

## Photodissoziation von $\text{CH}_2\text{J}_2$ und $\text{CHJ}_3$ 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  $\text{CH}_2\text{J}_2$  and  $\text{CHJ}_3$  at 298 nm*

Photofragmentation of  $\text{CH}_2\text{J}_2$  and  $\text{CHJ}_3$  by a pulsed laser beam ( $\lambda = 298$  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  $\text{CH}_2\text{J}_2$  und  $\text{CHJ}_3$  mit Laserphotonen der Wellenlänge  $\lambda = 298$  nm untersucht im Hinblick auf die Flugzeitverteilung der Dissoziationsprodukte (Photofragmente) und auf die Abhängigkeit der Fragmentintensität von der Orientierung des  $E$ -Vektors der Photonen zur Dissoziationsrichtung, ausgedrückt durch den Laborwinkel  $\theta'$  ( $\neq E$ ; Detektorachse) [2].

Ein gepulster Laserstrahl (Dyelaser Chromatix CMX-4, Farbstoff: Rhodamin 6 G (Merck, Darmstadt)) wurde senkrecht mit einem Molekularstrahl der zu dissoziierenden Substanz gekreuzt. Die Dissoziationsprodukte  $\text{CH}_2\text{J}$  aus  $\text{CH}_2\text{J}_2$  bzw. J aus  $\text{CHJ}_3$  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 Massenfilterionisators entfernt. Die Signale vom Multiplier des Massenfilters wurden in der in Abb. 1 schematisch dargestellten Weise aufbereitet. Nach zweimaliger Verstärkung konnten sie in einem Vielkanalanalysator mit Zähleinrichtung (Nicolet NIC 1170) registriert werden. Die wählbaren Kanalzeiten lagen bei 5  $\mu\text{s}$ .

Die Flugzeitverteilung der Photofragmente wurde bei festgehaltener  $E$ -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  $\tau_{\text{korr}}$  – 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

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

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

Zur Ermittlung der Winkelverteilung  $w(\theta')$  wurde für verschiedene Laborwinkel  $\theta'$  über ein mehr oder weniger breites Zeitintervall in der Umgebung des TOF-Maximums integriert beobachtet. Für die aus  $\text{CH}_2\text{J}_2$  entstehenden  $\text{CH}_2\text{J}$ -Fragmente ist die Winkelverteilung in Abb. 2 wiedergegeben. Die Winkelverteilung von J aus  $\text{CHJ}_3$  ist in Abb. 3 dargestellt.

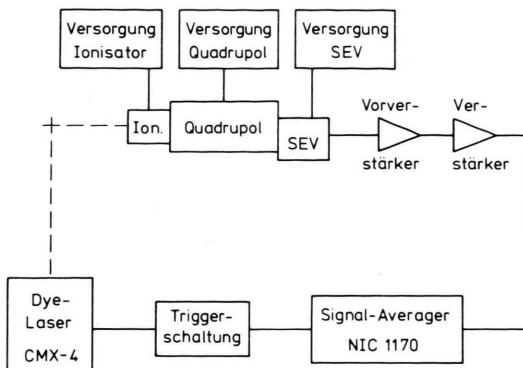


Abb. 1. Schema der Signalaufnahme und Signalverarbeitung im Photofragmentspektrometer.

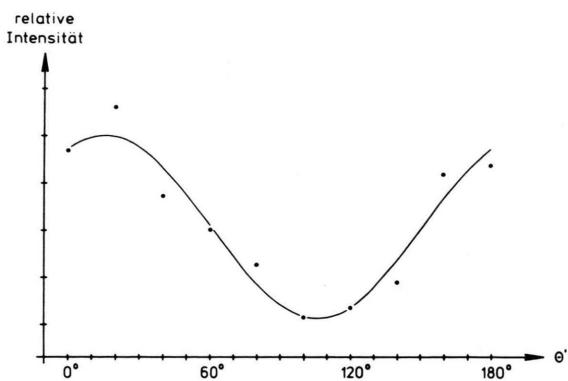


Abb. 2. Winkelverteilung von  $\text{CH}_2\text{J}$  aus  $\text{CH}_2\text{J}_2$ .

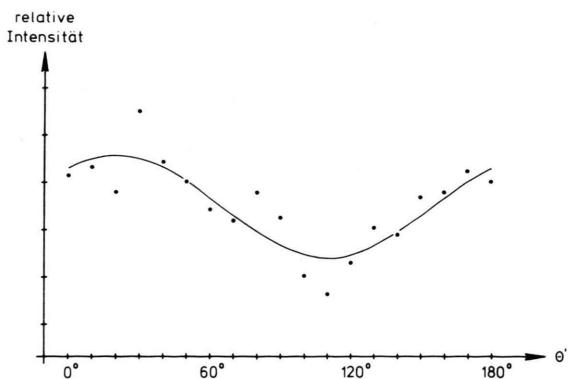


Abb. 3. Winkelverteilung von J aus  $\text{CHJ}_3$ .

0340-4811 / 83 / 0500-0591 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Formfaktoren und energetische Resultate.

Substanzen und Versuchsbedingungen	$0^\circ \leq \theta' \leq 180^\circ$		$\theta' = 20^\circ$		
	$b$	$\theta_0$	Flugzeit $\tau_{\text{korr.}} (\mu\text{s})$	$E(A + B)_{\text{transl.}}$ (kJ mol $^{-1}$ )	$E(A + B)_{\text{int.}}$ (kJ mol $^{-1}$ )
$\text{CH}_2\text{J}_2$ : Det.: $\text{CH}_2\text{J}$ $\lambda = 298 \text{ nm}; T_{\text{Quelle}} = 363 \text{ K}$	$0,41 + 0,07$	$16^\circ + 4^\circ$	$169 + 5$	$33 + 6$	$155 + 6 (\text{J}, {}^2\text{P}_{3/2})$ $64 + 6 (\text{J}, {}^2\text{P}_{1/2})$
	Kawasaki et al. [7] $310 \text{ nm} \leq \lambda \leq 330 \text{ nm}$ $T_{\text{Quelle}} = 413 \text{ K}$ $b = 0,45 + 0,08$			Kroger et al. [11] $\lambda = 266,2 \text{ nm}$ $T_{\text{Quelle}} = 337 \text{ K}$ $E = 31,4$	
$\text{CHJ}_3$ : Det.: $\text{J}$ $\lambda = 298 \text{ nm}; T_{\text{Quelle}} = 413 \text{ K}$	$0,18 + 0,06$	$20^\circ + 5^\circ$	$128 + 5$	$34 + 5$	$181 + 5 (\text{J}, {}^2\text{P}_{3/2})$ $90 + 5 (\text{J}, {}^2\text{P}_{1/2})$
	Kawasaki et al. [7] $310 \text{ nm} \leq \lambda \leq 330 \text{ nm}$ $T_{\text{Quelle}} = 373 \text{ K}$ $b = 0,23 + 0,08$		$183 + 10$	$17 + 3$	$197 + 5 (\text{J}, {}^2\text{P}_{3/2})$ $106 + 5 (\text{J}, {}^2\text{P}_{1/2})$
			$19^\circ + 10^\circ$		

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 Schwerpunktssystem [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  $\text{CH}_2\text{J}$  zeigt ein Maximum bei  $169 \pm 5 \mu\text{s}$ , dasjenige von  $\text{J}$  aus  $\text{CHJ}_3$  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:

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

- [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).

Hierin ist  $D_{298}$  die mittlere Bindungsenergie der zu spaltenden Bindung bei  $298 \text{ K}$ ,  $E(\text{AB})_{\text{int.}} T$  die Internenenergie des Muttermoleküls bei der Temperatur  $T$  der Molekularstrahlquelle und  $E(\text{AB})_{\text{int.}}_{298}$  die entsprechende Energie bei  $298 \text{ K}$ . 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).

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

Wegen der hierzu benötigten Normalschwingungen der Muttersubstanzen vgl. [9]; die mittleren Bindungsenergien sind für  $\text{CH}_2\text{J}-\text{J}$ :  $D_{298} = 214,8 \text{ kJ/mol}$  [10] und für  $\text{CHJ}_3-\text{J}$ :  $D_{298} = 191,3 \text{ kJ/mol}$  [10]. Mit der geschilderten Abschätzung für die Differenz  $D_0 - E(\text{AB})_{\text{int.}}$  und bei Beachtung der Tatsache, daß bei der Photodissociation 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 Photodissociation des  $\text{CH}_2\text{J}_2$  und des  $\text{CHJ}_3$  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.

- [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).