

IN A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Physiker Christian Bechtel

aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 24. September 2002

Die Kernspinrelaxation von Formaldehyd
an Oberflächen und in der Gasphase

Gutachter:

Prof. Dr. Bernhard Schramm

Prof. Dr. Gerhard K. Wolf

Diese Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Bernhard Schramm am Physikalisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Ich danke allen, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren, insbesondere:

- Herrn Professor Dr. Bernhard Schramm für die außerordentlich gute und intensive Betreuung. Die häufig stattgefundenen wissenschaftlichen Gespräche und Diskussionen mit ihm haben in großem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen,
- Herrn Professor Dr. Gerhard K. Wolf für seine Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen,
- den Mitarbeitern im Arbeitskreis für die gute Arbeitsatmosphäre, insbesondere Manfred Schillinger für seine große Hilfsbereitschaft,
- allen Mitarbeitern der feinmechanischen, elektronischen und glastechnischen Werkstatt, die anfallende Reparaturen immer schnell und kompetent durchgeführt haben. Ganz besonders danke ich Uwe Branczyk für sein Engagement bei den Reparaturen des Excimer-Lasers.
- zu guter letzt danke ich allen, die diese Arbeit Korrektur gelesen haben: Hardy, Dani, Manfred, Rainer, Raphael und Ralf.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Experimentelle Methoden	9
2.1	Der experimentelle Aufbau	10
2.1.1	Die Laser	10
2.1.2	Die Photoelektronenvervielfacher	14
2.1.3	Die Messzelle	16
2.2	Die Durchführung von Messungen	18
2.3	Die Photochemie von Formaldehyd	19
3	Die Theorie der Kernspinrelaxation	22
3.1	Die Theorie von Curl, Kasper und Pitzer	22
3.1.1	Einleitung	22
3.1.2	Berechnungen	23
3.2	Anmerkung zur CKP-Theorie	30
4	Die Auswertung der Messungen	32
4.1	Die Bestimmung der Relaxationskonstanten	32
4.1.1	Die Photolysemessung	32
4.1.2	Die Relaxationsmessung	34
4.2	Die Bearbeitung der Rohdaten	35
4.2.1	Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung	35
4.2.2	Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität	37
4.2.3	Die Fehlerquellen	44
5	Die Ableitung der Ergebnisse	50
5.1	Vorbetrachtungen	50
5.2	Transporterscheinungen	51
5.3	Gasphasen- und Wandstöße in den Messzellen	54
5.4	Die Relaxationsgeschwindigkeit k_1	56
5.5	k_1 unter Berücksichtigung von Wandrelaxation	56

6	Kernspinrelaxation bei kleinen Drücken	60
6.1	Die Messergebnisse	60
6.1.1	Messungen mit Messing-Inlay	60
6.1.2	Messungen mit Kupfer-Inlay	63
6.1.3	Messungen mit Edelstahl-Inlay	64
6.1.4	Die Relaxationsgeschwindigkeit in der Gasphase	68
6.2	Diskussion	69
6.2.1	Wechselwirkung von Teilchen mit Oberflächen	69
6.2.2	Die Oberflächenbeschaffenheit der Messzelle	70
6.2.3	Einflüsse auf die Relaxationsgeschwindigkeit	71
6.2.4	Vergleich mit LID-Messungen von CH_3F	79
6.2.5	Zusammenfassung	80
7	Kernspinrelaxation bei hohen Drücken	82
7.1	Die Messergebnisse	82
7.1.1	Mischungen von H_2CO mit Wasserstoff	83
7.1.2	Mischungen von H_2CO mit Schwefelhexafluorid	86
7.1.3	Zusammenfassung der abgeleiteten Querschnitte	89
7.2	Diskussion	90
7.2.1	Modellierte Stoßquerschnitte	90
7.2.2	Zusammenfassung	97
8	Vergleich mit der Literatur	98
9	Zusammenfassung und Ausblick	101
A	k_1 aus der Photolysekurve	106
B	Die Rotationszustandssumme von H_2CO	109
C	Liste der Messungen	111

Abbildungsverzeichnis

2.1	Experimenteller Aufbau	11
2.2	Scanmate-Energie vs Pumpenergie	12
2.3	Energie des Farbstofflasers	13
2.4	Linienbreite des Scanmates	14
2.5	Der PMT 8575	15
2.6	Der PMT 1P28B	16
2.7	Die Messzelle	17
2.8	Spektrum von 3,07 mbar H ₂ CO.	19
2.9	Dissoziationswege von Formaldehyd	21
3.1	Oszillation von Mischzuständen	26
3.2	Modellkurven des Verlaufs von k ₁	30
4.1	Photolyse: Modellkurve: verschiedene Rlx-Konstanten	34
4.2	Relaxation: Modellkurve: verschiedene Rlx-Konstanten	36
4.3	Photolyse: Messwerte und Modellkurve	39
4.4	Relaxation: Messwerte und Modellkurve	39
4.5	Zur Berechnung der Fitkurven für die Relaxation	42
4.6	Korrelation der Photoelektronenvervielfacher bei 100 mJ	45
4.7	Korrelation der Photoelektronenvervielfacher bei 250 mJ	46
4.8	Verlauf der Laserintensität während einer Messung	49
5.1	Der Verlauf von Q(p)	55
6.1	Relaxation von reinem H ₂ CO an einer Messingoberfläche	62
6.2	Relaxation von reinem H ₂ CO an einer Kupferoberfläche	65
6.3	Relaxation von reinem H ₂ CO an einer Edelstahloberfläche	67
6.4	Adsorption von H ₂ CO an einer Metalloberfläche	71
6.5	Annäherung eines Teilchens an eine Oberfläche	79
7.1	Relaxation von 1,2 mbar H ₂ CO mit H ₂ als Fremdgas	83
7.2	Relaxation von 1,2 mbar H ₂ CO mit SF ₆ als Fremdgas	88

7.3	Stockmayer-Potential für H ₂ CO-H ₂ CO	92
7.4	Stockmayer-Potential für H ₂ CO-H ₂ und H ₂ CO-SF ₆	93
7.5	Angaben zur Berechnung von σ_i^{SM}	96

Kapitel 1

Einleitung

Allgemeines

Kernspin-Isomere existieren für polyatomare Moleküle mit zwei oder mehreren identischen und äquivalenten Kernen mit nicht verschwindendem Kernmoment. Dazu zählen unter anderen molekularer Wasserstoff (H_2), Wasser (H_2O) und Formaldehyd (H_2CO). Mit Ausnahme von ortho- und para-Wasserstoff ist das Wissen über diese Kernspin-Isomere jedoch äußerst begrenzt. Das lag bisher in erster Linie an der experimentellen Schwierigkeit der Isomerentrennung. Mit der Fragestellung, wie sich Kernspin-Isomere ineinander umwandeln und mit welcher Geschwindigkeit sie das tun, beschäftigten sich Theoretiker seit der Einführung des Spins in der Quantenmechanik durch Pauli [36]. So war schon früh bekannt, dass die ortho- und para-Isomere von Wasserstoff bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck über ein Jahr beständig sind [17], sowie bei tiefen Temperaturen verschiedene Wärmekapazitäten besitzen [16]. Ein großer Vorteil für die Forschung an H_2 ist, dass seine Isomere im Gegensatz zu anderen Molekülen leicht getrennt werden können. Grund dafür ist die große Energielücke kT mit $T = 171\text{ K}$ zwischen den Rotationszuständen $J=0$ („para“) und $J=1$ („ortho“), die weit über dem Siedepunkt von $20,4\text{ K}$ liegt, so dass durch Abkühlen in Gegenwart eines geeigneten Katalysators hinreichend schnell para-Wasserstoff hergestellt werden kann. Bei komplexeren Molekülen wie H_2CO mit eng beieinander liegenden Rotationsniveaus ist diese Methode nicht tauglich, da das Gas kondensiert, bevor es zu einer Isomerentrennung kommt.

Mittlerweile stehen zusätzliche Trennverfahren zur Verfügung, allen voran die kernspinselektive Photolyse, die in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, sowie die Licht-induzierte Drift (LID). Chapovsky und Hermans geben einen Überblick über die experimentellen Möglichkeiten der Isomerentrennung[9].

Es gibt bis dato zwei bekannte Mechanismen, über die sich Kernspin-

Isomere in der Gasphase ineinander umwandeln können:

- Zum einen können sie sich über intermolekulare Wechselwirkungen durch magnetische Stöße umwandeln, bei denen ein durch den Stoßpartner erzeugtes inhomogenes magnetisches Feld direkte Übergänge zwischen Spinzuständen im betrachteten Molekül induziert. Das Paradebeispiel hierfür sind Stöße eines Kernspin-Isomers mit paramagnetischem Sauerstoff, dessen magnetisches Moment in der Größenordnung des Bohrschen Magnetons liegt. Die große Mehrheit der Gase ist jedoch „nicht-magnetisch“, was bedeutet, dass sie magnetische Momente in der Größenordnung des Kernmoments haben, also weniger als ein Tausendstel des Moments von Sauerstoff. Deswegen ist dieser Mechanismus für nicht-magnetisches Formaldehyd sehr ineffektiv.
- Zum anderen können sich Kernspin-Isomere über intramolekulare Wechselwirkungen ineinander umwandeln, bei denen zwei beinahe entartete ortho- und para-Zustände einen Mischzustand bilden. Dieses Modell wurde von Curl, Kasper und Pitzer entworfen und dient als Grundlage für die Deutung der Experimente dieser Arbeit [11].

Formaldehyd

Formaldehyd ist ein Prototyp eines kleinen organischen Moleküls. Als solches spielt es eine wichtige Rolle in der organischen Chemie. Obwohl H_2CO ein stabiles Molekül ist, kommt es im Allgemeinen als Polymer $(\text{H}_2\text{CO})_n$ oder in wässriger Lösung (Formalin) vor. Es steht seit Jahren unter Verdacht, Krebs auslösen zu können [18], es ist aber auch ein übliches Stoffwechselprodukt von zum Beispiel (Stickstoff-) methylierten Verbindungen im menschlichen Körper. In dem legendären Urey-Miller Experiment (1953) wurde nachgewiesen, dass sich Formaldehyd in der Uratmosphäre bilden konnte, und es wird angenommen, dass es eine wichtige Rolle bei der Entstehung des Lebens gespielt hat [32]. Darüber hinaus war H_2CO das erste organische Molekül, das im interstellaren Raum entdeckt wurde [42].

Formaldehyd besteht aus Molekülen, die zwei identische und äquivalente Teilchen, nämlich die beiden Wasserstoffatome, besitzen. Ganz allgemein bedeutet identisch, dass die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls symmetrisch (für Bosonen) bzw. antisymmetrisch (für Fermionen) bezüglich eines Austausches dieser Teilchen sein muss. Äquivalent bedeutet, dass solch ein Austausch aufgrund von inneren Freiheitsgraden eines Moleküls geschehen kann. Im Fall von Formaldehyd werden die beiden Wasserstoffatome durch eine Rotation um 180° vertauscht. Es werden jedoch nicht nur die H-Atome sondern auch deren Spins ausgetauscht. Das hat zur Konsequenz, dass sowohl

der Einfluss der Rotationswellenfunktion als auch der Kernspinwellenfunktion auf die Gesamtwellenfunktion berücksichtigt werden muss. Da es sich bei Wasserstoffatomen um Fermionen handelt, muss sich dabei das Vorzeichen der Gesamtwellenfunktion ändern. Aus diesem Grund sind für den Gesamtkernspin $I=1$ („ortho- H_2CO “) nur ungerade Rotationsquantenzahlen K , für $I=0$ („para- H_2CO “) nur gerade K möglich. Da es drei Zustände mit parallelem Spin, jedoch nur einen einzigen Zustand mit gepaartem Spin gibt, ist das Verhältnis der Konzentrationen ortho:para bei genügend hohen Temperaturen¹ 3:1.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde dieses 3:1-Gleichgewicht gestört und die Rückkehr des Systems ortho- $\text{H}_2\text{CO} \rightleftharpoons$ para- H_2CO in ein neues Gleichgewicht beobachtet (Relaxation).² Die Störung eines beliebigen Systems kann durch die Änderung seiner Zustandsgrößen erfolgen. Diese Störung kann z.B. die Einwirkung einer äußeren Kraft oder eine plötzliche Temperaturänderung sein, die somit etwa das Volumen oder die Temperatur eines Systems ändert.

In dieser Arbeit wird das Gleichgewicht zwischen ortho- H_2CO und para- H_2CO gestört, indem ortho- H_2CO bei einer Wellenlänge von 339,021 nm photolysiert wird. Bei der daraufhin einsetzenden Relaxation nähert sich das System dem neuen Gleichgewichtszustand exponentiell an.³ Die Relaxation kann somit als eine verzögerte Antwort auf eine Störung des Systems angesehen werden. Damit bietet sich die Möglichkeit durch die Untersuchung von Relaxationsprozessen, Aufschlüsse über molekulare Bewegungsprozesse wie etwa Molekülstöße aber auch wie in diesem Fall intramolekulare Prozesse zu erhalten. Eine wichtige Voraussetzung für derartige Untersuchungen ist jedoch, dass die Verschiebung des Gleichgewichts schnell verglichen zum Relaxationsprozess abläuft. Das ist in dieser Arbeit der Fall: Die zeitliche Größenordnung der Relaxation des Systems ortho- H_2CO - para- H_2CO umfasst Minuten, während die Photolyse mit dem Laser nur ungefähr 25 Sekunden dauert.

Die Relaxation unter den nichtlinearen H_2CO -Molekülen wird durch die intramolekulare Spin-Rotations-Wechselwirkung verursacht. Die zugehörige Theorie wurde von Curl, Kasper und Pitzer (CKP) entwickelt [11] (siehe Kap. 3). Das Wesentliche dieser Theorie ist, dass es im molekularen

¹Genügend hoch bedeutet, dass die thermische Energie wesentlich größer als ein typischer Abstand von Rotationsniveaus ist. Das ist bei Raumtemperatur der Fall.

²Relaxationsmethoden werden schon seit den 50er-Jahren erfolgreich z.B. zur Untersuchung sehr schneller Reaktionen eingesetzt (Nobelpreis für Chemie an Manfred Eigen 1967).

³Das gilt jedoch nur für lineare Systeme, bei denen das Ausmaß der Anpassung proportional zur Größe der Störung ist.

Hamilton-Operator von Formaldehyd einen Anteil gibt, der die ortho- und para-Zustände miteinander mischt. Diese Mischung ist im Allgemeinen völlig vernachlässigbar. Bedeutende Ausnahmen sind wenige, beinahe entarteten ortho- und para-Zustände, da die Stärke dieser Mischung, d.h. die Größe der ortho-para-Wechselwirkung, umgekehrt proportional zur Energiedifferenz der beteiligten ortho- und para-Niveaus ist.

Wird ein Molekül, das sich zuvor in einem ortho-Zustand befand, durch einen Stoß in einen dieser Zustände gebracht, der beinahe mit einem para-Niveau entartet ist, so ist sein Kernspin nicht länger wohldefiniert. Das Molekül befindet sich dann in einem kohärenten Mischungszustand aus einem ortho- und einem para-Zustand. Ein weiterer Stoß kann das Molekül entweder in seinen ursprünglichen Kernspinzustand oder in einen para-Zustand überführen. Die Wahrscheinlichkeit für den letzteren Prozess ist zwar wesentlich geringer, reicht aber für einen effektiven, in Minuten ablaufenden Relaxationsprozess aus.

Die Ziele dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der Messung der Relaxationsgeschwindigkeit die von der Theorie vorhergesagte Stärke der Wechselwirkung überprüft und die Größe der rotationsinelastischen Wirkungsquerschnitte von Formaldehydmolekülen untereinander als auch mit den beigetzten Fremdgasen Wasserstoff und Schwefelhexafluorid bestimmt.

Ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit war es, den Einfluss der Wände der Messzelle auf die Geschwindigkeit der Relaxation zu bestimmen. Dabei handelt es sich um das Phänomen, dass die Relaxationsgeschwindigkeit bei kleinen H_2CO -Drücken, bei denen die mittlere freie Weglänge der Moleküle in der Größenordnung des Zellendurchmessers liegt, sehr stark ansteigt. Es wird davon ausgegangen, dass die Moleküle sehr effektiv an Oberflächen relaxieren können. Um dies zu untersuchen, wurden Messreihen mit unterschiedlichen Wandmaterialien durchgeführt.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden der experimentelle Aufbau und die Durchführung der Messungen erläutert. Im darauf folgenden Kapitel wird dann die Theorie von Curl, Kasper und Pitzer eingehend vorgestellt. Die Vorgehensweise bei der Auswertung ist Gegenstand von Kapitel 4. In Kapitel 5 wird beschrieben, wie man aus den Messgrößen Wirkungsquerschnitte und die Stärke der Spin-Rotations-Wechselwirkung ableiten kann, bevor in Kapitel 6 und 7 die Ergebnisse der Messungen präsentiert und diskutiert werden.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

Als Relaxation bezeichnet man den Übergang eines System aus einem Ungleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand. Um Geschwindigkeitskonstanten eines solchen Übergangs zu bestimmen, muss das betrachtete System, welches sich gewöhnlicherweise in einem Gleichgewichtszustand befindet, zuerst in einen Ungleichgewichtszustand überführt werden. Sobald Ungleichgewicht herrscht, setzt der Relaxationsprozess ein, dessen zeitlicher Verlauf gemessen wird.

In dieser Arbeit wird ein Ungleichgewichtszustand durch die selektive Photolyse von ortho- H_2CO durch einen schmalbandigen Farbstofflaser hergestellt. Die Absorptionsspektren der beiden Formaldehyd-Isomere unterscheiden sich, weil aufgrund der Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion der Moleküle die Rotationsquantenzahlen K von ortho- H_2CO ungerade, von para- H_2CO hingegen gerade sind.

Ein Teil der durch die Laserstrahlung angeregten ortho- H_2CO -Moleküle dissoziiert nicht, sondern kehrt in den Grundzustand zurück, indem er Fluoreszenzstrahlung abstrahlt. Wird diese Fluoreszenz gemessen, kann zu jedem Zeitpunkt eines Experiments die Konzentration des ortho- H_2CO bestimmt werden. Aus diesem zeitlichen Verlauf wird auf die gesuchte Geschwindigkeit des Relaxationsprozesses geschlossen.

In diesem Kapitel wird im ersten Abschnitt der experimentelle Gesamtaufbau beschrieben. Im zweiten Abschnitt wird die Durchführung und Steuerung von Messungen erläutert. Als letztes wird auf die photochemischen Grundlagen des Experiments eingegangen.

2.1 Der experimentelle Aufbau

Der grundsätzliche experimentelle Aufbau wird ausführlich in [37] beschrieben, so dass an dieser Stelle nur die wesentlichen Punkte angesprochen werden und auf die Modifizierungen des Aufbaus eingegangen wird.

Das monomere Formaldehyd wird in einer von Peters [37] aufgebauten Vakuumapparatur nach der Methode von Spence und Wild [43] dargestellt. Dies erfolgt durch thermische Depolymerisation von Paraformaldehyd¹ und anschließender fraktionierender Destillation, durch die Verunreinigungen wie Wasser und Trioxan entfernt werden. Das monomere Formaldehyd wird dann in einem mit Stickstoff gekühlten Glasfinger kondensiert und darin als Vorrat aufbewahrt.

Für das eigentliche Experiment dient eine Apparatur (Abb. 2.1), die aus einem Lasersystem, einem Fluoreszenzkasten und zwei Photoelektronenvervielfachern (Photomultipliern, „PMT“) besteht. In dem Photoelektronenvervielfacher PMT 1P28B, der sich abgeschirmt in einem Kasten („Referenzkasten“) befindet, wird mit einem Quarzfenster ein Bruchteil des Laserlichts zur Referenzmessung gelenkt. Zur Aufnahme der Fluoreszenzintensität dient der PMT 8575. Er befindet sich am Fluoreszenzkasten, der Restlicht aus dem Labor abschirmt, und in dem eine Messzelle mit reinem Formaldehyd oder einer Gasmischung justiert werden kann. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten besprochen.

2.1.1 Die Laser

Das Lasersystem besteht aus einem Farbstofflaser „Scanmate“, der von einem Excimer-Laser „LPX120i“ gepumpt wird (beide von Lambda-Physik). Der Farbstofflaser ist um eine Verstärkerstufe erweitert worden, die eine intensivere Laserstrahlung und damit eine schnellere Photolyse ermöglicht, als es bei den Messungen von Peters der Fall war. Der in den Photolyseexperimenten verwendete Farbstoff ist p-Terphenyl, mit dem Pulse mit einer Wellenlänge zwischen 332 nm und 346 nm abgegeben werden können. Das Intensitätsmaximum liegt bei etwa 341 nm.

Im folgenden werden Messungen vorgestellt, die das Verhalten und die Leistung des Lasersystems charakterisieren.

Die Energie des Farbstofflasers als Funktion der Pumpenergie. In Abb. 2.2 ist die Energie des Farbstofflasers in Abhängigkeit von der Energie des Pumplasers bei einer Puls-Frequenz von 1 Hz abgebildet. Die dafür zugrunde gelegten Messungen dauerten wenige Minuten, so dass man davon

¹Bei Paraformaldehyd handelt es sich um polymeres Formaldehyd $\text{HO}[\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$, $n=8-30$. Nicht zu verwechseln mit para- H_2CO .

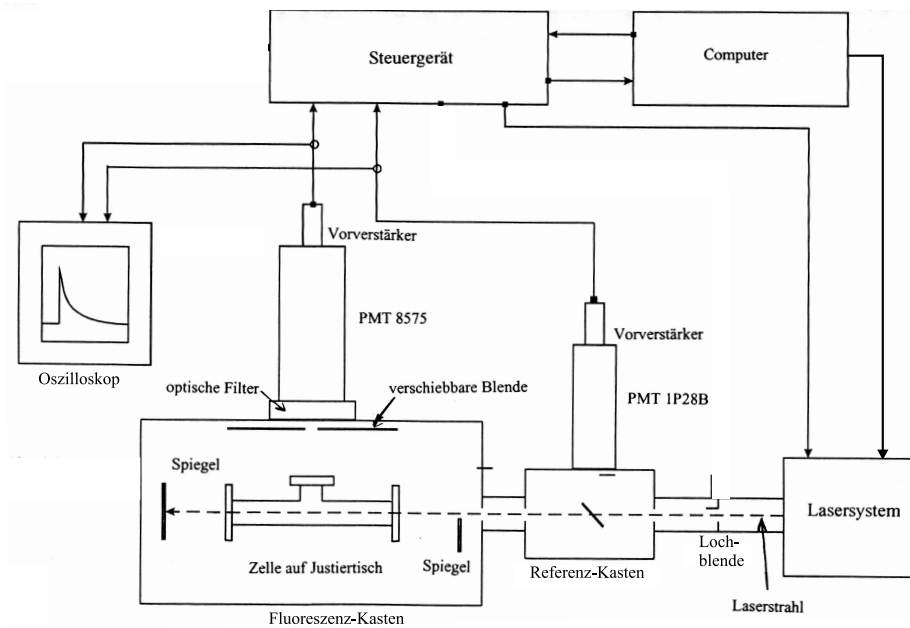


Abbildung 2.1: Experimenteller Aufbau. Abgeänderte Skizze aus [37].

ausgehen konnte, dass alle laserrelevanten Größen, wie Energie oder Linienbreite der Strahlung, im Mittel konstant blieben. Auf der oberen Abszisse ist die Hochspannung des Excimerlasers aufgetragen, auf der unteren seine Energie. Dabei werden zum einen die Werte, die der Laser mit einem internen Energiemonitor misst, und zum anderen die Messungen mit einem Pyrometer durch zwei Skalen berücksichtigt. Die Energie des Farbstofflasers wurde nur pyrometrisch gemessen. Die Kreise repräsentieren eine Messung, bei der der Scanmate schlecht justiert war, während die Dreiecke und Quadrate mit optimalen Einstellungen des Farbstofflasers aufgenommen wurden. Die nicht eingezeichneten Fehler betragen aufgrund der Energieschwankungen von Puls zu Puls $\sim 20\%$. Die Pulsenergie beträgt etwa 1% der Pumpenergie, maximal $\approx 3,5$ mJ bei einer Excimer-Spannung von 26 kV. Bei Pulsraten größer als 10 Hz jedoch darf aus technischen Gründen die maximale Hochspannung 23 kV nicht überschritten werden. Das bedeutet eine effektive maximale Scanmate-Energie von ≈ 2 mJ. In der Abbildung ist zu sehen, dass bei der in diesem Fall niedrigen Pulsfrequenz auch bei hoher Pumpenergie keine Sättigungseffekte auftreten und die Scanmate-Energie linear von der Pumpenergie abhängt.

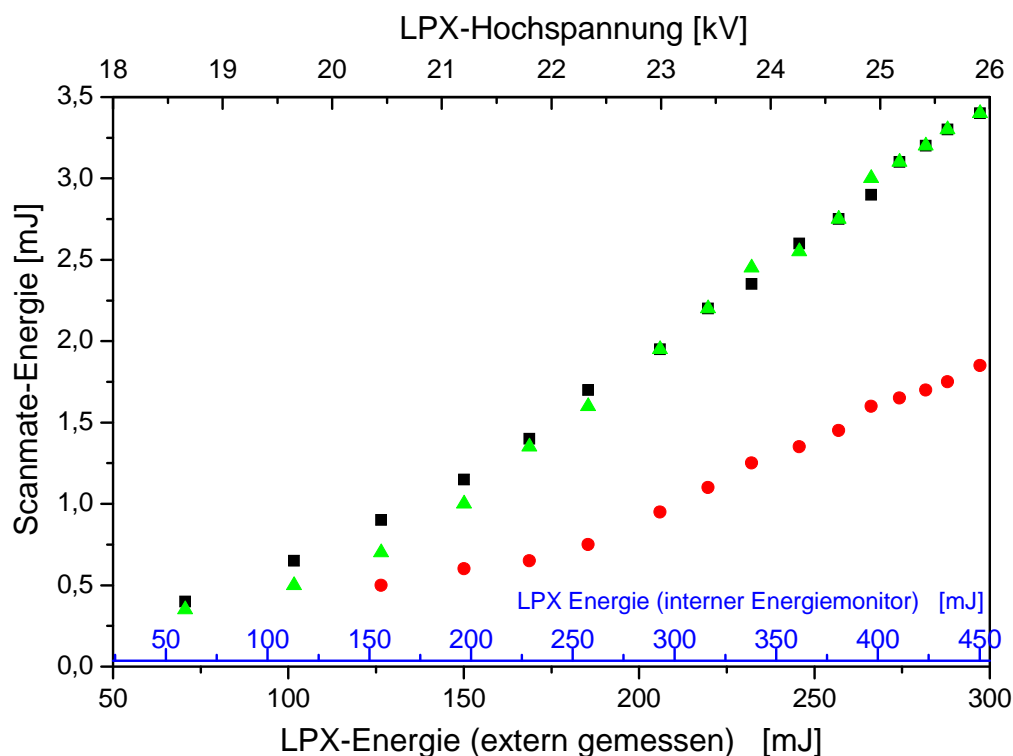


Abbildung 2.2: Die Energie des Farbstofflasers in Abhängigkeit von der Pumpenergie und der Justage des Laserresonators und der Optik.

Die Energie des Farbstofflasers bei konstanter Pumpenergie und hohen Frequenzen. Für die Durchführung einer Photolyse ist es wichtig zu wissen, wie sehr die Energie des photolysierenden Laserstrahls mit der Zeit abnimmt. Abbildung 2.3 zeigt zwei solche Verläufe. Die Kurven wurden während einer kombinierten Photolyse- und Relaxationsmessung mit dem Referenz-Photoelektronenvervielfacheraufgenommen. Die Farbstofflösung war bei beiden Messungen noch unverbraucht. Messungen mit schon degradierten Farbstofflösungen unterscheiden sich von den hier gezeigten nur dadurch, dass die Energie des Scanmate zu Beginn ($t=0$) durchweg kleiner ist (um bis zu 35%). Man erkennt außerdem, dass sich auch bei ähnlichen experimentellen Ausgangsbedingungen die Kurven (siehe Gl. 4.22) stark unterscheiden können.

Die Ursache für die Abnahme der Laserintensität ist, dass die Farbstofflösung bei hoher Pulsenergie und -wiederholrate nicht schnell genug zirkuliert, um ausreichend Farbstoffmoleküle in die Laser-Resonatoren zu transportieren.

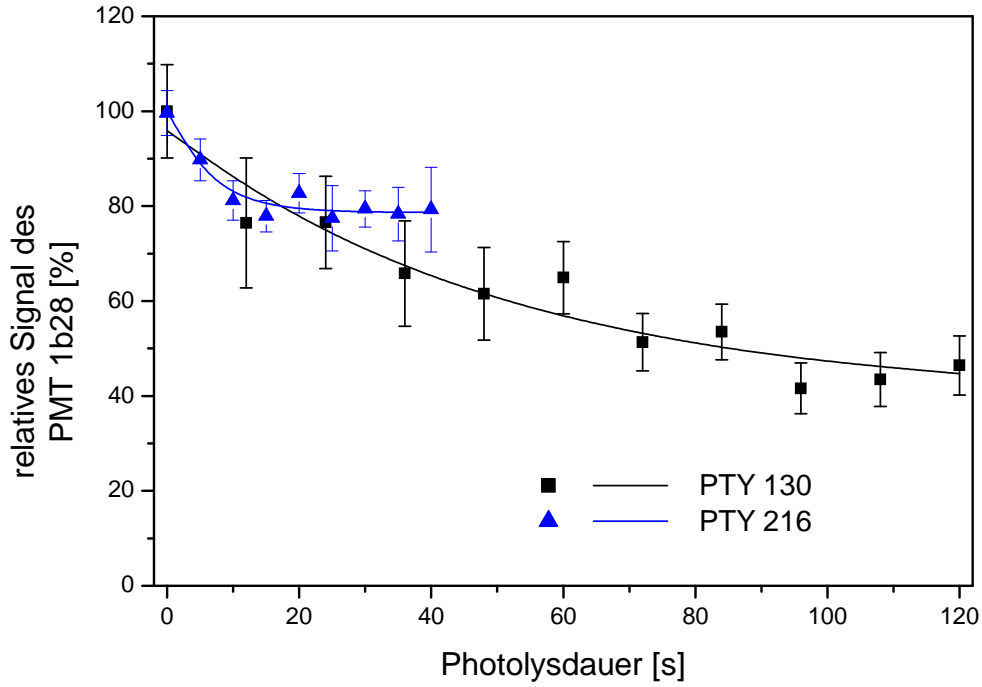


Abbildung 2.3: Die Energie des Farbstofflasers in Abhängigkeit von der Photolysedauer bei konstanter Pumpenergie. Pty 130: $E_{LPX}=270$ mJ, $E_{ScanMate}(t=0) \approx 1,8$ mJ, $f=180$ Hz, Photolysedauer 120 s. Pty 216: $E_{LPX}=290$ mJ, $E_{ScanMate}(t=0) \approx 1,9$ mJ, $f=180$ Hz, Photolysedauer 40 s. In beiden Fällen ist die Farbstofflösung unverbraucht.

Die Linienbreite des Farbstofflasers. Bei der anfänglichen, grundlegenden Justage wurde nicht p-Terphenyl sondern Coumarin 102, ein im sichtbaren Bereich des Spektrums fluoreszierender Farbstoff, verwendet. Da nicht nur die Pulsenergie sondern insbesondere auch die Linienbreite für das Gelingen eines Experiments von Bedeutung ist, wurden im Rahmen dieser Justage Versuche mit einem Fabry-Perot-Etalon (Finesse $F=16$) durchgeführt. Vor dem Etalon befand sich um den Strahl aufzuweiten eine Mattscheibe, dahinter eine Sammellinse mit einer Brennweite von $D=92$ cm. Im Abstand dieser Brennweite befand sich ein weißes Blatt Papier, auf dem ein Ringsystem sichtbar wurde, sobald der Laser gut eingestellt war. In Abbildung 2.4 ist solch ein Ringsystem für eine Wellenlänge um 485 nm schematisch dargestellt. Um den freien Spektralbereich zu vermessen, wurde die Wellenlänge, ausgehend von 485,000 nm, langsam verringert bis der innerste Ring an der Stelle zu liegen kam, an der sich zu Beginn der zweitinnerste befunden hatte

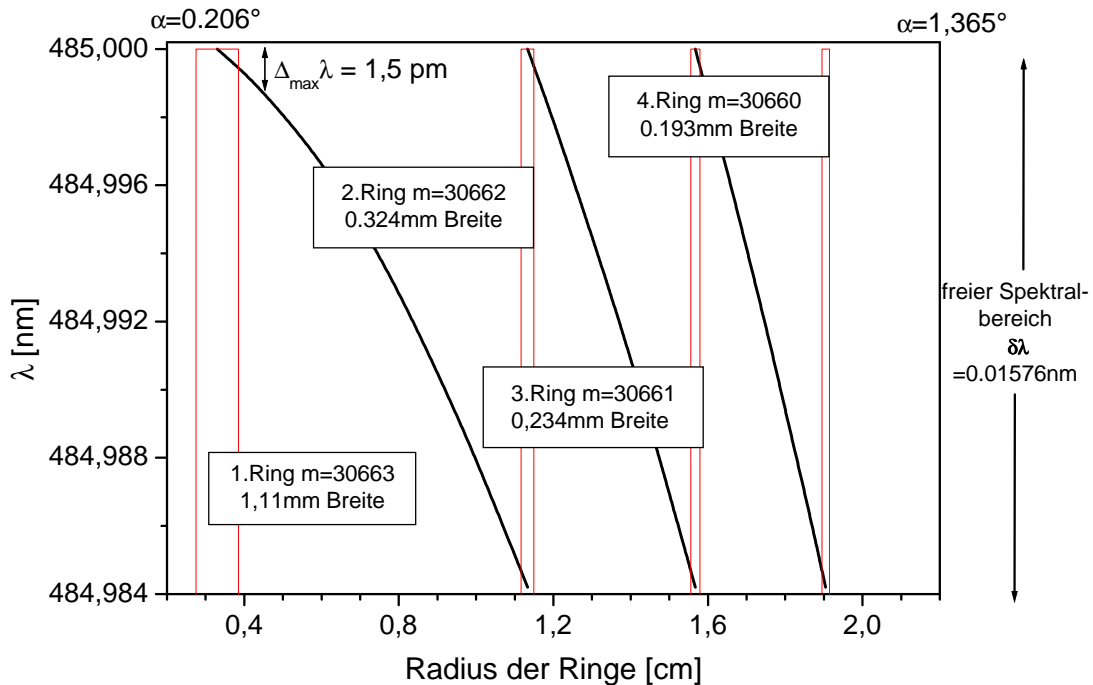


Abbildung 2.4: Die Linienbreite des Farbstofflasers gemessen mit einem Fabry-Perot-Etalon mit Finesse 16. Der Abstand zwischen Schirm und Etalon beträgt $D = 92 \text{ cm}$. m ist die Interferenzordnung.

(bei $484,984 \text{ nm}$). Aus der Breite der Ringe und der linearen Dispersion $\frac{d\lambda}{dr}$ des Etalons (n ist die Brechzahl, D der Abstand zwischen Schirm und Etalon)

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda}{d\alpha} &= -\lambda \sin \alpha \quad \text{mit} \quad d\alpha \approx \sin d\alpha = \frac{dr}{D} \\ \Rightarrow \frac{d\lambda}{dr} &= -\frac{\lambda \sin \alpha}{n \cdot D} \end{aligned} \quad (2.1)$$

lässt sich eine Obergrenze $\Delta \lambda_{\max} \approx 1,5 \text{ pm}$ für die Linienbreite des Lasers bestimmen. Der Hersteller gibt eine Linienbreite von $0,15 \text{ cm}^{-1}$ an, was bei 339 nm einer Breite von $\approx 1,7 \text{ pm}$ entspricht.

2.1.2 Die Photoelektronenvervielfacher

2.1.2.1 Der Fluoreszenzmultiplier 8575

Der Burle 8575 ist ein 12-stufiger Photoelektronenvervielfacher mit 51 mm Durchmesser. Er hat ein Endfenster und besitzt eine Bialkali (K_2CsSb)-Photokathode. Die fokussierte Kupfer-Beryllium-Dynodenstruktur garantiert

die Proportionalität zwischen Anodenstrom und hohen Lichtintensitäten ($\geq 10^{-2}$ Lumen). Seine spezifische spektrale Empfindlichkeit sowie seine Röhrenstruktur sind in Abb. 2.5 dargestellt. Die maximale Empfindlichkeit von 82 mA/W liegt bei dem vorliegenden Fenstermaterial² bei ~ 400 nm. Die Quantenausbeute beträgt bei dieser Wellenlänge 24%. Die maximale Anoden-

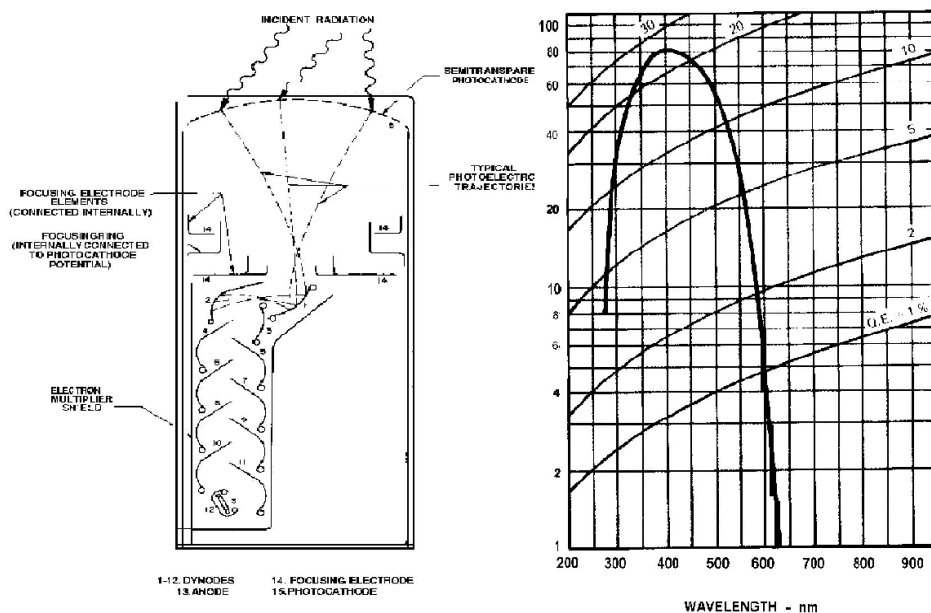


Abbildung 2.5: Der PMT 8575 [1]. Links, der schematische Aufbau. Rechts, die spektrale spezifische Empfindlichkeit (responsivity) der Photokathode in mA/W. Außerdem sind die Kurven konstanter Quanteneffizienz aufgetragen.

Kathoden-Spannung beträgt 3000 V. In den Messungen dieser Arbeit wurde er zwischen 1100 V und 1600 V betrieben.

2.1.2.2 Der Referenzmultiplier 1P28

Der PMT 1P28B von Burle ist ein 9-stufiger Photoelektronenvervielfacher mit 28 mm Durchmesser. Er hat ein Seitenfenster, d.h., dass der Winkel zwischen den einfallenden Photonen und den von der Kathode emittierten Elektronen $\sim 90^\circ$ misst. Er besitzt eine Cs_3Sb -Photokathode. Die maximale Empfindlichkeit ist 48 mA/W, die Quantenausbeute beträgt 18% bei ~ 360 nm. Die Empfindlichkeit bei der Photolysewellenlänge (~ 340 nm) ist nur wenig geringer. Er kann mit maximal 1250 V betrieben werden. Bei den Messungen dieser Arbeit wurde er zwischen 470 V und 600 V betrieben.

²Es handelt sich um „7740“: corning Pyrex Glass (siehe S.16 in [15])

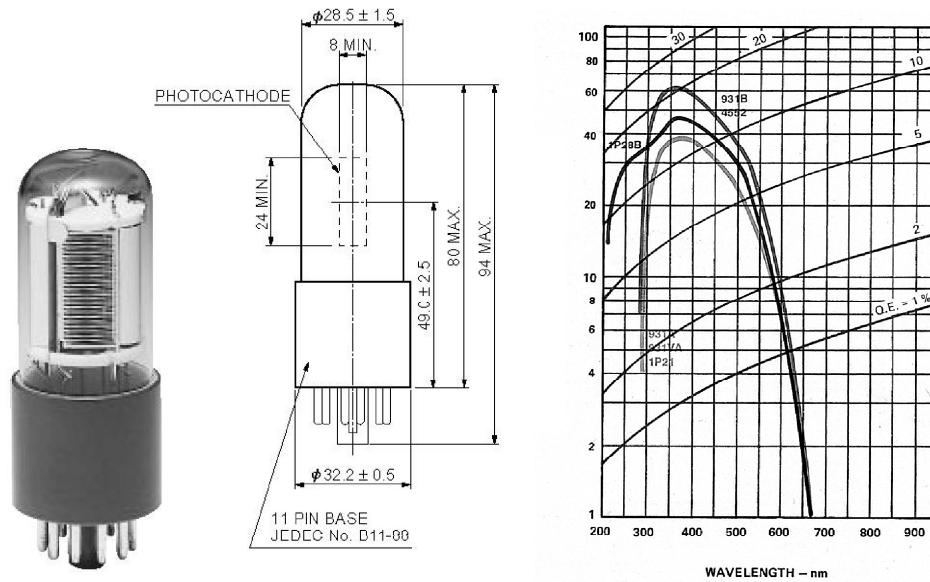


Abbildung 2.6: Der PMT 1P28B [1]. Links, ein Bild mit Blick auf die Photokathode. In der Mitte, der schematische Aufbau. Rechts, die spektrale spezifische Empfindlichkeit (responsivity) der Photokathode in mA/W. Die Empfindlichkeit reicht bis ca. 200 nm.

2.1.3 Die Messzelle

Die Messzelle besteht aus einer zylinderförmigen, 100 mm langen Röhre aus Duranglas, die bei einem Experiment in den Strahlengang gebracht wird. Sie hat einen Außendurchmesser von 9 mm und einen Innendurchmesser von 5,9 mm. An ihren Enden wird sie durch Quarzfenster abgeschlossen, die das Laserlicht passieren lassen. Diese Quarzfenster befinden sich in zwei an die Glasröhre geklebten Aluminiumflanschen und werden durch Abschlussstücke mit drei Schrauben an eine Gummidichtung gepresst. Mit diesen Schrauben können die Fenster senkrecht zum Strahlengang justiert werden. Dabei kann man einen HeNe-Lasers benutzen, dessen Reflexionen an den Fenster beobachtet werden.

In etwa der Mitte der Röhre befindet sich im 90° -Winkel ein weiteres, angeklebtes Quarzfenster, durch das die Fluoreszenzstrahlung des H_2CO austreten und in den PMT 8575 fallen kann. Befüllt werden kann die Zelle über einen Abfüllstutzen mit einem Viton gedichteten Ventil.

Um mit verschiedenen Wandmaterialien experimentieren zu können, wurde der Innendurchmesser einer der Aluminiumflansche, die die Endfenster halten, so groß gewählt, dass ein zylinderförmiges Stück („Inlay“) des gewünschten Wandmaterials in die Zelle geschoben werden kann. Um Messun-

gen mit einem neuen Material durchzuführen, muß lediglich das Endstück abgeschraubt, die Inlays ausgetauscht und das Endfenster neu justiert werden.

Die Inlays. Die in den Experimenten verwendeten Inlays bestehen aus Edelstahl (Werkstoffnr. 1.4571 austenitisch), Messing (α -Messing CuZn37, \approx 63% Kupfer) und Kupfer (99,9%). Sie sind zylinderförmig, 100 mm lang und haben einen geringfügig kleineren Durchmesser als das Innere der Messzelle. Die Inlays besitzen jeweils zwei Einkerbungen. Durch die eine wird die Zelle befüllt, durch die andere tritt das Fluoreszenzlicht während der Messung.

Das Volumen und die Innenfläche der Zelle. Da bei Messungen der Relaxation bei niedrigen Formaldehyddrücken das Verhältnis von Gasphasenstößen zu Wandstößen wichtig ist, wurde zum einen die Fläche des Zelleninneren abgeschätzt, zum anderen das Volumen der Zelle volumetrisch [29] gemessen. Die Fläche A_I der Inlays beträgt bei einer Länge von $l=100$ mm und einem Innendurchmesser von $d=4$ mm $\pi d l \approx 6,28$ cm². Die Innenfläche A_G des Befüllstutzens wurde aufgrund seiner Länge auf $\sim 3/5 A_I = 3,77$ cm² geschätzt. Das Volumen der leeren Zelle beträgt $6,08 \pm 0,1$ cm³, mit Cu-Inlay $4,65 \pm 0,15$ cm³, mit Stahl-Inlay $4,53 \pm 0,15$ cm³ und mit Messing-Inlay $4,63 \pm 0,15$ cm³.

Daraus ergibt sich ein Verhältnis der Innenfläche der Zelle zu ihrem Volumen von $(A_I + A_G)/V \approx 2,19$ cm⁻¹ (siehe auch Tab. 5.2).

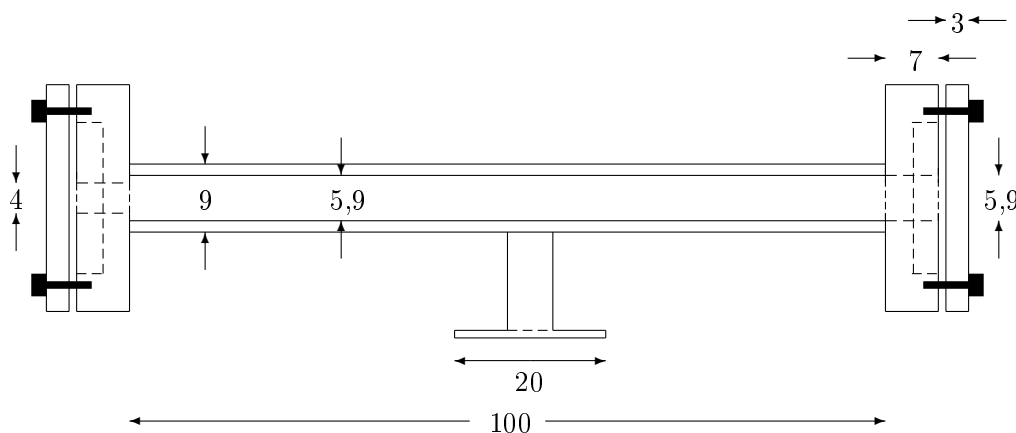


Abbildung 2.7: Draufsicht der Messzelle. Der Befüllstutzen ist nicht eingezeichnet. Rechts kann durch die 5,9 mm Flanschbohrung ein Inlay eingeführt werden. Die Zahlenangaben sind in mm.

2.2 Die Durchführung von Messungen

In dieser Arbeit werden zwei Arten von Experimenten durchgeführt: Erstens die Messung der Kernspinrelaxation von reinem H_2CO bei niedrigen Drücken ($\approx 0,05 \text{ mbar} - 5 \text{ mbar}$) und zweitens die Messung der Relaxationsgeschwindigkeit bei hohen Drücken in Mischungen von H_2CO -Gas ($p(\text{H}_2\text{CO}) \approx 1,2 \text{ mbar}$) mit H_2 bzw. SF_6 ³ ($15 \text{ mbar} < p(\text{Fremdgas}) < 1015 \text{ mbar}$). Ein einzelnes Experiment besteht aus mehreren Teilschritten:

1. Die für die Messung vorgesehene Zelle muss evakuiert und dann mit Formaldehyd bis zum gewünschten Druck befüllt werden. Bei Messungen von H_2CO mit H_2 bzw. SF_6 wird die Messzelle nach dem Befüllen mit H_2CO von der Vakuumapparatur getrennt. Diese wird evakuiert, um dann mit dem gewünschten Fremdgasdruck befüllt zu werden. Indem das Ventil der Messzelle zur Vakuumapparatur geöffnet wird, gelangt das Fremdgas in die Zelle. Dadurch sinkt der Druck in der Vakuumapparatur. Das Ventil wird wieder geschlossen, wenn sich der Druck am Manometer nach wenigen Sekunden nicht mehr ändert. Der in der Zelle (und in der Vakuumapparatur) herrschende Gesamtdruck ($p(\text{H}_2\text{CO}) + p(\text{Fremdgas})$) kann nun abgelesen werden.
2. Die Zelle wird in den Fluoreszenzkasten gesetzt und der Strahlengang des Lasers durch die Zelle überprüft. Das ist notwendig, um den Untergrund durch fluoreszierendes Glas oder Streustrahlung zu minimieren.
3. Es wird ein Spektrum der Probe zwischen ca. $338,900 \text{ nm}$ und $339,020 \text{ nm}$ aufgenommen (Abb. 2.8), um heraus zu finden, auf welche Wellenlänge der Laser eingestellt werden muss⁴. Die Strukturen dieses Spektrums lassen sowohl Rückschlüsse auf die Qualität des Formaldehyds zu als auch darauf, wie gut die Zelle und der Farbstofflaser justiert sind.
4. Es wird eine Photolyse mit anschließender Relaxationsmessung durchgeführt. Dabei wird das Formaldehyd mit hoher Laserenergie und -frequenz ($\sim 2 \text{ mJ}$, $\sim 180 \text{ Hz}$) für kurze Zeit ($\sim 20 \text{ s} - 40 \text{ s}$) beschossen. Bei der direkt anschließenden Messung der Relaxation werden Folgen von mehreren Laserpulsen (typischerweise 8 Pulse pro Folge mit einer Pulsrate von 40 Hz) im Abstand von 5 s bis 30 s abgegeben. Eine solche Folge wird im Weiteren Messwertbündel genannt. Die von den Photomultipliern während eines solchen Experiments aufgenommenen Signale werden digitalisiert, von dem Messrechner verarbeitet und abgespeichert.

³ H_2 bzw. SF_6 werden im Weiteren auch als Fremdgas bezeichnet.

⁴Das ist deshalb notwendig, da die interne Wellenlängenskala des Lasers unter anderem temperaturabhängig ist.

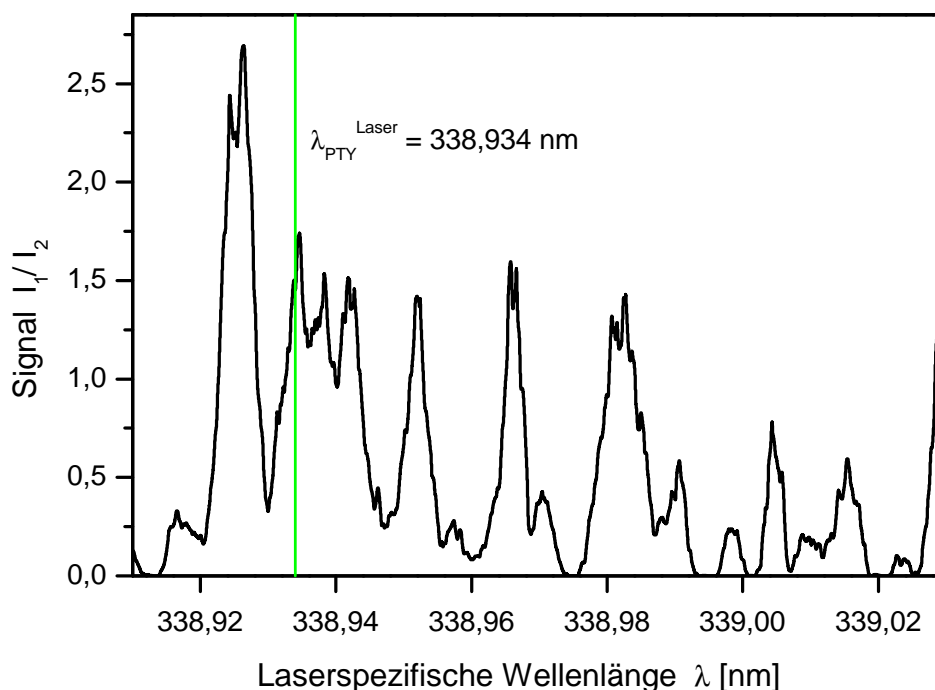


Abbildung 2.8: Spektrum von 3,07 mbar H_2CO in der Messzelle mit Kupfer-Inlay. 338,91-339,03 nm, Pulsfrequenz 33 Hz, Pulsenergie $\approx 0,6 \text{ mJ}$ (Pumplaser 100 mJ), Dauer 30 s, 990 Messwerte. Die Wellenlängenskala ist laserspezifisch. Die eingezeichnete Photolysewellenlänge variiert von Experiment zu Experiment, liegt aber immer an der linken Flanke der Dreierstruktur bei tatsächlichen 339,022 nm. Bei dieser Wellenlänge wird nach theoretischen Berechnungen nur *ortho*- H_2CO photolysiert [40].

Der Ablauf einer solchen Messung wird durch den Einsatz eines selbstgeschriebenen Steuerprogramms weitestgehend automatisiert. Dieses Programm regelt die Pulsabgabe des Excimer- und des Farbstofflasers, liest die digitalisierten Signale der Photomultiplier aus und bereitet die Daten für die weitere Benutzung mit einem Grafikprogramm auf.

2.3 Die Photochemie von Formaldehyd

Um einen Ungleichgewichtszustand zwischen *ortho*- H_2CO und *para*- H_2CO zu erzeugen, wird das H_2CO -Gas kernspinelektiv photolysiert. Die Wellenlänge des Lasers wird auf eine *ortho*-Linie der $2_0^1 4_0^1$ -Bande eines (n, π^*)-Übergangs ($\tilde{A}^1 A_2 \leftarrow \tilde{X}^1 A_1$) von H_2CO eingestellt ($\lambda_{\text{PTY}} = 339,022 \text{ nm}$, [25]). Dadurch wird ein Elektron des einsamen, in der Molekülebene liegenden p-Orbitals am

Sauerstoffatom in ein nichtbindendes π_{CO}^* -Orbital überführt. Die Symmetrie des Moleküls ändert sich von C_{2v} zu C_s . Das im Grundzustand \tilde{X}^1A_1 planare Molekül ($\angle(\text{HCO}) = 0$) geht in das gewinkelte, angeregte Molekül \tilde{A}^1A_2 über ($\angle(\text{HCO}) = 33^\circ$). Die C-O-Bindung wächst von $1,21\text{\AA}$ auf $1,33\text{\AA}$, die Bindungsordnung sinkt von 2 auf 1,5. Diese „out-of-plane“-Struktur ist deshalb stabil, weil das beteiligte π^* -Orbital seinen reinen p-Orbital-Charakter zugunsten eines s-Orbital-Anteils verliert.

Das angeregte Molekül kann nun zum einen seine Energie durch interne Konversion und anschließender Fluoreszenz aus den thermisch im Gleichgewicht stehenden $2^1 4^1 - 2^1 4^0$ -Banden durch Strahlung abgeben und in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. Fluoreszenzlebensdauern aus von Bamford et al. [3] durchgeführten Molekularstrahlexperimenten betragen in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl K_a zwischen 17 ns und 114 ns. Das so entstehende Fluoreszenzlicht dient im Experiment als Maß für den ortho- H_2CO -Partialdruck.

Zum anderen kann $(\text{H}_2\text{CO})^*$ durch eine Kopplung des $S_1(\tilde{X}^1A_1)$ -Niveaus über das $S_0^*(\tilde{A}^1A_2)$ -Niveau des elektronischen Grundzustands an ein dissoziatives Kontinuum koppeln und strahlungslos in H_2 und CO zerfallen. Dieser Prozess wird ausführlich bei Moore und Weisshaar [33] besprochen und ist der entscheidende Mechanismus der Zerstörung von ortho- H_2CO und damit der Isomerentrennung. Berechnungen ergaben Zerfallsraten von $5 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$, die in der Größenordnung der Fluoreszenzlebensdauern liegen[21].

Ein weiterer Prozess des Energietransfers bei entsprechend hohen Drücken ist das elektronische Quenchen durch Stöße mit anderen Molekülen. Durch diesen Prozess werden sowohl die Photolyserate als auch die Fluoreszenzintensität bei Messungen mit hohen Fremdgaspartialdrücken erheblich vermindert.

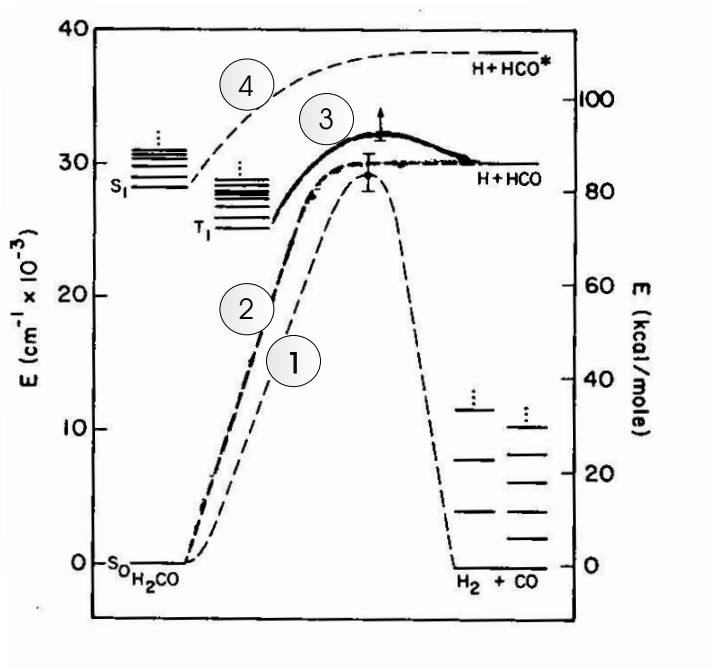


Abbildung 2.9: Dissoziationswege von Formaldehyd. Der für die Experimente dieser Arbeit wichtige Weg ist mit „1“ gekennzeichnet. Abgeändert aus [33].

Kapitel 3

Die Theorie der Kernspinrelaxation

3.1 Die Theorie von Curl, Kasper und Pitzer

3.1.1 Einleitung

Die Existenz mehrerer Kernspinisomere von Molekülen, die äquivalente identische Kerne besitzen, beruht auf der Austauschsymmetrie. Sie bewirkt, dass in Abhängigkeit vom Gesamtkernspin I nur bestimmte Rotationszustände möglich sind. Da der Gesamtspin I eine Erhaltungsgröße ist, können sich die betreffenden Moleküle nicht oder nur sehr langsam ineinander umwandeln. Daher unterscheiden sich die Isomere nicht nur auf Grund einer Energiedifferenz der Größe $10^{-6}k_B T$, die von der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kerne herrührt, sondern sie können auch unterschiedliche makroskopische Eigenschaften aufweisen (z.B. unterschiedliche spezifische Wärmen von $o\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ bei tiefen Temperaturen [17]).

Curl, Kasper und Pitzer (CKP) [11] behandeln in ihrer Veröffentlichung die Gleichgewichtseinstellung von Kernspinzuständen aufgrund von nicht-magnetischen Stößen. Beim Wasserstoffs können sich die Isomere aus Symmetriegründen nur durch magnetische Stöße ineinander umwandeln. Die magnetischen Kräfte während eines solchen Stoßes sind jedoch sehr klein und die Wahrscheinlichkeit, dass sich I auf Grund eines solchen Stoßes ändert ist dementsprechend gering. Deswegen dauert es sehr lange, bis sich ein Gleichgewicht zwischen $o\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ (zum Beispiel nach einer Temperaturänderung) einstellt.

Die Autoren schlagen nun für nicht-lineare Moleküle mit äquivalenten identischen Kernen wie Wasser, Methan aber auch Formaldehyd einen Konversionsmechanismus vor, der für H_2 aufgrund der großen Abstände der Rota-

tionsniveaus extrem langsam verläuft und daher ineffektiv ist. Dabei handelt es sich um das Mischen (einer mehr oder minder starken Kopplung) von Spinzuständen mit geraden und ungeraden Quantenzahlen.

3.1.2 Berechnungen

3.1.2.1 Molekülsymmetrische Überlegungen

Eine notwendige Voraussetzung für eine Relaxation durch Spin-Rotations-Wechselwirkung ist, dass die Spin-Rotations-Tensoren der beiden identischen Kerne nicht gleichartig orientiert sind. Mindestens eine Komponente des Tensors T_1 für das eine Proton muss ein anderes Vorzeichen als die entsprechende Komponente des anderen Tensors T_2 haben:

$$T_1 = \begin{pmatrix} T_{aa} & T_{ab} & 0 \\ T_{ba} & T_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & T_{cc} \end{pmatrix} \quad T_2 = \begin{pmatrix} T_{aa} & -T_{ab} & 0 \\ T_{ba} & T_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & T_{cc} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Der Gesamt-Hamilton-Operator der Spin-Rotations-Wechselwirkung ist dann:

$$H = H_{rot} + T_{ab} \cdot [(I_{1a} - I_{2a})J_b + (I_{1b} - I_{2b})J_a] \quad (3.2)$$

Der Term bei T_{ab} verbindet Rotationszustände verschiedener Symmetrie („ J_a “ und „ J_b “) bezüglich der Figurenachse und verschiedene Spinzustände („ I_1 “ und „ I_2 “). Aus der Symmetrie von T_{ab} bezüglich Rotationsymmetriegruppe lassen sich Auswahlregeln herleiten:

$$\Delta F = 0, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta K_{-1} = \pm 1 \quad (3.3)$$

F ist der Gesamtdrehimpuls, J der Gesamt-Bahndrehimpuls und K_{-1} die Projektion des Drehimpulses der Rotation auf die Figurenachse im prolaten Grenzfall.

Würde man T_{ab} kennen, könnte man für jedes beliebige Paar von Zuständen, die sich im Gesamtkernspin unterscheiden, die Kopplung berechnen. CKP nehmen an, dass T_{ab} die gleiche Größenordnung wie $T_{aa} \approx 10^4 \text{s}^{-1}$ hat. Bei Abständen der Rotationsniveaus von $\approx 10^{11} \text{s}^{-1}$ ergibt sich eine nur sehr geringe relative Stärke der Mischung von $\approx 10^{-7}$. Jedoch besteht die Möglichkeit, dass zwei Rotationsniveaus fast die gleiche Energie besitzen, also beinahe entartet sind. Zwischen solchen Niveaus ist die relative Stärke der Mischung dann erheblich größer, so dass man sich die Konversion über solche vereinzelt Paare „geschleust“ vorstellen kann.

Ein interessanter Aspekt ist die systematische Beinahe-Entartung der annähernd symmetrischen Kreisel wie H_2CO , die von der nicht mehr gültigen

K^2 -Entartung der symmetrischen Kreisel herrührt. Für H_2CO in der Näherung des prolatsen Kreisels liegen die Rotationsniveaus J_{1J} und J_{0J} für zunehmende J immer näher beieinander. Zum Beispiel haben die $40_{1,40}$ - und $40_{0,40}$ -Niveaus nur noch einen Abstand von $\approx 3,2 \cdot 10^8 s^{-1}$. Demgegenüber steht allerdings die Auswahlregel, nach der $\Delta K = 0$ für symmetrische Kreisel nicht erlaubt ist. Daraus folgt ein Grenzwertproblem der Art:

$$\frac{\langle J_{0J} | H_{ab} | J_{1J} \rangle}{E(J_{0J}) - E(J_{1J})} \rightarrow \frac{0}{0} \quad (3.4)$$

Nach Berechnungen von CKP hängt dieser Quotient nur sehr schwach von J ab. Das bedeutet, dass diese systematischen Beinahe-Entartungen nicht ausschlaggebend zur Relaxation durch nicht-magnetische Stöße beitragen. Das Hauptaugenmerk liegt deshalb auf zufälligen Beinahe-Entartungen von Energieniveaus, von denen das eine Niveau eine ungerade, das andere eine gerade Quantenzahl K besitzt.

3.1.2.2 Die Kinetik des Isomerisationsprozesses

Zustände mit unterschiedlichem Kernspin I sind in Formaldehyd durch Spin-Rotations-Wechselwirkung miteinander verknüpft. Aufgrund dieser Wechselwirkung stellt sich auch in der Abwesenheit von magnetischen Stößen thermisches Gleichgewicht zwischen diesen Zuständen ein.

Es wird angenommen, dass sich zur Zeit $t=0$ alle Moleküle in einem reinem $I=0$ -Zustand befinden. Unabhängig von der anfänglichen Verteilung über die Rotationszustände wird sich in kurzer Zeit ($\approx 10 t_c$, Abschätzung nach dem adiabatischen Prinzip von Ehrenfest [14]) thermisches Gleichgewicht zwischen diesen $I=0$ -Zuständen einstellen. Offen hingegen ist zunächst, wie lange es dauert, bis sich auch ein Gleichgewicht zwischen den $I=0$ - und $I=1$ -Zuständen einstellt.

Der Hamilton-Operator eines Moleküls während eines Stoßes hat die Gestalt:

$$H(t) = \underbrace{H_R}_{\text{Rot.}} + \underbrace{H_I}_{\text{Kernspin}} + \underbrace{H_{IR}}_{\text{Spin-Rot.}} + \underbrace{H_{CR}(t)}_{\text{Kollision}} \quad (3.5)$$

Im Folgenden werden nur rotationsinelastische Stöße betrachtet. Die Zeitentwicklung des Zustands während eines Stoßes wird durch den Streuoperator bestimmt:

$$S = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_c} H(t) dt \right] \quad (3.6)$$

$$= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_c} (H_R + H_{CR}(t)) dt \right] \quad (3.7)$$

Wie weiter oben schon erwähnt, ist H_I sehr klein; weiterhin gilt $H_{CR}(t) \gg H_{IR}$. Die Wellenfunktion direkt nach dem Stoß ist gegeben durch

$$\psi' = S\psi \quad (3.8)$$

In dieser Beschreibung sollen Stöße also lediglich den Rotationszustand ändern, während I konstant bleibt. Das impliziert, dass wenn das Molekül vor dem Stoß in einem reinen Spin-Zustand war, es direkt nach einem Stoß immer noch in diesem Zustand ist.

Aufgrund von Spin-Rotationswechselwirkung können zwei Rotationsniveaus miteinander mischen. Dadurch werden die Energieeigenfunktionen gegenüber den Rotationseigenfunktionen um einen Mischungswinkel θ gedreht¹:

$$\begin{pmatrix} \psi_{a,R} \\ \psi_{b,R'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{0,R} \\ \psi_{1,R'} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Das bedeutet, dass auf Grund der Spin-Rotationswechsewirkung der Spin eines Energiezustands nicht eindeutig festgelegt ist. Da θ jedoch üblicherweise sehr klein ist

$$\tan 2\theta = 2 \frac{\langle 0R | H_{IR} | 1R' \rangle}{E_{0R} - E_{1R'}} \quad (3.10)$$

ist dieser Mischungs-Effekt nur für fast entartete Zustände von Bedeutung². Befindet sich H_2CO in einem $I=0$ -Zustand, wird es nach einem Stoß in einem nicht-stationären Zustand $\psi_{0,R}(t)$ sein, der sich zeitlich wie folgt entwickelt:

$$\begin{aligned} \psi_{0,R}(t) &= [C_0(t) \psi_{0,R} + C_1(t) \psi_{1,R'}] \cdot \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right), \\ C_0(t) &= \cos\left(\frac{\omega t}{2}\right) - i \cos 2\theta \sin\left(\frac{\omega t}{2}\right), \\ C_1(t) &= i \sin 2\theta \sin\left(\frac{\omega t}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

mit

$$E = 0,5(E_a + E_b), \quad \omega = (E_a - E_b) \quad (3.12)$$

$\psi_{0,R}(t)$ schwingt also mit der Frequenz ω um einen reinen $I=0$ -Zustand. Der Koeffizient $C_1(t)$ ist in Abb. 3.1 aufgetragen. Aus ihr geht hervor, dass der Orthoanteil des auf diese Weise schwingenden Moleküls immer wesentlich kleiner als ein Promille ist. Prinzipiell mischen alle ortho- und para-Zustände auf

¹Diese Mischung wird auf die gleiche Weise beschrieben wie die Mischung der Zustände der schwachen Wechselwirkung, die zu den sogenannten Neutrinooszillationen führen. Siehe z.B. [24].

²Für die beiden Zustände, die am stärksten mischen, ist $\theta = 0,0013^\circ$.

diese Weise miteinander. Dieses Mischen ist i.a. allerdings so gering, dass es keine Rolle für die Relaxation spielt und somit davon ausgegangen wird, dass sich Formaldehyd mit Ausnahme der sechs beinahe entarteten Zustandspaare (Nummerierung wie in [11]) immer in einem reinen ortho- bzw. para-Zustand befindet. Das Molekül wird nach einer Zeit t_0 durch einen weiteren Stoß aus

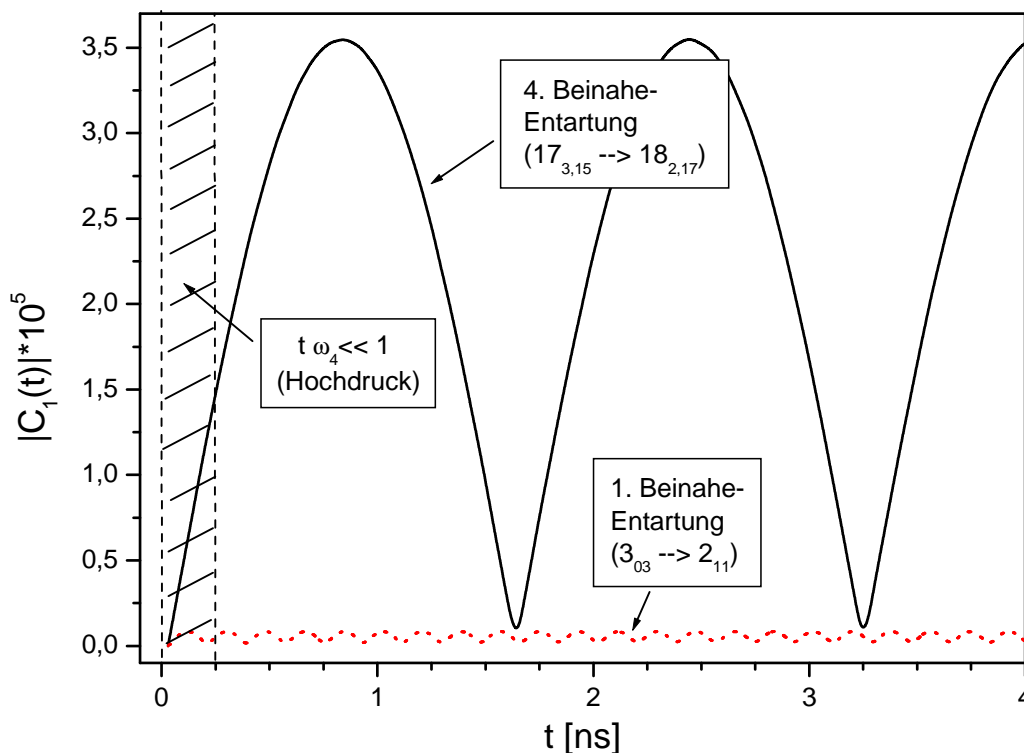


Abbildung 3.1: Oszillation von Mischzuständen aus beinahe entarteten Rotationsniveaus. Aufgetragen sind die Beträge der Koeffizienten C_1 (Gl. 3.11) der 1. und 4. Beinahe-Entartung nach Tab. IV in CKP. Man erkennt, dass selbst bei dem wichtigsten Isomerisations„kanal“(4) der relative Anteil an ortho- H_2CO eines Mischzustands stets kleiner als 10^{-4} ist. Gestrichelt gekennzeichnet ist der Bereich, in dem die Stoßzeiten für die (in diesem Fall) 4. Beinahe-Entartung so gering sind, dass die Hochdrucknäherung (Gl.3.19) gilt.

dem Mischzustand $\psi_{0,R}(t)$ heraus wieder in einen stationären Spinzustand überführt, der mit einer Wahrscheinlichkeit $|C_1(t_0)|^2$ ein ortho-Zustand sein wird.

Das zeitliche Verhalten der Spin-Isomerisation kann nun dadurch verfolgt werden, dass man die Intensität einer Spin-1-Rotationskomponente beobachtet („obs“). Sind die I=1-Niveaus untereinander im thermischen Gleichge-

wicht, ist diese Intensität:

$$I \propto \sum_{\text{Moleküle}} |C_{1,R(\text{obs})}|^2 = \frac{\exp\left(-\frac{E_{R(\text{obs})}}{kT}\right)}{Z_{\text{para}}} \sum_{\text{Moleküle}} \sum_R |C_{1,R}|^2 \quad (3.13)$$

mit der Rotationszustandssumme Z_{para} für Spin 1. Die Größe $\sum_R |C_{1,R}|^2$ nimmt mit der Zeit in unregelmäßigem Ausmaß zu. Das liegt daran, dass der Betrag von $C_{1R}(t_0)$ zum einen von dem anfänglichen Rotationszustand (siehe Abb. 3.1, Unterschied zw. der zeitlichen Entwicklung der 1. und 4. Beinahe-Entartung), zum anderen von der Stoßzeit t_0 abhängt. Diese gehorcht folgender Verteilung:

$$f(t_0) = \frac{1}{t_c} \exp\left(-\frac{t_0}{t_c}\right) \quad (3.14)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von para- H_2CO zu ortho- H_2CO ist:

$$\begin{aligned} k_2 \cdot t &= (1/N) \cdot \sum_{\text{Moleküle}} \sum_R |C_{1,R}|^2 \\ &= \frac{t}{t_c} \frac{\sum_R \exp(-E_R/kT)}{Z_{\text{para}}} \cdot \int_0^\infty |C_{1R}(t')|^2 f(t') dt' \end{aligned} \quad (3.15)$$

Die Dauer seit Beginn der Relaxation ist t , die Gesamtzahl der H_2CO -Moleküle ist N . Mit Hilfe von Gl. 3.11 kann Gl. 3.15 unter der Annahme kleiner Winkel θ integriert werden:

$$\begin{aligned} t_c k_R &= \int_0^\infty |C_{1R}(t)|^2 f(t) dt \\ &= \sum_{R'} \left(\frac{2 t_c^2}{1 + \omega_{RR'}^2 t_c^2} \cdot \frac{|\langle 0R' | H_{IR} | 1R \rangle|^2}{\hbar^2} \right) \end{aligned} \quad (3.16)$$

wobei

$$\begin{aligned} \omega_{RR'} &= (E_R - E_{R'})/\hbar \\ k_2 &= Z_{\text{para}}^{-1} \sum_R k_R \exp(-E_R/kT). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Da wie oben erwähnt, die Mischung zwischen den allermeisten ortho- und para-Zuständen vernachlässigbar ist, kann die Summation über die Zustände R und R' durch eine Summation über lediglich die sechs beinahe entarteten Niveaus ersetzt werden:

$$k_2(p) = \frac{2 t_c}{Z_{\text{para}}} \sum_{i=1}^6 \frac{2J_i + 1}{1 + t_c^2 \omega_i^2} \frac{|\langle H_i \rangle|^2}{\hbar^2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3.18)$$

Es können nun zwei Grenzfälle unterschieden werden:

Der Fall $t_c \omega_i \ll 1$ („Hochdruckfall“): In diesem Fall ist der Druck so hoch, bzw. die Stoßzeit t_c so klein, dass die Oszillation eines fast entarteten para-Zustands nur einen Bruchteil einer Periode dauert, bis sie durch einen zweiten Stoß schon wieder beendet wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül nach diesem zweiten Stoß in einem ortho-Zustand ist, ist deshalb proportional zur Stoßzeit oder invers proportional zum Druck (siehe Abb. 3.1).

$$k_2^{\ll 1} = \frac{2 t_c}{Z_{para}} \sum_{i=1}^6 (2J_i + 1) \frac{|\langle H_i \rangle|^2}{\hbar^2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3.19)$$

CKP machen auf den interessanten Aspekt aufmerksam, dass im Hochdruckfall die Beinahe-Entartung keine Rolle mehr spielt. Dies wird dadurch deutlich, dass ω_i in 3.19 nicht mehr auftaucht.

Der Fall $t_c \omega_i \gg 1$ („Niedrigdruckfall“): In diesem Fall ist der Druck so gering, dass die Oszillation eines fast entarteten para-Zustands unter Umständen mehrere Perioden dauert, bis sie durch einen zweiten Stoß beendet wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül nach diesem zweiten Stoß in einem ortho-Zustand ist, ist deshalb nur proportional zur Anzahl der Stöße und damit proportional zum Druck.

$$k_2^{\gg 1} = \frac{2}{Z_{para} t_c} \sum_{i=1}^6 (2J_i + 1) \frac{|\langle H_i \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_i^2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3.20)$$

Um einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Reaktion ortho- H_2CO zu para- H_2CO zu erhalten, muss anstelle der Zustandssumme Z_{para} von para-Formaldehyd die Zustandssumme Z_{ortho} für ortho-Formaldehyd eingesetzt werden. Aus dem Verhältnis $Z_{ortho}=3 Z_{para}$ folgt $k_2=3 k_1$.

3.1.2.3 Erweiterungen der Theorie

In seiner Veröffentlichung greift Chapovsky die CKP-Theorie auf und führt neue Berechnungen auf Grundlage aktueller spektroskopischer Daten durch [8]. Durch diese ist es ihm möglich, die Energieunterschiede $\omega_{RR'}$ der beinahe entarteten Niveaus sehr genau anzugeben. Zusätzlich präsentiert Chapovsky Ergebnisse seiner Berechnungen der Matrixelemente $\langle H_i \rangle$.

Er beschreibt 5 beinahe entartete Zustandspaare, von denen zwei in der Theorie von CKP nicht berücksichtigt wurden. In den Kapiteln 6 und 7 werden die Messungen sowohl nach den Angaben von CKP als auch nach Chapovsky ausgewertet.

3.1.2.4 Die Druckabhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit

In der Gleichung für die Druckabhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit (3.18) sind zwei Größen besonders wichtig. Zum einen ist das die mittlere Stoßzeit t_c , die bei einem gewissen H_2CO -Partialdruck durch den Wirkungsquerschnitt von Formaldehyd mit seinen jeweiligen Stoßpartnern (anderen H_2CO -Molekülen oder mit Molekülen der beigetzten Fremdgase) festgelegt ist³. Zum anderen ist das die Größe des Mischungswinkels θ (Gl. 3.10), der aus zwei Anteilen, der Spin-Rotationswechselwirkung $\langle H_{\text{IR}} \rangle$ und dem Abstand der beteiligten Niveaus $\omega_{\text{RR}'} = E_{0\text{R}} - E_{1\text{R}'} \equiv \omega_i$ besteht.

Während die Mischungswinkel θ_i der einzelnen beinahe entarteten Zustandspaare i eine rein intramolekulare Eigenschaft von Formaldehyd sind, die von der Theorie vorhergesagt werden, kann von vornherein nichts über die Größe der Stoßzeit bei einem gewissen Druck bzw. den Wirkungsquerschnitt σ gesagt werden. Diesbezüglich ist man auf Messergebnisse der Druckverbreiterung von Spektrallinien bzw. von Viskositäten angewiesen oder auf die Bestimmung aus dem Fit des theoretischen Verlaufs von $k_1(p)$ an die Messwerte, wie es in dieser Arbeit gemacht wird.

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie sich verschiedene Wirkungsquerschnitte auf den Verlauf von $k_1(p)$ auswirken, sind in Abb. 3.2 theoretische Kurvenverläufe (Gl. 3.18) aufgetragen. Dabei wird auf Angaben in Kapitel 5 vorgegriffen, die dort näher erläutert sind. Bemerkenswert sind folgende Tatsachen:

- Der Wert des Maximums der Relaxationsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Größe des zugrunde gelegten Wirkungsquerschnitts. Er hängt alleine von der Größe des Mischungswinkels ab und wird erreicht, wenn die mittlere Stoßzeit $t_c \approx 1,96 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ bzw. $t_c \approx 1,85 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ nach den Angaben von CKP bzw. Chapovsky beträgt. Prinzipiell lassen sich die Werte dieser Stoßzeiten aus der Ableitung von Gl. 3.18 ermitteln, wurden hier jedoch mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms näherungsweise berechnet.
- Die Kurve nach den Angaben von CKP hat für niedrige Drücke eine wesentlich größere Steigung als die Kurve nach den Angaben von Chapovsky.
- Je größer der Wirkungsquerschnitt ist, bei um so geringeren Drücken wird das Maximum der Relaxationsgeschwindigkeit erreicht. Für den

³Sie hängt natürlich auch noch von anderen Größen wie der Temperatur ab, die aber in diesem Zusammenhang konstant sein sollen.

Querschnitt⁴ $\sigma_{\text{H}_2\text{CO}}^{\text{geo}} = 0,554 \text{ nm}^2$ erreicht die Kurve nach Chapovsky erst bei 6200 mbar den asymptotischen Wert von $63,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

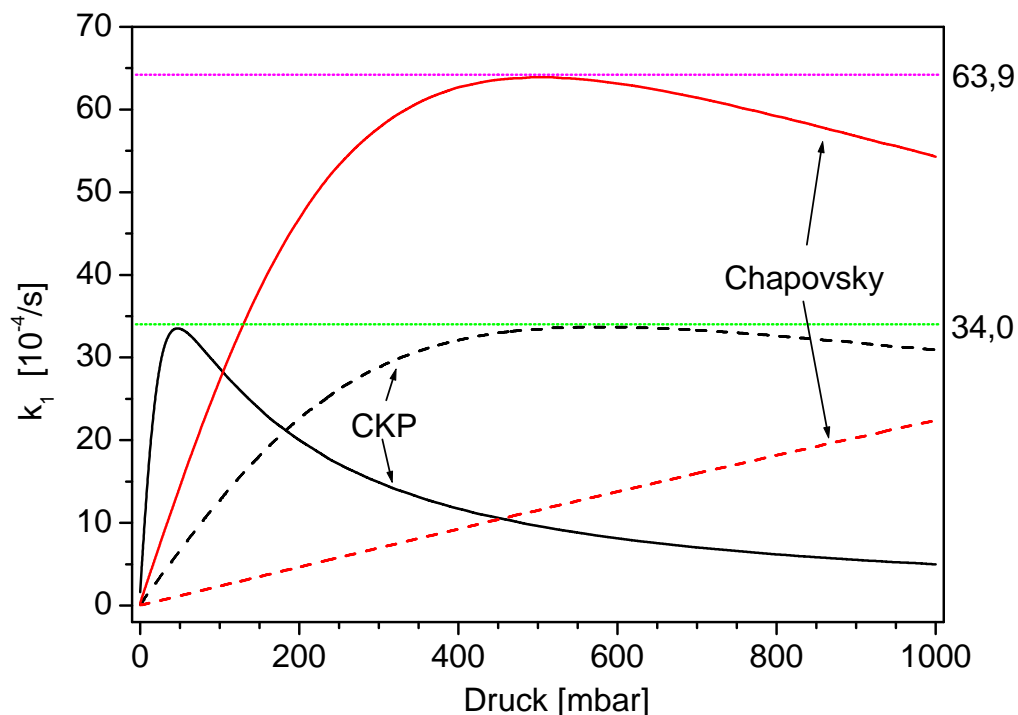


Abbildung 3.2: Modellkurven des Verlaufs der Kernspinrelaxationsgeschwindigkeit k_1 nach der Theorie der Spin-Rotations-Wechselwirkung. Bei den gestrichelten Kurven gilt $\sigma_{\text{H}_2\text{CO}} = \sigma_{\text{H}_2\text{CO}}^{\text{geo}} = 0,554 \text{ nm}^2$. Bei den durchgezogenen Kurven ist $\sigma_{\text{H}_2\text{CO}} = 16,1 \sigma_{\text{H}_2\text{CO}}^{\text{geo}}$. Der Faktor 16,1 ergibt sich aus der Anpassung an Messergebnisse der Druckverbreiterung von Spektrallinien nach Burkart [6] (siehe Gl.5.9). Es ist zu erkennen, dass der Anstieg von k_1 bei kleinen Drücken für die Kurve nach CKP stärker ist als für die Kurve nach Chapovsky.

3.2 Anmerkung zur CKP-Theorie

Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, beschreibt die CKP-Theorie die Messwerte qualitativ richtig. Allerdings gibt es insbesondere bei der Messung mit Wasserstoff als Fremdgas auch Abweichungen von der Modellkurve.

⁴„geo“ steht für den geometrischen Wirkungsquerschnitt von H_2CO -Molekülen untereinander. Dieser ist über die Nullstelle des Wechselwirkungspotentials zweier H_2CO -Moleküle definiert (siehe z.B. [30]).

Einer der Gründe dafür könnte sein, dass in der CKP-Theorie lediglich ein einziger Stoßquerschnitt für alle rotationsinelastischen Stöße angenommen wird. Lambert [30] nimmt Bezug auf die Arbeit von Parker [35], der gezeigt hat, dass Rotationsrelaxation durch eine einzige Konstante beschrieben werden kann. Er weist allerdings darauf hin, dass diese Konstante nicht einem bestimmten $J=n \rightarrow J=m$ -Übergang zugeordnet ist. Tatsächlich beobachteten Valley and Amme [46] bei einem Experiment an para- H_2 bei 300 K zwei verschiedene Relaxationszeiten für den $J=0 \rightarrow 2$ - bzw. $J=2 \rightarrow 4$ -Übergang. Mit Hilfe des Ehrenfest'schen Adiabatenprinzips [14] lässt sich plausibel machen, dass mit zunehmender Rotationsenergie die Rotationsrelaxation ineffizienter wird, d.h., dass sich der Stoßquerschnitt verkleinert.

Das bedeutet hinsichtlich der Kernspinrelaxation, dass zur Effizienz jedes einzelnen der sechs beinahe entarteten Zustandspaare zusätzlich zu der Stärke der Spin-Rotations-Wechselwirkung und der Gewichtung durch den Boltzmannfaktor auch der Wert des Adiabatenparameters

$$\xi = \frac{\tau_c}{t_{rot}} \quad (3.21)$$

beiträgt. τ_c ist die Dauer des Stoßes und t_{rot} die Rotationsperiode. Je größer ξ , desto geringer ist nach dem Adiabatenprinzip die Wahrscheinlichkeit eines Energietransfers. Da t_{rot} mit zunehmender Rotationsquantenzahl K abnimmt, τ_c jedoch unabhängig von K ist, ist die Wahrscheinlichkeit eines Energieübertrags bei einem Stoß nicht für alle beinahe entarteten Zustandspaare gleich, sondern nimmt mit zunehmender Rotationsenergie der Paare ab.

Kapitel 4

Die Auswertung der Messungen

4.1 Die Bestimmung der Relaxationskonstanten

Die Geschwindigkeit der Kernspinrelaxation kann durch unterschiedliche Größen quantifiziert werden, die sich jeweils um einen bestimmten Faktor unterscheiden. In dieser Arbeit wird die Relaxationsgeschwindigkeit auf die Reaktion



bezogen und mit k_1 bezeichnet. Weitere geläufige Größen sind $k_2 = 3 k_1$ ($\text{para-H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{ortho-H}_2\text{CO}$) und $\gamma = 4 k_1$.

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Relaxationsgeschwindigkeit zu messen: Erstens schon während der Überführung in einen bestimmten Ungleichgewichtszustand (in [37] als „Photolysemessung“ bezeichnet). Das ist möglich, weil das System bis zum Erreichen eines bestimmten Ungleichgewichts schon andere Nicht-Gleichgewichtszustände durchläuft und währenddessen relaxiert. Zweitens während der Relaxation aus einem bestimmten Ungleichgewichtszustand in einen neuen Gleichgewichtszustand („Gleichgewichtsmessung“). Hier wird kritisch auf beide Methoden eingegangen.

In diesem und den folgenden Kapiteln werden bisweilen „Relaxation“ mit „Rlx“ sowie „Photolyse“ mit „Pty“ abgekürzt.

4.1.1 Die Photolysemessung

Die erste Methode ist die Bestimmung von k_1 aus der Intensitätsabnahme der Fluoreszenzstrahlung während einer Photolyse. Dieser Methode wird folgendes Differentialgleichungssystem zugrunde gelegt [37]:

$$\begin{aligned}\frac{dc_o}{dt} &= -(k_1 + k_3) \cdot c_o + 3 k_1 c_p \\ \frac{dc_p}{dt} &= k_1 c_o - 3 k_1 c_p\end{aligned}\tag{4.2}$$

bei dem c_o und c_p die Konzentrationen von ortho-H₂CO bzw. para-H₂CO bezeichnen. Diese Gleichungen beschreiben den Einfluss der Photolyse (Konstante k_3) von ortho-Formaldehyd auf das dynamische Gleichgewicht zwischen ortho- und para-H₂CO:



Die Anfangswerte zur Zeit $t=0$ lauten:

$$c_o(0) = c_o^0 \qquad c_p(0) = \frac{c_o^0}{3}\tag{4.4}$$

Als Lösung von (4.2) nimmt c_o doppelt-exponentiell mit der Zeit ab:

$$\frac{c_o(t)}{c_o(0)} = a_1 \cdot e^{\lambda_1 t} + a_2 \cdot e^{\lambda_2 t}\tag{4.5}$$

Die Konstanten a_1 , a_2 , λ_1 und λ_2 sind Funktionen der Photolysekonstanten k_3 und der Relaxationskonstanten k_1 (siehe Anhang B). Es wird nun versucht, eine doppelt-exponentielle Kurve an die Messwerte einer Photolyse anzupassen und die Relaxationskonstante als Funktion von a_1 , a_2 , λ_1 und λ_2 zu berechnen.

Dabei treten allerdings Inkonsistenzen auf (siehe Anhang A). Diese liegen darin begründet, dass bei dieser Betrachtung zwei wichtige Umstände unberücksichtigt bleiben. Zum einen sagt die Theorie von Curl et al. [11] eine Druckabhängigkeit von k_1 voraus. Das bedeutet aber, dass k_1 während einer Photolyse nicht konstant bleibt, weil der Formaldehyd-Partialdruck auf bis ca. ein Viertel seines ursprünglichen Wertes abnehmen kann. Zum anderen nimmt die Intensität des Farbstofflasers bei hohen Pumpenergien und -frequenzen mit der Zeit unvermeidlich ab. Diese Abnahme kann bis zu 40% betragen. Weitere Abweichungen vom „idealen“ Modell 4.2, sind die Photolyse von para-H₂CO¹ und der Rauschuntergrund bei niedrigen H₂CO-Partialdrücken. Daraus folgt, dass das Differentialgleichungssystem 4.2 nicht

¹Eine ungewollte Photolyse von para-H₂CO kann sowohl durch die Amplified Spontaneous Emission (ASE) des Laser als auch durch minimale Wellenlängenverschiebungen der Lasereinstellung erfolgen.

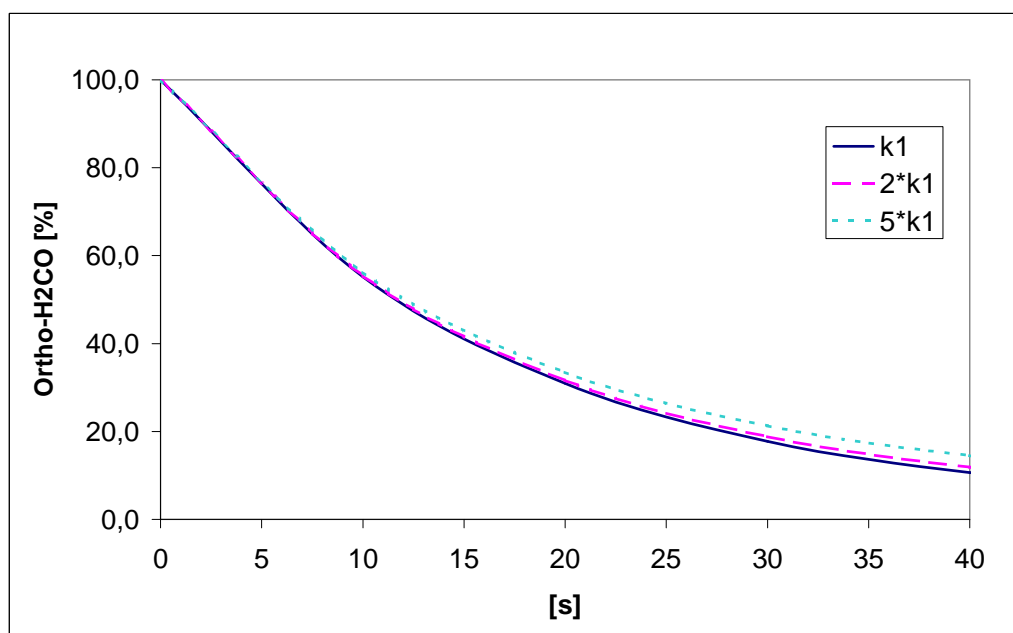


Abbildung 4.1: Modellkurven einer Photolyse als Lösungen des Differentialgleichungssystems 4.2: Relaxationskonstante $k_1 := 15 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1} = \text{const}$, Photolysekonstante $k_3 := 6 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$. Der Einfluss der Größe der Relaxationskonstanten auf den Kurvenverlauf ist so gering, dass ein doppelt-exponentieller Fit von Messwerten keine genauen Ergebnisse liefert.

ohne Erweiterungen beibehalten werden kann. In einem realistischeren Modell müssen zumindestens die Zeitabhängigkeiten der „Konstanten“ k_1 und k_3 berücksichtigt werden, so dass die Kurven, die die Messwerte beschreiben, nicht oder nur annähernd doppelt-exponentiell sind.

Geht man trotzdem von einem annähernd doppelt-exponentiellen Verlauf der Photolysekurve aus, tritt eine dritte, erhebliche Schwierigkeit für die Auswertung auf. Dabei handelt es sich um die Unempfindlichkeit der doppelt-exponentiellen Kurve gegenüber Veränderungen von k_1 . Anhand von Abb. 4.1 ist ersichtlich, dass sich zwei doppelt-exponentielle Kurven unter Annahme verschiedener Relaxationskonstanten (k_1 , $2k_1$, $5k_1$) nur sehr geringfügig unterscheiden. Aus diesem Grund lässt sich die Relaxationskonstante mit dieser Methode nur mit einem sehr großen Fehler bestimmen.

4.1.2 Die Relaxationsmessung

Die zweite Methode ist die Bestimmung von k_1 durch den Wiederanstieg der ortho-H₂CO-Konzentration nach vorangegangener Photolyse aufgrund

der Umwandlung von para-H₂CO zu ortho-H₂CO durch rotationsinelastische Stöße der Moleküle untereinander und mit den Zellwänden. Das zu Grunde liegende Differentialgleichungssystem lautet:

$$\begin{aligned}\frac{dc_o}{dt} &= -k_1 \cdot c_o + 3 k_1 c_p \\ \frac{dc_p}{dt} &= k_1 c_o - 3 k_1 c_p\end{aligned}\tag{4.6}$$

Das sind die Gleichungen 4.2 mit $k_3=0$. Mit den Anfangswerten zur Zeit t_0 (üblicherweise direkt nach der Photolyse)

$$c_o(t_0) = c_o^{t_0} \qquad c_p(t_0) = c_p^{t_0} \neq \frac{c_o^{t_0}}{3}\tag{4.7}$$

lautet eine spezielle Lösung von 4.6

$$c_o(t) = \frac{3}{4} (c_o^{t_0} + c_p^{t_0}) + \frac{1}{4} (c_o^{t_0} - 3 c_p^{t_0}) \cdot e^{-4 k_1 t}\tag{4.8}$$

Die grundsätzlichen Probleme der ersten Methode treten hier nicht auf, denn $k_3 \equiv 0$ und $k_1 = \text{konstant}$, also zeitunabhängig. Ein großer Vorteil ist weiterhin die einfache Ermittlung von k_1 , das hier explizit im Exponenten von 4.8 steht (siehe Anhang A). Außerdem ist der Verlauf der Lösungskurve 4.8 verglichen mit der ersten Methode wesentlich empfindlicher auf eine Änderung von k_1 (siehe Abb. 4.2).

Aus diesen Gründen werden in dieser Arbeit Relaxationskonstanten nur mit der zweiten Methode, d.h. auf Grund von Gleichgewichtsmessungen, bestimmt.

4.2 Die Bearbeitung der Rohdaten

In diesem Kapitel wird der Gang der Auswertung erläutert. Es werden die systematischen und statistischen Fehlerquellen besprochen.

4.2.1 Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung

Wenn der Laserstrahl durch eine Messzelle tritt, ist seine Intensität I_2 nach dem Lambert-Beer-Gesetz am Ort x

$$I_2(x) = I_{20} \cdot \exp(-\alpha_{abs} c x)\tag{4.9}$$

α_{abs} ist der Absorptionskoeffizient, mit dem die Schwächung des Strahls beschrieben wird und I_{20} die Intensität der Laserstrahlung bei $x=0$. Die gesamte

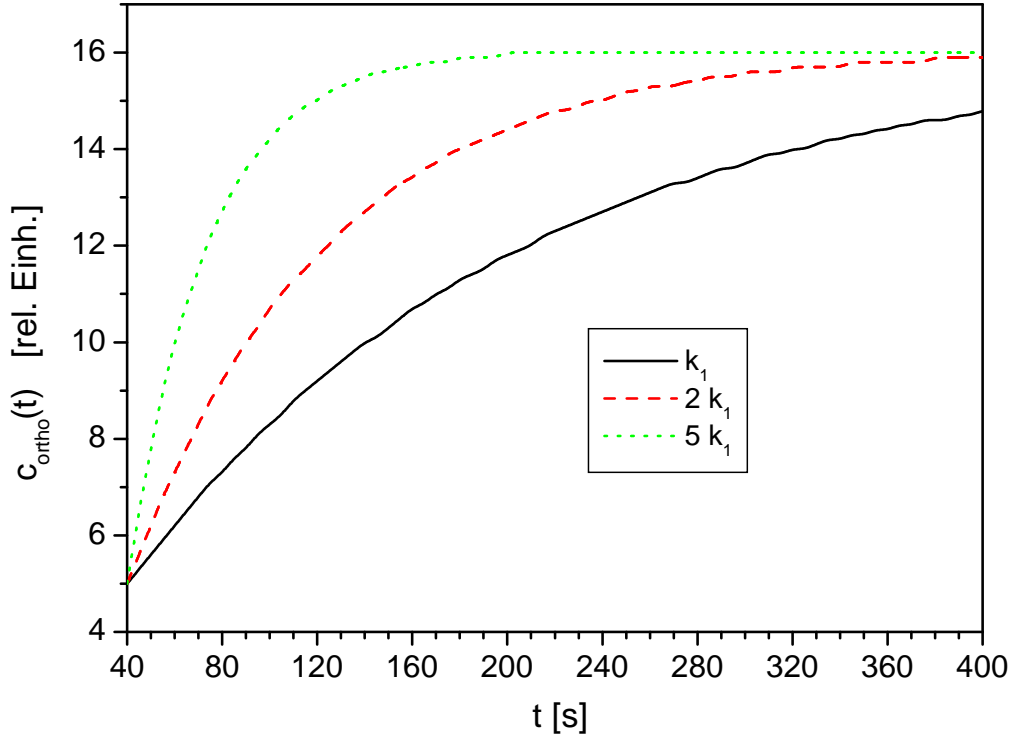


Abbildung 4.2: Modellkurven 4.8 einer Relaxation als Lösungen des Differentialgleichungssystems 4.6: Relaxationskonstante $k_1 := 15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} = \text{const}$ wie in Abb. 4.1. Der Einfluss der Größe der Relaxationskonstanten auf den Kurvenverlauf ist im Gegensatz zu Abb. 4.1 sehr ausgeprägt.

in einer Zelle der Länge d absorbierte Intensität folgt dann für geringe optische Dichten aus

$$\begin{aligned} I_2^{\text{abs}} &= I_{20} \cdot (1 - \exp(-\alpha_{\text{abs}} c d)) \\ &\approx I_{20} \alpha_{\text{abs}} c d \end{aligned}$$

Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung I_1 ist proportional zu I_2^{abs} :

$$\begin{aligned} I_1 &= f_{\text{geom}} \phi I_2^{\text{abs}} \\ I_1 &= f_{\text{geom}} \phi I_{20} \alpha_{\text{abs}}(\lambda) c \end{aligned} \quad (4.10)$$

Hierbei ist f_{geom} ein Faktor, mit dem berücksichtigt wird, dass nur ein Bruchteil der absorbierten Strahlung durch das Austrittsfenster der Zelle in den Photoelektronenvervielfacher tritt, ϕ ist die Quantenausbeute und $\alpha_{\text{abs}}(\lambda)$ der wellenlängen- abhängige Absorptionskoeffizient. Eine mögliche Absorption der Fluoreszenzstrahlung durch H_2CO selbst oder durch beigeseetzte Fremdgase wird in dieser Formel nicht berücksichtigt.

4.2.2 Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität

Die auf die Intensität I_{20} der Laserstrahlung normierte Fluoreszenzintensität $I_{12}^{\text{Mod}}(t)$ während einer Messung (Photolyse oder Relaxation) wird ausgehend von Gl. 4.10 wie folgt beschrieben (die Wellenlängenabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten wird nicht ausgeschrieben):

$$I_{12}^{\text{Mod}}(t) = M \cdot (\alpha_o c_o(t) + \alpha_p c_p(t) + a_r) \quad (4.11)$$

$M = f_{\text{geom}} \cdot \phi$ ist eine Proportionalitätskonstante² und a_r ist der konstante Rauschuntergrund³. Der Absorptionsquerschnitt wird als Summe der Anteile für ortho- H_2CO und para- H_2CO geschrieben⁴.

Zur Zeit $t=0$ ist Gl. 4.11:

$$\begin{aligned} I_{12}^{\text{Mod}}(0) &= M \cdot (\alpha_o c_o(0) + \alpha_p c_p(0) + a_r) \\ &\stackrel{(4.4)}{=} M \cdot \left[c_o^0 \left(\alpha_o + \frac{\alpha_p}{3} \right) + a_r \right] \end{aligned} \quad (4.12)$$

Setzt man

$$c_o^0 := 1 \quad (4.13)$$

$$\alpha_o + \frac{\alpha_p}{3} := 1 \quad (4.14)$$

wird Gleichung 4.12

$$I_{12}^{\text{Mod}}(0) = M \cdot (1 + a_r)$$

a_r ist nun der Anteil des Rauschens⁵ relativ zur gesamten Fluoreszenzintensität zur Zeit $t=0$. Zu Beginn soll der Wert des Modells mit dem Messwert übereinstimmen:

$$I_{12}^{\text{Mod}}(0) \stackrel{!}{=} I_{12}^{\text{Mes}}(0). \quad (4.15)$$

Daraus folgt

$$M = \frac{I_{12}^{\text{Mes}}(0)}{1 + a_r} \quad (4.16)$$

Führt man den Quotienten

$$n := \frac{\alpha_o}{\alpha_p} \quad (4.17)$$

²Es wird angenommen, dass $\phi(\text{ortho-}\text{H}_2\text{CO}) = \phi(\text{para-}\text{H}_2\text{CO})$.

³ a_r ist für die Auswertung bei sehr geringen H_2CO -Partialdrücken wichtig.

⁴Idealerweise ist $\alpha_p \approx 0$ (wenn ausschließlich ortho- H_2CO photolysiert wird).

⁵Es wird angenommen, dass das Rauschen während einer Photolyse konstant bleibt, also relativ zum abnehmenden Fluoreszenzsignal anwächst.

ein, lassen sich die Absorptionskoeffizienten unter Berücksichtigung von Gl. 4.14 folgendermaßen schreiben:

$$\alpha_o = \frac{3n}{3n+1} \quad (4.18)$$

$$\alpha_p = \frac{3}{3n+1} \quad (4.19)$$

Je größer n , desto besser ist der Laser auf einen Übergang des ortho- H_2CO eingestellt und um so weniger wird unerwünschterweise para- H_2CO photolysiert. Die Beziehungen 4.16, 4.18 und 4.19 in Gl. 4.11 eingesetzt ergeben:

$$I_{12}^{Mod}(t) = \frac{I_{12}^{Mes}(0)}{1+a_r} \cdot \left[\frac{3nc_o(t)}{3n+1} + \frac{3c_p(t)}{3n+1} + a_r \right] \quad (4.20)$$

Diese Modellkurve (4.20) wird den im Experiment aufgenommenen Messwerten durch die geeignete Wahl der Parameter n und a_r und einer geeigneten Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der ortho- und para-Formaldehyd-Konzentrationen angepasst (siehe Abb. 4.3 und 4.4).

4.2.2.1 Der Verlauf während einer Photolyse

Obwohl ausschließlich der Verlauf der Intensität während einer Relaxation für die Bestimmung der Relaxationskonstanten herangezogen wird, ist es sinnvoll, auch den zeitlichen Verlauf während der Photolyse zu beschreiben.

Der Grund hierfür ist, dass es auf andere Weise nicht praktikabel ist, den Gesamtdruck von H_2CO direkt nach der Photolyse zu bestimmen. Eine Alternative wäre, nach der Photolyse zusätzlich zu der ortho- auch die para- H_2CO -Konzentration zu messen, in dem man den Laser auf eine para-Linie einstellt. Diese Methode ist aus zwei Gründen heikel: Erstens ist die Lage einer reinen para-Linie im Gegensatz zu ortho- H_2CO nicht bekannt, zweitens würde diese zusätzliche Messung so viel Zeit beanspruchen, dass der wichtige Anstieg der Gleichgewichtskurve (Abb. 4.2) bei hohen Relaxationsgeschwindigkeiten nur unvollständig gemessen werden könnte.

Beschreibt man hingegen die Photolysekurve mit einem modellierten Verlauf (Abb. 4.3), so erhält man die Gesamtkonzentration von H_2CO direkt nach der Photolyse durch die beste Anpassung dieses Verlaufs an die Messwerte.

Die zeitliche Entwicklung von $c_o(t)$ und $c_p(t)$ während einer Photolyse wird durch ein Differentialgleichungssystem beschrieben, in dem die in Abschnitt 4.1.1 angesprochenen Änderungen gegenüber dem System Gl. 4.2 berücksichtigt werden:

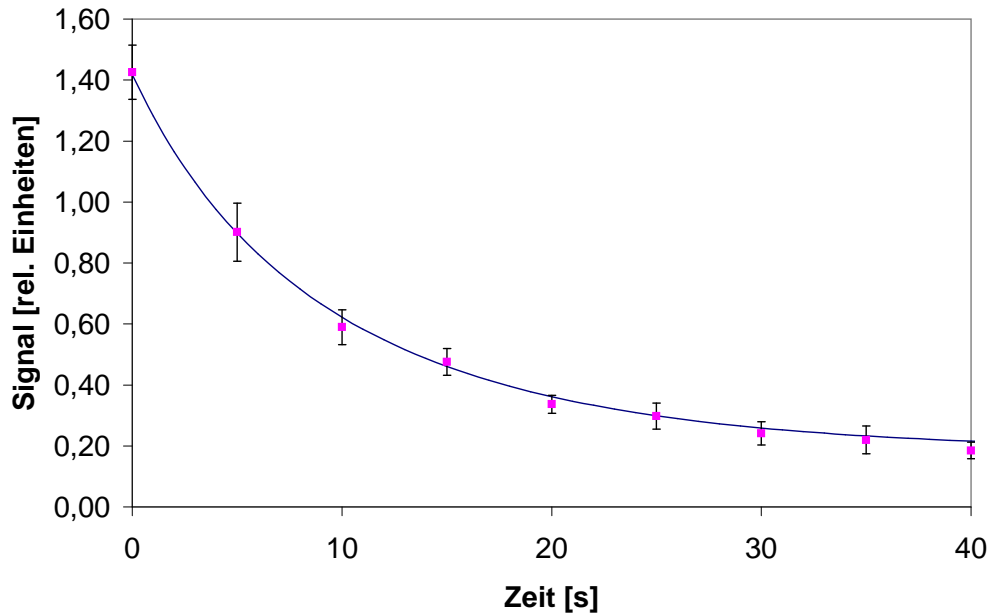


Abbildung 4.3: Fit einer Modellkurve an die Messwerte einer Photolyse von 0,73 mbar Formaldehyd

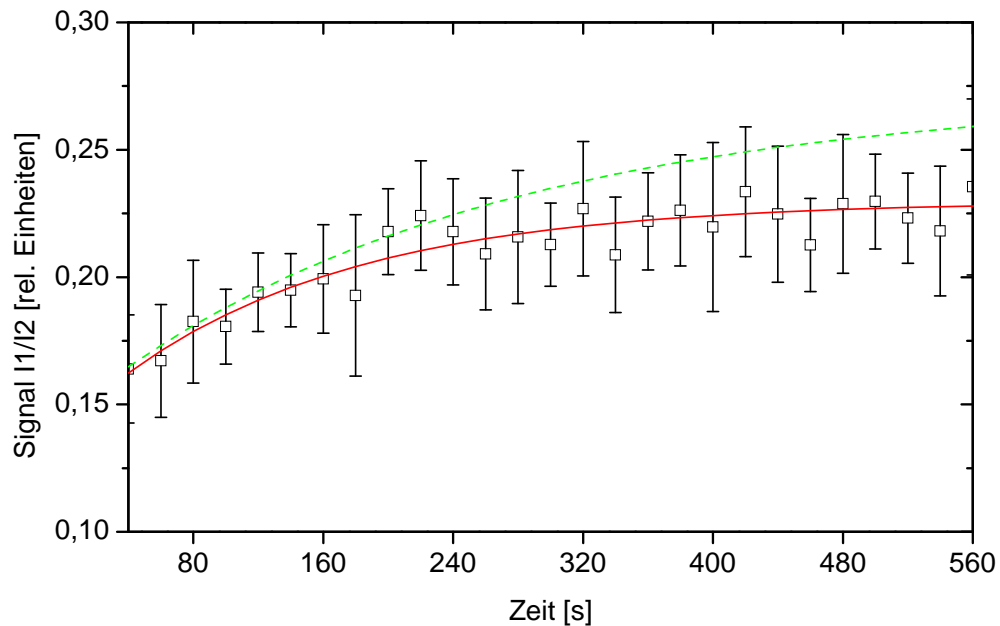


Abbildung 4.4: Fit einer Modellkurve an die Messwerte einer Relaxation von 0,73 mbar Formaldehyd (Pty 216): Die durchgezogene Linie ist der Fit an die Originalmessungen (Quadrate). Die gestrichelte Linie ist der Fit an die photolysekorrigierten Originalmessungen (siehe Abschnitt 4.2.3.2).

$$\begin{aligned}
\frac{dc_o(t)}{dt} &= -(k_3(t) + k_1(t)) \cdot c_o(t) + 3k_1(t) \cdot c_p(t) \\
\frac{dc_p(t)}{dt} &= -\left(\frac{k_3(t)}{n} + 3k_1(t)\right) \cdot c_p(t) + k_1(t) \cdot c_o(t)
\end{aligned}
\tag{4.21}$$

k_3 ist die Photolysekonstante und k_1 die Relaxationskonstante. Ist der Laser gut auf eine ortho-Linie eingestellt ($n \gg 1$), wird nur sehr wenig para- H_2CO photolysiert. Eine adäquate Parametrisierung dieser „Konstanten“ ist:

$$\begin{aligned}
k_3(t) &= A_{Pty} \cdot I_{20}(t) \\
&= A_{Pty} \cdot \left[a_{Pty} + b_{Pty} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Pty}}\right) \right]
\end{aligned}
\tag{4.22}$$

Die Analyse von Messungen der Abnahme der Laserintensität I_2 mit der Zeit hat gezeigt, dass sich I_2 mit dieser Gleichung gut beschreiben lässt. Die Relaxationskonstante ist nach [11] für kleine Drücke proportional zum Druck (bzw. zur Konzentration):

$$k_1(t) = C \cdot (c_o(t) + c_p(t)) \tag{4.23}$$

Da die Photolyse selten länger als $t_0=30$ s dauert und die Druckabhängigkeit von k_1 kaum Einfluss auf den Kurvenverlauf hat (siehe Abb 4.1), wird k_1 in der Auswertung allerdings konstant gehalten.

Der Formaldehydpartialdruck in der Zelle direkt nach der Photolyse ist gegeben durch:

$$p_{\text{H}_2\text{CO}}(t_0) = p_{\text{H}_2\text{CO}}(0) \cdot \frac{c_o(t_0) + c_p(t_0)}{c_o(0) + c_p(0)} \tag{4.24}$$

4.2.2.2 Der Verlauf während einer Relaxation

Die zeitliche Entwicklung von $c_o(t)$ und $c_p(t)$ während einer Relaxationsmessung (Abb. 4.4) wird durch folgendes Differentialgleichungssystem beschrieben:

$$\begin{aligned}
\frac{dc_o(t)}{dt} &= -k_1 \cdot c_o(t) + 3k_1 \cdot c_p(t) \\
\frac{dc_p(t)}{dt} &= -3k_1 \cdot c_p(t) + k_1 \cdot c_o(t)
\end{aligned}
\tag{4.25}$$

Dieses System ist das gleiche wie schon in Gl. 4.6. Da hier der Formaldehydpartialdruck konstant bleibt, ist auch $k_1=\text{const}$.

Zum Zeitpunkt $t = t_0$ endet die Photolyse- und beginnt die Relaxationsmessung. Die Relaxationsmessung wird mit einer möglichst geringen Laserleistung aufgenommen, um das Formaldehyd nicht weiter zu photolysieren⁶. Diese geringere Laserleistung kann jedoch vom Referenzmultiplier nur dann optimal detektiert werden, wenn man die Hochspannung, die an ihm anliegt, im Vergleich zur Photolysemessung erhöht. Entsprechendes gilt für den Fluoreszenzmultiplier, da die Intensität der Fluoreszenzstrahlung proportional zur eingestrahlten Laserintensität ist (Gl. 4.10). Da die Bedingung

$$I_{12}^{Mod,Rlx}(t_0) \stackrel{!}{=} I_{12}^{Mod,Pty}(t_0) \quad (4.26)$$

erfüllt sein muss, ist es notwendig, für den Fit an die Messwerte einer Relaxationsmessung ($t > t_0$) in Gl. 4.20 einen Faktor B einzufügen, mit dem veränderte Einstellungen der Hochspannungen der Photoelektronenvervielfacher gegenüber der Photolyse berücksichtigt werden.

$$B = \frac{I_{12}^{Mes,Pty}(t_0)}{I_{12}^{Mes,Rlx}(t_0)} \quad (4.27)$$

Ein Problem dieser Vorgehensweise ist, dass $I_{12}^{Mes,Rlx}(t_0)$ nicht bekannt ist, weil es eine gewisse Zeit ($\Delta t \sim 7s$) dauert, bis die Relaxationsmessung nach der Photolyse beginnen kann⁷. Mit anderen Worten: Die Relaxation beginnt zum Zeitpunkt t_0 , der erste Messwert wird jedoch erst zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$ aufgenommen (siehe Abb. 4.5).

B kann allerdings auch nachträglich bestimmt werden, indem man eine Fitkurve

$$I_{12,\Delta t}^{Mod,Rlx}(t) = \frac{I_{12}^{Mes,Rlx}(t_0 + \Delta t)}{1 + a_r} \cdot \left[\frac{3n c_o(t)}{3n + 1} + \frac{3c_p(t)}{3n + 1} + a_r \right] \quad (4.28)$$

für $t > t_0 + \Delta t$ an die Messwerte einer Relaxation anpasst und den Wert der Intensität aus dieser Fitkurve für den Zeitpunkt t_0 zurückrechnet (in Abb. 4.5, mit einem „?“ gekennzeichnet). So erhält man

$$B = \frac{I_{12}^{Mes,Pty}(t_0)}{I_{12,\Delta t}^{Mod,Rlx}(t_0)} \quad (4.29)$$

⁶Es ist nicht zu vermeiden, dass das Gas während der Relaxationsmessung doch noch geringfügig photolysiert wird. Die Konsequenzen für die Auswertung werden in 4.2.3.2 beleuchtet.

⁷Das liegt zum einen daran, dass der Laser einige Sekunden Zeit benötigt, um seine Puls-Energie zu verändern, zum anderen an der Zeit, die gebraucht wird, um die Hochspannung für die Relaxationsmessung einzustellen.

Die Fitkurve der Relaxation, die an die Fitkurve der Photolyse nach Gl. 4.26 anschließt, lautet dann:

$$I_{12}^{Mod,Rlx}(t) = B \cdot I_{12,\Delta t}^{Mod,Rlx}(t) \quad (4.30)$$

Die Berücksichtigung der Zeitspanne Δt ist bezüglich der Bestimmung der Relaxationskonstanten k_1 nicht relevant. Für diese ist lediglich die Krümmung der Messkurve bzw. der Modellkurve von Bedeutung. Diese wird aber nicht einmal durch die ungerechtfertigte Annahme $\Delta t = 0$ verändert.

Der präexponentielle Koeffizient $1/4(c_o(t_0) - 3c_p(t_0))$ in Gl. 4.8 jedoch ist empfindlich gegenüber Veränderungen von B . Da dieser $c_o(t_0)$ und $c_p(t_0)$ enthält, die unabhängig von der Relaxationsmessung auch durch die Modellkurve der Photolyse beschrieben werden, eignet er sich zur Überprüfung der Konsistenz der Modellkurven der Photolyse und der Relaxation.

Daher ist es sinnvoll, diesen Koeffizienten nach Gl. 4.30 zu bestimmen.

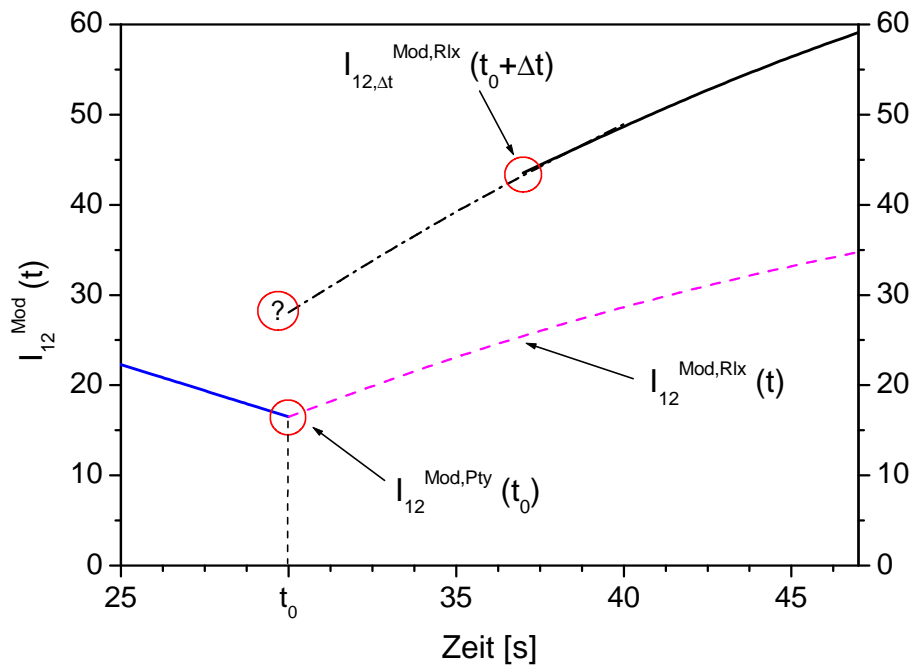


Abbildung 4.5: Zur Berechnung der Fitkurven für die Relaxation

4.2.2.3 Die Berechnung der Modellkurven

Die konkreten Modellkurven für einen bestimmten Versuch werden mit einem Tabellenkalkulationsprogramm berechnet. In einer vorbereiteten Datei lassen sich Werte für die Parameter n und a_r angeben. Die Differentialgleichungen für $c_o(t)$ und $c_p(t)$ werden in einem anderen Tabellenblatt schrittweise integriert: Ausgehend von $t=0$ werden die Ableitungen $\frac{dc_p(t)}{dt}$ und $\frac{dc_o(t)}{dt}$ zu regelmäßigen zeitlichen Abständen (hier: 1s) berechnet und das entsprechende Differential zu den Konzentrationen addiert. Tabelle 4.1 zeigt einen Ausschnitt aus einer solchen Tabelle.

In der vorletzten Spalte ist die zeitliche Abhängigkeit der Photolysekonstanten k_3 gemäß Gl. 4.22 eingetragen. Die entsprechenden Parameter a_{Pty} , b_{Pty} und τ_{Pty} liefert ein Fit an die aufgenommenen Messwerte I_2 des Referenz-Photoelektronenvervielfachers.

Es ist gut zu erkennen, wie schnell die Photolyse in diesem typischen Fall abläuft: Das Verhältnis ortho/para nimmt innerhalb der ersten fünf Sekunden um fast ein Drittel ab (letzte Spalte). Nach 30 Sekunden sind $\approx 88\%$ des ortho- H_2CO und etwa ein Viertel des para- H_2CO photolysiert oder zu ortho- H_2CO umgewandelt worden. In der letzten Spalte gibt $\frac{c_o(t)}{c_p(t)}$ an, wie ausgeprägt das Ungleichgewicht zu den jeweiligen Zeitpunkten ist.

t[s]	$c_o(t)$	$c_p(t)$	$I_{12}^{Mod}(t)$	$I_{12}^{Mes}(t)$	$\frac{dc_o(t)}{dt}$	$\frac{dc_p(t)}{dt}$	$k_3(t)[1/s]$	$\frac{c_o(t)}{c_p(t)}$
0	75,00	25,00	1,51	1,52	-5,89	-0,25	0,078	3,00
1	69,11	24,75	1,41	1,42	-5,35	-0,24	0,077	2,79
2	63,77	24,51	1,32	1,33	-4,86	-0,24	0,076	2,60
3	58,90	24,27	1,24	1,25	-4,43	-0,24	0,076	2,43
4	54,47	24,02	1,17	1,17	-4,05	-0,24	0,075	2,27
5	50,42	23,78	1,10	1,10	-3,70	-0,24	0,074	2,12
..
30	9,07	18,29	0,40	0,39	-0,55	-0,20	0,065	0,50
..
40	4,97	16,42	0,33	0,32	-0,28	-0,18	0,065	0,30

Tabelle 4.1: Die Berechnung von $c_o(t)$ und $c_p(t)$ mit einem Tabellenkalkulationsprogramm

4.2.3 Die Fehlerquellen

4.2.3.1 Statistische Fehler

Die Korrelation der Photoelektronenvervielfacher. Die wesentliche Quelle statistischer Fehler sind bei diesem Experiment die Puls-zu-Puls-Schwankungen der räumlichen Struktur des Laserstrahls. Sie sind deswegen von Bedeutung, weil das Licht, das zu Referenzmessungen ausgekoppelt wird und auf den PMT 1P28B fällt, vorher wegen seiner hohen Intensität einen engen Schlitz passieren muss. Obwohl der Strahl vor diesem Schlitz durch ein Mattglas diffus gemacht wird, hängt die Signalhöhe des Photoelektronenvervielfachers ganz empfindlich davon ab, wie der ausgekoppelte Strahl durch das Mattglas auf den Schlitz fällt. Puls-zu-Puls-Schwankungen der Laserenergie hingegen können im Idealfall durch die Division der Fluoreszenzsignale durch die Signale der Referenzmessung ausgeglichen werden.

Zu Beginn dieser Arbeit war die Korrelation der beiden PMTs derart, dass der Quotient aus Fluoreszenz- und Referenzsignal die gleiche mittlere quadratische Schwankung hatte wie das Fluoreszenzsignal I_1 selbst ($\Delta(I_1/I_2) \approx \Delta I_1$), was den Einsatz eines Referenzmultipliers ad absurdum führen würde. In der Folgezeit gelang es, die Korrelation der PMTs zu verbessern und $\Delta(I_1/I_2)$ um $\sim 68\%$ gegenüber ΔI_1 zu verringern (Abb. 4.6). Wesentlich zur Verbesserung der Korrelation haben folgende Punkte beigetragen:

- Eine 3 mm Lochblende wurde in den Strahlengang vor den Referenzkasten positioniert (siehe Abb. 2.1). Zuvor war die Apertur des Referenzkastens, in dem sich der PMT 1P28B befindet, mehrere Zentimeter gewesen. Da jedoch die Lochblende vor dem Fluoreszenzkasten lediglich einen Durchmesser von ≈ 3 mm hat, korrelieren die Intensitäten des PMT 8575 und des PMT 1P28B nicht zu 100%. Das liegt an der azimuthal anisotropen Lichtintensität entlang der Strahlachse.⁸
- Vor der Blende der Eintrittsöffnung des PMT 1P28B innerhalb des Referenzkastens wurden zur Schwächung der Intensität ein Graufilter und ein GG 375-Filter⁹ von Schott angebracht. Eine Mattscheibe und die durch die Intensitätsschwächung ermöglichte Vergrößerung des Blendendurchmessers bewirken, dass die Intensität eines *größeren* Bruchteils des Querschnitts des Laserstrahl zum Referenzsignal beiträgt. Damit konnte der Effekt verkleinert werden, dass bei gleicher Gesamtintensität unterschiedliche Referenzsignale durch eine sich von Puls zu Puls verändernde (azimuthale) Anisotropie des Laserstrahls erzeugt werden.

⁸Ursache dafür ist zum einen die Fluoreszenzstrahlung des Farbstoffs, zum anderen die Anisotropie des Laserstrahls selbst.

⁹Der GG 375 schwächt Licht mit 339 nm um den Faktor 10^6 .

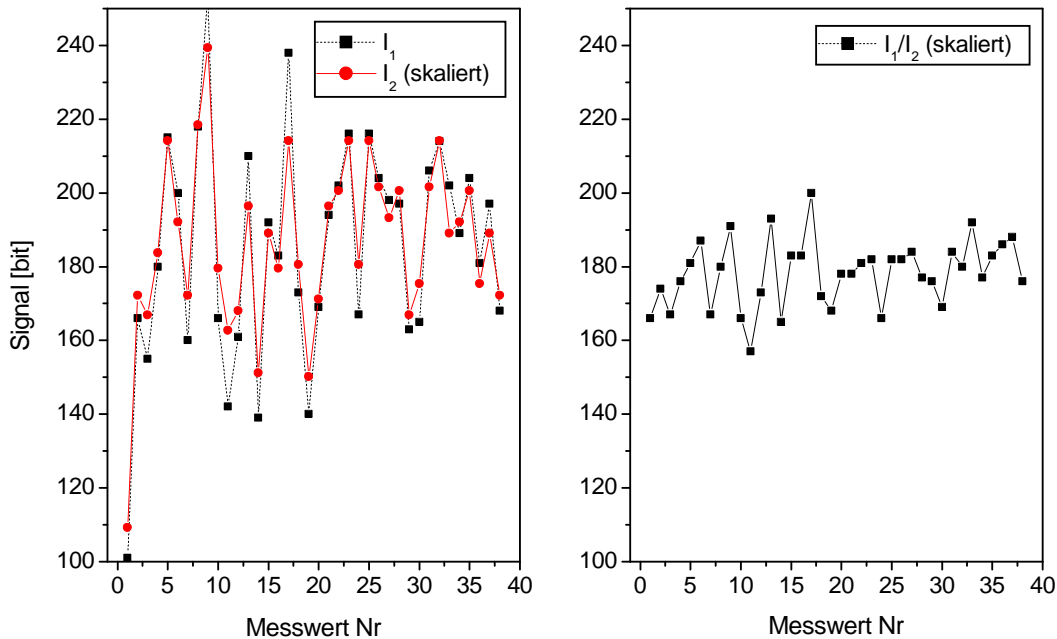


Abbildung 4.6: Korrelation der Photoelektronenvervielfacher bei einer Pumplaser-Energie von 100 mJ. Im linken Diagramm sind das Fluoreszenzsignal I_1 und das auf die Höhe von I_1 skalierte Referenzsignal I_2 zu sehen. Die Standardabweichung beträgt $\Delta I_1 = 16,2\%$ ($I_1 = 185 \pm 30$). Rechts ist der auf die Höhe von I_1 skalierte Quotient I_1/I_2 aufgetragen ($\Delta(I_1/I_2) = 5,1\%$). In diesem Fall befand sich keine Zelle im Strahlengang, d.h. der Laserstrahl wurde direkt (abgeschwächt) in den PMT 8575 eingekoppelt.

Das Problem, dass durch Messungen mit dem Referenz-PMT trotz dieser Verbesserungen Pulsschwankungen nur teilweise kompensiert werden können, ist bei niedrigen Energien schwerwiegender wie bei hohen, weil bei diesen ΔI_1 systematisch kleiner ist (Abb. 4.7). Jedoch bleibt die Frage offen, warum es nicht gelingt, die Korrelation des Referenz- und des Messsignals weiter zu verbessern. Eine Möglichkeit dies zu erreichen könnte der Einsatz einer Photodiode als Alternative zum PMT 1P28B sein [13].

Die Digitalisierung der Signale. Die Digital-Analog-Umwandlung der Signale der PMTs erfolgt durch ein selbstgebautes Steuergerät (siehe Peters [37]). Um die statistischen bzw. systematischen Fehler bei der Digitalisierung abzuschätzen, wurde an beiden Eingängen des Geräts (einer für Referenzsignale, der andere für die Fluoreszenzsignale) dasselbe Spannungssignal eingespeist. Die digitalisierten Ausgangssignale wurden verglichen und es wurde festgestellt, dass sie jeweils gleich hoch und zu mehr als 99% korreliert sind.

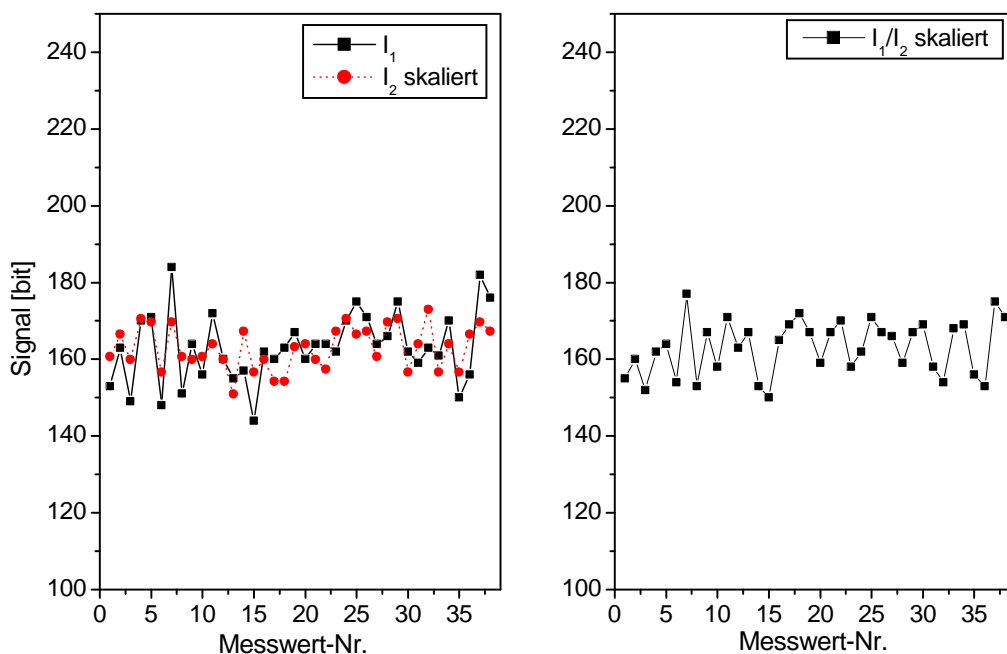


Abbildung 4.7: Korrelation der Photoelektronenvervielfacher bei einer Pump Laserenergie von 250 mJ. Analog zu Abbildung 4.6. Die Standardabweichung beträgt $\Delta I_1 = 5,6\%$ ($I_1 = 163 \pm 9$). Die des Quotienten $\Delta(I_1/I_2) = 4,4\%$. In diesem Fall befand sich eine Messzelle mit 5,12 mbar H_2CO im Strahlengang, d.h., dass die I_1 Messwerte der Fluoreszenzintensität sind.

Sonstige statistische Fehlerquellen. Weitere potentielle Fehlerquellen sind zu einem geringeren Ausmaß Schwankungen der Wellenlänge des Farbstofflasers. Diese können dazu führen, dass sich die Höhe zweier Signale des 8575-Photomultipliers trotz gleicher H_2CO -Konzentration unterscheidet, wenn Messungen an einer Flanke im H_2CO -Spektrum durchgeführt werden. Das ist im Allgemeinen der Fall (siehe Abb. 2.8). Es wird allerdings davon ausgegangen, dass die Einflüsse auf die Linienbreite des Lasers (Justage, Temperatur) während einer Messung konstant sind. Weiterhin können Fluktuationen der Versorgungsspannung der Photoelektronenvervielfacher zu Fehlern führen. Diese Fluktuationen sind jedoch so gering, dass sie nicht gemessen werden konnten [4] und deshalb vernachlässigt werden. Weitere Beiträge können durch die Photoelektronenvervielfacher selbst und ihrer Verstärkungselektronik herrühren.

4.2.3.2 Systematische Fehler

Die möglichen Ursachen systematischer Fehler sind vielfältig. Anhand einer „Checkliste“ sollen potentielle Schwachstellen des Messverfahrens aufgezeigt werden.

Temperaturschwankungen. Die Umgebungstemperatur im Labor schwankte während der Versuchszeiträume zwischen ca. 19°C und 27°C (siehe Anhang C). Eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Relaxationskonstanten könnte zu einem systematischen Fehler führen. Temperaturschwankungen während einer einzelnen Messung können ausgeschlossen werden.

Photoelektronenvervielfacher . Die Tatsache, dass für die Ermittlung von k_1 lediglich ein normierter Quotient der PMT-Signale benötigt wird, schließt die Photoelektronenvervielfacher als Ursache systematischer Fehler aus.

Manometer. Die Eichung der Geräte wurde regelmäßig durchgeführt und es wurden keine systematischen Abweichungen festgestellt.

Einfluss der Laser. Die Laserpulse während einer Relaxationsmessung haben zwar eine wesentlich geringere Wiederholrate und Energie, photolysieren aber trotzdem in einem geringen Ausmaß das H_2CO . Eine Relaxationskonstante, die aus diesen Messwerten berechnet wird, ist deshalb systematisch zu groß.

Zur Korrektur dieses Fehlers muss man ausrechnen, wie viel ortho-Formaldehyd auch während der Relaxationsmessung photolysiert wird. Die Anzahl der Messwertbündel¹⁰ sei n . Für jedes Messwertbündel i wird eine Photolysekonstante k_{3i}^{Rlx} berechnet:

$$k_{3i}^{Rlx} = k_3^{Pty} \cdot \frac{I_{2i}^{Rlx}}{I_{2,1}^{Pty}} \cdot \frac{f^{Rlx}}{f^{Pty}} \cdot \frac{I_{2n}^{Rlx}}{I_2^{Ref}} \quad (4.31)$$

Ausgangspunkt ist die Photolysekonstante k_3^{Pty} direkt zu Beginn der Photolyse (siehe Gl. 4.22). Der zweite Faktor ist der Quotient des Signals des Referenzmultipliers des i -ten Messwertbündels der Relaxation und des Referenzsignals zu Beginn der Photolyse. Er berücksichtigt verschiedene Einstellungen der Pulsenergie des Farbstofflasers während der Photolyse und der Relaxation. Mit dem dritten Faktor werden unterschiedliche Wiederholraten

¹⁰zur Definition von Messwertbündel siehe Abschnitt 2.2

des Pumpasers, mit dem letzten Faktor schließlich unterschiedliche Hochspannungen des Referenzmultipliers 1P28B während der Photolyse und der Relaxation berücksichtigt¹¹ (siehe hierzu Abb. 4.8).

Die gewünschte Korrektur des i -ten Messwertbündels ist dann

$$\begin{aligned}\Delta I_i &= \sum_{j=0}^i \delta I_j \\ &= \sum_{j=0}^i k_{3j}^{Rlx} \cdot I_{12,j}^{Rlx} \cdot \delta t\end{aligned}\quad (4.32)$$

$I_{12,j}^{Rlx}$ ist der Mittelwert der Messwerte des j -ten Messwert-Bündels und δt ist die Messdauer eines Bündels¹². Daraus folgt für den korrigierten Wert des i -ten Bündels

$$I_{12,i}^{korr} = I_{12,i}^{Rlx} + \Delta I_i \quad (4.33)$$

Die Relaxationskonstante wird dann aus einem Fit an die so korrigierten Werte nach Gl. 4.8 ermittelt. Vor dem Hintergrund der vorgestellten tatsächlichen oder potentiellen Fehlerquellen, wird ein systematischer Fehler von 10% sowohl bei der Bestimmung der Relaxationskonstanten als auch bei der Druckmessung angenommen.

¹¹ I_2^{Ref} wird direkt nach der Aufnahme des letzten Messwertbündels I_{2n}^{Rlx} mit derselben Hochspannung des PMT 1P28B wie während der Photolyse aufgenommen.

¹²Typischerweise beträgt $\delta t \approx 0,25$ s, bei $f^{\text{Rlx}}=40$ Hz und 10 Messwerten pro Bündel.

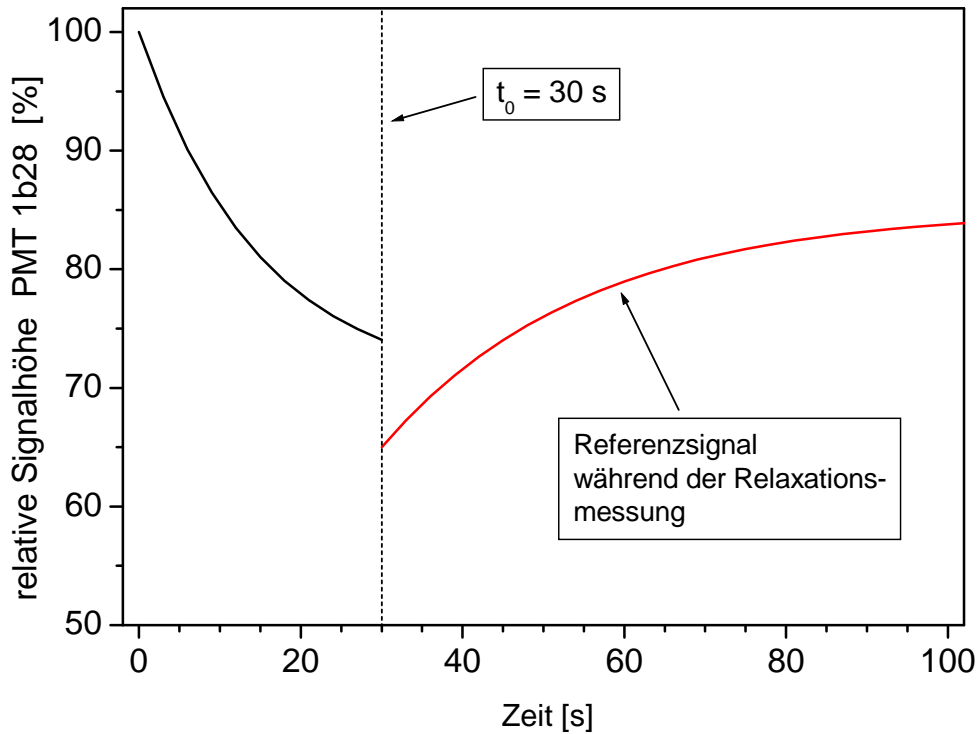


Abbildung 4.8: Modellhafter Verlauf der Signalhöhe des Referenzmultipliers 1b28 während einer Messung. In diesem Beispiel wurde für die Dauer der Photolyse $t_0=30 \text{ s}$ gewählt. Der unstetige Verlauf zum Zeitpunkt t_0 rührt daher, dass sich die verringerte Laserintensität während der Relaxationsmessung im Vergleich zur Photolyse (2. Faktor in Gl. 4.31) und die gleichzeitig erhöhte Hochspannung am Referenzmultiplier (4. Faktor in Gl. 4.31) in ihrer Auswirkung auf die Signalhöhe nicht exakt kompensieren.

Kapitel 5

Die Ableitung der Ergebnisse

Mit der Arbeit von Peters [37] wurden unter anderem wichtige grundlegende Erkenntnisse der Theorie von Curl et al. [11] über die Kernspinrelaxation von H_2CO in der Gasphase durch rotationsinelastische Stöße experimentell bestätigt. So konnten etwa der lineare Anstieg der Relaxationskonstanten k_1 mit dem Druck für nicht zu niedrige Drücke, das Auftreten eines Maximums, sowie die Abnahme von k_1 bei höheren Drücken gemessen werden.

Allerdings stimmten die Ergebnisse in zweierlei Hinsicht nicht oder nur qualitativ mit der CKP-Theorie überein: Zum einen fällt k_1 bei höheren Drücken von beigesetzten Fremdgasen nicht proportional zu $1/p$ ab, sondern abhängig vom zugesetzten Gas wie $1/p^a$. Der Faktor a liegt zwischen 0,76 und 3,27 für Sauerstoff bzw. Stickstoff. Zum anderen wurde bei sehr kleinen Drücken ein starker Anstieg der Relaxationsgeschwindigkeit mit abfallendem Druck beobachtet¹. Es wird angenommen, dass bei diesen Drücken ein großer Teil des Formaldehyd an den Wänden der Messzelle sehr effektiv relaxiert.

Um die Abweichungen von der Theorie besser zu verstehen, wurde in dieser Arbeit auf beide Fälle eingegangen: Erstens wurde die Kernspinrelaxation an Oberflächen mit Hilfe von Zellen mit unterschiedlicher Wandbeschaffenheit untersucht und zweitens versucht, einen möglichst genauen Verlauf von k_1 in Abhängigkeit der zugesetzten Fremdgase H_2 und SF_6 zu vermessen.

5.1 Vorbetrachtungen

Eine zentrale Rolle in der Theorie der Spin-Rotations-Wechselwirkung spielt neben der Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung (der Größe des Mischungswinkels θ) die mittlere Stoßzeit t_c der H_2CO -Moleküle in der Gasphase (siehe

¹„sehr klein“ bezeichnet Drücke, bei denen die mittlere freie Weglänge vergleichbar mit dem Zellendurchmesser wird ($\approx 0,1$ mbar).

Gl. 3.16). Neben θ ist sie der entscheidende Parameter für die Größe der Relaxationskonstanten k_1 . Sie hängt, neben Druck und Temperatur, von der Größe des Stoßquerschnitts σ der Formaldehydmoleküle untereinander und mit zugesetzten Fremdgasen ab.

In diesem Abschnitt werden deshalb zuerst die für die weiteren Betrachtungen wesentlichen Ergebnisse der Transporttheorie bezüglich der Stoßzahlen und -zeiten (siehe zum Beispiel Wedler [47]) für Gase zusammengefasst. Im weiteren wird eine Größe Q eingeführt, die als Verhältnis zwischen der Anzahl der Wandstöße zur Anzahl aller Stöße eines H_2CO -Moleküls definiert ist. Die Gleichung für die Relaxationskonstante nach CKP wird damit unter Berücksichtigung von Relaxation an den Zellenwänden im letzten Abschnitt erweitert.

Im Anschluss daran werden in den weiteren Kapiteln die Ergebnisse der Messungen vorgestellt und diskutiert.

5.2 Transporterscheinungen

- Die *Maxwellsche mittlere freie Weglänge* eines Moleküls in einem Gas mit Teilchenzahldichte n ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}\lambda_M &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{n \sigma} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{k_B T}{p} \cdot \frac{1}{f \cdot \sigma^{geo}}\end{aligned}\quad (5.1)$$

wobei $f \cdot \sigma^{geo}$ der effektive Stoßquerschnitt und σ^{geo} der geometrischen Stoßquerschnitt ist. In einem Gas mit nur einer Molekülsorte ist $\sigma^{geo} = \pi d_1^2$. d_1 ist der Durchmesser des Moleküls, der über die Nullstelle des intermolekularen Potentials zweier Moleküle definiert ist [30]. Mit der Proportionalitätskonstante f werden intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt, die nicht durch Stöße harter, sphärischer Kugeln (analog zur Sutherland-Theorie [47]) beschrieben werden können. In diesem Fall ist die Größe von f über die rotationsinelastischen Stöße der H_2CO -Moleküle untereinander bzw. mit den Fremdgas-Molekülen festgelegt.

- Die *Relativgeschwindigkeiten* von Gasmolekülen der Sorte A und B zueinander sind

$$\overline{v_{AA}} = \sqrt{\frac{8 k T}{\mu_{AA} \pi}} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{8 k T}{m_A \pi}} = \sqrt{2} \cdot \overline{v_A} \quad (5.2)$$

$$\bar{v}_{AB} = \sqrt{\frac{8kT}{\mu_{AB}\pi}} = \sqrt{\frac{m_A}{\mu_{AB}}} \cdot \sqrt{\frac{8kT}{m_A\pi}} = \sqrt{\frac{m_A}{\mu_{AB}}} \cdot \bar{v}_A \quad (5.3)$$

hierbei ist μ_{AB} die reduzierte Masse $1/\mu_{AB} = 1/m_A + 1/m_B$ von A und B und \bar{v}_A ist mittlere Geschwindigkeit der Moleküle A im Laborsystem.

- Die Gesamtzahl der Stöße von Molekülen der Sorte A (z.B. H₂CO) pro Zeit- und Volumeneinheit innerhalb des reinen Gases A ist die Stoßzahl

$$\begin{aligned} Z_{Gas} = Z_{AA} &= \frac{n_A \bar{v}_A}{2 \lambda_M} = \frac{n_A \bar{v}_{AA}}{2 \lambda_{AA}} \\ &= \frac{n_A^2}{\sqrt{2}} \sigma \bar{v}_A \end{aligned} \quad (5.4)$$

Befinden sich zwei verschiedene Molekülsorten im Gas, wird Gl. 5.4 verallgemeinert:

$$\begin{aligned} Z_{Gas} &= Z_{AA} + Z_{AB} \\ &= n_A \cdot \left(\frac{\bar{v}_{AA}}{2 \lambda_{AA}} + \frac{\bar{v}_{AB}}{\lambda_{AB}} \right) \\ &= n_A \bar{v}_A \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} n_A \bar{\sigma}_{AA} + \sqrt{\frac{m_A}{\mu_{AB}}} n_B \bar{\sigma}_{AB} \right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die jeweilige Teilchenzahldichte ist $n_i = p_i/(kT)$.

- In einem Ausdruck für die mittlere Stoßzeit t_c , müssen sowohl die Stöße eines bestimmten H₂CO-Moleküls mit anderen H₂CO-Molekülen (z_{AA}) als auch mit Fremgasmolekülen (z_{AB}) berücksichtigt werden. Aus der Gesamtstoßzahl $z_{AA}+z_{AB}$ eines bestimmten Formaldehydmoleküls folgt dann die mittlere Stoßzeit t_c . Der Übersichtlichkeit wegen werden die Abkürzungen A=H₂CO und B=H₂ bzw. SF₆ benutzt.

$$\begin{aligned} \frac{1}{t_c} &= z_{AA} + z_{AB} \\ &\stackrel{(5.5)}{=} \frac{Z_{AA}}{n_A/2} + \frac{Z_{AB}}{n_A} \\ &= \sqrt{2} \bar{v}_A n_A \sigma_{AA} + \sqrt{\frac{m_A}{\mu_{AB}}} \bar{v}_A n_B \sigma_{AB} \\ &= \sqrt{2} \bar{v}_A \frac{p_A}{kT} f_{AA} \sigma_{AA}^{geo} + \sqrt{\frac{m_A}{\mu_{AB}}} \bar{v}_A \frac{p_B}{kT} f_{AB} \sigma_{AB}^{geo} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Größe	Wert	Kommentar
σ_{AA}^{geo}	0,554 nm ²	Ref [38]
$\sigma_{H_2,A}^{geo}$	0,400 nm ²	Ref [27]
$\sigma_{SF_6,A}^{geo}$	0,726 nm ²	Ref [30]
μ_{AA}	15 g/mol	
$\mu_{H_2,A}$	1,875 g/mol	
$\mu_{SF_6,A}$	24,87 g/mol	
$\bar{v}_A = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}}$	459 m/s	
kT	4,11 · 10 ⁻²¹ J	T=298 K

Tabelle 5.1: Angaben zur Berechnung der mittleren Stoßzeit $t_c(p)$ in Gleichung 5.6. A=H₂CO.

Die Partialdrücke des H₂CO bzw. des Fremdgases sind p_A und p_B . Mit den Faktoren f_{AA} und f_{AB} werden Abweichungen von den geometrischen Stoßquerschnitten $\sigma_{H_2CO,H_2CO}^{geo}$ und σ_{AB}^{geo} berücksichtigt. Mit den Angaben in Tabelle 5.1 wird die Stoßzeit

$$\frac{[s \cdot Pa]}{t_c} = \left(8,733 \cdot 10^4 f_{AA} p_A + \left\{ \begin{array}{l} 1,784 \cdot 10^5 \\ 0,490 \cdot 10^5 \end{array} \right\} f_{AB} p_B \right) \quad (5.7)$$

Der obere Wert gilt für H₂, der untere für SF₆.

Mit Hilfe von Messungen der Druckverbreiterungen von Spektrallinien können Stoßzeiten abgeschätzt werden. Sie ergeben sich aus der Zeit-Energie-Unschärfe-Relation:

$$\Delta t \cdot \Delta E \approx \hbar \iff \Delta t = t_c \approx \frac{1}{2\pi \Delta\nu} \quad (5.8)$$

So berechnete Stoßzeiten auf der Grundlage von Messungen von Burkart [6] sind für H₂CO-H₂CO-Stöße 7,1 ns (Druckverbreiterung 22,5 MHz/mbar), für H₂CO-H₂-Stöße 17 ns (9,2 MHz/mbar) und für H₂CO-SF₆-Stöße 31 ns (5,1 MHz/mbar) bei 1 mbar. Unbeachtet bleibt bei einer solchen Abschätzung die Tatsache, dass Stöße, die zu Druckverbreiterung führen, nicht unbedingt auch effektive Stöße bezüglich der Kernspinrelaxation von Formaldehyd sind. Geht man trotzdem von den aufgrund von Messungen der Druckverbreiterung erhaltenen Werten für die Stoßzeiten aus, lassen sich die Faktoren f_{AA} und f_{AB} aus Gl. 5.6 berechnen. Sieht man zu diesem Zweck zuerst einmal von Fremdgasen ab ($z_{AB} = 0$), erhält man ($p_A = 1$ mbar):

$$f_{AA} = \frac{kT}{\sqrt{2} t_c \bar{v}_A \sigma_{AA}^{geo} p_A} = 16,13 \quad (5.9)$$

Analog dazu ist für $z_{AA} \ll z_{AB}$

$$f_{AB} = \frac{kT \cdot \sqrt{\frac{\mu_{AB}}{m_A}}}{t_c \bar{v}_A \sigma_{AB}^{geo} p_B} = \begin{cases} 3,3 & \text{für } H_2 \\ 3,6 & \text{für } SF_6 \end{cases} \quad (5.10)$$

Diese Werte dienen zur Orientierung. In den folgenden Kapiteln 6 und 7 werden sie als freie Parameter aus dem Fit an die Messwerte ermittelt.

- Die Zahl der Wandstöße pro Zeit- und Flächeneinheit beträgt [47]:

$$Z_W = \frac{1}{4} n_A \bar{v}_A. \quad (5.11)$$

5.3 Gasphasen- und Wandstöße in den Messzellen

Ein Ausdruck für das Verhältnis zwischen der Anzahl der Wandstöße zu der Anzahl aller Stöße der Formaldehydmoleküle in der Messzelle ist

$$Q := \frac{(A_g + A_I) Z_W}{V_Z Z_{Gas} + (A_g + A_I) Z_W} \quad (5.12)$$

A_I ist die Größe der Oberfläche des Metall-Inlays und A_G die der Glas-Oberfläche des Zelleninneren, die nicht durch das jeweilige Inlay abgedeckt wird. V_Z ist das Volumen der Zelle. Z_W (Gl. 5.11) und Z_{Gas} (Gl. 5.5) sind die Stoßzahlen an der Wand bzw. in der Gasphase (siehe auch Abschnitt 2.1.3). Im Grenzfall $Q \rightarrow 1$ stoßen die Moleküle nur noch mit den Wänden, jedoch nicht mehr untereinander ($p \approx 0$ Pa), für $Q \rightarrow 0$ sind die Wandstöße gegenüber den Stößen in der Gasphase völlig vernachlässigbar ($p \gg 100$ Pa).

Aus Gleichungen 5.4 und 5.11 und mit den Angaben aus Tabelle 5.2 kann man Q folgendermaßen angeben, wenn Messungen an Formaldehyd ohne Fremdgase beschrieben werden

$$Q = \frac{1}{1 + \frac{p}{p_0}} \quad (5.13)$$

p_0 ist eine charakteristische Größe der mit Formaldehyd befüllten Messzelle bei der Temperatur T :

$$p_0 = \frac{kT}{2\sqrt{2}\sigma_{AA}} \cdot \frac{A_I + A_G}{V_Z} = 0,58 \text{ Pa}. \quad (5.14)$$

Es wurden $\sigma_{AA} := \sigma_{AA}^{geo}$ und $T=298$ K gesetzt. Das bedeutet, dass bei Drücken kleiner als etwa 0,58 Pa die Anzahl der Stöße der Moleküle mit der Zellenwand gegenüber der Anzahl der Stöße in der Gasphase überwiegen. Gemessen werden konnte bis zu einem minimalen Druck von 0,02mbar, d.h. bis zu $Q \approx 29\%$.

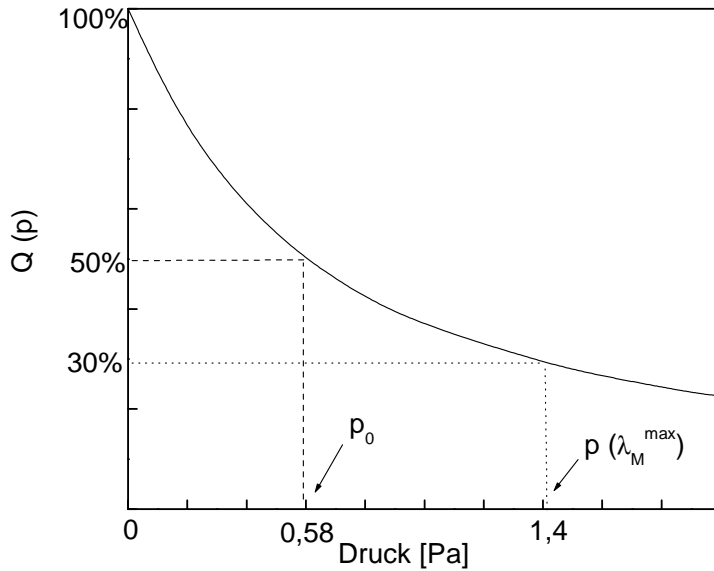


Abbildung 5.1: Der Verlauf von $Q(p)$, dem Verhältnis aus der Anzahl der Wandstöße zu der Gesamtzahl der Stöße eines H_2CO -Moleküls. Der Druck für die maximale mittlere freie Weglänge sowie der korrespondierende Wert von Q sind eingezeichnet.

Größe	Wert	Referenz/Bemerkung
σ_{AA}^{geo}	0,554 nm ²	Peters und Schramm [38]
V_Z	(4,6 ± 0,1) cm ³	volumetrische Bestimmung
r_Z	1,95 mm	Radius der Inlays
A_I	(6,28 ± 0,15) cm ²	Berechnung Zylinderfläche
A_G	$\approx \frac{3}{5} \cdot A_I = 3,8$ cm ²	Schätzung
$\frac{A_G + A_I}{V_Z}$	2,19 cm ⁻¹	
λ_M	$\frac{5,4 \text{ Pa mm}}{p[\text{Pa}]}$	für $\lambda_M < \lambda_M^{max} = 2 r_Z$
$p(\lambda_M^{max})$	1,4 Pa	Berechnung

Tabelle 5.2: Angaben zur Berechnung des Quotienten des für die Messzelle charakteristischen Drucks p_0 im Ausdruck für $Q(p)$ (Gl. 5.13, 5.14).

5.4 Die Relaxationsgeschwindigkeit k_1

Die Relaxationsgeschwindigkeit nach Gl. 22 in CKP ist:

$$\begin{aligned}
 k_1(p) &= \frac{2t_c}{Z_{ortho}} \sum_{i=1}^n \frac{2J_i + 1}{1 + t_c^2 \omega_i^2} \langle H_i \rangle^2 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \\
 &= \sum_{i=1}^n \left[\frac{2(2J_i + 1)}{Z_{ortho}} \langle H_i \rangle^2 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right] \frac{t_c}{1 + t_c^2 \omega_i^2} \\
 &= \sum_{i=1}^n F_i \frac{t_c}{1 + t_c^2 \omega_i^2} \tag{5.15}
 \end{aligned}$$

ω_i [s⁻¹] ist die Größe der Energielücke zwischen zwei fast entarteten Niveaus, $\langle H_i \rangle$ der Erwartungswert des Spin-Rotations-Hamiltonoperators (siehe Gl. 3.10). Summiert wird über n=5 bzw. n=6 Summanden nach CKP und Chapovsky. Die Rotationszustandssumme² ist:

$$Z_{ortho} = \frac{3}{4} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J (2J + 1) \exp\left(\frac{E(J, K)}{kT}\right) \stackrel{298K}{=} 2160 \tag{5.16}$$

Alle druckunabhängigen Größen sind in den F_i zusammengefasst. Deren Werte sind in Tab. 5.3 nach der Theorie von CKP und in Tab. 5.4 modifiziert nach Chapovsky aufgelistet. Die Zeit t_c zwischen zwei Stößen ist durch Gl. 5.7 gegeben.

Die Näherungen für den Niederdruckfall ($\omega_i t_c \gg 1$) (Gl. 3.20) und Hochdruckfall ($\omega_i t_c \ll 1$) (Gl. 3.19) lauten:

$$k_1(p) = \sum_{i=1}^n F_i \frac{t_c}{1 + t_c^2 \omega_i^2} = \begin{cases} t_c \sum_{i=1}^n F_i & \text{für hohe Drücke} \\ \frac{1}{t_c} \sum_{i=1}^n \frac{F_i}{\omega_i^2} & \text{für niedrige Drücke} \end{cases} \tag{5.17}$$

5.5 k_1 unter Berücksichtigung von Wandrelaxation

Um den Relaxationsprozess von Formaldehyd bei niedrigen Drücken und unter Berücksichtigung der Relaxation an den Wänden der Messzelle zu beschreiben, wird folgender Ansatz für die Geschwindigkeitskonstante gewählt:

² Z_{ortho} wurde mit Hilfe eines Computerprogramms berechnet. Siehe Anhang B

i	Übergang	ω_i [10^9 s^{-1}]	$\langle H_i \rangle$ [1]	E(J,K) [k T]	$P_0^a \cdot \frac{\langle H_i \rangle}{\omega_i}$ $\cdot 10^{10^i}$	F_i $\cdot 10^{-6}$
1	$3_{0,3} \longrightarrow 2_{1,1}$	34,7	15100	0,07	7,39	1,38
2	$8_{2,6} \longrightarrow 9_{1,8}$	8,83	36400	0,58	136	11,7
3	$13_{2,12} \longrightarrow 14_{1,14}$	16,3	54600	1,23	87,1	21,9
4	$17_{3,15} \longrightarrow 18_{2,17}$	3,90	69200	2,15	248	18,0
5	$28_{5,23} \longrightarrow 29_{4,25}$	4,02	89800	5,75	13,4	1,35
6	$36_{5,32} \longrightarrow 35_{5,30}$	4,85	114000	8,80	0,94	0,132

Tabelle 5.3: Die sechs wichtigsten fast entarteten Zustandspaare nach CKP. Die Nomenklatur der Zustände ist $J_{K_{-1}K_1}$. Aus der zweiten Spalte von rechts geht hervor, dass die Übergänge $i=2$, $i=3$ und $i=4$ die wesentlichen Beiträge zur Isomerisation liefern.

$${}^a P_0 = \frac{2J+1}{Z_{ortho}} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right); \text{ siehe auch Gl. 3.10}$$

$$k_1(p) := (1 - Q(p)) \cdot k_{Gas}^0 p + Q(p) \cdot k_W \quad (5.18)$$

Der erste Summand bezieht sich auf die Stöße von H_2CO -Molekülen in der Gasphase und gibt die Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten zum Druck nach der CKP-Theorie im Niederdruckfall (Gl. 5.17, d.h. proportional zu $1/t_c$) wieder. Die Konstante k_W im zweiten Summanden nimmt Bezug auf die Stöße von Formaldehyd mit der Zellenwand und ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein einzelnes H_2CO -Molekül beim Stoß an der Wand umwandelt. Diese Wahrscheinlichkeit ist druckunabhängig, solange das Molekül beim Stoß mit der Wand nicht mit anderen Molekülen wechselwirkt. Das ist bei kleinen Drücken der Fall.

Aus diesen Überlegungen folgt für die Kurve, die an die Messwerte für geringe Formaldehyddrücke angepasst wird, der Ausdruck:

$$k_1(p) = \frac{p^2}{p_0 + p} \cdot k_{Gas}^0 + \frac{p_0}{p_0 + p} \cdot k_W \quad (5.19)$$

Die Asymptoten sind: $k_1(p) \xrightarrow{p \ll p_0} k_W$ (5.20)

$$k_1(p) \xrightarrow{p \gg p_0} p \cdot k_{Gas}^0 \quad (5.21)$$

Bei Drücken $p \gg p_0$, für die jedoch noch der Niederdruckfall gilt, können

i	Übergang	ω_i [$10^9 s^{-1}$]	$\langle H_i \rangle$ [$10^4 s^{-1}$]	E(J,K) [k T]	$P_0 \cdot \frac{\langle H_i \rangle}{\omega_i}$ $\cdot 10^{10^i}$	F_i $\cdot 10^{-7}$
1 ^a	17 ₃ → 18 ₂	38,7	25,7	2,2	296	25,9
2 ^b	8 ₂ → 9 ₁	58,1	9,90	0,6	2580	8,62
3	21 ₄ → 22 ₃	65,2	35,4	3,3	129	17,6
4 ^c	13 ₂ → 14 ₁	108	15,7	1,2	2530	18,0
5	12 ₂ → 13 ₁	121	14,2	1,1	396	15,9

Tabelle 5.4: Die fünf wichtigsten fast entarteten Zustandspaare nach Chapovsky [8]. Die Nomenklatur der Zustände ist $J_{K_{-1}K_1}$; sie wurde der von CKP angepasst. Aus der zweiten Spalte von rechts geht hervor, dass die Übergänge $i=2$ und $i=4$ die wesentlichen Beiträge zur Isomerisation liefern.

^a≡ 4 bei CKP

^b≡ 2 bei CKP

^c≡ 3 bei CKP

Gl. 5.21 und die untere der beiden Gleichungen 5.17 gleichgesetzt werden:

$$p \cdot k_{Gas}^0 = \frac{1}{t_c} \sum_{i=1}^n \frac{F_i}{\omega_i^2} \quad (5.22)$$

Der Zusammenhang zwischen der Steigung k_{Gas}^0 und dem Stoßquerschnitt $\sigma_{H_2CO, H_2CO}^{geo}$ ergibt sich dann aus Gl. 5.6 unter Vernachlässigung des zweiten Summanden (kein Fremdgas):

$$k_{Gas}^0 = f_{\langle H \rangle}^2 \cdot \left(\sum_{i=1}^n \frac{F_i}{\omega_i^2} \right) \frac{\sqrt{2\bar{v}_A}}{kT} (f_{AA} \sigma_{AA}^{geo}) \quad (5.23)$$

In diesem Ausdruck wurde ein zusätzlicher Faktor $f_{\langle H \rangle}$ eingeführt, mit dem die Spin-Rotations-Wechselwirkungen aller beinahe entarteten Zustandspaare von CKP bzw. Chapovsky einheitlich multipliziert werden. Dieser Faktor dient bei der Auswertungen der Messungen der Kernspinrelaxation bei hohen Drücken (Kap. 7) als zusätzlicher Fitparameter. Das ist nötig, weil die von CKP und Chapovsky angegebenen Stärken der Spin-Rotations-Wechselwirkung $\langle H_i \rangle$ zu klein sind, um die Messwerte zu beschreiben. Gleichung

5.23 nach f_{AA} aufgelöst:

$$f_{AA} = \begin{cases} \frac{7,583 \cdot 10^4}{f_{\langle H \rangle}^2(CKP)} k_{Gas}^0 s \cdot mbar & \text{CKP} \\ \frac{42,97 \cdot 10^4}{f_{\langle H \rangle}^2(Chapo)} k_{Gas}^0 s \cdot mbar & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (5.24)$$

Die Kennzeichnungen „CKP“ bzw. „Chapo“ werden im Weiteren nur dann angegeben, wenn nicht eindeutig aus dem Zusammenhang klar wird, welcher Faktor gemeint ist. Mit Hilfe dieser Gleichung kann aus der Messgröße k_{Gas}^0 die Größe des für die Kernspinrelaxation effektiven Stoßquerschnitts bestimmt und mit den Stoßquerschnitten aus Linienverbreiterungen oder Viskositätsmessungen verglichen werden.

Kapitel 6

Kernspinrelaxation von H_2CO bei kleinen Drücken

6.1 Die Messergebnisse

Die Relaxationsgeschwindigkeit von Formaldehyd bei kleinen H_2CO -Partialdrücken wird durch zwei Anteile bestimmt: Zum einen durch die Relaxation von H_2CO an den Wänden der Messzelle, zum anderen durch die Relaxation in der Gasphase, durch Stöße von H_2CO -Molekülen untereinander.

Um Stoßquerschnitte aus der linearen Zunahme k_{Gas}^0 der Relaxationsgeschwindigkeit in der Gasphase nach Gleichung 5.24 ableiten zu können, muss man die Stärken $\langle H_i \rangle$ der Spin-Rotations-Wechselwirkung kennen. In diesem Kapitel wurden diese unverändert von CKP und Chapovsky übernommen ($f_{\langle H \rangle} = 1$).

Erst bei Messungen der Kernspinrelaxation von H_2CO bei hohen Drücken (Kap. 7) stellte sich heraus, dass die $\langle H_i \rangle$ verändert werden müssen, damit die theoretischen Kurven den Messwerten angepasst werden konnten ($f_{\langle H \rangle} \neq 1$). Der Grund hierfür ist, dass im Gegensatz zu Messungen bei niedrigen Drücken Abweichungen der berechneten Stärken $\langle H_i \rangle$ der Spin-Rotations-Wechselwirkung von den tatsächlichen Stärken nicht durch eine entsprechende Anpassung des Stoßquerschnitts $\sigma_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}$ ausgeglichen werden konnten (siehe auch Abschnitte 3.1.2.4 und 7.1.1).

6.1.1 Messungen mit Messing-Inlay

Die Messungen der Relaxation von reinem H_2CO in der Zelle mit Messing-Inlay sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Zur Aufnahme jedes einzelnen Messwerts in dieser Abbildung wurde die Messzelle mit einem gewissen Druck

$p(t=0)$ H_2CO befüllt. Daraufhin wurde ein Großteil des darin enthaltenen ortho- H_2CO mit dem Farbstofflaser photolysiert, so dass der Partialdruck von Formaldehyd in der Zelle auf $p(t_0)$ absank. Die anschließende Relaxation, d.h. die Umwandlung von para- H_2CO zu ortho- H_2CO wurde über den Anstieg der Fluoreszenzintensität von ortho- H_2CO gemessen. Aus diesem Anstieg konnte nach Gleichung 4.8 die Relaxationskonstante k_1 ermittelt werden. Aufgetragen sind k_1 gegen $p(t=t_0)$. Wichtige Daten zu diesen Versuchen können Tabelle 6.1 entnommen werden.

Bei der Berechnung der Fitkurven nach Gleichung 5.18 wurde ein Fehler von 10% für den Druck¹ $p_0 = 0,58 \text{ Pa}$ (siehe Gl. 5.14) angenommen. Es ergibt sich für die Geschwindigkeit der Relaxation an einer Messing/Glas-Oberfläche (d.h. im Grenzfall $p(t_0) \rightarrow 0, Q \rightarrow 1$):

$$k_W = 316^{+25}_{-30} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (6.1)$$

Für hinreichend große Drücke, bei denen man die Stöße der H_2CO -Moleküle mit der Wand gegenüber den Stößen in der Gasphase vernachlässigen kann, ergibt sich ein Wert für die Relaxationsgeschwindigkeit k_{Gas}^0 von H_2CO in der Gasphase. Die Fehlergrenzen sind in Abb. 6.1 gestrichelt eingezeichnet.

$$k_{\text{Gas}}^0 = 10,8^{+4,2}_{-2,3} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1} \quad (6.2)$$

Der Faktor $f_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}$, mit dem der geometrische Querschnitt von Formaldehyd $\sigma_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}^{\text{geo}}$ multipliziert werden muss, um die Messungen mit Messing-Inlay an die Theorie anzupassen, ist (Gl. 5.24):

$$f_{\text{H}_2\text{CO}} = \begin{cases} 82^{+32}_{-17} & \text{CKP} \\ 460^{+180}_{-100} & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (6.3)$$

Daraus folgt der für die Kernspinrelaxation von reinem Formaldehyd effektive Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{CO}} = f_{\text{H}_2\text{CO}} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{CO}}^{\text{geo}} \quad (6.4)$$

$$= \begin{cases} 45^{+18}_{-10} \text{ nm}^2 & \text{CKP} \\ 260^{+100}_{-55} \text{ nm}^2 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (6.5)$$

¹ p_0 ist der Druck, bei dem die Anzahl der Gasphasenstöße gleich der Anzahl der Wandstöße ist (Abb. 5.1).

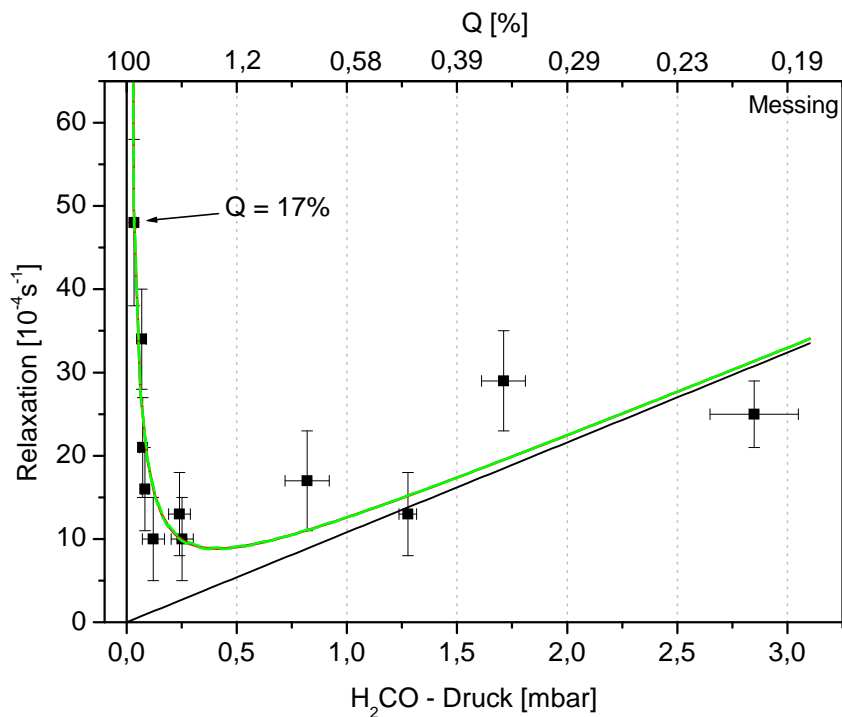
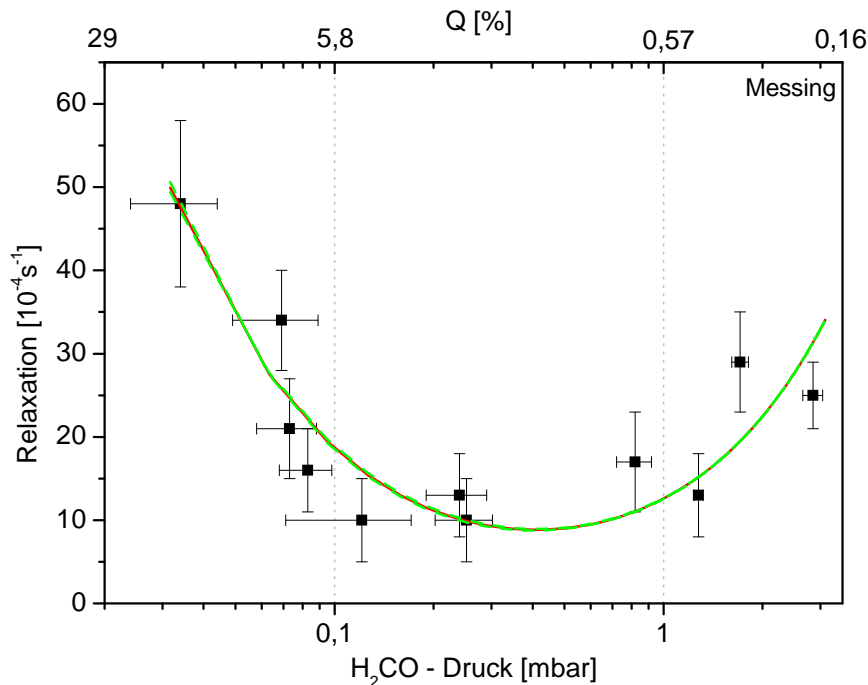


Abbildung 6.1: Messwerte und Fitkurven zur Relaxation von reinem H₂CO an einer Messingoberfläche. Oben mit einer linearen, unten mit einer logarithmischen Druckskala. Im oberen Bild ist zusätzlich die lineare Asymptote (Gl. 5.21) für hinreichend große Drücke eingezeichnet. Q=17% bedeutet, dass 17% aller Stöße eines bestimmten H₂CO-Moleküls mit der Wand stattfinden, 83% in der Gasphase.



Pty ^a - Nr	p(t=0) [mbar]	p(t ₀) [mbar]	c _o (t ₀)/ c _p (t ₀)	Pty- dauer [s]	k ₁ [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	Rlx ^b - dauer [s]	Q [%]
209	0,135	0,034±0,01	1,1	60	48±10	540	15±0,4
206	0,2	0,069±0,02	1,3	60	34±3	540	7,8±0,3
205	0,3	0,073±0,015	0,84	48	21±2	540	7,4±0,3
204	0,48	0,083±0,015	0,37	48	16±2	540	6,5±0,2
216	0,73	0,121±0,05	0,15	40	10±2	540	4,6±0,2
212	1,24	0,24±0,05	0,52	40	13±2	540	2,4±0,2
217	1,18	0,252±0,05	0,30	40	10±2	600	2,3±0,2
218	4,3	0,82±0,1	0,20	35	17±2	540	0,7±0,07
202	5,56	1,277±0,04	0,035	40	13±2	540	0,45±0,03
219	7,31	1,711±0,1	0,20	30	29±6	540	0,34±0,05

^aPhotolyse

^bRelaxation

Tabelle 6.1: Relaxation von Formaldehyd an einer Messingoberfläche. Der Befüll-
druck der Zelle ist $p(t=0)$, der Druck direkt nach der Photolyse $p(t=t_0)$ (siehe Kap.
4.2). Die statistischen Fehler sind angegeben. $c_o(t_0)/c_p(t_0)$ ist ein Maß für die Aus-
prägung des Ungleichgewichts (im Gleichgewicht ist $c_o(t_0)/c_p(t_0) = 3$).

6.1.2 Messungen mit Kupfer-Inlay

Die Geschwindigkeit der Relaxation von reinem H₂CO in der Zelle mit Kupfer-
Inlay wurden auf die gleiche Weise gemessen wie mit der Zelle mit Messing-
Inlay. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.2 dargestellt, die relevanten Daten in
Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Bei der Berechnung der Fitkurven wurde wiederum ein Fehler von 10% für
den Druck $p_0 = 0,58$ Pa angenommen. Daraus ergibt sich für die Geschwin-
digkeit der Relaxation an einer Kupfer/Glas-Oberfläche:

$$k_W = 465^{+40}_{-35} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (6.6)$$

Für hinreichend große Drücke, bei denen man die Stöße der H₂CO-Moleküle
mit der Wand gegenüber den Stößen in der Gasphase vernachlässigen kann,
ergibt sich ein Wert für die Relaxationsgeschwindigkeit k_{Gas}^0 von H₂CO in

der Gasphase. Die Fehlergrenzen sind in Abb. 6.2 gestrichelt eingezeichnet.

$$k_{Gas}^0 = 11,5 \begin{matrix} -4,5 \\ +3,5 \end{matrix} \cdot 10^{-4} s^{-1} mbar^{-1} \quad (6.7)$$

Der Faktor f_{H_2CO, H_2CO} , mit dem der geometrische Querschnitt von Formaldehyd $\sigma_{H_2CO, H_2CO}^{geo}$ multipliziert werden muss, um die Messungen mit Kupfer-Inlay mit der Theorie vergleichen zu können, ist (Gl. 5.24):

$$f_{H_2CO} = \begin{cases} 87 \begin{matrix} -34 \\ +27 \end{matrix} & \text{CKP} \\ 490 \begin{matrix} -190 \\ +150 \end{matrix} & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (6.8)$$

Daraus folgt der für die Kernspinrelaxation von reinem Formaldehyd effektive Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{H_2CO} = f_{H_2CO} \cdot \sigma_{H_2CO}^{geo} \quad (6.9)$$

$$= \begin{cases} 48 \begin{matrix} -19 \\ +15 \end{matrix} nm^2 & \text{CKP} \\ 270 \begin{matrix} -110 \\ +80 \end{matrix} nm^2 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (6.10)$$

6.1.3 Messungen mit Edelstahl-Inlay

Die Geschwindigkeit der Relaxation von reinem H_2CO in der Zelle mit Edelstahl-Inlay wurde genauso bestimmt wie in den beiden vorangegangenen Fällen. Die Messwerte sind in Abb. 6.3 dargestellt. Wichtige Daten zu diesen Versuchen können Tabelle 6.3 entnommen werden.

Es ergibt sich für die Geschwindigkeit der Relaxation an einer Edelstahl/Glas-Oberfläche:

$$k_W = 918 \begin{matrix} -99 \\ +78 \end{matrix} \cdot 10^{-4} s^{-1} \quad (6.11)$$

Für hinreichend große Drücke, bei denen man die Stöße der H_2CO -Moleküle mit der Wand gegenüber den Stößen in der Gasphase vernachlässigen kann, ergibt sich ein Wert für die Relaxationsgeschwindigkeit k_{Gas}^0 von H_2CO in der Gasphase. Die Fehlergrenzen sind in Abb. 6.3 gestrichelt eingezeichnet.

$$k_{Gas}^0 = 9,2 \begin{matrix} -2,7 \\ +3,8 \end{matrix} \cdot 10^{-4} s^{-1} mbar^{-1} \quad (6.12)$$

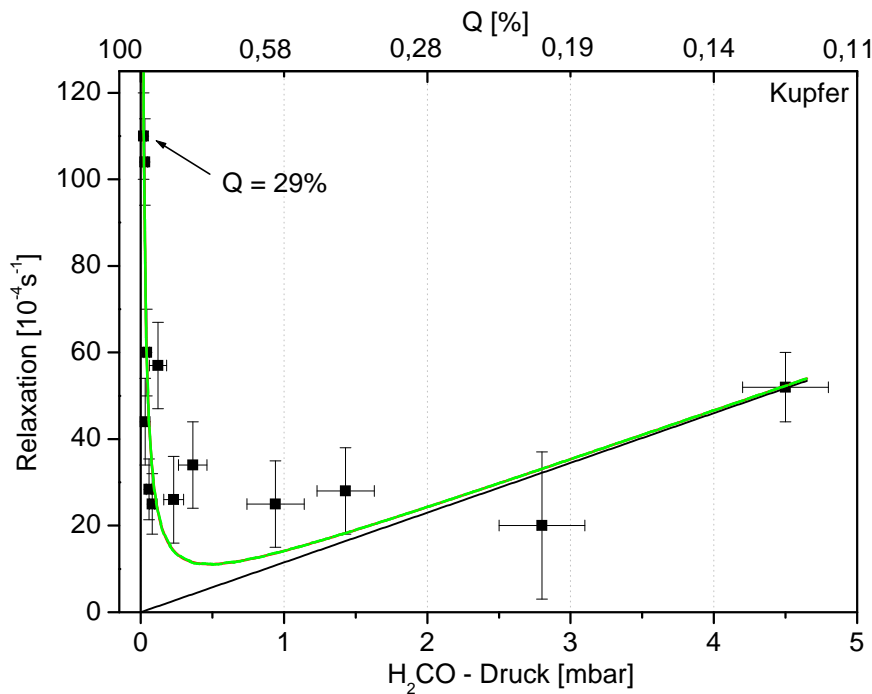
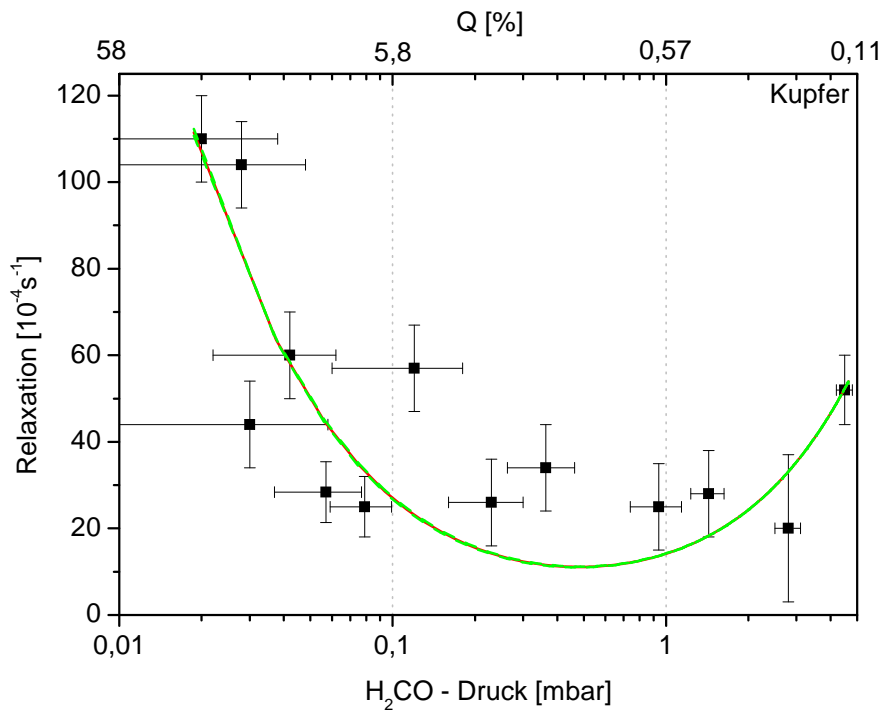


Abbildung 6.2: Messwerte und Fitkurven zur Relaxation von reinem H_2CO an einer Kupferoberfläche. Oben mit einer linearen, unten mit einer logarithmischen Druckskala. Im oberen Bild ist zusätzlich die lineare Asymptote (Gl. 5.21) für hinreichend große Drücke eingezeichnet.



Pty-Nr	p(t=0) [mbar]	p(t ₀) [mbar]	c _o (t ₀)/ c _p (t ₀)	Pty-dauer [s]	k ₁ [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	Rlx-dauer [s]	Q [%]
163	0,1	0,02±0,018	0,38	120	110±10	480	29
165	0,12	0,028±0,02	0,56	120	104±10	462	21
162	0,15	0,03±0,028	0,41	120	44±10	480	19
161	0,2	0,042±0,02	0,43	120	60±10	585	14
160	0,31	0,057±0,02	0,31	120	28,4±7	585	10
167	0,4	0,079±0,02	0,38	120	25±7	585	7,3
180	0,55	0,120±0,06	0,69	80	57±10	564	4,7
181	0,77	0,23±0,07	0,85	70	26±10	540	2,5
157	1,28	0,363±0,1	0,76	120	34±10	585	1,6
173	3,07	0,94±0,2	0,60	70	25±7	585	0,61
174	5,3	1,43±0,2	0,50	70	28±7	585	0,40
175	8,4	2,8±0,3	0,55	48	20±13	585	0,21
176	11,2	4,5±0,3	0,83	40	52±8	585	0,12

Tabelle 6.2: *Relaxation von Formaldehyd an einer Kupferoberfläche. Der Fehler von k₁ (175) ist deshalb so groß, weil die Empfindlichkeit des PMT 8575 zu niedrig eingestellt war.*

Der Faktor $f_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}$, mit dem der geometrische Querschnitt von Formaldehyd $\sigma_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}^{\text{geo}}$ multipliziert werden muss, um die Messungen mit Edelstahl-Inlay mit der Theorie vergleichen zu können, ist (Gl. 5.24):

$$f_{\text{H}_2\text{CO}} = \begin{cases} 70^{+29}_{-20} & \text{CKP} \\ 400^{+160}_{-120} & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (6.13)$$

Daraus folgt der für die Kernspinrelaxation von reinem Formaldehyd effektive Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{CO}} = f_{\text{H}_2\text{CO}} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{CO}}^{\text{geo}} \quad (6.14)$$

$$= \begin{cases} 39^{+16}_{-11} \text{ nm}^2 & \text{CKP} \\ 220^{+90}_{-75} \text{ nm}^2 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (6.15)$$

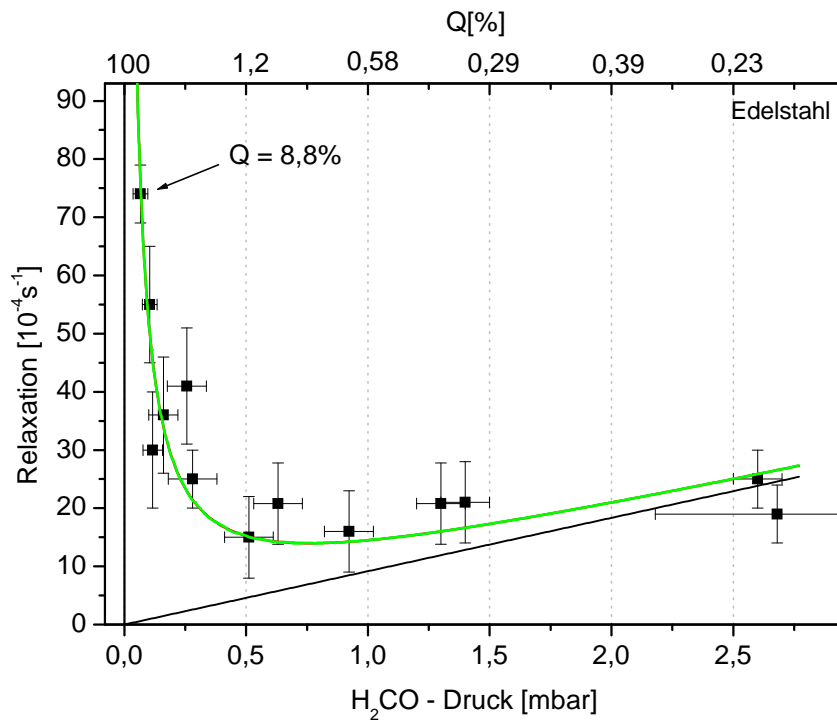
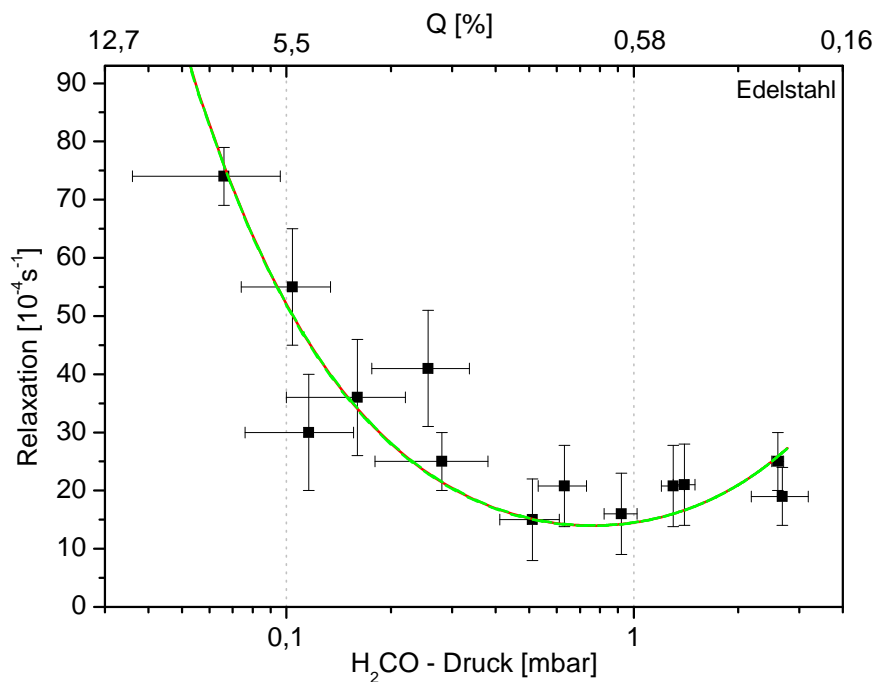


Abbildung 6.3: Messwerte und Fitkurven zur Relaxation von reinem H_2CO an einer Edelmetalloberfläche. Oben mit einer linearen, unten mit einer logarithmischen Druckskala. Im oberen Bild ist zusätzlich die lineare Asymptote (Gl. 5.21) für hinreichend große Drücke eingezeichnet.



Pty-Nr	p(t=0) [mbar]	p(t ₀) [mbar]	c _o (t ₀)/ c _p (t ₀)	Pty-dauer [s]	k ₁ [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	Rlx-dauer [s]	Q [%]
144	0,15	0,067±0,03	1,9	120	74±5	600	8,8
146	0,3	0,104±0,03	0,87	120	55±10	600	5,6
142	0,3	0,116±0,04	1,1	140	30±10	780	5,0
135	0,5	0,16±0,06	0,71	120	36±10	600	3,6
134	1,08	0,256±0,08	0,54	120	41±10	780	2,3
139	0,84	0,28±0,1	0,82	120	25±5	800	2,1
131	1,68	0,51±0,1	0,68	120	15±3	600	1,1
130	214	0,631±0,1	0,78	120	20,8±3	600	0,91
132	2,62	0,922±0,1	0,44	120	16±3	600	0,62
133	4,06	1,2±0,1	0,33	120	20,8±3	600	0,50
149	6	1,4±0,1	0,34	120	21±3	600	0,40
147	8,2	2,6±0,1	0,66	72	25±5	900	0,22

Tabelle 6.3: Relaxation von Formaldehyd an einer Edeltahloberfläche.

6.1.4 Die Relaxationsgeschwindigkeit bei kleinen Drücken in der Gasphase

Da die Relaxationsgeschwindigkeit von H₂CO in der Gasphase unabhängig von der Beschaffenheit der Wände der Messzelle ist, und die Ergebnisse der drei Messreihen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, kann man die Werte aus den Gleichungen 6.2, 6.7 und 6.12 mitteln und erhält:

$$\bar{k}_{Gas}^0 = 10,5_{+3,8}^{-3,2} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1} \quad (6.16)$$

$$\bar{f}_{H_2CO} = \begin{cases} 80_{+29}^{-24} & \text{CKP} \\ 450_{+165}^{-140} & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (6.17)$$

$$\bar{\sigma}_{H_2CO} = \begin{cases} 44_{+16}^{-13} \text{ nm}^2 & \text{CKP} \\ 250_{+90}^{-75} \text{ nm}^2 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (6.18)$$

Der hohe Wert für den Wirkungsquerschnitt von H_2CO -Molekülen untereinander wird im folgenden Kapitel zusammen mit den Messungen der Relaxationsgeschwindigkeit in Mischungen mit Fremdgasen diskutiert. Im Weiteren wird auf die Relaxation an den Zellenwänden eingegangen.

6.2 Diskussion

Wertet man die Geschwindigkeiten der Kernspinrelaxation an den Oberflächen Messing/Glas, Kupfer/Glas und Stahl/Glas nach den Angaben von CKP aus, erhält man Werte, die um einen Faktor 9, 15 bzw. 27 höher sind als die maximal möglichen Relaxationsgeschwindigkeiten von Formaldehyd in der Gasphase. Nach den Angaben von Chapovsky ergeben sich noch höhere Werte. Die maximalen Werte in der Gasphase betragen $k_1^{\max} \approx 34^{-4} \text{ s}^{-1}$ nach der Theorie von CKP bzw. $k_1^{\max} \approx 64^{-4} \text{ s}^{-1}$ nach den Angaben von Chapovsky. Diese maximalen Geschwindigkeiten werden ausschließlich durch die Größe der Matrixelemente $\langle H_i \rangle$ der Spin-Rotations-Wechselwirkung begrenzt und werden erreicht, wenn die mittlere Stoßzeit $t_c \approx 1,96 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ bzw. $t_c \approx 1,85 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ nach den Angaben von CKP bzw. Chapovsky beträgt (siehe Hochdruckbereich in Abb. 3.1 sowie Abschnitt 3.1.2.4).

Die Unterschiede der Inlays wiegen um so schwerer, als ein Teil der Relaxation an Glas stattfindet (siehe Tab. 5.2), der für alle drei Versuchsreihen den gleichen Betrag liefert. Im Folgenden wird erörtert, welche Prozesse an den Zellwänden ablaufen können und welchen möglichen Einfluss sie auf die Isomerisationsgeschwindigkeit von Formaldehyd haben.

6.2.1 Wechselwirkung von Teilchen mit Oberflächen

Grundlegende Wechselwirkungsmechanismen zwischen Teilchen und Festkörperoberflächen sind neben elastischen und inelastischen Stößen folgende Sorptionsprozesse:

- Bei schwacher Wechselwirkung mit Bindungsenergien typischerweise kleiner als 50 kJ/mol spricht man Physisorption [22]. Ursache hierfür sind Wechselwirkungen zwischen adsorbierenden Teilchen und Substratatomten, wie sie auch in der Gasphase zwischen Molekülen auftreten können. Diese sind elektrostatische Multipol-Multipol-Wechselwirkungen und Dispersionswechselwirkungen (van der Waals-Kräfte).
- Als Chemisorption bezeichnet man Wechselwirkungen mit typischerweise mehr als 50 kJ/mol. Sie führt zu wesentlichen Veränderungen der

elektronischen Struktur der Adsorbat-Teilchen und des Substrats. Zwischen beiden bildet sich eine chemische Bindung, welche kovalenten oder ionischen Charakter haben kann.

Wechselwirkung von Formaldehyd mit Oberflächen

In der Literatur finden sich Beiträge zur Adsorption von Formaldehyd auf Metalloberflächen (u.a. auf Cu(100) [5] oder auf einer mit atomarem Sauerstoff bedeckten Cu(111)-Oberfläche [20]). Die dort beschriebenen Versuche fanden auf hochreinen Oberflächen im Ultra-Hochvakuum statt. Diese Bedingungen waren jedoch bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten nicht gegeben. Die Oberflächenstruktur der hier verwendeten Materialien ist nicht genau bekannt und es scheint wahrscheinlich, dass Formaldehyd nicht direkt mit der Metalloberfläche der Inlays wechselwirkt.

6.2.2 Die Oberflächenbeschaffenheit der Messzelle

Der Kontakt mit Umgebungsluft im Labor hatte auch nach sorgfältiger Reinigung und Entfetten zwei wesentliche Konsequenzen für die Oberflächenbeschaffenheit der Inlays:

Erstens werden durch die Oxidation mit Luftsauerstoff Oxidschichten gebildet. So besitzt elementares Kupfer eine dünne Schicht aus Cu_2O an seiner Oberfläche [10]. Messing läuft an der Luft an und bildet ZnO -Beläge. Bei Stählen ist dieser Effekt sogar erwünscht: Durch die Passivierung der Oberflächen wird der Widerstand gegen weitere Korrosion durch die Oxidation des beigemengten Chroms mit Luftsauerstoff erreicht.

Zweitens sind durch die relative hohe Luftfeuchtigkeit Oberflächen von einem Wasserfilm überzogen. Es wird angenommen, dass er bei Hochvakuum-Bedingungen ($\leq 10^{-5}$ mbar) und Raumtemperatur nicht vollständig zu entfernen ist.²

Die Adsorption von Wasser auf Oberflächen

Während Wasser auf wenigen elementar vorliegenden Metallen (wie Silber, Platin, Gold) molekular adsorbiert werden kann, ist auf chemisch modifizierten (d.h. auch oxidierten) Oberflächen fast ausschließlich dissoziative Ad-

²Henzler und Göpel [22] weisen in diesem Zusammenhang auf die große Bedeutung des Ausheizens hin, um Teilchen mit Desorptionsenergien oberhalb von 80 kJ/mol wie z.B. Wasser auf Edelstahl, effektiv abpumpen zu können. Ein Ausheizen der Zelle war hier aufgrund der angeklebten Fenster jedoch nicht möglich.

sorption beobachtet worden [44]³. Dabei wird ein Wassermolekül molekular über sein Sauerstoffatom auf einem Metallatom („on-top“) an die Oberfläche gebunden. Das Wasser verhält sich wie eine Lewis-Base, das Metall wie eine Lewis-Säure, so dass ein Ladungstransfer vom Molekül zum Metall stattfindet. Durch diesen Vorgang kann die Stärke der OH-Bindung von 498 kJ/mol im freien Molekül auf bis zu 40 kJ/mol abnehmen und H₂O in OH und H dissoziieren. Im Gegensatz zu H₂O sind H und OH Elektronakzeptoren und werden daher zu den elektronenreichen zwischenatomaren Plätzen bzw. on-top eines Sauerstoffatoms wandern [44].

Aufgrund der Polarität der adsorbierten Wassermolekülen und OH-Gruppen können an diese weitere polare Moleküle wie H₂CO über Dipol-Dipol-Wechselwirkung adsorbiert werden (Abb. 6.4).

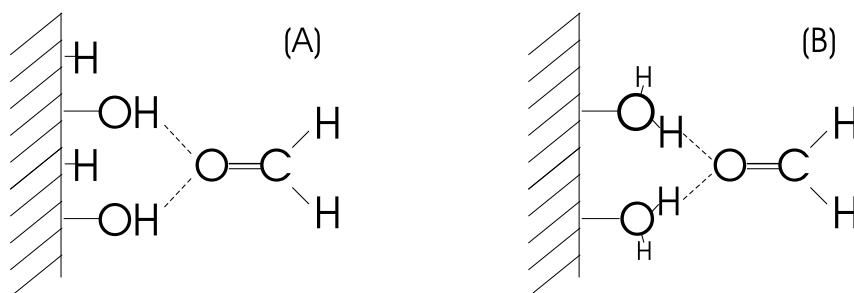


Abbildung 6.4: Mögliche Adsorption von H₂CO an einer Metalloberfläche. (A) an dissoziativ adsorbiertem Wasser, (B) an molekular adsorbiertem Wasser. Fall (B) ist eher hypothetisch, da Wassermonomere auf Oberflächen dazu neigen, sich über Wasserstoffbrückenbindungen zu Clustern zusammenzuschließen [44].

6.2.3 Einflüsse auf die Relaxationsgeschwindigkeit

Im Weiteren wird der Frage nachgegangen, ob der starke Anstieg der gemessenen Relaxationsgeschwindigkeit bei niedrigen Drücken auf eine tatsächliche Zunahme der Relaxationsgeschwindigkeit zurückzuführen ist, oder ob es sich dabei um ein Artefakt handelt, verursacht durch Sorptionsprozesse von H₂CO an den Zellwänden.

Deshalb wird untersucht, wie schnell sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht von Formaldehyd an den Zellwänden nach der Befüllung der

³Eine Ausnahme ist z.B. die molekulare Adsorption von Wasser auf FeO(111) [26]. Auch Rechnungen zur Adsorption von H₂O auf Cu₂O(111) deuten eher auf eine molekulare Adsorption hin [7].

Zelle einstellt und wie groß dabei die Flächendichte der adsorbierten Moleküle ist.

Daraufhin wird mit Hilfe eines einfachen Modells überprüft, ob diese Flächendichte ausreichen würde, den gemessenen Anstieg der ortho-H₂CO-Konzentration nach Ende der Photolyse nur aufgrund von Desorptionsprozessen zu erklären.

6.2.3.1 Adsorptions- Desorptions-Gleichgewicht von H₂CO

Geht man davon aus, dass die Metalloberfläche des Inlays auch nach mehrstündigem (über Nacht) Evakuieren mit mindestens einer Monolage dissoziiertem Wasser überzogen ist, wird sich, nachdem die Messzelle mit dem gewünschten H₂CO-Druck befüllt wurde, ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption von molekularem Formaldehyd an den adsorbierten OH-Gruppen einstellen.

Die Dauer des Erreichens eines solchen dynamischen Gleichgewichts, sowie die Oberflächendichte σ_s der dabei adsorbierten H₂CO-Moleküle, wurden mit Hilfe der folgenden Differentialgleichungen abgeschätzt. Die Änderung der Zahl adsorbierter Teilchen σ_s pro Zeit und Fläche hängt von der Adsorptionsgeschwindigkeit $Z_w s$ und von der Desorptionsgeschwindigkeit ab [22]:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_s}{dt} &= Z_w \cdot s - k_d \sigma_s \\ &= \frac{p \cdot s}{\sqrt{2\pi m kT}} - k_d \sigma_s \end{aligned} \quad (6.19)$$

Z_w ist die Zahl der Molekülstöße mit der Wand pro Zeit und Flächeneinheit, s ist der Haftkoeffizient, p ist der Druck von H₂CO in der Zelle und m die Masse von H₂CO. Die Geschwindigkeitskonstante der Desorption⁴ ist:

$$k_d = A \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (6.20)$$

Die Druckänderung der Teilchen in der Gasphase ist:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{kT A_Z}{V_Z} \frac{d\sigma_s}{dt} \quad (6.21)$$

Hierbei ist A_Z die Größe der Oberfläche der Zelle, V_Z ihr Volumen. Integration der gekoppelten Gleichungen 6.19 und 6.21 mit $A=10^{12}$, $s=0,2$, $E_d = 25\text{kJ/mol}$ ⁵, $T=298\text{ K}$, $p(t=0)=10\text{ Pa}$ und den Angaben aus Tab. 5.2 ergibt

⁴ A ist die typische Anzahl von Schwingungen eines vergleichsweise schwach an eine Oberfläche gebundenen (physisorbierten) Teilchens pro Sekunde [2].

⁵Das ist eine typische Adsorptionsenergie von H₂CO (siehe [20]).

eine Dauer bis zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichts $dn_a/dt \stackrel{!}{=} 0$ von $0,71 \mu\text{s}$ und eine Oberflächenbelegung von $1,2$ Molekülen/ nm^2 .

Nach dieser Abschätzung ist die Einstellung des dynamischen Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption um viele Größenordnungen schneller als die Dauer der Befüllung der Zelle, der Photolyse- oder der Relaxationsmessung. Das bedeutet, dass sich die Adsorption und Desorption zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befindet.

6.2.3.2 Vergleich zweier möglicher Prozesse nach der Photolyse

Auch wenn es nach der vorangehenden Berechnung zur Adsorption und Desorption von Formaldehyd wegen der Schnelligkeit dieser Prozesse unwahrscheinlich scheint, dass diese Prozesse einen wesentlichen Einfluss auf die Messergebnisse haben, soll hier nochmal auf sie eingegangen werden.

Mit Hilfe des ersten hier vorgestellten Modells soll herausgefunden werden, wie groß die Oberflächendichte an H_2CO -Molekülen sein müsste, um nach der Photolyse eine Zunahme der gemessenen ortho- H_2CO -Konzentration in der Gasphase allein durch Desorption von H_2CO von den Wänden der Messzelle zu erklären.

Im zweiten Modell wird dann die bisherige Auswertepaxis aufgegriffen, d.h. es wird angenommen, dass es sich tatsächlich um einen Relaxationsprozess handelt.

Die Hypothesen des ersten Modells sind⁶:

1. An den Wänden der Zelle befinden sich zum Zeitpunkt t_0 direkt nach der Photolyse n_w adsorbierte Moleküle, die bezüglich ihrer Kernspins equilibriert seien (n_w^o sei die Anzahl der ortho-Moleküle),

$$y_w = \frac{n_w^o}{n_w} = \frac{3}{4}. \quad (6.22)$$

2. In der Gasphase seien hingegen n_g H_2CO -Moleküle, die sich aufgrund der vorangegangenen Photolyse im Ungleichgewicht bezüglich ihrer Kernspins befinden,

$$y_g = \frac{n_g^o}{n_g} < \frac{3}{4}. \quad (6.23)$$

⁶n bezeichnet absolute Teilchenzahlen.

3. Durch Adsorption und Desorption werden sowohl an der Wand als auch in der Gasphase rasch (nach $\delta t \sim 20$ s) die gleichen Verhältnisse der ortho- zu para-H₂CO-Konzentration herrschen (Adsorptions- Desorptionsgleichgewicht):

$$\bar{y} = \bar{y}_g = \bar{y}_w \quad (6.24)$$

$$y_g < \bar{y} = \frac{\bar{n}_g^o}{\bar{n}_g} < \frac{3}{4}. \quad (6.25)$$

4. Die Gasphasenrelaxation sei so langsam, dass sie innerhalb der Messdauer keine wesentlichen Beiträge zur ortho-H₂CO-Konzentration liefere. Es gebe keine Relaxation durch Wandstöße.

Der Quotient aus der Anzahl aller adsorbierten Moleküle n_w zu der Anzahl aller Moleküle in der Gasphase n_g direkt nach der Photolyse sei x , nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht \bar{x} :

$$x := \frac{n_w}{n_g} \quad \bar{x} := \frac{\bar{n}_w}{\bar{n}_g} \quad (6.26)$$

Mit $n_{ges} = n_g + n_w$ folgt daraus:

$$n_g = \frac{n_{ges}}{1+x} \quad n_w = \frac{x}{1+x} n_{ges} \quad (6.27)$$

Mit der Annahme, dass die Gesamtzahl aller ortho-Moleküle konstant sei (4. Hypothese), erhält man:

$$\begin{aligned} n_g^o + n_w^o &\stackrel{!}{=} \bar{n}_g^o + \bar{n}_w^o \\ y_g n_g + y_w n_w &= \bar{y}_g \bar{n}_g + \bar{y}_w \bar{n}_w \\ &\stackrel{(6.24)}{=} \bar{y} (\bar{n}_g + \bar{n}_w) \end{aligned}$$

Nach \bar{y} aufgelöst:

$$\begin{aligned} \bar{y} &= \frac{y_g n_g + y_w n_w}{\bar{n}_g + \bar{n}_w} \\ &= \frac{y_g n_g + y_w n_w}{n_{ges}} \\ &\stackrel{(6.27)}{=} \frac{1}{n_{ges}} \left(y_g n_{ges} \frac{1}{1+x} + y_w n_{ges} \frac{x}{1+x} \right) \\ \bar{y} &= \frac{1}{1+x} y_g + \frac{x}{1+x} y_w \quad (6.28) \end{aligned}$$

\bar{y} ist ein Maß für das verbleibende Ungleichgewicht zwischen den Kernspinisomeren, das nach der Dauer δt zwischen allen, sowohl adsorbierten als auch nicht adsorbierten Molekülen herrscht.

Die Frage ist nun, wie sehr die ortho- H_2CO -Teilchenzahl in der Gasphase während der Zeit δt zunimmt. Diese ist eine der Messgrößen im Experiment:

$$\begin{aligned}
 \Delta n_g^o(1) &:= \bar{n}_g^o - n_g^o \\
 &= \bar{n}_g \bar{y} - n_g y_g \\
 &\stackrel{(6.27)}{=} \bar{n}_g \bar{y} - \frac{n_{ges}}{1+x} y_g \\
 \Delta n_g^o(1) &\stackrel{(6.28)}{=} n_{ges} \left(\frac{1}{1+\bar{x}} \bar{y} - \frac{1}{1+x} y_g \right) \tag{6.29}
 \end{aligned}$$

Die Hypothese des zweiten Modells ist:

1. Die Anzahl der adsorbierten Moleküle habe keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Kernspinrelaxation, da die Einstellung eines Adsorption-Desorptionsgleichgewicht viel langsamer oder viel schneller sei als die übliche Messdauer von wenigen Minuten ($\delta t > 1 \text{ h}$ oder $\delta t \ll 1 \text{ s}$).

Diese Hypothese liegt der Auswertung der Messungen in dieser Arbeit zugrunde. Im Gegensatz zum ersten Modell ist hier die Anzahl n_g der H_2CO -Moleküle in der Gasphase eine Erhaltungsgröße. Aus der Lösung 4.8 des Differentialgleichungssystems 4.6, das die Gleichgewichtsmessung beschreibt, erhält man für dieses Modell einen Ausdruck für $\Delta n_g^o(2)$, wenn anstelle von Konzentrationen absolute Teilchenzahlen geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 \Delta n_g^o(2) &:= n^o(\infty) - n^o(t_0) \\
 &\stackrel{(4.8)}{=} \frac{3}{4} n_g^p - \frac{1}{4} n_g^o \\
 &= \frac{3}{4} (1 - y_g) n_g - \frac{1}{4} y_g n_g \\
 \Delta n_g^o(2) &= n_g \left(\frac{3}{4} - y_g \right) \tag{6.30}
 \end{aligned}$$

Man kann nun beide Modelle miteinander vergleichen, indem man berechnet, welche Werte von x und \bar{x} zu gleichen Konzentrationsunterschieden führen:

$$\Delta n_g^o(1) \stackrel{!}{=} \Delta n_g^o(2) \tag{6.31}$$

	Pty 160 Cu	Pty 181 Cu	Pty 216 Mess.	Pty 209 Mess.	Pty 133 Stahl	Pty 144 Stahl
$p(t_0)$ [Pa]	5,7	23	12	3,4	120	6,7
$x=n_w/n_g$	1,35	0,87	1,57	0,72	1,34	0,33
$y_w = n_w^o/n_w$	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4
$y_g = n_g^o/n_g$	0,24	0,46	0,13	0,52	0,25	0,66
σ_s [nm ⁻²]	8,5	22,2	21,1	2,7	178	2,5
$\bar{y} = \bar{n}_g^o/\bar{n}_g$	0,53	0,60	0,51	0,62	0,54	0,68
$\Delta p(1)=\Delta p(2)$ [Pa]	2,9	6,7	7,5	0,78	60	0,6
$\bar{\sigma}_s$ [nm ⁻²]	6,0	15,5	14,7	1,9	124	1,7

Tabelle 6.4: Vergleich der beiden Modelle zur Erklärung der Prozesse nach der Photolyse. Die ersten 5 Zeilen beziehen sich auf den Zeitpunkt t_0 direkt nach der Photolyse, die übrigen auf die Zeit nach Einstellung des Adsorptions- Desorptionsgleichgewicht. $p(t_0)$ ist der Partialdruck von Formaldehyd, x ist das Anzahlverhältnis der adsorbierten zu den gasförmigen Molekülen. y_w und y_g sind die Bruchteile der adsorbierten bzw. gasförmigen ortho-Isomere und σ_s die Oberflächendichte. Δp ist der Anstieg des ortho – H₂CO-Partialdrucks aufgrund der Relaxation.

Um dies zu tun, wurden Berechnungen zu einigen Versuchen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 6.4 zusammengefasst sind. Hierfür wurden experimentelle Daten aus Tab. 6.2, 6.1 und 6.3 zugrunde gelegt. Außerdem wurden die absoluten Teilchenzahlen auf das Messzellenvolumen bezogen und als Drücke angegeben. Für alle Rechnungen wurde angenommen, dass $\bar{n}_w = 0,7n_w$. Dieser Wert entspricht einem nicht ausgesprochen stark ausgeprägtem Adsorptions- Desorptionsungleichgewicht direkt nach der Photolyse. Zwei Fälle werden näher erläutert:

1. Versuch Pty 160 (linke Spalte von Tab. 6.4) wurde mit der Messzelle mit Kupferinlay durchgeführt. Von allen Versuchen ist er derjenige mit dem am stärksten ausgeprägtem Ungleichgewicht zwischen ortho-H₂CO und para-H₂CO direkt nach der Photolyse ($c_o(t_0)/c_p(t_0) = 0,31 \rightarrow y_g = 0,24$). Bei $p_{ges}=5,7$ Pa Gesamtdruck war der ortho-H₂CO-Partialdruck 1,35 Pa.

Nach dem 2. Modell ist die Zunahme des H₂CO-Partialdrucks aufgrund

der Einstellung des Gleichgewichts $\Delta p_g^o(2)=2,9$ Pa.

Um diese Druckzunahme unter den Voraussetzungen des ersten Modells zu erreichen, muss man annehmen, dass bei t_0 1,35 mal so viele Moleküle adsorbiert waren als sich in der Gasphase befanden. Dabei wurde angenommen, dass nach Einstellung des Gleichgewichts noch 70% der bei t_0 adsorbierten Moleküle adsorbiert waren. Das entspricht einer mittleren Flächendichte⁷ von $8,5 \text{ nm}^{-2}$ bei t_0 und 6 nm^{-2} Molekülen im Gleichgewicht.

2. Versuch Pty 181 ist unter den Versuchen mit Kupferinlay derjenige mit dem am schwächsten ausgeprägten Ungleichgewicht zwischen ortho- H_2CO und para- H_2CO ($c_o(t_0)/c_p(t_0) = 0,85 \rightarrow y_g = 0,46$). Bei $p_{\text{ges}}=23$ Pa Gesamtdruck folgt aus dem 2. Modell eine Druckzunahme von ortho- H_2CO durch das Einstellen des Gleichgewichts von $\Delta p_g^o(2)=6,7$ Pa.

Nach dem 1. Modell müssten dafür bei t_0 0,87 mal so viele Moleküle adsorbiert sein als sich in der Gasphase befinden. Das entspricht einer mittleren Flächendichte von $22,5 \text{ nm}^{-2}$ bei t_0 und $15,5 \text{ nm}^{-2}$ im Gleichgewicht.

Alle experimentellen Ergebnisse konnten innerhalb der Fehlergrenzen mit dem 2. Modell beschrieben werden. Um die Messungen jedoch mit dem 1. Modell beschreiben zu können, müssen für die Versuche Pty 181, Pty 216 und Pty 133 sehr hohe Flächendichten an H_2CO -Molekülen angenommen werden, wie aus der untersten Zeile in Tabelle 6.4 zu entnehmen ist. Das 1. Modell sagt voraus, dass bei höheren Drücken $p(t_0)$ anstelle einer Vergrößerung des Verhältnisses x , der Anzahl adsorbierter Molekülen zur Anzahl der Gasphasen-Molekülen (2.Reihe in der Tabelle), die Flächendichte zunimmt. Das ist physikalisch nicht sinnvoll. Darüber hinaus könnten die hohen angegebenen Flächendichten nicht durch Physisorptionsprozesse erreicht werden (vergl. vorhergehender Abschnitt S.73).

Selbst wenn Formaldehyd dissoziativ abgeschieden wird und aufgrund einer höheren Adsorptionsenergie die Flächendichte der ersten Lage H_2CO gegenüber dem Wert einer reinen Physisorption zunimmt, könnten die hohen Flächendichten des 1. Modells unter der Annahme von ca. 5 Adsorptionsplätzen pro nm^2 nicht erklärt werden.

⁷Bezüglich der hier verwendeten Messzelle entspricht eine Zunahme der mittleren Flächendichte von 1 Molekül/ nm^2 einer Druckabnahme von 0,9029 Pa.

6.2.3.3 Magnetische Eigenschaften der Oberflächen

Ein weiterer Ansatz zur Deutung der Messergebnisse ist die Annahme von magnetischen Stößen der H_2CO -Moleküle mit den Zellwänden.

Elementares Kupfer ist ein diamagnetisches Material. Es besitzt zwar einen Anteil von paramagnetischer Pauli-Suszeptibilität, der aber vom diamagnetischen Beitrag überkompensiert wird ($\chi(\text{Cu}) = -9,66 \cdot 10^{-6}$). Für Zink gilt dasselbe (Suszeptibilität $\chi(\text{Zn}) = -1,57 \cdot 10^{-5}$). Messing als Legierung dieser Elemente ist auch diamagnetisch ($\chi(\text{CuZn37}) = -1,57 \cdot 10^{-7}$). Der hier verwendete austenitische Edelstahl ist ein paramagnetischer Werkstoff ($\chi > 0$). Magnetische Stöße können sich also nur an der Edelstahloberfläche ereignen. Es ist jedoch fraglich, ob sie die gemessene Relaxationsgeschwindigkeit erklären können. Aus Messungen von Peters [37] ist bekannt, dass Stöße von H_2CO mit paramagnetischem molekularem Sauerstoff ($\chi = +1,86 \cdot 10^{-6}$) in der Gasphase trotz des magnetischen Moments von O_2 ineffektiver sind als Stöße von H_2CO -Molekülen untereinander. Die Relaxation von H_2CO an der Stahloberfläche hingegen läuft um mindestens eine Größenordnung schneller ab als der Prozess in der Gasphase.

Darüber hinaus weist Zangwill [48] darauf hin, dass adsorbierte Substanzen die magnetischen Effekte des darunter liegenden Substrats verringern. Er führt als Beispiele die Adsorption von H, Cu und CO auf einer Ni(100)-Oberfläche auf, welche das magnetische Moment der Nickeloberfläche wesentlich unter den Wert der darunter liegenden Schichten absinken lassen. SPIPES⁸-Versuche zeigen, dass auch oxidierte Oberflächen diesen Effekt zeigen [41].

6.2.3.4 Erhöhte effektive Stoßzahl der Moleküle mit der Wand

Ein weiterer Vorschlag zur Erklärung der außergewöhnlichen Effizienz der Kernspinrelaxation an Oberflächen ist die Annahme der Existenz einer erhöhten effektiven Stoßzahl

$$Z_w^* = z \cdot Z_w \quad (6.32)$$

der H_2CO -Moleküle mit den Zellenwänden. Z_w ist die übliche gaskinetische Stoßzahl, z ist ein Proportionalitätsfaktor.

Die Idee ist folgende: Durch inelastische Stöße mit der Zellenwand verliert ein Teil der gasförmigen Moleküle so viel Energie, dass er in einen präadsorbierten Zustand gelangt. Dieser entspricht einer hochenergetischen Schwingung des Moleküls, wobei innerhalb jeder Periode ein Stoß mit der Oberfläche

⁸Spin-Polarized Inverse Photoelectron Spectroscopy

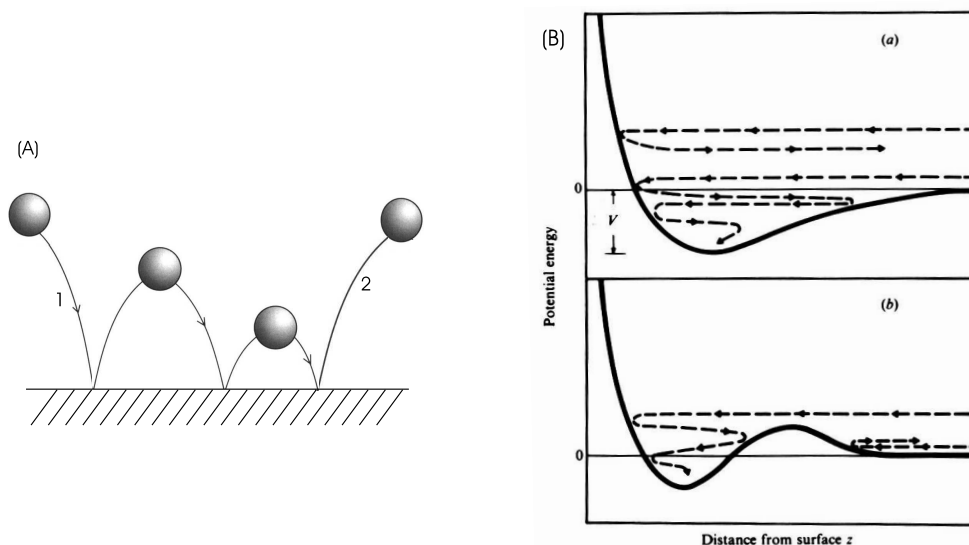


Abbildung 6.5: Annäherung eines Teilchens an eine Oberfläche. (A) Dem inelastischen Stoß (1) folgen einige Schwingungen auf der Oberfläche bis das Molekül wieder so viel Energie gewinnt, dass es in die Gasphase zurückkehrt (2). (B) Annäherung an zwei verschiedene Adsorptionspotentiale (aus Tully [45]).

stattfindet (Abb. 6.5(A)). Wie in Kap. 7.2 erläutert wird, müssen solche Stöße nicht besonders energiereich sein, um bezüglich der Kernspinrelaxation effektiv zu sein.

Im weiteren Verlauf kehrt das Molekül durch eine Energieübertragung aus dem Substrat (z.B. durch Phononstoß) entweder in die Gasphase zurück oder es wird adsorbiert. Der Faktor z in Gl. 6.32 ist die mittlere Anzahl der Präadsorptions-Schwingungsperioden pro auf die Wand stoßendem Molekül.

Bei einem solchen Vorgang wäre es auch denkbar, dass die Symmetrie der beiden Wasserstoffatome von Formaldehyd gebrochen wird (z.B. durch die Einschränkung der Rotationsfreiheitsgrade). Auch dies könnte zu einer erhöhten Relaxationsgeschwindigkeit führen.

6.2.4 Vergleich mit LID-Messungen von CH_3F

Nagels [34] stellt in seiner Doktorarbeit Ergebnisse von Messungen der Kernspinrelaxation von Fluor-Methan (CH_3F) vor. Die von ihm durchgeführten Versuche basieren auf dem Prinzip der Licht-induzierten-Drift (LID) [19] zur Trennung von Kernspinisomeren.

Auch er untersucht den Einfluss von Wandstößen und gibt einen aus drei

Anteilen bestehenden Ausdruck für die Gesamtrate γ^9 an:

$$\gamma = f_a \nu_a^a + f_b \nu_a^b + f_w \nu_a^w \quad (6.33)$$

Die Faktoren f sind die Konversionswahrscheinlichkeiten bei einem einzigen Stoß mit einem gleichartigen Molekül (f_a), einem Fremdgasmolekül (f_b) oder mit der Wand (f_w). Während er die Stoßzahlen ν_a^a und ν_a^b proportional zum Druck beschreibt, ist ν_a^w seinen Angaben nach druckunabhängig. In dieser Arbeit hingegen wurde ein Ansatz (Gl. 5.18) mit der gängigen, druckabhängigen gaskinetischen Stoßzahl Z_w (Gl. 5.11) verwendet.

Nagels fand einen sehr geringen Einfluss bei den meisten von ihm untersuchten Wandmaterialien bei minimal 0,5 Torr. Ausnahmen waren Messing und eine mit Paraffin überzogene Edelstahloberfläche, bei der die Relaxation um einen Faktor 15 höher war als bei den übrigen Materialien (nicht überzogener Edelstahl, SnCl, Fe₂O₃, Glas und Gold). Eine Systematik ist nicht zu erkennen.

Der geringe von Nagels angegebene Einfluss von Wandstößen steht im Gegensatz zu den hier vorgestellten Messungen. Ein wesentlicher Unterschied dieser Arbeit gegenüber der Arbeit von Nagels ist jedoch die Tatsache, dass es möglich war, die Relaxation bis zu Drücken von minimal 0,02 mbar, d.h. um eine Größenordnung niedriger als bei den LID-Versuchen zu messen¹⁰. Der starke Anstieg der Konversionsrate erfolgte bei den Messungen dieser Arbeit erst bei Drücken kleiner als 0,5 mbar. Dieser Sachverhalt könnte erklären, wieso die von Nagels auf 0 mbar extrapolierten Werte so gering ausfielen.

6.2.5 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Möglichkeiten erörtert, wie die hohen, aus den Messungen extrapolierten Relaxationsraten an Metall/Glas-Oberflächen zu erklären sind.

Es ist wahrscheinlich, dass ein dynamisches Gleichgewicht zwischen physisorbierten und gasförmigen H₂CO-Molekülen herrscht. Dieses Gleichgewicht stellt sich sehr rasch ein ($< 1\mu s$). Die sich in diesem Gleichgewicht einstellende Oberflächendichte an adsorbierten H₂CO-Molekülen ist zu klein, als dass sie durch Desorption die Messungen direkt nach der Photolyse des Gases beschreiben könnte.

Magnetische Wechselwirkungen sind so gering, dass sie keinen großen Einfluss auf die Kernspinrelaxation haben.

⁹ $\gamma = 4k_1$ [8].

¹⁰Darüber hinaus ist der für die Detektion von Wandstößen entscheidende Quotient Q (siehe Abb. 5.1) bei einem gewissen Druck für die von Nagels verwendete Messzelle aufgrund des größeren Zellendurchmessers geringer als für die hier verwendete Messzelle.

Die Annahme eines tatsächlich stattfindenden, schnellen Relaxationsprozesses direkt nach der Photolyse scheint durch die Messungen bestätigt. Dieser könnte mit einer effektiv erhöhte Stoßzahl gegenüber der gaskinetischen Stoßzahl oder mit einer Aufhebung der Symmetrie der beiden Wasserstoffatomen von H_2CO im adsorbierten Zustand begründet werden.

Kapitel 7

Kernspinrelaxation von H_2CO bei hohen Drücken

7.1 Die Messergebnisse

Da monomeres Formaldehydgas bei Partialdrücken über etwa 13 mbar nicht stabil ist [12], mussten Mischungen von H_2CO mit Fremdgasen untersucht werden, um etwas über die Geschwindigkeit der Kernspinrelaxation bei hohen Drücken d.h. bei kurzen Stoßzeiten zu lernen. Im Folgenden werden Ergebnisse von Experimenten von $\approx 1,2$ mbar H_2CO in Mischungen mit H_2 und SF_6 vorgestellt¹, an die Modellkurven nach den Angaben von CKP [11] und Chapovsky [8] gemäß Gleichung 5.15 angepasst wurden.

Wandrelaxationen mussten nicht beachtet werden, weil das Verhältnis Q (siehe Abb. 5.1) zwischen der Anzahl der Wandstöße zu der Anzahl aller Stöße eines gasförmigen H_2CO -Moleküls bei Drücken über 5 mbar vernachlässigbar gering ist. Die Stoßzeit der Formaldehydmoleküle wurde mit Gleichung 5.6 unter Berücksichtigung des zweiten Summanden berechnet.

Die Versuche, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, wurden folgendermaßen durchgeführt: Die Messzelle wurde für jede einzelne Messung mit 5 mbar H_2CO und einer variablen Menge Fremdgas befüllt, so dass der Gesamtdruck in der Zelle zwischen 15 mbar und 1006 mbar betrug (siehe auch Abschnitt 2.2). Mit dem Farbstofflaser wurde anschließend ortho- H_2CO photolysiert, bis der Partialdruck von Formaldehyd in der Zelle auf etwa 1,2 mbar abgefallen war. Dann wurde wie auch schon in Kapitel 6 beschrieben der Anstieg der Fluoreszenzintensität der ortho- H_2CO -Moleküle mit einem Photoelektronenvervielfacher beobachtet und daraus auf die Geschwindigkeit k_1 der Relaxation geschlossen.

¹ H_2 und SF_6 werden im weiteren Verlauf auch als Fremdgase bezeichnet.

7.1.1 Mischungen von H_2CO mit Wasserstoff

Die Messungen der Relaxationsgeschwindigkeit k_1 von H_2CO mit Wasserstoff als Fremdgas wurden in der Messzelle mit Messing-Inlay durchgeführt. Sie sind in Tab. 7.1 aufgelistet und in Abb. 7.1 aufgetragen. Das Maximum der Messwerte von k_1 liegt zwischen 420 mbar und 550 mbar und beträgt $\approx (110 \pm 25) \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

Um die Messungen mit der Theorie vergleichen zu können, wurde der Verlauf der Druckabhängigkeit der Relaxationskonstanten gemäß Gl. 5.15 an die Messwerte angepasst. Die freien Parameter waren einerseits der Stoßquerschnitt $\sigma_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2}$ zwischen H_2CO -Molekülen und H_2 -Molekülen bzw. der entsprechende Faktor $f_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}$, dem Quotienten aus tatsächlichem Wir-

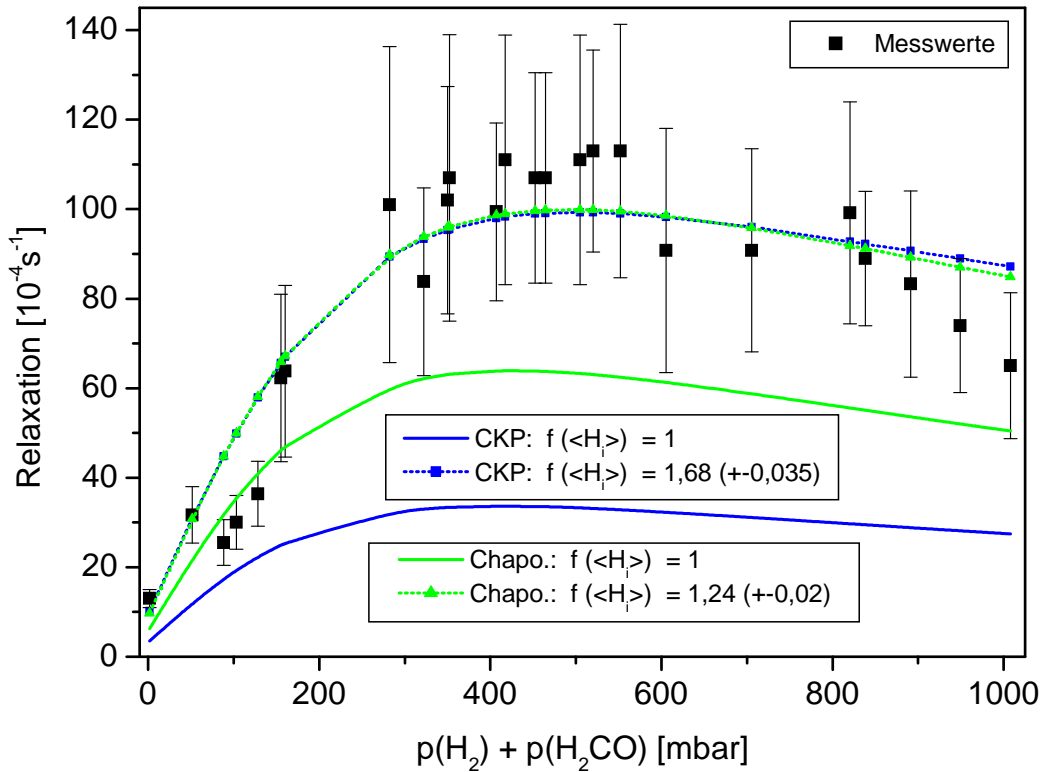


Abbildung 7.1: Messungen der Relaxation von $\approx 1,2 \text{ mbar}$ H_2CO mit H_2 als Fremdgas in der Zelle mit Messing-Inlay. Für die Auswertung nach CKP wurde $f_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}} = 26,9$, nach Chapovsky $f_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}} = 289$ (Gl. 7.7) konstant gehalten. $\langle H_i \rangle = \langle 0R | H_{IR} | 1R' \rangle$ ist das Matrixelement der Spin – Rotations – Wechselwirkung (Gl. 3.10), $f_{\langle H \rangle}$ ist der jeweilige Faktor, mit dem die $\langle H_i \rangle$ multipliziert wurden, um die Messkurve besser anpassen zu können.

<i>Pty-Nr</i>	$p(\text{H}_2\text{CO})$ [mbar]	$p(\text{H}_2)$ [mbar]	<i>Pty-dauer</i> [s]	k_1 [10^{-4} s^{-1}]	<i>Rlx-dauer</i> [s]
202	1,4	0±0	40	13±2	540
254	0,69	51,0±1,0	30	32±6,3	285
227	1,4	87,0±1,7	35	26±5,1	520
253	1,0	102±2,0	30	30±6	240
228	1,1	127±2,5	30	36±7,3	520
252	1,1	154±3,1	30	62±19	150
229	1,0	159±3,2	30	64±19	520
232	1,1	281±5,6	30	100±35	300
233	1,1	321±6,4	30	84±21	300
250	0,82	349±7,0	30	102±25	120
234	1,2	351±7,0	30	107±32	300
245	1,1	406±8,1	30	99±20	150
235	1,2	416±8,3	30	111±28	258
246	1,3	451±9,0	30	107±24	150
236	1,3	463±9,3	30	107±24	258
247	0,96	504±10	30	111±28	150
237	1,2	519±10	30	113±23	258
248	1,1	551±11	30	113±28	150
249	1,2	604±12	30	91±27	150
239	1,3	704±14	30	91±23	216
240	1,3	819±16	30	99±25	216
271	1,2	837±11	30	89±15	216
241	1,5	890±18	30	83±21	216
272	1,3	948±11	30	74±15	216
242	1,7	1006±20	30	65±16	216

Tabelle 7.1: Relaxation von Formaldehyd mit Wasserstoff als Fremdgas. Der Partialdruck des H_2CO vor der Photolyse betrug bei allen Messungen $5 \pm 0,2$ mbar. Der Partialdruck von H_2CO nach der Photolyse ist in der 2. Spalte aufgetragen. Sein Fehler beträgt 0,2 mbar.

kungsquerschnitt und geometrischen Querschnitt (siehe auch Gl. 5.1), andererseits der Faktor $f_{\langle H \rangle}$, mit dem die einzelnen Stärken $\langle H_i \rangle$ der Spin-Rotations-Wechselwirkung multipliziert wurden (Gl. 5.24). Der Wirkungsquerschnitt der H_2CO -Moleküle untereinander stammt aus den Messungen in der Gasphase bei niedrigen Drücken, bei deren Ableitung $f_{\langle H \rangle} = 1$ war: $\sigma_{H_2CO, H_2CO} = 44 \text{ nm}^2$ ($f_{H_2CO} = 80$, Gl. 6.17) für die Auswertung nach CKP bzw. $\sigma_{H_2CO, H_2CO} = 250 \text{ nm}^2$ ($f_{H_2CO} = 450$, Gl. 6.17) für die Auswertung nach Chapovsky. Der Fit auf der Grundlage dieser Angaben lieferte:

$$f_{H_2CO, H_2} = \begin{cases} 0,44 \pm 0,09 & \text{CKP} \\ 5,41 \pm 0,63 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.1)$$

$$f_{\langle H \rangle} = \begin{cases} 1,7 \pm 0,035 & \text{CKP} \\ 1,25 \pm 0,02 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.2)$$

Da die $f_{\langle H \rangle} \neq 1$ waren, wurde ein modifizierter Wirkungsquerschnitt der H_2CO -Moleküle untereinander nach Gl. 5.24 berechnet:

$$f_{H_2CO, H_2CO} = \begin{cases} 29 \begin{matrix} -8,5 \\ +10 \end{matrix} & \text{CKP} \\ 290 \begin{matrix} -90 \\ +110 \end{matrix} & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.3)$$

$$\sigma_{H_2CO, H_2CO} = \begin{cases} 16 \begin{matrix} -4,7 \\ +5,7 \end{matrix} \text{ nm}^2 & \text{CKP} \\ 163 \begin{matrix} -50 \\ +60 \end{matrix} \text{ nm}^2 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.4)$$

Ein zweiter Fit auf der Grundlage des modifizierten Querschnitts 7.4 lieferte:

$$f_{H_2CO, H_2} = \begin{cases} 0,54 \pm 0,055 & \text{CKP} \\ 5,88 \pm 0,52 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.5)$$

$$f_{\langle H \rangle} = \begin{cases} 1,72 \pm 0,025 & \text{CKP} \\ 1,25 \pm 0,017 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.6)$$

$$f_{H_2CO, H_2CO} = \begin{cases} 27 \begin{matrix} -8,1 \\ +9,8 \end{matrix} & \text{CKP} \\ 290 \begin{matrix} -90 \\ +105 \end{matrix} & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.7)$$

$$\sigma_{H_2CO, H_2CO} = \begin{cases} 15 \begin{matrix} -4,5 \\ +5,4 \end{matrix} \text{ nm}^2 & \text{CKP} \\ 160 \begin{matrix} -50 \\ +60 \end{matrix} \text{ nm}^2 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.8)$$

Dieser zweite Fit ist in Abb. 7.1 aufgetragen. Die Werte der Fitparameter des ersten und des zweiten Fits unterscheiden sich nur geringfügig, so dass

auf weitere Fits auf der Grundlage des zweiten Fits verzichtet wurde. Der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet sind folgende Asymptoten an die Messwerte:

$$k_1(p) = 2,63 \cdot 10^{-5} \cdot (p + 44,4) \quad \text{linke Asymptote} \quad (7.9)$$

$$k_1(p) = \frac{13,7}{p + 775} \quad \text{rechte Asymptote} \quad (7.10)$$

Es wird deutlich, dass weder mit den Angaben von CKP noch mit den Angaben von Chapovsky bezüglich der Stärke des Mischungswinkels θ (Gl. 3.10) bzw. der Stärken $\langle H_i \rangle$ der Spin-Rotations-Wechselwirkung die Druckabhängigkeit der Relaxationsgeschwindigkeit k_1 beschrieben werden kann (durchgezogene Kurven in Abb. 7.1). Da die entsprechenden Modellkurven unterhalb der Messwerte liegen, wobei die Abweichung der CKP-Kurve von den Messwerten größer ist als die der Kurve nach Chapovsky, bedeutet das, dass die Stärken $\langle H_i \rangle$ in beiden Fällen zu gering vorhergesagt wurden (nähere Begründung in Abschnitt 3.1.2.4). Um diese Abweichung zu korrigieren, wurden die $\langle H_i \rangle$ der einzelnen beinahe entarteten Zustandspaare mit einem Faktor $f_{\langle H \rangle}$ multipliziert. Dieser Faktor wurde als zusätzlicher freier Parameter des jeweiligen Fits nach CKP bzw. Chapovsky bestimmt (siehe Legende in Abb. 7.1). Die auf diese Weise korrigierten Kurven (gepunktet) können die Messwerte besser wiedergeben.

Trotz dieser Verbesserungen sind die Fits noch nicht optimal: In beiden Fällen liegen die jeweiligen Maxima zwar innerhalb der Messfehler, aber systematisch unterhalb der Messwerte. Zudem liegen die Fit-Kurven bei Drücken ab 800 mbar systematisch höher als die Messwerte.

Der Grund dafür, dass der Faktor $f_{\langle H \rangle}$ beim Fit an die Messwerte bei niedrigen Drücken nicht benötigt wurde (Kap. 6), ergibt sich aus den Erläuterungen in Abschnitt 3.1.2.4: Bei kleinen Drücken kann die Abweichung der Modellkurve von den Messergebnissen aufgrund gegebenenfalls zu gering vorhergesagte Wechselwirkungen $\langle H_i \rangle$ durch einen größeren Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}$ kompensiert werden. Das ist in diesem Fall nicht möglich, weil das absolute Maximum der Relaxationsgeschwindigkeit nur von der Stärke der Spin-Rotations-Wechselwirkung abhängt, nicht aber von $\sigma_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}$. Die Folge ist, dass die Modellkurve nur durch eine Veränderung des Parameters $f_{\langle H \rangle}$ befriedigend angepasst werden kann.

7.1.2 Mischungen von H_2CO mit Schwefelhexafluorid

Die Messungen der Relaxationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des SF_6 -Druckes wurden analog zu den Messungen mit H_2 als Fremdgas durchgeführt.

<i>Pty-Nr</i>	$p(\text{H}_2\text{CO})$ [mbar]	$p(\text{SF}_6)$ [mbar]	<i>Pty-dauer</i> [s]	k_1 [10^{-4}s^{-1}]	<i>Rlx-dauer</i> [s]
269	0,9	0±0	42	23±3	240
273	1,2	15±2	36	109±20	296
288	0,9	24±3	24	139±20	138
274	0,8	44±4	36	147±20	296
280	1,4	74±5	24	100±15	128
276	0,8	109±5	30	114±20	140
279	1,3	157±5	24	68±8	160
277	1,6	219±5	12	63±12	100
278	1,5	290±6	24	40±7	200
281	1,6	507±7	24	31±5	300
282	1,9	675±7	24	15±3	300
285	2,7	982±9	24	12±3	360

Tabelle 7.2: Relaxation von Formaldehyd mit Schwefelhexafluorid als Fremddgas.

Klar zu erkennen sind die Unterschiede zu Wasserstoff. Das Maximum der Messungen liegt in diesem Fall schon bei ≈ 40 mbar SF_6 -Druck und ist mit Werten um $\approx 145 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ um 30% größer. Informationen über alle Messungen finden sich in Tabelle 7.2. Aus dem 2.Fit² an die Messwerte folgt als Korrekturfaktor für den geometrischen Stoßquerschnitt (siehe Abb. 7.2):

$$f_{\text{H}_2\text{CO},\text{SF}_6} = \begin{cases} 17_{\pm 1,4} & \text{CKP} \\ 160_{\pm 11} & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.11)$$

als Korrekturfaktor für die Stärke der Spin-Rotations-Wechselwirkung:

$$f_{\langle H \rangle} = \begin{cases} 2,0_{\pm 0,037} & \text{CKP} \\ 1,5_{\pm 0,025} & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.12)$$

Der modifizierte Wirkungsquerschnitt der H_2CO -Moleküle untereinander nach Gl. 5.24 ist:

$$f_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}} = \begin{cases} 19_{-5,8}^{+7,1} & \text{CKP} \\ 200_{-60}^{+75} & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.13)$$

²Zur Bedeutung des 2. Fits siehe vorhergehenden Abschnitt.

$$\sigma_{H_2CO, H_2CO} = \begin{cases} 11^{+3,9}_{-3,2} \text{ nm}^2 & \text{CKP} \\ 110^{+40}_{-35} \text{ nm}^2 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (7.14)$$

Auch in diesem Fall können weder mit den Angaben von CKP noch mit denen von Chapovsky die Messwerte quantitativ korrekt beschrieben werden. Die Stärken $\langle H_i \rangle$ der Spin-Rotations-Wechselwirkung müssen sogar noch mit größeren Faktoren $f_{\langle H \rangle}$ multipliziert werden als bei den Messungen mit H_2 , um die jeweiligen Modellkurven an die Messwerte anzupassen. Die Abweichungen der auf diese Weise angepassten Kurven von den Messwerten sind jedoch geringer als im vorhergehenden Fall, wobei die Kurve nach Chapovsky die Messungen besser repräsentiert.

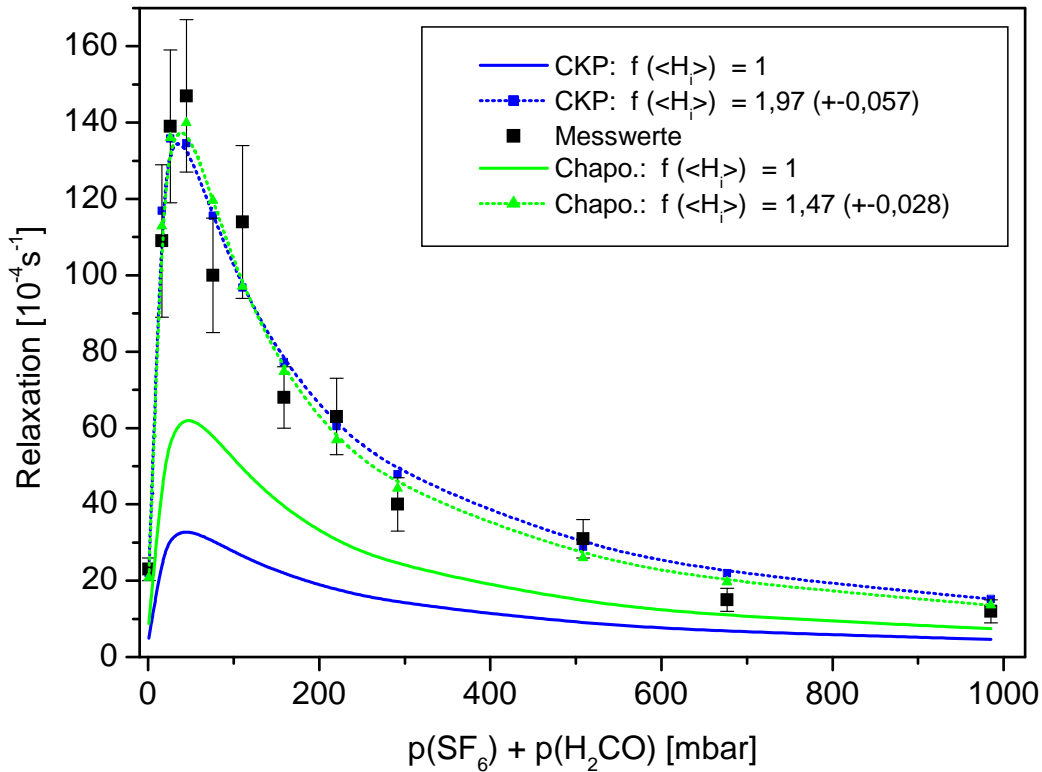


Abbildung 7.2: Messungen der Relaxation von $\approx 1,2$ mbar H_2CO mit SF_6 als Fremdgas in der Zelle mit Messing-Inlay. Bei den durchgezogenen Kurven wurden die Stärken $\langle H_i \rangle$ der Spin-Rotations-Wechselwirkung von CKP bzw. Chapovsky unverändert übernommen. Man erkennt, dass auf diese Weise die Messwerte weder mit Hilfe der Angaben von CKP noch von Chapovsky wiedergegeben werden können. Bei den gestrichelten Kurven wurde die Stärke der Spin-Rotations-Wechselwirkung erhöht, um die Messwerte besser beschreiben zu können.

7.1.3 Zusammenfassung der abgeleiteten Querschnitte

In Tab. 7.3 sind alle aus den Messungen abgeleiteten Querschnitte zusammengefasst. Fit 0 bezieht sich auf Messungen von reinem H_2CO bei niedrigen Drücken (Kap. 6). Nähere Einzelheiten sind den vorangehenden Abschnitten zu entnehmen.

Fit	Fremd- gas	$f_{\langle \text{H} \rangle}$		$\sigma_{\text{H}_2\text{CO}, \text{H}_2\text{CO}}$		$\sigma_{\text{H}_2\text{CO}, \text{H}_2}$		$\sigma_{\text{H}_2\text{CO}, \text{SF}_6}$	
		CKP	Chapo.	CKP	Chapo.	CKP	Chapo.	CKP	Chapo.
0	-	1	1	44	250	-	-	-	-
1	H_2	1,68	1,24	16	163	0,17	2,16	-	-
1	SF_6	1,97	1,47	11,5	116	-	-	10,7	110
2	H_2	1,72	1,25	15	160	0,22	2,35	-	-
2	SF_6	2,03	1,49	11	113	-	-	12,1	116

Tabelle 7.3: Zusammenstellung aller aus den Messungen abgeleiteten Wirkungsquerschnitte. Die Einheit der Zahlenangaben ist $[\text{nm}^2]$. Die Fehler sind der Übersicht halber nicht angegeben.

7.2 Diskussion

Vergleicht man die Wirkungsquerschnitte von reinem Formaldehyd sowie von Formaldehyd mit den Fremdgasen Wasserstoff und Schwefelhexafluorid, die aus Messungen von Druckverbreiterungen („DV“) bestimmt wurden, mit den Messungen aus der Kernspinrelaxation („RLX“) von Formaldehyd, so erhält man die in Tab. 7.4 zusammengestellten Ergebnisse. Mit Ausnahme von Was-

	$\sigma^{\text{RLX}}/\sigma^{\text{DV}}$		
	H ₂ CO,H ₂ CO	H ₂ CO,H ₂	H ₂ CO,SF ₆
CKP	1,3	0,020	1,34
Chapovsky	13	0,26	13

Tabelle 7.4: Vergleich der Wirkungsquerschnitte, die aus Messungen der Geschwindigkeit der Kernspinrelaxation dieser Arbeit stammen (Tab. 7.3, 2. Fit, für H₂CO wurden die Werte aus den Messungen mit SF₆ zugrunde gelegt), mit Ergebnissen aus Messungen der Druckverbreiterung von Spektrallinien (Gl. 5.9, 5.10).

serstoff sind die Wirkungsquerschnitte, die aus den Daten der Kernspinrelaxation abgeleitet wurden, erheblich größer als die jeweiligen Querschnitte aus den Messungen der Druckverbreiterung. Dem gegenüber stehen die vergleichsweise geringen Werte von Wasserstoff, das nach der Auswertung gemäß CKP sogar einen kleineren effektiven Querschnitt als den geometrischen hat (vergl. Gl. 7.5).

Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, weil Wasserstoff bezüglich der Druckverbreiterung ein effektiverer Stoßpartner von Formaldehyd als SF₆ ist. Bezüglich der Kernspinrelaxation verhält es sich jedoch umgekehrt.

Im Folgenden wird erörtert, ob die hohen Werte der Querschnitte von SF₆ und von H₂CO als Stoßpartner bei der Kernspinrelaxation von H₂CO unter der Berücksichtigung der zwischenmolekularen Potentiale der beteiligten Moleküle erklärt werden können.

7.2.1 Modellierete Stoßquerschnitte

Geht man davon aus, dass zwei H₂CO-Moleküle nur dann rotationsinelastisch stoßen können, wenn die Größe ihrer Wechselwirkung mindestens dem Ener-

gieunterschied zwischen zwei Rotationsniveaus entspricht, dann ergibt sich daraus eine Möglichkeit, maximale Wirkungsquerschnitte abzuschätzen. Für diese Abschätzungen wurden folgende Potentiale zugrundegelegt (A=H₂CO):

$$V_{AA}(r) = 4\epsilon_{AA} \left[\left(\frac{d_{AA}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d_{AA}}{r} \right)^6 \right] - \frac{2\mu_A^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (7.15)$$

$$V_{A,H_2}(r) = 4\epsilon_{A,H_2} \left[\left(\frac{d_{A,H_2}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d_{A,H_2}}{r} \right)^6 \right] - \frac{2\mu_A^2 \cdot \alpha_{H_2}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (7.16)$$

$$V_{A,SF_6}(r) = 4\epsilon_{A,SF_6} \left[\left(\frac{d_{A,SF_6}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d_{A,SF_6}}{r} \right)^6 \right] - \frac{2\mu_A^2 \cdot \alpha_{SF_6}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (7.17)$$

Das erste Potential ist der Spezialfall eines 12-6-3-Stockmayer-Potentials, der die Wechselwirkung zwischen zwei H₂CO-Molekülen beschreibt, deren Dipolmomente μ_A parallel ausgerichtet sind. In dieser Einstellung der Dipole ist die Wechselwirkungsenergie zwischen ihnen maximal. Die anderen beiden sind um r^{-6} -Terme erweiterte Lennard-Jones-Potentiale. Diese zusätzlichen Terme berücksichtigen den Einfluss der Wechselwirkung zwischen dem permanenten Dipol von H₂CO und dem in den unpolaren Molekülen H₂ bzw. SF₆ aufgrund ihrer Polarisierbarkeit α induzierten Dipolen (siehe z.B. [23]).

Für jedes fast-entartete Niveau-Paar i in der Theorie der Spin-Rotations-Wechselwirkung lässt sich jeweils ein Abstand³ d_i^{SM} der Moleküle bestimmen, bei dem der Energieunterschied dieser Niveaus gleich der Energie der Wechselwirkung der Moleküle ist. Diese Abstände sind durch die Schnittpunkte der waagerechten, gestrichelten Geraden, die die Lage der Energieniveaus repräsentieren, mit der jeweiligen Potentialkurve in den Abbildungen 7.3 und 7.4 festgelegt (Tab. 7.6). So ergibt sich für die wichtigste Beinahe-Entartung nach CKP ein maximaler H₂CO-H₂CO-Abstand von 10,92 nm (Abb. 7.3,

³SM steht für Stockmayer

d_{AA}	400 ^a	ϵ_{AA}	2875 ^b	d_{A,SF_6}	476	ϵ_{A,SF_6}	2190
d_{SF_6,SF_6}	551 ^d	ϵ_{SF_6,SF_6}	1670 ^d	d_{A,H_2}	348	ϵ_{A,H_2}	915
d_{H_2,H_2}	297 ^d	ϵ_{H_2,H_2}	277 ^d				
α_{SF_6}	6,54 ^e Å ³	α_{H_2}	0,8 ^e Å ³	μ_A	2,33 ^c D		

Tabelle 7.5: Parameter der intermolekularen Potentiale (Gl. 7.15-7.17). [d]=pm, [ϵ]=J/mol. Referenzen: a=Peters und Schramm [38], b=Schätzung aus ΔH_{verd} , c=Atkins [2], d=Khristenko [28], e=CRC [31].

$d_{A,SF_6} = 1/2 \cdot (d_{A,A} + d_{SF_6,SF_6})$ und $\epsilon_{A,SF_6} = \sqrt{\epsilon_{A,A} \cdot \epsilon_{SF_6,SF_6}}$, für H₂ gilt analoges.

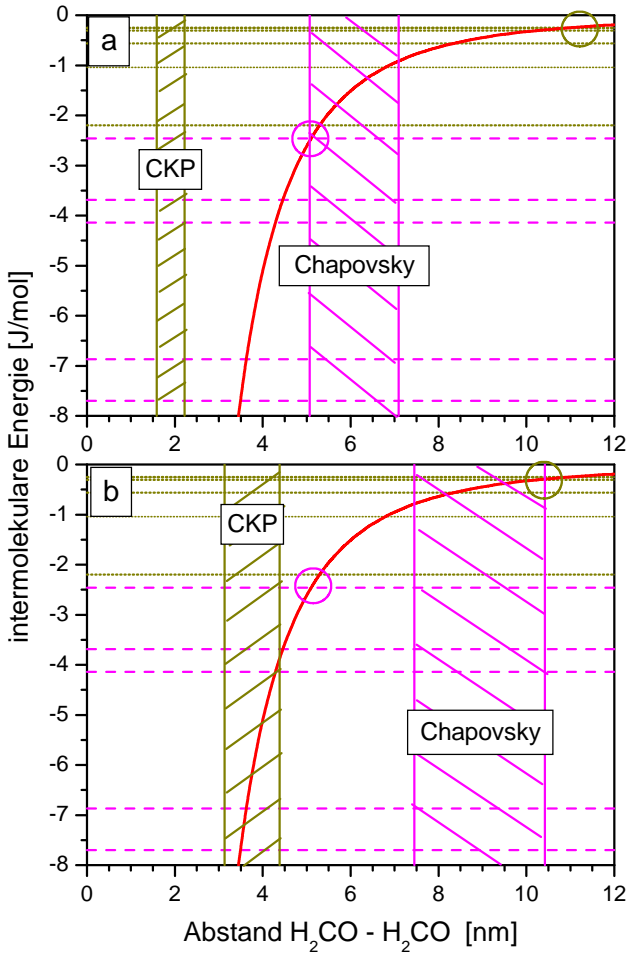


Abbildung 7.3: Die intermolekulare Energie zwischen zwei H_2CO -Molekülen in Abhängigkeit ihres Abstands (Gl. 7.15). Die Energieunterschiede der beinahe entarteten Zustandspaare sind als waagrechte Linien angedeutet (Tab. 7.6). Schraffierte Bereiche kennzeichnen die aus den Messungen abgeleiteten mittleren intermolekularen Abstände $d = \sqrt{\sigma_{A,A}^{RLX}}/\pi$ bei einem Stoß zweier H_2CO -Moleküle: in (a) sind die Ergebnisse des 1. Fits (Gl. 6.18), in (b) Ergebnisse des 2. Fits (Gl. 7.14) dargestellt. Die rechten Kreise in (a) und (b) kennzeichnen den Abstand, bei dem die potentielle Energie der beiden H_2CO -Moleküle gleich dem Energieunterschied des wichtigsten beinahe entarteten Zustandspaares nach CKP ist. Die linken Kreise gelten für die Angaben Chapovskys.

rechte Kreise in (a) und (b)), was einem Querschnitt von $\approx 375 \text{ nm}^2$ entspricht ($f_{AA} \approx 680$).

Gelangt ein para- H_2CO -Molekül durch einen rotationsinelastischen Stoß in einen der 6 bzw. 5 (Chapovsky) Zustände, die beinahe mit einem ortho-Niveau entartet sind, fängt es an, mit einer dem Energieunterschied proportionalen Frequenz zwischen einem reinem para-Zustand und einem Mischzustand aus para- und ortho-Formaldehyd zu oszillieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Molekül nach einem darauffolgenden rotationsinelastischen Stoß in einem ortho-Zustand befindet, liegt in der Größenordnung von 10^{-5} . Ein solcher Stoß muss genügend Energie auf das Molekül übertragen, damit es einen anderen Rotationszustand erreichen kann. Diese Energien liegen bei Formaldehyd im Allgemeinen in der Größenordnung 10^{-3} eV ($\approx 100 \text{ J/mol}$). Es gibt aber 6 bzw. 5 Ausnahmen. Das sind die beinahe entarteten Niveau-Paare, die Abstände in der Größenordnung 5 J/mol haben (Tab. 7.6). Das

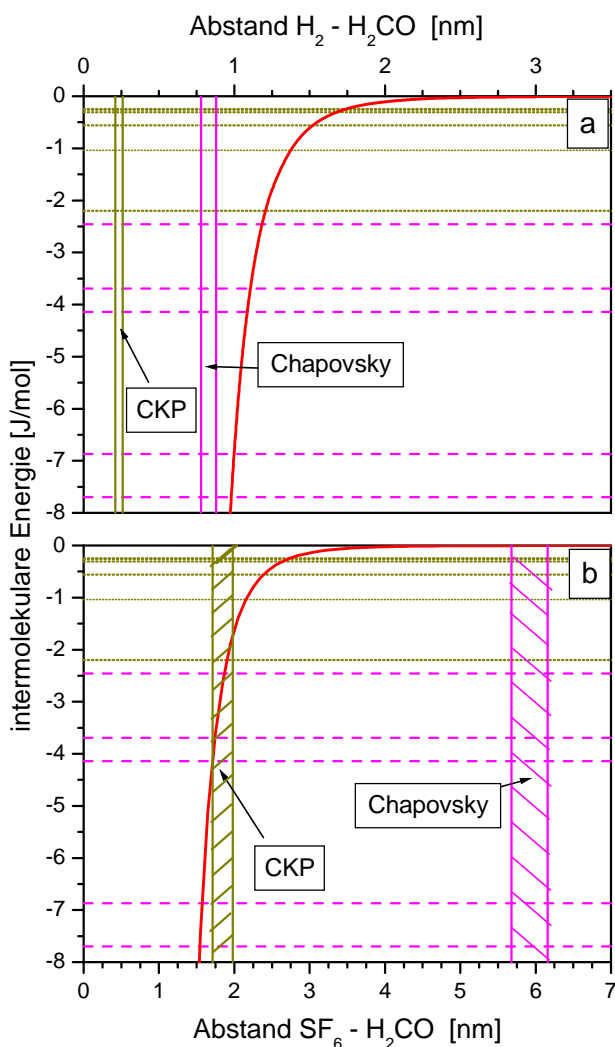


Abbildung 7.4: Die intermolekulare Energie zwischen einem H_2CO - und einem H_2 -Molekül (a), Gl. 7.16 und zwischen einem H_2CO - und einem SF_6 -Molekül (b), Gl. 7.17. Die Energieunterschiede der beinahe entarteten Zustandspaare sind als waagrechte Linien angedeutet (Tab. 7.6). Schraffierte Bereiche kennzeichnen die aus den Messungen abgeleiteten mittleren intermolekularen Abstände $d = \sqrt{\sigma_{A,B}^{RLX}}/\pi$ bei einem Stoß eines H_2CO -Moleküls mit einem H_2 -Molekül (a) bzw. mit einem SF_6 -Molekül (b). In beiden Abbildungen sind Ergebnisse des 2.Fits zu sehen.

bedeutet, dass eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen, die üblicherweise lediglich für einen sehr schwachen, elastischen Stoß ausreichen würde, in diesen besonderen Fällen einem inelastischen Stoß entsprechen kann. In Abb. 7.5 sind die einzelnen Schritte der Kernspinrelaxation eines H_2CO -Moleküls schematisch dargestellt.

Erlauben diese schwachen Wechselwirkungen tatsächlich inelastische Stöße, so könnte dies die extrem großen, in den Experimenten gemessenen Wirkungsquerschnitte von Formaldehyd bei der Kernspinrelaxation zum Teil plausibel machen.

Die Größe der aus den Messungen der Kernspinrelaxation abgeleiteten Wirkungsquerschnitte hängt von den Stärken $\langle H_i \rangle$ der Spin-Rotations-Wechselwirkung der einzelnen beinahe entarteten Zustandspaare ab, die von CKP

i	E [J/mol]	d_i^{SM} [nm]		
		H ₂ CO,H ₂ CO	H ₂ CO,H ₂	H ₂ CO,SF ₆
CKP 1	2,20	5,29	1,20	1,89
2	0,56	8,35	1,50	2,38
3	1,04	6,79	1,36	2,14
4	0,25	10,92	1,72	2,72
5	0,26	10,78	1,71	2,71
6	0,31	10,17	1,66	2,63
Chapo. 1	2,46	5,10	1,17	1,86
2	3,69	4,46	1,10	1,74
3	4,14	4,29	1,08	1,70
4	6,87	3,62	0,99	1,57
5	7,70	3,49	0,97	1,54

Tabelle 7.6: Die Energieniveaus der beinahe entarteten Zustände i nach CKP und Chapovsky sowie die korrespondierenden intermolekularen Abstände d_i^{SM} auf der Grundlage der Potentiale 7.15, 7.16 und 7.17.

und Chapovsky unterschiedlich angegeben werden (Tab. 5.3 und 5.4). Beide mussten darüber hinaus noch mit Faktoren $f_{(H)}$ multipliziert werden, um die Modellkurve an die Messwerte anpassen zu können (Abb. 7.1 und 7.2). Eine Übersicht über unter unterschiedlichen Annahmen abgeleiteten Wirkungsquerschnitte gibt Tab. 7.3. Darüber hinaus sind die korrespondierenden intermolekularen Abstände $d_i = \sqrt{\frac{\sigma_{H_2CO, H_2CO}^{RLX}}{\pi}}$ als schraffierte Bereiche in Abb. 7.3 und 7.4 gekennzeichnet.

Mit Hilfe von mittleren maximalen Wirkungsquerschnitten⁴ σ_{AB}^{SM} wird im Folgenden auf diesen Sachverhalt näher eingegangen: Für jedes beinahe entartete Zustandspaar i können mit den Angaben aus Tab. 7.6 und aufgrund der vorangegangenen Argumentation maximale Wirkungsquerschnitte σ_i^{SM} bezüglich der Kernspinrelaxation definiert werden:

$$\sigma_i^{SM} = \pi \cdot (d_i^{SM})^2 \quad (7.18)$$

⁴A=H₂CO, B=H₂, SF₆.

Die mittleren maximalen Wirkungsquerschnitte ergeben sich aus:

$$\sigma_{AB}^{SM} = \frac{\sum_{i=1}^n g_i \sigma_i^{SM}}{\sum_{i=1}^n g_i} \quad (7.19)$$

Dabei werden die Querschnitte der einzelnen Zustandspaare mit

$$g_i := P_{0,i} \cdot \frac{\langle H_i \rangle}{\omega_i} \quad (7.20)$$

gewichtet. $P_{0,i}$ sind Boltzmannfaktoren für die beinahe entarteten Zustands-
paare i , $\langle H_i \rangle / \omega_i$ ist die absolute Stärke der Mischung des i -ten Paares.⁵ Mit
den Angaben in Tabelle 7.7 folgt:

$$\sigma_{AB}^{SM} = \begin{cases} 285 (62, 7) \text{ nm}^2 & H_2CO, H_2CO \\ 8, 0 (3, 75) \text{ nm}^2 & H_2CO, H_2 \\ 19, 9 (9, 40) \text{ nm}^2 & H_2CO, SF_6 \end{cases} \quad (7.21)$$

Die Werte in Klammern gelten für die Angaben von Chapovsky. Aus den

i	g_i	$\langle H_i \rangle / \omega_i$	$\sigma_i^{SM}(AA)$	$\sigma_i^{SM}(A, H_2)$	$\sigma_i^{SM}(A, SF_6)$
	[10^{-10}]	[10^{-7}]	[nm^2]	[nm^2]	[nm^2]
CKP 1	13	4,35	88,0	4,52	11,2
2	181	41,2	216	7,07	17,8
3	123	33,5	145	5,81	14,4
4	334	177	375	9,29	23,2
5	19	223	365	9,19	23,1
6	1,2	235	325	8,66	21,7
Chapo. 1	130	-66,3	81,7	4,33	10,8
2	75	17,0	62,4	3,78	9,48
3	38	-54,2	57,8	3,64	9,12
4	53	14,5	41,2	3,07	7,70
5	46	-11,7	38,2	2,96	7,41

Tabelle 7.7: Angaben zur Berechnung von σ_i^{SM} nach CKP. Die Werte
ergeben sich aus den Schnittpunkten der waagrecht Geraden mit den
Potentialkurven in Abb. 7.3 und 7.4.

⁵Es handelt sich dabei um den Mischungswinkel θ , Gl. 3.10, in der Näherung für, wie
in diesem Fall, schwache Wechselwirkungen $\langle H_i \rangle$.

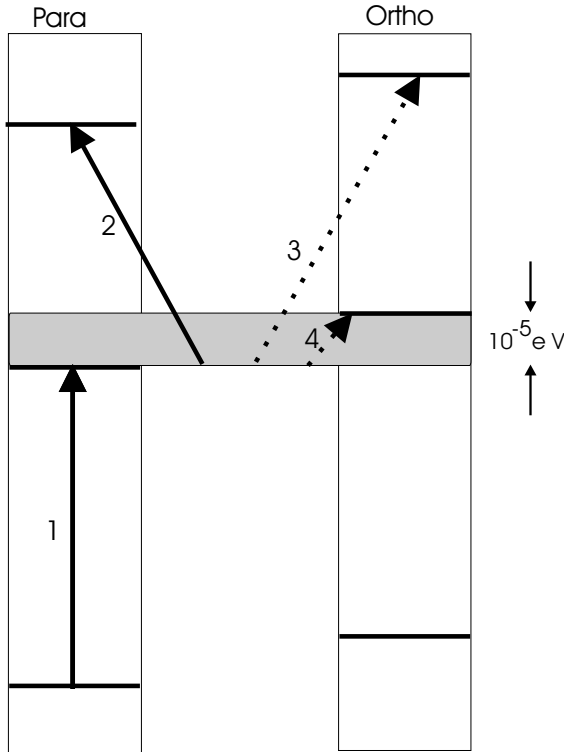


Abbildung 7.5: Niveau-Schema eines beinahe entarteten Zustandspaares. (Die Abstände sind nicht maßstabsgetreu.) Durch einen inelastischen Stoß wird ein *para*-H₂CO-Molekül in ein Rotationsniveau gehoben, welches zufällig mit einem *ortho*-Niveau beinahe entartet ist (1). Der nächste Stoß wird dieses Molekül mit großer Wahrscheinlichkeit wieder in einen stationären *para*-Zustand bringen (2), während die Wahrscheinlichkeit für die Umwandlung in ein *ortho*-Molekül $\approx 10^{-5}$ ist (3),(4). Aufgrund des geringen Energieunterschieds kommen für die Umwandlung auch Stöße in Frage, deren Energie üblicherweise nicht für einen rotationsinelastischen Stoß ausreichen würde (4). Diese Stöße vergrößern den Wirkungsquerschnitt erheblich.

Abbildungen 7.3(a) und 7.4 geht hervor, dass die gemessenen mittleren Wirkungsquerschnitte (schraffierte Bereiche) nach den Angaben von CKP ausgewertet in der Größenordnung der abgeschätzten maximalen Wirkungsquerschnitte (Gl. 7.21) liegen oder kleiner sind. Die Unterschiede unter den einzelnen Gasen sind allerdings erheblich.

Nach der Auswertung mit den Angaben von Chapovsky hingegen sind die gemessenen Abstände für H₂CO und SF₆ größer als die maximalen Wirkungsquerschnitte aus den intermolekularen Potentials. So ist zum Beispiel der Wirkungsquerschnitt von SF₆ nach CKP geringfügig kleiner, nach Chapovsky jedoch erheblich größer als der Maximalwert aus Gleichung 7.21. Alle Werte sind in Tabelle 7.8 auf die gleiche Weise wie in Tabelle 7.4 zusammengefasst.

Ein Vergleich der Werte für H₂ in den Tabellen 7.4 und 7.8 macht deutlich, dass die Beschreibung des intermolekularen Potentials von H₂CO und H₂ unvollständig sein muss, weil

$$\sigma_{H_2CO,H_2}^{DV} > \sigma_{H_2CO,H_2}^{SM} \quad (7.22)$$

ist. Dies würde gemäß der vorangegangenen Argumentation bedeuten, dass zur Druckverbreiterung von H₂CO mit H₂ auch Stöße mit noch geringerer

Wechselwirkung der Stoßpartner beitragen als die Stöße, die zur Kernspinrelaxation führen. Das erscheint bei Energien von wenigen Joule pro Mol nicht realistisch zu sein.

	$\sigma^{\text{RLX}}/\sigma^{\text{SM}}$		
	H ₂ CO,H ₂ CO	H ₂ CO,H ₂	H ₂ CO,SF ₆
CKP	0,040	0,027	0,61
Chapovsky	1,9	0,63	12

Tabelle 7.8: Vergleich der Wirkungsquerschnitte, die aus Messungen der Geschwindigkeit der Kernspinrelaxation dieser Arbeit stammen (Gl. 7.5, 7.11 und 7.13), mit aus intermolekularen Potentialen abgeleiteten Ergebnissen (Tab. 7.7). Die Annahme dabei war, dass sich die Moleküle bei einem effektiven kernspininelastischen Stoß mindestens so nahe kommen müssen, dass ihre potentielle Energie so groß ist, wie der mittlere Energieunterschied der beinahe entarteten Zustandspaare.

7.2.2 Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorgestellten Betrachtungen kann auf der Grundlage der Angaben von CKP die außerordentliche Größe des Wirkungsquerschnitts von Formaldehyd mit Formaldehyd als auch von Formaldehyd mit SF₆ plausibel gemacht werden, wenn man annimmt, dass auch Stöße mit einer sehr geringen Wechselwirkung inelastisch sein können. Das ist allerdings nur dann möglich, wenn man die Stärke der Spin-Rotations-Wechselwirkung jedes einzelnen beinahe entarteten Niveaus um den Faktor 2,03 (Tab. 7.3, untere Zeile) erhöht. Dieser Faktor stammt aus der Anpassung der theoretischen Kurve an die Messwerte der Kernspinrelaxation von H₂CO mit hohen SF₆-Partialdrücken. Nach den Daten von Chapovsky gelingt dies auch nach der Korrektur der Stärke der Spin-Rotations-Wechselwirkung weder für H₂CO noch für SF₆. Ebenfalls kann durch die einfachen Potentialbetrachtungen dieses Abschnitts nicht erklärt werden, weshalb Wasserstoff ein außerordentlich ineffektiver, SF₆ hingegen ein solch effektiver Stoßpartner von H₂CO-Molekülen bezüglich der Kernspinrelaxation von Formaldehyd ist.

Kapitel 8

Vergleich mit der Literatur

In diesem Kapitel werden alle verfügbaren Messergebnisse und theoretische Berechnungen zur Kernspinrelaxation von Formaldehyd zusammengefasst. Es handelt sich dabei um theoretische Berechnungen nach CKP [11] und Chapovsky [8], sowie Messergebnisse von Peters [37] und dieser Arbeit.

Zahlenwerte, die sich auf einen Druck von 1 mbar beziehen, werden mit einer mittleren Stoßzeit von $7,1 \cdot 10^{-9}$ s berechnet. Dies entspricht der von Burkart [6] gemessenen Druckverbreiterung von H_2CO -Spektrallinien von 22,5 MHz/mbar (siehe Gl. 5.8). Um eine einheitliche und damit vergleichbare Darstellung zu erreichen, mussten darüber hinaus einige Zahlenwerte verändert werden:

- Die von Peters [37] angegebenen Werte sind auf den jeweiligen Befülldruck von Formaldehyd, d.h. auf den Druck *vor* der Photolyse bezogen. Dieser sinkt jedoch aufgrund der Photolyse auf ungefähr ein Viertel seines ursprünglichen Wertes, so dass die tatsächliche Geschwindigkeit der Relaxation systematisch um etwa einen Faktor 4 *höher* ist als von ihr angegeben.
- Der von CKP angegebene Wert der Geschwindigkeit k_1 wurde fälschlicherweise mit der Gesamtzustandssumme Z_{ges} von Formaldehyd berechnet, obwohl in die Rechnung für k_1 (siehe Gl. 3 bei Chapovsky [8]) nur der ortho-Anteil $Z_{\text{ortho}} = 3/4 Z_{\text{ges}}$ eingeht. Die von den Autoren angegebenen Werte werden deshalb mit einem Faktor $4/3$ multipliziert.

Aus den Angaben in Tabelle 8.1 wird deutlich, dass die gemessenen Werte der Kernspinrelaxation von reinem Formaldehyd etwa vier- bis fünfmal so hoch sind wie durch die Theorie der Spin-Rotationswechselwirkung vorhergesagt. Diese Tatsache hat zwei verschiedene Ursachen:

- Den Messungen dieser Arbeit zufolge ist die tatsächliche intramolekulare Wechselwirkung in Formaldehyd zwischen 70% und 100% bzw. 25% und 50% höher als von CKP bzw. Chapovsky vorhergesagt. In diesem Zusammenhang weisen die Autoren in ihren jeweiligen Veröffentlichungen darauf hin, dass es sehr schwierig ist, die entsprechenden Matrixelemente zu berechnen.
- Die systematisch schnellere gemessene Relaxationsgeschwindigkeit wird durch einen wesentlich größeren effektiven Wirkungsquerschnitt von H_2CO verursacht als von CKP und Chapovsky angenommen. Diese Annahme hat im Niederdruckbereich, in dem die Relaxationsgeschwindigkeit k_1 linear vom Druck abhängt, zur Folge, dass ein gewisser Wert von k_1 tatsächlich schon bei einem wesentlich niedrigeren Druck erreicht wird, als nach den Angaben von CKP und Chapovsky zu erwarten gewesen wäre.

Während im Niederdruckbereich sowohl die Stärke der Spin-Rotationswechselwirkung als auch die Größe des Wirkungsquerschnitts entscheidend für die Höhe der Relaxationsgeschwindigkeit bei einem gewissen Druck sind, ist der Maximalwert von k_1 lediglich von ersteren abhängig. Aus Tabelle 8.2 geht hervor, dass die Berechnungen von Chapovsky und die Messwerte dieser Arbeit für die Relaxation von H_2CO mit Fremdgasen viel näher beieinander liegen als im Niederdruckbereich für die Relaxation von reinem H_2CO . Man kann daraus schließen, dass die intramolekulare Wechselwirkung zwar zu schwach vorhergesagt wurde (um einen Faktor 1-2), dass aber für die starken Abweichungen der Messungen von der Theorie im Niederdruckbereich hauptsächlich der große effektive Wirkungsquerschnitt von Formaldehydmolekülen untereinander verantwortlich sind.

	Messungen		Theorie	
	diese Arbeit	Peters [37]	CKP [11]	Chapovsky [8]
k_1	10,5 ± 3	8,4 ± 2	2,12	-
$\gamma=4k_1$	42 ± 12	34 ± 8	8,49	1,50
$k_{1,W}^b$	CuZn : 316 - 32; +25	Al ^a : 1300 ± 300	-	-
	Cu : 465 - 42; +35	Al ^c : 1000 ± 300	-	-
	Stahl : 918 - 99; +78	-	-	-

^aZellendurchmesser 6 mm

^bWandrelaxation

^cZellendurchmesser 10 mm

Tabelle 8.1: Übersicht der Größe der Relaxationsgeschwindigkeit von reinem Formaldehyd nach verschiedenen Autoren. Die Einheit aller angegebenen Größen ist $[10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1}]$. Die im vorangegangenen Text erwähnten Korrekturen sind berücksichtigt. Die Messungen von Peters wurden mit zwei schwarz eloxierten, zylindrischen Aluminiumzellen durchgeführt, deren Durchmesser 6 mm bzw. 10 mm betrug.

	Messungen				Theorie			
	diese Arbeit		Peters [37]		CKP [11]		Chapovsky [8]	
	k_1^{\max}	Druck [mbar]	k_1^{\max}	Druck [mbar]	k_1^{\max}	$t_c(k_1^{\max})$ [10^{-11} s]	k_1^{\max}	$t_c(k_1^{\max})$ [10^{-11} s]
SF ₆	137 ± 0,1	34 ± 0,2	40 ± 2	400 ± 20	33,7	19,6	63,9	3,84
H ₂	98,5 ± 0,1	545 ± 1	20 ± 2	200 ± 20	33,7	19,6	63,9	3,84

Tabelle 8.2: Übersicht der Größe der Relaxationsgeschwindigkeit von Formaldehyd mit Puffergasen nach verschiedenen Autoren. Die Einheit von k_1^{\max} ist $[10^{-4} \text{ s}^{-1}]$. Im linken Abschnitt der Tabelle („Messungen“) sind die maximalen Relaxationsgeschwindigkeiten k_1^{\max} und die Drücke, bei denen sie erreicht wurden, angegeben (vergleiche dazu Abb. 7.2 und 7.1). Im rechten Abschnitt stehen theoretische Vorhersagen und die korrespondierenden Stoßzeiten $t_c(k_1^{\max})$. Die Absolutwerte k_1^{\max} der Messungen und der Theorie lassen sich direkt miteinander vergleichen, da die k_1^{\max} zwar von t_c , nicht aber vom Druck abhängen, wie in Abschnitt 6.2 erläutert wird.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen zur Kernspinrelaxation von Formaldehyd in der Gasphase und an Oberflächen durchgeführt. Die theoretischen Grundlagen wurden 1967 von Curl et al. (CKP) [11] gelegt. Chapovsky veröffentlichte 2001 Erweiterungen dieser Theorie [8]. Die Auswertung der Messungen dieser Arbeit erfolgte nach den Angaben beider Autoren.

Kernspinrelaxation in der Gasphase bei hohen Drücken

Experimente mit Mischungen von Formaldehyd mit Wasserstoff und Schwefelhexafluorid im Bereich zwischen 10 mbar und 1000 mbar Fremddruck bestätigen die Theorie von CKP qualitativ.

Um die Messungen der Kernspinrelaxation von Formaldehyd mit Wasserstoff als auch mit Schwefelhexafluorid quantitativ richtig beschreiben zu können, muss man systematisch stärkere Spin-Rotationswechselwirkungen $\langle H_i \rangle$ der einzelnen beinahe entarteten Zustandspaare annehmen als von CKP und Chapovsky vorhergesagt. Dieser Sachverhalt alleine widerspricht nicht der zugrunde gelegten Theorie, denn sowohl CKP als auch Chapovsky räumen ein, dass die Stärke der Spin-Rotationswechselwirkung nur ungenügend bekannt ist.

Bedeutender ist es, dass diese Korrektur allerdings von der Art des Gases abhängt: Während man bei Stößen mit H_2 die Stärke der Wechselwirkung um einen Faktor 1,7 (nach Chapovsky 1,25) erhöhen muss, ist bei Stößen mit SF_6 ein Faktor 2,0 (nach Chapovsky 1,5) nötig. Das ist insofern erstaunlich, als es sich um eine intramolekulare Wechselwirkung handelt, deren Stärke durch unmagnetische Stoßpartner nicht beeinflusst werden sollte.

Darüber hinaus lässt sich die Druckabhängigkeit der Relaxationskonstanten bei Mischungen mit H_2 qualitativ nicht optimal durch die Theorie beschreiben. So liegen für H_2 -Partialdrücke über 800 mbar die Messwerte systematisch

unterhalb der Modellkurven (Abb. 7.1). Dagegen können die Messungen mit SF_6 über den gesamten Druckbereich qualitativ sehr genau beschrieben werden (Abb. 7.2).

Es wurden die Wirkungsquerschnitte von H_2CO mit H_2 und SF_6 bestimmt. Diese erhält man als freie Parameter aus dem Fit der Modellkurven an die Messwerte. Sie sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst (siehe auch Tab. 7.3). Aus ihr geht hervor, dass der gemessene rotationsinelastische Querschnitt be-

H_2CO	nach CKP ausgewertet		nach Chapovsky ausgewertet	
	mit $\sigma[\text{nm}^2]$	$f=\sigma/\sigma_{\text{geo}}$	$\sigma[\text{nm}^2]$	$f=\sigma/\sigma_{\text{geo}}$
H_2CO	10,7 $\begin{smallmatrix} -3,2 \\ +3,9 \end{smallmatrix}$	19,3 $\begin{smallmatrix} -5,8 \\ +7,1 \end{smallmatrix}$	113 $\begin{smallmatrix} -34 \\ +41 \end{smallmatrix}$	203 $\begin{smallmatrix} -61 \\ +74 \end{smallmatrix}$
H_2	0,22 $\pm 0,02$	0,54 $\pm 0,06$	2,35 $\pm 0,21$	5,88 $\pm 0,52$
SF_6	12,1 $\pm 1,0$	16,7 $\pm 1,4$	116 ± 8	160 ± 11

Tabelle 9.1: Wirkungsquerschnitte von Formaldehydmolekülen untereinander, mit Wasserstoff und mit Schwefelhexafluorid aus Messungen dieser Arbeit. $\sigma_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}$ und $f_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}$ sind aus Messungen der Relaxationsgeschwindigkeit in reinem H_2CO bei niedrigen Drücken abgeleitet. Alle Werte wurden auf der Grundlage von korrigierten Spin-Rotations-Wechselwirkungen gemäß der letzten beiden Zeilen von Tab. 7.3 berechnet (Für H_2CO wurden die Korrekturfaktoren 2,0 für die Auswertung nach CKP und 1,5 für Chapovsky benutzt, die aus den Messungen mit SF_6 stammen). Die Werte in der ersten Zeile sind Mittelwerte der Ergebnisse der Messungen mit Messing-, Kupfer-, und Edstahlinlay. Die jeweiligen geometrischen Stoßquerschnitte σ_{geo} stammen aus Tab. 5.1.

züglich der Kernspinrelaxation für H_2CO mit H_2 um einen Faktor $0,54 \pm 0,06$ (Chapovsky: $5,88 \pm 0,52$) größer ist als der korrespondierende geometrische Querschnitt, während der rotationsinelastische Querschnitt für H_2CO mit SF_6 um einen Faktor $16,7 \pm 1,4$ (Chapovsky: 160 ± 11) größer ist als der korrespondierende geometrische Querschnitt. Im Gegensatz dazu steht die Beobachtung, dass H_2 die Spektrallinien von H_2CO stärker verbreitert als SF_6 [6]. Eine Erklärung dieses scheinbaren Widerspruches konnte nicht gefunden werden.

Es wurde untersucht, ob ein solch großer Querschnitt wie für SF_6 physikalisch sinnvoll sein kann. Zu diesem Zweck wurden mit Hilfe von intermolekularen Potentialen die Abstände d_i der Moleküle zueinander bestimmt, bei denen die potentiellen Energien gleich der Energieunterschiede der beinahe entarteten Zustandspaare sind. Als Voraussetzung für einen kernspinelastischen Stoß

wurde angenommen, dass sich die Moleküle während eines Stoßes auf mindestens diesen Abstand annähern. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass die Größe der Querschnitte nur plausibel gemacht werden kann, wenn nach den Angaben von CKP ausgewertet wird. Den Wirkungsquerschnitten zufolge, die nach den Angaben von Chapovsky aus den Messwerten abgeleitet wurden, könnten schon Wechselwirkungen von weniger als 0,1 J/mol zwischen einem H₂CO- und einem SF₆-Molekül zu einem ortho-para-Übergang in Formaldehyd führen (siehe Abb. 7.3 und 7.4). Dieses Ergebnis kann jedoch nur als Angabe einer Größenordnung verstanden werden, weil die intermolekularen Potentiale der Moleküle nicht ausreichend gut bekannt sind.

Kernspinrelaxation in der Gasphase und an Oberflächen bei niedrigen Drücken

Es wurden Experimente mit reinem Formaldehydgas bei niedrigen Drücken ($0,02 \text{ mbar} < p_{\text{H}_2\text{CO}} < 4 \text{ mbar}$) durchgeführt. Bei niedrigen Drücken kann H₂CO sowohl durch Gasphasenstöße mit anderen Molekülen als auch durch Wandstöße relaxieren. Die Relaxationskonstante setzt sich deshalb aus einem Gas-Anteil k_{Gas}^0 und einem Wand-Anteil k_{W} zusammen. Die Ergebnisse für Messing, Kupfer und Edelstahl lauten (Abb. 6.1, 6.2 und 6.3):

$$k_{\text{W}}^{\text{CuZn}} = 316 \begin{matrix} -32 \\ +25 \end{matrix} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (9.1)$$

$$k_{\text{Gas}}^{0,\text{CuZn}} = 10,8 \begin{matrix} -2,3 \\ +4,2 \end{matrix} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1} \quad (9.2)$$

$$k_{\text{W}}^{\text{Cu}} = 465 \begin{matrix} -42 \\ +35 \end{matrix} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (9.3)$$

$$k_{\text{Gas}}^{0,\text{Cu}} = 11,5 \begin{matrix} -4,5 \\ +3,5 \end{matrix} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1} \quad (9.4)$$

$$k_{\text{W}}^{\text{Stahl}} = 918 \begin{matrix} -99 \\ +78 \end{matrix} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (9.5)$$

$$k_{\text{Gas}}^{0,\text{Stahl}} = 9,2 \begin{matrix} -2,7 \\ +3,8 \end{matrix} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1} \quad (9.6)$$

Die Konstanten k_{Gas}^0 sind die asymptotischen, linearen Steigungen der Relaxationskonstanten nach der CKP-Theorie für kleine Drücke („Niedrigdruckfall“), die aber schon so groß sind, dass Wandstöße keinen erheblichen Einfluss mehr auf die Geschwindigkeit der Relaxation haben. Sie besitzen innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Wert und können gemittelt werden:

$$\bar{k}_{\text{Gas}}^0 = 10,5 \begin{matrix} -3,2 \\ +3,8 \end{matrix} \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1} \quad (9.7)$$

\bar{k}_{Gas}^0 ist proportional zum Stoßquerschnitt der H_2CO -Molekülen untereinander (Gl. 5.24):

$$\bar{\sigma}_{\text{H}_2\text{CO},\text{H}_2\text{CO}}^{\text{Relx}} = \begin{cases} 10,7 \begin{matrix} -3,2 \\ +3,9 \end{matrix} \text{ nm}^2 & \text{CKP} \\ 113 \begin{matrix} -34 \\ +41 \end{matrix} \text{ nm}^2 & \text{Chapovsky} \end{cases} \quad (9.8)$$

Für die Ableitung dieser Ergebnisse wurden die Stärken $\langle H_i \rangle$ der Spin-Rotations-Wechselwirkung mit den Faktoren 2,0 für die Auswertung nach CKP und 1,5 für Chapovsky korrigiert. Sie stammen aus den Messungen der Relaxation von H_2CO bei hohen SF_6 -Partialdrücken.

Das bedeutet in Analogie zu den Messungen mit Fremdgasen, dass der Wirkungsquerschnitt bei Stößen von H_2CO -Molekülen untereinander um einen Faktor 19,3 (-5,8; +7,1) (Chapovsky: 203 (-61; +74)) größer ist als der geometrische Querschnitt von Formaldehyd (siehe Tab. 9.1). Im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse der Kernspinrelaxation bei hohen Drücken wurden Erklärungsansätze für diese hohen Werte präsentiert. Lediglich die Werte, die nach den Angaben von CKP ausgewertet wurden, können im Rahmen von Betrachtungen intermolekularer Potentiale plausibel gemacht werden.

Für die schnelle Relaxation an Oberflächen gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Keiner kann die Unterschiede zwischen den verschiedenen Materialien erklären. Es scheint ausgeschlossen, dass Sorptionsprozesse die Messungen nach der Photolyse wesentlich stören oder verfälschen. Außerdem tragen die unmagnetischen Oberflächen nicht zu einer Relaxation durch magnetische Stöße bei. Ein viel versprechender Ansatz ist die Postulierung von H_2CO -Molekülen in einem präadsorbierten Zustand der Oberfläche, der einem hochenergetischer Schwingungszustand eines adsorbierten Moleküls entspricht. In einem solchen Zustand findet innerhalb jeder Periode ein Quasi-Stoß mit der Oberfläche statt, bevor das Molekül endgültig adsorbiert oder wieder desorbiert wird. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Symmetrie zwischen den Wasserstoffatomen im adsorbierten Zustand nicht länger existiert. Diese hätte die Aufhebung des quantenmechanischen Verbots für Spin-Übergänge zur Folge, so dass Formaldehyd auf diese Weise schnell relaxieren könnte.

Ausblick

Die Messergebnisse der Kernspinrelaxation von Formaldehyd in der Gasphase, insbesondere aber die auf der Grundlage der Theorie der Spin-Rotations-Wechselwirkung abgeleiteten Wirkungsquerschnitte von H_2CO -Molekülen untereinander, sowie von H_2CO mit H_2 und SF_6 , haben viele Fragen aufgeworfen. Es ist unklar, warum sich Schwefelhexafluorid und Wasserstoff als Stoß-

partner von Formaldehyd hinsichtlich der Kernspinrelaxation so sehr von ihren Eigenschaften hinsichtlich der Druckverbreiterung unterscheiden. Eine zukünftige experimentelle Untersuchung der Kernspinrelaxation von Formaldehyd müsste Messungen mit einer Reihe verschiedener Puffergasen einschließen. So ließe sich eventuell eine Systematik der Effektivität der einzelnen Gase aufdecken.

Weiterhin könnte man Versuche mit schweren Isotopomeren von Formaldehyd wie CH_2^{18}O oder CD_2O durchführen [11]. Die Substitution von leichten Isotopen durch schwere würde einige Beinahe-Entartungen zerstören und unter Umständen neue schaffen. Bei kleinen Drücken sollte man Abweichungen zur Relaxationsgeschwindigkeit von unsubstituiertem Formaldehyd messen können.

Um die Hypothese der schnellen Kernspinrelaxation an Oberflächen zu überprüfen, könnten Versuche durchgeführt werden, bei denen die Relaxation von Formaldehyd bei unterschiedlichen, geringen H_2CO -Partialdrücken in Mischungen mit konstantem Argon-Partialdruck gemessen würde. Der Argon-Anteil würde bewirken, dass der Großteil der Stöße eines H_2CO -Moleküls auch bei kleinen Partialdrücken in der Gasphase und nicht an den Wänden stattfindet. Zu erwarten wäre deshalb, dass im Gegensatz zu den Messungen von reinem Formaldehyd in dieser Arbeit, die Relaxationsgeschwindigkeit auch für sehr kleine H_2CO -Partialdrücke linear abfällt [39].

Anhang A

Die Berechnung von k_1 aus der Photolysekurve

Es wird das Differentialgleichungssystem 4.2 gelöst:

$$\begin{aligned}\frac{dc_o}{dt} &= -(k_1 + k_3) \cdot c_o + 3 k_1 c_p \\ \frac{dc_p}{dt} &= k_1 c_o - 3 k_1 c_p\end{aligned}\tag{A.1}$$

oder kurz geschrieben

$$\frac{d\vec{c}}{dt} = \tilde{A} \cdot \vec{c}\tag{A.2}$$

Aus dem Lösungsansatz

$$\vec{c} = \vec{a} \cdot \exp(\lambda t)\tag{A.3}$$

folgt die charakteristische Gleichung:

$$\begin{aligned}\lambda \vec{a} &= \tilde{A} \vec{a} \\ \left| \tilde{A} - \lambda \tilde{E} \right| &\stackrel{!}{=} 0\end{aligned}\tag{A.4}$$

Die Lösung lautet:

$$c_o(t) = a_1 \exp(\lambda_+ t) + b_1 \exp(\lambda_- t)\tag{A.5}$$

$$\text{mit } \lambda_{\pm} = -\frac{4 k_1 + k_3}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(4 k_1 + k_3)^2 - 12 k_3 k_1}\tag{A.6}$$

Man erhält so zwei Gleichungen mit den zwei Unbekannten k_1 und k_3

$$-\lambda_+ - \lambda_- = 4 k_1 + k_3\tag{A.7}$$

$$\lambda_+ \cdot \lambda_- = 3 k_1 k_3\tag{A.8}$$

Daraus folgen

$$\begin{aligned} k_{1\pm} &= \frac{1}{24} \left(-3(\lambda_+ + \lambda_-) \pm \sqrt{9(\lambda_+ + \lambda_-)^2 - 48\lambda_+\lambda_-} \right) \\ k_{3\pm} &\stackrel{\text{A.8}}{=} \frac{\lambda_+ \cdot \lambda_-}{3k_{1\pm}} \stackrel{\text{A.7}}{=} -\lambda_+ - \lambda_- - 4k_{1\pm} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Eine weitere Möglichkeit, k_1 und k_3 zu bestimmen, ist es, das System A.1 zur Zeit $t=0$ zu lösen:

$$\frac{dc_o(0)}{dt} = -k_3 c_o(0) = a_1 \lambda_+ + b_1 \lambda_- \quad (\text{A.10})$$

mit $c_o(0) \stackrel{\text{A.5}}{=} a_1 + a_2$ folgt daraus:

$$k_3 = -\frac{a_1 \lambda_+ + b_1 \lambda_-}{a_1 + b_1} \quad (\text{A.11})$$

$$k_1 \stackrel{\text{A.7}}{=} -\frac{1}{4} (\lambda_+ + \lambda_- + k_3) \quad (\text{A.12})$$

$$k_1 \stackrel{\text{A.8}}{=} \frac{\lambda_+ \cdot \lambda_-}{3k_3} \quad (\text{A.13})$$

In Tabelle A.1 werden die Werte eines Rechenbeispiels mit den Werten der Messung Z9, Abb 15 (S.51) in G. Peters Doktorarbeit [37] verglichen. Für das Rechenbeispiel wurden $k_1 := 0,001 \text{ s}^{-1}$, $k_3 := 0,006 \text{ s}^{-1}$ und $c_o(0) := 100$ gesetzt. Mit diesen Angaben lassen sich Werte für λ_{\pm} mit Gl. A.6 berechnen und die präexponentiellen Faktoren wie folgt aus den Anfangsbedingungen bestimmen:

$$a_1 = -c_o(0) \cdot \frac{\lambda_- + k_3}{\lambda_+ - \lambda_-} \quad (\text{A.14})$$

$$b_1 = c_o(0) \cdot \frac{\lambda_+ + k_3}{\lambda_+ - \lambda_-} \quad (\text{A.15})$$

In Tabelle A.1 werden dann ausgehend von a_1 , b_1 , λ_+ und λ_- die Konstanten k_1 und k_3 aufgelistet, die nach den dort angegebenen Gleichungen berechnet wurden. Man sieht, dass die verschiedenen Methoden bei „B“ zu nicht übereinstimmenden Werten für k_1 und k_3 führen. Bei „A“ sind die übereinstimmenden Werte fett hervorgehoben. Die Inkonsistenz bei „B“ liegt daran, dass Gleichung A.11 überbestimmt ist, da alle vier Größen, a_1 , b_1 , λ_+ , λ_- , im Experiment gemessen werden, die präexponentiellen Faktoren a_1 und b_1 jedoch Funktionen von λ_+ und λ_- sind.

Die Tatsache, dass durch die Überbestimmtheit einer Größe Inkonsistenzen auftreten, ist in diesem Fall darin begründet, dass die dem System zugrundeliegende Beschreibung (Gl. A.1) unvollständig ist.

	a_1	λ_+ $\cdot 10^3$	b_1	λ_- $\cdot 10^3$	k_3 $\cdot 10^3$	k_1 $\cdot 10^3$	k_1 $\cdot 10^3$	k_{3+} $\cdot 10^3$	k_{1+} $\cdot 10^3$	k_{3-} $\cdot 10^3$	k_{1-} $\cdot 10^3$
					(A.11)	(A.12)	(A.13)	(A.9)			
A	31,1	-2,4	68,9	-7,6	6,0	1,0	1,0	4,0	1,5	6,0	1,0
B	23,3	-1,4	76,7	-9,3	7,4	0,81	0,58	2,0	2,2	8,7	0,50

Tabelle A.1: Vergleich von Berechnungen von k_1 und k_3 aus der Photolysekurve. Die Werte a_1 , b_1 , λ_+ und λ_- für das Beispiel („A“) wurden wie im Text beschrieben berechnet. Die korrespondierenden Werte von Peters („B“) sind Messwerte (Messung Z9, Abb. 15 (S.51) in [37]). Die restlichen Spalten wurden wie angegeben berechnet.

Anhang B

Die Rotationszustandssumme von H₂CO

```
// Berechnung der Rotationszustandssumme von H2CO
// 19.03.2002

#include <time.h> #include <dos.h> #include <string.h> #include
<conio.h> #include <iostream.h> #include <math.h>

float F(float J, float K) // berechnet den Rotationsenergieterm
{
    // ----
    // Literatur: [S.V.Khristenko, A.I.Maslov, V.P. Shevelko:
    // "Molecules and Their Spectroscopic Properties", Springer 1998]
    // ----

    float A=9.405; // [cm-1], Rotationskonstanten von H2CO Vib-Grd-Zst
    float B=1.295;
    float C=1.134;

    float f=(B+C)/2*J*(J+1)+(A-(B+C)/2)*(K*K); // starrer Rotator

    return f;
}

void main() {
    clrscr();
    float Zo=0; // Zustandssumme Ortho-H2CO
    float Zp=0; // Zustandssumme Para-H2CO
```



```
// ----
float k=1.3807e-23; // [J/K] Boltzmannkonstante
float T=300; // [K] Temperatur
float h=6.6261e-34; // [Js] Planck-Konstante
float c=2.9979e+8; // [m/s] Vakuum-Lichtgeschwindigkeit
// ----
int J,K; // Quantenzahlen für den Rotationsenergieterm
int Jmax=120; // Abbruchbedingung
int go=3; // Entartung des ortho-Zustands
int gp=1; // Entartung des para-Zustands
int gK; // K2-Entartung

for (J=0; J<Jmax; J++)
{
for (K=0; K<J+1; K++)
{
if (!(K%2))
{
if (K) gK=2; else gK=1;
Zp+=(2*J+1)*gK*gp*exp(-100*F(J,K)*h*c/(k*T)); // K=gerade
}
if (K%2)
{
gK=2;
Zo+=(2*J+1)*gK*go*exp(-100*F(J,K)*h*c/(k*T)); // K=ungerade
}
}
}

cout << "Zustandsumme für H2CO bei " << T << "K:\n\n";
cout << "Zp = " << Zp << "\n";
cout << "Zo = " << Zo << " = " << Zo/Zp << " x Zp.\n";
cout << "Zges=" << Zo+Zp << "\n";
getch();
}
```

Anhang C

Liste der Messungen

PTY Nr	Datum	Uhrzeit	Wellen- länge	Pump- energie [mJ]	Pump- frequenz [Hz]	Mess- dauer [s]	PMT8575 Spannung [V]	Excimer- Druck	Farbstoff Konz *100 mg/l	Abfüll- datum	Zelle und Inlay	Befüll- datum	Befüll- druck [mbar]	Inert gas	Inert- gasdruck [mbar]	Temp- eratur [°C]	RLX- Dauer [s]	Delay [s]
125	30.10.2001	11:57	338,928	270	180	30	1250	3123	2,3	29. Okt	A Stahl	30. Okt	2,09	-	0	26	1500	60
126	30.10.2001	14:35	338,928	270	180	40	1250	3122	2,3	29. Okt	A Stahl	30. Okt	2,1	-	0	26	960	60
127	30.10.2001	16:11	338,926	270	180	60	1230	3119	2,3	29. Okt	A Stahl	30. Okt	2,07	-	0	26	960	60
128	30.10.2001	16:32	338,926	270	180	1	1230	3124	2,3	29. Okt	A Stahl	30. Okt	2,07	-	0	26	960	60
129	31.10.2001	10:58	338,928	270	180	60	1250	3117	2,3	29. Okt	A Stahl	31. Okt	2,11	-	0	26	960	60
130	31.10.2001	15:59	338,928	270	180	120	1250	3113	2,3	29. Okt	A Stahl	31. Okt	2,14	-	0	27	600	60
131	02.11.2001	10:09	338,931	270	180	120	1250	3083	2,3	29. Okt	A Stahl	02. Nov	1,68	-	0	23	600	60
132	02.11.2001	11:19	338,929	270	180	120	1150	3086	2,3	29. Okt	A Stahl	02. Nov	2,62	-	0	26	600	60
133	02.11.2001	16:04	338,931	270	180	120	1150	3083	2,3	29. Okt	A Stahl	02. Nov	4,06	-	0	24	600	60
134	05.11.2001	12:24	338,935	270	180	120	1250	3052	2,3	29. Okt	A Stahl	05. Nov	1,08	-	0	22	780	60
135	05.11.2001	15:09	338,934	270	180	120	1370	3054	2,3	29. Okt	A Stahl	05. Nov	0,5	-	0	23	600	60
136	05.11.2001	16:17	338,932	270	180	120	1400	3059	2,3	29. Okt	A Stahl	05. Nov	0,27	-	0	24	600	60
137	06.11.2001	11:01	338,936	270	180	120	1370	3038	2,3	29. Okt	A Stahl	06. Nov	0,51	-	0	21	600	60
138	06.11.2001	13:00	338,934	270	180	120	1380	3047	2,3	29. Okt	A Stahl	06. Nov	0,29	-	0	23	600	30
139	06.11.2001	15:48	338,934	270	180	120	1300	3045	2,3	29. Okt	A Stahl	06. Nov	0,84	-	0	23	800	40
140	07.11.2001	11:44	338,935	270	180	180	1450	3038	2,3	29. Okt	A Stahl	07. Nov	0,15	-	0	22	600	30
141	07.11.2001	12:59	338,933	270	180	120	1350	3041	2,3	29. Okt	A Stahl	07. Nov	0,57	-	0	23	800	40
142	07.11.2001	14:55	338,933	270	180	140	1390	3043	2,3	29. Okt	A Stahl	07. Nov	0,3	-	0	24	780	60
143	07.11.2001	16:25	338,932	270	180	160	1440	3043	2,3	29. Okt	A Stahl	07. Nov	0,2	-	0	25	780	60
144	08.11.2001	11:18	338,935	280	180	120	1490	3038	2,3	29. Okt	A Stahl	08. Nov	0,15	-	0	23	600	30
145	08.11.2001	12:57	338,934	280	180	120	1490	3036	2,3	29. Okt	A Stahl	08. Nov	0,15	-	0	24	400	20
146	08.11.2001	15:43	338,935	270	180	120	1400	3035	2,3	29. Okt	A Stahl	08. Nov	0,3	-	0	23	600	30
147	08.11.2001	19:15	338,932	270	180	72	1110	3034	2,3	29. Okt	A Stahl	08. Nov	8,18	-	0	24	900	45
148	09.11.2001	12:01	338,935	270	180	1	1500	3021	2,3	29. Okt	A Stahl	09. Nov	0,1	-	0	22	600	30
149	09.11.2001	13:15	338,933	270	180	120	1140	3024	2,3	29. Okt	A Stahl	09. Nov	6	-	0	23	600	30
150	12.11.2001	12:09	338,942	270	180	75	1150	2992	2,3	29. Okt	A Stahl	12. Nov	5,89	-	0	20	630	45
151	12.11.2001	15:20	338,938	270	180	40	1060	3004	2,3	29. Okt	A Stahl	12. Nov	12	-	0	21	630	45
152	15.11.2001	15:02	338,932	270	180	180	1150	2995	2,5	15. Nov	A Stahl	15. Nov	12	-	0	22	630	45
153	15.11.2001	16:17	338,932	270	180	80	1100	2996	2,5	15. Nov	B Glas	15. Nov	5,03	-	0	22	990	45
154	15.11.2001	17:00	338,932	270	180	100	1150	2997	2,5	15. Nov	A Stahl	15. Nov	11,6	-	0	22	630	45
155	15.11.2001	17:48	338,933	270	180	80	1100	2997	2,5	15. Nov	B Glas	15. Nov	5,15	-	0	22	990	45
156	21.11.2001	11:51	338,934	270	180	120	1220	2941	2,5	15. Nov	A Cu	21. Nov	2,12	-	0	21	990	45
157	21.11.2001	12:56	338,932	270	180	120	1270	2941	2,5	15. Nov	A Cu	21. Nov	1,28	-	0	22	585	45
158	21.11.2001	15:42	338,934	270	180	120	1340	2942	2,5	15. Nov	A Cu	21. Nov	0,75	-	0	21	585	45
159	22.11.2001	11:36	338,938	270	180	120	1380	3128	2,5	15. Nov	A Cu	22. Nov	0,53	-	0	21	585	45
160	22.11.2001	13:06	338,938	290	180	120	1430	3138	2,5	15. Nov	A Cu	22. Nov	0,31	-	0	21	585	45
161	22.11.2001	15:04	338,938	290	180	120	1450	3149	2,5	15. Nov	A Cu	22. Nov	0,2	-	0	21	585	45

PTY Nr	Datum	Uhrzeit	Wellen- länge	Pump- energie [mJ]	Pump- frequenz [Hz]	Mess- dauer [s]	PMT8575 Spannung [V]	Excimer- Druck	Farbstoff Konz *100 mg/l	Abfüll- datum	Zelle und Inlay	Befüll- datum	Befüll- druck [mbar]	Inert gas	Inert- gasdruck [mbar]	Temp- eratur [°C]	RLX- Dauer [s]	Delay [s]
162	22.11.2001	16:15	338,936	290	180	120	1500	3150	2,5	15. Nov	A Cu	22. Nov	0,15	-	0	22	480	30
163	22.11.2001	17:36	338,935	290	180	120	1520	3143	2,5	15. Nov	A Cu	22. Nov	0,1	-	0	22	480	30
164	23.11.2001	10:40	338,938	290	180	120	1530	3115	2,5	15. Nov	A Cu	23. Nov	0,08	-	0	19	462	22
165	23.11.2001	11:51	338,936	290	180	120	1540	3126	2,5	15. Nov	A Cu	23. Nov	0,12	-	0	20	462	22
166	23.11.2001	13:05	338,937	290	180	120	1450	3130	2,5	15. Nov	A Cu	23. Nov	0,24	-	0	21	585	45
167	23.11.2001	15:43	338,937	290	180	120	1400	3129	2,5	15. Nov	A Cu	23. Nov	0,4	-	0	21	585	45
168	23.11.2001	17:29	338,936	290	180	120	1280	3137	2,5	15. Nov	A Cu	23. Nov	1,01	-	0	21	585	45
169	26.11.2001	11:33	338,937	290	180	70	1270	3088	2,5	15. Nov	A Cu	26. Nov	1,35	-	0	21	780	60
170	26.11.2001	12:22	338,937	290	180	70	1240	3094	2,5	15. Nov	A Cu	26. Nov	1,78	-	0	21	765	45
171	27.11.2001	11:10	338,937	290	180	70	1290	3091	2,5	15. Nov	A Cu	27. Nov	1,37	-	0	21	765	45
172	27.11.2001	13:03	338,936	290	180	70	1280	3093	2,5	15. Nov	A Cu	27. Nov	1,36	-	0	22	765	45
173	27.11.2001	14:10	338,934	290	180	70	1180	3093	2,5	15. Nov	A Cu	27. Nov	3,07	-	0	23	585	45
174	27.11.2001	15:08	338,934	290	180	70	1110	3098	2,5	15. Nov	A Cu	27. Nov	5,3	-	0	23	585	45
175	27.11.2001	16:43	338,934	290	180	48	1040	3095	2,5	15. Nov	A Cu	27. Nov	8,39	-	0	23	585	45
176	27.11.2001	16:34	338,932	290	180	40	1110	3096	2,5	15. Nov	A Cu	27. Nov	11,2	-	0	23	585	45
177	29.11.2001	10:48	338,937	270	180	120	1400	3067	2,3	29. Nov	A Cu	29. Nov	0,53	-	0	21	585	45
178	29.11.2001	18:16	338,934	270	180	90	1400	3087	2,3	29. Nov	A Cu	29. Nov	0,55	-	0	22	585	45
179	30.11.2001	09:55	338,937	270	180	78	1380	3066	2,3	29. Nov	A Cu	30. Nov	0,54	-	0	21	585	45
180	30.11.2001	11:04	338,936	270	180	80	1380	3077	2,3	29. Nov	A Cu	30. Nov	0,55	-	0	21	564	45
181	30.11.2001	12:32	338,936	270	180	70	1340	3071	2,3	29. Nov	A Cu	30. Nov	0,77	-	0	22	540	30
182	30.11.2001	12:45	338,933	270	180	60	1280	3082	2,3	29. Nov	A Cu	30. Nov	1,42	-	0	23	540	30
183	30.11.2001	14:44	338,935	270	180	60	1260	3087	2,3	29. Nov	A Cu	30. Nov	1,78	-	0	23	540	30
184	30.11.2001	16:53	338,931	270	180	60	1210	3089	2,3	29. Nov	A Cu	30. Nov	2,42	-	0	23	540	30
185	03.12.2001	10:56	338,931	270	180	60	1210	3060	2,3	29. Nov	A Mess	30. Nov	2,98	-	0	23	585	45
186	03.12.2001	14:36	338,932	270	180	60	1220	3054	2,3	29. Nov	A Mess	03. Dez	2,9	-	0	23	585	45
187	03.12.2001	16:28	338,931	270	180	70	1280	3058	2,3	29. Nov	A Mess	03. Dez	2,06	-	0	24	570	30
188	04.12.2001	11:15	338,935	270	180	70	1300	3058	2,3	29. Nov	A Mess	04. Dez	1,34	-	0	22	570	30
189	04.12.2001	12:42	338,932	270	180	70	1270	3040	2,3	29. Nov	A Mess	04. Dez	1,35	-	0	23	570	30
190	04.12.2001	14:58	338,934	270	180	70	1300	3041	2,3	29. Nov	A Mess	04. Dez	1,37	-	0	23	480	30
191	04.12.2001	16:07	338,932	270	180	80	1330	3051	2,3	29. Nov	A Mess	04. Dez	0,87	-	0	23	418	22
192	04.12.2001	17:26	338,93	270	180	80	1360	3055	2,3	29. Nov	A Mess	04. Dez	0,51	-	0	24	416	16
193	05.12.2001	11:38	338,933	270	180	99	1450	3021	2,3	29. Nov	A Mess	05. Dez	0,32	-	0	22	416	16
194	05.12.2001	12:49	338,931	270	180	90	1450	3029	2,3	29. Nov	A Mess	05. Dez	0,33	-	0	24	416	16
195	05.12.2001	14:07	338,933	270	180	90	1440	3028	2,3	29. Nov	A Mess	05. Dez	0,21	-	0	23	416	16
196	05.12.2001	15:50	338,93	270	180	90	1450	3028	2,3	29. Nov	A Mess	05. Dez	0,22	-	0	24	420	20
197	06.12.2001	15:17	338,934	270	180	90	1460	3025	2,3	29. Nov	A Mess	06. Dez	0,23	-	0	23	420	20
198	06.12.2001	16:45	338,93	270	180	90	1510	3031	2,3	29. Nov	A Mess	06. Dez	0,16	-	0	23	420	20

PTY Nr	Datum	Uhrzeit	Wellen- länge	Pump- energie [mJ]	Pump- frequenz [Hz]	Mess- dauer [s]	PMT8575 Spannung [V]	Excimer- Druck	Farbstoff Konz *100 mg/l	Abfüll- datum	Zelle und Inlay	Befüll- datum	Befüll- druck [mbar]	Inert gas	Inert- gasdruck [mbar]	Temp- eratur [°C]	RLX- Dauer [s]	Delay [s]
199	07.12.2001	11:37	338,936	270	180	90	1530	2998	2,3	29. Nov	A Mess	07. Dez	0,16	-	0	21	420	20
200	07.12.2001	13:10	338,932	290	180	100	1530	3014	2,3	29. Nov	A Mess	07. Dez	0,15	-	0	24	420	20
201	18.02.2002	16:17	338,943	290	180	60	1060	3084	2,3	14.02.2002	A Mess	18.02.2002	3,47	-	0	21	540	20
202	18.02.2002	17:24	338,943	290	180	40	1010	3088	2,3	14.02.2002	A Mess	18.02.2002	5,56	-	0	21	540	20
203	19.02.2002	10:39	338,944	290	180	48	1200	3058	2,3	14.02.2002	A Mess	19.02.2002	0,97	-	0	20	540	20
204	19.02.2002	12:06	338,941	290	180	48	1250	3058	2,3	14.02.2002	A Mess	19.02.2002	0,48	-	0	21	540	20
205	19.02.2002	14:45	338,943	290	180	48	1290	3077	2,3	14.02.2002	A Mess	19.02.2002	0,3	-	0	20	540	20
206	19.02.2002	16:33	338,943	290	180	60	1340	3076	2,3	14.02.2002	A Mess	19.02.2002	0,2	-	0	20	540	20
207	20.02.2002	12:17	338,945	290	180	60	1400	3058	2,3	14.02.2002	A Mess	20.02.2002	0,15	-	0	20	540	20
208	20.02.2002	14:07	338,945	290	180	60	1390	3069	2,3	14.02.2002	A Mess	20.02.2002	0,17	-	0	21	540	20
209	20.02.2002	15:59	338,942	290	180	60	1400	3070	2,3	14.02.2002	A Mess	20.02.2002	0,13	-	0	21	540	20
210	20.02.2002	17:14	338,942	290	180	60	1360	3071	2,3	14.02.2002	A Mess	20.02.2002	0,11	-	0	21	540	20
211	20.02.2002	19:13	338,942	290	180	60	1380	3071	2,3	14.02.2002	A Mess	20.02.2002	0,12	-	0	21	540	20
212	21.02.2002	14:51	338,943	290	180	40	1160	3050	2,3	14.02.2002	A Mess	21.02.2002	1,24	-	0	21	540	20
213	21.02.2002	16:20	338,94	290	180	40	1100	3058	2,3	14.02.2002	A Mess	21.02.2002	2,13	-	0	21	540	20
214	21.02.2002	17:43	338,94	290	180	35	1050	3060	2,3	14.02.2002	A Mess	21.02.2002	3,22	-	0	21	540	20
215	22.02.2002	10:05	338,94	290	180	40	1200	3022	2,3	21.02.2002	A Mess	22.02.2002	0,72	-	0	19	540	20
216	22.02.2002	11:15	338,943	290	180	40	1180	3037	2,3	21.02.2002	A Mess	22.02.2002	0,73	-	0	20	540	20
217	22.02.2002	13:52	338,943	290	180	40	1150	3038	2,3	21.02.2002	A Mess	22.02.2002	1,18	-	0	21	600	20
218	25.02.2002	15:00	338,941	290	180	35	1030	3004	2,3	21.02.2002	A Mess	25.02.2002	4,3	-	0	23	540	20
219	25.02.2002	16:45	338,94	290	180	30	980	3018	2,3	21.02.2002	A Mess	25.02.2002	7,31	-	0	21	540	20
220	25.02.2002	18:40	338,939	290	180	30	940	3026	2,3	21.02.2002	A Mess	25.02.2002	11,1	-	0	24	500	20
221	26.02.2002	12:20	338,944	290	180	20	1000	3001	2,3	21.02.2002	A Mess	26.02.2002	10,8	-	0	20	600	20
222	26.02.2002	15:13	338,94	310	180	40	1350	3018	2,3	21.02.2002	A Mess	26.02.2002	0,1	-	0	23	40	20
223	26.02.2002	15:35	338,94	310	180	1	1350	3027	2,3	21.02.2002	A Mess	26.02.2002	0,1	-	0	23	480	20
224	06.03.2002	09:59	338,943	290	180	30	1170	2925	2,3	21.02.2002	A Mess	06.03.2002	5,02	H2	38	21	600	20
225	06.03.2002	15:18	338,943	290	180	30	1300	3125	2,3	21.02.2002	A Mess	06.03.2002	5	H2	85	22	520	20
226	08.03.2002	15:15	338,938	290	180	40	1280	3099	2,3	21.02.2002	A Mess	08.03.2002	5,06	H2	83	23	520	20
227	11.03.2002	12:49	338,94	290	180	35	1080	3067	2,3	21.02.2002	A Mess	11.03.2002	5,08	H2	87	22	520	20
228	11.03.2002	14:50	338,938	290	180	30	1080	3077	2,3	21.02.2002	A Mess	11.03.2002	4,98	H2	127	23	520	20
229	11.03.2002	16:23	338,937	290	180	30	1050	3086	2,3	21.02.2002	A Mess	11.03.2002	5,06	H2	159	23	520	20
230	13.03.2002	10:31	338,938	290	180	30	1040	3062	1,51	12.03.2002	A Mess	13.03.2002	5,08	H2	205	24	468	18
231	13.03.2002	12:21	338,938	290	180	30	1060	3069	1,51	12.03.2002	A Mess	13.03.2002	4,99	H2	243	24	300	10
232	13.03.2002	14:13	338,936	290	180	30	1070	3083	1,51	12.03.2002	A Mess	13.03.2002	5,04	H2	281	26	300	10
233	13.03.2002	15:42	338,936	290	180	30	1090	3088	1,51	12.03.2002	A Mess	13.03.2002	5,05	H2	321	25	300	10
234	14.03.2002	11:27	338,938	290	180	30	1080	3053	1,51	12.03.2002	A Mess	14.03.2002	5,01	H2	351	23	300	10
235	14.03.2002	12:48	338,937	290	180	30	1070	3056	1,51	12.03.2002	A Mess	14.03.2002	5,05	H2	416	24	258	6

PTY Nr	Datum	Uhrzeit	Wellen- länge	Pump- energie [mJ]	Pump- frequenz [Hz]	Mess- dauer [s]	PMT8575 Spannung [V]	Excimer- Druck	Farbstoff Konz *100 mg/l	Abfüll- datum	Zelle und Inlay	Befüll- datum	Befüll- druck [mbar]	Inert gas	Inert- gasdruck [mbar]	Temp- eratur [°C]	RLX- Dauer [s]	Delay [s]
236	14.03.2002	14:25	338,936	290	180	30	1060	3056	1,51	12.03.2002	A Mess	14.03.2002	5,07	H2	463	24	258	6
237	14.03.2002	16:25	338,936	290	180	30	1060	3060	1,51	12.03.2002	A Mess	14.03.2002	5,02	H2	519	24	258	6
238	15.03.2002	10:27	338,945	290	180	30	1060	3019	1,51	12.03.2002	A Mess	15.03.2002	4,88	H2	593	20	258	6
239	15.03.2002	16:10	338,943	290	180	30	1070	3029	1,51	12.03.2002	A Mess	15.03.2002	5,07	H2	704	21	216	6
240	18.03.2002	12:01	338,943	290	180	30	1060	3005	1,51	12.03.2002	A Mess	18.03.2002	5,07	H2	819	22	216	6
241	18.03.2002	14:48	338,94	290	180	30	1080	3011	1,51	12.03.2002	A Mess	18.03.2002	5,06	H2	890	23	216	6
242	19.03.2002	10:13	338,945	290	180	30	1080	2992	1,51	12.03.2002	A Mess	19.03.2002	5,09	H2	1006	20	216	6
243	19.03.2002	14:50	338,943	290	180	30	1060	2996	1,51	12.03.2002	A Mess	19.03.2002	5,08	H2	303	20	246	6
244	19.03.2002	15:42	338,942	290	180	30	1060	3000	1,51	12.03.2002	A Mess	19.03.2002	5,08	H2	354	21	210	6
245	19.03.2002	16:53	338,942	290	180	30	1060	3007	1,51	12.03.2002	A Mess	19.03.2002	5,03	H2	405	21	150	5
246	20.03.2002	10:18	338,945	290	180	30	1060	2975	1,51	12.03.2002	A Mess	20.03.2002	5,04	H2	451	20	150	5
247	20.03.2002	12:00	338,942	290	180	30	1070	2987	1,51	12.03.2002	A Mess	20.03.2002	5,02	H2	504	22	150	5
248	20.03.2002	14:10	338,941	290	180	30	1070	2997	1,51	12.03.2002	A Mess	20.03.2002	5,05	H2	551	22	150	5
249	20.03.2002	17:11	338,938	290	180	30	1070	2997	1,51	12.03.2002	A Mess	20.03.2002	5,07	H2	604	24	150	5
250	21.03.2002	09:57	338,94	290	180	30	1070	2983	1,51	12.03.2002	A Mess	21.03.2002	5,05	H2	349	22	120	4
251	21.03.2002	11:04	338,937	290	180	30	1070	2984	1,51	12.03.2002	A Mess	21.03.2002	5,05	H2	252	23	150	6
252	21.03.2002	12:10	338,937	290	180	30	1040	2990	1,51	12.03.2002	A Mess	21.03.2002	5,08	H2	154	24	150	6
253	21.03.2002	14:13	338,937	290	180	30	1040	3002	1,51	12.03.2002	A Mess	21.03.2002	5,04	H2	102	23	240	10
254	21.03.2002	15:14	338,936	290	180	30	1050	3001	1,51	12.03.2002	A Mess	21.03.2002	5,01	H2	51	24	285	15
255	21.03.2002	16:27	338,936	290	180	30	1050	3001	1,51	12.03.2002	A Mess	21.03.2002	5,02	H2	255	25	208	8
256	21.03.2002	17:19	338,935	290	180	30	1070	3001	1,51	12.03.2002	A Mess	21.03.2002	5,07	H2	250	24	208	8

Literaturverzeichnis

- [1] *Photomultipliers*. Burle Technologies, INC., 1990.
- [2] ATKINS, P.W.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 3 Auflage, 2001.
- [3] BAMFORD, D.J. und C.B. MOORE: *Persönliche Mitteilung*.
- [4] BRANCZYK, U.: *Persönliche Mitteilung*. 2001.
- [5] BRYDEN, T.R. und S.J. GARRETT: *Adsorption and Polymerization of Formaldehyd on Cu(100)*. J. Phys. Chem. B, 103:10481–10488, 1999.
- [6] BURKART, M.: *Druckverbreiterung von Spektrallinien*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2002.
- [7] CASARIN, M, C. MACCATO, N. VIGATO und A. VITTADINI: *A theoretical study of the H₂O and H₂S chemisorption on Cu₂O(111)*. Appl. Surf. Sci., 142:164, 1999.
- [8] CHAPOVSKY, P.L.: *Nuclear Spin Conversion in Formaldehyde*. J. Molec. Struc., 599:337, 2001.
- [9] CHAPOVSKY, P.L. und L.J.F. HERMANS: *Nuclear Spin Conversion in Polyatomic Molecules*. Annu. Rev. Phys. Chem., 50:315, 1999.
- [10] CHRISTEN, H.R.: *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. Otto Saale Verlag, 9. Auflage, 1988.
- [11] CURL, R.F., J.V.V KASPER und PITZER K.S.: *Nuclear Spin State Equilibration through Nonmagnetic Collisions*. J. Chem. Phys., 46(8):3220, 1967.
- [12] DIEM, H. und A. HILT: *Formaldehyd*. in Ullsteins Enzyklopädie der Technischen Chemie, 1982.
- [13] DREIER, T.: *Persönliche Mitteilung*. 2001.

- [14] EHRENFEST, P. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc., 16:591, 1914.
- [15] ENGSTROM, R.W.: *Photomultiplier Handbook*. RCA Corporation, 1980.
- [16] EUCKEN, A.: *Die Molekularwärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen*. Ber. Kgl. Pr. Akad. Wiss., Seite 141, 1. Feb. 1912.
- [17] FARKAS, A.: *Orthohydrogen, Parahydrogen, and Heavy Hydrogen*. Cambridge University Press, 1935.
- [18] FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, DEUTSCHE: *Liste aller Änderungen und Neuaufnahmen in der MAK- und BAT-Werte Liste 2000*. <http://www.dfg.de/aktuell/download/mak2000.pdf>, Juli 2000.
- [19] GEL'MUKHANOV, F.K. und A.M. SHALAGIN: *Light-induced diffusion of gases*. JETP Lett., 29:711, 1979.
- [20] GOMES, J.R.B., J.A.N.F. GOMES und F. ILLAS: *First-principle study of the adsorption of formaldehyde on the clean and atomic oxygen covered Cu(111) surface*. J. Molec. Catal. A, 170:187, 2001.
- [21] GRAY, S.K., W.H. MILLER, Y. YAMAGUCHI und H.F. SCHAEFER III. Am. Chem. Soc., 103:1900, 1981.
- [22] HENZLER, M. und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B.G. Teubner, 1994.
- [23] HIRSCHFELDER, O.H., C.F. CURTISS und R.B. BIRD: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley, 2. Auflage, 1967.
- [24] JANNAKOS, T.E.: *Bestimmung oberer Grenzen für die Neutrino-Oszillation $\bar{\nu}_\mu \rightarrow \bar{\nu}_e$ mit dem KARMEN-Experiment*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 1998.
- [25] JOB, V.A., V. SETHURAMAN und K.K. INNES. J. Mol. Spectrosc., 30:365, 1969.
- [26] JOSEPH, Y., W. RANKE und W. WEISS: *Water on FeO(111) and Fe₃O₄(111): Adsorption Behavior on Different Surface Terminations*. J. Phys. Chem. B, 104:3224, 2000.
- [27] KAYE, G.W.C. und T.H. LABY: *Tables of physical and chemical constants*. Longman, London, 1973.

- [28] KHRISTENKO, S.V., A.I. MASLOV und V.P. SHEVELKO: *Molecules and their Spectroscopic Properties*. Springer Series on Atoms and Plasmas. Springer, 1998.
- [29] KOHLRAUSCH, F.: *Praktische Physik*. Teubner, 24. Auflage, 1996.
- [30] LAMBERT, J.D.: *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases*. Clarendon Press Oxford, 1977.
- [31] LIDE, D.R.: *CRC: Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Florida, 74. Auflage, 1994.
- [32] MILLER, S.: *A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions*. Science, 117:528, 1953.
- [33] MOORE, C.B. und J.C. WEISSHAAR: *Formaldehyde Photochemistry*. Ann. Rev. Chem., 34:525–555, 1983.
- [34] NAGELS, BORIS: *New Light on Nuclear Spin Conversion in Molecules*. Doktorarbeit, Rijksuniversiteit te Leiden, 1998.
- [35] PARKER, J.G. *Physics of Fluids*, 2:449, 1959.
- [36] PAULI, W.: *Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons*. Z. Physik, 43:601, 1927.
- [37] PETERS, G.: *Die Kernspinrelaxation des Formaldehyd*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 1998.
- [38] PETERS, G. und B. SCHRAMM: *Nuclear Spin State Relaxation in H₂CO: Dependence of the Rate Constant on Pressure*. Chem Phys Lett, 302(1-2):181–186, 1999.
- [39] SCHRAMM, B.: *Persönliche Mitteilung*. 2002.
- [40] SCHRAMM, B., D.J. BAMFORD und C.B. MOORE: *Nuclear Spin State Conservation in Photodissociation of H₂CO*. Chem. Phys. Lett., 98(4):305, 1983.
- [41] SEILER, A., C.S. FEIGERLE, J.L. PEÑA, R.J. CELOTTA und D.T. PIERCE: *Chemisorption Induced Changes in Surface Magnetism and Electronic Structure: Oxygen on Ni(110)*. Phys. Rev., B32:7776, 1985.
- [42] SNYDER, L.E., B. BUHL D., ZUCKERMAN und P. PALMER: *Microwave Detection of Interstellar Formaldehyde*. Phys. Rev. Lett., 22:679, 1969.

- [43] SPENCE, R. und W. WILD: *The Preparation of Liquid Monomeric Formaldehyde*. J. Chem. Soc. London, 506:338, 1935.
- [44] THIEL, P. und T.E. MADEY: *The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects*. Surf. Sci. Rep., 7:211, 1987.
- [45] TULLY, J.C. Surf. Sci., 111:461, 1981.
- [46] VALLEY, L.M. und R.C. AMME: *Relaxation of p-hydrogen at low temperatures*. J. Chem. Phys., 50:3190, 1969.
- [47] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, 4. Auflage, 1997.
- [48] ZANGWILL, A.: *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 1988.

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.