzen [2–7].

2.1 Grundsätzliche Begriffe

Der Energietransfer zwischen einem schwingungsangeregten Molekül A und einem Badgasmolekül oder -atom kann durch eine energie- und drehimpulsabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(E', E; J', J)$ beschrieben werden:

$$A(E, J) \xrightarrow{k(E', E; J', J)} A(E', J') \quad . \quad (2.1)$$

Dabei sind E und J die Anfangsgesamtenergie bzw. der Anfangsdrehimpuls des Moleküls A, und E' und J' bezeichnen die beiden Größen nach dem Stoß. Im Gegensatz zu kleineren Systemen wie NO_2 [8] sind für große polyatomare Moleküle mit sehr hohen rovibronischen Zustandsdichten noch keine detaillierten experimentellen Daten zur Drehimpulsabhängigkeit von k vorhanden. Trajektorienrechnungen liefern jedoch deutliche Hinweise, dass sich bereits nach wenigen Stößen eine quasistationäre Rotationstemperatur der schwingungsangeregten Population einstellt, die nur wenig oberhalb der Raumtemperatur von 300 K liegt und über die längste Zeit der Stoßdesaktivierung beibehalten wird [9, 10]. Demzufolge besteht der Energieverlust im Transfer von Schwingungsenergie, und die vereinfachende Betrachtung einer rein schwingungsenergieabhängigen Geschwindigkeitskonstanten $k(E', E)$ ist gerechtfertigt.

Der Koeffizient $k(E', E)$ des Energietransfers wird in einer sogenannten Mastergleichung benötigt, die die zeitliche Änderung der Besetzung g von Schwingungszuständen bei einer Energie E infolge von Stößen mit Atomen

oder Molekülen eines Badgases M beschreibt. Im Falle eines Quasikontinuums von Zuständen, welches in polyatomaren Molekülen bereits bei moderaten Anregungsenergien vorliegt, kann die Mastergleichung in einer kontinuierlichen Form geschrieben werden (Reaktionskanäle sollen zur Vereinfachung der Darstellung nicht vorhanden sein):

$$\frac{dg(E, t)}{dt} = [M] \int_0^\infty [k(E, E')g(E', t) - k(E', E)g(E, t)]dE' \quad . \quad (2.2)$$

Dabei handelt es sich um eine Bilanzgleichung für die relative Besetzung $g(E, t)$: Stoßinduzierte Übergänge von der Energie E' zur Energie E führen mit der Geschwindigkeit $k(E, E')g(E', t)[M]$ zu einer Erhöhung der Population $g(E, t)$. Im Gegenzug wird durch stoßinduzierte Übergänge von E nach E' die Population $g(E, t)$ mit der Geschwindigkeit $k(E', E)g(E, t)[M]$ vermindert.

Zur Charakterisierung des Stoßenergie transfers wird häufig die energieabhängige Stoßübergangswahrscheinlichkeit $P(E', E)$, die genau genommen eine Wahrscheinlichkeitsdichte darstellt, verwendet. Die Größe $P(E', E) \cdot dE'$ drückt aus, wie hoch die Wahrscheinlichkeit für ein Molekül mit der Energie E ist, nach dem Stoß eine Energie im Intervall $E' + dE'$ zu besitzen. $P(E', E)$ hängt mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten über folgende Gleichung zusammen:

$$k(E', E) = Z(E)P(E', E) \quad . \quad (2.3)$$

Bei $Z(E)$ handelt es sich um eine Referenzstoßzahl, die aber üblicherweise als energieunabhängig angenommen wird. Bei der Angabe von Stoßübergangswahrscheinlichkeiten muss im Grunde auch das benutzte Modell für die Stoßzahl genannt werden. Oft wird die Lennard-Jones-Stoßzahl eingesetzt [11]:

$$Z_{LJ} = \pi\sigma_{LJ}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \Omega^{(2,2)*} \quad . \quad (2.4)$$

Dabei sind σ_{LJ} der Lennard-Jones-Stoßradius und $\Omega^{(2,2)*}$ das Stoßintegral. Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt die Normierungsbedingung:

$$\int_0^\infty P(E', E)dE' = 1 \quad . \quad (2.5)$$

Über $P(E', E)$ sind zwei für die Beschreibung des Energietransfers wichtige Parameter definiert: die mittlere pro Stoß übertragene Energie $\langle \Delta E(E) \rangle$ (das erste Moment):

$$\langle \Delta E(E) \rangle = \int_0^\infty (E' - E)P(E', E)dE' \quad (2.6)$$

und das mittlere Quadrat der pro Stoß übertragenen Energie $\langle \Delta E(E)^2 \rangle$ (das zweite Moment):

$$\langle \Delta E(E)^2 \rangle = \int_0^\infty (E' - E)^2 P(E', E)dE' \quad . \quad (2.7)$$

Die Mastergleichung (2.2) erhält durch Einsetzen der Stoßübergangswahrscheinlichkeit die folgende Form:

$$\frac{dg(E, t)}{d(Z[M]t)} = \int_0^\infty [P(E, E')g(E', t) - P(E', E)g(E, t)]dE' \quad . \quad (2.8)$$

2.2 Theoretische Ansätze

Zur Charakterisierung des Energietransfers schwingungsangeregter Moleküle existieren zahlreiche Modelle. Im folgenden soll ein grober Überblick über die wichtigsten von ihnen gegeben werden.

Die einfachste Behandlung des Energietransfers liefert die sogenannte „Starkstoßhypothese“, bei der – unabhängig vom Stoßpartner und von der Ausgangsenergie E – eine zur Gleichgewichtspopulation bei der Endenergie E' proportionale Übergangswahrscheinlichkeit $P(E', E)$ angenommen wird. Ein einziger Stoß führt demnach zur Desaktivierung des Moleküls, was zu unphysikalischen Aussagen beispielsweise im Falle eines kleinen Stoßpartners führt, der einen entsprechend großen Energiebetrag aufnehmen müsste. Eine naheliegende Erweiterung des Modells besteht deshalb in der Annahme eines Ausgleichs der Energie zwischen angeregtem Molekül und Badgasteilchen. Der unzureichende und unrealistische Charakter dieser Modelle zeigt sich vor allem in den erhaltenen Werten für die mittleren pro Stoß übertragenen Energien, die um ein bis zwei Größenordnungen über den experimentell ermittelten liegen. Mit der sogenannten Stoßeffektivität β_C wurde ein Korrekturfaktor eingeführt, der zwar nicht die stark simplifizierende Natur dieses Ansatzes beseitigt, jedoch einen formal einfachen Zugang zur Auswertung von fall-off-Daten unimolekularer Reaktionen ermöglichte.

Das Landau-Teller-Modell [12] liefert eine klassische Behandlung des Schwingungs-Translations-(V-T-)Energietransfers bei einem kollinearen, adiabatischen Stoß zwischen einem zweiatomigen Molekül A–B und einem Badgasatom C. Dabei wird das Molekül als klassischer, harmonischer Oszillator aufgefasst und dessen Wechselwirkung mit dem Atom im Stoßkomplex A–B···C durch ein repulsives, exponentielles Potenzial beschrieben, das nur vom Abstand B···C abhängt. Unter der Annahme einer Stoßdauer, die viel kürzer als eine Schwingungsperiode von A–B ist, wird für die Wahrscheinlichkeit P der Übertragung eines Schwingungsquants folgende Beziehung erhalten:

$$\ln P = A - B\mu_{(AB)C}^{1/3}\nu^{2/3}L^{2/3}T^{-1/3} \quad . \quad (2.9)$$

In dieser Gleichung ist $\mu_{(AB)C}$ die reduzierte Masse des Stoßkomplexes, ν die Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators, L ein Maß für die Steilheit des repulsiven Potenzials (je kleiner L , desto steiler der Verlauf des Potenzials) und T die Temperatur; A und B sind Konstanten. Aus

diesem Modell folgt demnach eine Zunahme der Wahrscheinlichkeit P für den V-T-Energietransfer mit abnehmender Schwingungsfrequenz des Oszillators, steigender Temperatur, zunehmender Steilheit des repulsiven Potentials sowie abnehmender reduzierter Masse des Stoßkomplexes. Anlässlich ihres 70-jährigen Bestehens wurde diese Theorie mit einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel gewürdigt [13], der sich mit den erweiterten Landau-Teller-Modellen befasst und auf deren Fähigkeit hinweist, Einsicht in die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten des Energietransfers zu gewähren und den Einfluss verschiedener molekularer Parameter aufzuzeigen.

In der semiklassischen Erweiterung von Schwartz, Slawsky, Herzfeld und Tanczos (SSH- bzw. SSHT-Modell [14–16]) wird das zweiatomige Molekül als quantenmechanischer, harmonischer Oszillator betrachtet und die Wechselwirkung mit dem Atom in einer Störungsrechnung erster Ordnung behandelt. Dieser Ansatz führt zu einem ähnlichen Ausdruck wie das Landau-Teller-Modell. Einige Weiterentwicklungen mit Aussicht auf Anwendung im Bereich höherer rovibronischer Zustandsdichten wurden durchgeführt [17, 18].

Mit Quantenstreurechnungen unter Verwendung der „vibrational close coupling, rotational infinite-order sudden approximation“ (VCC-IOSA) konnte der Energietransfer nicht nur kleinerer Moleküle, sondern auch der polyatomarer Systeme wie Alkane, Benzol und p-Difluorbenzol auf Helium untersucht werden [19–22]. Mit dieser Methode erhält man bei niedrigen Energien Geschwindigkeitskoeffizienten für Übergänge zwischen diskreten molekularen Niveaus, die nach geeigneter Mittelung kontinuierliche Verteilungen für $k(E', E)$ liefern, woraus sich dann Stoßübergangswahrscheinlichkeiten $P(E', E)$ ergeben. Nach Extrapolation zu höheren Energien sind auch für diesen Bereich mittlere pro Stoß übertragene Energien erhältlich. Die so berechneten Werte liegen in der Größenordnung von experimentell bestimmten [3].

Die zunehmende Leistungsfähigkeit von Computern erlaubt bereits Quantenstreurechnungen für kleine Systeme wie $\text{CS}_2 + \text{He}$ bei hohen Anregungsenergien ohne Einbeziehung allzu großer Näherungen [23]. Der Vergleich der gemittelten Resultate mit denen klassischer Trajektorienrechnungen zeigt für die ersten Energietransfermomente bei nicht zu niedrigen Temperaturen eine gute Übereinstimmung.

Die eben erwähnten klassischen Trajektorienrechnungen sind eine verbreitete Methode zur Untersuchung von Energietransfermechanismen in Stößen und ermöglichen es, durch selektive Veränderung molekularer Parameter deren Einfluss auf diese Prozesse zu betrachten. Unter Anwendung möglichst realistischer inter- und intramolekularer Wechselwirkungspotenziale werden die klassischen Hamilton-Bewegungsgleichungen numerisch gelöst und so die Bahnen (Trajektorien) der Stoßpartner für einen ausrei-

chend großen Satz von Anfangsbedingungen berechnet. Nach Mittelung über die erhaltenen Trajektorien können Energietransfergrößen wie das erste und zweite Moment, $\langle \Delta E \rangle$ und $\langle \Delta E^2 \rangle$, sowie Stoßübergangswahrscheinlichkeiten ermittelt werden [9, 24].

Zahlreiche Systeme sind untersucht worden, sowohl Stöße von schwingungsangeregten, polyatomaren Molekülen mit Atomen [25–27] als auch – naturgemäß vorherrschend in neueren Arbeiten – deren Desaktivierung durch kleinere und auch große molekulare Stoßpartner [10, 28–32]; die angegebenen Referenzen bilden nur eine Auswahl.

In Stößen zwischen größeren polyatomaren Molekülen stellte sich der Schwingungs-Schwingungs-(V-V-)Energietransfer als der dominante Relaxationskanal heraus. Eine höhere Anzahl an niederfrequenten Schwingungsmoden im Donor steigert die Energietransfereffizienz. Kurze, impulsive Stöße oder Stöße, die aus einer Abfolge kurzzeitiger Wechselwirkungen während der Lebensdauer des Stoßkomplexes („chattering collisions“) bestehen, stellen Mechanismen zur Übertragung großer $\langle \Delta E \rangle$ -Beträge dar. Auch die Temperaturabhängigkeit von ersten Momenten konnte untersucht werden (z. B. in [33]).

Trotz einiger Schwierigkeiten und Schwächen wie die Vernachlässigung von Quanteneffekten, Festlegung adäquater Potenziale oder des Stoßquerschnitts b_{\max} und ihrer Tendenz, die Effizienz des Energietransfers manchmal zu überschätzen, stellen klassische Trajektorienrechnungen ein nützliches Hilfsmittel dar. Für weitergehende Erläuterungen sei auf die umfangreiche Literatur verwiesen.

Molekulardynamische Simulationen (MD-Simulationen) sind eng verwandt mit den Trajektorienrechnungen, werden jedoch in der Regel in einem etwas anderen Zusammenhang verwendet. Sie betrachten nicht einzelne Stöße zwischen zwei Teilchen, sondern Prozesse in Ansammlungen von Molekülen wie etwa in Flüssigkeiten oder überkritischen Fluiden. Zum Beispiel wurde in Referenz [34] aus der Arbeitsgruppe von Schroeder und Schwarzer der Energietransfer hoch schwingungsangeregten Azulens in stark verdichtetem CO₂ untersucht.

Der Darstellung der „ergodic collision theory“ (ECT, [35, 36]) und der „partially ergodic collision theory“ (PECT, [35–37]), die auf statistischer Mechanik basieren und sich nicht mit Details der Stoßdynamik befassen, soll hier ein wenig mehr Raum gewidmet sein, da in einigen Arbeiten von Nordholm *et. al.* über die semiempirische PECT auf Daten aus KCSI-Experimenten Bezug genommen und Stoßübergangswahrscheinlichkeiten verglichen wurden [38–41].

Die Grundannahme der ECT ist die vollkommen statistische Verteilung der Energie über alle Freiheitsgrade im Stoßkomplex. Bei der Behandlung von unimolekularen Reaktionen ist dieser Ansatz somit konsistent mit der RRKM-Theorie, die von einem mikrokanonischen Gleichgewicht im

Reaktant-Molekül ausgeht und demnach ebenfalls eine statistische Theorie darstellt. Für die mittlere pro Stoß übertragene Energie kann mit der ECT ein einfacher, analytischer Ausdruck erhalten werden:

$$\langle \Delta E \rangle = \frac{N_M}{N + N_M} (E - \langle E \rangle_{\text{th}}) \quad . \quad (2.10)$$

N ist die Zahl der Freiheitsgrade des schwingungsangeregten Moleküls und N_M die des Badgasteilchens plus der (eindimensionalen) Relativbewegung. Der Wert $(E - \langle E \rangle_{\text{th}})$ entspräche dem Energiebetrag, der nach der zu Beginn des Abschnitts vorgestellten Starkstoßannahme übertragen würde. In der ECT wird dieser Wert durch den Faktor $N_M/(N + N_M)$ erniedrigt, der der Komplexität der Stoßpartner in erster Näherung Rechnung trägt. Die von der ECT gelieferten $\langle \Delta E \rangle$ -Werte stellen in der Tat eine obere Grenze dar, den sogenannten statistischen Grenzfall, und liegen meistens ungefähr eine Größenordnung über experimentell ermittelten Daten.

Die Überschätzung des Energietransfers hat im wesentlichen zwei Ursachen. Die Dauer eines Stoßprozesses ist in der Regel zu kurz, als dass der Stoßkomplex in ein mikrokanonisches Gleichgewicht relaxieren könnte. Außerdem behandelt die ECT Stöße mit verschiedenen Stoßparametern b in gleicher Weise, d. h. es wird nur unterschieden zwischen „Stoß“ und „kein Stoß“. Trotz der Vereinfachungen korrelierten die Resultate der ECT mit Trends, die in Experimenten beobachtet wurden [42]. Zur systematischen Untersuchung der Abweichungen wurde die Energietransfereffizienz β_E eingeführt:

$$\beta_E = \frac{\langle \Delta E \rangle^{\text{Exp}}}{\langle \Delta E \rangle^{\text{ECT}}} \quad . \quad (2.11)$$

Exp bezeichnet hier den experimentellen Wert. Meistens nahm β_E einen Wert um 0.1 an mit nur geringer Abhängigkeit von der Anfangsenergie E des angeregten Moleküls [38, 39]. Dies deutete auf einen nicht unerheblichen statistischen Charakter des beim Stoß erfolgenden Energietransfers. Die ECT wurde daraufhin zur PECT erweitert, indem angenommen wurde, dass der Energietransfer nur zwischen sogenannten „aktiven“ Freiheitsgraden der beiden Stoßpartner stattfindet. Über die beiden Parameter n_a und n_m , die Zahl dieser aktiven Freiheitsgrade im angeregten Molekül bzw. Badgasteilchen, können in diesem semiempirischen Ansatz die von der Theorie gelieferten $\langle \Delta E \rangle$ -Werte an experimentelle Daten angepasst und somit entsprechende Stoßübergangswahrscheinlichkeiten $P(E', E)$ erhalten werden. Um den empirischen Charakter zu reduzieren, wird nur der Parameter n_a variiert und n_m auf folgende Weise in Abhängigkeit von n_a gesetzt:

$$n_m = \min(n_a + 1, N_M) \quad . \quad (2.12)$$

Dabei ist N_M wie oben die Zahl der gesamten Freiheitsgrade des Badgasteilchens, also beispielsweise 3 im Falle eines Edelgases. Zu n_a wird 1 addiert, um die Relativbewegung der Stoßpartner zu berücksichtigen.