

Photodissoziation von CH_2J_2 und CHJ_3 bei 298 nm

Rudolf Nolte, Albert Seibert und Wolfhart Seidel

Physikalisch-Chemisches Institut der
Justus-Liebig-Universität Gießen

Z. Naturforsch. **38a**, 591–592 (1983);
eingegangen am 19. Februar 1983

Photodissociation of CH_2J_2 and CHJ_3 at 298 nm

Photofragmentation of CH_2J_2 and CHJ_3 by a pulsed laser beam ($\lambda = 298 \text{ nm}$) was analysed with respect to the fragment energies (TOF distribution). From the angular distribution of the fragments shape factors b were determined.

Mit einem Photofragmentspektrometer ähnlich dem von Kawasaki, Lee und Bersohn [1] wurde die Dissoziation von CH_2J_2 und CHJ_3 mit Laserphotonen der Wellenlänge $\lambda = 298 \text{ nm}$ untersucht im Hinblick auf die Flugzeitverteilung der Dissoziationsprodukte (Photofragmente) und auf die Abhängigkeit der Fragmentintensität von der Orientierung des \vec{E} -Vektors der Photonen zur Dissoziationsrichtung, ausgedrückt durch den Laborwinkel θ' ($\propto E$; Detektorachse) [2].

Ein gepulster Laserstrahl (Dyelasers Chromatix CMX-4, Farbstoff: Rhodamin 6 G (Merck, Darmstadt)) wurde senkrecht mit einem Molekularstrahl der zu dissoziierenden Substanz gekreuzt. Die Dissoziationsprodukte CH_2J aus CH_2J_2 bzw. J aus CHJ_3 wurden mit einem Quadrupol-Massenfilter (Extranuclear, Mod. 342-9), dessen Achse senkrecht auf den beiden Strahlen stand, nachgewiesen. Die Strahlkreuzung war 75 mm vom Zentrum des Massenfiterionisators entfernt. Die Signale vom Multiplier des Massenfiterionisators wurden in der in Abb. 1 schematisch dargestellten Weise aufbereitet. Nach zweimaliger Verstärkung konnten sie in einem Vielkanalanalysator mit Zählleinrichtung (Nicolet NIC 1170) registriert werden. Die wählbaren Kanalzeiten lagen bei $5 \mu\text{s}$.

Die Flugzeitverteilung der Photofragmente wurde bei festgehaltener \vec{E} -Vektororientierung entsprechend einem Laborwinkel $\theta' = 20^\circ$ aufgenommen. Die ermittelten Flugzeiten waren noch um die Verweilzeit der Ionen im Quadrupol zu korrigieren. Die Verteilung nach den korrigierten Flugzeiten τ_{kor} – das TOF-Spektrum – zeigt ein oder mehrere Maxima, je nachdem wie viele energetisch unterscheidbare Fragmentzustände bei der Dissoziation besetzt und im Detektor erfaßt werden können. Die TOF-Spektren wurden zur weiteren Auswertung in Verteilungen nach der Translationsenergie transformiert [3]. Jedem Flugzeitverteilungsmaximum entspricht dann eine Häufung von Fragmenten mit einer bestimmten Rückstoßenergie im Schwerpunktsystem (SPS). Für eine Prozeß $\text{AB} + h\nu \rightarrow \text{A} + \text{B}$ sei diese Rückstoßenergie $E(\text{A} + \text{B})_{\text{transl.}}$. Mit Hilfe der Energiebilanz

$$E(h\nu) + E(\text{AB})_{\text{int.}} - D_0 = E(\text{A} + \text{B})_{\text{transl.}} + E(\text{A} + \text{B})_{\text{int.}} \quad (1)$$

kann dann auf die interne Energie der Dissoziationsprodukte $E(\text{A} + \text{B})_{\text{int.}}$ geschlossen werden, sofern die weiteren Bilanzdaten bekannt sind oder geschätzt werden können

($E(h\nu)$ = Photoenergie; $E(\text{AB})_{\text{int.}}$ = Interenergie der Muttersubstanz; D_0 = Dissoziationsenergie).

Zur Ermittlung der Winkelverteilung $w(\theta')$ wurde für verschiedene Laborwinkel θ' über ein mehr oder weniger breites Zeitintervall in der Umgebung des TOF-Maximums integrierend beobachtet. Für die aus CH_2J_2 entstehenden CH_2J -Fragmente ist die Winkelverteilung in Abb. 2 wiedergegeben. Die Winkelverteilung von J aus CHJ_3 ist in Abb. 3 dargestellt.

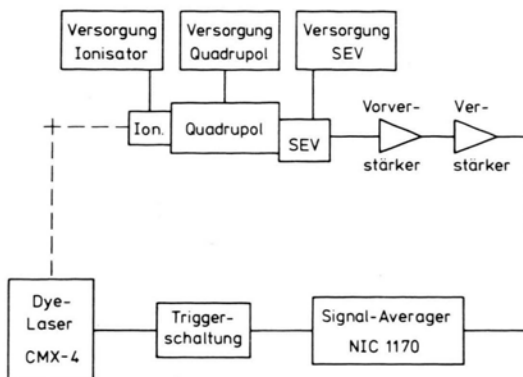


Abb. 1. Schema der Signalaufnahme und Signalverarbeitung im Photofragmentspektrometer.

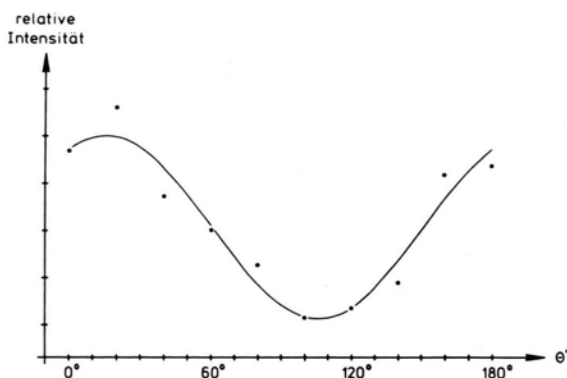


Abb. 2. Winkelverteilung von CH_2J aus CH_2J_2 .

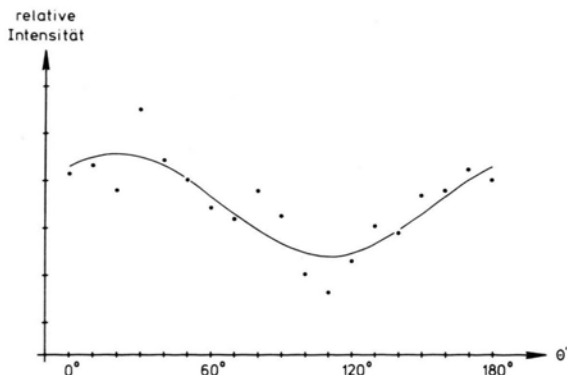


Abb. 3. Winkelverteilung von J aus CHJ_3 .

Reprint requests to Prof. Dr. W. Seidel, Physikalisch-Chemisches Institut, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, Germany

Tab. 1. Formfaktoren und energetische Resultate.

Substanzen und Versuchsbedingungen	$0^\circ \leq \theta' \leq 180^\circ$		$\theta' = 20^\circ$		
	b	θ_0	Flugzeit $\tau_{\text{kor.}}$ (μs)	$E(A+B)_{\text{transl.}}$ (kJ mol^{-1})	$E(A+B)_{\text{int.}}$ (kJ mol^{-1})
CH ₂ J ₂ : Det.: CH ₂ J $\lambda = 298 \text{ nm}$; $T_{\text{Quelle}} = 363 \text{ K}$	0,41 + 0,07	16° + 4°	169 + 5	33 + 6	155 + 6 (J, ² P _{3/2}) 64 + 6 (J, ² P _{1/2})
Kawasaki et al. [7] 310 nm $\leq \lambda \leq$ 330 nm $T_{\text{Quelle}} = 413 \text{ K}$ $b = 0,45 + 0,08$		23° + 6°		Kroger et al. [11] $\lambda = 266,2 \text{ nm}$ $T_{\text{Quelle}} = 337 \text{ K}$ $E = 31,4$	209,8 (J, ² P _{3/2}) 118,9 (J, ² P _{1/2})
CHJ ₃ : Det.: J $\lambda = 298 \text{ nm}$; $T_{\text{Quelle}} = 413 \text{ K}$	0,18 + 0,06	20° + 5°	128 + 5	34 + 5	181 + 5 (J, ² P _{3/2}) 90 + 5 (J, ² P _{1/2})
Kawasaki et al. [7] 310 nm $\leq \lambda \leq$ 330 nm $T_{\text{Quelle}} = 373 \text{ K}$ $b = 0,23 + 0,08$		19° + 10°	183 + 10	17 + 3	197 + 5 (J, ² P _{3/2}) 106 + 5 (J, ² P _{1/2})

Die Resultate wurden zur Auswertung sowohl nach dem Modell von Busch und Wilson [4] an die Beziehung

$$w(\theta') = A[1 + 2B \cdot P_2(\cos(\theta' - \theta_0))] \quad (2)$$

als auch nach dem Modell von Ormerod, Anderson und Rose [5] an die Beziehung

$$w(\theta') = \alpha + \beta \cos 2\theta' + \delta \sin 2\theta' \quad (3)$$

angepaßt. Wegen der Bedeutung der Gleichungsparameter und -symbole sei auf die angegebene Literatur verwiesen. Die Ergebnisse der Anpassung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Koeffizienten von (2) und (3) stehen in Beziehung zu einem theoretisch begründeten Formfaktor b im Schwerpunktsystem [6]. Die aus der Winkelverteilung nach (2) ermittelten Werte für b sind ebenfalls in der Tabelle angegeben – zusammen mit Resultaten von Kawasaki, Lee und Bersohn [7], die bei etwas anderen experimentellen Bedingungen gefunden wurden. Die b -Werte nach (3) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den tabellierten b -Daten überein.

Das TOF-Spektrum für CH₂J zeigt ein Maximum bei $169 \pm 5 \mu\text{s}$, dasjenige von J aus CHJ₃ liefert dagegen zwei Maxima: das eine liegt bei $128 \pm 5 \mu\text{s}$, das andere bei $183 \pm 10 \mu\text{s}$. Diesen Maxima entsprechen SPS-Energien (für beide Fragmente) von $33 \pm 6 \text{ kJ/mol}$ sowie $34 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ und $17 \pm 3 \text{ kJ/mol}$.

Für die Ermittlung der internen Fragmentenergien nach (1) werden die Dissoziationsenergien D_0 und die Internenenergien der Muttermoleküle auf folgende Weise geschätzt:

$$D_0 - E(\text{AB})_{\text{int.}} = D_{298} - (E(\text{AB})_{\text{int.}, T} - E(\text{AB})_{\text{int.}, 298}). \quad (4)$$

Hierin ist D_{298} die mittlere Bindungsenergie der zu spaltenden Bindung bei 298 K, $E(\text{AB})_{\text{int.}, T}$ die Internenenergie des Muttermoleküls bei der Temperatur T der Molekularstrahlquelle und $E(\text{AB})_{\text{int.}, 298}$ die entsprechende Energie bei 298 K. Diese Internenenergien sind zusammengesetzt aus einem mittleren Rotationsbeitrag $E(\text{AB})_{\text{rot}} = 3/2 RT$ und einem auf der Grundlage einer Boltzmannverteilung berechenbaren (mittleren) Vibrationsbeitrag [8] (Näherung: Harmonischer Oszillator).

$$E_{\text{vib}} = \sum_i \frac{g_{ij} \exp(-E_{ij}/RT)}{(1 - \exp(-E_{ij}/RT))^{-g_{ij}}}. \quad (5)$$

Wegen der hierzu benötigten Normalschwingungen der Muttersubstanzen vgl. [9]; die mittleren Bindungsenergien sind für CH₂J–J: $D_{298} = 214,8 \text{ kJ/mol}$ [10] und für CHJ₂–J: $D_{298} = 191,3 \text{ kJ/mol}$ [10]. Mit der geschilderten Abschätzung für die Differenz $D_0 - E(\text{AB})_{\text{int.}}$ und bei Beachtung der Tatsache, daß bei der Photodissoziation im vorliegenden Fall zwei unterschiedliche Atomzustände des Jods besetzt werden könnten, ergeben sich die in der Tabelle zusammengestellten energetischen Daten. Zum Vergleich sind auch die Energiedaten von Kroger, Demon und Riley [11] angegeben.

Die Resultate erlauben den Schluß, daß bei der Photodissoziation des CH₂J₂ und des CHJ₃ das „impulsive model“ von Wilson [3] zugrunde gelegt werden kann.

Für die materielle Unterstützung dieser Arbeit sind wir dem Fonds der Chemie zu großem Dank verpflichtet.

- [1] M. Kawasaki, S. J. Lee u. R. Bersohn, J. Chem. Phys. **66**, 2647 (1977).
- [2] R. Nolte, Dissertation Giessen 1982, D 26.
- [3] G. E. Busch u. K. R. Wilson, J. Chem. Phys. **56**, 3626 (1972).
- [4] G. E. Busch u. K. R. Wilson, J. Chem. Phys. **56**, 3638 (1972).
- [5] R. C. Ormerod, W. R. Anderson u. T. L. Rose, J. Chem. Phys. **62**, 127 (1975).
- [6] R. N. Zare, Mol. Photochem. **4**, 1 (1972).

- [7] M. Kawasaki, S. J. Lee u. R. Bersohn, J. Chem. Phys. **63**, 809 (1975).
- [8] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II; Van Nostrand Reinhold Comp., New York 1945.
- [9] S. A. Kudchadker u. A. P. Kudchadker, J. Phys. Chem. Ref. Data **4**, 457 (1975).
- [10] S. Furuyama, D. M. Golden u. S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7564 (1969).
- [11] P. M. Kroger, P. C. Demou u. S. J. Riley, J. Chem. Phys. **65**, 1823 (1976).