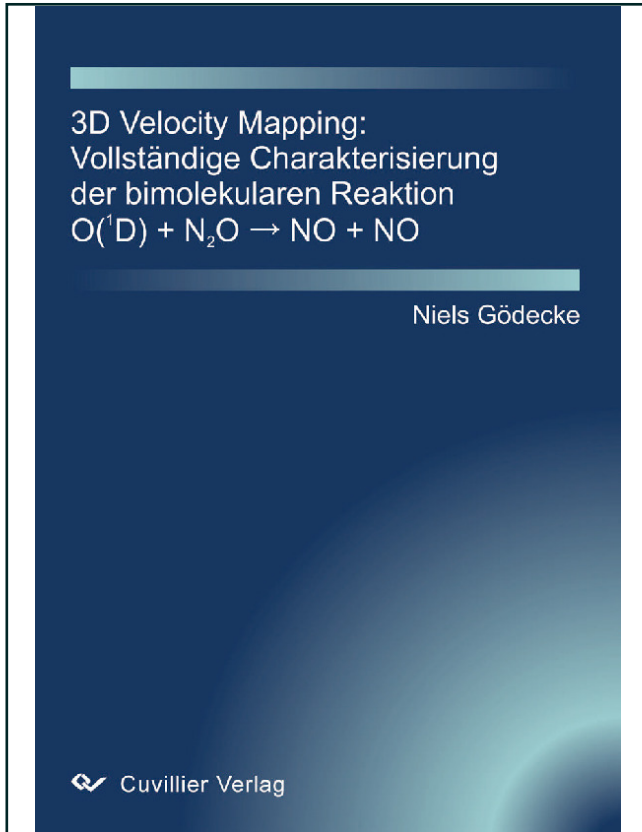




Niels Gödecke (Autor)

**3D Velocity Mapping: Vollständige Charakterisierung  
der bimolekularen Reaktion  $O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1486>

Copyright:

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

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

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

*"Chemie [çe'mi:]; Zweig der Naturwissenschaften, der sich mit Eigenschaften, Zusammensetzung und Struktur von Verbindungen sowie den Änderungen, denen sie unterliegen, wenn sie sich unter spezifischen Bedingungen vereinigen oder reagieren, beschäftigt"<sup>[1]</sup>*

In den zwei Jahrhunderten, die vergangen sind, seitdem Antoine Laurent de Lavoisier 1789 mit dem Prinzip der Massenerhaltung die erste wissenschaftliche Theorie im Bereich der Chemie postulierte<sup>[2]</sup> und damit den Grundstein für das Verständnis der Chemie als Naturwissenschaft legte, ist die Anzahl der bekannten Verbindungen von zwanzigtausend auf einunddreißig Millionen gewachsen. Parallel zu der Quantität hat auch die Qualität der Informationen stetig zugenommen: Erfolgte die Charakterisierung von Verbindungen vormals noch über rein makroskopische Eigenschaften wie Farbe, Dichte und Schmelzpunkt, kann heutzutage mit Hilfe verschiedenster Techniken wie NMR-Spektroskopie oder Röntgenbeugung der Aufbau jeder Verbindungen auf atomarer Ebene bestimmt werden.

Im Gegensatz zu diesen statischen Größen ist die chemische Reaktion, die Umwandlung einer Verbindung in eine andere, schwieriger zu erfassen. Vielleicht, weil sie aufgrund der Änderung aller physikalischen Eigenschaften des reagierenden Stoffes den größten Reiz, mit Sicherheit aber die größte wirtschaftliche Bedeutung der Chemie ausmacht, ist sie trotzdem immer Gegenstand der Forschung gewesen. Dabei stand jedoch meist, wie bei den inzwischen fünfhundert bekannten Namensreaktionen der organischen Chemie, der Weg zum Produkt im Mittelpunkt des Interesses. Die Untersuchungen über den eigentlichen Vorgang einer Reaktion, die atomare Neustrukturierung inklusive der energetischen Verhältnisse, begannen erst rund hundert Jahre nach de Lavoisier. Svante Arrhenius, 1905 in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der elektrolytischen Dissoziation<sup>[3]</sup> mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet, erkannte 1889, dass sich der Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten einer Reaktion und der Temperatur, bei der sie durchgeführt wird, relativ einfach beschreiben lässt. Die nach ihm benannte Gleichung kann als Grundstein der chemischen Reaktionskinetik bezeichnet werden. Indem man den Verlauf der Reaktion über die Zeit verfolgte, gelang es, Rückschlüsse über die Natur der chemischen Reaktion an sich zu

ziehen. So interpretierte Arrhenius einen Parameter in der von ihm formulierten Gleichung als die Aktivierungsenergie einer Reaktion. Das Modell hinter dieser Interpretation beschreibt im Gegensatz zur instantanen Reaktion eine zeitliche Abfolge von Reaktionsschritten, in deren Verlauf ein energetisch höher als die Reaktanden liegender Übergangszustand auftritt. Der Erfolg dieses Modells lässt sich leicht am wirtschaftlichen Gewinn, den der Einsatz von Katalysatoren in der großtechnischen Synthese erzielt, ablesen. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Geschwindigkeiten von Reaktionen immer in einem Zusammenhang mit den Konzentrationen der Edukte und Produkte stehen. Aus dem Vergleich von angenommenen Reaktionsmechanismen beziehungsweise den daraus folgenden Geschwindigkeitsgesetzen mit den experimentell ermittelten Werten folgt, dass viele, auch scheinbar "einfache" Reaktionen tatsächlich aus einer Abfolge von mehreren so genannten Elementarreaktionen bestehen. Das übliche Vorgehen in einem solchen Fall besteht im Aufstellen eines wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus, also einer Abfolge von Elementarreaktionen, und der Kombination der entsprechenden einzelnen Zusammenhänge zu einem komplexen Geschwindigkeitsgesetz, das daraufhin experimentell überprüft wird. Leider bedeutet eine Übereinstimmung zwischen Geschwindigkeitsgesetz und Experiment nicht zwangsläufig, dass der angenommene Reaktionsmechanismus tatsächlich in dieser Form abläuft. Ein gutes Beispiel dafür ist die Reaktion zwischen Chlor und Brom ( $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{ClBr}$ ). Die Reaktion erfüllt das zunächst erwartete Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Auf molekularer Ebene zeigt sich jedoch, wie experimentell bewiesen werden konnte<sup>[4]</sup>, dass der Stoß zwischen einem Chlor- und einem Brommolekül nicht zu einer Reaktion führt. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich auf, wenn man berücksichtigt, dass es sich bei Experimenten auf makroskopischer Ebene immer um Vorgänge im thermischen Gleichgewicht handelt. Die dabei beobachtbaren Größen beziehen sich auf den Durchschnitt aller zugänglichen Produktzustände gewichtet mit dem Grad ihrer Besetzung. Daraus folgt, dass die klassische Reaktionskinetik trotz ihrer vielen Erfolge in den verschiedensten Teilbereichen der Chemie nicht das geeignete Mittel ist, um die fundamentalen Vorgänge einer chemischen Reaktion auf mikroskopischer Ebene zu untersuchen.

Aus den Bemühungen, diese Einschränkungen zu überwinden und den Vorgang der Reaktion an sich, also des Brechens alter und Bildens neuer chemischer Bindungen, auf elementarer Ebene zu verstehen, hat sich die molekulare Reaktionsdynamik entwickelt. Diese spezielle Disziplin der physikalischen Chemie ist aufgrund der Tatsache, dass die dazu benötigten

technischen Voraussetzungen erst in den letzten Jahrzehnten entwickelt worden sind, eine relativ junge Wissenschaft. Und doch zeichnen sich schon jetzt die Möglichkeiten ab, die sich aus einem tieferen Verständnis der elementaren Vorgänge chemischer Reaktionen ergeben. So ist es durchaus vorstellbar, dass durch die selektive Besetzung eines definierten Eduktquantenzustands eine Reaktion zu wünschenswert unkonventionellen Produkten führt. Ebenso interessant wären Reaktionssysteme, die, obwohl im thermischen Gleichgewicht initiiert, Produkte in einer nicht-Gleichgewichtsverteilung generieren. Auf diese Weise könnte chemische Energie in andere Formen umgewandelt werden. Ein prominentes Beispiel für ein solches System gibt es bereits: den chemischen Laser.

## 1.2 Stand der Technik

Im Gegensatz zur klassischen Reaktionskinetik, die chemische Reaktionen immer auf makroskopischer Ebene im Gleichgewichtszustand betrachtet, ist es das Ziel der molekularen Reaktionsdynamik, den Verlauf einer Reaktion auf molekularer Ebene zu verstehen. Zu diesem Zweck benötigt man die Kenntnis über die Quantenzustandspopulationen sowohl der Edukte als auch der Produkte, woraus folgt, dass reaktionsdynamische Untersuchungsmethoden sowohl Techniken zur definierten Eduktpräparation als auch zum zustandsselektiven Produktnachweis beinhalten müssen. Da die vollständige Charakterisierung einer Reaktion detaillierte Kenntnisse über ihre Potentialhyperfläche (PES, potential energy surface), welche die potentielle Energie des Systems als Funktion der Position aller an der Reaktion beteiligten Atome beschreibt, erfordert, muss ein entsprechendes Experiment zusätzlich Informationen über die räumliche Anordnung der Edukte vor beziehungsweise der Produkte nach der Reaktion liefern. Dies kann durch verschiedene Techniken realisiert werden. Insgesamt ergibt sich durch die Kombination der jeweiligen Methoden eine Vielzahl von möglichen Versuchsanordnungen, weshalb hier nur eine Auswahl von speziellen Experimenten vorgestellt werden kann.

Eine der wenigen Möglichkeiten, Reaktionen ohne den Einsatz eines Lasers zustandsselektiv zu untersuchen, besteht in der Detektion der **Chemilumineszenz**<sup>[5-7]</sup> von Reaktionsprodukten. Die Edukte werden jeweils in einem von zwei gekreuzten Molekularstrahlen (CMB, Crossed Molecular Beams) vibronisch und rotatorisch stark abgekühlt. Die Chemilumineszenz der Produkte, die am Kreuzungspunkt der beiden Molekularstrahlen durch reaktive Stöße

entstehen, wird detektiert. Entstehen bei der Reaktion schwingungsangeregte Produktmoleküle, liegt die emittierte Strahlung aufgrund der vibronischen Relaxation im infraroten Bereich (IR-Chemilumineszenz<sup>[8]</sup>). Im Fall von elektronisch angeregten Produkten ist die Chemilumineszenz meist stark genug, um auch die Polarisation der emittierten Photonen als Informationsquelle über die Orientierung der Produkte nutzen zu können. Grundsätzlich ist diese Methode natürlich nur zur Untersuchung von Systemen geeignet, bei denen chemilumineszierende Produkte entstehen. Zu beachten ist auch, dass durch Stoßrelaxation Produktzustände depopuliert und damit dem Nachweis verloren gehen können.

Das grundsätzliche Merkmal der **Pump-Probe-Technik** besteht aus der sukzessiven Abfolge von Eduktpräparation und Produktnachweis mittels Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld. In den ersten Experimenten kamen dabei Blitzlampen sowohl zur Eduktpräparation durch Photodissoziation als auch zur Detektion der Produkte mittels Absorption zum Einsatz<sup>[9,10]</sup>. Diese wurden im Laufe der Zeit durch die sich immer weiter verbreitenden, in allen Belangen überlegenen Laser ersetzt. Grundsätzlich lässt sich diese Technik mit einem einzelnen oder mit zwei gekreuzten Molekularstrahlen kombinieren sowie auch in der freien Gasphase einsetzen<sup>[11]</sup>. Im Fall eines einzelnen Molekularstrahls ergibt sich neben der Reaktion mit Edukten in der freien Gasphase<sup>[12,13]</sup> auch die Möglichkeit, eines der beiden im Molekularstrahl vorliegenden Edukte durch Photodissoziation eines Precursormoleküls zu generieren. Die Stoßgeometrie wird bei dieser, PHOTOLOC (PHOTOinitiated bimolecular reactions analyzed using the Law of COsines) genannten Technik<sup>[14-16]</sup> durch die Position der Laserfoki sowie der Anisotropie der Dissoziation bestimmt. Werden hingegen zwei gekreuzte Molekularstrahlen eingesetzt, können die Edukte direkt eingesetzt, durch Photodissoziation erzeugt oder gezielt vibronisch angeregt werden. Auf der Seite der Detektion ermöglicht der Einsatz eines Lasers den Nachweis durch laserinduzierte Fluoreszenz<sup>[17,18]</sup> oder Photoionisation<sup>[19,20]</sup>.

Mit dem Einsatz absorptionspektroskopischer Detektionsmethoden und der sich daraus ergebenden Möglichkeit zur Nutzung des Doppler-Effekts besitzen die oben beschriebenen Techniken eine grundsätzlich nutzbare räumliche Auflösung. Da sich die Absorptionsfrequenz für einen gegebenen Übergang mit der Relativbewegung des absorbierenden Teilchens zum elektromagnetischen Feld ändert, verbreitern sich die Absorptionslinien zu Profilen. Die **Doppler-Spektroskopie**<sup>[21-23]</sup> macht sich den Umstand zunutze, dass es sich bei

diesen so genannten Doppler-Profilen um die Projektion der Produktgeschwindigkeitsvektoren auf die Ausbreitungsrichtung des elektromagnetischen Feldes handelt. Für isotrope Produktverteilungen folgt daraus, dass die Besetzung der Geschwindigkeitsverteilung proportional zur Ableitung des Doppler-Profiles an der dieser Geschwindigkeit entsprechenden Frequenz ist. Die Analyse anisotroper Produktverteilungen gestaltet sich aufwendiger und benötigt auch im günstigsten Fall die Aufnahme mehrerer Doppler-Profile mit unterschiedlichen Detektionsgeometrien. Im Fall niedriger Produktgeschwindigkeiten ergibt sich das Problem, dass der Doppler-Shift sehr gering und damit nur schwer zu detektieren ist. Erschwerend kommt hinzu, dass die zur Analyse notwendige mathematische Prozedur der Ableitung eine massive Verstärkung des Rauschens zur Folge hat.

In der **Translations-Spektroskopie**<sup>[24,25]</sup> wird die zu untersuchende Reaktion wiederum durch das Kreuzen zweier Molekularstrahlen initiiert. Die Analyse der Produkttranslation erfolgt, indem Produkte mit gegebenem Geschwindigkeitsvektor im Laborsystem durch einen beweglichen Schlitz selektiert werden und nachfolgend durch Elektronenstoß ionisiert und massenselektiv detektiert werden. Da die Schwerpunktgeschwindigkeit durch die Molekularstrahlgeschwindigkeiten und die Massen der Edukte gegeben ist, kann aus den Flugzeitprofilen auf die Geschwindigkeitsvektoren der Produkte geschlossen werden. Um die gesamte dreidimensionale Produkttranslationsverteilung rekonstruieren zu können, muss eine Vielzahl von Messungen unter verschiedenen Winkeln durchgeführt werden. Die Population der Vibrations- und Rotationsproduktzustände kann aufgrund der geringen Selektivität und molekularen Dichte mit dieser Technik nicht erfasst werden.

Die in vielen Belangen fortschrittlichste Methode zur Untersuchung von Reaktionsdynamiken basiert auf der 1987 von Chandler und Houston<sup>[26]</sup> vorgestellten Technik des **Ion Imaging**. Obwohl sie in den letzten zwanzig Jahren in vielerlei Hinsicht weiterentwickelt wurde und inzwischen diverse Abarten existieren, ist das zu Grunde liegende Prinzip unverändert geblieben: Die Besetzung der Eduktzustände wird durch den Einsatz eines Molekularstrahls auf das unterste Schwingungsniveau und niedrige Rotationszustände beschränkt. Die Photodissoziationsfragmente oder Reaktionsprodukte werden zustandsselektiv durch resonanzverstärkte Mehrphotonenabsorption ionisiert und durch ein Time-of-Flight-Massenspektrometer auf einen positionssensitiven Detektor beschleunigt. In der ursprünglichen Form kommt eine Beschleunigungsstrecke mit einem linearen Feldgradienten zum Einsatz.

Eine Weiterentwicklung stellt das **Velocity Map Imaging** (VMI) dar. Eppink und Parker<sup>[27]</sup> ersetzten 1997 das bisher in der Beschleunigungsstrecke erforderliche Gitter durch Ionenoptiken, wodurch es möglich wurde, Ionen mit identischen Geschwindigkeiten unabhängig vom Ionisationsort auf die gleiche Position abzulichten (velocity focusing). Auf diese Weise kann die Unschärfe als Folge der endlichen Ausdehnung des Laserfokus minimiert werden. Zusätzlich wird die durch lokale Feldinhomogenität im Bereich des Gitters gegebene Begrenzung des Auflösungsvermögens umgangen. Sowohl das Ion Imaging als auch das Velocity Map Imaging können die dreidimensionale Produktverteilung aufgrund der, auf dieser Zeitskala, langsam arbeitenden Detektoren, üblicherweise eine Kombination von MCPs, Phosphorschirm und einer CDD-Kamera, nur als zweidimensionale Projektion aufzeichnen. Die dreidimensionale Verteilung muss anschließend rekonstruiert werden<sup>[28,29]</sup>, was im Fall einer zylindersymmetrischen Verteilung über numerische Inversionsalgorithmen erreicht werden kann. Liegt eine solche Symmetrie nicht vor, muss die Rekonstruktion über eine Vorwärtsfaltung erfolgen. In diesem Fall werden die Parameter einer Computersimulation, die das Experiment nachbildet und dabei zweidimensionale Daten erzeugt, bis zur Übereinstimmung mit dem Experiment iterativ optimiert. Beide Methoden weisen Nachteile auf: Die Inversion neigt dazu, Hintergrundrauschen stark zu betonen oder Artefakte zu generieren, die Vorwärtsfaltung ist sehr rechenaufwendig und liefert im Allgemeinen nicht-eindeutige Lösungen.

In der **Slice Imaging**-Technik<sup>[30-32]</sup>, bei der es sich um eine weitere spezielle Version des Ion Imaging handelt, wird die Notwendigkeit der Rekonstruktion umgangen, indem nicht die gesamte Verteilung, sondern nur ein Ausschnitt daraus auf den Detektor projiziert wird. Diesen Ausschnitten entsprechen Schnitte durch die dreidimensionale Verteilung. Technisch lässt sich die Selektion durch das zeitlich definierte Aktivieren des Detektors erreichen. Da die benötigten Zeiten zum Schalten typischer Spannungen für die gewünschte Auflösung zu lang sind, wird die Produktverteilung durch den Einsatz entsprechender Feldgeometrien oft entlang der Detektornormalen gestreckt. Zunehmende zeitliche Auflösung geht bei dieser Technik also zwangsläufig mit abnehmender Signalstärke einher.

Eine Imaging-Technik, die es erstmals ermöglichte, die Geschwindigkeitsvektoren der gesamten Produktverteilung direkt zu bestimmen, wurde 1997 in dieser Arbeitsgruppe entwickelt<sup>[33]</sup>. Durch den Einsatz eines schnellen Detektors, bestehend aus einer Kombination

von MCPs und einer Delay-Line-Anode, kann in der **3D Imaging**-Technik neben der Trajektorie auch die Flugzeit jedes Ions bestimmt werden. Somit ist diese Technik in der Lage, für jedes detektierte Produkt den vollständigen Geschwindigkeitsvektor und somit die gesamte dreidimensionale Produktverteilung direkt zu ermitteln. Im Gegensatz zum Ion Imaging und Velocity Map Imaging besteht dabei weder eine Limitierung auf zylindersymmetrische Produktverteilungen noch die Notwendigkeit, die ursprüngliche Produktverteilung durch den Einsatz fehlerbehafteter und rechenaufwendiger Algorithmen zu rekonstruieren. Des Weiteren wird bei jeder Messung die gesamte Verteilung bestimmt und nicht wie bei Slice Imaging ein Großteil des Signals verworfen. In der bestehenden Form ist diese Methode jedoch aufgrund der eingesetzten Elektronik auf die Auswertung von maximal einem Ion pro Messvorgang beschränkt.

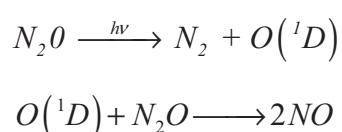
### 1.3 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die 3D Imaging-Technik erstmalig zur Analyse bimolekularer Reaktionen einzusetzen und auf diese Weise die Dynamik der Reaktion  $O(^1D)$  mit  $N_2O$ , die als Hauptquelle für stratosphärisches NO angesehen wird<sup>[34]</sup> und damit eine wichtige Rolle für den natürlichen Ozonhaushalt der Atmosphäre spielt, vollständig zu charakterisieren. Bei gegebenem Verlauf ihrer Hyperpotentialfläche ist die Dynamik einer Reaktion nur von den Startbedingungen, also der Orientierung der Reaktanden sowie deren kinetischer und innerer Energie, abhängig. Durch die Bestimmung der räumlichen Verteilung sowie der Translations- und inneren Energie der Produkte kann also umgekehrt, bei definierten Startbedingungen, auf die Form der Hyperpotentialflächen geschlossen werden. Trotz intensiver Bemühungen, verschiedene Reaktionen durch Untersuchungen dieser Art aufzuklären, ist es bisher nur gelungen, die Atom-Austausch-Reaktion  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$  über Isotopenmarkierung vollständig zu charakterisieren. Eine der Schwierigkeiten besteht dabei in der Bestimmung der Zustandsverteilung nicht nur für eins, sondern für alle entstehenden Produkte. Diese Informationen sind jedoch notwendig, um ein tieferes Verständnis über den Reaktionsverlauf entlang der Hyperpotentialflächen zu erlangen. Aus diesem Grund soll mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Untersuchungsmethode die Verteilung der inneren Energie sowie der vollständigen Geschwindigkeitsvektoren für beide in der Reaktion gebildeten Produkte bestimmt werden. Die Besetzung der Rotations- und Vibrationsniveaus der Produkte wird dabei durch den zustandsselektiven Nachweis mittels resonanzverstärkter

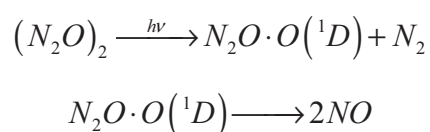


Multiphotonenionisation (REMPI) ermittelt, die Bestimmung der Geschwindigkeitsvektoren erfolgt durch die Kombination der Time-Of-Flight-Technik mit einem positionsempfindlichen Detektor.

Da der Rückschluss auf die Hyperpotentialfläche nur bei bekannten Startparametern möglich ist, müssen diese bestimmt oder festgelegt werden. Eine elegante Möglichkeit die räumliche Orientierung der Edukte zueinander festzulegen, besteht in der Präparation von schwach gebundenen "Reaktandenpaaren". So können im Fall der Reaktion



durch den Einsatz der Molekularstrahltechnik van-der-Waals-gebundene  $N_2O$ -Dimere erzeugt werden, aus denen sich durch Photodissoziation das entsprechende Reaktandenpaar erzeugen lässt:



Somit sind die geometrischen Verhältnisse der Reaktion durch die Struktur des Dimers sowie der Anisotropie des Photodissoziationsprozesses gegeben. Gleichzeitig hat die Verwendung der Molekularstrahltechnik zur Folge, dass nur der Schwingungsgrundzustand der Edukte populierte und somit die innere Energie bekannt ist.

Die Realisierung der Untersuchungsmethode erfolgte auf der Grundlage des bestehenden Photodissoziationsexperiments. Die von vornherein als notwendig bekannten Modifikationen bestanden hauptsächlich in der Integration eines zweiten Lasersystems, der Umstellung des Molekularstrahls auf eine gepulste Betriebsweise sowie der Entwicklung einer neuen Elektronik zur Datenauswertung. Der grundlegende Umbau des experimentellen Ausbaus machte außerdem ausführliche Untersuchungen zur Optimierung der Betriebsparameter sowie zur Charakterisierung der Apparatur notwendig.