

Kapitel 3

Experimentelle Methoden der Reaktionskinetik

Das Ziel dieses Kapitels ist das Verständnis der *Prinzipien* der experimentellen Methoden der Kinetik. Die experimentellen Details würden den Rahmen dieser Vorlesung sprengen. Wir wollen jedoch einen Überblick verschaffen, ausgehend von den einfachsten Methoden, die seit vielen Jahrzehnten praktiziert werden - auch im chemischen Praktikum - bis hin zu modernsten Verfahren, die tiefe Einblicke in die molekularen Mechanismen der Kinetik auf kürzesten Zeitskalen erlauben. Die zu besprechenden Techniken können grob in zwei Klassen eingeteilt werden:

1. Einfache Verfahren; sie sind zum Studium von Gesamtreaktionen einfacher und komplexer Systeme geeignet und erfassen normalerweise den Zeitbereich $t > 1$ s ("langsame" Kinetik).
2. Fortgeschrittene Verfahren; sie eignen sich für die Erforschung schneller Reaktionen, insbesondere für *Elementarreaktionen* und molekulare Primärprozesse und erfassen den Zeitbereich $t < 1$ s, bis hin zur Attosekundenzeitskala.

Die Übergänge zwischen den beiden Gruppen sind nicht genau festzulegen. Praktisch jede experimentelle Technik, die in den folgenden Kapiteln besprochen wird, hat eine *einfache Grundidee*. Besonders bei den fortgeschrittenen Verfahren lohnt es, sich diese einzuprägen und sich vielleicht zu neuen Ideen anregen zu lassen. Es geht hier in erster Linie um die *Konzepte*, weniger um experimentelle *Apparaturen*.

3.1 Messbare Grösse

3.1.1 Zeitmessung

Zur Festlegung der Sekunde wird nach internationaler Konvention seit 1967 die Cäsium-133-Atomuhr benutzt. Es gilt

$$1 \text{ s} \equiv 9192631770 \tau(^{133}\text{Cs}) \quad (3.1)$$

wobei $\tau(^{133}\text{Cs}) \approx 1.087827 \times 10^{-10} \text{ s} \approx 0.11 \text{ ns}$ die Periode des Hyperfeinstrukturüberganges ($F = 3 \leftrightarrow F = 4$) im Grundzustand ($^2\text{S}_{1/2}$) des Cs-Isotops 133 mit dem Kernspin $I = 7/2$ ist. Sehr genaue Zeitmessungen mit einer relativen Genauigkeit von 10^{-14} sind mit dem Wasserstoffatommaser möglich, der einen analogen Hyperfeinstrukturübergang ($F = 0 \leftrightarrow F = 1$) benutzt. Die präzisesten Atomuhren arbeiten heutzutage mit elektronischen Übergängen in Yb ($^1\text{S}_0 \leftrightarrow ^3\text{P}_0$) im sichtbaren Spektralbereich (578 nm) und erreichen eine relative Genauigkeit von 10^{-18} [Hinkley 2013].

Im Zeitbereich der einfachen Verfahren ($t > 1 \text{ s}$) arbeitet man mit mechanischen Stoppuhren oder Quarzuhren, die mit Hilfe von Atomuhren geeicht werden können. Die Periode von Quarzoszillatoren liegt im μs Bereich und man erreicht relative Genauigkeiten von $\simeq 10^{-10}$.

Für Vergleichszwecke und zur Standardisierung bei extrem genauen Messungen muss man an der Zeitmessung durch die Atomuhr relativistische Korrekturen für das Gravitationsfeld und die Bewegung der Erde im Weltraum anbringen. Die Geschwindigkeit der Erde relativ zur kosmischen Hintergrundstrahlung von 2.7 K ist durch Messung des Dopplereffektes an dieser Strahlung zu etwa 400 km s^{-1} bekannt. Dementsprechend kann man heute prinzipiell eine kosmische Zeitskala bezogen auf den Schwerpunkt des Universums mit einer relativen Genauigkeit von etwa 10^{-14} festlegen. In der chemischen Kinetik wird eine solche Genauigkeit für die Messung von Zeitintervallen in der Regel nicht benötigt. Es stellt sich weiterhin noch die Frage nach einer Festlegung der Richtung der Zeitskala. Im täglichen Leben erscheint diese Festlegung durch das Phänomen der Irreversibilität makroskopischer Vorgänge offensichtlich. Im mikroskopischen Bereich ist dies jedoch bis heute eine prinzipiell nicht restlos geklärte Frage. In der Praxis verwendet man den radioaktiven Zerfall instabiler Elemente als historisch gerichtete Uhr, die neben der genauen Messung eines *Zeitintervalls* durch die Atomuhr auch eine historische *Zeitrichtung* festlegt. Zum Beispiel kennt man auf diesem Wege recht genau das Alter des Sonnensystems zu 4.56 Milliarden Jahren vom Beginn der Kondensation aus dem ursprünglichen Gasnebel. Analog kann man irdische Materialien wie Gesteine oder historische Dokumente datieren.

3.1.2 Temperaturmessung

Der Temperaturbegriff ist in der Kinetik von Bedeutung, da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur des Systems abhängen kann. Unter Vorwegnahme eines Ergebnisses der genaueren Behandlung in Kapitel 4 können wir hier die Arrheniusgleichung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ angeben:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Der Arrheniusvorfaktor (oder präexponentielle Faktor nach Arrhenius) A und die Aktivierungsenergie nach Arrhenius E_A sind in erster Näherung temperaturunabhängige Konstanten. Bei von Null verschiedenen, genügend grossen Werten von E_A (normalerweise positiv) findet man eine sehr ausgeprägte, exponentielle Temperaturabhängigkeit. Eine Messung und Angabe von $k(T)$ ist also nur bei gleichzeitiger, genauer Angabe der Temperatur sinnvoll.

Das Konzept der Temperatur, der "nullte Hauptsatz" und die Methoden der Temperaturmessung werden ausführlich im Rahmen der klassischen Thermodynamik behandelt (siehe [Denbigh 1981], Kap. 1.4). Man verwendet in der Kinetik wie auch in der Thermodynamik die üblichen Thermometer.

Anmerkung: Die Temperatur ist in der Kinetik *nicht immer* wohldefiniert. Die Definition der Temperatur ist an Systeme gebunden, die im thermischen Gleichgewicht sind. Die Kinetik befasst sich aber gerade mit Systemen, die noch nicht im Gleichgewicht sind, sondern sich erst auf dem Weg dorthin befinden. Man wird gezwungen, zusätzliche Abmachungen zu treffen. So kann beispielsweise auf die Translationstemperatur zurückgegriffen werden, die mit der mittleren kinetischen Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ verknüpft ist:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.3)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante ist.

3.1.3 Konzentrationsmessungen

(i) Probenentnahme und "Abschrecken"

Durch rasches Abkühlen einer Probe kann die Reaktion bei starker Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit praktisch zum Stillstand gebracht werden. Anschliessend können analytische Methoden, wie Gaschromatographie oder Massenspektroskopie und viele andere, zur Messung der Konzentration eingesetzt werden.

(ii) In situ Messung

Unter gewissen Voraussetzungen gilt in der Absorptionsspektroskopie das Lambert-Beersche Gesetz mit dem frequenzabhängigen Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$:

$$A = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \sigma(\nu) C \ell \quad (3.4)$$

A heisst Absorbanz, ℓ ist die Länge des Absorptionsweges in der Probe, I_0 die einfallende, I die transmittierte Intensität. Aus den gemessenen Intensitäten lässt sich die Konzentration C ermitteln. Da der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$ bei Gasen oft konzentrationsabhängig ist, führt eine modifizierte Version des Lambert-Beerschen Gesetzes zu besseren Resultaten:

$$\int_{\nu_a}^{\nu_b} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) d\nu = C \ell \int_{\nu_a}^{\nu_b} \sigma(\nu) d\nu \quad (3.5)$$

Die Integration wird über eine Absorptionsbande im Spektrum ausgeführt, die einem Reaktionspartner eindeutig zugeordnet werden kann (siehe Bild 3.1).

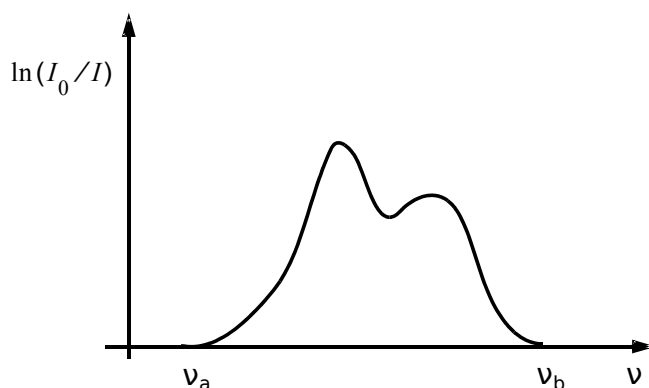


Abbildung 3.1: Schema der Integration über eine Absorptionsbande von ν_a bis ν_b .

Die Verwendung von Gl. (3.5) beruht auf der Tatsache, dass die integrierte Linienstärke (oder Bandenstärke) S in der Regel wesentlich besser "konstant" (unabhängig von C und anderen experimentellen Parametern) ist als $\sigma(\nu)$

$$S = \int_{\nu_a}^{\nu_b} \sigma(\nu) d\nu \quad (3.6)$$

Eine für manche Zwecke noch bessere molekulare Konstante ist der sogenannte integrierte Absorptionsquerschnitt G , der dieselbe Dimension wie $\sigma(\nu)$ hat:

$$G = \int_{\ln(\nu_a)}^{\ln(\nu_b)} \sigma(\nu) d \ln \nu = \int_{\nu_a}^{\nu_b} \sigma(\nu) \nu^{-1} d\nu \quad (3.7)$$

Die Konzentration C wird hiermit also aus der folgenden Gleichung ermittelt:

$$C = \frac{1}{G\ell} \int_{\nu_a}^{\nu_b} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \nu^{-1} d\nu \quad (3.8)$$

Anmerkung: Bei Absorptionslinien in Gasen führt eine Erhöhung des Gasdruckes zu einer Linienverbreiterung, wobei in guter Näherung das Integral in Gl. (3.7) nicht aber der Absorptionsquerschnitt σ_{\max} auf dem Linienmaximum unabhängig vom Gasdruck ($p \propto C$) ist (Stossverbreiterung).

Mit Hilfe der folgenden, nach Frequenzbereichen geordneten spektroskopischen Methoden lässt sich die zeitabhängige Konzentration der Reaktionspartner in einem Reaktionsgemisch messen:

- Kernmagnetische Resonanz (NMR)
- Elektronenspin-Resonanz (ESR)
- Mikrowellenspektroskopie (MW)
- Infrarotspektroskopie (IR)
- Optische Spektroskopie (UV, VIS)

Daneben gibt es noch spezielle Techniken, etwa durch Kombination mit Lasern, wie die laser-magnetische Resonanz (LMR) oder laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) etc. Auch andere Beobachtungsgrößen können hilfreich sein, wie der Brechungsindex, die optische Rotation (Drehung der Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht), die Lichtstreuung (Rayleigh- oder Ramanstreuung) und die Lumineszenz (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz).

Als Beispiel sollen hier die Probleme bei einer absorptionspektroskopischen Untersuchung genauer diskutiert werden. Im seltenen, idealen Fall findet der Spektroskopiker die Spektren des Reaktanden und des Produktes aufgelöst, die Linien sind also getrennt, sie überlappen nicht (Bild 3.2, links). Die Realität sieht allerdings meist anders aus, die Spektren des Reaktanden und des Produktes überlappen (Bild 3.2, rechts).

Im Experiment findet man in diesem Fall das Gesamtspektrum in Bild 3.3 als Überlagerung der Teilspektren. Bei einer Frequenz ν' ist $\ln(I_0/I')$ von der Zeit t unabhängig, diese Stelle nennt man den *isosbestischen Punkt*.

Faustregel: Die Existenz eines isosbestischen Punktes deutet auf eine einfache Stöchiometrie der untersuchten Reaktion hin.

Beim isosbestischen Punkt gilt

$$\sum_i \sigma_i C_i = \text{const} \quad (3.9)$$

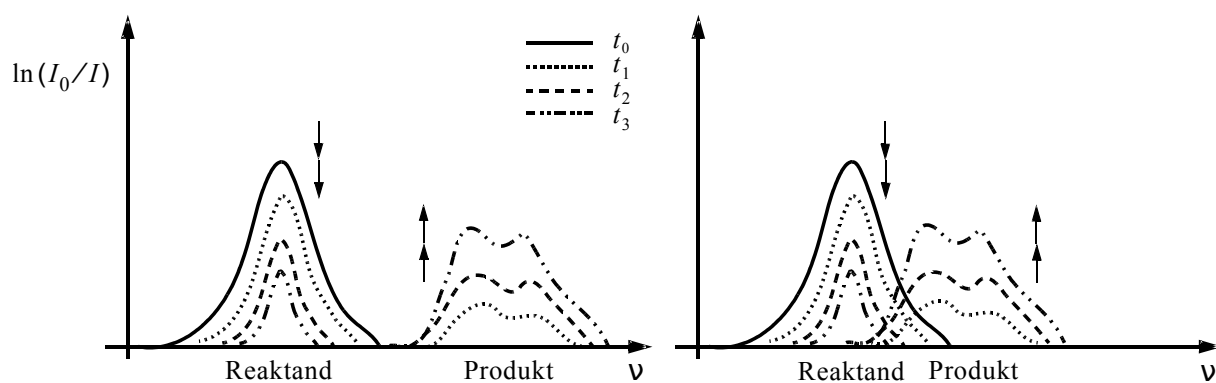


Abbildung 3.2: Spektrum einer Absorbanz $A(\nu) = \ln(I_0/I)$ (schematisch). Links: idealer Fall, Rechts: überlappende Linien.

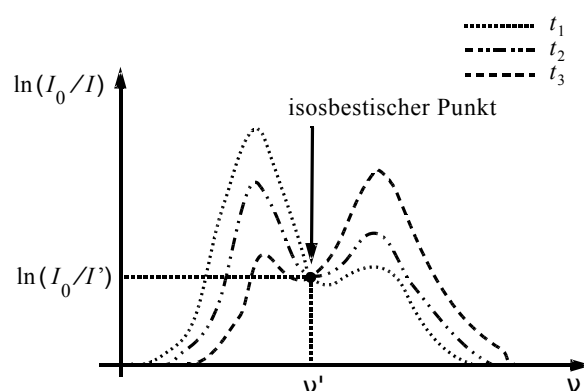


Abbildung 3.3: Spektrum $A(\nu) = \ln(I_0/I)$, real, Gesamtspektrum (schematisch).

Für zwei Stoffe B_1 und B_2 gilt also:

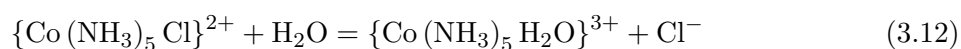
$$C_1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} C_2 = \text{const}' \quad (3.10)$$

Wenn am isosbestischen Punkt das Verhältnis σ_2/σ_1 eine ganze Zahl ist, erhält man z. B.:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 1, \quad C_1 + C_2 = \text{const}' \quad \Rightarrow \text{Stöchiometrie: } B_1 = B_2 \quad (3.11a)$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 2, \quad C_1 + 2C_2 = \text{const}' \quad \Rightarrow \text{Stöchiometrie: } 2B_1 = B_2 \quad (3.11b)$$

Analoge Ergebnisse erhält man für andere Stöchiometrien, was als Regel nützlich ist. Die tatsächliche Stöchiometrie lässt sich hier durch separate Bestimmung der Absorptionsquerschnitte von Reaktanden und Produkten am isosbestischen Punkt bestimmen. Misst man an einer Stelle ausserhalb des isosbestischen Punktes, so kann die Kinetik im Detail analysiert werden. Das folgende Beispiel eines katalysierten Ligandenaustausches in wässriger Lösung soll dies näher erläutern:



Mit Katalysator: $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ oder Hg^{2+} in H_2O

Man bestimmt eine zeitabhängige Absorbanz $A(t)$

$$A(t) = \ln \left(\frac{I_0}{I(t)} \right) = (\sigma_1 C_1(t) + \sigma_2 C_2(t)) \ell \quad (3.13)$$

wobei C_1 die Konzentration des Chlorkomplexes, C_2 die Konzentration des Monoaquokomplexes ist. Im Gleichgewicht, für $t \rightarrow \infty$, findet man nur noch den Monoaquo-Kobaltkomplex, also gilt:

$$A_\infty = \ln \left(\frac{I_0}{I_\infty} \right) = \sigma_2 C_{\text{tot}} \ell \quad (3.14)$$

mit

$$C_{\text{tot}} = C_1(t) + C_2(t) \quad \forall t \quad (3.15)$$

und

$$\begin{aligned} A(t) - A_\infty &= [\sigma_1 C_1(t) + \sigma_2 (C_2(t) - C_{\text{tot}})] \ell \\ &= [\sigma_1 C_1(t) + \sigma_2 (C_2(t) - C_1(t) - C_2(t))] \ell \\ &= C_1(t) \ell (\sigma_1 - \sigma_2) \end{aligned} \quad (3.16)$$

oder

$$\ln (A(t) - A_\infty) = \ln [C_1(t) (\sigma_1 - \sigma_2) \ell] \quad (3.17)$$

Um zu wissen, nach welchem Zeitgesetz diese Reaktion verläuft, nimmt man z. B. eine Kinetik 1. Ordnung an. Dann gilt für $C_1(t)$:

$$\ln (C_1(t)) = \ln (C_1(t_0)) - k(t - t_0) \quad (3.18)$$

Setzt man Gl. (3.18) in Gl.(3.17) ein, so erhält man:

$$\ln (A(t) - A_\infty) = \ln \{C_1(t_0) (\sigma_1 - \sigma_2) \ell\} - k(t - t_0) \quad (3.19)$$

Also wenn man $\ln (A(t) - A_\infty)$ also Funktion der Zeit graphisch darstellt, erhält man eine Gerade mit der Steigung $-k$. Die lineare graphische Darstellung der Messresultate bestätigt die getroffene Annahme und das Experiment liefert folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$k = 5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mit } [\text{Hg}^{2+}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \quad (3.20)$$

Man findet weiterhin durch Variation der Katalysatorkonzentration, dass k proportional zu $[\text{Hg}^{2+}]$ ist:

$$k = k' [\text{Hg}^{2+}] \quad (3.21)$$

Also ist $k' = 5.8 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Kinetik dieser Reaktion ist diskutiert in [Wilkinson 1980].

(iii) Messung makroskopischer Grössen

Bei Gasreaktionen, bei denen sich die Gesamtstoffmenge Δn ändert, also $\sum \nu_i = \Delta n \neq 0$, das Volumen aber konstant bleibt, kann der zeitabhängige *Druck* die Messgrösse für die Kinetik sein (barometrische Methode).

Wird hingegen der Druck festgehalten, kann das *Volumen* zur Beobachtungsgrösse werden, man spricht von dilatometrischen Methoden.

Für kinetische Untersuchungen von Ionenreaktionen eignet sich die Messung der *elektrischen Leitfähigkeit*, bzw. des *Widerstandes*. Man spricht von konduktometrischen Methoden.

Ferner kann auch die *Dielektrizitätskonstante* ε als Stoffkonstante für kinetische Messungen verwendet werden.

3.2 “Einfache” Methoden zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes

Die grundlegenden Methoden zur experimentellen Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes und insbesondere der Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten einfacher Reaktionen werden hier besprochen.

3.2.1 Integrationsmethode

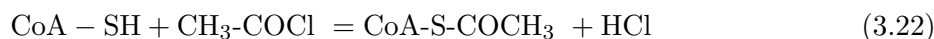
Diese Methode ist schon durch Kapitel 2 vorbereitet. Sie ist besonders naheliegend, führt jedoch zu einer voreingenommenen Auswertung. Die Ergebnisse sind dann auch mit Vorsicht zu interpretieren, etwa: ”Diese Reaktion verläuft am ehesten nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung. Die anderen Ordnungen erscheinen aufgrund der Messresultate und deren Auswertung weniger wahrscheinlich”. Die Integrationsmethode liefert stets eine relative, *vergleichende Aussage*: eine Reaktionsordnung erscheint dem Experimentator wahrscheinlicher als die andere, grundsätzlich ebenfalls mögliche.

Man geht in folgenden Schritten vor:

1. Man wählt als Ansatz ein einfaches Zeitgesetz, aufgrund einer bestehenden Theorie, durch Intuition oder man probiert alle einfachen Zeitgesetze systematisch aus.
2. Dieses gewählte Gesetz wird nach Möglichkeit auf eine lineare Form gebracht wie $\ln(c) = f(t)$ oder $1/c = g(t)$ etc.
3. Es folgt die entsprechende graphische Auftragung der Messresultate.

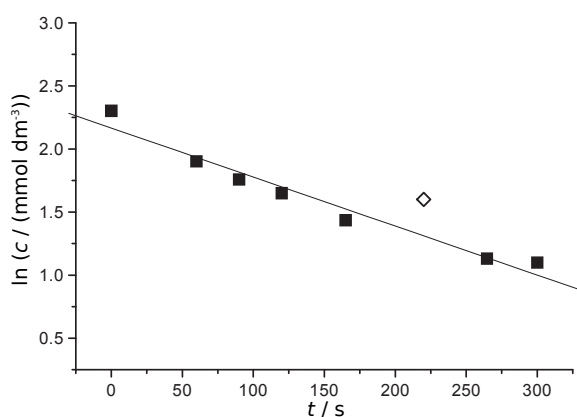
4. Man wertet die Daten numerisch mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus und entscheidet sich aufgrund der Korrelationskoeffizienten und der Graphik für ein "bestes" Geschwindigkeitsgesetz.

Beispiel: Acetylierung von Coenzym A (CoASH) mit gleichen Anfangskonzentrationen von CoASH und Acetylchlorid:



1. Versuch: 1. Ordnung

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$



2. Versuch: 2. Ordnung mit der Stöchiometrie

$$A + B = \text{Produkte und } c_A^0 = c_B^0 = c_0$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$$

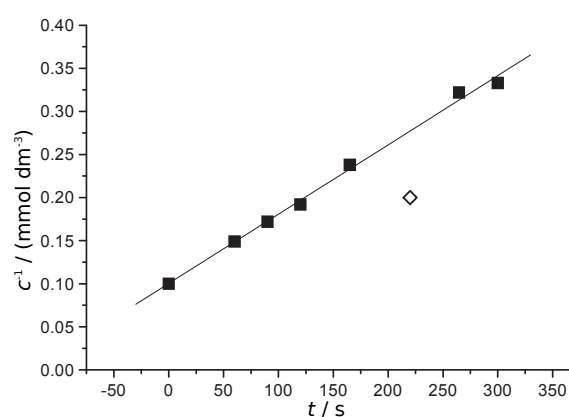


Abbildung 3.4: Links: Auftragung nach 1. Ordnung. Man erkennt Abweichungen von der Geraden und eine systematische Krümmung. Rechts: Auftragung nach 2. Ordnung. Es gibt statistische aber keine systematischen Abweichungen von der Geraden. Ein Punkt fällt aus der Reihe (\diamond).

Von beiden geprüften Alternativen scheint die zweite besser zu sein, denn sie zeigt nur statistische, keine systematischen Abweichungen. Das Beispiel der Acetylierung von Coenzym A mit gleichen Anfangskonzentrationen der Reaktanden (10 mmol dm^{-3}) ist vorgerechnet in der Publikation [Price, Dwek 1979].

Anmerkung: Eine graphische Darstellung ist ein wesentlicher Schritt der Auswertung, da sie einen Überblick verschafft. In solchen Darstellungen werden *alle Messpunkte* eingezeichnet. Wenn ein einzelner Punkt aber ganz offensichtlich "aus der Reihe tanzt", darf er für die *numerische Auswertung* (aber nicht in der Messdatentabelle und in der Graphik!) mit gutem Gewissen weggelassen werden, wobei man in der Diskussion darauf hinweist. Analoges gilt für alle wissenschaftlichen Untersuchungen, nicht nur für die Kinetik. Falls allerdings viele Messungen "aus der Reihe tanzen", muss das Messverfahren erst noch einmal durchdacht werden.

3.2.2 Halbwertszeitmethode

Für die Halbwertszeit $t_{1/2}$ gilt die folgende allgemeine Beziehung (unter den in Kap. 2.8.3, Gl. (2.146) diskutierten Bedingungen)

$$t_{1/2} \propto c_0^{1-m} \quad (3.23)$$

wobei m die Reaktionsordnung ist. Die Experimentatorin bestimmt nun die Halbwertszeit für verschiedene Anfangskonzentrationen c_0 und verwendet (mit $a = (2^{m-1} - 1)/(k(m - 1))$).

$$t_{1/2}(c_0) = a \times c_0^{1-m} \quad (3.24)$$

$$\ln \{t_{1/2}(c_0)\} = \ln a + (1 - m) \ln c_0 \quad (3.25)$$

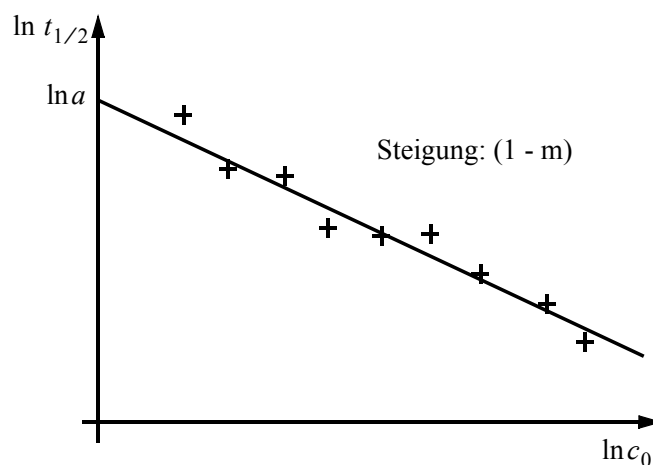


Abbildung 3.5: Logarithmus der Halbwertszeit als Funktion des Logarithmus der Anfangskonzentration: lineare Darstellung zur Illustration der Halbwertszeitmethode. Der Achsenabschnitt ist $\ln a = \ln(2^{m-1} - 1) - \ln(k(m - 1))$.

Aus der Steigung erhält sie die Reaktionsordnung m (Bild 3.5), und zwar können *beliebige*, reelle Reaktionsordnungen erhalten werden. Deshalb liefert diese Methode etwas weniger voreingenommene Resultate als die Integrationsmethode. In der Praxis findet man oft gebrochene oder beliebige, reelle Reaktionsordnungen.

Anmerkung: Linearisierung eines Potenzgesetzes durch Logarithmieren ist eine Standardmethode. Man muss nicht viele Experimente mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen durchführen, um diese Methode zu benutzen. Wenn man einen Datensatz hat, für den sich die Konzentration über einen grossen Bereich erstreckt, kann man verschiedene Datenpunkte als “Anfangskonzentrationen” verwenden und bestimmen, nach welcher Zeit für diesen Wert der Konzentration wiederum der halbe Wert erreicht wurde (Daten interpolieren).

3.2.3 Isolationsmethode

Diese Methode erweist sich in der Praxis als sehr vielseitig. Die stöchiometrische Gleichung lautet:

$$0 = \sum_i \nu_i B_i \quad (3.26)$$

Der folgende Ansatz wird angenommen (siehe Kapitel 1.6):

$$v_c = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt} = k [B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_h]^{m_h} [B_i]^{m_i} [B_j]^{m_j} [B_k]^{m_k} \quad (3.27)$$

Wahl der experimentellen Bedingungen: Die Konzentration *eines* Teilnehmers B_i an der Reaktion wird sehr viel kleiner als *alle anderen* gewählt ($[B_1], \dots, [B_h], [B_j], [B_k] \gg [B_i]$), diese Konzentrationen können somit als praktisch konstant angesehen werden, also

$$v_c = k_{\text{eff}} [B_i]^{m_i} \quad (3.28a)$$

mit

$$k_{\text{eff}} = k [B_1]^{m_1} \dots [B_h]^{m_h} [B_j]^{m_j} [B_k]^{m_k} \quad (3.28b)$$

Mit Hilfe der Halbwertszeitmethode lässt sich durch Auswertung von Gl. (3.28a) nach $t_{1/2}$ als Funktion von $[B_i]$ die scheinbare Reaktionsordnung m_i , also die wirkliche Reaktionsordnung bezüglich B_i , bestimmen. Dann kann man die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} mit der Integrationsmethode ausrechnen. Wenn die Reaktionsordnung $m_i = 1$ ist, so benötigt man zur Auswertung der Kinetik scheinbar erster Ordnung nur relative Konzentrationen $[B_i]_t / [B_i]_0$ und keine Absolutwerte von $[B_i]_t$. k_m ist die Geschwindigkeitskonstante zur wirklichen Reaktionsordnung $m = \sum_i m_i$.

Die Variation der Konzentration eines Stoffes B_j bietet eine Möglichkeit zur Bestimmung der Reaktionsordnung m_j . Aus der Abhängigkeit von $\ln(k_{\text{eff}})$ als Funktion von $\ln[B_j]$ erhält man direkt die Ordnung m_j :

$$\ln(k_{\text{eff}}) = \ln k' + m_j \ln([B_j]) \quad (3.28c)$$

3.2.4 Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

Für die Reaktionsgeschwindigkeit wird der folgende Ansatz angenommen (siehe Kapitel 1.6):

$$v_c = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt} = k [B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots \quad (3.29)$$

Aus dieser Beziehung definiert man eine *Anfangsgeschwindigkeit*, die Reaktionsgeschwindigkeit im ersten Zeitintervall Δt :

$$v_c^0 \simeq \frac{1}{\nu_i} \left[\frac{\Delta[B_i]}{\Delta t} \right]_{t=0,0+\Delta t} \quad (3.30)$$

Für die Experimente hält man nun die Konzentrationen $[B_2]$ bis $[B_n]$ konstant und variiert nur $[B_1]$. Mit dieser experimentellen Anordnung wird die Anfangsgeschwindigkeit eine Funktion von $[B_1]$.

$$v_c^0 = f([B_1]) = k_{\text{eff}} [B_1]^{m_1} \quad (3.31a)$$

oder

$$\ln(v_c^0) = \ln k_{\text{eff}} + m_1 \cdot \ln([B_1]) \quad (3.31b)$$

Aus der graphischen Darstellung $\ln(v_c^0) = f(\ln([B_1]))$ erhält man die Reaktionsordnung m_1 . In einer Reihe von weiteren Experimenten wird dies nun für alle anderen Konzentrationen ebenso durchgeführt. Wenn anwendbar, so hat die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten den erheblichen Vorteil, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter wohldefinierten Konzentrationsbedingungen für *alle Reaktionspartner* bestimmt wird. Damit werden Probleme ausgeschlossen, die etwa bei der Integrationsmethode durch Einflüsse von gebildeten Folgeprodukten (z.B. Produktinhibition der Reaktion) zustande kommen können.

3.2.5 Methode des Differenzenquotienten

Dieses Vorgehen eignet sich gut zu einer schnellen, vorläufigen Auswertung von Messdaten. Bei dieser Methode wird der Differentialquotient in der Differentialgleichung durch einen Differenzenquotienten ersetzt. Für ein Zeitgesetz 1. Ordnung erhält man:

$$\frac{dc}{dt} = -kc \simeq \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (3.32a)$$

$$k = -\frac{1}{\langle c \rangle} \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (3.32b)$$

wobei $\langle c \rangle$ die mittlere Konzentration von c im Zeitintervall Δt ist.

Für ein Zeitgesetz höherer Ordnung m erhält man:

$$-\frac{\Delta c}{\Delta t} = k \langle c \rangle^m \quad (3.33a)$$

$$\ln\left(-\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) = \ln(k) + m \ln\langle c \rangle \quad (3.33b)$$

$$k = \exp\left(\ln\left(-\frac{\Delta c}{\Delta t}\right) - m \ln\langle c \rangle\right) \quad (3.33c)$$

Beispiel: Zerfalls von N_2O_5 bei 35°C (308.15 K)



Die Originaldaten wurden als Partialdrücke p von N_2O_5 in [Jost, Troe 1973] angegeben (siehe Tabelle 3.1), was in genügender Genauigkeit mit dem idealen Gasgesetz in Konzentrationen c umgerechnet werden kann.

t/min	0	20	40	60	80	100	120	140
$p(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{atm}$	0.376	0.320	0.273	0.232	0.200	0.170	0.146	0.124

Tabelle 3.1: Originaldaten von [Jost, Troe 1973] als Partialdrücke p von N_2O_5 .

1. Versuch mit einer Auswertung nach 1. Ordnung:

$-\Delta t/\text{min}$	0–20	20–40	40–60	60–80	80–100	100–120	120–140
$\langle p \rangle/\text{atm}$	0.348	0.297	0.253	0.216	0.185	0.158	0.135
$k/(10^{-3} \text{min}^{-1})$	8.04	7.91	8.1	7.4	8.1	7.6	8.15

Tabelle 3.2: Berechnung von $k = -\Delta c/(\langle c \rangle \cdot \Delta t) = -\Delta p/(\langle p \rangle \cdot \Delta t)$ nach 1. Ordnung ($p \propto c$).

2. Versuch mit einer Auswertung nach 2. Ordnung:

$-\Delta t/\text{min}$	0–20	20–40	40–60	60–80	80–100	100–120
$\ln\left(\frac{-\Delta p \text{ min}}{\Delta t \text{ atm}}\right)$	-5.878	-6.053	-6.190	-6.438	-6.502	-6.725
$2\ln(\langle p \rangle/\text{atm})$	-2.111	-2.428	-2.749	-3.065	-3.375	-3.690
$k/(10^{-2} \text{atm}^{-1} \text{min}^{-1})$	2.31	2.67	3.20	3.43	4.38	4.81

Tabelle 3.3: Berechnung von k nach 2. Ordnung ($p \propto c$):

Verläuft die betrachtete Reaktion tatsächlich nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung, dann ist die auf diese Weise definierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über die betrachteten, gleich grossen Zeitintervalle konstant. Das ist hier in guter Näherung der Fall.

Die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k nach 2. Ordnung nehmen stetig zu. Der Zerfall von N_2O_5 verläuft also eher nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung.

3.2.6 Messung von Einzelereignissen bei der Kinetik des radioaktiven Zerfalls und ähnlichen Prozessen

Die Messung der Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls gelingt prinzipiell nach demselben Verfahren wie bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen durch Bestimmung der zeitabhängigen Stoffmenge $n(t)$, die bei konstanter Dichte zur Konzentration $C(t)$ proportional ist. Eine sinnvolle Auswertung erfolgt dann etwa mit der Integrationsmethode nach erster Ordnung, Kapitel 3.2.1. Es gelingt jedoch bei schwach radioaktiven Proben, Einzelereignisse nachzuweisen

und zu zählen. Tabelle 3.4 gibt eine Übersicht über vier solche Techniken zum Nachweis radioaktiver Zerfälle im Vergleich auch zu einer integrierenden Technik wie die Schwärzung von photographischen Platten. Es ist aber klar, dass solche Verfahren immer dann zum Einsatz kommen, wenn es um kleine Zahlen von Ereignissen in der sogenannten stochastischen Kinetik geht. Auch in der Molekülphysik spielen solche Zählungen von Einzelereignissen eine Rolle, zum Beispiel beim Nachweis der Emission einzelner Photonen bei schwacher Fluoreszenz oder allgemein spontaner Lichtemission von Molekülen und Atomen (Photonenzählung mit einem Sekundärelektronenvervielfacher SEV oder englisch Photomultiplier PM, der einzelne nachweisbare Stromstöße für jedes auf eine Metallplatte auftreffende Photon $h\nu$ erzeugt).

Hier wie in anderen Fällen dieser Art gilt selbstverständlich keine einfache Differentialgleichung mit kontinuierlichen Konzentrationen. Es sei auch vermerkt, dass nicht immer eine Poissonstatistik wie beim radioaktiven Zerfall gilt.

Instrument	Messprinzip	Beobachtet
Zählrohr (Geiger-Müller)	durch Ionisation ausgelöste elektrische Entladung	akustisch (elektronisch)
Szintillationszähler (ZnS)	durch elektronische Anregung ausgelöster Lichtblitz	optisch (elektronisch)
Wilsonsche Nebelkammer	durch Ionisation ausgelöste Nebelspur in übersättigtem Dampf (z.B. H ₂ O in Luft)	optisch photographisch
Blasenkammer	durch Ionisation ausgelöste Blasenspur in überhitzter Flüssigkeit (z.B. flüssiger Wasserstoff)	optisch photographisch
Photographische Platten	chemische Reaktion in Film (Gelatine mit AgCl oder AgBr)	Schwärzung durch Ag nach Entwicklung (wie bei Photographie)

Tabelle 3.4: Messverfahren für radioaktive Zerfälle.

3.3 Fortgeschrittene Verfahren

Es gibt viele komplexe Reaktionen, die nicht nach einem einfachen Zeitgesetz verlaufen und deshalb gar keine Reaktionsordnung aufweisen können. Darum strebt der Kinetiker eine möglichst grosse Zeitauflösung an, welche es gestattet, Elementarreaktionen zu untersuchen. Diese verlau-

fen stets nach einem einfachen Zeitgesetz, und die Analyse der Resultate wird einfacher und besser interpretierbar. Die einfache, eindeutige Auswertung der schnellen Elementarreaktionen muss man allerdings mit entsprechendem experimentellen Aufwand bezahlen. Die Prinzipien dieser fortgeschrittenen Methoden sollen im folgenden diskutiert werden.

3.3.1 Strömungssysteme

Rührkesselreaktor

In der technischen Chemie ist dieses Verfahren wichtig. Die grundlegende Idee sei hier zusammengefasst: Die Reaktanden werden dem Reaktor zugeführt. Eine effiziente Rührvorrichtung garantiert eine homogene Mischung der Reaktanden. Die Produkte werden dem Rührkessel entnommen, mögliche Folgereaktionen werden durch sofortiges Abschrecken der Probe unterdrückt. Anschliessend erfolgt die Analyse der Produkte. Das Prinzip ist in Bild 3.6 gezeigt.

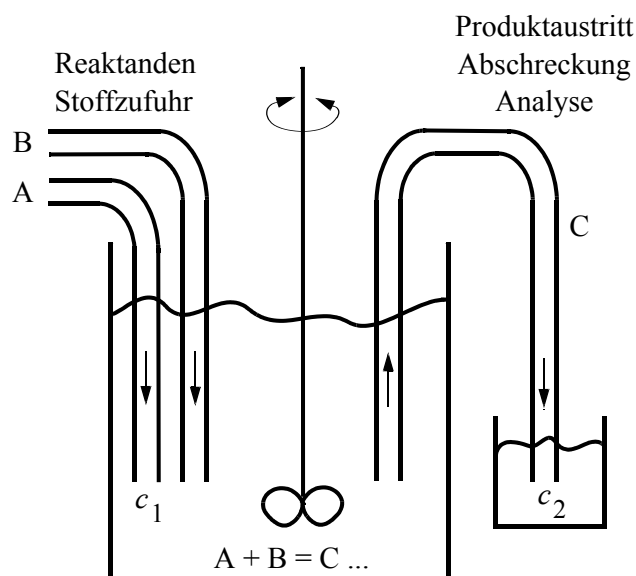


Abbildung 3.6: Schema eines Rührkesselreaktors.

Die *mathematische Beschreibung* verwendet die Volumengeschwindigkeit des Durchflusses:

$$u = \frac{dV}{dt} \quad (3.35)$$

und die mittlere Aufenthaltszeit:

$$\tau = \frac{V}{u} \quad (3.36)$$

wobei V das Volumen der Flüssigkeit im Reaktor ist.

Man erhält die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Eintrittskonzentration c_1 und der Austritts-

konzentration c_2 von A:

$$v_c = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{c_1 - c_2}{V/u} \quad (3.37)$$

Diese Methode eignet sich wegen der relativ langen Mischzeit nur für ziemlich langsame Reaktionen und spielt deshalb in der modernen Kinetik eine etwas geringere Rolle. Der typische Zeitbereich für Halbwertszeiten von Reaktionen beträgt für diese Technik $10 \text{ s} \lesssim t_{1/2} \lesssim 1000 \text{ s}$. Der Rührkesselreaktor ist jedoch auch von prinzipiellem Interesse als ein *offenes Reaktionssystem*, in dem komplexe Reaktionen untersucht werden können.

Strömungsrohr

Der Grundgedanke dieser Messmethode ist die Transformation der Zeitachse auf eine Ortskoordinate, ein Prinzip, das auch in den modernsten Methoden der Attosekundenkinetik ausgenutzt wird. Im Experiment ersetzt der Kinetiker die in dem betrachteten Zeitbereich schwer erfassbare Zeit durch eine gut messbare Ortskoordinate.

Die *mathematische Beschreibung* verwendet die konstante Strömungsgeschwindigkeit des Systems v_{Str} :

$$\frac{dx}{dt} = v_{\text{Str}} \quad (3.38)$$

also

$$dt = \frac{dx}{v_{\text{Str}}} \quad (3.39)$$

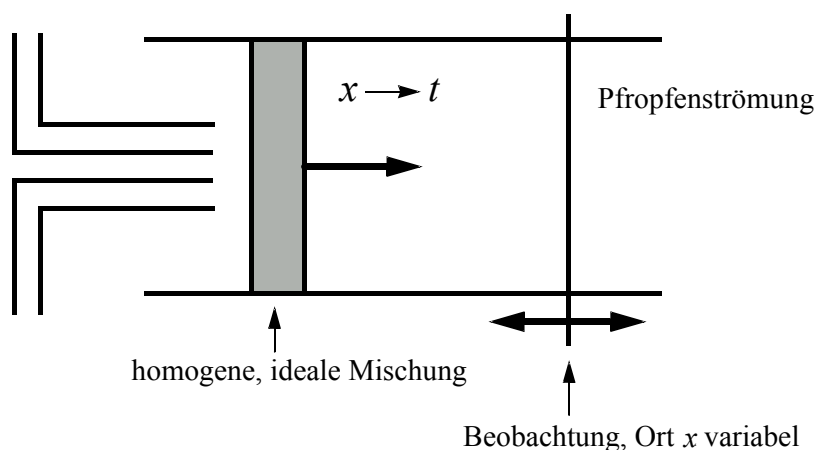


Abbildung 3.7: Schema eines Strömungsrohres.

Die Änderung der Konzentration in einem Zeitintervall $(t - t_0)$ ist proportional zur entsprechenden Änderung über das Intervall $(x - x_0)$, der Proportionalitätsfaktor ist $1/v_{\text{Str}}$. Diese Technik bewährt sich hervorragend für relativ schnelle Reaktionen, etwa Atomrekombinationen in der

Gasphase und andere Atomreaktionen. Die Darstellung in Bild 3.7 beruht auf der Annahme einer idealen "Pfropfenströmung".

Selbst für diesen Fall mit komplizierter Wechselwirkung von Transportphänomenen, chemischen Reaktionen und globaler Strömung sind entsprechend schwierige, doch lösbare Transformationen gefunden worden. Die Eigenschaften und Anwendungen der betreffenden Lösungsmethoden findet man ausführlich diskutiert in [Eyring, Henderson, Jost 1967].

Angehaltene Strömung, "stopped flow"

Das Schema einer "stopped flow" Apparatur ist in Bild 3.8 gezeigt. Während der Strömung erzeugt man zunächst einen *stationären Zustand*, in dem sich die Konzentrationen an einem gegebenen Ort nicht ändern (siehe $c(t)$ -Diagramm vor "stop").

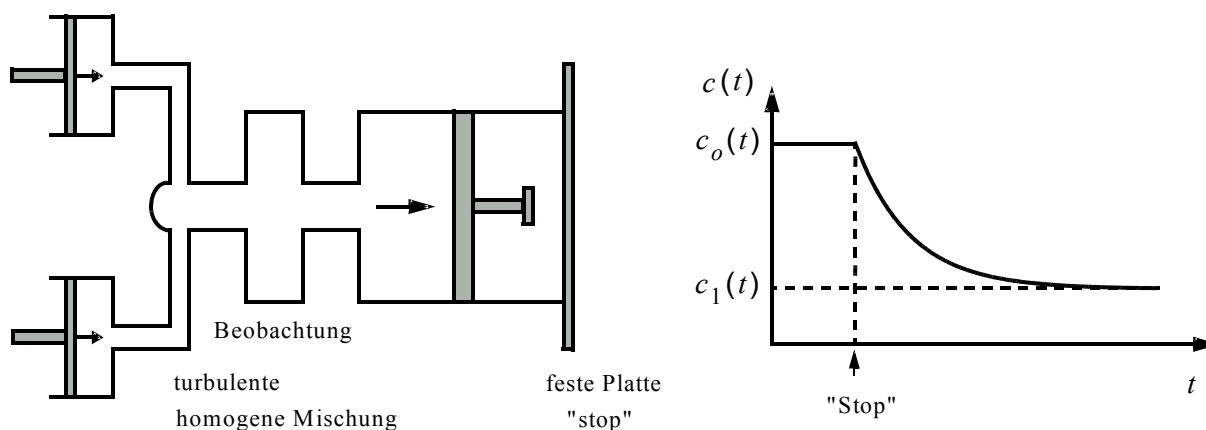


Abbildung 3.8: Links: "Stopped flow" Apparatur: Zwei Zylinder (links) enthalten die verschiedenen Reaktanden, die durch Kolben in die Beobachtungszone gepresst und gemischt werden. Der Mischprozess wird durch das Auftreffen des Kolbens rechts auf die Platte angehalten. Rechts: die Relaxation des Systems gezeigt, wie sie in der Beobachtungszone gesehen werden kann.

Wird die Strömung durch das Aufprallen des Kolbens an der festen Platte angehalten, kann die *Relaxation* des Systems in sein neues Gleichgewicht beobachtet werden. Das kann in der Beobachtungszone zum Beispiel durch Absorptionsspektroskopie geschehen. Der Stoffverbrauch ist bei dieser Methode geringer als bei den oben besprochenen Strömungsverfahren. Deshalb eignet sich die "angehaltene Strömung" ganz besonders auch zur Untersuchung von Reaktionen in kondensierter Phase. Allerdings braucht man im Gegensatz zum Strömungsrohr ein schnelles Messverfahren mit einer Zeitaufösung von 1 ms oder etwas besser. Sehr viel schnellere Reaktionen können mit dieser Technik nicht untersucht werden, da eine gewisse Minimalzeit für die

Herstellung einer homogenen Mischung in der Strömung benötigt wird. Das ist ein prinzipielles Problem aller Methoden, die eine Mischung von Reaktanden erfordern.

3.3.2 Relaxationsmethoden mit Anwendung einer kleinen äusseren Störung

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts beruhten die meisten "klassischen" Verfahren der Reaktionskinetik auf der Herstellung einer Reaktionsmischung unter definierten Bedingungen und anschliessender zeitlicher Beobachtung des Reaktionsverlaufs. Ein prinzipielles Problem bei der Untersuchung schneller Reaktionen ergibt sich dann durch die minimale Mischzeit, die für chemische Reaktionen benötigt wird. So entstand bis etwa 1950 die Vorstellung von "unmessbar" schnellen Reaktionen, die wesentlich schneller verlaufen als sinnvoll denkbare Mischprozesse für die Erzeugung wohldefinierter Bedingungen (z. B. die Neutralisation $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$). Etwa ab 1950 wurde diese Herausforderung aufgegriffen und es wurden mehrere unabhängige Methoden entwickelt, die dieses Problem völlig umgehen, so dass Reaktionen auf Zeitskalen von μs und schneller untersucht werden können. Die meisten dieser Methoden gehen von einer homogenen Reaktionsmischung aus, die sich entweder im Gleichgewicht befindet oder metastabil ist. Hierauf wird eine plötzliche äussere Störung von sehr kurzer Dauer angewendet. Nach dieser Störung beobachtet man die chemischen Prozesse, etwa die Relaxation in ein neues Gleichgewicht. Die Zeitauflösung ist bestimmt durch die Dauer der Störung und die Zeitauflösung der Messtechnik nach der Störung. Der Mischprozess spielt keine Rolle, ausser allenfalls auf mikroskopischer Ebene. Man nennt diese Methoden wegen der beobachteten Relaxationsprozesse allgemein *Relaxationsmethoden*. Man kann nur *eine kleine äussere Störung auf eine Gleichgewichtsmischung* anwenden. Dies führt zu einer kleinen Auslenkung aus der Gleichgewichtslage mit anschliessender Relaxation in das neue Gleichgewicht. Die Relaxationskinetik nimmt unter diesen Bedingungen eine besonders einfache Form an. Man spricht hier auch von Relaxationsmethoden im engeren Sinn.

Die mathematische Beschreibung ergibt für *Elementarreaktionen mit ihren Rückreaktionen in der Nähe des Gleichgewichtes immer ein einfaches exponentielles Geschwindigkeitsgesetz*. Die Vorgehensweise bei der Herleitung dieser Ausdrücke für τ_{R} ist immer gleich. Man formuliert das Geschwindigkeitsgesetz in einer geeigneten Auslenkungsvariablen Δx und vernachlässigt Δx^2 (und höhere Potenzen) wegen der geringen Grösse von Δx . Schliesslich erhält man so eine einfache exponentielle Relaxation mit der Relaxationszeit τ_{R} , die eine Funktion der diversen Geschwindigkeitskonstanten und der Gleichgewichtskonzentration ist.

- Für die unimolekulare Reaktion mit Rückreaktion ergab die Diskussion in Kapitel 2.3:

$$\Delta c_A = \Delta c_A^0 \exp \{-(k_a + k_b) t\} \quad (3.40a)$$

mit

$$\Delta c_A = c_A - c_A^{\text{eq}} \quad (3.40b)$$

$$\Delta c_A^0 = c_A^0 - c_A^{\text{eq}} \quad (3.40c)$$

und der Relaxationszeit

$$\tau_R = \frac{1}{k_a + k_b} \quad (3.40d)$$

Die Relaxation bei unimolekularen Reaktionen verläuft *immer* nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung (auch bei grossen Auslenkungen aus dem Gleichgewicht).

- Für bimolekulare Reaktionen nach



definiert man eine Umsatzvariable $x = c_A^0 - c_A = c_B^0 - c_B$ und eine kleine Auslenkung aus dem Gleichgewicht Δx

$$\Delta x = c_A - c_A^{\text{eq}} = c_B - c_B^{\text{eq}} = c_P^{\text{eq}} - c_P = x_e - x \quad (3.42)$$

wobei $x_e = c_A^0 - c_A^{\text{eq}}$ der Wert der Umsatzvariablen im Gleichgewicht ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit v_c kann nun mit Hilfe von Δx wie folgt aufgeschrieben werden (weil $dc_A^{\text{eq}}/dt = 0$):

$$v_c = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d\Delta x}{dt} = k_a c_A c_B - k_b c_P \quad (3.43a)$$

$$= k_a (c_A^{\text{eq}} + \Delta x) (c_B^{\text{eq}} + \Delta x) - k_b (c_P^{\text{eq}} - \Delta x) \quad (3.43b)$$

$$= k_a c_A^{\text{eq}} c_B^{\text{eq}} - k_b c_P^{\text{eq}} + \Delta x (k_a c_B^{\text{eq}} + k_a c_A^{\text{eq}} + k_b) + k_a \Delta x^2 \quad (3.43c)$$

Es gilt die Gleichgewichtsbedingung

$$k_a c_A^{\text{eq}} c_B^{\text{eq}} - k_b c_P^{\text{eq}} = 0 \quad (3.44)$$

In den nun folgenden Approximationen wird $k_a \Delta x^2$ für kleine Δx als vernachlässigbar betrachtet. Hiermit folgt

$$v_c = -\frac{d\Delta x}{dt} \simeq \Delta x \{k_b + k_a (c_A^{\text{eq}} + c_B^{\text{eq}})\} = k_{\text{eff}} \Delta x \quad (3.45)$$

mit

$$k_{\text{eff}} = k_{\text{b}} + k_{\text{a}} (c_{\text{A}}^{\text{eq}} + c_{\text{B}}^{\text{eq}}) \quad (3.46)$$

Durch die Integration des Zeitgesetzes erhält man demnach *näherungsweise* für die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage:

$$\Delta x = \Delta x^0 \exp(-k_{\text{eff}} t) = \Delta x^0 \exp(-t/\tau_{\text{R}}) \quad (3.47)$$

mit der Relaxationszeit τ_{R}

$$\tau_{\text{R}} = \{k_{\text{b}} + k_{\text{a}} (c_{\text{A}}^{\text{eq}} + c_{\text{B}}^{\text{eq}})\}^{-1} \quad (3.48)$$

- Für andere Reaktionstypen findet man in ähnlicher Weise die folgenden Beziehungen:



$$\tau_{\text{R}}^{-1} = 4k_{\text{a}}c_{\text{A}}^{\text{eq}} + k_{\text{b}} \quad (3.49\text{b})$$



$$\tau_{\text{R}}^{-1} = k_{\text{a}} (c_{\text{A}}^{\text{eq}} + c_{\text{B}}^{\text{eq}}) + k_{\text{b}} (c_{\text{C}}^{\text{eq}} + c_{\text{D}}^{\text{eq}}) \quad (3.50\text{b})$$

Eine Tabelle von Relaxationszeiten für weitere Reaktionstypen findet man bei [Bernasconi 1976]. Je nachdem, welcher äussere Parameter plötzlich verändert wird (Temperatur, Druck etc.) verwendet man eine etwas andere Technik.

Temperatursprung-Methode

Diese Methode beruht auf kleinen, schnellen, genau definierten Veränderungen der Temperatur. Hierzu wird Mikrowellenheizung (Puls eines Radarsenders), eine Hochspannungsentladung durch Elektrolytlösungen oder auch die Aufheizung durch Laserpulse verwendet. Bild 3.9 zeigt das Schema des Experimentes (Links) und den zeitlichen Verlauf der Temperatur und der spektroskopisch beobachteten Konzentrationen (Rechts). Diese Methode wird auch *Relaxationsspektroskopie* genannt, man beobachtet zeitaufgelöst das Relaxationsverhalten der Probe mit den Relaxationszeiten $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$. Man muss bei der Auswertung dieser Experimente stets die Rückreaktion berücksichtigen, da sich das Reaktionssystem stets in der Nähe des Gleichgewichtes befindet.

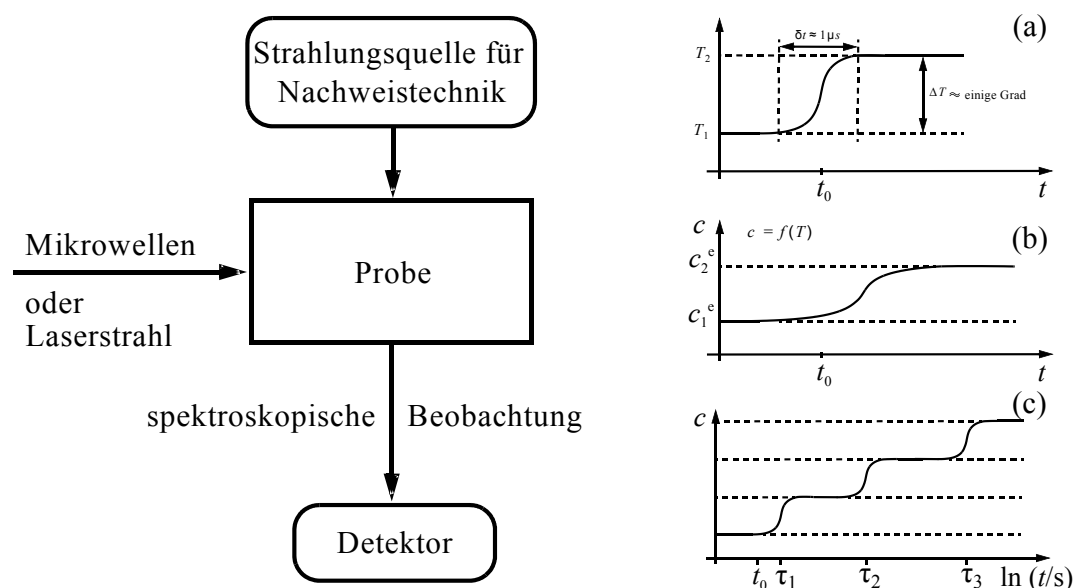


Abbildung 3.9: Links: Schema eines Temperatursprung-Experimentes. Rechts: Zeitlicher Verlauf verschiedener Messgrößen im T-Sprung-Experiment; a) Temperatursprung, b) Konzentrationsverlauf bei einfacher Relaxation, c) Konzentrationsverlauf bei komplexer Relaxation (logarithmische Zeitskala, schematisch, mit den Relaxationszeiten $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$, siehe Erläuterungen in Kap. 5).

Feldsprungmethode

Da das Gleichgewicht von Ionenreaktionen durch ein äusseres elektrisches Feld verschoben wird, kann eine sprunghafte Änderung dieses Feldes ebenfalls zum Studium der Relaxationskinetik herangezogen werden.

Drucksprung-Methode

Die chemischen Gleichgewichte sind druckabhängig, auch hier liefert eine plötzliche Änderung des Druckes Information über das Relaxationsverhalten der Probe.

Schallabsorption und periodische Relaxation

Adiabatische, periodische Druckänderungen werden als Schall bezeichnet. In Flüssigkeiten wie H_2O sind geringfügige Temperaturänderungen zu erwarten.

Durch Schallwellen, also periodische Druckwellen der Frequenz ω , kann eine *periodische* Störung des Gleichgewichtes erzeugt werden. In einem typischen Experiment mit hochfrequentem Ultraschall hat man etwa die Temperaturamplitude $\Delta T \approx 0.002$ K und Druckamplitude $\Delta p \approx 30$ mbar.

Man erkennt folgende Grenzfälle:

- $\omega\tau_R \ll 1$: Die Probe relaxiert schnell, die Auslenkung aus dem Gleichgewicht verläuft synchron mit der Schallwelle.
- $\omega\tau_R \simeq 1$: Das System relaxiert, verglichen mit der Frequenz der Schallwelle, langsam. "Es kommt nicht nach", die Phase wird verschoben, es resultiert eine Dämpfung und die Amplituden nehmen ab. Aus der Phasenverschiebung kann die Relaxationszeit berechnet werden.
- $\omega\tau_R \gg 1$: Sehr langsame Relaxation.

Für die mathematische Beschreibung gehen wir zunächst wieder von der Reaktion (3.41) als Beispiel aus. Die zeitliche Änderung der Umsatzvariablen x ergibt sich proportional zur Auslenkung aus dem Gleichgewicht x_e . Im Unterschied zu Gl. (3.45) schwankt x_e jetzt aber mit der Temperaturamplitude ΔT um den Wert bei der mittleren Temperatur T :

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{eff}} (x_e(T + \Delta T) - x) \quad (3.51)$$

Solange ΔT klein bleibt, kann die zusätzliche Temperaturabhängigkeit von k_{eff} vernachlässigt werden. Mit $\Delta x = x_e(T) - x$ und der Verschiebung des Gleichgewichtes $\Delta x_e = x_e(T) - x_e(T + \Delta T)$ erhält man:

$$-\frac{d\Delta x}{dt} = (\Delta x - \Delta x_e) \{k_b + k_a (c_A^{\text{eq}} + c_B^{\text{eq}})\} = \left(\frac{\Delta x - \Delta x_e}{\tau_R} \right) \quad (3.52)$$

Für genügend kleine Auslenkungen ΔT , Δx_e etc. kann man annehmen, dass alle diese Größen der sinusförmigen Druckwelle des Schalls proportional sind, also

$$\Delta x_e = A \sin(\omega t) \quad (3.53)$$

und man erhält

$$-\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{\Delta x}{\tau_R} - \frac{A \sin(\omega t)}{\tau_R} \quad (3.54)$$

Führt man die Variable $y(t) \equiv \Delta x$ ein und formt um, so erhält man die Form einer inhomogenen Differentialgleichung

$$y(t) + \tau_R \frac{dy(t)}{dt} = A \sin(\omega t) \quad (3.55)$$

Der Lösungsansatz für diese Gleichung lautet

$$y(t) = B \exp(-t/\tau_R) + \frac{A}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \sin(\omega t) - \frac{A\omega\tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \cos(\omega t) \quad (3.56)$$

Hierbei hängt die Konstante B mit der Anfangsbedingung $y(0)$ zusammen

$$B = y(0) + \frac{A\omega\tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \quad (3.57)$$

Man kann durch Einsetzen von Gl. (3.56) in Gl. (3.55) zeigen, dass wir hiermit eine Lösung der Differentialgleichung haben. Wir betrachten nun genügend lange Zeiten, so dass $\exp(-t/\tau_R) = 0$ gesetzt werden kann. Für diesen Grenzfall hat man die Lösung (Index W)

$$y_W(t) = \frac{A}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \sin(\omega t) - \frac{A\omega\tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \cos(\omega t) \quad (3.58)$$

Man kann nun Gleichung (3.58) so umformen, dass man erkennt, dass y_W eine gegenüber der anregenden Schallwelle und der hypothetischen chemischen "Gleichgewichtswelle" (bei unendlich schneller Einstellung des Gleichgewichtes) eine phasenverschobene und abgeschwächte Welle ist, wie in Bild 3.10 gezeigt:

$$y_W(t) = A'(\omega) \sin\{\omega t - \varphi(\omega)\} \quad (3.59)$$

mit $A' < A$

$$A'(\omega) = \frac{A}{(1 + \omega^2 \tau_R^2)^{1/2}} \quad (3.60)$$

und $\varphi \neq 0$

$$\varphi(\omega) = \arctan(\omega\tau_R) \quad (3.61)$$

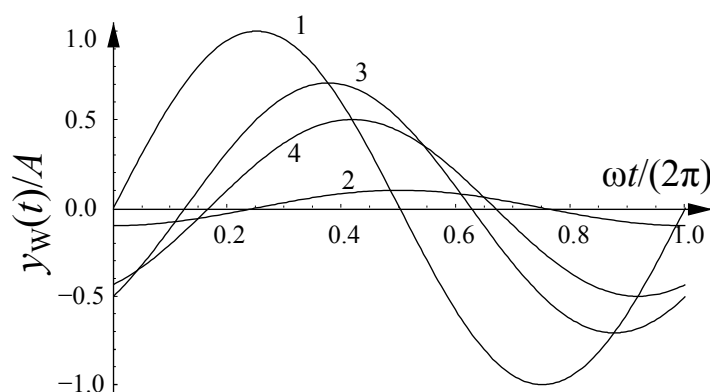


Abbildung 3.10: Periodische Auslenkung aus dem Gleichgewicht durch eine Schallwelle. Die Linie (1) zeigt das zeitliche Verhalten von Druck- und Temperaturwelle, sowie das Konzentrationsverhalten bei sehr schneller Relaxation. Die anderen Funktionen stellen verschiedene Fälle mit $\omega\tau_R$ gemäss Tab. 3.5 dar.

Tabelle 3.5 gibt einen Überblick über die in Bild 3.10 dargestellten Fälle.

Entsprechend den leicht zugänglichen Frequenzen von Schall und Ultraschallwellen, erstreckt sich der Messbereich dieser Technik auf typische Relaxationszeiten τ_R zwischen 0.1 ms und 1 ns. Natürlich ist die angegebene Herleitung unabhängig vom betrachteten chemischen Prozess, solange man nur eine einfache Relaxationszeit erhält. Allgemein ist ein kompliziertes Spektrum

Fall		$A'(\omega)$	$\varphi(\omega)$	effektive Form von $y_W(t)$
1	$\omega\tau_R \ll 1$	$\approx A$	≈ 0	$A \sin(\omega t)$
2	$\omega\tau_R = 10 \gg 1$	$\approx A/(\omega\tau_R)$	$\approx \pi/2$	$-[A/(\omega\tau_R)] \cos(\omega t)$
3	$\omega\tau_R = 1$	$A/\sqrt{2}$	$\pi/4$	$[A/\sqrt{2}] \sin(\omega t - \pi/4)$
4	$\omega\tau_R = \sqrt{3}$	$A/2$	$\pi/3$	$[A/2] \sin(\omega t - \pi/3)$

Tabelle 3.5: Phasenverschiebung $\varphi(\omega)$ und Amplitude $A'(\omega)$ bei der chemischen Relaxation in Ultraschallexperimenten.

von Relaxationszeiten möglich, und die Methode stösst bei komplizierten Reaktionen an Grenzen, besonders was die Eindeutigkeit der Interpretation der Ergebnisse betrifft.

Ein Beispiel für eine einfache Konformationsänderung unter Bildung einer Wasserstoffbrücke ist die folgende Reaktion

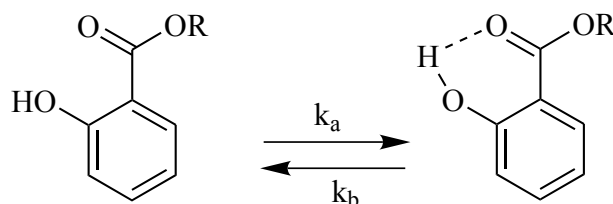


Abbildung 3.11: Konformationsänderung und H-Brückendynamik.

Hierfür wurde bei 25 °C (mit $\Delta_R H^\ominus \approx -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) $\tau_R = 3.71 \times 10^{-8} \text{ s}$, $k_a = 2.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ und $k_b = 9.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ gefunden [Yasunaga et al. 1969]. Eine ausführlichere Beschreibung der Technik der Ultraschallabsorption findet man in [Bernasconi 1976] und bei [Eigen, de Maeyer 1963]. Eine prinzipielle Einschränkung der Relaxationsmethoden mit kleiner äusserer Störung besteht in der ausschliesslichen Anwendbarkeit auf Systeme nahe am Gleichgewicht. Diese Einschränkung wird bei Methoden mit grosser äusserer Störung aufgehoben, die in den folgenden Unterkapiteln besprochen werden.

Die Geschichte der Entwicklung der Relaxationsmethoden ist dadurch interessant, dass es schon sehr früh zu Beginn des 20. Jahrhunderts Vorschläge zur Anwendung dieses Prinzips in der Kinetik gab (von Einstein und Nernst). Die tatsächliche Entwicklung der Methoden begann jedoch erst Jahrzehnte später mit den Arbeiten von Manfred Eigen (siehe [Eigen 1996]) und führte zu einem Nobelpreis für Chemie 1967 für Manfred Eigen, Ronald Norrish und George Porter.

3.3.3 Stosswellentechnik

Wir haben in Kapitel 3.3.2 gesehen, dass in einer Schallwelle kleine periodische Temperatur- und Druckänderungen auftreten, wobei ΔT in der Größenordnung von 10^{-3} K ($T = 300$ K) und Δp in der Größenordnung von 10^{-2} bar (bei $p = 1$ bar) liegt. Die sinusförmigen Schallwellen sind also durch sehr kleine Amplituden charakterisiert.

Erzeugt man Auslenkungen wesentlich grösserer Amplituden, so findet man grosse Abweichungen von der einfachen sinusförmigen Welle, mit einem steilen Anstieg an der Front der Welle (Sägezahnwellen). Solche steilen Fronten der schallähnlichen Störung treten auch als Kopfwellen auf, wenn sich ein Körper mit Überschallgeschwindigkeit in einem Medium bewegt. Diese Stosswellen breiten sich keilförmig um den bewegten Körper aus und sind durch das Phänomen des Knallteppichs von Ultraschallflugzeugen aus dem täglichen Leben bekannt. Einzelne Fronten solcher Stosswellen kann man relativ einfach im Laboratorium mit einem sogenannten Stosswellenrohr erzeugen (Bild 3.12), in dem sich ein Gas bei hohem Druck mit Überschallgeschwindigkeit in ein Gas bei tiefem Druck ausbreitet, wobei eine ausgeprägte Stosswelle entsteht (Englisch: shock wave). Diese "grosse Störung" ist mit Temperatursprüngen mit bis zu Tausenden von Kelvin verbunden.

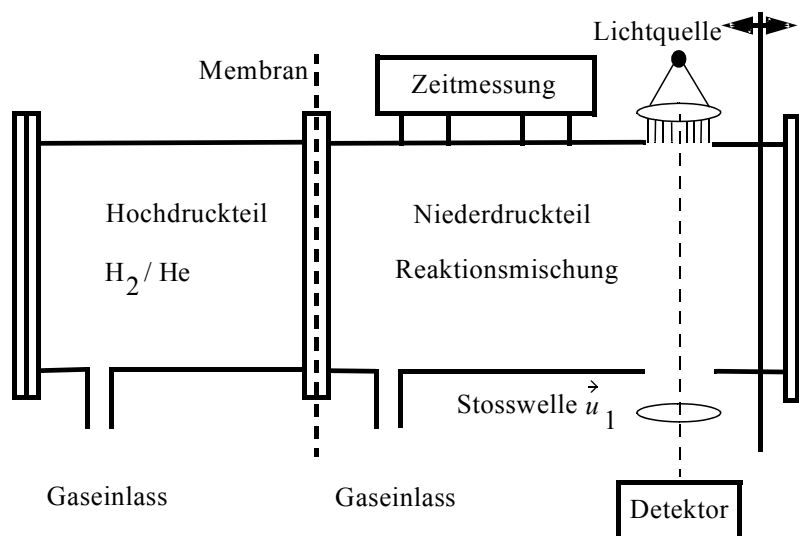


Abbildung 3.12: Schema eines Stosswellenrohrs zur Anwendung der Stosswellentechnik auf Gasreaktionen. Die Zeitmessung des Eintreffens der Stosswellenfront dient zur Bestimmung der Stosswellengeschwindigkeit \vec{u}_1 und damit der Temperatur nach Gl. (3.63).

Mit Hilfe dieser Technik kann man also hohe Temperaturen und Drücke erzeugen. Die Zeitaufösung dieses Verfahrens liegt im Mikrosekundenbereich, spezielle Techniken erlauben aber auch Messungen im Nanosekundenbereich. Bild 3.12 zeigt das Schema eines Stosswellenexperimentes für

Gasreaktionen.

Durch Bersten einer Membran zwischen dem Hochdruckteil und dem Niederdruckteil eines Rohres bildet sich eine Stosswelle aus. Hinter der Stosswelle ändert sich die Temperatur, so dass sich das Gleichgewicht des untersuchten Systems drastisch verschiebt. Nach diesem *grossen* Temperatursprung (und auch Drucksprung) wird die Relaxation des stark gestörten Systems in die neue Gleichgewichtslage beobachtet.

Beispiel: Lachgas N_2O ist bei Zimmertemperatur praktisch stabil. Nach Durchgang der Stosswelle springt die Temperatur auf über 1000 K, wobei N_2O zerfällt:



Diese Reaktion wurde von [Jost et al. 1964] und [Troe 1968] in Stosswellen untersucht.

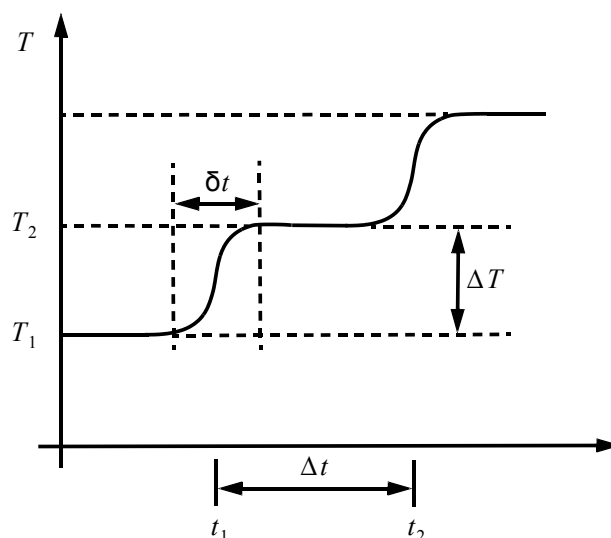


Abbildung 3.13: Temperatur als Funktion der Zeit. Der erste T-Sprung rührt von der einfallenden Stosswelle her, der zweite Temperatursprung von der reflektierten Stosswelle, die nach Eintreffen der Stosswelle auf das geschlossene Rohrende gebildet wird.

Wir wollen hier nur die einfachste mathematische Beschreibung des Temperatursprunges angeben. Für eine hochverdünnte Reaktionsmischung in einem einatomigen Gas gilt:

$$T_2 = T_1 \frac{\left\{ \frac{Mu_1^2}{RT_1} - \frac{1}{3} \right\} \left\{ \frac{Mu_1^2}{5RT_1} + 1 \right\}}{\left\{ \frac{16Mu_1^2}{15RT_1} \right\}} \quad (3.63)$$

$$\text{mit } \begin{cases} M &= \text{ Molmasse des einatomigen Gases} \\ u_1 &= \text{ Geschwindigkeit der Stossfront} \\ R &= \text{ Gaskonstante } 8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{cases}$$

Gl. (3.63) eignet sich zur Bestimmung der Temperatur T_2 nach der Stosswellenfront, wenn die Ausgangstemperatur T_1 bekannt ist und die Stosswellengeschwindigkeit u_1 gemessen wird. T_2 kann aber auch mit anderen Techniken bestimmt werden. Die Darstellung in Bild 3.13 zeigt den Temperaturverlauf während des Experimentes. ΔT kann einige tausend Grad sein, Δt beispielsweise $500 \mu\text{s}$ und δt $1 \mu\text{s}$ oder weniger.

Mit Hilfe dieser Technik lässt sich nicht nur die Gleichgewichtslage verschieben, auch metastabile Reaktionsmischungen können durch die plötzliche Temperaturänderung zur Reaktion gebracht werden.

3.3.4 Photolyse

Mit solchen Methode erzeugt man eine grosse Störung der chemischen Zusammensetzung und dementsprechend grosse Abweichungen von einer Gleichgewichtszusammensetzung durch eine photochemische oder pulsradiolytische Reaktion.

Blitzlampenmethode

Die Blitzlichtphotolyse eignet sich vor allem für die Erforschung der Kinetik instabiler Teilchen. Bild 3.24 zeigt eine typische experimentelle Anordnung der klassischen Blitzlichtphotolyse (nach [Porter 1950], siehe auch [Porter 1995]).

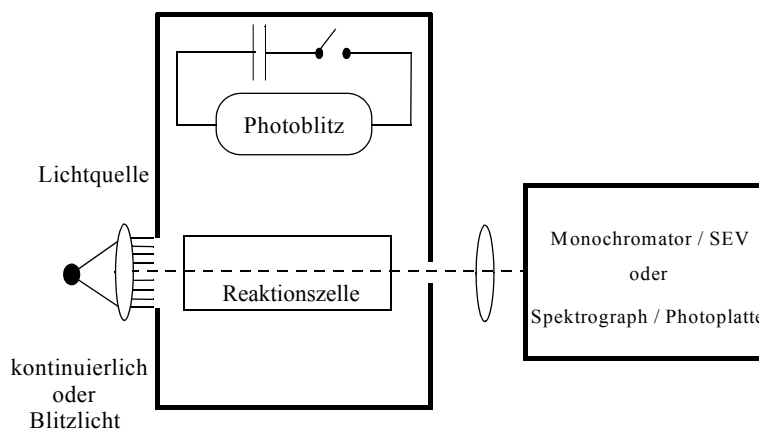


Abbildung 3.14: Schema einer Blitzlichtphotolyse-Apparatur (SEV: Sekundärelektronenvervielfacher). Der Photolyseblitz wird durch eine kurze Gasentladung erzeugt.

Man kann zwei Messprinzipien unterscheiden:

- (i) *Messprinzip I* (Anregungs- und Messblitz, englisch "pump-probe")

Der Photolyseblitz erzeugt durch photochemische Reaktion instabile Atome und Moleküle A^* in relativ hoher Konzentration, die Temperatur wird konstant gehalten.



Anschliessend beobachtet man mit dem *zeitlich verzögerten*, kurzen Beobachtungsblitz die Reaktion.



Als direktes Messergebnis erhält man auf dem Detektor für jede Verzögerungszeit t_i eine unterschiedliche, der Kinetik des Systems entsprechende Intensitätsverteilung des transmittierten Messblitzlichtes. Für die Reaktanden nimmt die Intensität der Absorptionsbanden mit zunehmender Verzögerungszeit ab, für die Produkte nimmt sie entsprechend zu. Die gewünschten kinetischen Daten werden aus der Darstellung $\ln(I_0/I)$ als Funktion von t gewonnen. Auf der Ordinate trägt man für die verschiedenen zeitlichen Verzögerungen zwischen Photolyseblitz und Beobachtungsblitz der aufeinanderfolgenden Experimente die Werte in $\ln(I_0/I)$ oder das Integral hiervon auf (Kap. 3.1.3). Das ist in Bild 3.15(a) gezeigt.

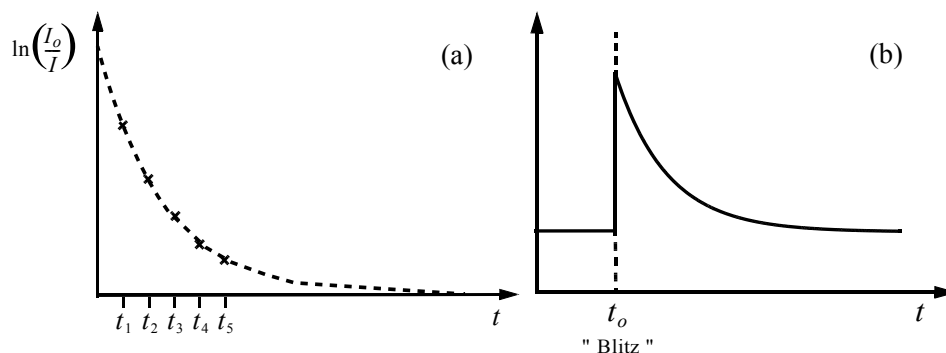


Abbildung 3.15: $\ln(I_0/I)$ als Funktion der Zeit: (a) nach Messprinzip I bei einer bestimmten Frequenz ν_x (alternativ kann $\int_{\nu_a}^{\nu_b} \ln(I_0/I) d\nu$ ausgewertet werden, siehe Kap. 3.1.3). Der Zeitsprung ist t_0 . (b) nach Messprinzip II (bei der festen Frequenz $\nu_x = \nu_0$).

- (ii) *Messprinzip II* (ein Anregungsblitz mit kontinuierlichem Nachweis)

Anstelle eines Beobachtungsblitzes wird eine konstant strahlende, *monochromatische* Lichtquelle verwendet. Mit einem schnellen Detektor, z.B. einem Sekundärelektronenvervielfacher

(SEV, englisch: "photomultiplier") beobachtet man dann die Abnahme oder das Anwachsen der Intensität bei dieser Frequenz ν_0 , wie in Bild 3.15(b) gezeigt. Der typische Zeitbereich dieser Methode liegt im Mikro- bis Nanosekundenbereich. Die Zeitauflösung wird durch die Dauer der Photoblitzes und durch die Messelektronik bestimmt.

Als Beispiel sei der Zerfall von Dimethylquecksilber und die anschliessende Rekombination der Methylradikale bei Zimmertemperatur angeführt: Es wird die Absorption der Methylradikale im UV bei 216 nm gemessen (214 nm für CD_3).

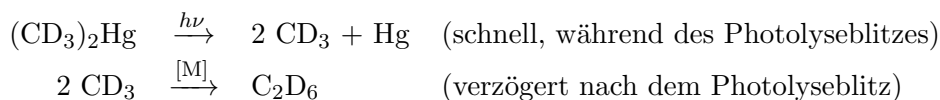


Bild 3.16 zeigt die auf einer Photoplatte mit Hilfe von Messblitzen nach verschiedenen Verzögerungszeiten beobachteten Absorptionsspektren von CD_3 (die Doppelbande bei 214 nm rührt von der Rotationsstruktur her und ist im Bild mit $\text{CD}_3(0-0)$ markiert). Dies ist ein Beispiel für das Messprinzip I.

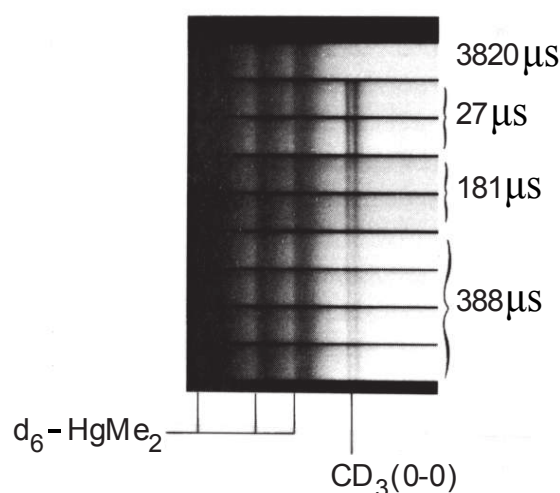


Abbildung 3.16: Blitzlichtphotolyse und Nachweis der Kinetik des CD_3 Radikals (Doppelbande rechts) zu verschiedenen Zeiten (nach [Callear, Metcalfe 1976], man findet $k_{\text{rec}} = 4.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 300 K).

Im physikalisch-chemischen Grundpraktikum der ETH Zürich wird eine sogenannte photochrome Reaktion blitzlichtphotolytisch nach dem Messprinzip II untersucht. Hierbei wird durch den Photolyseblitz der farblose Reaktand R sehr schnell in ein absorbierendes, gefärbtes Produkt P verwandelt (Gl. (3.66a)). Die langsamere Rückkehr in den farblosen Zustand R gemäss Gl. (3.66b) wird durch zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie verfolgt und die Geschwindigkeits-

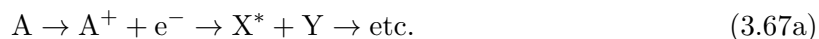
konstante k bestimmt.



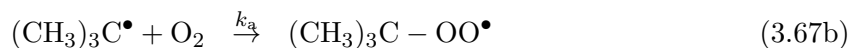
Als photochrome Substanzen dienen Spiropyranverbindungen (für Details siehe [Meister 2000]). Weitere Möglichkeiten sind Dissoziations-Rekombinationsreaktionen. Bei den bekannten phototropen Brillengläsern besteht die photochrome Reaktion in der Photolyse von AgCl oder AgBr (in Glas) unter Bildung von Ag (Dunkelfärbung) und Rückbildung von farblosem AgX in Dunkelheit.

Pulsradiolyse

Prinzipiell arbeitet die Pulsradiolyse wie die Blitzlichtphotolyse, jedoch wird anstelle eines Blitzlichtes ein Puls hochenergetischer, ionisierender Strahlung verwendet, z.B. Gammastrahlung, Elektronen oder Protonen. Diese Strahlung erzeugt Ionen, Elektronen und hochangeregte Teilchen, deren Kinetik dann beobachtet werden kann, schematisch



Die Pulsradiolyse wurde etwa zum Studium der Kinetik des solvatisierten Elektrons, des Hydroxylradikals in wässriger Lösung und in Eis oder auch von Wasserstoffatomen in der Gasphase eingesetzt. Die Zeitauflösung der Methode wird durch die Dauer der eingesetzten Pulse aus hochenergetischer Strahlung bestimmt. Die kürzesten Elektronenpulse (ca. 100 fs) lassen sich heutzutage über den Beschuss einer Metallkathode durch Femtosekundenlaserpulse und anschließende Kompression in einer Radiofrequenz-Kavität erzeugen [Sciani und Miller 2011]. Es wurden auch bereits Methoden für die Erzeugung von Attosekunden-Elektronenpulsen vorgeschlagen [Baum und Zewail 2007], bisher jedoch noch nicht realisiert. Als Beispiel einer pulsradiolytischen Studie sei hier die Reaktion von t-Butylradikalen mit O_2 in wässriger Lösung erwähnt, wobei die t-Butylradikale pulsradiolytisch aus t-Butanol erzeugt werden.



Man findet $k_a = 1.4 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_b = 1.8 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Piechowski et al. 1992].

Laserblitzlichtphotolyse

Die im Zusammenhang mit der Blitzlampenmethode erwähnte untere Zeitgrenze von Mikro- bis Nanosekunden, welche durch die Länge der Lichtblitze bedingt ist, kann durch die extrem kurzen Lichtimpulse (“Laserlichtpulse”) überwunden werden. Ein Überblick über die heute verfügbaren Laserlichtpulse findet sich in Tabelle 3.6.

Dauer des Pulses	Laser	Aufwand	Wegstrecke des Lichts (Atom)
100 – 200 ns	Atmosphärischer CO ₂ -Laser	kommerziell verfügbar	30 – 60 m
1 – 2 ns	Atmosphärischer CO ₂ -Laser, Modenkopplung mit sättigbarem Absorber	verfügbar	30 – 60 cm
30 fs–1 ps	Festkörperlaser (z.B. Ti-Saphir) Farbstofflaser	kommerziell verfügbar	0.01 – 0.3 mm
6.5 fs	Ti-Saphir, Modenkopplung mit sättigbarem Absorber (Halbleiter)	[Jung et al. 1997]	2 μm
69 as	XUV-Kontinuum erzeugt aus einem 7 fs, um 750 nm zentriertem Laserpuls	Weltrekord [Zhao et al. 2012]	20 nm

Tabelle 3.6: Beispiele für Laserpulse und Wegstrecke. Für neuere Entwicklungen der Attosekundenpektroskopie siehe auch [Wörner und Corkum 2011a] und [Gallmann und Keller 2011].

Durch Einsatz von Laserlichtquellen konnte in den vergangenen Jahrzehnten die Blitzlichtphotolyse auf Zeiten weit unterhalb der Mikro- bis Nanosekundenzeitskala ausgedehnt werden, bis in den Bereich der Attosekunden ($1 \text{ as} = 0.001 \text{ fs} = 10^{-18} \text{ s}$). Laser mit Pulsdauern ab 30 fs sind relativ weit verbreitet und kommerziell erhältlich. Solche Pulse können durch nichtlinear optische Verfahren bis auf eine Dauer von wenigen optischen Oszillationen komprimiert werden, beispielsweise ca. 4 fs bei einer mittleren Wellenlänge von 800 nm [?]. Bei einer Wellenlänge von 800 nm dauert eine Oszillation des elektromagnetischen Feldes 2.67 fs. Aus solch kurzen Pulsen

lassen sich durch einen weiteren nichtlinearen optischen Prozess Attosekundenpulse erzeugen. Der heutige Rekord liegt bei 67 as [Zhao et al. 2012].

ν/THz	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Lasertyp
3000	10^5	VUV Laser (durch Vervielfachung) Exciplex Laser ("Excimer", g)
2000		F ₂ (63400), ArF (51800), KrCl (45000), KrF (40300)
1500	5×10^4	XeCl (32500), XeF (28000), Xe ₂ etc.,
1000		N ₂ (g, 29665), Ar ⁺ (g, 17300-19600)
600	2×10^4	Cu (g, 19600), He/Ne (g, 15803), Eu (l, 16300) Farbstofflaser (l, 9000-30000) Raman verschobener Farbstofflaser (l, 5000-50000) Ti-Saphir (s, 9000-14000) Alexandrit (s, 12000-15000), Emerald Rubin (s, 14400)
300	10^4	Nd-YAG (s, 9391), Nd-Glas (9490,7581), I (g, 7603) Farbzentrenlaser (5800-7100 und 2500-4200)
150	5×10^3	HF (g, 3200-3800), DF (g, 2450-2850), HCl, DCl OPO (LiNbO ₃ , s, gepumpt von Nd-YAG, 2400-7000)
100		MgF ₂ /Co ²⁺ (s, 3500-6500) Diodenlaser (InGaZ, 3000-20000)
60	2×10^3	Diodenlaser (s, Halbleiter, PbXY, 400-3000) CO (g), COS (g)
30	10^3	CO ₂ (g, 900-1100) Spin-flip Ramanlaser (s, CO ₂ -Laser gepumpt)
10		N ₂ O, CF ₄ , NH ₃ H ₂ -Raman verschobener CO ₂ -Laser (600-700)
3	10^2	FIR-Gaslaser (von CO ₂ -Laser gepumpt)
0.3	10^1	Freie-Elektronen Laser FEL (von FIR bis Röntgenbereich kontinuierlich abstimmbare)

Tabelle 3.7: Laser in verschiedenen Spektralbereichen. Etwas genauere Wellenzahlbereiche ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$ in cm^{-1}) sind in Klammer angegeben (g: Gaslaser, l: Flüssigkeitslaser, s: Festkörperlaser). OPO steht für optischer parametrischer Oszillator und X,Y,Z steht für variable Elemente, z. B. Z = As.

Tabelle 3.6 gibt beispielhaft einen Überblick über den Stand der Kurzpulserzeugung. Tabelle 3.7 gibt einen Überblick über geeignete Lasertypen für die Laserblitzlichtphotolyse. Das Messprinzip der Laserblitzlichtphotolyse ist wie folgt: Die kurzen Pulse werfen natürlich sofort das Problem der *Zeitmessung* auf. Wiederum (vergl. Kap. 3.3.1) transformiert man die Zeitachse auf eine Ortskoordinate, wie in Bild 3.17 dargestellt.

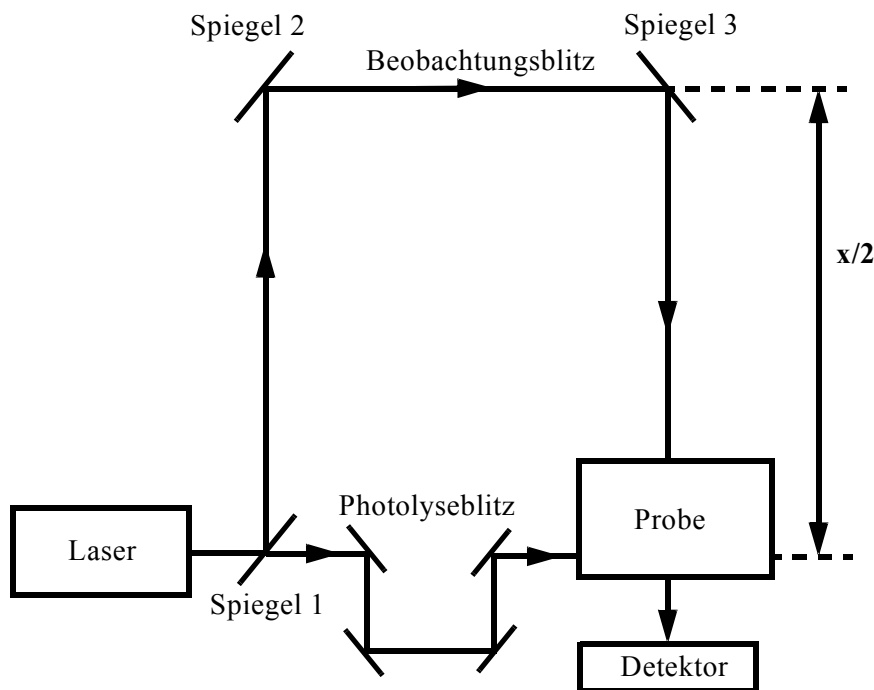


Abbildung 3.17: Schema einer Laserblitzlichtphotolyse-Apparatur.

Der Spiegel 1 ist halbdurchlässig, der Laserstrahl wird in den Photolyseblitz und den Beobachtungsblitz geteilt. Die gewünschte Verzögerung des Beobachtungsblitzes erzielt man, indem die Position der Spiegel 2 und 3 variiert wird. Die mathematische Beschreibung ergibt sich aus der Transformation der Zeitskala auf die Ortskoordinate x (vergl. Kap. 3.3.2)

$$c = \frac{dx}{dt} \quad (3.68a)$$

$$dt = \frac{dx}{c} \quad (3.68b)$$

oder

$$t - t_0 = \frac{x - x_0}{c} \quad (3.69)$$

mit $c = 2.99792458 \times 10^8$ m/s.

Mit Hilfe des Messprinzips kurzer Anregungspulse mit zeitlich verzögerten Nachweispulsen ("pump-probe") sind in neuerer Zeit kinetische Primärprozesse mit Reaktionszeiten im Bereich 0.1 bis

100 fs erschlossen worden. Ein besonders frühes und leicht verständliches Beispiel ist die photochemische Prädissociation von Natriumiodid.



Das Schema dieses 1988 erstmals von Rose, Rosker und Zewail untersuchten Prozesses ist in Bild 3.18 gezeigt. Die Anregung mit dem Laserpuls L1 erzeugt ein gaussförmiges Wellenpaket im elektronisch angeregten Zustand, das im Potential $V(R)$ dieses angeregten Zustandes eine Oszillation ausführt. Jedesmal, wenn das Wellenpaket auf der Aussenseite des Potentials (bei grossem Wert von R) auftrifft, kann ein Teil durch Prädissociation auf die untere Potentialfunktionkurve übergehen und als Produkt $\text{Na}(^2\text{S}_{1/2})$ und $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ erscheinen. Das $\text{Na}(^2\text{S}_{1/2})$ wird mit einem verzögerten Laserpuls (L2) nachgewiesen, indem es elektronisch angeregt wird ($\text{Na}^*(^2\text{P}_{1/2}^o$ und $^2\text{P}_{3/2}^o)$) und dann fluoresziert. Die Zeitmessung und -auflösung ergibt sich ausschliesslich aus der Verzögerung und Länge zwischen Anregungs- und Nachweislaserpuls. Die zentrale Wellenlänge des Nachweispulses kann entweder genau mit der Absorption des freien Na-Atoms (589 nm) in Übereinstimmung gebracht werden oder geringfügig rotverschoben. In ersterem Fall wird die Bildung von freien Na-Atomen nachgewiesen, was in der oberen Kurve von Bild 3.18c beobachtet wird. In letzterem Fall wird die Schwingungsdynamik den angeregten NaI-Moleküle beobachtet, wie die untere Kurve in Bild 3.18c zeigt. Die Prädissociation zeigt also hier nicht das einfache Exponentialverhalten, sondern das schematisch in Bild 2.1 vorweggenommene "Paketverhalten", das erwartet wird, aber hier durch Femtosekundenlaserphotolyse brilliant nachgewiesen wurde. Die Periode der Oszillation ist wegen der schweren Atome und des flachen Potentials relativ lange, etwa 1 ps. Diese und ähnliche Untersuchungen von Ahmed Zewail und Mitarbeitern wurden an einfachen Molekülen im Molekülstrahl (Kap. 3.3.7) ausgeführt. Sie wurden 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

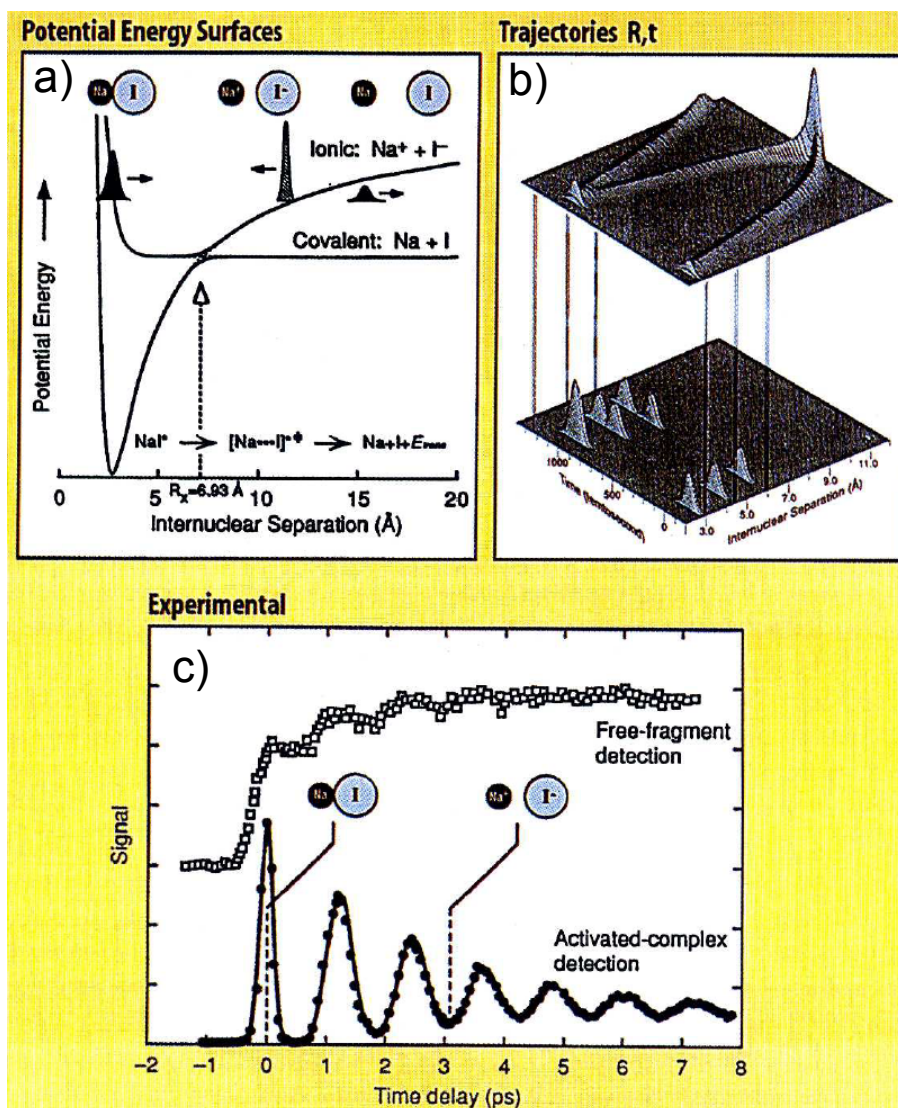


Abbildung 3.18: a) Potentialschema (vereinfacht) für die Photodissoziation von NaI [Rosker et al. 1988]. Es sind die Potentialfunktionen $V(R)$ als Funktion der Bindungslänge $R_{\text{Na-I}}$ für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand des NaI Moleküls gezeigt. b) Berechnete Wahrscheinlichkeitsdichte des Kernabstandes als Funktion der Zeit. c) Laserinduziertes Fluoreszenzsignal (relative Signalintensität) bei 589 nm (obere Kurve) und 612 nm (untere Kurve). Das obere Signal kann dem freien Na-Atom zugeordnet werden, das untere dem angeregten Zustand von NaI.

Ungefähr gleichzeitig mit diesem Experiment an NaI-Molekülen in der Gasphase wurden auch Femtosekundenlasereperimente mit bis zu 6 fs Zeitaufösung zur cis-trans-Isomerisierung in Retinal am Bacteriorhodopsin in Lösung durchgeführt [Dobler et al. 1988, Mathies et al. 1988]. Der grundlegende Prozess ist derselbe wie im Sehprozess im menschlichen Auge, der Rhodopsin verwendet. Die cis-trans-Isomerisierung in Retinal ist in Bild 3.19 skizziert und das Bild 3.20 zeigt die Strukturformeln der beteiligten Spezies. Diese Experimente sollen also zu einem molekularinetischen Verständnis des Sehprozesses führen. Obwohl die Primärprozesse auch heute noch nicht in allen Details aufgeklärt sind, weiss man, dass die Auslösung durch eine photochemische cis-trans Isomerisierung erfolgt, also auf molekularer Ebene relativ einfach. Das ist sehr bemerkenswert für einen so wichtigen neurobiologischen Primärprozess.

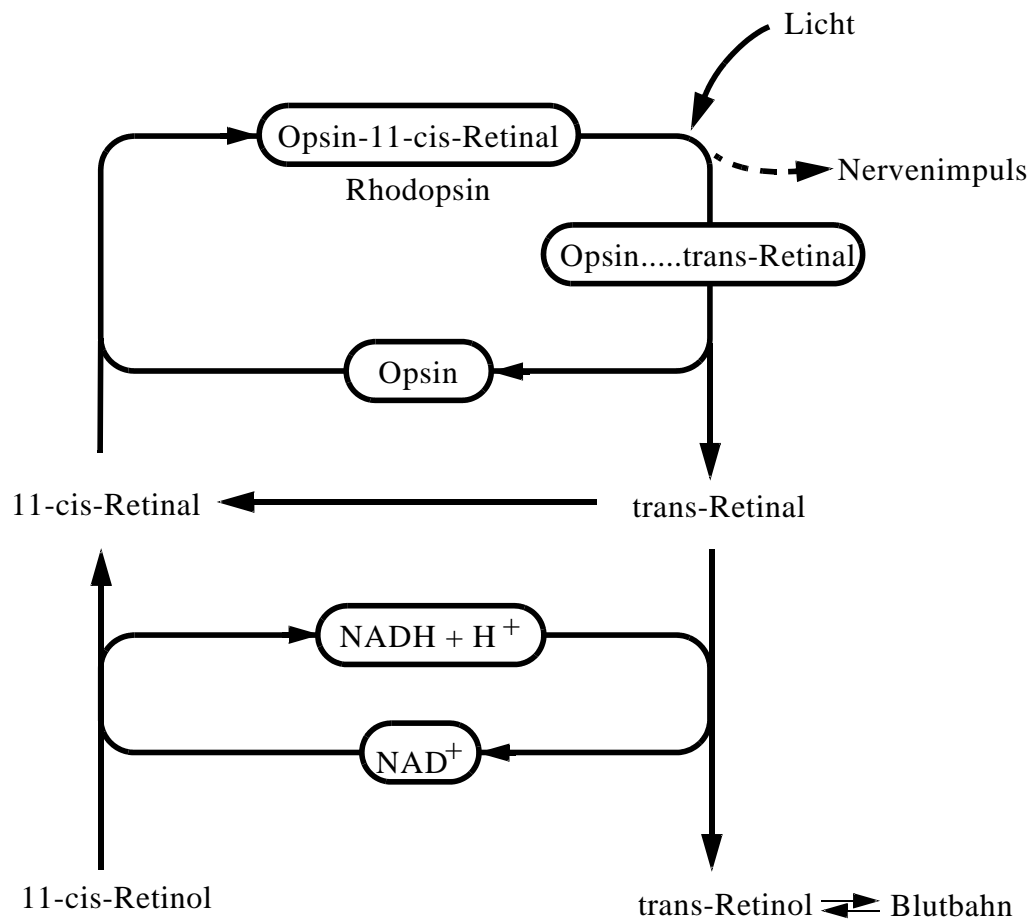


Abbildung 3.19: cis-trans-Isomerisierung von Retinal in Rhodopsin (nach [Karlson et al. 1994]).

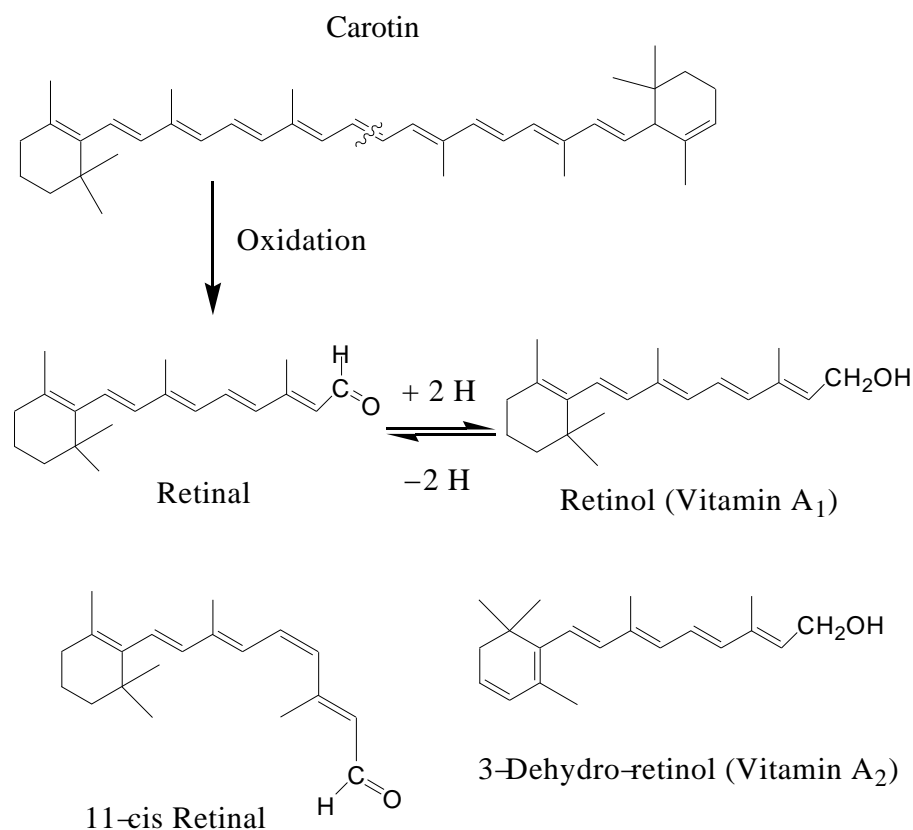


Abbildung 3.20: Oxidative Spaltung von Carotin zu Retinal. Das Protein Opsin hat eine freie NH₂ Gruppe und bildet nur mit dem 11-cis-Retinal den Sehpurpur Rhodopsin, in welchem der Aldehyd Retinal mit der NH₂ Gruppe eine Schiff'sche Base bildet (-CH=N- Verknüpfung). Die Position, in welcher die cis-trans Isomerisierung stattfindet, hängt vom Protein ab. (Sie ist in Rhodopsin anders als in Bacteriorhodopsin; siehe auch [Mathies et al. 1995])

Eine neuere Untersuchung hat noch detailliertere Informationen über den Verlauf der cis-trans-Isomerisierung von Retinal geliefert. Die ungewöhnlich hohe Quantenausbeute von 65 % und die äusserst schnelle Bildung des Photoproduktes in weniger als 200 fs sind auf die Existenz einer sogenannten konischen Überschneidung (s. Bild 3.21) zwischen den molekularen Potentialflächen des angeregten und des Grundzustandes zurückzuführen. Eine konische Überschneidung beschreibt eine Region im Konfigurationsraum eines Moleküls, in der zwei elektronische Zustände die gleiche potentielle elektronische Energien haben. In dieser Region kann das Wellenpaket sehr schnell und sehr effizient den elektronischen Zustand wechseln, wobei elektronische Energie in molekulare Schwingungsenergie umgewandelt wird.

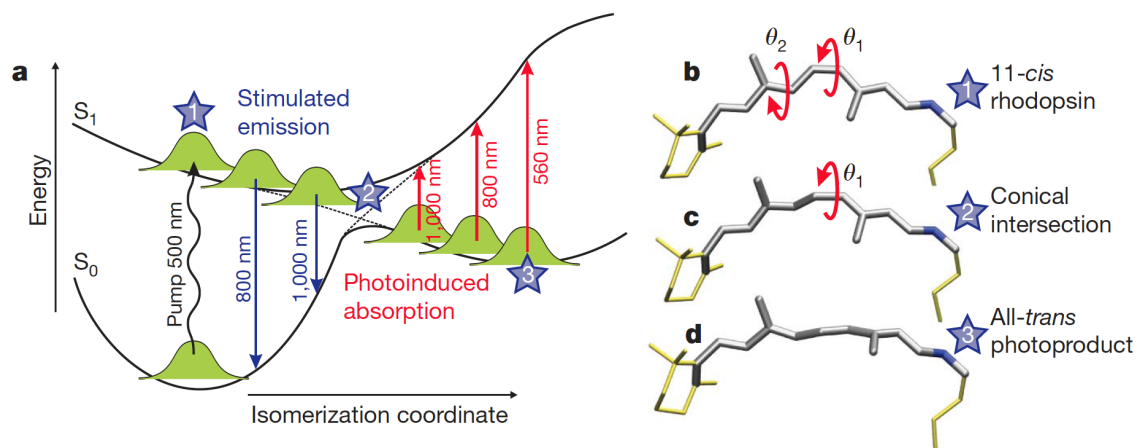


Abbildung 3.21: Cis-trans-Isomerisierung von Rhodopsin (aus Ref. [Polli et al. 2010]). a) Schematische Darstellung der Potentialflächen des elektronischen Grundzustandes (S_0) und des ersten angeregten Zustandes (S_1) des Chromophors als Funktion der Isomerisierungscoordinate. Die gewellte Linie stellt den Anregungspuls bei einer Wellenlänge von 500 nm dar, die blauen Pfeile die zeitverzögert gemessene stimulierte Emission und die roten Pfeile die Absorption dar. b-d) Konformationen des Chromophors an drei Punkten entlang der Isomerisierungscoordinate aus QM/MM Rechnungen.

Als erstes Experiment mit einer Zeitaufösung im Attosekundenbereich wurde 2002 der Zerfall eines elektronisch angeregten Kryptonions untersucht [Drescher et al. 2002]. Die Ionisation eines Kryptonatoms durch Strahlung mit einer Photonenenergie von 97 eV (12.8 nm) entfernt ein Elektron aus der 3d-Schale (mit Bindungsenergie W_h , s. Bild 3.22a). Das hinterlassene "Elektronenloch" wird durch ein Elektron aus der 4s-Schale gefüllt (Bindungsenergie W_1). Die überschüssige Energie führt zur gleichzeitigen Emission eines weiteren Elektrons aus der 4p-Schale (Bindungsenergie W_2). Dieser Relaxationsprozess ist gesamthaft auch als "Auger-Zerfall" (nach Pierre Auger, 1899-1993) bekannt. Es handelt sich dabei um den häufigsten Zerfallsprozess von Atomen und Molekülen, die aus einer inneren Elektronenschale ionisiert wurden. Der Auger-Zerfall findet meist auf der Femtosekunden- bis Attosekunden-Zeitskala statt und wurde im 20. Jahrhundert hauptsächlich durch Linienformmethoden (s. Kap. 3.3.6) kinetisch untersucht. Diese Methoden eignen sich für die Bestimmung der Kinetik einfacher Reaktionen, die aus einem einzelnen Reaktionsschritt bestehen, stoßen jedoch bei komplexeren Reaktionen an ihre Grenzen. In dem in Bild 3.22 dargestellten Experiment dient ein zeitverzögerter Laserpuls (Zentralwellenlänge 750 nm, Pulsdauer ca. 7 fs) zur zeitaufgelösten Messung des Auger-Zerfalls durch die Bildung einer zusätzlichen Bande (rot in Bild 3.22b) im gemessenen Photoelektronenspektrum.

Die Auswertung dieses Signals als Funktion der zeitlichen Verzögerung zwischen den beiden Pulsen führt zu einer Lebenszeit $\tau = 7.9_{-0.9}^{+1.0}$ fs für das elektronisch angeregte Kryptonion.

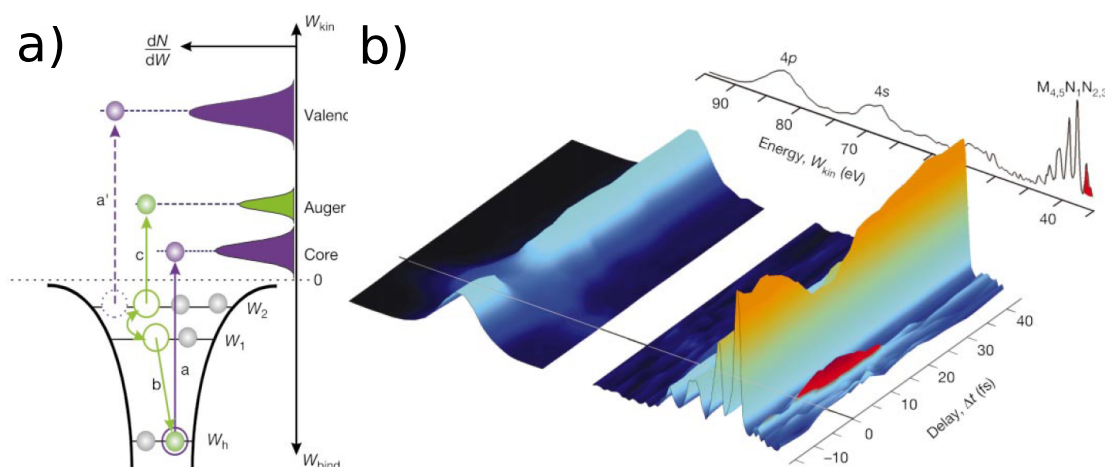


Abbildung 3.22: Erstes zeitaufgelöstes Kinetik-Experiment mit Attosekundenpulsen [Drescher et al. 2002]. a) Schematische Darstellung der Elektronenschalen eines Atoms mit Angabe der Bindungsenergien (W_h, W_1, W_2), der Photoionisation (violette Pfeile) und anschließendem Auger-Zerfall (grüne Pfeile). Auf der senkrechten Achse sind schematisch die kinetischen Energien der entsprechenden Elektronen dargestellt. b) Experimentelle Photoelektronenspektren von Krypton als Funktion der Zeitverzögerung zwischen einem um 12.8 nm zentrierten Attosekunden-Laserpuls und einem 7-fs Infrarotlaserpuls (um 750 nm zentriert). Die Auswertung der rot markierten Bande ermöglichte die Bestimmung der Zeitkonstante des Augerzerfalls in diesem System zu $\tau = 7.9_{-0.9}^{+1.0}$ fs.

Da die chemische Reaktivität von Molekülen hauptsächlich durch die Struktur ihrer Valenzschale bestimmt wird, ist die Dynamik der Valenzelektronen zunehmend in den Fokus der Attosekunden-spektroskopie gerückt. Der elektronische Grundzustand von allen Atomen und Molekülen ist definitionsgemäss ein *stationärer* Zustand, das heisst, dass er durch eine *zeitunabhängige* elektronische Wellenfunktion und Elektronendichte beschrieben wird. Eine Elektronenbewegung im Sinne einer *zeitabhängigen* Elektronendichte lässt sich jedoch durch die Einwirkung eines Laserpulses erzeugen. Es sollen hier zwei Beispiele für die Erzeugung von Elektronenbewegung diskutiert werden, erstens die Ionisation der Valenzschale durch einen sehr intensiven Infrarotlaserpuls und zweitens die elektronische Raman-Streuung. Beide Methoden erzeugen eine kohärente Überlagerung mehrerer stationärer quantenmechanischer Zustände, die zu einer *zeitabhängigen*

Elektronendichte führen.

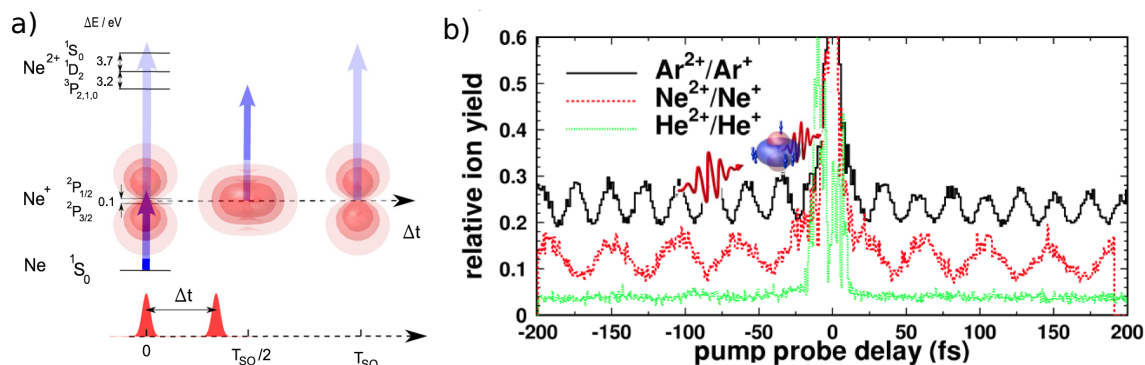


Abbildung 3.23: Messung von Elektronenbewegung in Atomen durch sequentielle Vielphotoneionisation [Wörner und Corkum 2011b]. a) Schematische Darstellung der tiefstliegenden Energieniveaus von Ne, Ne⁺ und Ne²⁺. Multiphotoneionisation ist durch blaue Pfeile dargestellt und die zwei zeitverzögerten Laserpulse durch rote Gaussverteilungen. Die roten Wolken stellen die elektronische Lochdichte (s. Text) dar. b) Experimentelle Ionenausbeuten als Funktion der Zeitverzögerung zwischen den beiden Laserpulsen [Fleischer et al. 2011].

Die Vielphotoneionisation von Neon durch einen um 800 nm zentrierten 8-fs Puls mit einer Intensität von $2.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ erzeugt Ne⁺ in einer kohärenten Überlagerung der beiden Spin-Bahn-Komponenten ²P_{3/2} und ²P_{1/2} des elektronischen Grundzustandes. Unmittelbar nach der Einwirkung dieses Laserpulses ist die Wahrscheinlichkeitsdichte des fehlenden Elektrons (auch ‐Lochdichte‐ genannt) parallel zur Polarisation des Laserpulses ausgerichtet. Diese in Bild 3.23a dargestellte Lochdichte ist jedoch nicht stationär sondern unterliegt periodischen Änderungen mit einer Periode $T_{SO} = h/\Delta E$, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und ΔE das Energieintervall zwischen den beiden Spin-Bahn-Komponenten darstellt. Für Ne⁺ ergibt sich $T_{SO} = 42.7 \text{ fs}$. Die zeitliche Veränderung der Lochdichte kann nun durch einen zweiten, zeitverzögerten Laserpuls, der Ne⁺ ein zweites mal ionisiert, nachgewiesen werden [Wörner und Corkum 2011b]. Dieser zweite Ionisationsschritt erzeugt Ne²⁺. Die zeitliche Veränderung der Lochdichte moduliert die Wahrscheinlichkeit für diesen zweiten Ionisationsschritt, was sich experimentell durch eine Modulation des gemessenen Ne²⁺-Signals als Funktion des zeitlichen Abstands der beiden Laserpulse (‐pump-probe delay‐, Bild 3.23b) beobachten lässt [Fleischer et al. 2011]. Bild 3.23b zeigt die experimentellen Ergebnisse für Helium, Neon und Argon. In Helium ist keine Modulation zu erkennen, da der Grundzustand von He⁺ keine Spin-

Bahn-Aufspaltung besitzt. In Argon ist die gemessene Oszillation schneller als in Neon, da die Spin-Bahn-Aufspaltung mit zunehmender Kernladungszahl zunimmt (relativistischer Effekt). Oszillationen sind in Bild 3.23b sowohl bei positiven wie auch bei negativen Zeitabständen zu beobachten, weil zwei identische Laserpulse verwendet wurden.

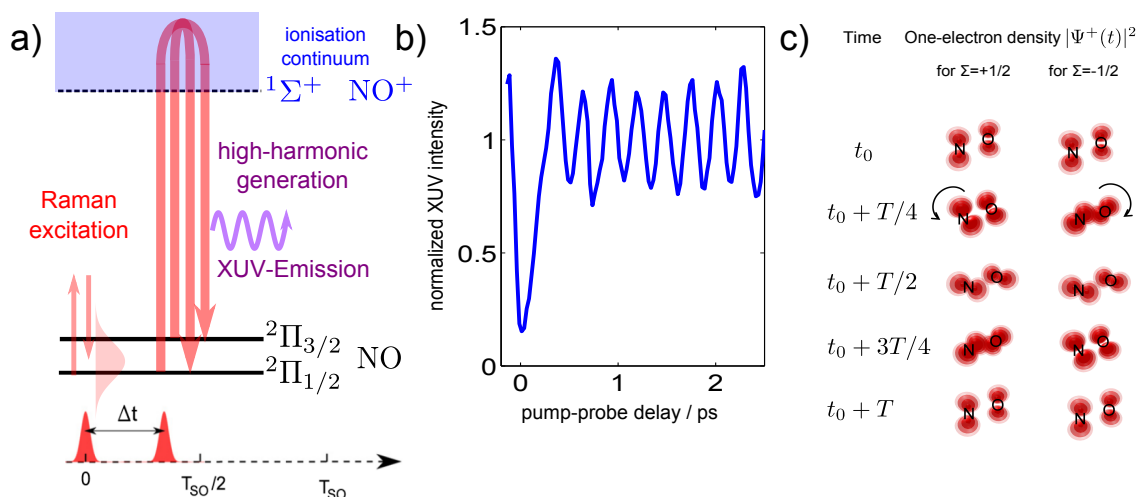


Abbildung 3.24: Messung der Elektronenbewegung in einem Molekül [Kraus et al. 2013]. a) Schematische Darstellung des Experiments mit Raman-Anregung einer kohärenten Überlagerung von zwei Spin-Bahn-Zuständen in Stickoxid (NO) und zeitaufgelöste Messung durch Erzeugung hoher Harmonischer (engl. high-harmonic generation). b) Gemessene Intensität der hohen Harmonischen als Funktion der Zeitverzögerung zwischen den Laserpulsen. c) Schematische Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte des ungepaarten Elektrons als Funktion der Zeit in Einheiten der Periode $T = h/\Delta E$.

Die Untersuchung von Elektronendynamik in neutralen Molekülen ist mit der im letzten Abschnitt diskutierten Methode nicht möglich. Die Erzeugung von Elektronenbewegung in neutralen Molekülen kann jedoch über eine sogenannte Raman-Anregung erfolgen. Ein um 800 nm zentrierter 60-fs Laserpuls mit einer Intensität von $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ erzeugt in Stickoxid (NO) eine kohärente Überlagerung der beiden Spin-Bahn-Komponenten des elektronischen Grundzustandes [Kraus et al. 2013]. Die zeitliche Entwicklung dieses dynamischen Zustandes kann durch die Einwirkung eines zeitlich verzögerten Laserpulses (800 nm, 30 fs, $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) gemessen werden. Der zeitlich verzögerte Laserpuls erzeugt sog. hohe Harmonische, d.h. ungerade ganzzahlige Vielfache der eingestrahlten Frequenz, die sich bis ins Extremultraviolette (engl. "XUV") erstrecken. Die experimentelle Beobachtung (Bild 3.24b) zeigt, dass die Intensität die-

ser Strahlung periodisch von der zeitlichen Verzögerung des zweiten Laserpulses abhängt. Diese periodische Modulation spiegelt die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsdichte des ungepaarten Valenzelektrons von NO wider, wie in Bild 3.24c dargestellt ist.

3.3.5 Konkurrenz-Methoden

Bei diesen Methoden wird eine Reaktionsgeschwindigkeit relativ zu einer bereits bekannten gemessen, und zwar durch Vergleich von Ausbeuten. Die prinzipielle Gleichung lautet



$$\frac{k_B}{k_C} = \frac{\text{Ausbeute B}}{\text{Ausbeute C}} \quad (3.71c)$$

Bei Kenntnis von k_C lässt sich k_B durch Messung eines Verhältnisses von Ausbeuten bestimmen.

Fluoreszenzumschaltung (nach Weller und Förster)

Durch Messung der Phasenverschiebung des Fluoreszenzlichtes bei periodischer Anregung lassen sich Fluoreszenzlebensdauern ziemlich leicht bestimmen. Das erlaubt indirekt die Messung von schnellen Reaktionen in angeregten Elektronenzuständen. Dies zeigt das in Bild 3.25 schematisch dargestellte Beispiel.

β -Naphthol zeigt eine UV-Fluoreszenz $h\nu'$ nach Anregung mit $h\nu$. Die Geschwindigkeitskonstante k_{F1} wird durch die physikalische Messung der Phasenverschiebung des Fluoreszenzlichtes bestimmt (Phasenfluorimeter).

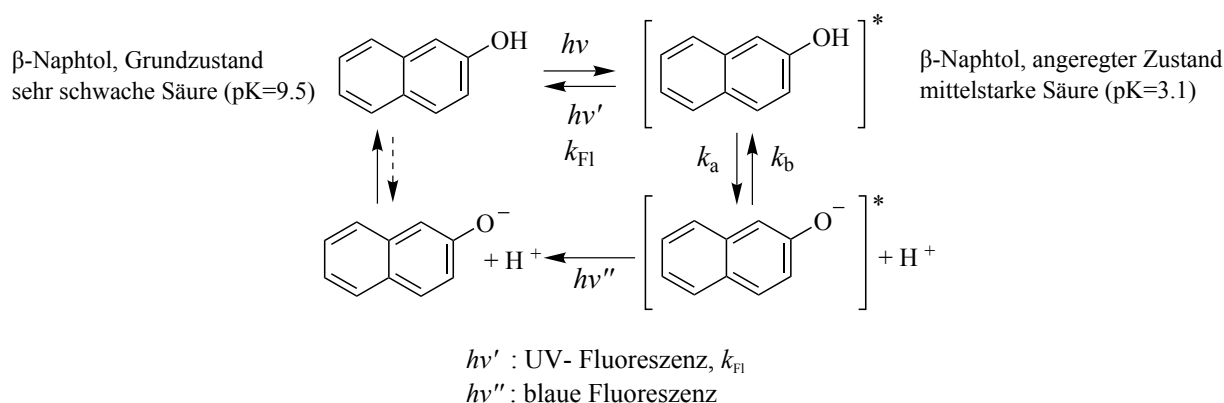
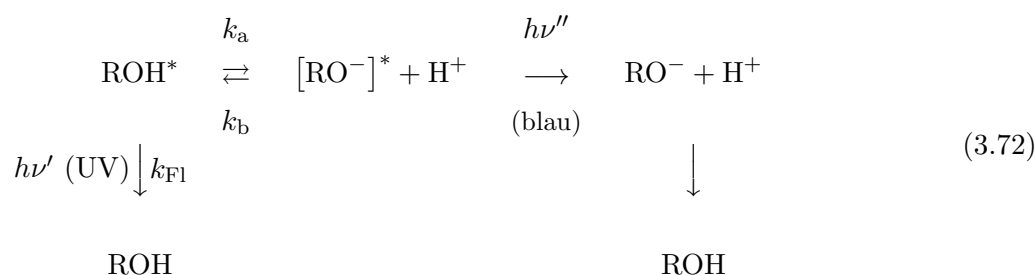


Abbildung 3.25: Schema der Fluoreszenzumschaltung in β -Naphthol.

Die Konkurrenzreaktionen für ROH* folgen dem einfachsten kinetischen Schema:



Wenn die Rückreaktion zur Protolyse von ROH* vernachlässigbar ist, also bei kleinen Protonenkonzentrationen, gilt

$$k_b [\text{RO}^-]^* [\text{H}^+] \ll k_a [\text{ROH}^*] \quad \text{für } [\text{H}^+] \rightarrow 0 \quad (3.73)$$

$[\text{H}^+]$ muss trotzdem so gross sein, dass im Grundzustand hauptsächlich ROH vorliegt. Somit kann für die Abnahme von $[\text{ROH}^*]$ approximativ die folgende Differentialgleichung aufgestellt werden:

$$-\frac{d[\text{ROH}^*]}{dt} = (k_a + k_{F1}) [\text{ROH}^*] \quad (3.74)$$

Also gilt für das Verhältnis der Intensitäten I der blauen Fluoreszenz und der UV-Fluoreszenz:

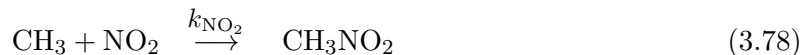
$$\frac{I_{\text{blau}}}{I_{\text{UV}}} = \frac{k_a}{k_{F1}} \quad (3.75)$$

Die phasenfluorimetrischen Messungen ergeben $k_{F1} = 9.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Mit dieser Kenntnis lässt sich k_a aus dem Verhältnis $I_{\text{blau}}/I_{\text{UV}}$ bestimmen, nämlich (bei 25°C): $k_a = 4.07 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Neben der durch T -Sprung bestimmten Neutralisation in Wasser (Kap. 3.3.2) war dies eines der ersten Beispiele der Messung einer sehr schnellen Säure-Base Reaktion [Weller 1951].

Konkurrenzreaktionen bei Radikalen

Dasselbe Radikal kann mit mehreren Partnern reagieren, zum Beispiel



Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{NO} sei tabelliert. Man misst alsdann die Verhältnisse der entsprechenden Reaktionsausbeuten:

$$\frac{n_{\text{CH}_3\text{NO}}}{n_{\text{CH}_3\text{NO}_2}} = \frac{k_{\text{NO}} [\text{CH}_3]_t [\text{NO}]}{k_{\text{NO}_2} [\text{CH}_3]_t [\text{NO}_2]} = \frac{k_{\text{NO}} [\text{NO}]}{k_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]} \quad (3.79)$$

$$\frac{n_{\text{CH}_3\text{NO}}}{n_{\text{CH}_3\text{Cl}}} = \frac{k_{\text{NO}} [\text{CH}_3]_t [\text{NO}]}{k_{\text{ClNO}} [\text{CH}_3]_t [\text{ClNO}]} = \frac{k_{\text{NO}} [\text{NO}]}{k_{\text{ClNO}} [\text{ClNO}]} \quad (3.80)$$

Es braucht also nur eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante absolut bekannt zu sein (z.B. k_{NO}). In diesen Ergebnissen wird angenommen, dass die stabilen Reaktionspartner NO, NO₂ und ClNO im Überschuss mit praktisch konstanter Konzentration vorliegen. Die unbekannt Konzentration $[\text{CH}_3]_t$ kürzt sich in diesen Ausdrücken heraus.

Analoge Überlegungen gelten auch für andere Systeme mit entsprechenden Abänderungen. Hat man aber eine bimolekulare Reaktion des Methylradikals mit sich selbst zu berücksichtigen, muss man explizit die zeitabhängige Konzentration von CH₃ mit einer Integration über die Reaktionszeit einführen:



$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_{\text{rek}} [\text{CH}_3]^2 \quad (3.81\text{b})$$

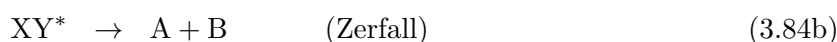


$$\frac{d[\text{CH}_3\text{X}]}{dt} = k_{\text{CH}_3\text{X}} [\text{CH}_3] [\text{X}] \quad (3.82\text{b})$$

$$\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n_{\text{CH}_3\text{X}}} = \frac{\int_0^\infty k_{\text{rek}} [\text{CH}_3]^2 dt}{\int_0^\infty k_{\text{CH}_3\text{X}} [\text{CH}_3] [\text{X}] dt} \quad (3.83)$$

Chemische Aktivierung und Konkurrenz-Methoden

Neben der Erzeugung hochangeregter reaktiver Moleküle und Radikale durch thermische Aufheizung in Stosswellen, durch Lichtabsorption (mit einem Lichtquant in der gewöhnlichen Photochemie und Blitzlichtphotolyse) oder durch IR-Vielphotonenanregung gibt es auch die Möglichkeit der "chemischen Aktivierung". Hier werden in einem ersten Schritt reaktive Teilchen durch eine chemische Reaktion erzeugt. Die folgenden Reaktionen dieser reaktiven Moleküle werden oft mit Hilfe von Konkurrenzreaktionen ausgewertet, wobei besonders auch die Stossdesaktivierung der angeregten Moleküle als eine der Konkurrenzreaktionen eingesetzt wird. Das allgemeine Schema besteht aus folgenden Reaktionstypen mit hoch angeregtem, "chemisch aktiviertem" XY*



Man bestimmt das Verhältnis der Zerfallsprodukte A+B zur Stabilisierung im XY Molekül als Funktion der Konzentration [M].

Ein bekanntes Beispiel ist die Erzeugung hoch angeregter bicyklischer Verbindungen mit anschließenden Eliminierungsreaktionen, mit dem Ziel, die Geschwindigkeit intramolekularer Energiewanderungsprozesse zu bestimmen [Rynbrandt, Rabinovitch 1971]. Die Reaktionen sind in Abbildung 3.26 gezeigt. Es werden photochemisch erzeugte Methylenmoleküle CD_2 an Doppelbindungen angelagert.

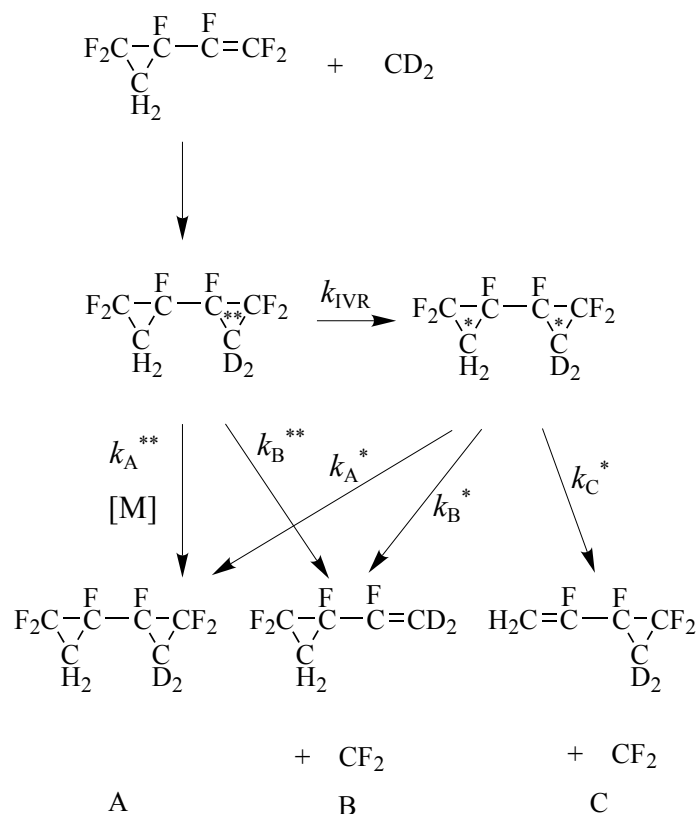


Abbildung 3.26: Chemische Aktivierung zur Erzeugung eines hochangeregten Bicyklus. ** bezeichnet eine Energielokalisierung im Dreiring (siehe Text).

Durch Analyse der Produktausbeuten in den Reaktionskanälen A, B und C als Funktion der Konzentration $[\text{M}]$ des Stosspartners, werden Aussagen über die Geschwindigkeit intramolekularer Schwingungsenergieumverteilung ('intramolecular vibrational redistribution', k_{IVR}) gewonnen. Hierbei wird angenommen, dass die chemische Bindungsenergie zunächst in einem Dreiring lokalisiert ist (in Abbildung 3.26 mit (**)) markiert), der bevorzugt aus der Position CF_2 eliminiert. Nimmt man weiterhin an, dass k_{A}^{**} und k_{A}^* ungefähr proportional zur Stosshäufigkeit sind (siehe Kap. 4), so ergeben sich Werte für $k_{\text{IVR}} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Ähnliche Untersuchungen an vergleichbaren Systemen ergaben ähnliche Größenordnungen für k_{IVR} [Doering et al. 1968, Setser 1972,

Holmes, Setser 1975]. Es verbleiben jedoch prinzipielle Fragen, ob eine solch einfache Analyse der Schwingungsenergieumverteilung überhaupt gerechtfertigt ist und ob k_{IVR} auch durch Stösse mit M beeinflusst wird, also in Wahrheit von $[M]$ abhängt. In einer neueren Untersuchung wurden mittels chemischer Aktivierung hoch schwingungsangeregter Sauerstoffmoleküle erzeugt und ihre Relaxation in Stössen mit O_3 und anderen Stosspartnern untersucht [Mack et al. 1997]. Diese Studie kombiniert Laserblitzlichtphotolyse mit chemischer Aktivierung, wobei die Schwingungsanregung des Produkts O_2 mittels zeitaufgelöster, laserinduzierter Fluoreszenz nachgewiesen wird. Ein Laserblitz mit einer Wellenlänge von 532 nm erzeugt aus reinem Ozon Sauerstoffatome mit hoher Translationsenergie. In einem chemischen Aktivierungsschritt reagieren diese mit Ozon und bilden hoch schwingungsangeregten ($v'' \gg 1$) Sauerstoff $O_2(\tilde{X}^3\Sigma_g^-, v'')$. Dieser Aktivierungsschritt ist mit $k = 3.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ etwa eine bis zwei Grössenordnungen schneller als die nachfolgende Desaktivierung der hoch schwingungsangeregten Sauerstoffmoleküle durch Stösse.

3.3.6 Linienform-Methoden

Linienformen in Spektren sind gelegentlich mit kinetischen Prozessen verknüpft. Die mathematische Verknüpfung von Energiespektren und zeitabhängigen Phänomenen erfolgt prinzipiell über eine Fouriertransformation. Allerdings muss man bei der Interpretation von Energiespektren im Hinblick auf zeitabhängige Phänomene größte Vorsicht walten lassen. Die Zusammenhänge sind nicht immer einfach und eindeutig. Hier sollen nur zwei relativ unproblematische Methoden besprochen werden, die sehr häufige Anwendung finden. Auf die allgemeinen Zusammenhänge kommen wir auch später nochmals zu sprechen (Kap. ??).

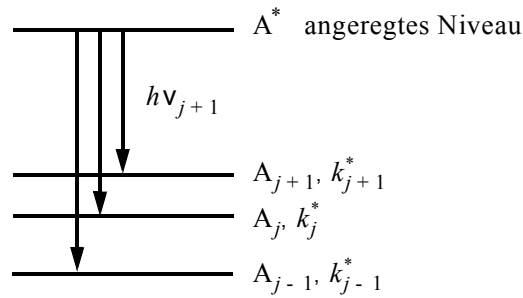
Linienbreite und exponentieller Zerfall

Die spontane Emission eines jeden angeregten Systems (Bild 3.27) führt zur sogenannten *natürlichen* Linienbreite.



Für die Besetzung des angeregten Niveaus gilt die Beziehung

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = \sum_j k_j^* [A^*] = k [A^*] \quad (3.86)$$

Abbildung 3.27: Spontane Emission von A^* in mehrere Endzustände j .

Die spontane Emission verläuft exponentiell nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung:

$$[A^*] = [A^*]_0 \exp\left(-t \sum_j k_j^*\right) \quad (3.87)$$

In der Regel bestimmt man die Geschwindigkeitskonstante

$$k = \sum_j k_j^* \quad (3.88)$$

aus dem Zeitgesetz für die verschwindenden angeregten Zustände A^* und die individuellen Konstanten k_j^* gemäss den Prinzipien aus Kap. 3.3.5 und dem entsprechenden Bruchteil der beobachteten Emissionen

$$k_j^* = k \frac{p_j^*(\nu_j)}{\sum_j p_j^*(\nu_j)} \quad (3.89)$$

wobei $p_j^*(\nu_j)$ die Wahrscheinlichkeit der Emission bei der Frequenz ν_j ist. Zwischen der vollen Halbwertsbreite im Absorptionsspektrum, das heisst der Breite bei halber Höhe ("FWHM", für englisch "full width at half maximum") (siehe Bild 3.28)

$$\Gamma = \sum_j \Gamma_j \quad (3.90)$$

und der Geschwindigkeitskonstanten k besteht folgender Zusammenhang:

$$k = \frac{2\pi\Gamma}{h} = 2\pi c\tilde{\Gamma} = 2\pi\Delta\nu \quad (3.91)$$

$\tilde{\Gamma}$ ist die Linienbreite in den spektroskopisch gebräuchlichen Wellenzahlen (z.B. in cm^{-1}) und $\Delta\nu$ die Frequenzbreite. Das Spektrum als Funktion der Energie besteht aus einer *Lorentzfunktion*:

$$L(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.92a)$$

$$L_{\max} = (\pi\Gamma/2)^{-1} \quad (3.92b)$$

Für den energieabhängigen Absorptionsquerschnitt im Absorptionsspektrum nach Lambert-Beer ergibt sich also

$$\sigma = \sigma_{\max} \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.93)$$

Die Umrechnung auf die Frequenz ν erfolgt mit $E = h\nu$. Ein solches Spektrum mit Halbwertsbreite ist in Bild 3.28 gezeigt.

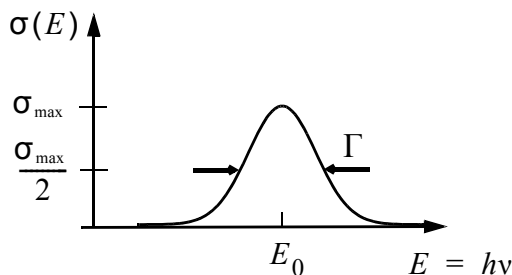


Abbildung 3.28: Illustration einer Linienform eines Absorptionsspektrums mit voller Halbwertsbreite Γ (FWHM).

Ein ganz entsprechendes Gesetz gilt für das Energiespektrum, wenn eine chemische Zerfallsreaktion des angeregten Moleküls auftritt, die einem exponentiellen Gesetz folgt.



Solche photochemischen Zerfallsreaktionen mit einer ausgeprägten Lorentzlinienform für gut getrennte Absorptionslinien bezeichnet man wegen ihrer Erkennung “im Voraus” durch die Linienverbreiterung im Spektrum als Prädissoziation. Ein wichtiges Beispiel für die Photochemie der oberen Erdatmosphäre ist die Prädissoziation von Sauerstoff im Bereich der Schumann-Runge-Absorptionsbanden im UV oberhalb etwa 50000 cm^{-1} (nach den Entdeckern Übergang vom Grundzustand $^3\Sigma_g^-$ in den angeregten Zustand O_2^* , $^3\Sigma_u^-$).



Dies ist die Quelle der Sauerstoffatome, die mit dem Luftsauerstoff Ozon bilden



Für die Linienbreiten der Schumann-Runge-Banden findet man eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit vom Schwingungszustand im angeregten Elektronenzustand. So findet man für

- $v = 1$, $\tilde{\Gamma}_1 \simeq 0.9 \text{ cm}^{-1}$ und $k_1 = 1.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$
- $v = 4$, $\tilde{\Gamma}_4 = 4 \text{ cm}^{-1}$ und $k_4 = 7.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$
- $v = 15$, $\tilde{\Gamma}_{15} = 0.8 \text{ cm}^{-1}$ und $k_{15} = 1.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

(siehe [Ackermann et al. 1979, Cheung et al. 1989]). In diesem Beispiel nimmt also die Linienbreite und die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante mit wachsender Schwingungsanregung zunächst

zu und dann wieder ab. Es gibt auch eine relativ geringfügige Abhängigkeit vom Rotationszustand. Prinzipiell wäre auch hier der bisher noch nicht genau untersuchte Isotopeneffekt (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) von Interesse, insbesondere in Anbetracht noch ungeklärter Abweichungen der O-Isotopenverteilungen im atmosphärischen Ozon von der durchschnittlichen Isotopenverteilung. Linienbreitenmessungen eignen sich gut zur Bestimmung extrem schneller Zerfallsprozesse. Wenn man ausserdem die Produktausbeuten für alle möglichen primären Reaktionsprodukte quantitativ (aber ohne Zeitauflösung) bestimmen kann, so erhält man mit Hilfe der Auswertung nach der Methode der Konkurrenzreaktionen alle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Zerfallsprozesse.

Andere Ursachen der Linienverbreiterung: Dopplereffekt, Dopplerverbreiterung und Druckverbreiterung

Ein ganz offensichtliches Problem bei der Auswertung von Linienbreiten im Hinblick auf kinetische Prozesse besteht darin, dass Linienbreiten alle möglichen Ursachen haben können, nicht nur kinetische. Eine triviale Ursache ist zum Beispiel eine mangelhafte Experimentiertechnik, die zu breiten Linien wegen schlechter spektraler Auflösung führt. Selbst wenn die experimentelle, spektroskopische Auflösung wesentlich besser ist als zur genauen Vermessung der Linienformen und -breiten mindestens nötig ist, gibt es dennoch physikalische Ursachen für Linienbreiten, die nicht auf reaktionskinetischen Vorgängen beruhen.

Eine solche Ursache für Linienbreiten in Gasen ist der Dopplereffekt. Moleküle, die sich mit einer Geschwindigkeit v auf die Lichtquelle hin bewegen, absorbieren bei einer anderen Frequenz ν , als Moleküle in Ruhe oder Moleküle, die sich von der Lichtquelle weg bewegen. Der Effekt ist auch für Schallwellen im täglichen Leben als akustisches Phänomen bekannt und leicht wahrnehmbar. Der Dopplereffekt führt zu einer gaußschen Linienform mit einer Halbwertsbreite $\Delta\nu_D$ (FWHM), die durch folgende Gleichungen gegeben ist:

$$\sigma_G(\nu) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{c^2(\nu - \nu_0)^2}{v_w^2 \nu_0^2}\right) \quad (3.97a)$$

$$\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} = \frac{\Delta\tilde{\nu}_D}{\tilde{\nu}_0} = \frac{\Gamma_D}{E_0} = \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{c^2 m}} \approx 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{(T/\text{K})}{(m/\text{u})}} \quad (3.97b)$$

Hierbei ist $\sigma_G(\nu)$ der Absorptionsquerschnitt, c die Lichtgeschwindigkeit, v_w die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Moleküle bei einer Maxwell-Boltzmann Verteilung (s. Kap. 4), k ist hier die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, m die Molekülmasse

und ν_0 ist die Linienfrequenz am Maximum. Aus der praktischen Gleichung (3.97b) ganz rechts erhält man direkt $\Delta\nu_D/\nu_0$, wenn man T in Kelvin einsetzt und die Molekülmasse in u. Wegen der gaußschen Linienform lässt sich dieser Effekt bei guter Auflösung von der natürlichen Lorentzlinienform aufgrund exponentieller Zerfallsprozesse trennen und beide separat bestimmen. Wenn die Dopplerbreite jedoch gross gegenüber der natürlichen Breite ist, lässt sich die natürliche Linienbreite praktisch nicht mehr bestimmen. Für das oben erwähnte Beispiel der Schumann-Runge-Banden ergibt sich bei $\tilde{\nu}_0 = 52000 \text{ cm}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$ und mit $m \simeq 32 \text{ u}$ eine Dopplerbreite von $\Delta\tilde{\nu}_D \simeq 0.114 \text{ cm}^{-1}$. Das ist deutlich kleiner als die oben erwähnten Prädissoziationslinienbreiten, die deshalb quantitativ ermittelt werden können. Für das Iodatomspektrum bei 7603 cm^{-1} ergibt sich ein ganz anderes Bild. Die natürliche Lebensdauer für spontane Lichtemission



ist $\tau = 14 \text{ ms}$, $k = 71.49 \text{ s}^{-1}$ und $\tilde{\Gamma} = k/(2\pi c) = 3.79 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$. Die Dopplerbreite dieses Überganges ist bei 300 K $\Delta\tilde{\nu}_D = 0.0084 \text{ cm}^{-1} \gg \tilde{\Gamma}$. Unter diesen Bedingungen lässt sich $\tilde{\Gamma}$ praktisch nicht mehr aus der Messung der Linienform und -breite ermitteln.

Eine andere Ursache für Linienbreiten ist die Stossverbreiterung durch Stösse mit einem Partner M

$$\Gamma_{\text{Stoss}} = \frac{k_{\text{eff}} h}{2\pi} \quad (3.99a)$$

$$k_{\text{eff}} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \langle \sigma_{\text{eff}} \rangle [\text{M}] \quad (3.99b)$$

σ_{eff} ist der effektive Stossquerschnitt und μ die reduzierte Masse für den Stoss von A mit M ($\mu = m_A m_M / (m_A + m_M)$). Die Stossverbreiterung ist auch eine Art Lebensdauererweiterung aufgrund eines kinetischen Prozesses scheinbar erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k_{eff} . Sie führt zu einer Linienbreite, die linear von $[\text{M}]$ abhängt und deshalb prinzipiell separat bestimmt werden kann. Wenn jedoch Γ_{Stoss} unter den experimentell erreichbaren Bedingungen stets wesentlich grösser ist als die natürlichen oder Prädissoziationslinienbreiten, können diese praktisch nicht mehr aus den Linienformmessungen bestimmt werden. Im allgemeinen Fall sind Linienformen bei erhöhten Drücken noch eine wesentlich kompliziertere Funktion des Druckes als hier diskutiert. In kondensierten Phasen gibt es noch zahlreiche weitere Mechanismen der Linienverbreiterung und andere Komplikationen, so dass man bei der erwähnten Auswertung höchste Vorsicht walten lassen muss.

Magnetische Resonanz und chemischer Austausch

Wir betrachten als Beispiel die einfache Reaktion



Wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr klein ist, kann man jedem Isomeren ein NMR-Spektrum mit einer bestimmten chemischen Verschiebung zuordnen. Man denke zunächst an das unterschiedliche Spektrum der Methylprotonen in den verschiedenen Isomeren oder Konformeren eines in der Abbildung 3.29 gezeigten Amids.

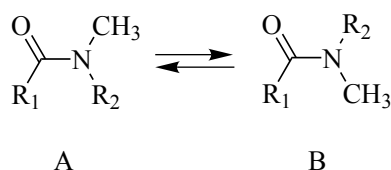


Abbildung 3.29: Chemischer Austausch in Methylprotonen von Isomeren eines Amids, $R_2=CH_3$ entspricht dem symmetrischen Austausch.

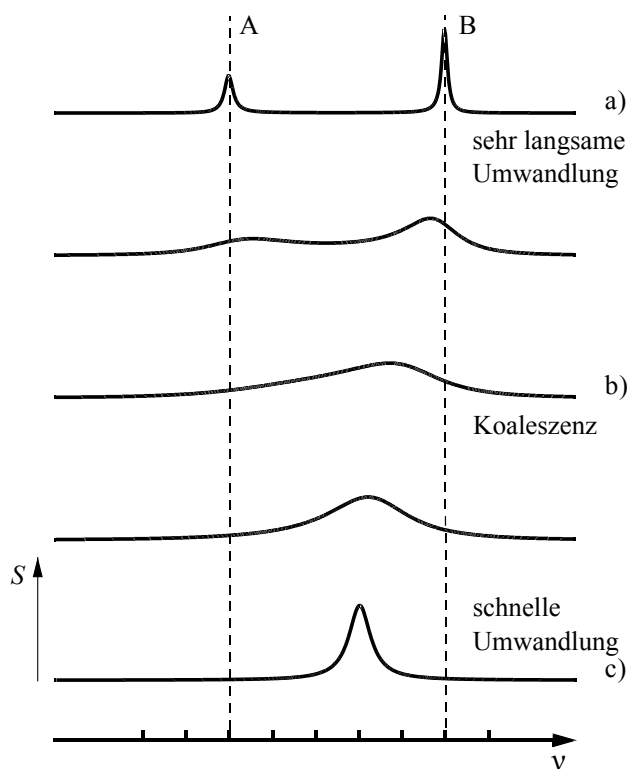


Abbildung 3.30: NMR und chemischer Austausch (Absorptionssignal S): a) Langsame Reaktion, tiefe Temperatur bzw. kein Katalysator; b) mässige Reaktionsgeschwindigkeit; c) schnelle Reaktion, hohe Temperatur bzw. mit Katalysator.

Die Beschleunigung der Reaktion durch eine Temperaturerhöhung führt zu "Koaleszenz" (Zusammenfallen der Linien) und bei hoher Temperatur schliesslich zu einer einzigen, scharfen Linie. Wenn die Reaktion nicht elementar ist, sondern z.B. durch einen Katalysator beschleunigt wird, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Konzentration des Katalysators bei konstanter Temperatur variieren (Bild 3.30).

3.3.7 Molekülstrahlkinetik

Mit dieser Technik werden Wirkungsquerschnitte von bimolekularen Reaktionen bestimmt. Man untersucht Stösse zwischen Teilchen, Elementarreaktionen im wahren Sinne, und analysiert die Produkte.

Absorptionsexperiment, Streukammer und Wirkungsquerschnitt σ

Ein Molekülstrahl von Molekülen A mit der Intensität I_0 wird durch eine kleine Öffnung auf eine Streukammer mit dem Gas B gerichtet, dessen Druck und Konzentration durch permanente Gaszufuhr konstant gehalten werden, um den Verlust durch die Öffnung auszugleichen. Der Rest der Apparatur wird durch ein Vakuumsystem auf sehr geringem Druck ($p \approx 0$) gehalten. Der Teilchendetektor misst die austretende Intensität I des Gasstrahls A (Bild 3.31).

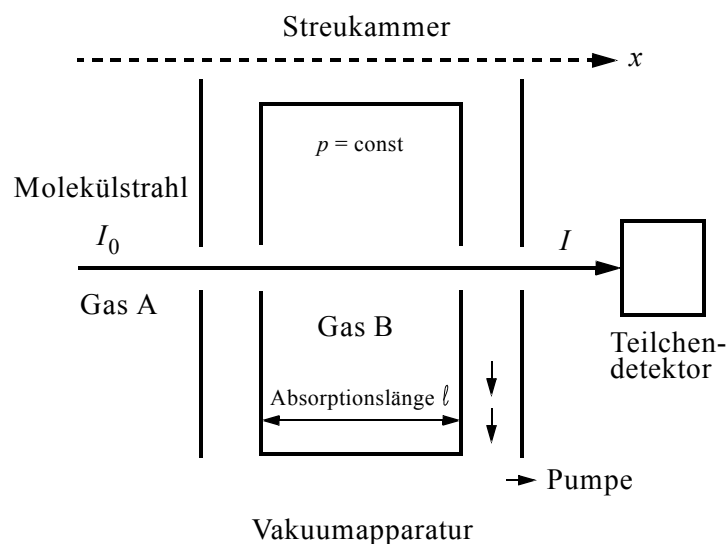


Abbildung 3.31: Schema einer Streukammer.

Die mathematische Beschreibung verwendet zunächst die Intensität I des Molekülstrahls

$$I = v_A C_A \quad (3.101)$$

mit der Geschwindigkeit v_A der Moleküle A und ihrer Konzentration C_A als Teilchenzahldichte. $I_0 = v_A C_A^0$ ist die einfallende Anfangsintensität (Teilchenzahl $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) und C_A^0 ist die Dichte der Teilchen A (Teilchenzahl/ cm^3) im einfallenden Molekülstrahl. Das streuende Gas B in der Kammer soll im Vergleich zum Molekülstrahl der Teilchen A ruhen, seine thermische Geschwindigkeit v_B sei viel kleiner als die Geschwindigkeit der Teilchen im Strahl, also $v_B \simeq 0$. Die Veränderung der Intensität des Strahles während seines Weges durch die Streukammer wird durch folgende, dem Lambert-Beerschen Gesetz analoge Beziehung beschrieben:

$$-dI' = \sigma I' C_B dx \quad (3.102)$$

Die differentielle Abnahme $-dI'$ der Intensität I' des Molekülstrahls am Ort $x = v_A C_A'$ ist proportional zu I' und zur Konzentration C_B der streuenden Gasmoleküle B sowie zum differentiellen Absorptionsweg dx mit der Proportionalitätskonstanten σ (Wirkungsquerschnitt für die Absorption von A bei Stößen mit B). Die Integration liefert:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma C_B \ell \quad (3.103)$$

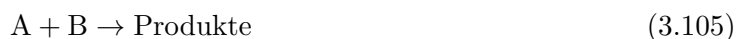
oder

$$\sigma = \frac{1}{C_B \ell} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.104)$$

Aus diesem Wirkungsquerschnitt lässt sich die Geschwindigkeitskonstante berechnen, wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden.

Spezifische bimolekulare Geschwindigkeitskonstante

Wir betrachten das Beispiel



Für diese Reaktion gelte zunächst vereinfachend die Annahme, dass jede Absorption auf demselben reaktiven Prozess beruhe. Dann gilt für die Konzentration von A

$$-\frac{dC_A}{dt} = k(E_t) C_A C_B = k(v_r) C_A C_B \approx k(v_A) C_A C_B \quad (3.106)$$

Wir nehmen hier vereinfachend an, dass die relative Stossenergie E_t und die Relativgeschwindigkeit v_r beim Stoss gleich der Translationsenergie und entsprechend der Geschwindigkeit der Teilchen A ist. Eine genaue Betrachtung zeigt, dass stets die Grössen der Relativbewegung von A und B relevant sind. Also gilt:

E_t	Translationsenergie von A relativ zu B, das entspricht der Stossenergie
$v_r = \sqrt{2E_t/\mu} \approx v_A$	Relativgeschwindigkeit beim Stoss
$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$	Reduzierte Masse
C_i	Moleküldichtedichte, molekulare Konzentration

Man transformiert die Ortskoordinate auf die Zeitachse; die Abnahme von C_A entlang der Streukammer entspricht einer Abnahme mit der Zeit. Unter Verwendung von Gl. (3.101) und (3.102) erhält man:

$$-\frac{dI}{dx} = -\frac{d(C_A v_A)}{dx} = -v_A \frac{dC_A}{dx} = -\frac{dC_A}{dt} = \sigma C_A v_A C_B \quad (3.107)$$

v_A ist konstant. Durch Vergleich von Gl. (3.106) mit (3.107) erhält man:

$$k(E_t) C_A C_B = \sigma v_A C_A C_B \quad (3.108)$$

oder

$$k(E_t) = \sigma v_A = k(v_A) \quad (3.109a)$$

und

$$k(E_t) = \sigma \sqrt{2E_t/\mu} \quad (3.109b)$$

Wir haben hiermit also eine allgemeine theoretische Beziehung zwischen einem Wirkungsquerschnitt σ und einer Geschwindigkeitskonstanten k erhalten.

Anmerkung: In der Herleitung haben wir vereinfachend angenommen, dass die Teilchen B ruhen und eine sehr grosse Masse haben. Wichtig für den Stoss von A mit B ist aber in jedem Fall die relative Geschwindigkeit und die kinetische Energie der Relativbewegung.

Aufteilung in reaktive und nicht reaktive Stösse (einfachstes Experiment)

Wir betrachten das Beispiel



In der Kühlfalle wird HCl kondensiert (Bild 3.32) und dn_{HCl}/dt zum Beispiel durch Titration bestimmt. Für das Verhältnis der reaktiven Querschnitte zu allen Querschnitten gilt (F = Querschnittsfläche des Molekülstrahls):

$$\frac{\sigma_R}{\sigma_{\text{tot}}} = \frac{dn_{\text{HCl}}}{dt} \left\{ \frac{d(n_0 - n)}{dt} \right\}^{-1} = \frac{dn_{\text{HCl}}}{dt} \{F(I_0 - I)\}^{-1} \quad (3.111)$$

Die Messergebnisse dieses Experimentes lauten: $\sigma_{\text{tot}} = 77 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_R = 10 \text{ \AA}^2$. Die meisten Stösse führen also *nicht* zur Reaktion [Seidel 1965].

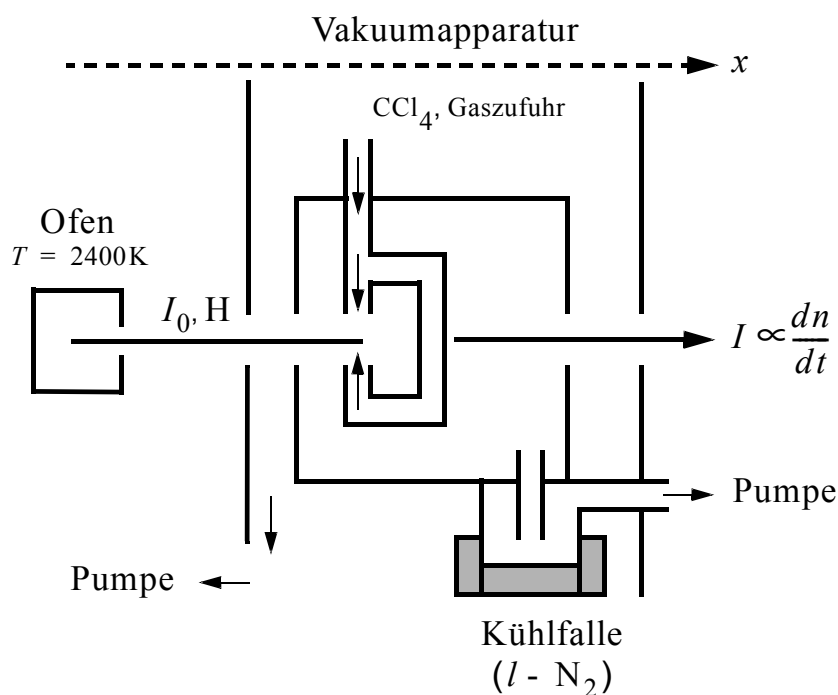
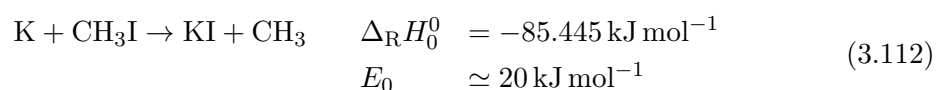


Abbildung 3.32: Schema des experimentellen Aufbaus (Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff, l-N₂).

Potentialfunktionen und Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes

Die Reaktionsquerschnitte σ_R sind nicht konstant, sondern hängen von der Stossenergie ab. Man unterscheidet mehrere Typen von Reaktionen:

- (i) Typ 1: Hier ist eine Aktivierungsenergie E_0 nötig, damit die Reaktion stattfinden kann. Bild 3.33 zeigt die entsprechende potentielle Energie der Wechselwirkung $V(r)$ der reagierenden Teilchen als Funktion einer Reaktionskoordinate r , die für grosse Abstände der Distanz zwischen den Reaktanden ($K + CH_3I$) oder den Produkten ($KI + CH_3$) entspricht (siehe auch Kap. 4). Wir betrachten die Reaktion [Bernstein 1982, Rulis, Bernstein 1972]:



Die potentielle Energie $V(r)$ als Funktion der Reaktionskoordinate r ist in Bild 3.33 dargestellt und die dazu gehörende Form der Reaktionsquerschnittes σ als Funktion der Energie E .

- (ii) Typ 2: Bei diesem Typus ist keine Aktivierungsenergie E_0 notwendig, was in Bild 3.34 für $V(r)$ gezeigt ist. Die Reaktion findet bei jeder Stossenergie statt.

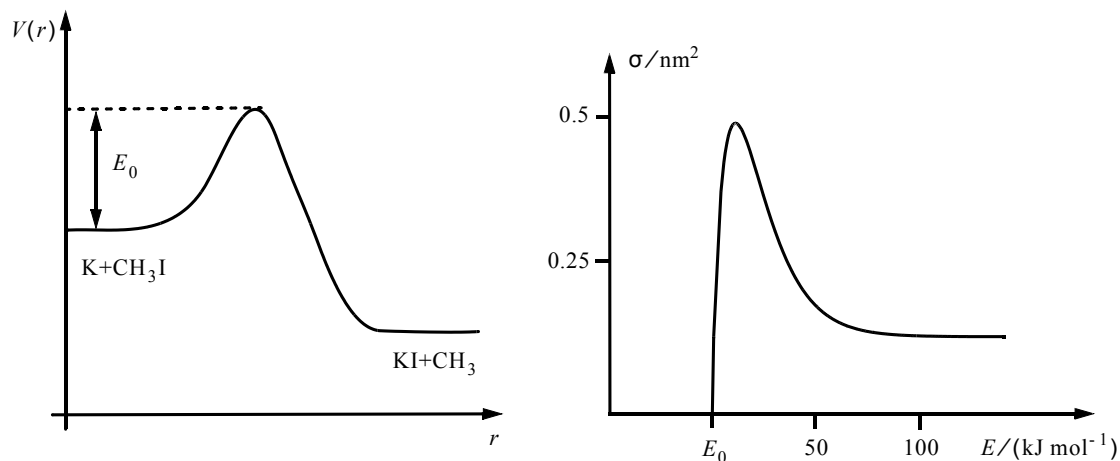


Abbildung 3.33: Links: Potentialfunktion $V(r)$ (qualitativ) als Funktion einer Reaktionskoordinate r . Rechts: Reaktionsquerschnitt σ als Funktion der Stossenergie für die Reaktion $K + CH_3I$ (gemessene Werte, schematisch). σ_0 ist ein Referenzwert zur Skalierung.

Der Querschnitt nimmt mit wachsender Energie stetig ab, in Bild 3.34 gezeigt für die Reaktionen:



Man stellt einen Isotopeneffekt fest (siehe Bild 3.34).

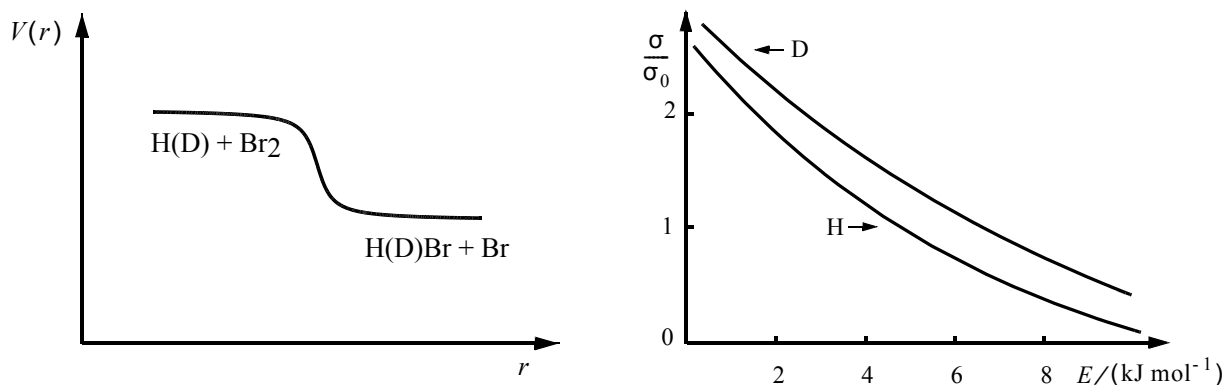


Abbildung 3.34: Links: Potentialfunktion $V(r)$ (qualitativ) als Funktion einer Reaktionskoordinate r für die Reaktion $H(D) + Br_2 \rightarrow H(D)Br + Br$. Rechts: Reaktionsquerschnitt σ als Funktion der Stossenergie E (gemessen, schematisch). σ_0 ist ein Referenzwert zur Skalierung.

- (iii) Typ 3: Diese Klasse von Reaktionen zeichnet sich durch eine ausgeprägte Abnahme des Reaktionsquerschnittes mit der Energie aus. Die Potentialfunktion zeigt ein tiefes Mini-

mum, das einer metastabilen Zwischenstufe entspricht. Im Beispiel von Bild 3.35 ist die Zwischenstufe HD_2^+ , die auch als stabiles Molekül (oder Molekülion) vorliegen kann.

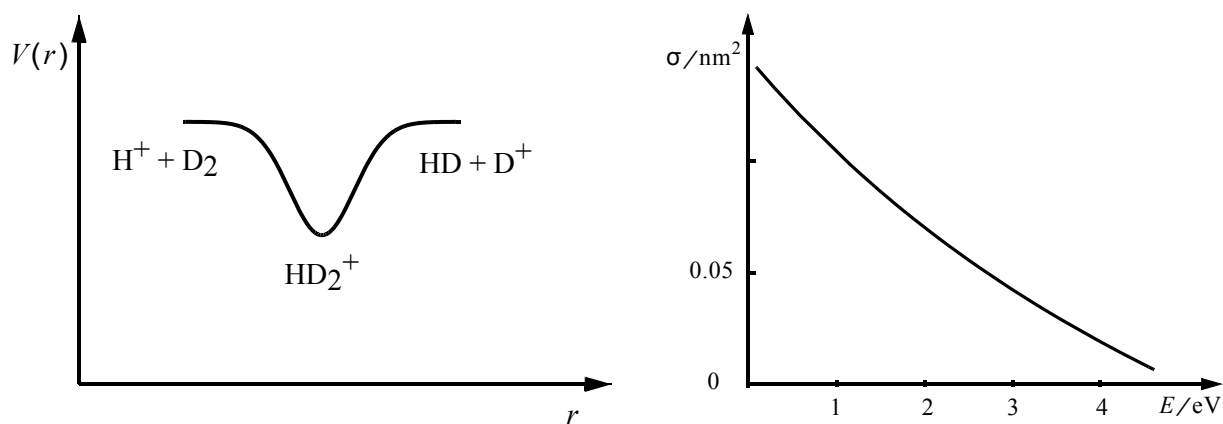


Abbildung 3.35: Links: Potentialkurve $V(r)$ für die Reaktion $\text{H}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}^+$, qualitativ. Rechts: Reaktionsquerschnitt σ als Funktion der Stossenergie E .

Das ist am Beispiel der folgenden Reaktionen in Bild 3.35 gezeigt:

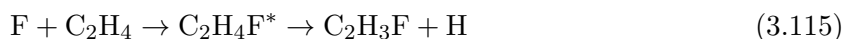


Die Energieabhängigkeit des Reaktionsquerschnittes allgemein und die Konsequenzen für die Theorie chemischer Reaktionen werden in Kapitel 4 noch ausführlicher diskutiert.

Winkelabhängigkeit und molekularer Mechanismus

Die Messung der Winkel- und Energieverteilung der Stossprodukte in ihrem Schwerpunktsystem liefert sehr detaillierte Informationen über die Natur der chemischen Reaktionen, anhand der folgenden drei Beispiele soll dies qualitativ gezeigt werden.

Die Winkelabhängigkeit der Stossprodukte für die Bildung von Fluorethylen [Farrar, Lee 1974, Lee, Shen 1980, Lee 1987, Faubel 1983] ist in Bild 3.36 gezeigt.



Jeder Punkt in einem solchen Diagramm gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Produktteilchen mit der Geschwindigkeit v unter dem Winkel θ zu finden. Der Abstand vom Kreuzungspunkt der Achsen gibt den Betrag der Geschwindigkeit der Produkte an, der Winkel θ die Richtung, unter der das Produkt (z.B. $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$) gefunden wird. Jede Linie gleicher Wahrscheinlichkeit wäre

mit einem Zahlenwert zu versehen (im Bild nur qualitativ gezeigt). Die Verteilung ist symmetrisch um $\theta = \pi/2$, dies deutet auf eine Komplexbildung hin. Dieser Zwischenkomplex scheint langlebig zu sein, er zerfällt erst nach mehreren Schwingungs- und Rotationsperioden. Es gibt keine Bevorzugung für einen Zerfall in die Einfallsrichtung der Stosspartner, wie es vielleicht für einen sehr kurzen Stoss zu erwarten wäre. Die Ergebnisse für die Reaktion



sind in Bild 3.36 dargestellt. Die Verteilung ist hier sehr asymmetrisch. Das ist ein Hinweis auf eine direkte Reaktion mit "Rückwärtsstreuung".

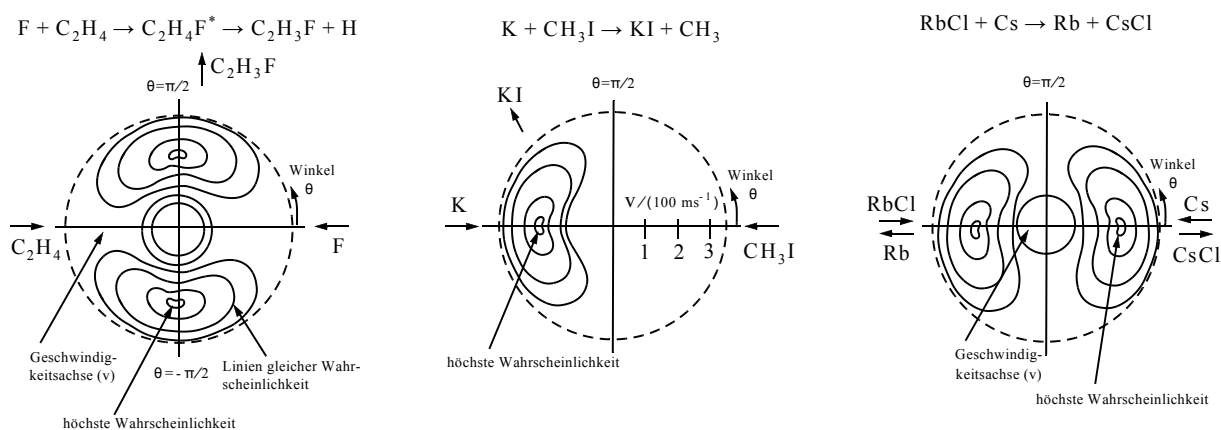


Abbildung 3.36: Winkelabhängigkeit der Stossprodukte für die Reaktionen $\text{F} + \text{C}_2\text{H}_4$ (Links), $\text{K} + \text{CH}_3\text{I}$ (Mitte) und $\text{RbCl} + \text{Cs}$ (Rechts).

Die Reaktion



wurde von Herschbach und Mitarbeitern ([Herschbach 1987] und dort zitierte Literatur) untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 3.63 dargestellt. Man findet Vorwärts- und Rückwärtssymmetrie. Es bildet sich vermutlich ein Komplex, der gerade etwa eine Rotationsperiode lang lebt. Es kann hier nicht im Detail erläutert werden, wie man aus der Auswertung von Molekülstrahl-experimenten zu solchen Schlussfolgerungen kommt. Es ist aber offensichtlich, dass diese Technik es erlaubt, die molekularen Mechanismen chemischer Elementarreaktionen in ihren feinsten Einzelheiten aufzuklären (vergl. [Fluendy, Lawley 1973]).