

DISS. ETH NR. 6789

ANWENDUNG VON MOLEKULARSTRAHL-METHODEN
BEI MATRIXSPEKTROSKOPISCHEN KONFORMATIONS-
UNTERSUCHUNGEN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

P E T E R F E L D E R

Dipl. Chem. ETH Zürich

geboren am 27. Dezember 1951

von Oberrieden, Kt. Zürich

und Schüpfheim, Kt. Luzern

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Hs.H. Günthard, Referent

Prof. Dr. A. Bauder, Korreferent

1981

ZUSAMMENFASSUNG

Die Anwendung von Molekularstrahlmethoden in der Matrixspektroskopie wird anhand von Konformationsuntersuchungen der Molekeln 1,2-Difluoräthan (DFE), 1,2-Dichloräthan (DCE) und Methylnitrit (MEN) diskutiert.

Die experimentelle Methode basiert auf der Kondensation eines Molekularstrahls auf ein mit flüssigem Helium gekühltes Fenster. Durch gleichzeitiges Aufdampfen von Argon in grossem Ueberschuss werden die Moleküle isoliert voneinander in eine Edelgasmatrix eingebaut und anschliessend durch IR-Transmissionsspektroskopie untersucht. Der Molekularstrahl wird entweder durch thermische Effusion aus einer Knudsenzelle oder durch freie Ueberschallexpansion erzeugt.

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass bei der Deposition thermischer Molekularstrahlen von 1,2-Difluoräthan und von 1,3-Butadien die Konformationsisomere in demselben Besetzungsverhältnis in die Matrix eingefroren werden, wie es beim thermischen Gleichgewicht in der Knudsenzelle herrscht. Dieses Einfrierphänomen der Konformationen wird in der vorliegenden Arbeit weiter untersucht. Nach einer Einführung werden Experimente mit thermischen DFE-, DCE- und MEN-Molekularstrahlen diskutiert. Durch Variation der Knudsenzellentemperatur konnte die Enthalpie $\Delta H^0(298 \text{ K})$ der Konformationsumwandlungsreaktion für DCE (1040 (110) cal/Mol) und für MEN (623 (11) cal/mol) bestimmt werden. Im Falle von MEN werden die Schwingungsspektren näher diskutiert; ausserdem wird die Selbstkonsistenz der Experimente anhand einer statistisch-thermodynamischen Modellrechnung nachgewiesen.

Zur Erzeugung von Ueberschallmolekularstrahlen hoher Intensität wurde eine differentiell gepumpte Anlage gebaut; die Strahlbildung erfolgt durch Abschälung aus einer freien Düsenexpansion. Die Beschreibung der Apparatur erfolgt nach einem Kapitel über die Dynamik von Molekularstrahlen. Anschliessend wird durch Vergleich von Düsenstrahl-Matrixexperimenten mit analogen thermisch-effusiven Messungen gezeigt, dass bei der Ueberschallexpansion von reinem DFE eine deutliche Entvölkerung der weniger stabilen trans-Konformation stattfindet. Dieser Effekt nimmt mit zunehmendem Düsenreservoirdruck zu; in Düsenstrahlen aus Argon-DFE Gemischen ist er bedeutend schwächer. In Düsenexpansionen von DCE und MEN findet sowohl im Falle der reinen Gase als auch in Gemischen mit Argon keine nennenswerte Änderung der Konformerbesetzung statt. Diese Ergebnisse werden im Rahmen eines Modells der Dynamik von Konformationsumwandlungen in isentropen Ueberschallströmungen diskutiert. Wie erwartet zeigt sich, dass die Aktivierungsenergie der Konformerenumwandlungsreaktion von entscheidender Bedeutung dafür ist, ob bei der schnellen Abkühlung des Gases eine signifikante Entvölkerung der weniger stabilen Konformation stattfindet. Ferner zeigt sich, dass der Wirkungsquerschnitt für reaktive Stösse zweier DFE Molekeln beträchtlich grösser sein muss als jener für Argon-DFE Kollisionen.

Weitere experimentelle Ergebnisse ergaben sich aus der Untersuchung von Dimerisation und Assoziatbildung in Düsenexpansionen. Ausser der Matrixspektroskopie wurden dazu auch Messungen mit einem System zur modulierten Massenspektroskopie von Molekularstrahlen durchgeführt.

Zum Abschluss wird auf weitere Anwendungsmöglichkeiten der Molekularstrahl-Matrixspektroskopie hingewiesen.

ABSTRACT

The use of molecular beam methods in connection with matrix isolation spectroscopy is discussed and applied to conformational investigations of 1,2-difluoroethane (DFE), 1,2-dichloroethane (DCE) and methyl nitrite (MEN). The experimental technique is based on the deposition of a molecular beam onto a liquid helium cooled target window. Matrix isolation of the molecules is achieved by simultaneous condensation of argon in large excess. The molecular beam is generated either by thermal effusion from a Knudsen cell or by supersonic expansion from a converging nozzle. After deposition the IR transmission spectrum is recorded.

In earlier studies thermal effusive beams of DFE and of 1,3-butadiene were reported to be trapped in argon matrices with conformer distributions determined by the thermal equilibrium in the Knudsen cell. After some introductory remarks on this conformer trapping effect, experiments with thermal beams of DFE, DCE and MEN are reported here. Variation of the Knudsen cell temperature allowed a determination of the enthalpy of conformer interconversion $\Delta H(298\text{ K})$, yielding 1040(110) cal/mol for DCE and 623(11) cal/mole for MEN. In the case of MEN the vibrational spectra of the two conformers are discussed; moreover, the experimental results are shown to be consistent with a statistical thermodynamic model calculation.

For the generation of high intensity supersonic molecular beams a differentially pumped vacuum system was built; beam formation is achieved by skimming a freely expanding jet. The description of this apparatus is given after an introductory chapter on the dynamics of molecular beams.

It is then shown by comparison of supersonic beam matrix experiments with thermal effusive beam experiments that supersonic expansion of pure DFE induces a pronounced depopulation of the less stable trans conformer. This effect increases upon rising nozzle stagnation pressure. In seeded argon-DFE expansions the depopulation of trans DFE is much weaker than in the case of pure DFE. No significant conformational redistribution is observed in supersonic expansions of DCE and MEN, neither in the pure gases nor in mixtures with argon. These findings are discussed within the framework of a model on the dynamics of conformer interconversion in the flowfield of an isentropic free jet. As could be expected, the activation energy of the conformer interconversion plays a decisive role on whether a significant conformer redistribution takes place during the rapid cooling of the expanding gas. Furthermore it can be concluded that the reactive cross section for collisions between two DFE molecules is considerably larger than that for argon-DFE events.

Qualitative information on dimer formation and clustering in supersonic molecular beams is derived both from matrix spectroscopy and from modulated mass spectroscopy. Finally, an outlook on further applications of molecular beam matrix spectroscopy is given.