

**Zeitaufgelöste Cavity-Ringdown-Messungen der  
Druckabhängigkeit  
der Reaktionen von SiH<sub>2</sub>-Radikalen mit O<sub>2</sub>  
und den Alkenen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, *trans*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von  
Mustapha Fikri

Kiel 2004

Referent: Prof. Dr. F. Temps

Koreferent: Prof. Dr. H. Mäder

Tag der mündlichen Prüfung: 28.10.04

## Abstract

The rate constants for the reactions



which play a major role in thermally initiated chemical vapour deposition (CVD) processes were investigated. Time resolved measurements were carried using cavity ring down spectroscopy with a new designed CRD apparatus.  $\text{SiH}_2$  was generated by photolysis of phenylsilane with an excimer laser at  $\lambda = 193$  nm. To extract the rate constants from the non-exponential ringdown profiles, the bandwidth effect originating from the overlap of the probe laser and the resonance line was taken into account using the extended simultaneous kinetics and ringdown model.

The investigation of the rate constant of the reaction (R1) shows no pressure dependence in the measured pressure range. The rate constant was found to be

$$k_1(295 \text{ K}) = (9.9 \pm 1.9) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

For the reaction of  $\text{SiH}_2$  with the alkenes  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  and *trans*- $\text{C}_4\text{H}_8$ , the rate constants were found to increase with increasing pressure. The measurements are in the fall-off range of the initial association step. Using the Troe formalism the data allowed us to determine limiting high pressure rate constant:

$$k_2^\infty = 1.59 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3^\infty = 2.2 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4^\infty = 1.49 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Chemical Vapour Deposition (CVD) . . . . .	1
1.2	Cavity-Ringdown-Spektroskopie . . . . .	3
1.3	Ziele der vorliegenden Arbeit . . . . .	5
	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Cavity-Ringdown-Spektroskopie</b>	<b>7</b>
2.1	Absorptionsspektroskopie . . . . .	7
2.2	Grundlagen der CRDS mit gepulsten Lasern . . . . .	8
2.2.1	Funktionsprinzip der CRDS . . . . .	8
2.2.2	Mathematische Beschreibung des Signalverhaltens der CRDS . . . . .	9
2.2.3	Der optische Resonator . . . . .	11
2.2.4	Mode-beating Effekt . . . . .	14
2.2.5	Die hochreflektierenden Cavity-Spiegel . . . . .	15
2.3	Nicht-exponentielles Verhalten der Ringdown-Signale . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Cavity-Ringdown-Spektroskopie zur Untersuchung der Kinetik chemischer Elementarreaktionen</b>	<b>21</b>
3.1	Das SKaR-Modell ( <i>Simultaneous Kinetics and Ringdown Model</i> ) . . . . .	21
3.2	Das eSKaR-Modell ( <i>extended Simultaneous Kinetics and Ringdown Model</i> )	23
3.2.1	Der Bandbreiteneffekt . . . . .	23
3.2.2	Quantitative Behandlung des eSKaR-Modells . . . . .	26
3.3	Linienbreiten der Spektrallinien . . . . .	28
3.3.1	natürliche Linienbreite . . . . .	29
3.3.2	Doppler-Verbreiterung . . . . .	29
3.3.3	Druckverbreiterung . . . . .	30
3.3.4	Zusammenwirken von Druck- und Dopplerverbreiterung . . . . .	30

---

<b>4</b>	<b>Theorie über Rekombinationsreaktionen</b>	<b>32</b>
4.1	Lindemann-Hinshelwood-Modell . . . . .	32
4.2	Parametrisierung der reduzierten Fall-off-Kurven . . . . .	33
4.2.1	Bestimmung von $F_{cent}$ . . . . .	33
4.2.2	Parametrisierung der Fall-off-Kurven am Beispiel der Reaktion $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ . . . . .	35
	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>37</b>
5.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	37
5.2	Gasdosierungsapparatur . . . . .	39
5.3	Reinheit der verwendeten Chemikalien . . . . .	40
<b>6</b>	<b>Ausführung der Messungen</b>	<b>41</b>
6.1	Erzeugung und Nachweis von $\text{SiH}_2$ . . . . .	41
6.2	Bestimmung von Reaktandenkonzentrationen . . . . .	42
6.3	Datenerfassung und Messsteuerung . . . . .	44
6.4	Bestimmung der Empfindlichkeit der CRDS . . . . .	45
	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>Erzeugung und Nachweis der Radikale</b>	<b>47</b>
7.1	Nachweis von $\text{O}_2$ . . . . .	47
7.2	Erzeugung und Nachweis von $\text{NH}_2$ -Radikalen . . . . .	49
7.2.1	Erzeugung von $\text{NH}_2$ . . . . .	49
7.2.2	Bestimmung der Empfindlichkeit und Nachweis von $\text{NH}_2$ . . . . .	51
7.3	Erzeugung und Nachweis von $\text{SiH}_2$ -Radikalen . . . . .	51
7.4	Analyse des $\text{SiH}_2$ -Linienprofils: Laserbandbreite und Druckverbreiterung . . . . .	52

---

<b>8 Die Reaktion <math>\text{SiH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}</math></b>	<b>56</b>
8.1 Ergebnisse . . . . .	56
8.2 Diskussion . . . . .	62
8.2.1 Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R1) . . . . .	62
8.2.2 Einfluss des Bandbreiteneffektes auf die Geschwindigkeitskonstanten	64
<b>9 Die Reaktion <math>\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Produkte}</math></b>	<b>68</b>
9.1 Ergebnisse . . . . .	68
9.1.1 Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten $k_2$ bei $p = 4.2$ mbar . .	68
9.1.2 Druckabhängigkeit von $k_2$ . . . . .	72
9.2 Diskussion . . . . .	79
9.2.1 Mechanismus und Kinetik der Reaktion (R2) . . . . .	79
9.2.2 Anpassung der Fall-Off-Kurven . . . . .	84
<b>10 Die Reaktion <math>\text{SiH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Produkte}</math></b>	<b>91</b>
10.1 Ergebnisse . . . . .	91
10.1.1 Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten $k_3$ bei $p = 20$ mbar . . .	91
10.1.2 Druckabhängigkeit von $k_3$ . . . . .	94
10.2 Diskussion . . . . .	97
<b>11 Die Reaktion <math>\text{SiH}_2 + \textit{trans}\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{Produkte}</math></b>	<b>104</b>
11.1 Ergebnisse . . . . .	104
11.2 Diskussion . . . . .	110
<b>12 Vergleich der Reaktionen <math>\text{SiH}_2 + \text{Alkene} \rightarrow \text{Produkte}</math></b>	<b>114</b>
12.1 Vergleich der Reaktionen (R2), (R3) und (R4) . . . . .	114
12.2 Vergleich mit $\text{CH}_2(^1\text{A}_1)$ . . . . .	115
12.3 Vergleich mit Dimethylsilylen . . . . .	117
<b>13 Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
<b>14 Anhang</b>	<b>120</b>

## Abbildungsverzeichnis

1	Skizze der chemischen Gasphasenabscheidung . . . . .	2
2	Prinzip des CRDS-Versuchs . . . . .	9
3	Beschreibung des CRDS-Signals . . . . .	9
4	Das CRD-Spektrum aus den Abklingzeiten . . . . .	11
5	Stabilitätsdiagramm eines Resonators . . . . .	12
6	Frequenzspektrum eines Resonators . . . . .	13
7	CRD-Moden eines nicht gut justierten Resonators. . . . .	15
8	Gemessene Modenstruktur der Ringdown-Cavity . . . . .	16
9	Reflektivität der CRD-Spiegel . . . . .	17
10	Darstellung des Bandbreiteneffektes . . . . .	18
11	Berechnete Transmission einer optischen Cavity . . . . .	19
12	Ringdown-Profil der Reaktion von $\text{NO}_3$ mit $\text{NO}$ . . . . .	23
13	Bandbreiteneffekt . . . . .	24
14	Exponentieller Verlauf eines Ringdowns . . . . .	25
15	Simulation des Bandbreiteneffektes . . . . .	25
16	Ratio-Profil bei kurzen und langen Zeiten . . . . .	28
17	Fall-off-Kurven des Methylperoxyradikals . . . . .	36
18	Experimentelle Anordnung . . . . .	37
19	Skizze der angewandten Cavity . . . . .	39
20	Schematische Darstellung der Gasdosierungsapparatur . . . . .	39
21	Gemessenes Absorptionsspektrum von Phenylsilan . . . . .	41
22	Flusseinstellung der Gase . . . . .	43
23	Fehler durch die Basislinie . . . . .	44
24	Abklingzeiten der leeren Cavity . . . . .	46
25	CRD-Spektrum von $\text{O}_2$ bei 500 mbar . . . . .	48
26	CRD-Absorptionsspektrum von $\text{NH}_2$ . . . . .	50

---

27	CRD-Absorptionsspektrum von SiH <sub>2</sub> . . . . .	53
28	SiH <sub>2</sub> -Linie $^pP_{2,J-2}(5)$ . . . . .	54
29	Voigtanpassung des Linienprofils des SiH <sub>2</sub> . . . . .	55
30	Experimentelle Ringdown-Profile für SiH <sub>2</sub> . . . . .	57
31	Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion . . . . .	59
32	Druckabhängigkeit der Reaktion (R1) . . . . .	61
33	Ab-initio-Rechnung zur Reaktion (R1) . . . . .	63
34	Ringdown-Profile ohne Bandbreiteneffekt . . . . .	67
35	Einfluss des Bandbreiteneffektes auf $k_1$ . . . . .	67
36	<i>Ratio(t)</i> für die Reaktion SiH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> bei 4.2 mbar . . . . .	70
37	Auftragung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R2) . . . . .	71
38	Auftragung von $k'$ der Reaktion von SiH <sub>2</sub> mit [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] bei verschiedenen Drücken . . . . .	72
39	Struktur des Übergangszustandes der Addition von SiH <sub>2</sub> mit C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	79
40	Bildungsenthalpien zur Reaktion (R1) . . . . .	80
41	Werte der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R2) . . . . .	82
42	Struktur des Silirans mit veränderter Bindungslänge der Reaktionskoordi- nate, berechnet nach dem HF-Verfahren . . . . .	85
43	Normalkoordinate der Twistschwingung . . . . .	86
44	Doppelt-logarithmische Auftragung der Druckabhängigkeit der Reaktion (R2) im Fall-off-Bereich . . . . .	89
45	<i>Ratio(t)</i> für die Reaktion SiH <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> bei 20 mbar . . . . .	92
46	Auftragung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R3) . . . . .	93
47	Druckabhängigkeit der Reaktion (R3) . . . . .	94
48	Werte der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R3) . . . . .	98
49	Normalkoordinate einer Ringschwingung von 2-Methylsilan . . . . .	100
50	<i>Ratio(t)</i> für die Reaktion SiH <sub>2</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> bei 80 mbar . . . . .	105
51	Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R4) . . . . .	105

---

52	Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R4) . . .	111
53	Reduzierte Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (R2), (R3) und (R3) . . . . .	115
54	Enthalpieoberfläche für die $^1\text{CH}_2$ und $\text{SiH}_2$ -Addition an Ethen . . . . .	115

## Tabellenverzeichnis

1	Effektive Absorptionslänge als Funktion der Reflektivität der Spiegel. . . .	11
2	Reinheit und Hersteller der verwendeten Gase . . . . .	40
3	Übergangsenergien, Wellenlängen und Franck-Condon-Faktoren des b-X- Systems von O <sub>2</sub> . . . . .	47
4	Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung . . . .	58
5	Geschwindigkeitskonstante bei 6 mbar . . . . .	59
6	Druckabhängigkeit der Reaktion (R1) . . . . .	61
7	Einfluss des Bandbreiteneffektes auf $k'$ . . . . .	65
8	Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Reakti- on (R2) . . . . .	69
9	Messwerte der Reaktion SiH <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	73
10	Ergebnisse der Reaktion (R2) bei verschiedenen Drücken . . . . .	74
11	Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R2) . . . . .	82
12	Thermodynamische Daten für Siliran . . . . .	87
13	Schwingungsfrequenzen des Siliran . . . . .	87
14	Parameter zur Berechnung von $F_c^{SC}$ . . . . .	88
15	Parameter zur Berechnung von $F_c^{WC}$ . . . . .	88
16	Fitparameter für Reaktion (R2) . . . . .	89
17	Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Reakti- on (R3) . . . . .	93
18	Messwerte der Reaktion SiH <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	95
19	Ergebnisse der Reaktion (R3) . . . . .	101
20	Ergebnisse der Reaktion (R2) . . . . .	102
21	Literaturvergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_3$ . . . . .	103
22	Thermodynamische Daten für 2-Methylsiliran . . . . .	103
23	Schwingungsfrequenzen des 2-Methylsilirans . . . . .	103

---

24	Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung . . . .	106
25	Messwerttabelle der Reaktion $\text{SiH}_2 + \text{C}_4\text{H}_8$ . . . . .	108
26	Ergebnisse der Reaktion (R4) . . . . .	109
27	Thermodynamische Daten für 2,3-Dimethylsiliran bei $T = 0\text{K}$ . . . . .	113
28	Schwingungsfrequenzen des 2,3-Dimethylsilirans . . . . .	113
29	Hochdruckgrenzwerte und Verbreiterungsfaktoren der Reaktion (R2), (R3) und (R4) . . . . .	114
30	Geschwindigkeitskonstanten von $\text{SiH}_2$ und $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ mit Kohlenwasserstoffen	117

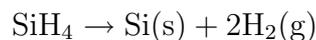
# 1 Einleitung

## 1.1 Chemical Vapour Deposition (CVD)

In vielen Anwendungsbereichen spielen Materialien mit höchster chemischer Reinheit und idealer geometrischer Anordnung von Atomen eine zunehmend große Rolle. Ihr Einsatz ist beispielsweise für die Funktionsfähigkeit von strukturierten Mikrobau-elementen in der Elektronik oder Sensorik essentiell. Entsprechend der großen Variationsbreite unterschiedlicher Materialien und Strukturen gibt es eine Fülle unterschiedlicher Präparationsverfahren, die es ermöglichen, Bauelemente in Schichtstruktur unter Verwendung hochreiner Ausgangssubstanzen zu erhalten. Für die Optimierung dieser Verfahren sind insbesondere Kenntnisse der Thermodynamik und der Reaktionskinetik einzelner Elementarreaktionen unerlässlich

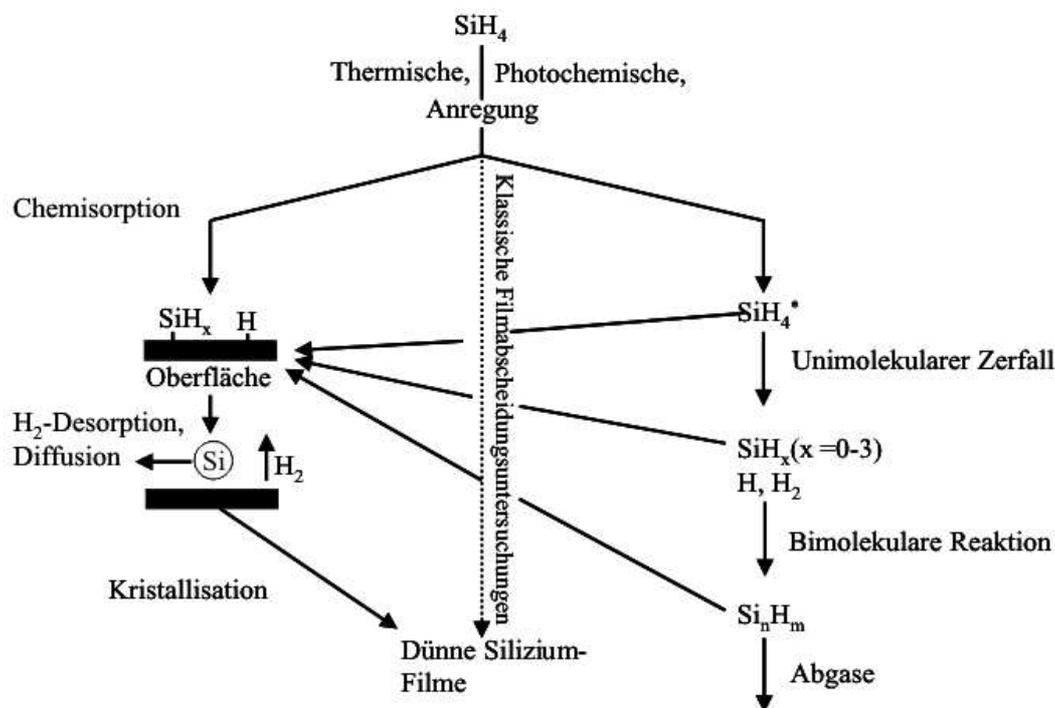
Die Herstellung dünner Schichten und ihre Verwendung bilden ein breit bearbeitetes Gebiet, das immer noch einer dynamischen Entwicklung unterliegt. Insbesondere haben die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD: Physical Vapour Deposition) und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD: Chemical Vapour Deposition) in vielen technologischen Bereichen, vor allem in der Halbleiterindustrie, an Bedeutung gewonnen [1]. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung unterscheidet man zwischen dem thermischen CVD-Prozess, bei dem die Reaktion in der Gasphase nahe oder dicht auf dem Substrat bei erhöhter Temperatur (400-2200 K) stattfindet, und dem plasma-aktivierten CVD-Prozess, bei dem die Reaktion durch Hochspannungs- oder Mikrowellenentladung initiiert wird. Daher kann der Plasma-CVD-Prozess bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ablaufen als die thermisch initiierte Reaktion. Einen vergleichbaren Vorteil bietet die laserinduzierte CVD, bei der die Reaktionsmischung durch eine photochemische Radikalerzeugung aus geeigneten Vorläufermolekülen aktiviert wird [2, 3].

In der Mikroelektronik stellt die Silizium-Abscheidung durch Zersetzung von Silanverbindungen das meist verwendete Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten [4, 5] dar. Dabei kommen meist unsubstituierte Silane und Dichlorosilan als Vorläufermoleküle zum Einsatz [2, 6, 7]. Die Netto-Reaktion



ist schwach exotherm (34.3 kJ/mol) und weist eine signifikante kinetische Barriere auf. Die Reaktion muss also thermisch, photolytisch oder mittels Plasmaanregung initiiert werden. Die aus [7] übernommene Abbildung (1) zeigt den Mechanismus der Zersetzung von Silan.

Nach der primären Bildung von  $\text{SiH}_x$ -Radikalen, die teilweise an der Oberfläche chemi-



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der mikroskopischen Schritte bei der chemischen Gasphasenabscheidung von  $\text{SiH}_4$

sorbiert werden, kommt es zu einem Nebeneinander von Gasphasen-, Oberflächen- und Heterogenprozessen. Dabei ist es jedoch meist möglich, die Gasphasen- und Oberflächenreaktionen getrennt voneinander zu beschreiben, da die Abscheidung nicht reversibel ist [6, 8].

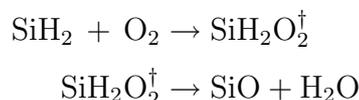
Das als Hauptprodukt des thermischen unimolekularen Zerfalls von Silan auftretende Silylen-Radikal,  $\text{SiH}_2$ , ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der Chemie der Siliziumhydride und der siliziumhaltigen organischen Verbindungen [9, 10]. Es spielt somit bei der Modellierung von thermisch initiierten CVD-Prozessen zur technisch bedeutenden Erzeugung von hochqualitativen Filmen von amorphem Si, SiO oder SiN eine wichtige Rolle [2, 7, 11, 12]. Daher wurden in den letzten Jahren zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die kinetischen und thermodynamischen Daten für  $\text{SiH}_2$  zu verbessern.

Die Kinetik zahlreicher Elementarreaktionen von  $\text{SiH}_2$  wurden in den Übersichtsartikeln von Jasinski, Becerra und Walsh zusammengefasst [13, 14].

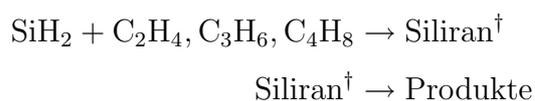
Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



ist allerdings trotz ihrer Bedeutung in Oxidationsprozessen von Siliziumhydriden wenig gut untersucht. Es liegen bisher lediglich zwei kinetische Untersuchungen der Reaktion (R1) bei Zimmertemperatur vor, die sich in der ermittelten Geschwindigkeitskonstante allerdings um einen Faktor 6 unterscheiden [15, 16]. Zum möglichen Mechanismus ist ebenso wenig bekannt. Die Autoren weisen darauf hin, dass das primär gebildete, hochschwingungsangeregte Zwischenprodukt  $\text{SiH}_2\text{O}_2^*$  weiter zerfallen kann und so zur Bildung von SiO und  $\text{H}_2\text{O}$  führt:



Reaktionen von Silylen mit Kohlenwasserstoffen spielen eine große Rolle bei der Produktion von Siliziumcarbidschichten [2, 17]. Carbidschichtungen zeichnen sich wegen ihrer thermischen Beständigkeit als wertvolle keramische Werkstoffe aus. Zur Modellierung der Reaktionen bei der Herstellung von Carbiden, benötigt man detaillierte Informationen über die Mechanismen der beteiligten Reaktionen. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Alkanen laufen die Reaktionen des Silylens mit Alkenen (Ethen, Propen und *trans*-2-Buten) unter  $\pi$ -Addition und primärer Bildung eines Silirankomplexes ab:



Die Geschwindigkeitskonstanten des einleitenden Komplexassoziations-Schrittes sind druckabhängig. Zur Modellierung der Druckabhängigkeit ist es von großem Vorteil einen möglichst großen Bereich der Druckabhängigkeit im Fall-off-Bereich zu erfassen. Bei ausreichendem Messbereich kann die Fall-off-Kurve dann zuverlässig mit Hilfe des gängigen Troe-Formalismus ( $F_c$ -Darstellung) beschrieben werden.

## 1.2 Cavity-Ringdown-Spektroskopie

Für detaillierte mechanistische Beschreibung des oben aufgeführten Reaktionssystems werden die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Elementarreaktionen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt und die entstehenden Produkte untersucht. Die experimentellen Methoden zur Untersuchung der Kinetik von Radikalen haben sich in den

letzten Jahrzehnten stark verändert. Bis Ende der 70er Jahre wurde fast ausschließlich versucht, aus Endproduktanalysen auf die schnell ablaufenden Radikalreaktionen zurückzuschließen. Mit der Entwicklung der Lasertechnik erfolgte der Wechsel hin zu Echtzeitmessungen, die die direkte Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten ermöglichen. Mit laserspektroskopischen Methoden können sowohl die Konzentrationen der stabilen Reaktanten als auch die der kurzlebigen instabilen Zwischenstufen verfolgt werden. Die Konzentrationen dieser instabilen Zwischenstufen sind jedoch so gering, dass man ihren Anteil häufig in Teilen von Milliarden (ppb = parts per billion) angibt. Daher sind Nachweismethoden erforderlich, die nicht nur durch eine hohe Zeitauflösung, sondern auch durch eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit charakterisiert sind.

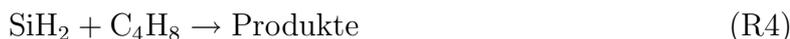
Die **Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS)** ist eine empfindliche spezifische Nachweismethode. Sie ist eine hochsensitive Absorptionstechnik, die sich für den quantitativen Nachweis reaktiver Spezies bis in den ppb-Bereich eignet. Die hohe Empfindlichkeit der Methode basiert unter anderem darauf, dass durch den Einsatz von hochreflektierenden Spiegeln Absorptionslängen von mehreren Kilometern erreicht werden können. Das Verfahren wird im Gegensatz zu Emissionstechniken, wie der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF), nicht von Lösch-Prozessen (Quenching) beeinträchtigt und eignet sich daher besonders zur Untersuchung druckabhängiger Reaktionen. Die CRDS nutzt die große Absorptionsweglänge eines Laserpulses, der in einem optisch stabilen Resonator hoher Güte eingekoppelt wird. Aufgrund der hohen Reflektivität der Spiegel wird der Laserstrahl hin und her reflektiert. Die zeitliche Abnahme der Intensität wird mit einem Detektor gemessen und kann somit mit einem Digitalspeicheroszilloskop aufgenommen werden. Das Signal wird in einem Computer gespeichert und durch eine nichtlineare Anpassung wird die Abklingzeit des exponentiellen CRD-Signals bestimmt.

Die Anwendung der CRDS für kinetische Messungen wurde im Jahr 1993 erstmals von der Gruppe von Lin *et al.* vorgestellt, die die Kinetik der Reaktion von Phenyl- [18, 19] und Aminoradikalen [20] mit Detektionswellenlängen im sichtbaren Bereich untersucht haben. Im Folgenden untersuchten Atkinson und Hudgens [21, 22] die Reaktionen von Ethyl- und Propargylradikalen und weiteten die Methode damit auf die Anwendung im UV-Bereich aus. Bei all diesen Messungen waren die Lebensdauer der detektierten Spezies viel länger als die Ringdown-Zeiten. Daher konnten die Konzentrationen der detektierten Spezies während der Ringdown-Zeit als konstant angenommen werden, und die kompletten Konzentration-Zeit-Profile konnten durch Variation der Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Probelaser erhalten werden.

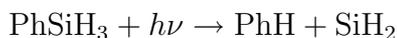
Bei schnellen Reaktionen, die auf derselben Zeitskala wie der Ringdown stattfinden, kommt es hingegen zu einer zeitlichen Überlappung des Ringdowns mit dem Konzentration-Zeit-Profil der nachgewiesenen Spezies. Der Ringdown wird somit nicht exponentiell, was die Ermittlung der kinetischen Information aus dem Ringdown-Profil erschwert. Für diesen Fall entwickelten Brown *et al.* [23] das sogenannte *Simultaneous Kinetics and Ringdown Model*, SKaR-Modell, um auch unter diesen Bedingungen Geschwindigkeitskonstanten aus den gemessenen nicht-exponentiellen Zeitprofilen zu extrahieren [23]. Kürzlich wendeten auch Czyżewski *et al.* [24] und Yalin *et al.* [25] das Modell an, um CH-Radikale und  $N_2^+$ -Ionen in Plasmenentladungen zu untersuchen. Allerdings muss man bei der Anwendung des SKaR-Modells zur Detektion kleiner Radikale Vorsicht walten lassen. Beim Einsatz von CRDS mit konventionellen gepulsten Farbstofflasern kommt es nämlich sehr oft vor, dass die Linienbreite des Nachweislasers vergleichbar oder größer als die Linienbreite der absorbierenden Spezies ist. In diesem Fall unterliegen die unterschiedlichen Frequenzanteile des Laserprofils in der Cavity unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten und klingen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ab. Man erhält daher auch bereits ohne Reaktion multi-exponentielle Ringdown-Signale (Bandbreiteneffekt). Obwohl theoretische Beschreibungen und praktische Beispiele für den Bandbreiteneffekt bereits veröffentlicht wurden [26, 27, 28, 29], wurde bisher nicht detailliert über eine effektive Methode zur Entfaltung dieses Effekts und der Konzentrationsänderung bei der Anwendung der CRDS zur Messung schneller Reaktionen berichtet.

### 1.3 Ziele der vorliegenden Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten bei Zimmertemperatur der folgenden Reaktionen:



Die Untersuchungen wurden in einer neu aufgebauten CRD-Apparatur durchgeführt. Zur Erzeugung von  $\text{SiH}_2$  diente Phenylsilan als Vorläufermolekül:



Außerdem wurde das SKaR-Modell so erweitert, dass der Bandbreiteneffekt berücksichtigt werden kann (*extended SKaR*). Es wurde überprüft, ob dieses Modell eine hinreichend ge-

naue Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten schneller Reaktionen ermöglicht. Das Verfahren wurde erstmals am Beispiel der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{O}_2$  angewandt und anschließend die Druckabhängigkeit der Reaktionen von  $\text{SiH}_2$  mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Ethen, Propen und *trans-Buten*) untersucht. Die experimentellen Fall-Off-Kurven wurden nach dem Troe-Formalismus [30, 31, 32] in der  $F_c$ -Darstellung angepasst und somit Hochdruckgrenzwerte der Reaktionen ermittelt.

# Theoretischer Teil

## 2 Cavity-Ringdown-Spektroskopie

Die Cavity Ringdown-Spektroskopie ist ein Messverfahren, das auf dem Prinzip der Absorptionsspektroskopie beruht. Die hohe Empfindlichkeit wird dadurch hervorgerufen, dass die Messzelle durch hochreflektierende Spiegel begrenzt ist. Wird ein kurzer Lichtpuls durch einen der Spiegel in die Cavity eingekoppelt, wird er hin und her geworfen, so dass effektive Absorptionslängen von etwa 100 km erreicht werden können.

### 2.1 Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie basiert auf der Schwächung elektromagnetischer Strahlung beim Durchlaufen eines absorbierenden Mediums. Das Ausmaß der Absorption hängt dabei von der Art der Spezies, der Frequenz des Lichtes und den externen Bedingungen wie der Temperatur und dem Druck ab. Die Absorption wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben,

$$I = I_0 \exp(-\sigma l n), \quad (2)$$

wobei  $I_0$  und  $I$  die Intensitäten des einfallenden bzw. durchgelassenen Lichtes sind. Die hervorgerufene Intensitätsminderung hängt von der Teilchendichte  $N$  und dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  des absorbierenden Mediums und der Länge der Absorptionsstrecke ab. Das Produkt aus Teilchendichte und Absorptionsquerschnitt wird auch als Absorptionskoeffizient  $\alpha = \sigma N$  bezeichnet und ist nach Gleichung (2) gegeben als

$$\alpha = \frac{1}{L} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right). \quad (3)$$

Bei kinetischen Untersuchungen ist es meist wichtig eine möglichst empfindliche Nachweismethode einzusetzen. Dadurch kann bei der Untersuchung einer einzelnen Elementarreaktion die Reaktantkonzentrationen so niedrig gewählt werden, dass eine direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten frei von Störeinflüssen von Sekundärreaktionen gelingt. Die minimale Absorption ist durch die kleinste Intensitätsänderung, die gemessen werden kann, begrenzt.

Bei kleinen Absorptionen kann die Exponentialfunktion in Gl. (2) in eine Reihe entwickelt werden

$$\exp(-\alpha L) = 1 - \alpha L \quad (\alpha \ll 1). \quad (4)$$

Bei Substitution der Gleichung (4) in Gleichung (2) wird ein vereinfachter Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten erhalten:

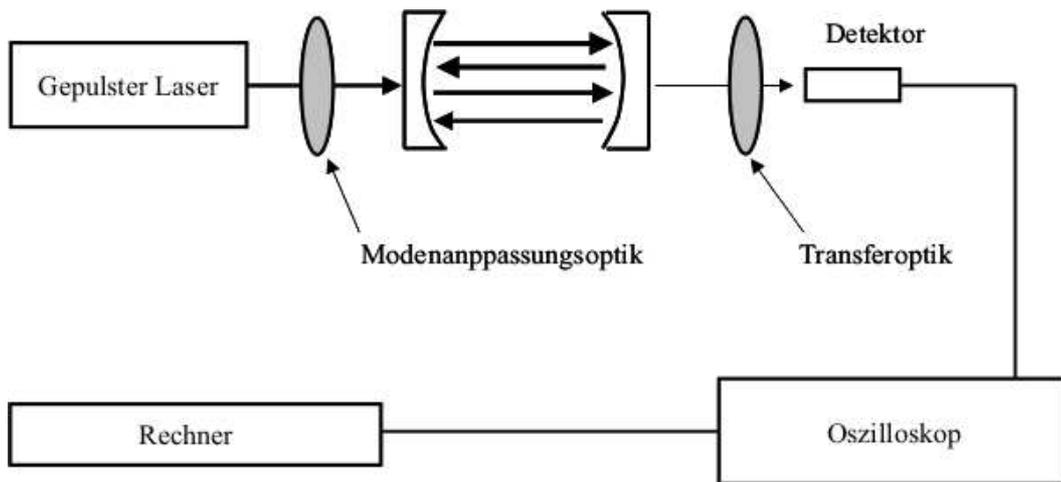
$$\alpha = \frac{I_0 - I}{I_0 L} = \frac{\Delta I}{I_0 L}. \quad (5)$$

Es ist offensichtlich, dass die Nachweisgrenze durch die Intensitätsschwankung des Nachweislichtes bestimmt ist. Außerdem ist eine Verlängerung des Absorptionsweges günstig, da hierdurch nach Gleichung (5) das gemessene Absorptionssignal erhöht wird. Hier ist die Laserspektroskopie, bei der aufgrund der geringen Divergenz der Laserstrahlung Vielfachreflektionszellen, wie zum Beispiel die White-Zelle [33] und Herriott-Zelle [34] realisiert werden können, von Vorteil. Kommerzielle moderne Zellen, die auf dem Prinzip der Herriott-Zelle basieren, können Absorptionslängen von 100 m und mehr erreichen [35].

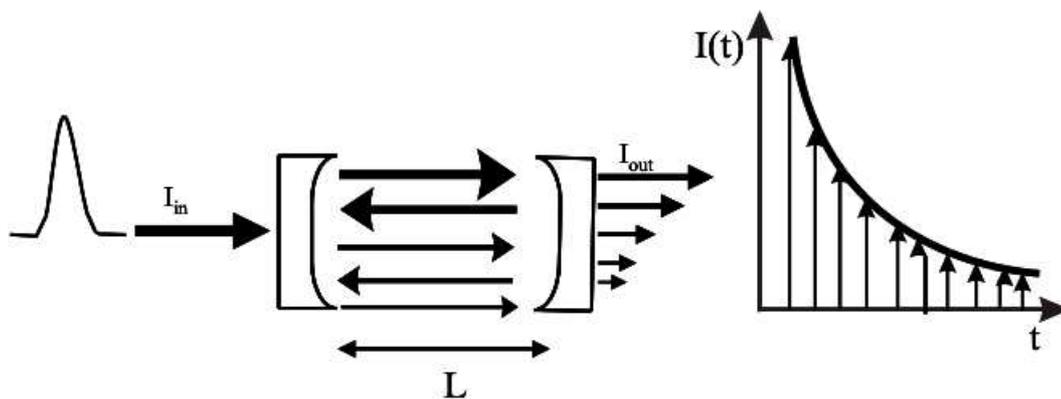
## 2.2 Grundlagen der CRDS mit gepulsten Lasern

### 2.2.1 Funktionsprinzip der CRDS

Der schematische Versuchsaufbau der Cavity-Ringdown-Spektroskopie ist in Abbildung (2) skizziert. Die prinzipiellen Komponenten sind ein gepulster durchstimmbarer (schmalbandiger) Laser als Nachweislaser, ein Linsensystem mit einem räumlichen Filter (Pinhole) zur Modenanpassung, ein stabiler optischer Resonator und ein Detektor. Der Resonator ist durch zwei hochreflektierende Spiegel begrenzt, die gleichzeitig als Messzellenfenster dienen. Der modenangepasste Laserpuls wird durch einen der beiden Spiegel eingekoppelt und aufgrund der hohen Reflektivität der Spiegel viele tausende Male in der Cavity hin und her reflektiert. Befindet sich im Probenraum zwischen den beiden Spiegeln keine absorbierende Spezies, verringert sich die transmittierte Intensität des Pulses hinter dem zweiten Resonatorspiegel neben geringen Beugungsverlusten insbesondere durch die Transmissionsverluste. Bei jeder Reflexion wird ein kleiner Bruchteil der Intensität aus dem Spiegel ausgekoppelt, die hinter dem Spiegel mit einem sensitiven Photodetektor erfasst wird. Insgesamt kommt es zu einem schrittweisen Intensitätsabfall in der Cavity. Befindet sich nun eine absorbierende Spezies in der Cavity, die dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht, nimmt die Lichtintensität beim einzelnen Umlauf durch die Probe zusätzlich durch Absorption des Mediums ab.



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau der Cavity-Ringdown-Spektroskopie.



**Abbildung 3:** Prinzip der CRD-Technik. Gezeigt ist das exponentielle Verhalten des Ausgangssignals, wenn ein Puls mit der Intensität  $I_{in}$  in einer stabilen Cavity eingekoppelt wird. Die Abklingkonstante beinhaltet die Information über die Cavity-Verluste.

### 2.2.2 Mathematische Beschreibung des Signalverhaltens der CRDS

Wird ein schmalbandiger Laserpuls mit der Intensität  $I_{in}$  in eine stabile Cavity der Länge  $L$  eingekoppelt, wie in Abbildung (3) schematisch dargestellt, hat der erste Puls, der aus der Cavity transmittiert wird, die Intensität

$$I_0 = I_{in} T^2 \exp(-\alpha L), \quad (6)$$

wobei  $T$  der Transmissionskoeffizient der Spiegel ist ( $T + R_e = 1$ ). Zur einfachen mathematischen Behandlungen werden dem effektiven Reflektivitätskoeffizienten  $R_e$  der Spiegel zusätzliche Verluste in der Cavity wie Rayleigh-Streuung und Beugung hinzugerechnet. Nach  $n$  Umläufen (*round trip*) in der Cavity wird der transmittierte Puls um den Faktor

$R^{2n}\exp(-2n\alpha L)$  abklingen. Die Pulsintensität beträgt also

$$\begin{aligned} I_n &= I_0 R^{2n} \exp(-2n\alpha L) \\ &= I_0 \exp(2n[\ln R - \alpha L]). \end{aligned} \quad (7)$$

Die Einhüllende der Intensität des transmittierten Lichtes ist eine kontinuierliche Funktion. Mit  $t = 2nL/c$ . Bei hoher Reflektivität der Spiegel ( $R \approx 1$ ) gilt außerdem in guter Näherung  $\ln(R) \approx R - 1$ , so dass

$$\begin{aligned} I(t) &= I_0 \exp(-[\frac{c \ln R}{L} + c\alpha]t) \\ &= I_0 \exp(-[\frac{c(R-1)}{L} + c\alpha]t). \end{aligned} \quad (8)$$

Die durch den Detektor nachgewiesene Signalintensität ist dann:

$$I(t) = I_0 \exp(-\frac{t}{\tau}). \quad (9)$$

Hier ist  $\tau$  die Abklingzeit (*ring down time*) und  $1/\tau$  die Abklingkonstante. Aus den Gleichungen (8) und (9) ergibt sich:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + c\alpha. \quad (10)$$

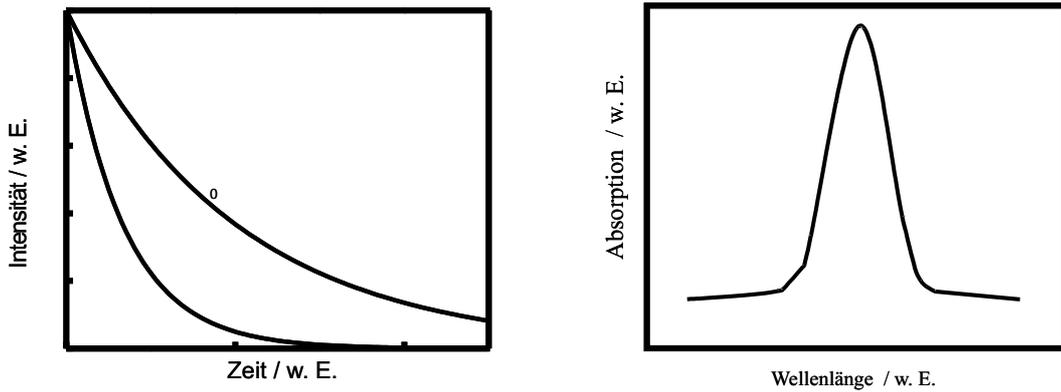
$\tau_0$  ist die Abklingkonstante der leeren Cavity, also bei Abwesenheit eines Absorbers, die durch die Länge der Cavity und die Reflektivität der Spiegel bestimmt ist:

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}. \quad (11)$$

Kombiniert man die Gleichungen (10) und (12), lässt sich daher das Produkt  $\alpha L$  aus dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und der Länge  $L$  der absorbierenden Spezies bestimmen. Man erhält dann

$$\alpha L = (1-R) \frac{\tau_0 - \tau}{\tau}. \quad (12)$$

Die Abklingzeit des CRDS-Signals ist somit umgekehrt proportional zum Absorptionskoeffizienten. In Abbildung 4 sind zwei Abklingzeiten bei unterschiedlichen Wellenlängen dargestellt. Die Abklingzeit  $\tau$  ist deutlich kürzer als  $\tau_0$  aufgrund einer Absorption eines Mediums bei einer gegebenen Wellenlänge  $\lambda$ . Wird der Laser über verschiedene Wellenlängen durchgestimmt und für einzelne Wellenlängen die Abklingzeiten gemessen, so ist man in der Lage ein Absorptionsspektrum gemäß Gl. (12) darzustellen. Bei der CRDS ist somit die Absorptionslänge wesentlich länger als bei den konventionellen Absorptionsspektroskopie-Methoden. Tabelle (1) zeigt exemplarisch die effektiven Absorptionslängen als Funktion der Spiegelreflektivität. Ein weiterer Vorteil der CRDS ist,



**Abbildung 4:** Bestimmung der Absorption bei einer Wellenlänge aus den Abklingzeiten.

**Tabelle 1:** Effektive Absorptionslänge als Funktion der Reflektivität der Spiegel.

Reflektivität	(1-R)	$\tau_0 / \mu\text{s}$	Zahl der Umläufe in der Zeit $\tau_0$	$c\tau_0 / \text{km}$
99.9	0.001	3.33	500	1
99.99	0.0001	33.33	5000	10
99.995	0.00005	66.6	10000	20
99.999	0.00001	333	50000	100

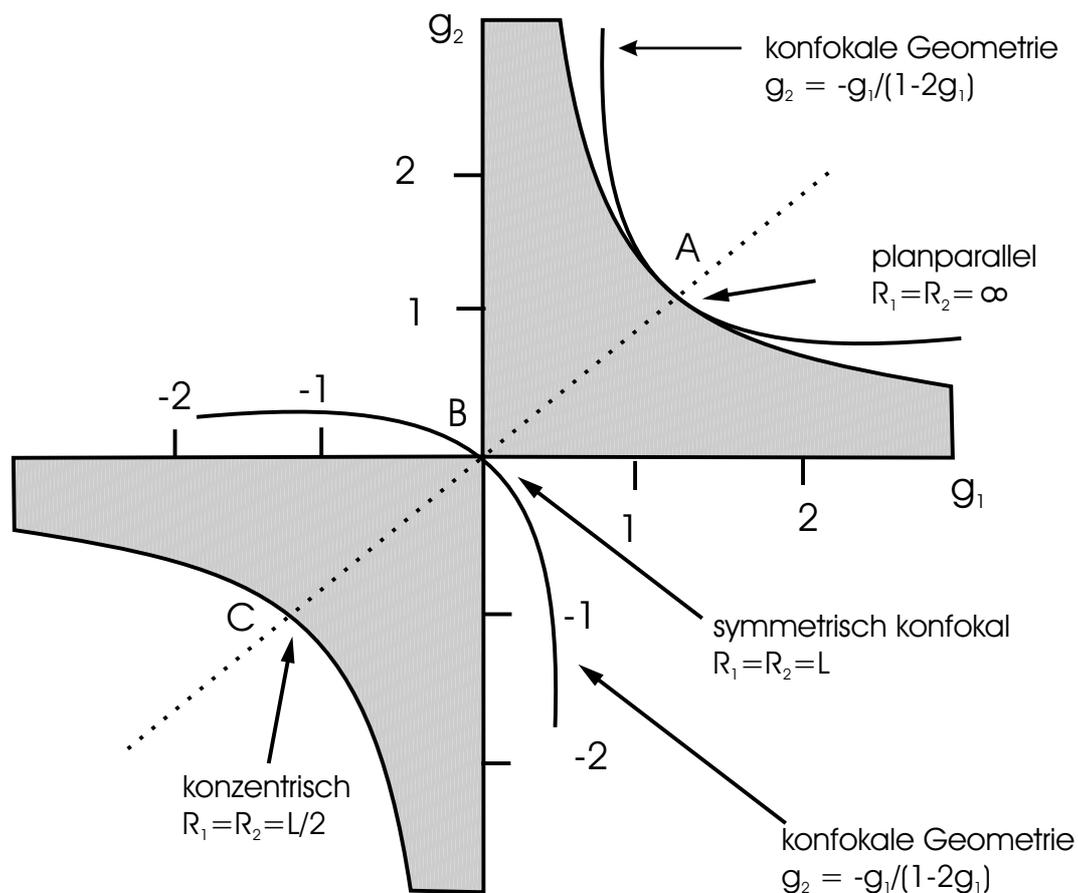
dass im Gegensatz zur konventionellen Absorptionstechnik nicht direkt die Absorption als Intensitätsverlust gemessen wird. Vielmehr wird die Zeitkonstante  $\tau$  bestimmt, die von Schuss zu Schuss des Lasers dieselbe ist. Diese Überführung von der Intensitätsdomäne in die Zeitdomäne macht die CRDS im Gegensatz z.B. zur LIF-Technik weitgehend immun gegen Intensitätsfluktuation des Lasers [36].

### 2.2.3 Der optische Resonator

Für einen stabilen Resonator (Cavity) mit identischen Spiegeln (gleicher Durchmesser und gleicher Krümmungsradius) muss die Stabilitätsbedingung

$$0 < g^2 < 1. \quad (13)$$

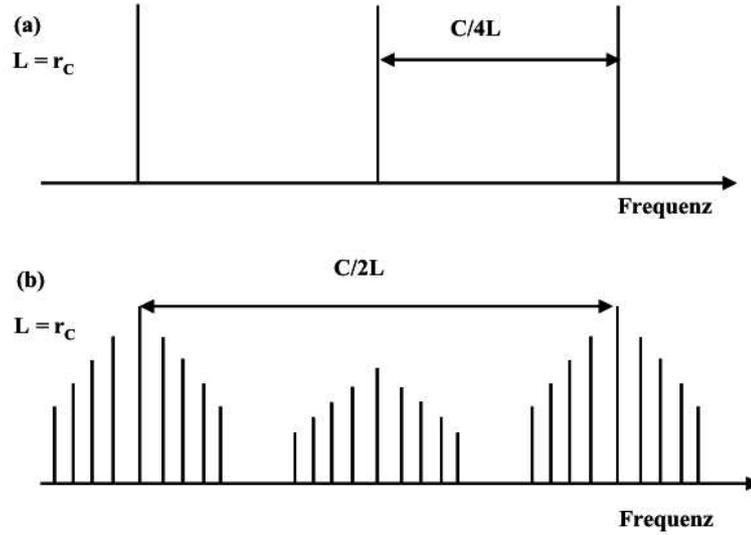
erfüllt sein [37]. Hier ist  $g = 1 - L/r_c$ , wobei  $L$  die Länge des Resonators und  $r_c$  der Krümmungsradius der Spiegel ist. Abbildung (5) zeigt ein entsprechendes Stabilitätsdiagramm. Einige der aufgeführten Resonatoren liegen auf der Grenze des Stabilitätsbereiches. Sie werden als metastabil bezeichnet. Die schraffierte Oberfläche stellt die Stabi-



**Abbildung 5:** Stabilitätsdiagramm optischer Resonatoren mit den Krümmungsradien  $R_1$  und  $R_2$ . Die schraffierten Bereiche geben die  $g$ -Werte der stabilen Resonatoren an. Die Schnittpunkte A, B und C stellen die Fälle eines planparallelen, symmetrisch konfokalen und konzentrischen Resonatoren dar.

litätsdomäne eines gegebenen Resonators dar. Der ebene Resonator ( $R = \infty$ ) ist hiernach nicht stabil. In ihm kann sich aufgrund der Beugungsverluste keine stabile Gauss-Mode aufbauen. Die Beugungsverluste bei instabilen Resonatoren sind wesentlich größer als bei den stabilen Resonatoren [38]. Der von uns verwendete Resonator mit einer Länge von 1 m und Spiegeln mit einem Krümmungsradius von 6 m ist als symmetrisch bezeichnet ( $g^2 = 0.69$ ).

Hinsichtlich der Grenzbedingungen kann nur das Licht, dessen Eigenfrequenzen den Resonator-Moden entsprechen, eingekoppelt werden und innerhalb des optischen Resonators propagieren. Diese Eigenfrequenzen der verschiedenen Moden entsprechen den stehenden Wellen des Resonators. Das eingekoppelte Licht kann als Superposition von longitudinalen und transversalen Moden beschrieben werden [38]. Die Eigenfrequenzen



**Abbildung 6:** (a): Frequenzspektrum eines konfokalen Resonators. Die longitudinalen und transversalen Moden sind entartet. (b): Frequenzspektrum eines nicht-konfokalen Resonators. Die Entartung ist aufgehoben, so dass ein Quasikontinuum entsteht.

eines stabilen konfokalen Resonators ( $r_c = L$ ) sind durch

$$\nu = \frac{c}{2L} \left( q + \frac{1}{2}(m + n + 1) \right) \quad (14)$$

gegeben. Dabei ist  $q$  der longitudinale Modenindex,  $m$  und  $n$  sind die transversalen Modenindizes [38, 39]. Moden mit  $m = n = 0$  heißen Fundamentalmoden oder auch axiale Moden. Die Fundamentalmoden haben ein radial-symmetrisches Gauß'sches Intensitätsprofil. Man sieht, dass die Frequenzen der transversalen Moden mit  $q = q_1$  und  $m + n = 2q_2$  mit denen der axialen Moden  $q = q_1 + q_2$  zusammenfallen. Sie sind daher entartet. Der Frequenzabstand zweier benachbarter transversaler Moden  $\text{TEM}_{qmn}$  und  $\text{TEM}_{qm(n+1)}$  oder  $\text{TEM}_{q(m+1)n}$  ist

$$\delta\nu_{trans} = \frac{c}{4L}, \quad (15)$$

während für den Abstand zweier longitudinaler Moden mit  $q = q_1$  bzw.  $q = q_1 + 1$

$$\delta\nu_{long} = \frac{c}{2L} \quad (16)$$

gilt (Abb. 6). Das Modenspektrum der Cavity kann signifikante Effekte auf die CRD-Messungen haben. Wenn die Bandbreite des Nachweislasers schmäler als der Frequenzabstand zweier benachbarter Moden ist, ist ein kontinuierliches Durchstimmen des Lasers nicht mehr möglich, da eine Absorptionslinie zwischen den Moden möglicherweise nicht detektiert werden kann.

Weicht der Spiegelabstand  $L$  vom Krümmungsradius  $r_c$  der Spiegel ab, so wird die Entartung aufgehoben. Man erhält dann für das Frequenzspektrum

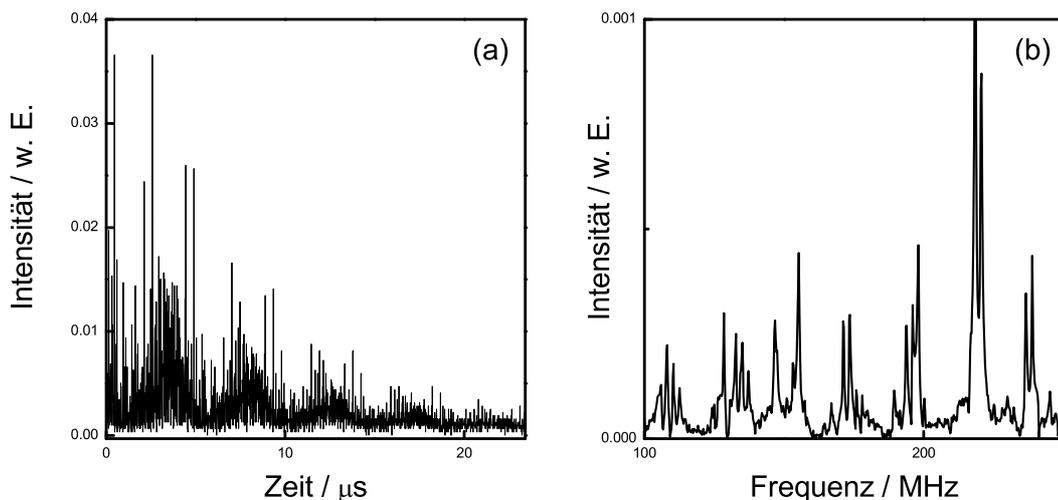
$$\nu = \frac{c}{2L} \left[ q + \frac{1}{2}(m + n + 1) \left( 1 + \frac{4}{\pi} \arctan\left(\frac{L - r_c}{L + r_c}\right) \right) \right]. \quad (17)$$

Der Vorteil dieser Geometrie ist eine sehr dichte Modenstruktur des Resonators [40]. Der Kontinuum-Fall kann experimentell erreicht werden, indem eine Modenanpassung nicht verwendet wird bzw. durch die Anwendung eines stabilen nichtkonfokalen Resonators. Weiterhin kann der Kontinuum-Fall ebenfalls erreicht werden, wenn das Verhältnis des Spiegelradius zur Länge des Resonators nicht zu klein ist, um den Verbleib der transversalen Moden innerhalb des Resonators zu gewährleisten.

Die Nachteile hingegen liegen darin, dass die Raumaufösung der CRDS aufgrund der räumlichen Ausdehnung der transversalen Moden beeinträchtigt wird [41, 42]. Ein weiterer Nachteil ist die Empfindlichkeit der CRDS, die durch die genaue Bestimmung des Ringdowns begrenzt ist [43, 44]. Die hohe Nachweisgrenze wird allerdings nur bei der Anregung einer Einzel-Mode („*single mode*“) erreicht.

#### 2.2.4 Mode-beating Effekt

Das elektromagnetische Feld in einer stabilen Cavity kann gemäß (Gl.14) bzw. (17) durch eine Superposition von Eigenmoden  $TEM_{qmn}$  beschrieben werden. Wenn die Orthogonalität zwischen den transversalen Moden nicht mehr erhalten bleibt, was dann der Fall ist, wenn das Licht nicht richtig in die Cavity eingekoppelt ist, können höhere transversale Moden als  $TEM_{00}$  angeregt werden. Diese Moden werden bei unterschiedlichen Frequenzen als die Grundmode  $TEM_{00}$  (154 MHz für unsere Cavity) liegen. Diese dicht benachbarten Moden erzeugen ein *mode-beating* bei der Frequenz  $1/\Delta\nu$  und erscheinen auf der gleichen Zeitskala wie der *Ringdown* [43]. Das erschwert eine genaue Anpassung der Ringdown-Abklingzeiten. Höhere transversale Moden (*Continuum mode approach*) können außerdem die räumliche Auflösung beeinträchtigen, da sie eine räumliche Ausdehnung zur Folge haben. Abbildung (7) zeigt deutlich den Effekt einer nicht gut justierten Cavity. Höhere transversale Moden, die zwischen den fundamentalen Moden liegen, können angeregt werden. Für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau des gepulsten Lasersystems ist in Abb. (8) das gemessene Modenspektrum des nicht optimal justierten CRD-Resonators dargestellt. Meijer *et al.* [40] haben jedoch gezeigt, dass höhere transversale Moden gezielt angeregt werden können, um die „Gartenzaun“-Natur des Cavity-Spektrums zu eliminieren. Dabei wurde der Laser leicht divergent in den Resonator eingekoppelt. Die Technik



**Abbildung 7:** (a): Einhüllendes Signals einer nicht gut justierten Cavity. Zu beobachten sind die Oszillation des Signals.

(b): CRD-Moden eines nicht gut justierten Resonators. Das Ausgangssignal wurde mit Hilfe einer schnellen Diode und ohne Filter erfasst.

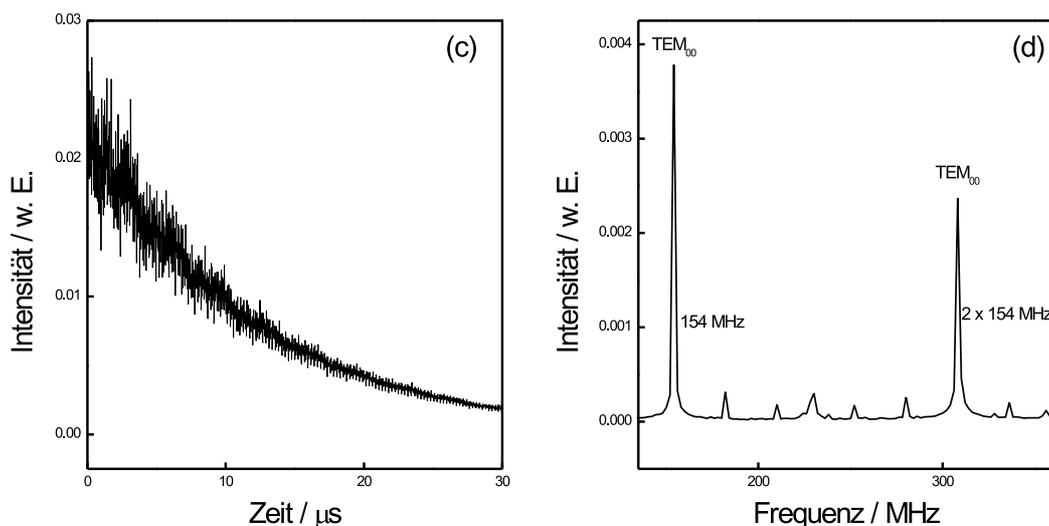
wird als Kohärente Cavity-Ringdown-Spektroskopie bezeichnet. Lehmann und Romanini [39] nutzen hingegen aus, dass man die hohe spektrale Auflösung verbessern kann, wenn der Modenabstand der Cavity größer als die Bandbreite des Lasers ist. Die Länge der Cavity muss besonders genau kontrolliert werden, um einen Drift der Moden zu vermeiden. Diese Experimente sind in den Arbeiten von van Zee *et al.* [44] ausführlich beschrieben.

### 2.2.5 Die hochreflektierenden Cavity-Spiegel

Die hohe Reflektivität der Resonator-Spiegel wird durch das Aufbringen einer Vielzahl von dielektrischen Schichten auf die Spiegelsubstrate erzielt. Der Brechungsindex und die Dicke der aufgetragenen Schichten werden so gewählt, dass die Reflexion des Lichts an den planparallelen Grenzflächen konstruktive Interferenzen erzeugt. Solche Spiegel haben ganz erheblich zur Entwicklung der Lasertechnologie beigetragen [45, 46]. Nach der Fresnel-Formel ergibt sich das Reflexionsvermögen  $R$  einer Grenzschicht zu

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2. \quad (18)$$

Um eine hohe Reflektivität zu erreichen, muss die Differenz zwischen den Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  möglichst groß sein. Außerdem kann das Reflexionsvermögen erhöht werden, indem mehrere Schichten auf die Substrate aufgebracht werden. Hochreflektierende Spiegel bestehen häufig aus mehr als 30 absorptionsarmen Einzelschichten. Durch die



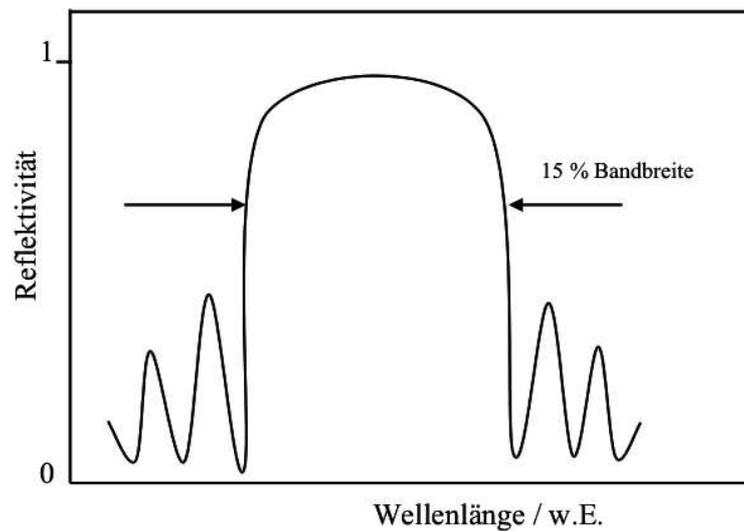
**Abbildung 8:** Gemessene Modenstruktur der Ringdown-Cavity. Der intensive Peak stellt die fundamentale Mode bei 154 MHz dar. Die etwas schwächeren Peaks gehören zu höheren transversalen Moden.

Verwendung vieler Schichten mit abwechselnd kleinem und größerem  $n$  kann man durch geeignete Wahl der Schichtdicken Reflexionswerte bis  $R \geq 99.99$  erreichen, die gleichzeitig breitbandig reflektieren. Viele Spiegel weisen über einen größeren Wellenlängenbereich (meistens 15 % der Gesamtbandbreite) ein konstantes Reflektionsvermögen auf. Abb. (9) stellt schematisch eine Reflexionskurve  $R(\lambda)$  eines typischen hochreflektierenden Spiegels dar. Die in dieser Arbeit verwendeten Spiegel sind bei 610 nm vom Hersteller (*Los Gatos*) mit einer Reflektivität von  $R = 99.995\%$  spezifiziert.

### 2.3 Nicht-exponentielles Verhalten der Ringdown-Signale

Eine der Schwierigkeiten bei der CRD-Spektroskopie ist die spektrale Auflösung. Dadurch, dass der Laser mehrere Moden der Cavity anregt, wird die spektrale Auflösung durch die Bandbreite des Lasers und nicht durch die Breite der Cavity-Moden bestimmt. Das Ausgangssignal ergibt sich aus der Überlagerung der Abklingzeiten der einzelnen Moden. Oft ist die molekulare Absorptionslinie schmäler als die typische Auflösungsgrenze der konventionell gepulsten CRDS. Deshalb stellen die Eigenschaften der Cavity einige Anforderungen dar. Für eine genauere Untersuchung der durch die Cavity transmittierten Laserenergie muss vor allem das Frequenzverhalten der Cavity detailliert diskutiert werden [41, 47].

Beim Einsatz gepulster Laser für die CRDS müssen mehrere Voraussetzungen erfüllt



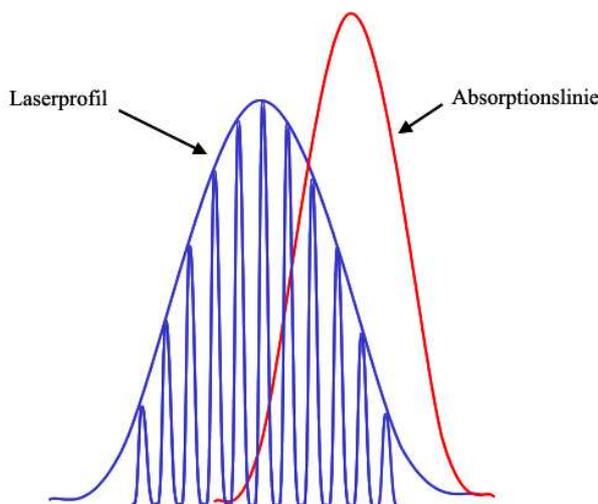
**Abbildung 9:** Reflektivität  $R$  der CRD-Spiegel als Funktion der Wellenlänge.

sein. Das Verhältnis der Intensität zwischen eingestrahelter und transmittierter Laserenergie ist sehr klein und wird durch die Eigenschaften der Spiegel bestimmt. Außerdem hängt es auch von der Dauer des Laserpulses ab, vorausgesetzt, dass dieser länger als die Zeit für einen Umlauf ( $t_r$ ) in der Cavity ist. Hier müssen verschiedene Zeitkonstanten in Betracht gezogen werden: Die Relaxationszeit der absorbierenden Spezies  $T_2$  (aus homogenen und inhomogenen Verbreiterungsmechanismen), die Pulslänge  $t_p$ , die Umlaufzeit  $t_r$  und die Abklingzeit  $\tau$ . Die Zeit- und die Frequenzdomäne gehen durch Fourier-Transformation ineinander über.

### Fall $T_2 \ll t_p$

Ist die Relaxationszeit wesentlich kleiner als die Pulsdauer, d.h.  $\Delta\nu_{abs} \gg \Delta\nu_{Laser}$ , so wird die absorbierende Spezies eine quasi-kontinuierliche Welle erfahren. Hier müssen zwei Grenzfälle unterschieden werden:

- Für Pulse, deren Kohärenzlänge kleiner als die Umlaufzeit ( $t_p \ll t_r$ ) sind, besteht das Ringdown-Signal aus einer Reihe von Pulsen, deren Amplituden exponentiell mit der Zeit abklingen. Ein zeitlicher Überlapp der einzelnen Pulse innerhalb der Cavity findet nicht statt (keine Modenbildung). Die Transmission ist frequenzunabhängig und hängt ausschließlich von der Transmission der Spiegel ab [41].
- Für Pulslängen, deren Kohärenzzeiten hingegen länger als die Umlaufzeit ( $t_p > t_r$ ) sind, erzeugt die Cavity einen signifikanten Pulsüberlapp, der zu konstruktiven oder destruktiven Interferenzen führen kann. Man beobachtet einen quasi-kontinuierlichen zeitlichen



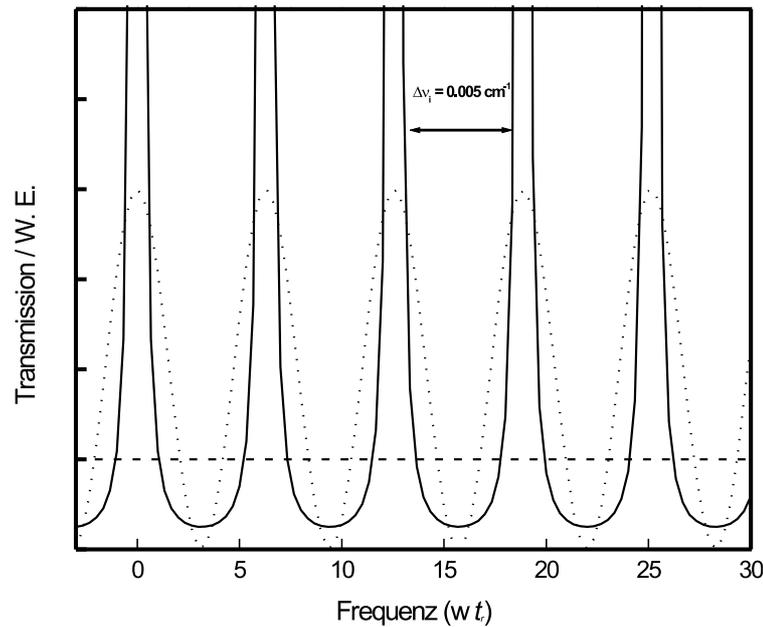
**Abbildung 10:** Schematische Darstellung des Bandbreiteneffektes. Die Moden, die sich auf der linken Flanke befinden, zerfallen langsamer als solche der rechten Flanke (Bandbreiteneffekt). Man erhält ein multi-exponentielles Ringdown-Signal.

Abfall der transmittierten Intensität. Werden mehrere longitudinale Resonatormoden angeregt, so ist diesem exponentiellen Abfall ein Schwebungssignal überlagert, das durch Interferenz zwischen den Moden entsteht und von den relativen Phasen zwischen den Moden abhängt. Da diese relativen Phasen von Puls zu Puls variieren, wird bei einer elektronischen Mittelung über viele Pulse das Schwebungssignal ausgewaschen, und man beobachtet wieder einen exponentiellen Abfall. Um eine Absorptionslinie nicht zu verfehlen, muss in diesem Fall die Absorptionsbreite einer absorbierenden Spezies größer als der Abstand zweier benachbarter Moden sein.

### Fall $T_2 \gg t_p$

Ist die Relaxationszeit der absorbierenden Spezies hingegen größer als die Pulsdauer. Das ist dann der Fall, wenn die Absorptionslinienbreite gleich oder schmaler als die Bandbreite des Lasers ist. So sind die Absorptionskoeffizienten der einzelnen angeregten Moden unterschiedlich groß. Die Moden nahe der Absorptionsfrequenz zerfallen schneller, als solche, die sich auf der Flanke befinden (Bandbreiteneffekt). Das resultierende Ringdown-Signal ist nicht mehr monoexponentiell. Ein Fit mit einer einfachen Exponentialfunktion führt bei der Bestimmung der Abklingzeiten  $\tau$  zu Ungenauigkeiten. Abbildung (10) zeigt deutlich diesen Effekt. Hier müssen jedoch ebenfalls zwei Fälle unterschieden werden:

- Ist  $T_2 \gg t_r$ , so werden die Spezies mit einer Reihe von Pulsen in der Zeit  $T_2$  wechselwirken. Das Spektrum dieser Sequenz ist durch das Produkt eines einzigen Pulses mit einem



**Abbildung 11:** Berechnete Transmission einer optischen Cavity als Funktion der Pulsfrequenz für unterschiedliche Pulslänge. Die Transmission ist auf  $T^2$  normiert.

(— —) Transmission für Pulse  $l_p < l_r$ . Hier ist  $l_r$  die Umlaufzeitlänge. ( $\cdots$ ) Transmission für Pulse  $l_p = 2l_r$ . Die durchgezogene Linie stellt die Transmission für Pulse, deren zeitliche Länge größer als die Ringdownzeit  $l_p > c\tau$  ist, dar.

periodischen Muster, welches der Modenstruktur ähnelt, beschrieben.

- Ist hingegen  $T_2 \ll t_r$ , das ist dann der Fall, wenn die Breite der Absorptionslinie größer als der Modenabstand ist, erfährt die absorbierte Spezies einen einzigen Puls in der Zeit  $T_2$  und absorbiert dabei einen Teil der Pulsbreite [41]. Der Einfluß unterschiedlicher Verhältnisse von Laserbandbreite zur Absorptionsbreite auf das Ausgangssignal wurden in [28, 41] ausführlich behandelt. Im Abschnitt 3.2.1 wird auf den Bandbreiten-Effekt näher eingegangen.

Ferner ist in Abbildung (11) das Spektralprofil der Cavity dargestellt, das mit Hilfe der Cavity-Transmissionsfunktion aus [41] berechnet ist. Hierzu beträgt die Pulsdauer 9 ns, während die Umlaufzeit des Pulses in der Cavity ungefähr eine Dauer von 6.6 ns hat. Der freie spektrale Bereich des Resonators ist somit  $0.005 \text{ cm}^{-1}$  (150 MHz).

In der Abbildung ist die Transmissionsfunktion der Cavity für drei verschiedene Grenzfälle gezeigt. Bei Pulsen, die kürzer als  $l_r$  sind, ist die Cavitytransmission nicht frequenzselektiv und hängt ausschließlich von der Transmission  $T$  ab. Hier verhält sich die Cavity nicht wie ein Kamm-Filter. Für Pulse, die länger als die Umlauflänge  $l_r$  sind,

nimmt die Transmission bei Frequenzen, die resonant mit der Cavity-Moden sind, zu. Bei Frequenzen, die nicht resonant sind, nimmt die Transmission hingegen ab [41]. Hier ist die Transmission durch eine Cosinus-Funktion gegeben, die das Modenspektrum der optischen Cavity für Pulse nähert, deren zeitliche Länge  $l_p$  länger als die Umlaufzeit sind.

### 3 Cavity-Ringdown-Spektroskopie zur Untersuchung der Kinetik chemischer Elementarreaktionen

Cavity-Ringdown-Spektroskopie eignet sich als quantitative Messmethode zur Untersuchung der Kinetik reaktiver Spezies, insbesondere solche, die nicht durch Fluoreszenzanregung leicht zugänglich sind. Außerdem erlaubt die hohe Empfindlichkeit der Methode, bei niedriger Konzentration der Spezies zu arbeiten, wodurch Nebenreaktionen unterdrückt werden. Bei allen kinetischen Messungen muss allgemein die Reaktionszeit deutlich langsamer sein als die Ringdownzeit. In diesem Fall wird die Konzentration in der Ringdownzeit als quasi-konstant angesehen. Durch Veränderung der Verzögerungszeit zwischen dem Anregungs- und Nachweislaser gelingt es dann, schrittweise das gesamte Konzentrations-Zeit-Profil der Spezies aufzunehmen [18].

Bei schnellen Reaktionen, die auf derselben Zeitskala wie der Ringdown selbst stattfinden, kommt es zu einer zeitlichen Überlagerung des Ringdown- und des Konzentration-Zeit-Profils der nachgewiesenen Spezies. Die Konzentration während der Ringdownzeit ist nicht mehr konstant und kann dadurch nicht mehr direkt aus der Zeitkonstante des Ringdowns ermittelt werden. Für diesen Fall haben Brown *et al.* die SKaR-Methode [23] entwickelt, um auch unter solchen experimentellen Bedingungen, Geschwindigkeitskonstanten aus den gemessenen nicht-exponentiellen Ringdown-Profilen zu extrahieren.

#### 3.1 Das SKaR-Modell (*Simultaneous Kinetics and Ringdown Model*)

Die mittlere Abnahme der Lichtintensität  $I$  entlang der x-Achse einer optischen Cavity, in dem eine absorbierende Spezies mit einer variablen Absorberkonzentration zugegen ist, kann beschrieben werden durch:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha \frac{L_A}{L} I - \frac{1-R}{L} I. \quad (19)$$

Hier sind  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient,  $L$  der Spiegelabstand und  $L_A$  die Absorptionslänge in der Cavity, in der der Absorber vorliegt.  $R$  ist die Reflektivität der Spiegel. Der erste Term der Gleichung beschreibt das Lambert-Beer'sche Gesetz und berücksichtigt somit die mittlere Intensitätsabnahme aufgrund der Absorption über die gesamte Cavity-Länge bei jedem Lichtdurchgang. Ist  $L_A/L$  kleiner als 1, ist der Absorber nicht auf der gesamten Resonatorlänge vorhanden. Der zweite Term fasst alle anderen Intensitätsverluste im

Resonator zusammen. Es ist der durchschnittliche Intensitätsverlust über die gesamte Resonatorlänge, der bei jeder Reflexion und Beugung an den Spiegel auftritt. Gleichung (19) ist bei hoher Güte des Resonators und kleinen Absorptionen eine sehr gute Näherung. Zur Vereinfachung wird im Folgenden  $L_A/L$  mit  $\alpha$  zu  $\alpha'$  zusammengefaßt.

Substituiert man in Gleichung (19)  $dx = cdt$  und  $1/\tau_0 = c(1 - R)/L$ , so ergibt sich:

$$\frac{dI}{I} = - \left( c\alpha't + \frac{1}{\tau_0} \right) dt. \quad (20)$$

Bei einer konstanten Absorberkonzentration gibt Gleichung (20) den einfach-exponentiellen Intensitätsabfall im konventionellen Ringdown-Experiment wieder

$$I(t) = I_0 \exp \left( -c\alpha' + \frac{t}{\tau_0} \right). \quad (21)$$

Ist nun  $\alpha$  eine Funktion der Zeit  $\alpha = \alpha(t)$  führt die Integration von Gleichung (20) zu

$$\ln \left( \frac{I(t)}{I_0} \right) = c \int_0^t \alpha(t) dt - \frac{t}{\tau_0} \quad (22)$$

und

$$I(t) = I_0 \exp \left[ -c\sigma \int_0^t N(t) dt - \frac{t}{\tau_0} \right]. \quad (23)$$

In den meisten Fällen wird im Experiment die Konzentration der detektierten Spezies mit erster Ordnung beziehungsweise pseudo-erster Ordnung abnehmen. Dann gilt

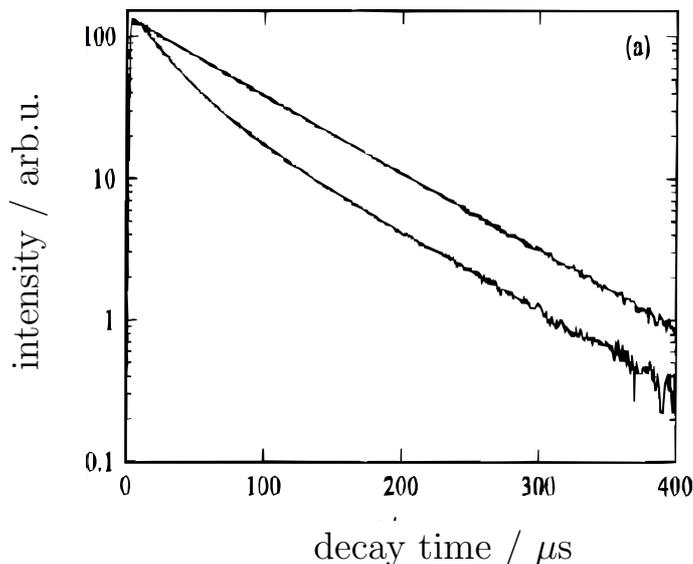
$$\alpha'(t) = \alpha'_0 \exp(-k't) \quad (24)$$

mit der Geschwindigkeitskonstante (pseudo)-erster Ordnung  $k'$  und den Absorptionskoeffizienten  $\alpha'_0$  zur Zeit  $t = 0$ . Damit wird Gleichung (23) zu

$$I(t) = I_0 \exp \left[ -\frac{c\alpha'_0}{k'} (1 - \exp(-k't)) - \frac{t}{\tau_0} \right]. \quad (25)$$

Durch Anpassen von Gleichung (25) an experimentelle Profile erhält man  $\alpha'_0$  und  $k'$ . Dabei wird  $\tau_0$  in separaten Experimenten ohne Absorber beziehungsweise bei einer Nachweiswellenlänge ohne Absorption (Hintergrundmessung) bestimmt. Abbildung (12) zeigt deutlich das nichtexponentielle Verhalten des CRD-Signals der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit  $\text{NO}$  für den Fall, dass die Linienbreite des Nachweislasers deutlich schmaler als die Linienbreite des Absorbers ist [23].

Entsprechende Gleichungen für eine Bildung der nachgewiesenen Spezies nach einem Zeitgesetz erster Ordnung beziehungsweise für eine darauf noch folgende Abnahme erster Ordnung finden sich bei Brown *et al.* wieder [23].

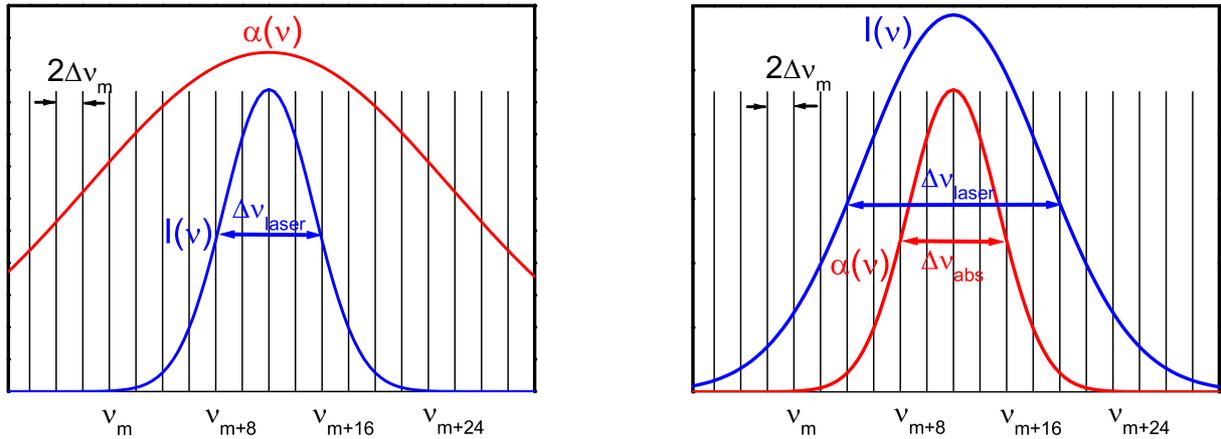


**Abbildung 12:** Ringdown-Profil der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit  $\text{NO}$  in Anwesenheit von  $\text{NO}$  (obere Kurve) und ohne  $\text{NO}$  aus der Arbeit von Brown *et al.*

## 3.2 Das eSKaR-Modell (*extended Simultaneous Kinetics and Ring-down Model*)

### 3.2.1 Der Bandbreiteneffekt

Das genaue zeitliche Verhalten des CRD-Signals wurde in den letzten Jahren mehrfach thematisiert [26, 27, 28]. Es lassen sich zwei wichtige Fälle, die in Abbildung (13) illustriert sind, unterscheiden, wobei das resultierende Ringdown-Signal von der Überlappung der angeregten Cavity-Moden mit der Absorptionslinie abhängt. Gezeigt sind schematische Darstellungen der molekularen Absorptionslinie  $\alpha(\nu)$ , des Laserlinienprofils  $I(\nu)$  und des longitudinalen Modenspektrums mit dem Modenabstand  $\Delta\nu_i$ . Für den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau (Cavity-Länge = 1 m, dopplerverbreitete Absorptionslinie des kleinen freien Radikals  $\text{SiH}_2$ ) ist der Modenabstand im Vergleich zur Absorptionslinienbreite als auch zur Laserbandbreite klein. Die Cavity wirkt auf den Laserpuls  $I(\nu)$  dabei wie ein Kamm-Filter.



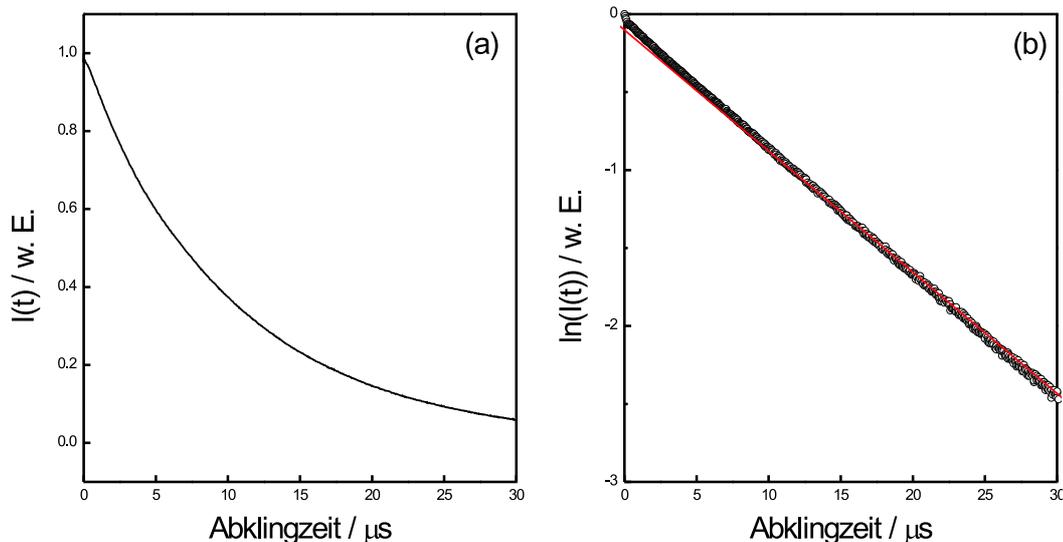
**Abbildung 13:** Schematische Darstellung des Bandbreiteneffektes. Links:  $\Delta\nu_{Laser} < \Delta\nu_{Abs}$ , rechts:  $\Delta\nu_{Laser} > \Delta\nu_{Abs}$ .  $I(\nu)$  = Linienprofil des Nachweislasers mit der Breite  $\Delta\nu_{Laser}$ ;  $\alpha(\nu)$  = Linienprofil der Absorptionslinie mit der Breite  $\Delta\nu_{Abs}$ .

**1. Fall ( $\Delta\nu_{abs} > \Delta\nu_{Laser}$ ):**

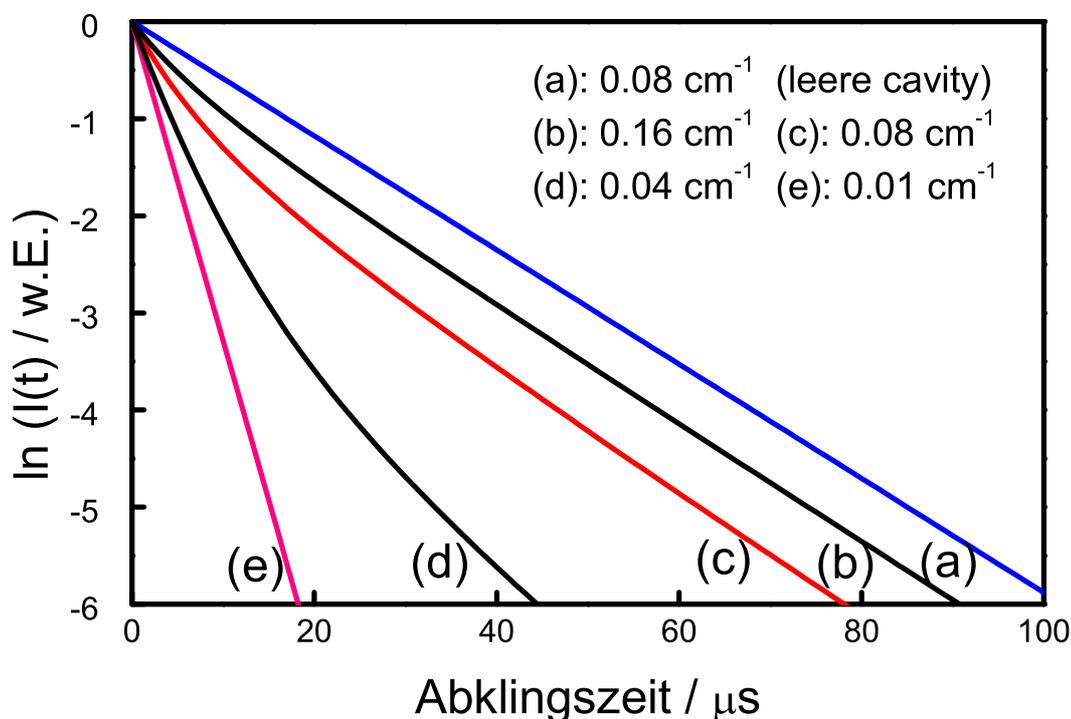
In diesem Fall erfahren alle Cavity-Moden die gleiche Abschwächung durch Absorption. Daher bleibt das insgesamt resultierende Ringdown-Signal einfach-exponentiell. Ändert sich nun zusätzlich die Konzentration des Absorbers aufgrund einer Reaktion auf der gleichen Zeitskala wie das Ringdown-Signal, ergibt sich eine komplizierte Funktion der Zeit, die durch das SKaR-Modell beschrieben werden kann [23]. Abbildung (14) zeigt den exponentiellen Verlauf des Ringdowns einer absorbierenden Spezies bei einer konstanten Absorption.

**2. Fall ( $\Delta\nu_{abs} \leq \Delta\nu_{Laser}$ ):**

Hier unterliegen die Cavity-Moden unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten und somit unterschiedlichen Zeitkonstanten  $\tau_i$ . Dies bewirkt bereits bei konstanter Konzentration des Absorbers einen multi-exponentiellen Ringdown. Dieses multi-exponentielle Verhalten ist in Abbildung (15) illustriert. Es ist offensichtlich, dass der Ringdown monoexponentiell wird für Laserbandbreiten, die kleiner als die Absorptionslinienbreite sind. Bei der Simulation wurde ein Gauß'sches Laserprofil angenommen, während die Absorptionslinie dopplerverbreitert mit einer Breite von  $\Delta\nu_{Doppler} = 0.04 \text{ cm}^{-1}$  ist.



**Abbildung 14:** Exponentielles Verhalten des Ringdowns einer Spezies bei einer konstanten Absorption im Fall  $\Delta\nu_{abs} > \Delta\nu_{Laser}$ . (a): Experimentelles Ringdown-Profil, (b): Logarithmische Auftragung von (a) mit linearer Anpassung.



**Abbildung 15:** Simulation von Ringdown-Signalen bei Variation der Laserbandbreite  $\Delta\nu_{Laser}$ . Die Absorptionslinie wurde als Dopplerverbreitert mit einer vollen Halbwertsbreite von  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  angenommen, der Absorptionskoeffizient beträgt  $\alpha_c = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2 Quantitative Behandlung des eSKaR-Modells

Um die Ringdown-Signale modellieren zu können, müssen die unterschiedlichen Cavity-Moden explizit berücksichtigt werden. Im Falle einer zeitunabhängigen Absorption nimmt die Intensität jeder longitudinalen Mode gemäß

$$I_i(t) = I_{i0} \exp\left(-c\alpha'_i t - \frac{t}{\tau_0}\right) \quad (26)$$

ab. Dabei ist  $I_{i0}$  die Intensität der Mode  $i$  zum Zeitpunkt  $t = 0$ , und  $\alpha'_i = \alpha_i \times L_A/L$  der entsprechende effektive schmalbandige Absorptionskoeffizient. Für eine zeitabhängige Absorption  $\alpha'(t)$  muss Gleichung (26) wegen des Verbrauchs oder der Bildung der absorbierenden Spezies in der beobachteten chemischen Reaktion folgendermaßen umgeschrieben werden [23]:

$$I_i(t) = I_{i0} \exp\left(-c \int_0^t \alpha'_i(t) dt - \frac{t}{\tau_0}\right). \quad (27)$$

Der zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wichtigste Fall ist eine Zerfallsreaktion erster bzw. pseudo-erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k'$ , bei der  $\alpha'_i(t) = \alpha'_{i0} \exp(-k't)$  ist. Aus Gleichung (27) ergibt sich damit

$$I_i(t) = I_{i0} \exp\left(-\frac{c\alpha'_{i0}}{k'}(1 - e^{-k't}) - \frac{t}{\tau_0}\right). \quad (28)$$

Ähnliche Gleichungen wurden von Brown *et al.* [23] für eine Bildungsreaktion erster Ordnung und einer Reaktion mit Bildungs- und Zerfallsreaktionen erster Ordnung angegeben. Um jetzt die Gesamtintensitätsabnahme zu berechnen, muss über alle Longitudinalmoden summiert werden:

$$I(t) = \sum_i I_i(t) = e^{-t/\tau_0} \sum_i I_{i0} \exp\left(-\frac{c\alpha'_{i0}}{k'}(1 - e^{-k't})\right). \quad (29)$$

Diese Summation ist der Schlüsselschritt, der über das einfache SKaR-Modell von Brown *et al.* [23] hinausgeht. Da alle Longitudinalmoden dieselbe Transmissions- und Streuverlustrate besitzen, wurde in Gl. (29) der Term  $\exp(-t/\tau_0)$  vor die Summe gezogen.

Für eine weitere Datenanalyse von  $\alpha'_{i0}$  und  $I_{i0}$  ist es hilfreich, den Absorptionskoeffizienten  $\alpha'_{c0}$  im Linienzentrum (schmale Bandbreite) und die Gesamtintensität  $I_0$  des Probelasers zur Zeit  $t = 0$  zu skalieren, wobei die folgenden (entsprechend normalisierten) Linienformfunktionen für die Absorptionslinie  $g_{\text{abs}}(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c)$  und den Probelaser  $g_{\text{laser}}(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c)$  verwendet werden, d.h.

$$\alpha'_{i0} = \alpha'_{c0} g_{\text{abs}}(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c) \quad (30)$$

und

$$I_{i0} = \frac{I_0 g_{\text{laser}}(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c)}{\sum_i g_{\text{laser}}(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c)} = I_0 g_{\text{laser}}^*(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c). \quad (31)$$

Hierbei ist  $g_{\text{laser}}^*(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c)$  die reduzierte Linienformfunktion des Probelasers, die den Anteil der Gesamtintensität angibt, der auf die  $i$ -ten Cavity-Mode entfällt. Somit gilt auch  $\sum_i I_0 g_{\text{laser}}^*(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c) = I_0$ . Das Analyselaserprofil kann durch eine einfache Gaußfunktion modelliert werden,

$$g(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c) = \exp \left[ - \left( 2\sqrt{\ln 2} (\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c) / \Delta\tilde{\nu} \right)^2 \right], \quad (32)$$

wobei  $\Delta\tilde{\nu}$  die volle Halbwertsbreite der Absorptionslinie ist (FWHM). Natürlich kann man auch andere Linienformfunktionen verwenden, wenn es angebracht ist [48]. Die spektral aufgelösten Absorptionslinien der verschiedenen kleinen Radikale, die hier von Interesse sind, sind im wesentlichen dopplerverbreitert und besitzen daher Gaußprofile.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k'$  vereinfacht sich, wenn man statt Gl.(29) die *Ratio(t)*-Funktion bildet. Die Anpassungsprozedur wird damit robuster. Die Funktion ist im Falle einer Reaktion erster Ordnung durch

$$Ratio(t) = \frac{I(t)}{I_0 \exp(-t/\tau_0)} = \sum_i g_{\text{laser}}^*(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c) \exp \left( - \frac{c \alpha'_{c0} g_{\text{abs}}(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c)}{k'} (1 - e^{-k't}) \right)$$

gegeben. Die Gesamtintensität  $I_0$  zur Zeit  $t=0$  fällt heraus und  $Ratio(t)=1$  zur Zeit  $t=0$ . Die experimentelle Ringdown-Kurve enthält Parameter, die die Faltungseffekte der Kinetik ( $k'$ ) und der Bandbreite ( $\alpha'_{c0}$ ,  $g_{\text{abs}}$  und  $g_{\text{laser}}^*$ ) beschreiben. Man kann zwei Grenzfälle diskutieren, die zeigen, dass die kinetischen Effekte und die Bandbreiteneffekte partiell entkoppelt sind:

- Bei kurzen Zeiten ist  $1 - e^{-k't} \approx k't$ , und man bekommt aus der Gleichung (33)

$$Ratio(t \rightarrow 0) = \sum_i g_{\text{laser}}^*(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c) \exp(-c \alpha'_{c0} g_{\text{abs}}(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c) t), \quad (33)$$

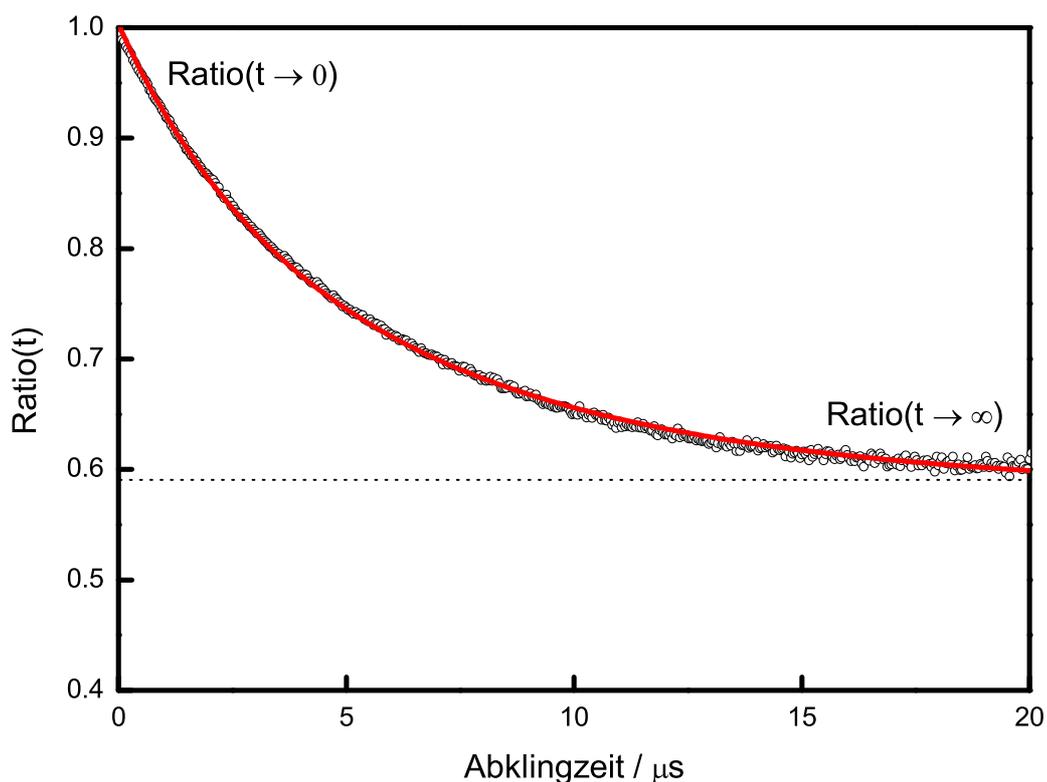
Die *Ratio(t)*-Funktion ist jetzt unabhängig von der Kinetik und hängt stark vom Absorptionkoeffizienten  $\alpha'_{c0}$  ab. Erwähnt sei an dieser Stelle, dass eine weitere Reihenentwicklung von  $\exp(-c \alpha'_{c0} g_{\text{abs}} t)$ , die eine einfache Bestimmung von  $\alpha'_{c0}$  aus der Anfangssteigung des experimentellen *Ratio(t)*-Signals ermöglichen würde, aus praktischen Bedingungen ( $\alpha'_{c0} = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{abs}} = 0.5$ , und  $t = 0.5 \text{ } \mu\text{s}$ .) nicht möglich ist.

- Bei längeren Zeiten, wenn  $1 - e^{-k't} \approx 1$  ist, vereinfacht sich Gleichung (33) hingegen zu

$$Ratio(t \rightarrow \infty) = \sum_i g_{\text{laser}}^*(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c) \exp \left( - \frac{c \alpha'_{c0} g_{\text{abs}}(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_c)}{k'} \right). \quad (34)$$

Die  $Ratio(t)$ -Funktion erreicht bei längeren Abklingzeiten einen Plateauwert, der durch das Verhältnis von  $\alpha'_{c0}$  und  $k'$  bestimmt ist.

Abbildung (16) zeigt beispielhaft das Ergebnis eines Datensatzes mit dem erhaltenen Plateau bei langen Zeiten. Die Entkopplung der Parameter  $\alpha'_{c0}$  und  $k'$  ermöglicht eine sichere und genaue Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Ratio-Funktionen.



**Abbildung 16:** Ratio-Profile eines Datensatzes der Reaktion von  $\text{SiH}_2$  mit  $\text{O}_2$ . Dargestellt sind die Grenzfälle bei kurzen und langen Zeiten.

### 3.3 Linienbreiten der Spektrallinien

Zur Auswertung der gemessenen Linienprofile ist eine Betrachtung der zu Grunde liegenden physikalischen Prozesse erforderlich, die einen Einfluss auf das Linienprofil haben. Hierzu gehören zum einen homogene Linienverbreiterungsprozesse wie die Lebensdauer- verbreiterung und die Stoß- bzw. Druckverbreiterung und zum anderen inhomogene Ver- breiterungsprozesse wie z.B. die Dopplerverbreiterung. Eine ausführliche Beschreibung

dieser Prozesse und deren Auswirkung auf das Linienprofil findet sich beispielsweise bei Demtröder [38]. Wesentliche Aspekte sind im folgenden kurz zusammengefasst.

Zur Auswertung der in dieser Arbeit vorgestellten Absorptionslinie des Silylens müssen neben der Doppler- und die Druckverbreiterung auch das Laserlinienprofil berücksichtigt werden, da das gemessene Linienprofil durch die Faltung von Absorptionslinien und Laserlinienprofil gegeben ist (siehe Abschnitt 7.4).

### 3.3.1 natürliche Linienbreite

Ein angeregtes Atom kann seine Anregungsenergie in Form von elektromagnetischer Strahlung wieder abgeben (spontane Emission). Wird das Elektron durch das klassische Modell des harmonischen Oszillators beschrieben, führt die abgegebene Energie zu einer Dämpfung der harmonischen Schwingung. Dadurch ist die Abstrahlung des Systems nicht mehr monochromatisch, sondern über ein Frequenzintervall verteilt. Hier definiert man die volle Halbwertbreite (FWHM) als das Intervall  $\delta\nu = \nu_2 - \nu_1$  zwischen den Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$ . Bei der Anregung eines Moleküls aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand wird die minimale Linienbreite, die als natürliche Linienbreite bezeichnet wird, durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt. Das Profil der Spektrallinie ist durch eine Lorentzfunktion gegeben:

$$I_L(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \frac{1}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + \left(\frac{\Delta\tilde{\nu}}{2}\right)^2}. \quad (35)$$

Für erlaubte elektronische Übergänge kleiner Radikale liegt die natürliche Linienbreite in der Größenordnung von 10-100 MHz. Sie spielt daher bei der Untersuchung dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle, da hier andere Verbreiterungsmechanismen überwiegen.

### 3.3.2 Doppler-Verbreiterung

Bei spektroskopischen Übergängen im sichtbaren Bereich ist bei niedrigen Drücken die Doppler-Verbreiterung die dominierende Ursache für die beobachtete Linienbreite. Diese resultiert aus der Bewegung der Moleküle in der Gasphase, was die Mittenfrequenz der absorbierenden bzw. emittierenden Moleküle verschiebt (Doppler-Effekt). Im thermischen Gleichgewicht haben die Moleküle eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung und das Dopplerprofil kann daher durch eine Gauß-Verteilung der Form

$$I_D(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \exp \left[ - \left( \frac{2\sqrt{\ln 2}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)}{\Delta\tilde{\nu}_D} \right)^2 \right] \quad (36)$$

beschrieben werden. Die volle Halbwertsbreite des dopplerverbreiteten Linienprofils ist durch

$$\Delta\tilde{\nu}_D = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2kT\ln 2}{m}} \quad (37)$$

gegeben; hier ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $m$  die Masse des detektierten Teilchens und  $v_0$  die Mittenfrequenz der Linie. Die Doppler-Verbreiterung des in dieser Arbeit untersuchten Silylenradikals beträgt  $0.04 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 Druckverbreiterung

Neben der Dopplerverbreiterung tritt auch eine Druckverbreiterung auf. In einem Badgas ändern die inelastischen Stöße die Amplitude der Oszillatorschwingung. Bei inelastischen Stößen erfolgt eine vollständige oder teilweise Umwandlung der Anregungsenergie in die kinetische Energie des Stoßpartners. Der Stoß reduziert somit die Lebensdauer und damit auch die Fluoreszenz des angeregten Zustands. Die durch die stoßinduzierte Relaxation des Teilchens effektiv verkürzte Lebensdauer des Zustands bedingt eine Linienverbreiterung, die linear mit dem Druck des Gases ansteigt. Elastische Stöße bewirken noch zusätzlich eine Linienverschiebung. Sie ändern in diesem Fall nicht die Schwingungsamplitude, sondern nur die Phase der Oszillatorschwingung. Die Druckverbreiterung kann durch ein Lorentz-Profil beschrieben werden, da bei hohem Druck die Wahrscheinlichkeit für Molekülstöße ansteigt.

### 3.3.4 Zusammenwirken von Druck- und Dopplerverbreiterung

Die Form der beobachteten Linien hängt von der Art ihrer Verteilung ab; die hier auftretenden Verbreiterung sind nicht nur gaussförmig, sondern auch oft in Form einer Lorentzverteilung. Die Überlagerung von Lorentz- und Gaussverteilung bezeichnet man als Voigt-Verteilung.

Allgemein bezeichnet man die totale Linienformverbreiterung  $g_{tot}(\nu)$  von zwei unabhängigen Verbreiterungsprozessen mit den Linienformfunktionen  $I_1(\tilde{\nu})$  und  $I_2(\tilde{\nu})$  durch Faltung (im Englischen *convolution*) [49]

$$I_{tot}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(\tilde{\nu}) I_2(\nu - \tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \quad (38)$$

Die Faltung von einer Gauss-Verteilung und einer Lorentz-Verteilung kann durch die fol-

gende Gleichung beschrieben wird:

$$I_V(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2) dy}{a^2 + (b - y)^2} \quad (39)$$

mit

$$a = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}, \quad b = (v - v_0) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D} \quad y = \frac{2u\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D}.$$

$u$  ist ein variabler Abstand vom Punkt  $(v - v_0)$ ,  $\Delta\nu_D$  ist die Dopplerverbreiterung und  $\Delta\nu_L$  die Druckverbreiterung.

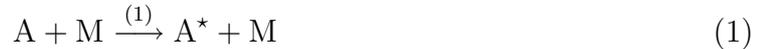
Für eine Voigt-Verteilung existieren keine analytischen Lösungen. Es können nur numerische Näherungen angegeben werden [50, 51]. In der Praxis ist es von Vorteil, das Voigtprofil durch eine analytische Gleichung mit den freien Parametern  $\Delta\nu_D$  und  $\Delta\nu_p$  anzupassen. Solche analytische Gleichungen erlauben eine schnelle numerische Simulation des Voigtprofils und somit auch die numerische Anpassung der experimentellen Profile. Im Experiment werden oft beliebige Linienprofile bei hohen Drücken an Voigtprofile angepasst, um dann den Gauss- und Lorentzanteil ermitteln zu können.

## 4 Theorie über Rekombinationsreaktionen

In diesem Kapitel werden die hierzu benötigten Gleichungen zur Beschreibung der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im Fall-off-Bereich aufgeführt.

### 4.1 Lindemann-Hinshelwood-Modell

Nach dem Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus können zwei Reaktionspartner  $A$  und  $B$  durch Stoß ein angeregtes aktiviertes Molekül  $A^*$  bilden [52]. Dieses kann durch die Anregungsenergie entweder wieder zerfallen oder durch einen Stoß mit einem inerten Stoßpartner stabilisiert werden. Dieser Mechanismus läßt sich mit folgendem Reaktionsschema beschreiben :



Unter Annahme der Quasistationarität für  $A^*$  erhält man den Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-zweiter Ordnung:

$$k = ([A])^{-1} \frac{d[A]}{dt} = k_1 \frac{k_2[M]}{k_2 + k_{-1}[M]}. \quad (40)$$

Bei hohen Drücken ( $[M] \rightarrow \infty$ ) ist die Reaktion (1) geschwindigkeitsbestimmend. Daraus ergibt sich eine druckunabhängige Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung mit dem Hochdruckgrenzwert  $k_\infty$ :

$$k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}. \quad (41)$$

Im Niederdruckbereich hingegen ( $[M] \rightarrow 0$ ) ist der Aktivierungsschritt geschwindigkeitsbestimmend. Es ergibt sich eine druckabhängige Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung mit dem Niederdruckgrenzwert  $k_0$ :

$$k_0 = k_1[M]. \quad (42)$$

Oft wird eine reduzierte Form der Gleichung (40) im Übergangsbereich zwischen Hochdruck- und Niederdruckbereich verwendet:

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{k_0/k_\infty}{1 + k_0/k_\infty} \equiv F_{LH}(k_0/k_\infty), \quad (43)$$

wobei  $F_{LH}(k_0/k_\infty)$  die dimensionslose Lindemann-Hinshelwood-Darstellung der reduzierten unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten ist.

## 4.2 Parametrisierung der reduzierten Fall-off-Kurven

Im einfachen Lindemann-Hinshelwood-Formalismus wird die Energieabhängigkeit der Reaktionsschritte (1), (-1) und (2) nicht berücksichtigt. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass die zur Anregung erforderliche Energie in einem einzigen starken Stoß übertragen wird. Allerdings spielen auch die schwächere Stöße die entscheidende Rolle. Diese führen zu einer Verbreiterung der sogenannten Fall-off-Kurven.

Für eine exakte Beschreibung unimolekularer Reaktionen ist die Betrachtung der Be- und Entvölkerung der einzelnen Energieniveaus des Edukts durch aktivierende bzw. deaktivierende Stöße sowie durch die Reaktion zu berücksichtigen. Die zeitliche Entwicklung der Besetzung eines Energieniveaus kann durch die sog. Mastergleichung beschrieben werden.

Zur Beschreibung der Fall-off-Kurven unterscheidet man gemäß Troe die Anteile der starken (*strong collision*) und schwachen Stöße (*weak collision*) durch Verbreiterungsfaktoren  $F^{SC}(k_0/k_\infty)$  und  $F^{WC}(k_0/k_\infty)$  [30, 31, 32]. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten im Fall-off-Bereich muss der Verbreiterungsfaktor  $F$  aus Moleküleigenschaften bestimmt werden. Die reduzierte Fall-Off-Kurven ergibt sich wie folgt [31, 53, 54]:

$$k/k_\infty = F_{LH}(k_0/k_\infty) \cdot F^{SC}(k_0/k_\infty) \cdot F^{WC}(k_0/k_\infty). \quad (44)$$

Durch Einführung des Verbreiterungsfaktors  $F(k_0/k_\infty) = F^{SC}(k_0/k_\infty) \cdot F^{WC}(k_0/k_\infty)$  lassen sich die experimentellen Daten besser wiedergeben.  $F(k_0/k_\infty)$  beschreibt somit die Abweichung der Fall-off-Kurve von dem Lindemann-Hinshelwood-Modell.

In einer ersten Näherung lässt sich  $F((k_0/k_\infty))$  folgendermaßen beschreiben:

$$\log F = \{1 + [\log(k_0/k_\infty)/N^{SC}]^2\}^{-1} \log F_{cent} \quad (45)$$

mit

$$N^{SC} = 0.75 - 1.27 \cdot \log(F_{cent}). \quad (46)$$

$N^{SC}$  ist ein Faktor, der die Asymmetrie des Verbreiterungsfaktors beschreibt. Der  $F_{cent}$ -Parameter entspricht dem Verbreiterungsfaktor in der „Mitte“ der Fall-off-Kurve für  $k = k_0/k_\infty$  und nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Bei einem Wert von  $F_{cent} = 1$  geht die Gleichung wieder in den Lindemann- Hinshelwood-Ausdruck über.

### 4.2.1 Bestimmung von $F_{cent}$

Troe beschrieb zunächst den Verbreiterungsfaktor  $F^{SC}$  als Funktion der Kassel-Integrale [56]. Diese Integrale sind abhängig von den zwei Parametern  $S$  und  $B$  aus der Kasseltheo-

rie. Hierbei entsprechen  $S$  und  $B$  der Anzahl effektiver Oszillatoren bzw. der reduzierten Energie  $E_0/kT$ . Um Quanten-Effekte zu berücksichtigen, wurden  $S$  und  $B$  durch  $S_K$  und  $B_K$  ersetzt. Die Kasselparameter  $S_K$  und  $B_K$  können durch die Zustandssumme des aktivierten Komplexes nach

$$S_K = 1 + U_{vib}^\dagger/kT = 1 - \frac{1}{T} \frac{\partial \ln Q_{vib}^\dagger}{\partial (1/T)} \quad (47)$$

bestimmt werden. Die Zustandssumme  $Q^\dagger$  des aktivierten Komplexes ist definiert durch

$$Q^\dagger = \int_{E_0}^{\infty} W^\dagger(E) \left( -\frac{E - E_0}{kT} \right) \frac{dE}{kT}. \quad (48)$$

Dabei ist  $W^\dagger(E)$  die Zahl der Zustände im aktivierten Komplex.  $S_K$  ist mit  $k_\infty$  direkt über  $Q_{vib}^\dagger$  via Gl. 47 verknüpft:

$$k_\infty = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^\dagger}{Q} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (49)$$

$B_K$  ist durch eine Näherung basierend auf der Whitten-Rabinovitch-Korrektur der Zustandsdichte  $a(E_0)$  über

$$B_K = \left( \frac{S_K - 1}{s - 1} \right)^{1.6} \left( \frac{E_0 + a(E_0)E_z}{kT} \right) \quad (50)$$

mit  $S_K$  verknüpft [31]. Dabei ist  $s$  die Anzahl der Oszillatoren des Übergangskomplexes und  $E_z$  die Nullpunktenergie aller  $s$  Oszillatoren. Der Whitten-Rabinovitch-Korrekturfaktor ist durch

$$a(E_0) = 1 - \beta \cdot \omega \quad (51)$$

gegeben [57, 58]:

$$\log w \approx -1.0506(E/E_z)^{0.25} \quad (E > E_z) \quad (52)$$

$$w^{-1} \approx 5(E/E_z) + 2.73(E/E_z)^{0.5} + 3.51 \quad (E < E_z) \quad (53)$$

$$\beta \approx \frac{(s-1)^2 \sum_{i=1}^s \nu_i^2}{s \left( \sum_{i=1}^s \nu_i^2 \right)^2}. \quad (54)$$

$\nu_i$ : Schwingungsfrequenzen,  $s$ : Anzahl der Schwingungen.

Troe verknüpfte  $F^{SC}$  mit  $B_K$  und  $S_K$  durch Vergleich mit zahlreicher RRKM-Rechnungen für ausgewählte Moleküle und erhielt mit Hilfe der Kasselparameter semiempirische Ausdrücke für  $F_{cent}^{SC}(S_K, B_K)$ :

$$\log F_{cent}^{SC} = \frac{(1.06 \cdot \log S_K)^{2.2}}{(1 + C_1 S_K^2)}. \quad (55)$$

$$C_1 = 0.10 \cdot \exp(2.5B_T^{-1} - 0.22B_T - 6 \cdot 10^{-10}B_T^6) \quad (56)$$

$$C_2 = 1.9 + 4.6 \cdot 10^{-5}B_T^{2.8} \quad (57)$$

$$B_T = \{(S_K - 1)/(s - 1)\}^{0.6} B_K \quad (58)$$

Die auf die Einführung schwacher Stöße zurückzuführenden Verbreiterungen können durch

$$\log F_c^{WC} \approx 0.14 \cdot \log(\beta_c) \quad (59)$$

empirisch abgeschätzt werden [55, 59, 60]. Hierbei ist  $\beta_c$  der Stoßkoeffizient des Badgases, die wiederum mit der mittleren pro Stoß übertragenen Energie  $\langle \Delta E \rangle_{all}$  verknüpft ist:

$$\frac{\beta_c}{1 - \beta_c^{1/2}} = \frac{-\langle \Delta E \rangle_{all}}{F_E kT}. \quad (60)$$

Der Faktor  $F_E$  in Gleichung (60) beschreibt die Energieabhängigkeit der Energiezustandsdichte bei der Schwellenenergie  $E_0$ . Unter Annahme einer harmonischen Energieverteilung läßt sich nach Whitten-Rabinovitch folgende Approximation herleiten:

$$F_E \approx \sum_{i=0}^{s-1} \frac{(s-1)!}{(s-1-i)!} \left[ \frac{kT}{E_0 + a(E_0)E_z} \right]^i. \quad (61)$$

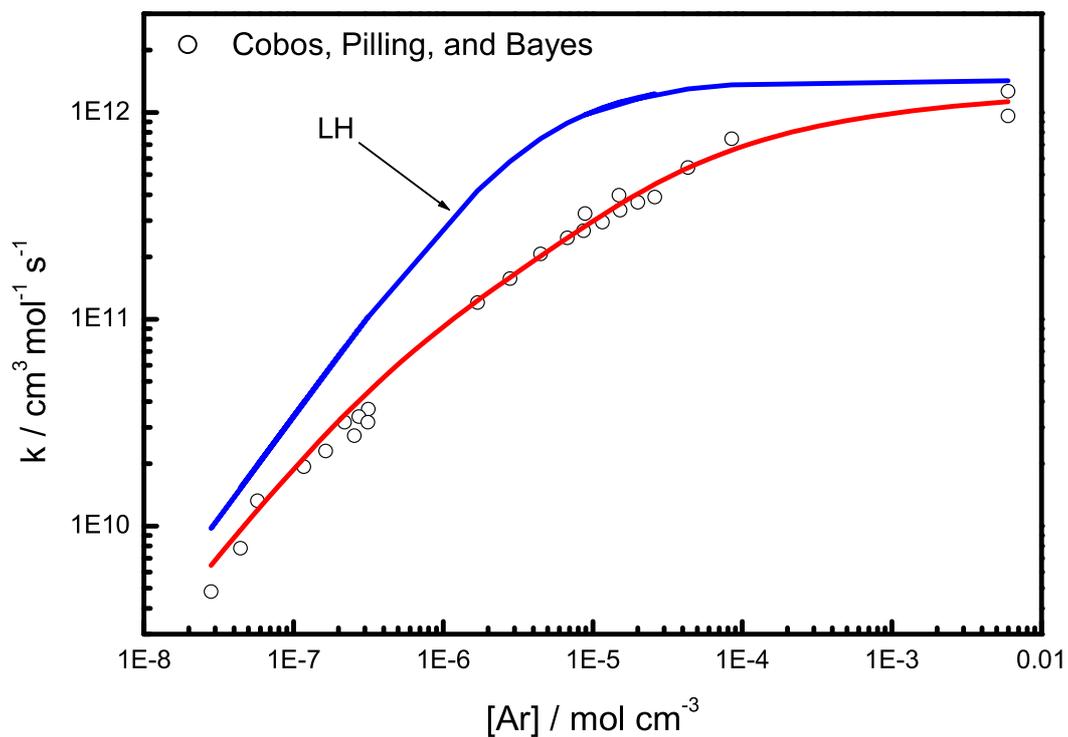
#### 4.2.2 Parametrisierung der Fall-off-Kurven am Beispiel der Reaktion $\text{CH}_3 + \text{O}_2$

Als Beispiel für die Anwendbarkeit des beschriebenen Formalismus wurden zunächst die Rekombinationsreaktionen von Methylradikalen mit Sauerstoff



angepasst.

Die Reaktion wurde bereits gut untersucht bei Drücken bis zu 140 mbar [61, 62, 63]. Die Frequenzen des Übergangszustandes für die Berechnung von  $S_K$  wurden aus der Arbeit von Hsu *et al.* [64] entnommen. Gemäß Gleichung (47) ergibt sich  $S_K$  zu 2.24 und damit für  $F_{cent}^{SC}$  Wert von 0.80. Der Anteil schwacher Stöße wurde pauschal durch den Verbreiterungsfaktor  $F_{cent}^{WC}$  berücksichtigt. Mit einer abgeschätzten Stoßeffizienz von 0.3 ergab sich ein Wert gemäß (Gl. 59) von 0.84. In Abbildung (17) sind exemplarisch die aus [61, 62, 63] entnommenen experimentellen Messwerte im Vergleich mit den angepassten *Fall-off*-Kurven nach der Gleichung (44) dargestellt. Die Messwerte wurden im Gegensatz zu den einfachen LH-Kurven sehr gut reproduziert. Die untere durchgezogene Linie zeigt den Verlauf der angepassten Funktion nach (Gl. 43) mit dem erhaltenen Wert von  $F_{cent} = 0.67$ . Die obere Linie stellt die Abweichung der Fall-off-Kurve dar, wenn man einen Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus annehmen würde.



**Abbildung 17:** Doppelt logarithmische Auftragung der Fall-Off-Kurven der Rekombinationsreaktion  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{Ar}$  bei 298 K. Als Variablen zur Anpassung der experimentellen Daten dienten  $k_0$  und  $k_\infty$ . Der berechnete Verbreiterungsfaktor beträgt  $F_{cent}=0.67$ .

# Experimenteller Teil

## 5 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird das verwendete CRD-Spektrometer vorgestellt.

### 5.1 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau des CRDS-Experimentes ist in Abb. (18) schematisch dargestellt. Alle Mes-

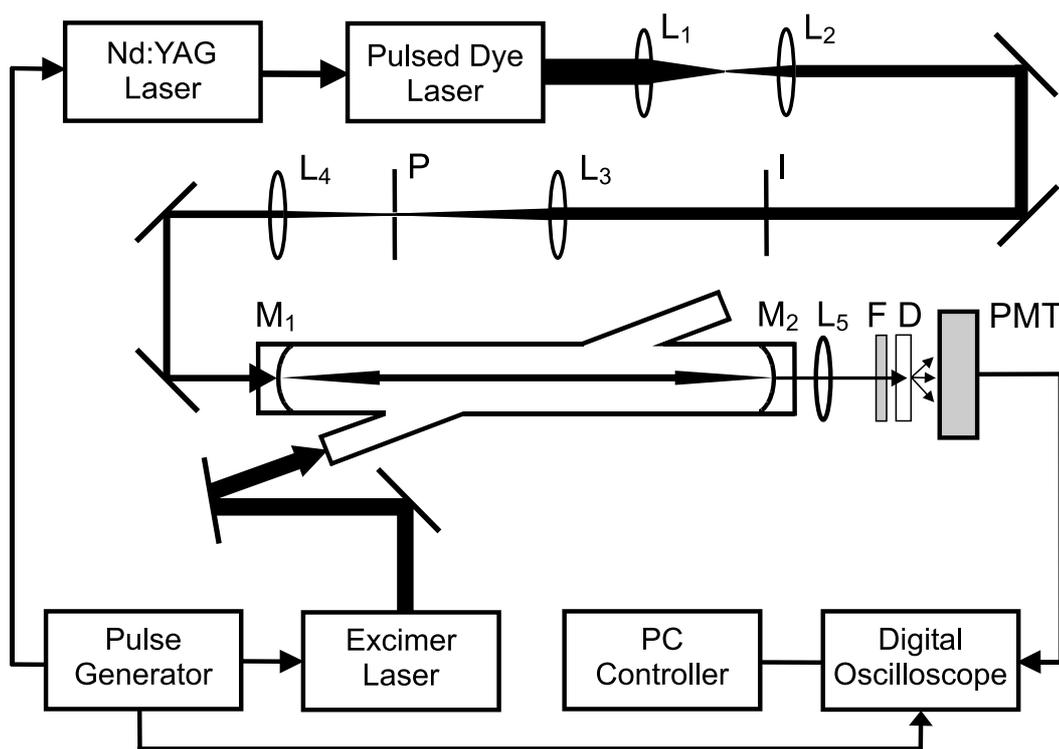
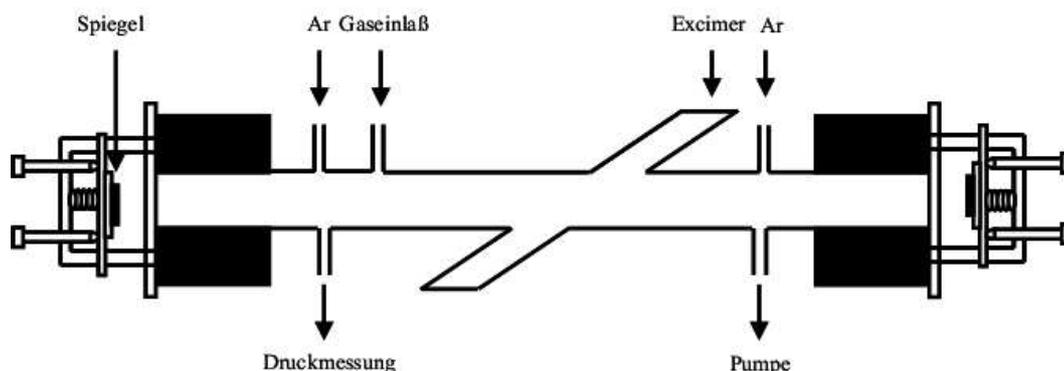


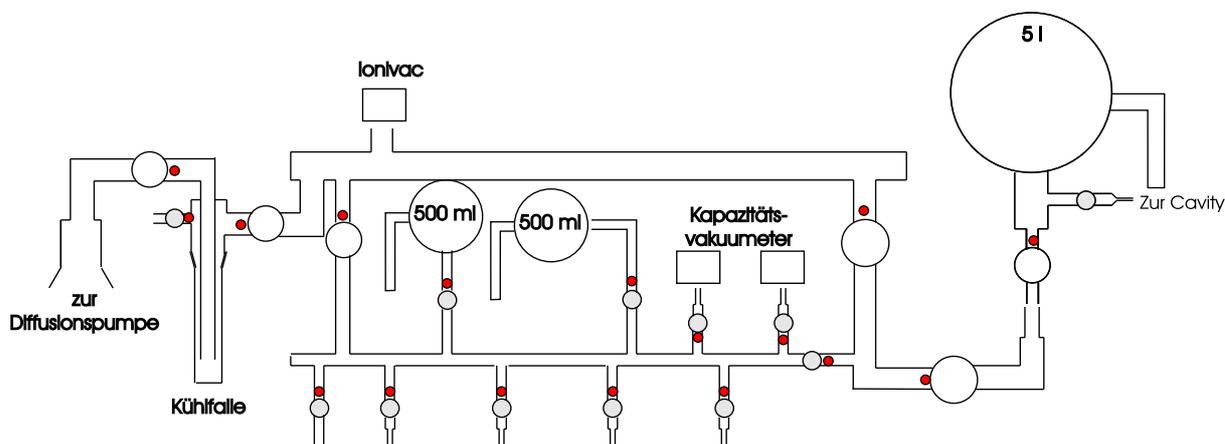
Abbildung 18: Schematischer Aufbau eines CRDS-Experimentes.

sungen wurden im sichtbaren Wellenlängenbereich durchgeführt, als Lichtquelle wurde ein Nd:YAG (Quantel International YG661S-20) gepumptes Farbstofflasersystem (Quanta Ray PDL-3) verwendet. Der Nd:YAG Laser wurde bei 532 nm betrieben und wies bei typischen Pulsenergien von 120 mJ eine Pulsdauer von etwa 9 ns auf. Die Wiederholungs-

rate betrug 10 Hz. Bei Wellenlängen um 579 nm mit Rhodamin B lieferte der gepulste Farbstofflaser typische Pulsenergien von 10 mJ, Pulsdauern von 9 ns und eine Linienbreite von etwa  $0.08 \text{ cm}^{-1}$ . Der Wellenlängenbereich konnte computergesteuert mit Hilfe eines Schrittmotors, der das Lasergitter des Farbstofflasers verkippte, durchgestimmt werden. Die Schrittweite betrug etwa  $0.015 \text{ cm}^{-1}$ . Der Strahldurchmesser des Farbstofflasers wurde unter Verwendung eines Teleskopsystems mit zwei Linsen ( $f_1 = f_2 = 50$ ) zur Strahlanpassung um ungefähr einen Faktor 2 reduziert. Zusätzlich wurde das Strahlprofil in einem räumlichen Filter aus einem Linsensystem bestehend aus zwei Linsen ( $f_1 = 50, f_2 = 20$ ) und einer Lochblende (Fort Wayne Wire Die) mit einem Durchmesser von  $50 \mu\text{m}$  so korrigiert, dass vorzugsweise nur die  $\text{TEM}_{00}$ -Mode der Ringdown-Cavity angeregt wurde. Die 1 m lange Ringdown-Cavity wurde aus zwei dielektrisch beschichteten plano-konkaven Spiegeln (Los Gatos Research) mit 6 m Krümmungsradius gebildet. Die Spiegel, die eine maximale Reflektivität von  $R = 99,995 \%$  bei  $\lambda = 610 \text{ nm}$  aufwiesen, deckten einen Wellenlängenbereich von  $560 \text{ nm} \leq \lambda \leq 610 \text{ nm}$  ab und wurden in verstellbaren Fassungen (Fa. Huntington) an den Enden des Quarzrohres montiert (Abb. 19). Die effektiven gemessenen Abklingzeiten  $\tau_0$  für die leere Cavity betrugen  $34 \mu\text{s}$ , während die für die Cavity mit Photolyse des Phenylsilans (off-resonance) bei einem Wert in der Größenordnung von  $16 \mu\text{s}$  bei  $\lambda = 582 \text{ nm}$  lagen. Das aus der Cavity ausgekoppelte Ringdownsignal wurde mit einem Photomultiplier (SMT MEA30FV6DA) detektiert und verstärkt. Das vorverstärkte Signal wurde tiefpass-gefiltert (10 MHz) und anschließend mit einem Digitalspeicheroszilloskop (LeCroy 9362C, 1GS/s) mit einer vertikalen Auflösung von 8 Bit aufgenommen. Signalmodulationen, die durch Inhomogenitäten in der räumlichen Sensitivität des Detektors hervorgerufen wurden, wurden durch eine Kombination aus einer Sammellinse, die direkt hinter dem Rückspiegel (M2) positioniert war und einer Streuplatte direkt vor dem Detektor eliminiert. Typischerweise wurden 50 Ringdown-Signale aufgenommen. Das gemittelte Signal wurde über eine GPIB(IEEE 448)-Schnittstelle von einem Computer ausgelesen. Die Abklingzeit des Ringdown-Signals wurde durch Anpassung der Ringdown-Signale mit einem nichtlinearen Levenberg-Marquard-Algorithmus bestimmt. Zur Messung von Spektren wurden die Ringdown-Signale auch linear gefittet und daraus die Abklingzeiten ermittelt. Die Ergebnisse waren im Rahmen der Fehlergrenzen identisch.



**Abbildung 19:** Skizze der im Experiment angewandten Ringdown-Cavity. Der Photolysestrahl wurde in 20 Grad bezogen auf die Achse der Probezelle geführt. Die Mikroadjuster der Spiegelfassung ermöglichen eine optimale Justierung des Strahls in der Cavity.



**Abbildung 20:** Schematische Darstellung der Gasdosierapparatur.

## 5.2 Gasdosierapparatur

Die Apparatur zur Herstellung und Dosierung von Gasmischungen ist in Abbildung (20) schematisch dargestellt. Sie bestand aus Duranglas mit teflondichteten Ventilen (Rotulex) und diente zum Reinigen und Mischen der verwendeten Gase für die Photolyseexperimente. Die Apparatur war mit einer Kombination aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe (D16B, Leybold) und einer Öldiffusionspumpe (Leybold, Leybodiff 180) verbunden, mit der die Apparatur auf ca.  $10^{-5}$  mbar evakuiert werden konnte. Zwischen den Pumpen und der Glasapparatur war eine Kühlfalle geschaltet, die das Eindringen von Pumpenöl verhinderte. Die Kontrolle des Vakuums erfolgte unter Verwendung von Kapazitätsvakuometern (MKS Baratron 622A, Genauigkeit: 1% des Messwertes) und einem Ionisationsvakuometer (IE, Leybold). Als Vorratskolben standen zwei 1 l- und

ein 5 l Kolben zur Verfügung. Weiterhin gab es verschiedene Gaszuleitungen, die zu den Druckflaschen mit den kommerziell erhältlichen Gasen führten. Alle Leitungen zur CRD-Zelle waren mit Massendurchflußreglern (Aera, FC-7700CU) ausgestattet, so dass die Mischungsverhältnisse und damit die Konzentrationen der Gase bestimmt werden konnten.

### 5.3 Reinheit der verwendeten Chemikalien

Die Gase Argon, Sauerstoff,  $C_2H_4$  und  $C_3H_6$  wurden in hohen kommerziell erhaltbaren Reinheiten direkt verwendet (siehe Tabelle 2).  $NH_3$  und  $PhSiH_3$  wurden durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff und Abpumpen von leichtflüchtigen Gasen gereinigt. Die Gasgemische von Phenylsilan in Ar wurden nach dem Partialdruckverfahren in dem Hochvakuummischsystem hergestellt. Diese Gasgemische wurden direkt während des Experiments über ein Strömungsmischsystem im gewünschten Verhältnis mit Ar weiter verdünnt.

**Tabelle 2:** Reinheit und Hersteller der verwendeten Gase

Gase	Reinheit/%	Hersteller
$NH_3$	99.99	Aldrich
Ar	99.999	Messer-Griesheim
$O_2$	99.995	Messer-Griesheim
$C_2H_4$	99.995	Messer-Griesheim
$C_3H_6$	99.98	Messer-Griesheim
<i>trans</i> $C_4H_8$	98	Baker
$PhSiH_3$	97	Aldrich

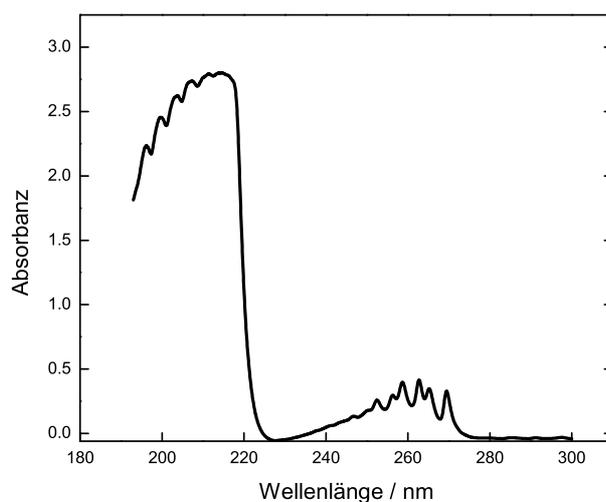


Abbildung 21: Absorptionsspektrum von Phenylsilan.

## 6 Ausführung der Messungen

In den durchgeführten Messungen wurde das CRD-Spektrometer zur Detektion radikalischer Spezies eingesetzt. In diesem Kapitel wird auf den Photolyseprozess und auf die Messsteuerung eingegangen.

### 6.1 Erzeugung und Nachweis von $\text{SiH}_2$

Bei der Photolyse von Phenylsilan bei 193 nm sind hauptsächlich folgende zwei Zerfallskanäle zu erwarten:



Abbildung (21) zeigt die Wellenlängenabhängigkeiten des Absorptionsquerschnittes von Phenylsilan [65]. Bei Photolysewellenlängen von 190 nm beträgt der Absorptionsquerschnitt  $\sigma \approx 2.3 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  [66] und die Quantenausbeute des  $\text{SiH}_2$ -bildenden Kanals ungefähr 15 % [67, 68, 69]. Der Nachweis des  $\text{SiH}_2$  für die kinetischen Messungen erfolgte anhand der  $^{\text{P}}\text{P}_{2,1-2}(5)$ -Linie bei  $\lambda = 582.345 \text{ nm}$ . Mögliche Folgereaktionen z. B.  $\text{PhSiH}_3 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Produkte}$ ,  $\text{PhSiH} + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Produkte}$ , oder  $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Produkte}$  haben im untersuchten Reaktionssystem nur einen geringen Einfluss und konnten daher vernachlässigt werden.

## 6.2 Bestimmung von Reaktandenkonzentrationen

Abbildung (22) zeigt schematisch die zur kinetischen Untersuchung verwendete Cavity zusammen mit der Flusseinstellung der Reaktanden. Kontaminationen der Spiegel und der Fenster, die durch die Photolyseprodukte verursacht wurden, wurden herabgesetzt, indem die Spiegel und die Photolysefenster ständig mit Ar gespült wurden. Für die kinetische Untersuchung ist die Kenntnis der Konzentrationen der einzelnen Spezies erforderlich. Um mögliche Ungenauigkeiten der Konzentrationen im Photolysevolumen zu unterdrücken, die durch den Fluss an den Spiegeln ( $\Phi_1$ ) bzw. durch den Fluss an den Fenstern verursacht wurden, wurde während der Messung darauf geachtet, dass die Spülung der Fenster der Photolysearme mit derselben Konzentration an Spezies (i) erfolgte, so dass

$$\frac{\Phi_1^i}{\Phi_1^i + \Phi_1^{Ar}} = \frac{\Phi_2^i}{\Phi_2^{Ar}} \quad (63)$$

gilt.  $\Phi$  ist der Teilchenfluss in sccm ( $1 \text{ sccm} = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$  bei  $0 \text{ C}$ ). Bei einem Reaktordruck  $p$  und der Temperatur  $T$  in der Cavity ist die Konzentration einer einzelnen Spezies durch

$$c_i = \frac{\Phi_1^i}{\Phi_1^i + \Phi_1^{Ar}} \frac{p}{RT} \quad (64)$$

gegeben. Die Flussgeschwindigkeit im Reaktor lässt sich aus dem Gesamtfluss, dem Cavity-Radius und den Raumbedingungen errechnen. Bei allen Messungen wurde die Flussgeschwindigkeit so eingestellt, dass zwischen zwei Laserpulsen das Photolysevolumen komplett ausgetauscht wurde.

$$v[\text{cm}/\text{min}] = \frac{\Phi_{Ges}}{\pi r^2} \frac{1013 \text{ mbar}}{P} \frac{T}{273.15 \text{ K}} \quad (65)$$

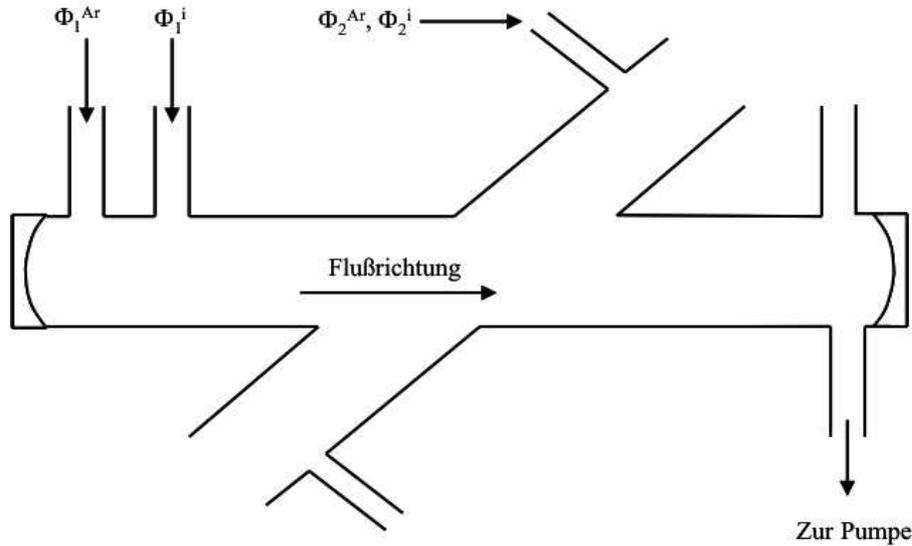
### Konzentrationsbestimmung von $\text{SiH}_2$

Die Konzentration der  $\text{SiH}_2$ -Radikale, die bei der Photolyse erzeugt wurde, kann mit Hilfe des Lambert-Beer'schen-Gesetzes berechnet werden. Die Intensität nach Absorption ist

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma c l} \approx I_0 \cdot (1 - \sigma c l). \quad (66)$$

Die Anzahl der pro Volumeneinheit absorbierenden Photonen multipliziert mit der Quantenausbeute  $\Phi_{\text{SiH}_2}^{\text{PhSiH}_3}$  ist gleich der Konzentration der bei der Photolyse gebildeten Teilchen:

$$[\text{SiH}_2]/(\text{cm}^3) = \frac{E_{\text{Laser}} \lambda}{hc} (1 - e^{-\sigma [\text{PhSiH}_3] l}) \Phi_{\text{SiH}_2}^{\text{PhSiH}_3} \frac{1}{V}. \quad (67)$$



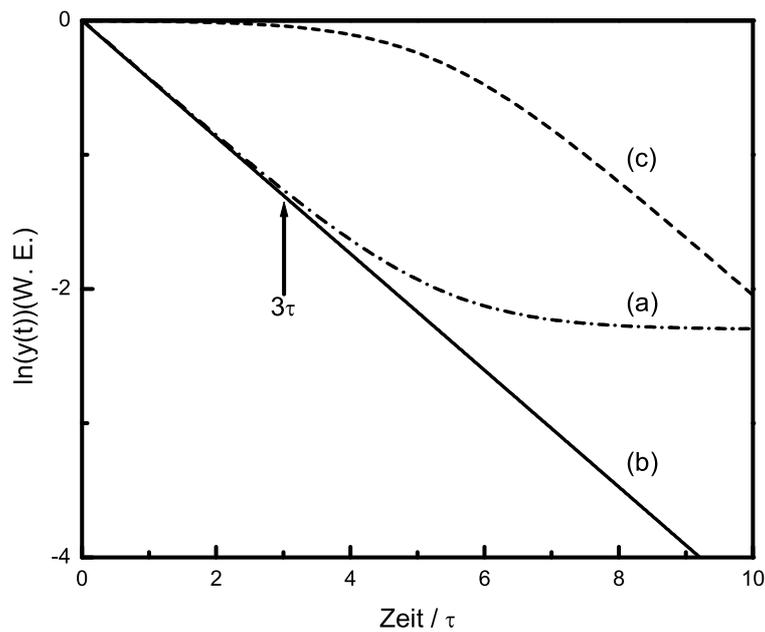
**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der Flusseinstellung.

Hierbei ist  $E_{\text{Laser}}$  die eingestrahlte Energie des Photolyselasers bei den Wellenlängen  $\lambda = 193$  nm.  $\sigma$  bezeichnet den Absorptionsquerschnitt,  $l$  ist die Absorptionslänge,  $V$  das Photolysevolumen,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $\Phi_{\text{SiH}_2}^{\text{PhSiH}_3}$  die Quantenausbeute an  $\text{SiH}_2$  aus der Photodissoziation von  $\text{PhSiH}_3$ .

Für den Grenzfall kleiner Absorption ( $\sigma l [\text{PhSiH}_3] \ll 1$ ) erhält man

$$[\text{SiH}_2]/(\text{mol cm}^{-3}) = \frac{E_{\text{Laser}} \lambda}{hc} \frac{1}{V} \sigma l \Phi_{\text{SiH}_2}^{\text{PhSiH}_3} [\text{PhSiH}_3]. \quad (68)$$

$V$  ist dabei das Photolysevolumen und  $E$  die durchschnittliche Laserenergie des Photolyselaser-Pulses. Dazu sind Angaben des Absorptionsquerschnittes von Phenylsilan, die Konzentration des Vorläufermoleküls und der Absorptionslänge, die hierbei durch den optimalen Überlapp des Photolyselasers und Problasers bestimmt ist, erforderlich. Die effektive Laserenergie in der Cavity konnte durch die Mittelwert-Bildung von eintretender und austretender Laserenergie bestimmt werden, da sich die Differenz im Wesentlichen aus der Absorption bzw. Reflexion der Fenster und der Divergenz des Laserlichts ergab. Bei den meisten Messungen lag die Energie bei 40 mJ. Die Phenylsilankonzentration war  $[\text{PhSiH}_3] = 3.0 \times 10^{-11}$  mol/cm<sup>3</sup>. Basierend auf den Literaturwerten  $\sigma \approx 2.3 \times 10^7$  cm<sup>2</sup>/mol [67] für den Absorptionsquerschnitt bei  $\lambda = 193$  nm, der Quantenausbeute für die  $\text{SiH}_2$ -Bildung ( $\Phi_{2a} \approx 0.15$ ) [67] und der durchschnittlichen Laserleistung von 40 mJ/Puls resultiert daraus eine Anfangskonzentration von  $[\text{SiH}_2]_0 \approx 1.7 \times 10^{-12}$  mol/cm<sup>3</sup>.



**Abbildung 23:** Fehler, die durch eine falsche Basislinie verursacht ist. (a): Simulation einer Abklingzeit der Form  $I(t) = 0.005 + \exp(-t)$ , (b): Linearer Anpassung, (c): Abweichung vom linearen Fit (b-a).

### 6.3 Datenerfassung und Messsteuerung

Die Messungen wurden rechnergesteuert ausgeführt und die Signale wurden mit einem 8-Bit-Digitalspeicheroszilloskop (Fa. LeCroy, Typ 9362C, 1GS/s) erfasst und über eine GPIB-Schnittstelle (PCII A IEEE Standard, Fa. National Instruments) einem Personalcomputer zugeführt. Die Visualisierung der Messdaten erfolgte online mit dem Programm gnuplot [70]. Ein transient der Ringdownkurve bestand typischerweise aus 2000-3000 Punkten. Der Rechner nähert das Signal mit einer Exponentialfunktion der Form

$$y(t) = C_1 + C_2 \exp[-(t - t_0)/\tau], \quad (69)$$

um die Abklingzeit zu bestimmen. Die Messdaten vor dem Detektionspuls (typischerweise 10 % der Datenpunkte) wurden verwendet, um die Basislinie ( $C_1$ ) zu ermitteln. Nachdem die Basislinie abgezogen war, wurde das Signal logarithmiert und die Abklingzeit durch lineare Regression bestimmt. Abbildung 23 zeigt den Fehler, der durch eine falsche Basislinie, hier 0.5 %, bei dem Logarithmieren eines Signals vorkommen kann. Dementsprechend wurden die Ringdown-Profile zur Messung von Spektren nur im vorderen Bereich angepasst. Um CRD-Absorptionsspektren aufzunehmen, wurde der Nachweislaser über einen bestimmten Wellenlängenbereich durchgestimmt und die Abklingkonstanten der

gemessenen Ringdownprofile bei der entsprechenden Nachweiswellenlänge durch numerische Anpassung mit einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus ermittelt. Um mögliche Ungenauigkeiten, die durch Oszillationen im Signal verursacht werden können, zu vermeiden, wurden die Ringdownprofile meistens erst nach einer Mikrosekunde gefittet. Für die kinetischen Untersuchungen dieser Arbeit wurde der Fitbereich meistens auf  $I/I_0 = 0.60$  begrenzt. Die Anpassung erfolgte mittels einer gewichteten linearen Anpassung bzw. einer nichtgewichteten nichtlinearen Anpassung. Beide Fitprozeduren lieferten vergleichbare Ergebnisse.

Für die Auswertung der kinetischen Messungen nach dem eSKaR-Modell wurden die Ringdown-Profile ohne Anpassung aufgenommen und die Ratio-Profile gebildet (vgl. Abschnitt 3.2.2). Diese wurden mit einer nichtlinearen Anpassungsprozedur nach dem Marquardt-Algorithmus gefittet und daraus die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Typischerweise wurden insgesamt 800-1000 Punkte angepasst ( $32 \mu s$ ).

Bei niedrigen Drücken dauert die Rotations- und Schwingungsrelaxation etwa 1 bis  $2 \mu s$ . Da diese Relaxation die Auswertung der erhaltenen Profile stört, wurde eine Verzögerungszeit von  $1-2 \mu s$  zwischen Photolyse- und Nachweislaser eingestellt. Bei Drücken über 80 mbar wurde keine Verzögerungszeit zwischen Pump- und Nachweislaser eingestellt, da bei diesen Drücken die Relaxationszeit so kurz ist.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten langsamer Reaktionen erfolgte, indem Konzentrationszeit-Profile einer Spezies aufgenommen wurden. Durch Ermittlung der Abklingzeiten durch einfache Pump-Probe Experimente mit veränderter Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abfragepuls gelang es, das gesamte Konzentrationszeit-Profil des z. B.  $NH_2$ -Radikalen aufzunehmen [48].

## 6.4 Bestimmung der Empfindlichkeit der CRDS

Die Nachweisgrenze der CRDS ist durch die kleinste noch nachweisbare Absorption  $\alpha_{min}$  gegeben. Diese ist durch die Reflektivität  $R$  der Spiegel und die kleinste noch messbare Differenz  $\Delta\tau$  begrenzt. Aus Gl. (12) erhält man direkt

$$\alpha_{min} = \frac{1}{c\tau_0} \frac{\tau_0 - \tau}{\tau}. \quad (70)$$

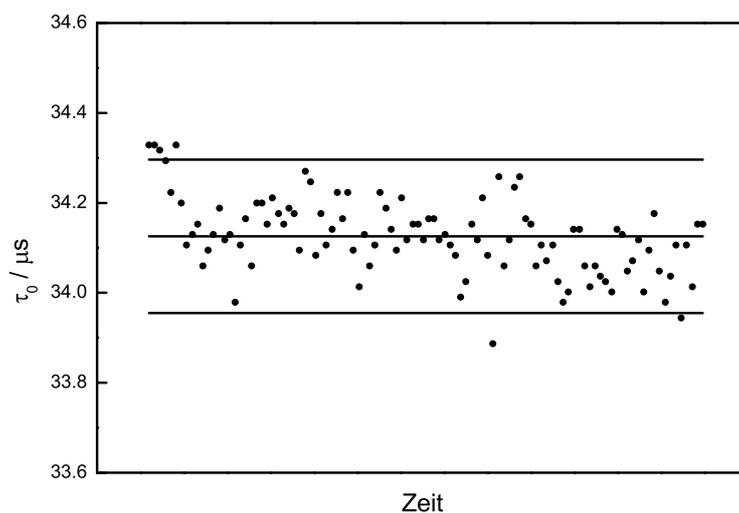
Ein entscheidender Vorteil der Cavity-Ringdown-Spektroskopie gegenüber anderen konventionellen Absorptionsspektroskopien liegt darin, dass nicht die Intensität sondern die Abklingzeit des Ringdowns gemessen wird, die im einfachen Fall mono-exponentiell ist

und daher sehr einfach und genau ermittelt werden kann. Die Überführung von der Intensitätsdomäne in die Zeitdomäne macht die CRDS zudem unabhängig von den Intensitätsschwankungen des verwendeten Lasers [36].

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau wurden wiederholt Abklingzeiten der leeren Cavity gemessen. In Abb. (24) entsprechen die durchgezogenen Linien der gemessenen  $2\sigma$ -Standardabweichung Abklingzeiten. Die gesamte Beobachtungszeit betrug dabei etwa 200 s. Aus dem Mittelwert  $\tau_m$  der Abklingzeiten folgt nach

$$\alpha_{\min} = \frac{2\sigma}{c\tau_m^2} \equiv \frac{0.1 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 10^{10} \times (34.12 \cdot 10^{-6})^2} \approx 0.48 \cdot 10^{-6} \quad (71)$$

die kleinste nachweisbare Absorption von 0.5 ppm.



**Abbildung 24:** Messung der Abklingzeiten der leeren Cavity zur Bestimmung der Nachweisempfindlichkeit. Die durchgezogenen Linien stellen den Mittelwert und die  $2\sigma$ -Standardabweichungen der Messwerte dar.

# Ergebnisse und Diskussion

## 7 Erzeugung und Nachweis der Radikale

### 7.1 Nachweis von O<sub>2</sub>

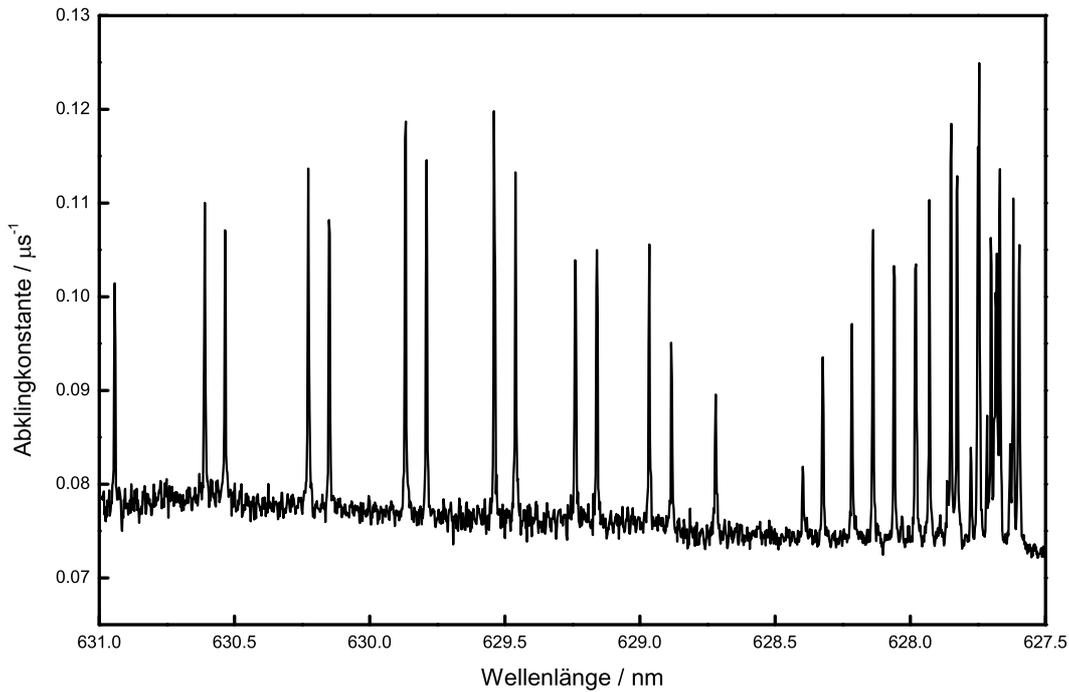
Um die Zuverlässigkeit und die Empfindlichkeit der Cavity-Ringdown-Spektroskopie zu demonstrieren, wurde zunächst der  $b(v = 2)$ - $X(v = 0)$ -Übergang ( $\gamma$ -Bande) des molekularen Sauerstoffs untersucht. Anhand dessen wurde überprüft, inwieweit die Cavity-Ringdown-Spektroskopie sich für den Spurengasnachweis von Spezies mit geringer Absorption bzw. in geringer Konzentration eignet. Aufgrund des kleinen Franck-Condon-Faktors ist die  $\gamma$ -Bande des molekularen Sauerstoffs sehr schwach [71]. Diese  $\gamma$ -Bande ist ein hoch verbotener Übergang, da sie sowohl ein Gerade-Gerade,  $\Sigma_g^+ - \Sigma_g^-$  (kein elektrisches Dipolmoment) als auch ein Singulett-Triplett-Übergang (Verletzung der Spinerhaltungs-Auswahlregel) ist. Der  $b$ - $X$ -Übergang kann somit ausschließlich durch die Auswahlregeln des magnetischen Dipolmoments erlaubt sein. Die Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs ist dementsprechend sehr gering und beträgt im  $(2-0)$ -Übergang nur  $A_{bX} = 0.07 \text{ s}^{-1}$  [72], während sie im  $(0-0)$ -Übergang etwa  $0.9 \text{ s}^{-1}$  beträgt. Tabelle (3) fasst die Übergangswahrscheinlichkeiten der Schwingungsprogressionen  $X(0) - b(v')$  zusammen. Das erhaltene Bandensystem besteht aus P-Zweig, R-Zweig und zwei Q-Zweigen (<sup>r</sup>Q und <sup>p</sup>Q entspr.  $\Delta N = +1$  und  $\Delta N = -1$ ) [73]. Die Zuordnung der Spektren basiert auf den Arbeiten von Babcock und Herzberg [74]. Weitere Literaturangaben sind in [75, 76, 77] zu finden. Für

**Tabelle 3:** Übergangsenergien, Wellenlängen und Franck-Condon-Faktoren des  $b$ - $X$ -Systems von O<sub>2</sub>.

$b(v')$ - $X(0)$	Übergangsenergie / $\text{cm}^{-1}$	Wellenlänge /nm	Franck-Condon-Faktor
$v'=0$	13122	761.9	0.931
1	14526	688.2	0.066
2	15903	628.7	0.003
3	17253	579.5	$7 \times 10^{-5}$

diese Messungen wurde der Reaktor mit 500 mbar reinem Sauerstoff gefüllt. In Abbildung (25) ist ein CRD-Spektrum von molekularem Sauerstoff im Bereich von 627.5-631 nm dargestellt. Das Spektrum wurde mit einer Schrittweite von  $0.015 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $295 \text{ K}$  aufgenommen. Der leichte Drift der Basislinie ist auf die Kontamination der Spiegel während der Messung zurückzuführen.

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten wurde die stärkste Linie P(8) des  $b(v =$



**Abbildung 25:** CRD-Spektrum des reinen molekularen Sauerstoffs im Bereich von 627.5-631 nm bei einer Temperatur von  $295 \text{ K}$  und einem Druck von 500 mbar. Das Absorptionsspektrum zeigt deutlich die  $^pQ$  und  $P$ -Komponenten der  $\gamma$ -Bande. Die Abklingkonstante beträgt hier  $1/\tau = 0.08 \mu\text{s}^{-1}$ . Der Drift der Basislinie ist auf die Spiegelverunreinigung während der Messung zurückzuführen.

2) –  $X(v = 0)$ -Übergangs herangezogen. Der effektive Wert des Absorptionskoeffizienten beträgt gemäß Gleichung (10)  $\alpha_{\text{exp}} = 0.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  ausgehend von einer gemessenen Abklingzeit von  $\tau$  von ca.  $0.12 \mu\text{s}^{-1}$ . Die Linie ist druckverbreitert und hat ein Voigt-Profil. Die natürliche Linienbreite dieses Übergangs wurde von Allen et al. gemessen und hat den Wert  $0.047 \text{ cm}^{-1}$  [78]. Da die Linienbreite des verwendeten Lasers breiter ( $0.083 \text{ cm}^{-1}$ ) als die Absorptionslinie ist, muss die Absorptionslinie im Vergleich zur Laserbreite wie in der Arbeit von O'Keefe [77] korrigiert werden. Es ergibt sich ein grob korrigierter

Wert des Absorptionskoeffizienten von

$$\alpha_{\text{korrr.}} = 0.13 \times 10^{-5} \frac{0.083}{0.047} = 0.23 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}.$$

Genaue Berücksichtigung des Bandbreiteneffektes ergibt ein etwas höheren Wert von  $0.27 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Bisher liegen keine direkten Messungen der Absorptionsstärke dieses Bandensystems vor. Kalshoven *et al.* haben jedoch die Absorptionsstärke der P(27)-Linie des (0-0)-Übergangs bei 768.38 nm über einen weiten Temperaturbereich ( $260 \text{ K} \leq T \leq 290 \text{ K}$ ) untersucht [79]. Der Absorptionskoeffizient dieser Linie beträgt  $\alpha = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . Das Verhältnis der Population im (K=8) zum (K=27)-Niveau kann mittels Boltzmann-Verteilung bestimmt werden [80]:

$$P(K) \propto K \cdot \exp[-B \cdot K(K+1)/kT] \quad (72)$$

Da alle Übergänge vom Grundzustand aus verlaufen, gilt die Rotationskonstante  $B = 1.437 \text{ cm}^{-1}$  [72] auch für den (2-0)-Übergang. Zusätzlich muss der Unterschied der Franck-Condon-Faktoren der Übergänge (0-0) und (1-0) (Tab. 3) in Erwägung gezogen werden. Anhand dessen wurde ein Absorptionskoeffizient von

$$(\text{ber.})(K=8)_{2-0} = (1 \cdot 10^{-5} \cdot 32)/310 = 0.10 \cdot 10^{-5} \quad (73)$$

errechnet. Dieser Wert ist mit dem gemessenen Absorptionskoeffizienten innerhalb der Fehlergrenzen aufgrund von Ungenauigkeiten der Franck-Condon-Faktoren und der Laserbreite konsistent. Ausgehend von dem gemessenen Absorptionskoeffizient und von einer Teilchendichte von  $1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  wurde ein Absorptionsquerschnitt von  $\sigma = 1.1 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ , der z.B. mit dem Wert eines erlaubten zweiatomigen Übergangs des NO-Moleküls bei 215 nm ( $\sigma = 3.0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ ) verglichen werden kann [81, 82]. Dieser Vergleich zeigt wie besonders hochempfindlich die Cavity-Ringdown-Spektroskopie sein kann. Daher eignet sich dieses Verfahrens gut für den quantitativen Nachweis reaktiver Spezies bis in den ppb-Bereich oder Spezies mit unerlaubten Übergängen.

## 7.2 Erzeugung und Nachweis von $\text{NH}_2$ -Radikalen

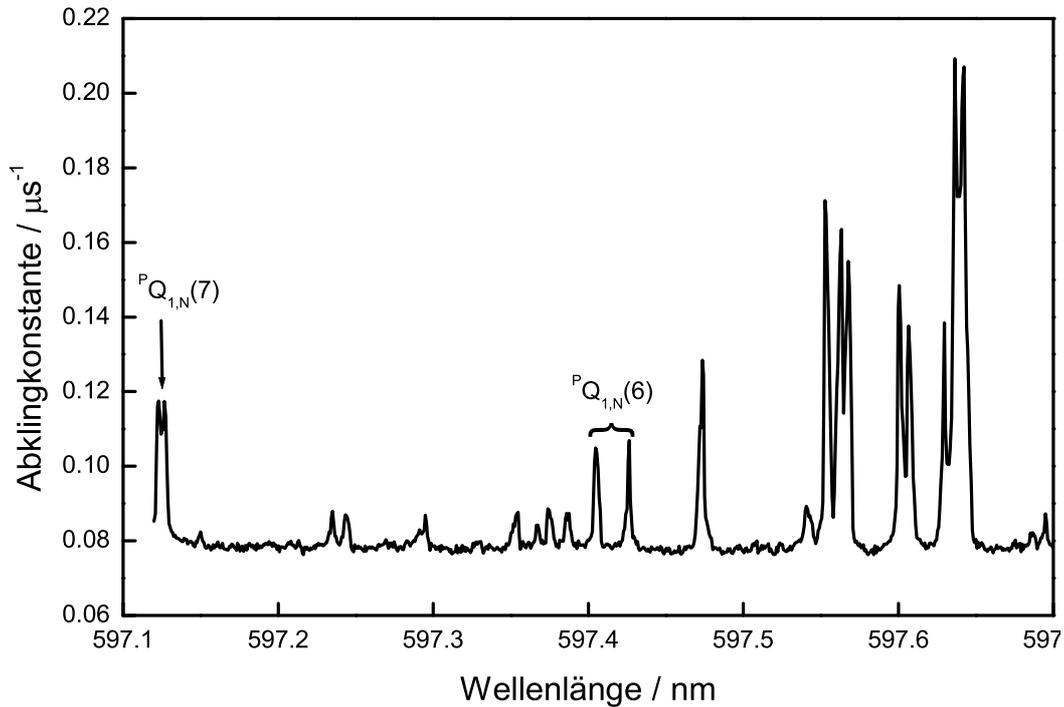
### 7.2.1 Erzeugung von $\text{NH}_2$

Messungen am  $\text{NH}_2$ -Radikal dienen zur Erprobung der Laserphotolyse und zur Erzeugung radikalischer Spezies. Mit  $\text{NH}_2$  gelang es auch die Empfindlichkeit des Spektrometers bei Wellenlängen 579 nm vergleichbar zur  $\text{SiH}_2$  zu ermitteln. Der  $\text{NH}_2$ -Nachweis erfolgte auf den elektronischen  $\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$  (090  $\leftarrow$  000)-Übergang bei Wellenlängen von 579.4 nm.

$\text{NH}_2$ -Radikale wurden mittels Photolyse von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) bei  $\lambda = 193$  nm erzeugt [83, 84, 85, 86]. Bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm sind zwei Zerfallskanäle von Bedeutung,



Hierbei weist der NH-bildende Kanal allerdings nur geringe Quantenausbeuten von  $0.005 \leq \phi_{\text{NH}} \leq 0.04$  auf [87]. In dem vorliegenden Experiment wurde eine Ammoniakkonzentration von  $[\text{NH}_3]_0 = 6.81 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$  eingestellt. Ausgehend von einem Absorptionsquerschnitt bei  $\lambda = 193$  nm von  $\sigma(\text{NH}_3) \approx 6 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  [83, 88, 89], einer Quantenausbeute für die Bildung des  $\text{NH}_2$ -Radikals von  $\Phi \approx 1$  und einer mittleren Laserleistung von 34 mJ/Puls resultierte daraus eine Anfangskonzentration von  $[\text{NH}_2]_0 \approx 4.6 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-3}$ .



**Abbildung 26:** Teil des  $\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1(090 \leftarrow 000)\Sigma$  Übergangs des hochaufgelösten CRD Absorptionsspektrums von  $\text{NH}_2$ . Die Verzögerungszeit zwischen Photolyselaser und Nachweislaser lag bei 40  $\mu\text{s}$ .

### 7.2.2 Bestimmung der Empfindlichkeit und Nachweis von $\text{NH}_2$

Um die Empfindlichkeit des CRD-Spektrometers zu testen, wurde ein Spektrum des  $\text{NH}_2$ -Radikals aufgenommen. Der Druck in der Zelle betrug 5 mbar und die Flussrate lag bei 30 sccm. Der Photolyselaser wurde senkrecht zur optischen Achse eingestellt. Der Nachweislaser wurde über einen bestimmten Wellenlängenbereich durchgestimmt, und die Abklingkonstanten ( $1/\tau$ ) der gemessenen Ringdownkurven bei den entsprechenden Nachweiswellenlängen wurden durch numerische Anpassung mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus [90] ermittelt. Abb. (26) zeigt einen Ausschnitt des gemessenen Absorptionsspektrums des elektronischen  $\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1(090 \leftarrow 000)$  Übergangs des  $\text{NH}_2$ -Radikals bei einer Wellenlänge um  $\lambda = 597$  nm. Die Zuordnung der entsprechenden Übergänge ( ${}^pQ_{1,N}$ ) erfolgte gemäß [91]. Um die Sensitivität des verwendeten Spektrometers zu prüfen, wurde die intensitätsstarke und gut separierte Dublett-Linie  ${}^pQ_{1,N}(7)$  des  $\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1(090 \leftarrow 000)$  Übergangs bei einer Wellenlänge von 597.375 nm ausgewählt. Diese Linie konnte nicht ganz aufgelöst werden, so dass sich ein Doppelprofil ergab.

Zur Bestimmung der minimalen nachweisbaren Konzentration bezüglich der Linie  ${}^pQ_{1,N}(7)$  wurde ein Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\text{NH}_2) = 4.1 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  aus den molekularen Parametern des  $\text{NH}_2$ -Radikals errechnet [91, 92]. Daraus wurde wie in Gleichung (70) angegeben eine Empfindlichkeitsgrenze von  $3.2 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-3}$  für  $\text{NH}_2$ , ausgehend von einer Photolyselänge von 3 cm und einem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis von 2%, errechnet. Das entspricht einem minimalen messbaren Absorptionskoeffizienten von  $2.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ .

### 7.3 Erzeugung und Nachweis von $\text{SiH}_2$ -Radikalen

$\text{SiH}_2$  wurde auf dem  $\tilde{A}^1B_1(020) \leftarrow \tilde{X}^1A_1(000)$ -Übergang bei Wellenlängen um 582.34 nm nachgewiesen. Das  $\text{SiH}_2$ -Spektrum besteht aus sieben Banden, die der Knickschwingung des Übergangs  ${}^1B_1(0n0) \rightarrow {}^1A_1(000)$  entsprechen. Im elektronischen Grundzustand ( ${}^1A_1$ ) ist die Gleichgewichtsgeometrie nahezu rechtwinklig ( $\theta = 92^\circ$ ). Sie ähnelt dabei dem  $\text{SH}_2$ -Molekül mit einer ausgeprägten asymmetrischen Kreiselstruktur. Der nächst höhere elektronische Zustand ( $\tilde{a}^3B_1$ ), der ungefähr  $7000 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb vom Grundzustand liegt, konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Im nächst höheren Zustand  $\tilde{A}^1B_1$ , der  $15500 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb vom Grundzustand liegt, öffnet sich der Knickwinkel mit einem Gleichgewichtswert von  $\sim 120^\circ$  drastisch und führt dabei zu einer quasi-symmetrischen Struktur (*prolate*).

Herzberg und Johns wiesen erstmals das SiH<sub>2</sub>-Spektrum nach Blitzphotolyse von PhSiH<sub>3</sub> nach [93]. Weitere hochaufgelöste Spektren wurden von Dubois, Herzberg und Verma [94] im Bereich von 480-650 nm erhalten. Mit Hilfe der Laserabsorptionsspektroskopie haben Jasinski und Chu das hochaufgelöste Spektrum im Bereich von 17242-17352 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Schließlich untersuchten Yamada *et al.* die  $\nu_2$ -Bande mittels eines Infrarotdioden-Spektrometers und berichteten über die bisher einzigen verfügbaren hochaufgelöste Infrarotdaten.

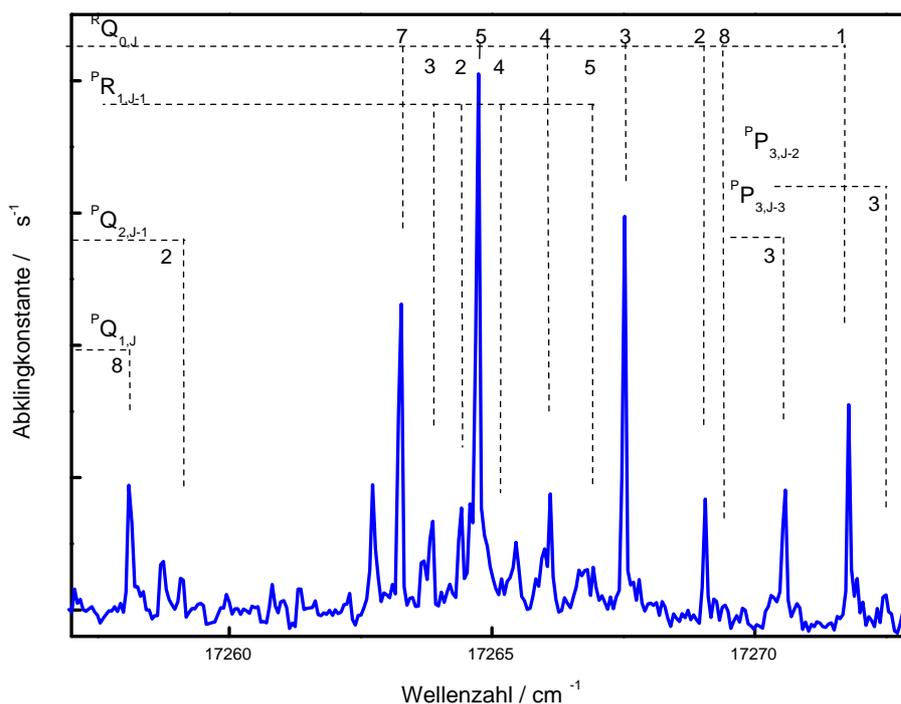
Zahlreiche Autoren berichteten über die Detektion des SiH<sub>2</sub> mittels Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF). SiH<sub>2</sub> wurde dabei mit Multiphoton- oder UV-Dissoziation aus Silan erzeugt [69, 95, 96, 97, 98]. Die von Fukushima *et al.* [98] berichteten LIF-Spektren führten zur Bestimmung der beiden elektronischen Übergangsmomente des  $^1B_1 \leftarrow ^1A_1$ -Übergangs und der  $(0\nu'_2 0) \leftarrow (0\nu''_2 0)$ -Franck-Condon-Faktoren.

Am ausführlichsten wurde SiH<sub>2</sub> im  $\tilde{A}^1B_1(020) \leftarrow \tilde{X}^1A(000)$ -Übergang bei 580 nm detektiert, da hier aufgrund der hohen Franck-Condon-Faktoren die besten Spektren erhalten wurden. Jüngst wurden Messungen an demselben Übergang unter Anwendung der Intracavity-Laserabsorptionsspektroskopie (ICLAS) [99] und der cw-Cavity-Ringdownspektroskopie (cw-CRDS) durchgeführt [100].

Eine sehr detaillierte Analyse dieser Banden ist bei Dubois *et al.* zu finden [66]. In Abbildung 27 ist ein Ausschnitt des gemessenen CRD-Spektrums des Silylens im  $\tilde{A}^1B_1(020) \leftarrow \tilde{X}^1A_1(000)$ -Übergang, in dem die Zuordnung der Linien gemäß Dubois erfolgte [66].

## 7.4 Analyse des SiH<sub>2</sub>-Linienprofils: Laserbandbreite und Druckverbreiterung

Zur Bestimmung der effektiven Laserlinienbreite wurden zunächst CRD-Messungen der Absorptionslinie  $^P P_{2,J-2}$  (5) von SiH<sub>2</sub>-Radikalen bei niedrigen Drücken um 6 mbar durchgeführt. Bei diesen Drücken sind die Linien des SiH<sub>2</sub>-Radikals ausschließlich Doppler-verbreitet. Die Konzentrationen von Phenylsilan war in allen Messungen [PhSiH<sub>3</sub>]  $\approx 3 \cdot 10^{-11}$  mol cm<sup>-1</sup>. Die durch Photolyse erzeugte Konzentration von SiH<sub>2</sub> war dabei so gering, dass das gemessene Linienprofil nicht durch den Bandbreiteneffekt verzerrt war. Das Linienprofil ergab sich aus einer Faltung der Doppler-verbreiteten Absorptionslinie mit dem Gauß-förmigen Intensitätsprofil des Lasers. Die Faltung zweier Gauß-Funktionen ergibt ebenfalls eine Gauß-Funktion mit einer resultierenden Halbwertsbreite



**Abbildung 27:** Teil des  ${}^1B_1(020) \leftarrow {}^1A_1(000)$ -Übergangs des hochauflösten CRD Absorptionsspektrums von  $\text{SiH}_2$ .  $p=3.2$  mbar,  $[\text{PhSiH}_3] = 2.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die Verzögerungszeit zwischen Excimer- und Nachweislaser betrug  $10 \mu\text{s}$ . Die Zuordnung der Linien erfolgte nach [66].

von

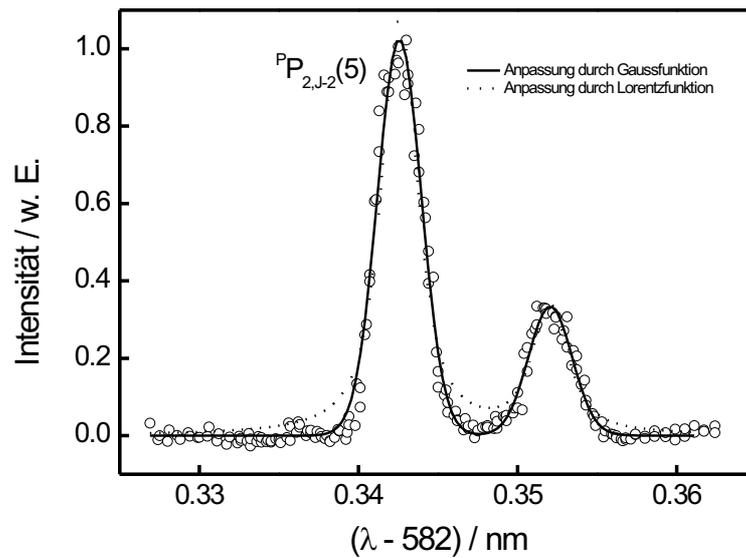
$$\Delta\nu_{\text{Linie}} = \sqrt{(\Delta\nu_{\text{Laser}})^2 + (\Delta\nu_{\text{Doppler}})^2}, \quad (74)$$

wobei  $\Delta\nu_{\text{Laser}}$  und  $\Delta\nu_{\text{Doppler}}$  die Halbwertbreiten des Lasers bzw. der dopplerverbreiteten Linie sind. In Abbildung (28) ist beispielhaft eine Anpassung des Linienprofils mit einer Gaußfunktion dargestellt. Die Dopplerbreite des  $\text{SiH}_2$ -Radikals bei 295 K beträgt  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{D}} = 0.0385 \text{ cm}^{-1}$ .

Es ergab sich in guter Übereinstimmung mit der Laserspezifikation ein Wert von

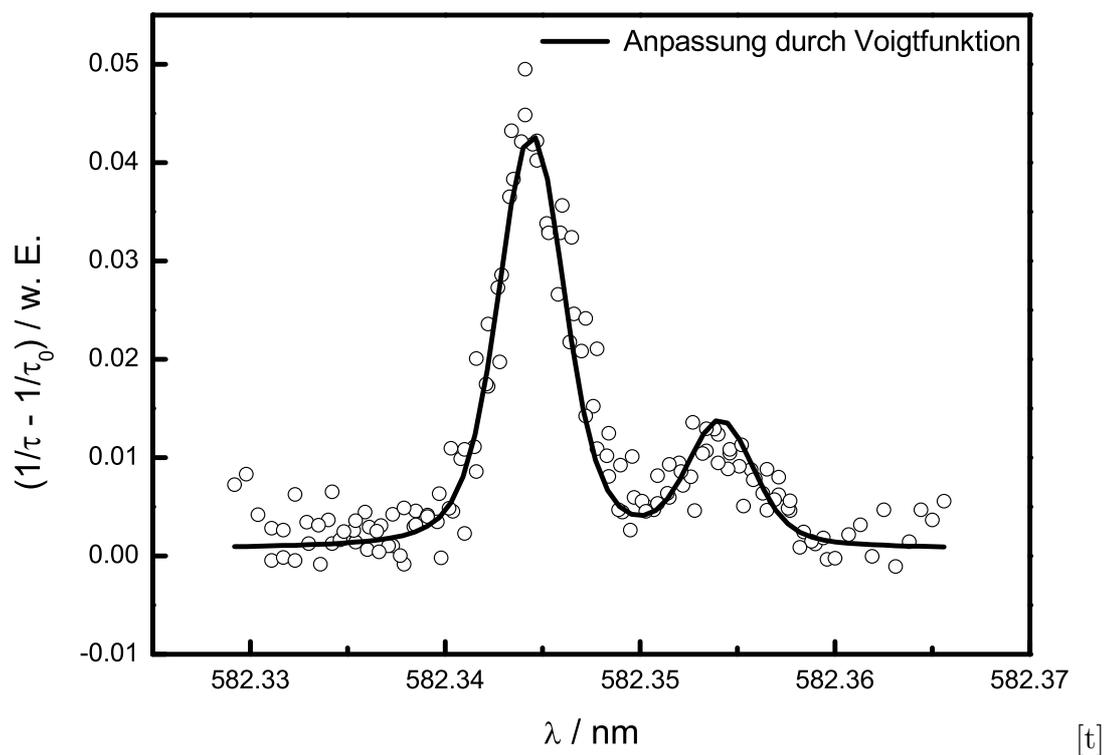
$$\Delta\nu_{\text{Laser}} = 0.087 \pm 0.004 \text{ cm}^{-1}$$

für die Breite des verwendeten Lasers. Aus der Abbildung wird deutlich, dass das gemessene Linienprofil bei Annahme eines Lorentz-Funktion in den Flanken nicht wiedergegeben wird, so dass das Laserprofil durch ein Gaussprofil besser beschrieben werden kann. Zur Bestimmung der Druckverbreiterung der Spektrallinie  ${}^P P_{2,J-2}(5)$  des  $\text{SiH}_2$ -Radikals wurde der Druck auf 300 mbar gesteigert. Um sicherzustellen, dass das gemessene Linienprofil nicht durch den Bandbreiteneffekt verzerrt ist, wurde das Ringdownprofil nur bei kurzen Ringdownzeiten angepasst. Wird der Fitbereich auf  $I/I_0 \geq 0.75$  begrenzt, gibt das gemessene CRD-Spektrum bei niedrigen Absorberkonzentrationen die wirklichen Linienprofile



**Abbildung 28:** Hochaufgelöstes Spektrum der Rotationslinie  $^P P_{2,J-2}(5)$  des  $\text{SiH}_2$ -Radikals bei  $\lambda = 582.336 \text{ nm}$ ; erhalten mit CRDS bei niedrigen  $\text{SiH}_2$ -Konzentrationen. Die durchgezogene Linie gibt die entsprechende Anpassung durch eine Gaussfunktion mit einer spektralen Linienbreite (FWHM) von  $\Delta\nu = 0.092 \text{ cm}^{-1}$  wieder.

in guter Näherung unverzerrt wieder. Um die Druckverbreiterung zu ermitteln wurde bei erhöhten Drücken die Wellenlänge des Lasers dreimal über die Absorptionslinie durchgestimmt und anschließend gemittelt. Bei diesen Drücken wurde das erhaltene Linienprofil an einer Voigtfunktion angepasst, das es sich aus einer Faltung der Doppler-verbreiterten Absorptionslinie (Gauß) mit dem Druckverbreiterungsanteil (Lorentz) ergab. Abbildung (29) zeigt das Ergebnis einer Messung bei 300 mbar Gesamtdruck. Die durchgezogene Linie gibt die Anpassung mit einer Voigtfunktion wieder. Basierend auf dieser Anpassung ergab sich ein Druckverbreiterungsparameter von  $\Delta\nu_{\text{Druck}} = 0.14 \text{ cm}^{-1} / \text{bar}$ .



**Abbildung 29:** Beispiel für die Anpassung des Linienprofils des SiH<sub>2</sub>-Radikals bei einem Druck von 300 mbar durch eine Voigtfunktion. Der Gaußanteil, der durch Doppler- und Laserprofil gegeben ist, beträgt  $\Delta\nu_D = 0.038 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta\nu_{Laser} = 0.087 \text{ cm}^{-1}$ . Der Fitparameter war  $\Delta\nu_L$ .

## 8 Die Reaktion $\text{SiH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}$

### 8.1 Ergebnisse

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



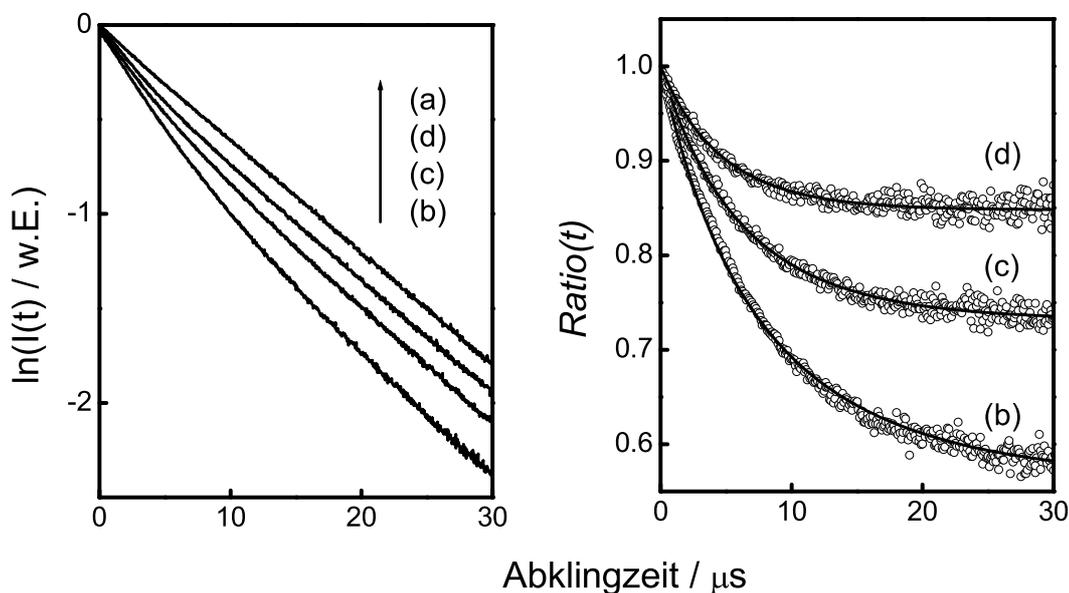
wurde mit Hilfe des eSkaR-Modells (s. Abschnitt 3.2) ermittelt. Dabei wurde das  $\text{SiH}_2$  auf der intensiven und gut separierten Linie  $^3P_{2,J-2}$  (5) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 582.34$  nm nachgewiesen. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R1) erfolgte über sechs Messungen bei einem Gesamtdruck von 6 mbar,  $T = 295$  K und unter Bedingung pseudo-erster-Ordnung mit Sauerstoff als Überschusskomponente. Das Verhältnis der Anfangskonzentrationen von Sauerstoff und  $\text{SiH}_2$  wurde mit  $2500 \leq [\text{O}_2]_0/[\text{SiH}_2]_0 \leq 10000$  so gewählt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung wie der Ringdown lag. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass etwa nach jedem Photolysepuls der Inhalt der Cavity einmal komplett ausgetauscht wurde. Die Strömungsgeschwindigkeiten lagen zwischen 23 und 120 cm/s bei Repetitionsraten zwischen 2 und 10 Hz. Die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  pseudo-erster Ordnung für die Konzentrationsabnahme des  $\text{SiH}_2$ , die sich aus den CRD-Zeitprofilen bestimmen lässt, ist durch

$$k' = k_1 [\text{O}_2] + k_d \quad (75)$$

gegeben.  $k_1$  ist die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Reaktion (R1) und  $k_d$  beschreibt die Verluste aufgrund anderer Nebenreaktionen und der Diffusion. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter-Ordnung  $k_1$  wurden die bei unterschiedlichen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen gemessenen Werte  $k'$  gegen die Konzentration von  $\text{O}_2$  aufgetragen.

Abbildung (30) zeigt beispielhaft die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gemäß dem eSKaR-Modell durch Anpassung der  $\text{Ratio}(t)$ -Funktion an die experimentellen Daten (Gl. 33). Gezeigt sind die Ringdownprofile und  $\text{Ratio}$ -Kurven von drei Experimenten mit unterschiedlichen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen. Die  $\text{Ratio}$ -Kurven klingen zunächst ab und erreichen bei langen Reaktionszeiten einen stabilen Plateauwert. Das Erreichen des Plateaus bei langen Zeiten ( $t \approx \infty$ ) bedeutet, dass der Ringdown mit der Konstante  $\tau_0$  abklingt, da die gesamten  $\text{SiH}_2$ -Spezies abreagiert sind. Die Ringdownprofile haben somit die Form  $I_0 \exp(-t/\tau_0)$ . Die erhaltenen höheren Plateaus bei höherer Sauerstoffkonzentration spiegeln die dazugehörige schnellere Abnahme der  $\text{SiH}_2$ -Konzentration

wieder.



**Abbildung 30:** Experimentelle Ringdown-Profile zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{O}_2$  bei verschiedenen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen. Gezeigt sind (a) der Ringdown der „leeren“ Cavity (off-resonance) und Ringdown-Profile (on-resonance) mit verschiedenen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen von  $[\text{O}_2] = 0.42$  (b),  $0.84$  (c) und  $1.26 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$  (d).

Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'$  wurden aus der Anpassung der experimentell erhaltenen *Ratio*-Funktionen ermittelt. Die Experimente konnten gut durch eine numerische Anpassung reproduziert werden. Dabei waren  $k'$  und  $\alpha_{c0}$  die freien Parameter. Die Linienprofile für die Laserintensität und Absorptionslinien wurden wie in Kapitel 5 ermittelt verwendet.

Die Ergebnisse für eine typische Messung bei einem Gesamtdruck von  $p = 6 \text{ mbar}$  (Messung 2) sind in Tabelle 4 zusammengefasst und in Abb. (31) als Funktion der  $\text{O}_2$ -Konzentration aufgetragen. Die Werte von  $\alpha_{c0}$  wurden zurück zur Photolysezeit extrapoliert. Die Verzögerungszeit gewährleistet eine vollständige Translations- und Rotationsrelaxation des energiereichen  $\text{SiH}_2$ -Radikals nach der Photolyse. Wie erwartet ergibt sich ein nahezu konstanter  $\alpha_{c0}$ -Wert. Die Auftragung in Abbildung (31) liefert einen linearen Zusammenhang, mit einer bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R1) von  $k_1 = (8.6 \pm 0.9) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 / \text{mol s}$ . Als Achsenabschnitt ergibt sich ein recht hoher Wert von  $3.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichung ( $2\sigma$ ) der linearen Anpassung.

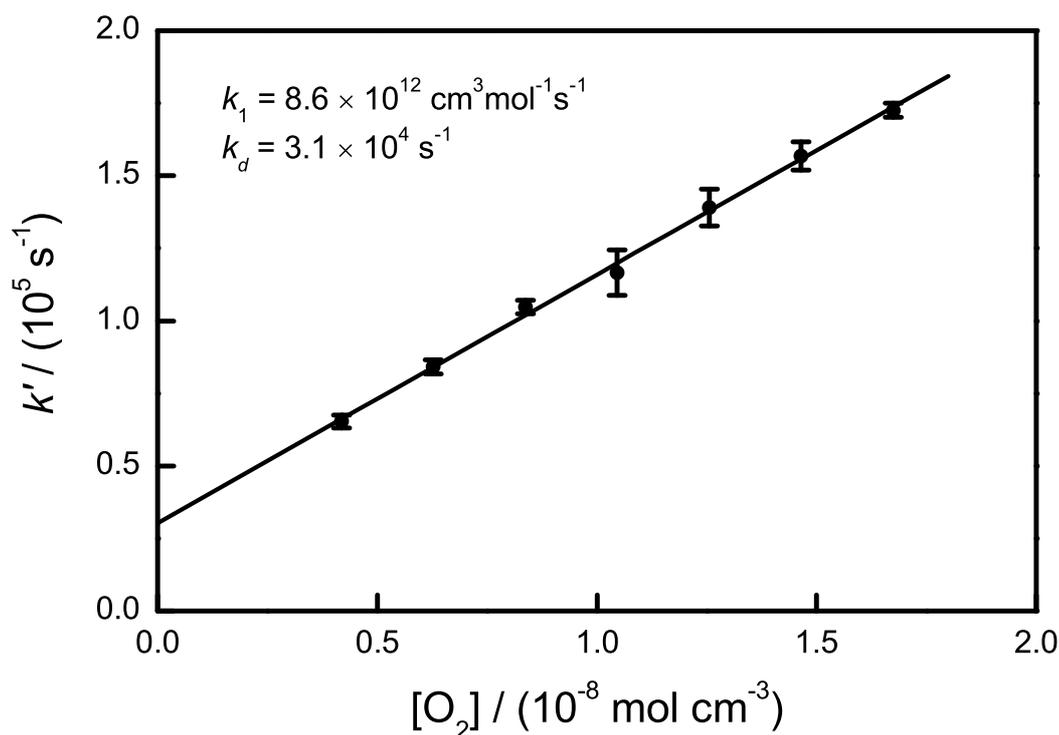
**Tabelle 4:** Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ( $k_1 \pm 2\sigma$ ) und des Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{c0} \pm 2\sigma$  der Messung 2 durch nichtlineare Anpassung der erhaltenen *Ratio(t)*-Funktionen.  $T = 295 \pm \text{K}$ ,  $p = 6 \text{ mbar}$ ,  $[\text{PhSiH}_3] = 3.0 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-3}$ , Trägergas = Ar.

$[\text{O}_2]/(10^{-8} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^5 \text{ s}^{-1})$	$\alpha_{c0}/(10^{-5} \text{ cm}^{-1})$
0.42	$0.653 \pm 0.022$	$7.269 \pm 0.083$
0.63	$0.841 \pm 0.024$	$7.137 \pm 0.066$
0.84	$1.047 \pm 0.024$	$6.521 \pm 0.046$
1.05	$1.166 \pm 0.078$	$6.510 \pm 0.128$
1.26	$1.391 \pm 0.064$	$6.669 \pm 0.088$
1.47	$1.568 \pm 0.048$	$6.844 \pm 0.060$
1.67	$1.726 \pm 0.024$	$6.427 \pm 0.044$

Für die oben aufgeführte Messung wurde eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_1 = (8.6 \pm 0.9) \times 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol s}$  gemessen.

Insgesamt wurde die Geschwindigkeitkonstante in vierzehn Messreihen bei Drücken von  $2.5 \text{ mbar} \leq p \leq 350 \text{ mbar}$  untersucht. Dabei wurde die Messung bei 6 mbar mehrfach wiederholt, um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu überprüfen. Die erhaltenen Werte streuten vom Mittelwert  $(9.28 \pm 1.4) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , wobei die Einzelmessungen innerhalb ihrer Messfehler gut übereinstimmen. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  zusammen mit den Werten von  $k_d$  für eine Reihe von Messungen bei einem Druck von 6 mbar.

Für die Modellierung der CRD-Profile bei höheren Drücken (ab  $p \approx 30 \text{ mbar}$ ) wurde als analytische Funktion [101] das Voigt-Profil für das Absorptionslinienprofil angenommen. Dabei wurde der zuvor ermittelte Druckverbreiterungsparameter von  $1 \text{ MHz mbar}^{-1}$  zugrunde gelegt. Die Anpassungen der erhaltenen *Ratio*-Profile bei hohen Drücken ergeben höhere Werte des Achsenabschnitts. Die relativ hohen experimentellen Werte von  $k_d$ , die sowohl mit höheren Phenylsilankonzentrationen, als auch mit höheren Gesamtdrücken anzusteigen schienen, werden teilweise Diffusionsverlusten und Reaktionen von  $\text{SiH}_2$  mit dem unphotolysierten Vorläufermolekül oder mit Produktmolekülen zugeschrieben. Bei höheren Drücken wurde zusätzlich eine Aerosolbildung bei hohen Eximerlaserrepetitions-



**Abbildung 31:** Auftragung des gemessenen Wertes  $k' = k_1 [\text{O}_2] + k_d$  der Messung 2 gegen die Konzentration von  $\text{O}_2$ . Die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 4 angegeben. Die Fehlerbalken entsprechen den  $2\sigma$ -Standardabweichungen der nichtlinearen Regression.

**Tabelle 5:** Ergebnisse der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k_d$  für die Reaktion bei Zimmertemperatur und bei einem Druck von  $p = 6 \text{ mbar}$ .  $[\text{PhSiH}_3] = 3.0 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-3}$ .

Nr.	$p / (\text{mbar})$	$k_1 / (10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_d / (10^4 \text{ s}^{-1})$
1	6.0	$1.03 \pm 0.13$	$2.4 \pm 1.5$
2	6.0	$0.86 \pm 0.09$	$3.1 \pm 0.5$
3	6.0	$0.89 \pm 0.07$	$2.7 \pm 1.1$
4	6.0	$0.93 \pm 0.14$	$1.7 \pm 1.7$
5	6.0	$0.88 \pm 0.16$	$2.2 \pm 1.2$
6	6.0	$0.98 \pm 0.26$	$1.7 \pm 2.8$
Mittelwert:		$0.928 \pm 0.14$	

raten beobachtet, wenn die Durchflussgeschwindigkeit zu niedrig war, um das Probengas zwischen zwei aufeinander folgenden Laserschüssen komplett auszutauschen.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Druckabhängigkeit der Reaktion (R1) ist in Tabelle (6) zu finden. Die Daten sind in Abbildung (32) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass sich innerhalb der Fehlergrenzen der Einzelmessungen keine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergab. Der etwas niedrige Wert bei 2.5 mbar könnte darauf zurückzuführen sein, dass es bei diesen Drücken nicht mehr gelang, den Einfluß der  $\text{SiH}_2$ -Relaxation zu minimieren, indem lange Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Nachweislasern eingestellt werden könnten. Die Verzögerungszeiten konnten nicht beliebig lang eingestellt werden, da sonst  $[\text{SiH}_2] \approx 0$  wäre.

Durch Mittelwertbildung nach

$$k_1 = \sum \frac{k_i}{\Delta k_i^2} \times \left( \sum \frac{1}{\Delta k_i^2} \right)^{-1} \quad (76)$$

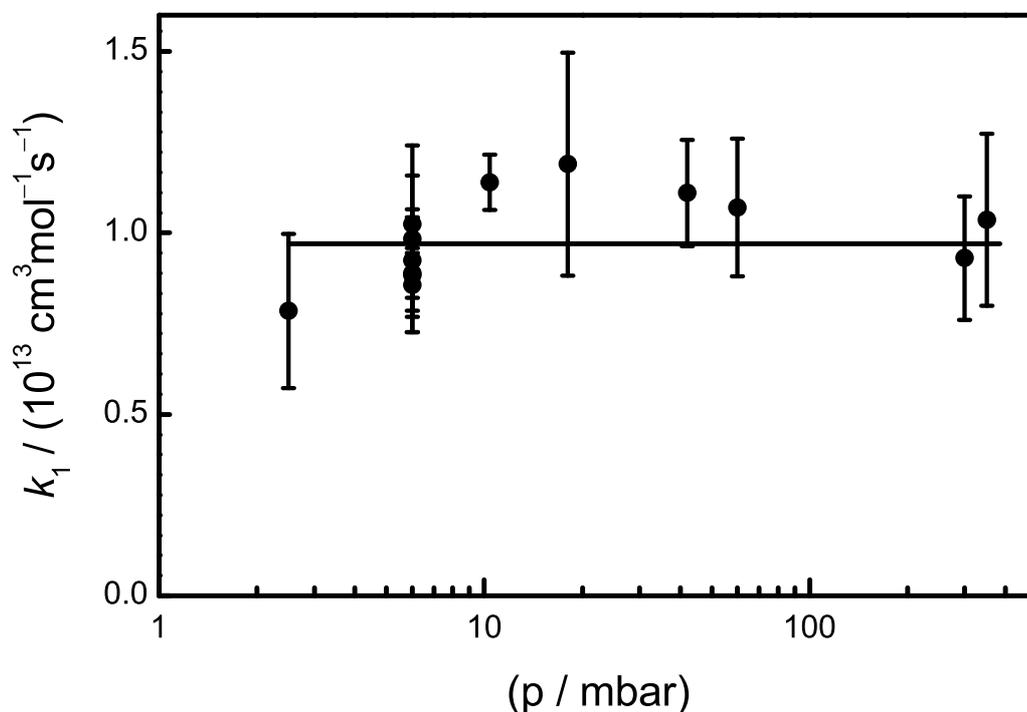
ergibt sich eine gewichtete druckunabhängige Geschwindigkeitskonstante von

$$k_1 = (9.9 \pm 1.9) \times 10^{12} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Der angegebene Fehler setzt sich zusammen aus einem statistischen Fehler von 4 %, einer Standardabweichung von 12 % und einem Fehler bezüglich der Durchflussregler sowie der Laserbreite von jeweils 2 %.

**Tabelle 6:** Ergebnisse der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Reaktion (R1) und der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung bei Zimmertemperatur als Funktion des Druckes.

Nr.	$p$ / (mbar)	Fluss(cm/Pulse)	$k_1 / (10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_d / (10^4 \text{ s}^{-1})$
7	2.5	120	$0.79 \pm 0.21$	$1.2 \pm 2.4$
8	10.4	65	$1.14 \pm 0.08$	$4.2 \pm 1.5$
9	18.0	38	$1.19 \pm 0.31$	$3.9 \pm 2.0$
10	42.0	16	$1.11 \pm 0.15$	$6.3 \pm 2.1$
11	60.0	11	$1.05 \pm 0.16$	$1.2 \pm 2.5$
12	150	35	$1.41 \pm 0.21$	$4.7 \pm 2.5$
13	300	35	$1.03 \pm 0.15$	$5.2 \pm 1.3$
14	350	23	$0.94 \pm 0.19$	$8.2 \pm 2.0$



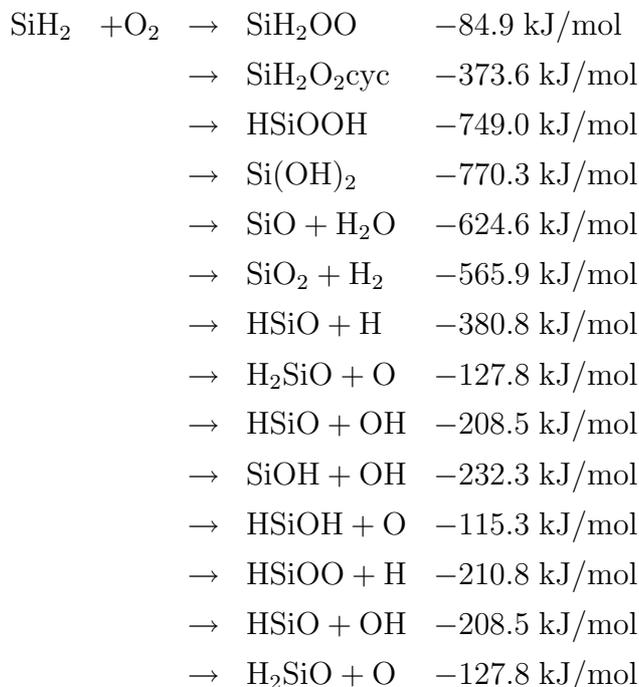
**Abbildung 32:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten bei Zimmertemperatur für die Reaktion (R1) als Funktion des Druckes. Die durchgezogene Linie gibt den gewichteten Mittelwert der druckunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der Reaktion (R1) wieder.

## 8.2 Diskussion

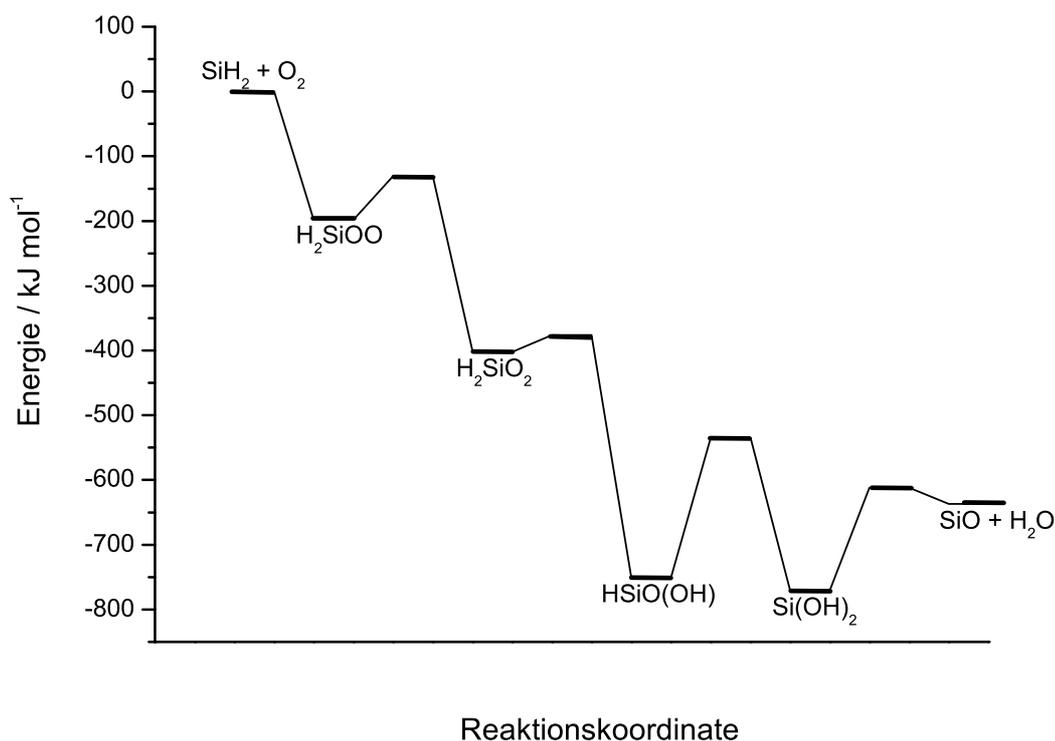
Im Rahmen der Diskussion soll zunächst die Ermittlung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Drücken mittels des eSKaR-Modells besprochen werden. Anschließend wird auf den Einfluss des Bandbreiteneffekts eingegangen.

### 8.2.1 Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R1)

Die Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{O}_2$  verläuft über ein kurzlebiges, hoch schwingungsangeregtes  $\text{H}_2\text{SiOO}^*$ -Addukt, wobei eine Vielzahl möglicher exothermer Produktkanäle denkbar sind [102, 103, 104, 105]:



Der erhaltene druckunabhängige Wert der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten kann mit den Ergebnissen zweier früherer Untersuchungen verglichen werden. Mittels gaschromatographischer Produktanalyse gelangten Eley *et al.* [16] zu einem Wert von  $k_1 = 7.2 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , der nahezu eine Größenordnung niedriger als der in der vorliegenden Arbeit erhaltene Wert ist. Chu *et al.* [15] führten direkte Messungen unter Benutzung der transienten Laserabsorption durch. Sie berichteten über eine leichte Druckabhängigkeit und veröffentlichten Werte für die Geschwindigkeitskonstante von  $k_1 = 4.5 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $p = 1.3 \text{ mbar}$  He als Badgas),  $k_1 = 4.6 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $p = 6.5 \text{ mbar}$ ) und  $k_1 = 8.4 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $p = 13 \text{ mbar}$ ). Die Größenordnung dieser Werte stimmt deutlich besser mit dem Wert dieser Arbeit überein. Bis jetzt gibt es



**Abbildung 33:** Auf G2-Niveau berechnetes Energiediagramm der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{O}_2$  [102, 103, 104, 105]

keine detaillierten Untersuchungen zur Produktverteilung der Reaktion, aber die Bildung von  $\text{SiO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird als Hauptreaktionskanal angenommen [105]. Die Bildung dieser Produkte erfordert Umlagerungsschritte über mehrere Zwischenprodukte wie  $\text{H}_2\text{SiOO}$ ,  $\text{HSiO}(\text{OH})$  oder  $\text{Si}(\text{OH})_2$ . Basierend auf *ab-initio*-Berechnungen der Bildungsenthalpien dieser Zwischenprodukte und der Übergangszustände [104] kann darauf geschlossen werden, dass dieser insgesamt exotherme Pfad keine großen Energiebarrieren enthält. In Abbildung (33) ist das Energieschema der Reaktion (R1) dargestellt. Die höchste Barriere ist mit etwa 140  $\text{kJ/mol}$  deutlich niedriger als die Energie des Eingangskanals. Bei den in dieser Untersuchung verwendeten Drücken sollte daher eine Stoßstabilisierung der hochangeregten Zwischenprodukte nicht stattfinden und eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit  $k_1$  ist nicht zu erwarten. Der Folgerung von Chu *et al.*, dass die Reaktion (R1) eine leichte Druckabhängigkeit zeigt, kann nicht bestätigt werden. Die relativ hohen experimentellen Werte von  $k_d$ , die sowohl mit höheren Phenylsilankonzentrationen, als auch mit höheren Gesamtdrücken anzusteigen scheinen, müssen Reaktionen von  $\text{SiH}_2$  mit dem unphotolysierten Vorläufermolekül oder mit Produktmolekülen zugeschrieben werden. Bei höheren Drücken und hohen Excimerlaser-Repetitionsraten wurde eine Aero-

solbildung beobachtet. Unter diesen Bedingungen war die Durchflussgeschwindigkeit zu niedrig, um das Probegas zwischen zwei aufeinander folgenden Laserschüssen komplett auszutauschen. Diese Aerosolbildung konnte zwar durch Erhöhung bzw. Erniedrigung der Flussgeschwindigkeit bzw. Repetitionsrate vermieden werden, es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass Reaktionen von  $\text{SiH}_2$  mit Vorläufern dieses Aerosols, z. B. 1,2-Diphenyldisilan aus der Reaktion  $\text{PhSiH} + \text{PhSiH}_3$  [67], zu dem beobachteten Wert von  $k_d$  beitragen. Weiterhin ergeben Folgereaktionen im  $\text{SiH}_2 + \text{O}_2$ -Reaktionssystem letztendlich festes  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{SiO}$ -Nanopartikel, die eine Rolle spielen könnten. Eine quantitative Analyse dieser Effekte und die Untersuchungen der Produktverteilung der Reaktion (R1) werden ein Schwerpunkt künftiger Messungen sein.

### 8.2.2 Einfluss des Bandbreiteneffektes auf die Geschwindigkeitskonstanten

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung demonstrieren die Zuverlässigkeit des eSKaR-Modells für die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'$  und der Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{c0}$ .

Die Tabelle (7) zeigt ausführlich die Ergebnisse einer weiteren Messreihe mit veränderter Anfangskonzentration von  $\text{SiH}_2$ . Bei der Messreihe in Tabelle (7) wurde die Konzentration des Vorläufermoleküls  $\text{PhSiH}_3$  im Vergleich zur Messreihe in Tabelle (4) verdoppelt. Wie erwartet steigt  $\alpha_{c0}$  um den Faktor 2, während der Wert für  $k_1$  innerhalb des experimentellen Fehlers konstant bleibt. Der Vergleich dieser beiden Messreihen unterstreicht also sehr schön die Stabilität des eSKaR-Modells.

**Tabelle 7:** Einfluss des Bandbreiteneffektes auf die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung<sup>b</sup>  $k'$  und die Absorptionskoeffizienten<sup>a</sup>  $\alpha_{\text{c0}}$ .

[O <sub>2</sub> ] / (10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>3</sup> )	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{laser}} = 0.083 \text{ cm}^{-1}$		$\Delta\tilde{\nu}_{\text{laser}} = 0.083 \pm 5\% \text{ cm}^{-1}$		$\Delta\tilde{\nu}_{\text{laser}} = 0.083 \pm 10\% \text{ cm}^{-1}$		$\Delta\tilde{\nu}_{\text{laser}} < 0.005 \text{ cm}^{-1}$	
	$k'/(10^5 \text{ s}^{-1})$	$\alpha_{\text{c0}}/(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	$\frac{\Delta k'}{k'} (\%)$	$\frac{\Delta \alpha_{\text{c0}}}{\alpha_{\text{c0}}} (\%)$	$\frac{\Delta k'}{k'} (\%)$	$\frac{\Delta \alpha_{\text{c0}}}{\alpha_{\text{c0}}} (\%)$	$\frac{\Delta k'}{k'} (\%)$	$\frac{\Delta \alpha_{\text{c0}}}{\alpha_{\text{c0}}} (\%)$
0.42	0.92	1.41	±5.5	±4.8	±10.	±9.4	+47	-62
0.63	1.07	1.39	±3.9	±4.8	±7.5	±9.5	+35	-62
0.84	1.24	1.32	±2.7	±4.8	±5.1	±9.5	+25	-61
1.05	1.41	1.41	±2.1	±4.8	±4.2	±11.	+20	-61
1.26	1.73	1.46	±1.5	±4.7	±2.8	±9.3	+14	-61
1.47	1.94	1.43	±1.0	±4.7	±2.0	±9.2	+10	-60
2.09	2.60	1.56	±0.5	±4.6	±1.1	±9.0	+ 6	-60
$k_1$	$1.03 \times 10^{13}$		±2.0 %		±4.0 %		-17 %	

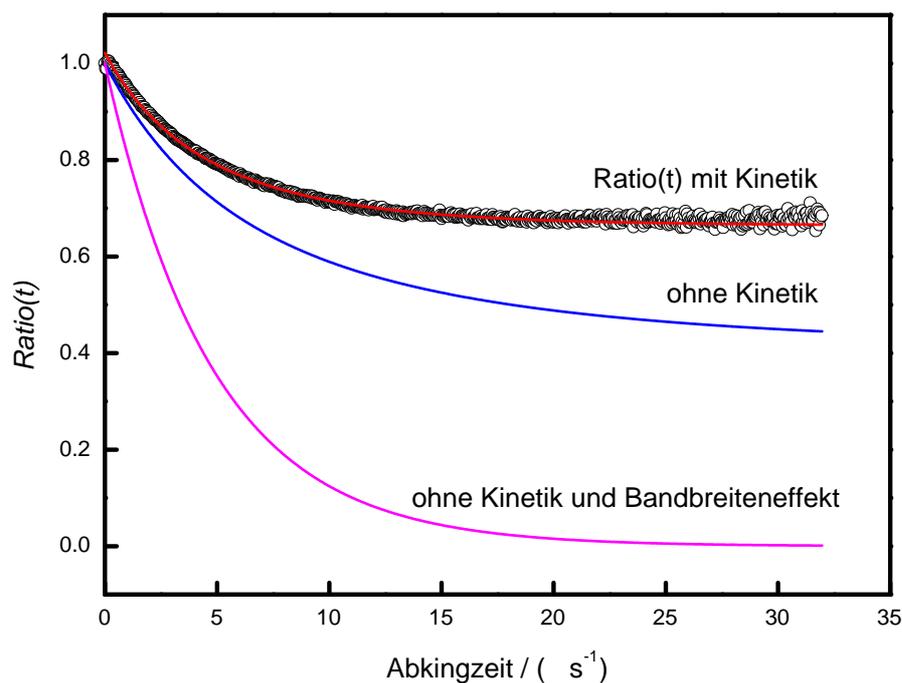
<sup>a</sup>  $T = (295 \pm 1) \text{ K}$ ,  $p = 6 \text{ mbar}$ ,  $[\text{PhSiH}_3] = 6.0 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$ , Trägertgas = Ar.

<sup>b</sup> Die Werte von  $\alpha_{\text{c0}}$  wurden auf die Zeit der Photolyse extrapoliert. Die Verzögerungszeit betrug in dieser Messung  $3 \mu\text{s}$ .

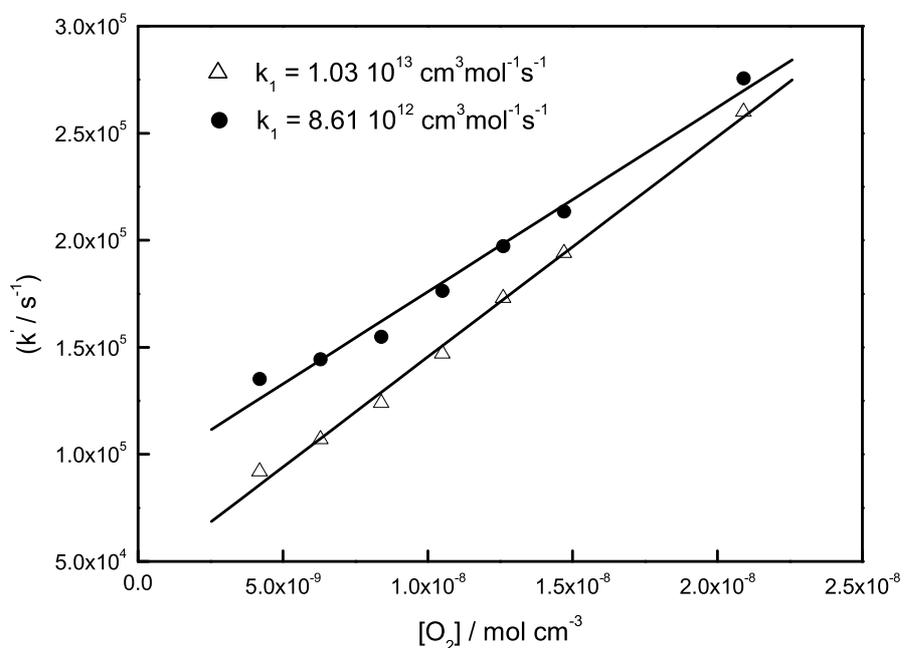
Die Auswertung nach eSKaR-Modell erfordert jedoch, dass die Linienprofile der Absorptionslinie und des Problasers bekannt sind. Eine Anpassung der  $\text{Ratio}(t)$ -Funktionen mit variablen Linienprofil-Parametern stellt sich als schwierig heraus, da dann viele Parameter stark korrelieren. Es stellt sich nun die Frage, inwieweit sich eine Variation der Laserlinienbreite innerhalb der Fehlergrenzen auf die Bestimmung von  $k'$ ,  $\alpha_{c0}$  und letztlich der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante  $k$  auswirkt. Dazu wurde ein ausgewählter Datensatz mehrfach ausgewertet, wobei jeweils andere Werte für  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{laser}}$  zu Grunde gelegt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Wie ersichtlich ist, hat eine Änderung von  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{laser}}$  innerhalb der Fehlergrenzen ( $\pm 5\%$ ) einen deutlichen Einfluss auf beide Parameter. Während  $\alpha_{c0}$  eine konstante Änderung von etwa  $\pm 4.7\%$  für alle  $[\text{O}_2]$  Konzentrationen zeigt, sinkt der Einfluss auf  $k'$  von  $5.5\%$  bei den niedrigsten  $[\text{O}_2]$ -Konzentrationen auf ( $\pm 0.5\%$ ) bei den höchsten  $[\text{O}_2]$  Konzentrationen. Dieser Trend für  $k'$  erklärt sich aus der abnehmbaren Lebensdauer des  $\text{SiH}_2$  mit steigender  $\text{O}_2$  Konzentration. Allerdings ist letztendlich der Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_1$  mit  $\pm 2\%$  sehr gering. Eine Änderung von  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Laser}}$  um ( $\pm 10\%$ ) verdoppelt ungefähr die aufgezeigten Effekte. Wurde nun abschließend der Bandbreiteneffekt ganz vernachlässigt, indem ein Laserlinienprofil mit  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Laser}} < 0.005 \text{ cm}^{-1}$  angenommen wurde, änderte sich  $\alpha_{c0}$  um  $60\%$ ,  $k'$  immerhin um  $47\%$  und  $k_1$  um  $17\%$ . Insgesamt kann also festgestellt werden, dass der Bandbreiteneffekt einen großen Einfluss auf den Absorptionskoeffizienten hat. Abbildung 34 verdeutlicht nochmals den Einfluss der Kinetik und des Bandbreiteneffekts am Beispiel der Messung bei  $p = 10 \text{ mbar}$ . Die experimentellen Daten werden unter Berücksichtigung der Kinetik und des Bandbreiteneffekts durch die Simulation sehr gut wiedergegeben. Wird die Kinetik vernachlässigt, so wird zwar die Anfangssteigung noch reproduziert, das Plateau wird aber nicht mehr richtig beschrieben. Wird in der Simulation zusätzlich der Bandbreiteneffekt vernachlässigt, wird der Effekt noch deutlicher.

Weiterhin stellt die Abbildung (35) die Ergebnisse der Messreihe aus der Tabelle (7) mit und ohne Berücksichtigung des Bandbreiteneffekts dar. Die Ergebnisse zeigen erneut, dass der Einfluss des Bandbreiteneffekts auf die Geradensteigung gering ist, wenn die Messungen bis zu hohen  $\text{O}_2$ -Konzentration reichen.

Zusammenfassend demonstriert diese Analyse, dass der Bandbreiteneffekt bei der genauen Messung schneller Reaktionen und zur quantitativen Bestimmung von Radikalkonzentrationen berücksichtigt werden muss. Von entscheidender Bedeutung ist dabei, die Bandbreite des Lasers durch eine unabhängige spektroskopische Messung zu bestimmen.



**Abbildung 34:** Vergleich eines angepassten experimentellen Ratio-Signals mit Simulationen unter Vernachlässigung der Kinetik und des Bandbreiteneffekts.  $p = 10$  mbar.  $[\text{PhSiH}_3] = 5.05 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $[\text{O}_2] = 1.075 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ .



**Abbildung 35:** Einfluss des Bandbreiteneffektes auf die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante. Gezeigt sind:  $\Delta$ : Werte von  $k_1$  mit einer Laserbreite von  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Laser}} = 0.083 \text{ cm}^{-1}$ . ( $\bullet$ ): Werte von  $k_1$  bei Vernachlässigung des Bandbreiteneffekts ( $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Laser}} < 0.005 \text{ cm}^{-1}$ ).

## 9 Die Reaktion $\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Produkte}$

Zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion



wurde das  $\text{SiH}_2$ -Radikal als Unterschusskomponente eingesetzt und dessen Abnahme nach dem Verfahren pseudo-erster Ordnung bei verschiedenen Ethenkonzentrationen zeitaufgelöst mittels CRDS verfolgt. Das  $\text{SiH}_2$  wurde durch Photolyse von Phenylsilan, dessen Konzentration bei allen Messungen konstant gehalten wurde, eingesetzt. Aus den zeitaufgelösten CRD-Messungen wurden durch Anpassung der  $\text{Ratio}(t)$ -Funktionen nach dem eSKaR-Modell die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ermittelt.

### 9.1 Ergebnisse

In den durchgeführten Messungen wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  bei Zimmertemperatur und bei 15 Drücken von  $4 \text{ mbar} \leq p \leq 300 \text{ mbar}$  bestimmt. Hierzu wurde das Ethen als Überschusskomponente eingesetzt und die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration bei konstantem Gesamtdruck (Ar als Trägergas) so variiert, dass die Experimente nach dem Verfahren pseudo-erster Ordnung ausgewertet werden konnten. Das Verhältnis der Eduktkonzentrationen wurde im Bereich  $600 \leq [\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{SiH}_2] \leq 1500$  variiert. Es wurde darauf geachtet, dass die Durchflussgeschwindigkeit im Reaktor so eingestellt wurde, dass das Photolysevolumen zwischen zwei aufeinander folgenden Laserphotolysen komplett ausgetauscht wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionsmischung lag zwischen  $30$  und  $380 \text{ cm s}^{-1}$ .

#### 9.1.1 Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten $k_2$ bei $p = 4.2 \text{ mbar}$

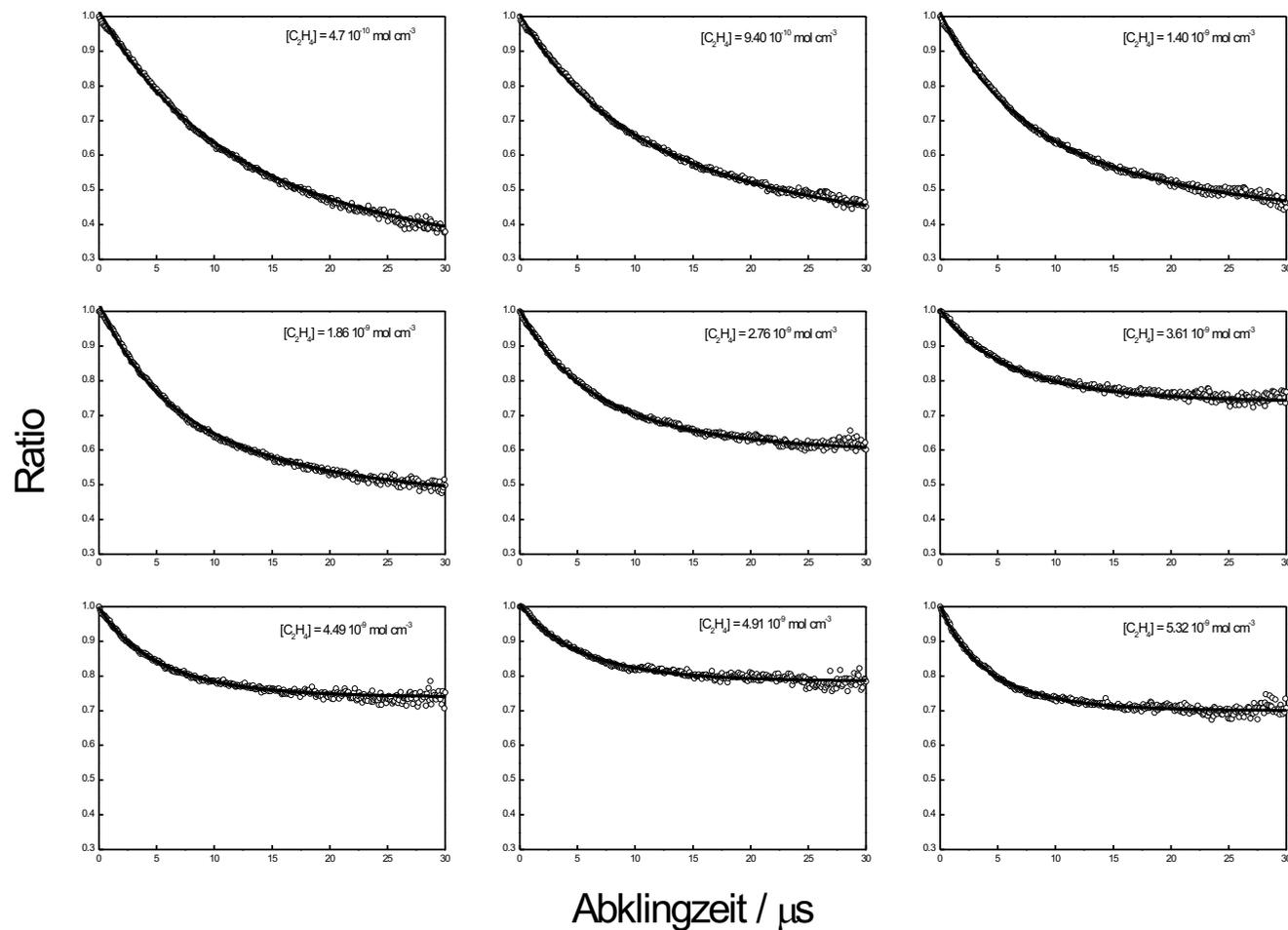
Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R2) wurden zunächst Konzentrationzeit-Profile eines experimentellen Datensatzes bei  $p = 4.2 \text{ mbar}$  und  $T = 295 \text{ K}$  ausgewertet. Die erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'$  sind zusammen mit den Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{c0}$  beispielhaft für einen Datensatz bei einem Druck von  $4.2 \text{ mbar}$  aufgeführt. Man sieht deutlich, dass die erhaltenen  $\alpha_{c0}$ -Werte im Rahmen der experimentellen Genauigkeit übereinstimmen. Beachtet sei an dieser Stelle auch, dass die Streuung der Werte außerdem teilweise auf die Kontamination der Photolysefenster und die Schwankungsintensität des Nachweislasers zurückzuführen sind. Bei dieser Messung wurde eine Verzögerungszeit von ca.  $3 \mu\text{s}$  zwischen den Photolyse- und Nachweislasern eingesetzt, um eine vollständige Translations-

und Rotationsrelaxation des energiereichen  $\text{SiH}_2$  zu gewährleisten. Die Werte von  $\alpha_{c0}$  wurden zurück zur Photolysezeit extrapoliert.

In der Abbildung (36) sind ferner exemplarisch die erhaltenen  $\text{Ratio}(t)$ -Profile dieser Messung als Funktion der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration zusammen mit den entsprechenden Anpassungen nach dem eSKaR-Modell dargestellt. Die Profile zeigen deutlich, dass bei kleinen  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentrationen ein langsames Abklingverhalten der Ratio-Funktion erhalten wurde.

**Tabelle 8:** Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k' \pm 2\sigma$  und Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{c0} \pm 2\sigma$  der Messung bei einem Druck von 4.2 mbar. ( $T = 295$  K,  $[\text{PhSiH}_3] = 2.1 \times 10^{-11}$ , Trägergas = Ar).

$[\text{C}_2\text{H}_4]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^5 \text{ s}^{-1})$	$\alpha_{c0}/(10^{-5} \text{ cm}^{-1})$
0.94	$0.18 \pm 0.009$	$5.14 \pm 0.06$
1.40	$0.37 \pm 0.028$	$6.23 \pm 0.08$
1.85	$0.52 \pm 0.011$	$6.68 \pm 0.09$
2.75	$0.94 \pm 0.016$	$5.86 \pm 0.10$
3.63	$1.27 \pm 0.036$	$4.10 \pm 0.12$
4.48	$1.50 \pm 0.146$	$4.67 \pm 0.14$
4.90	$1.56 \pm 0.042$	$3.63 \pm 0.13$
5.32	$1.83 \pm 0.028$	$7.03 \pm 0.20$

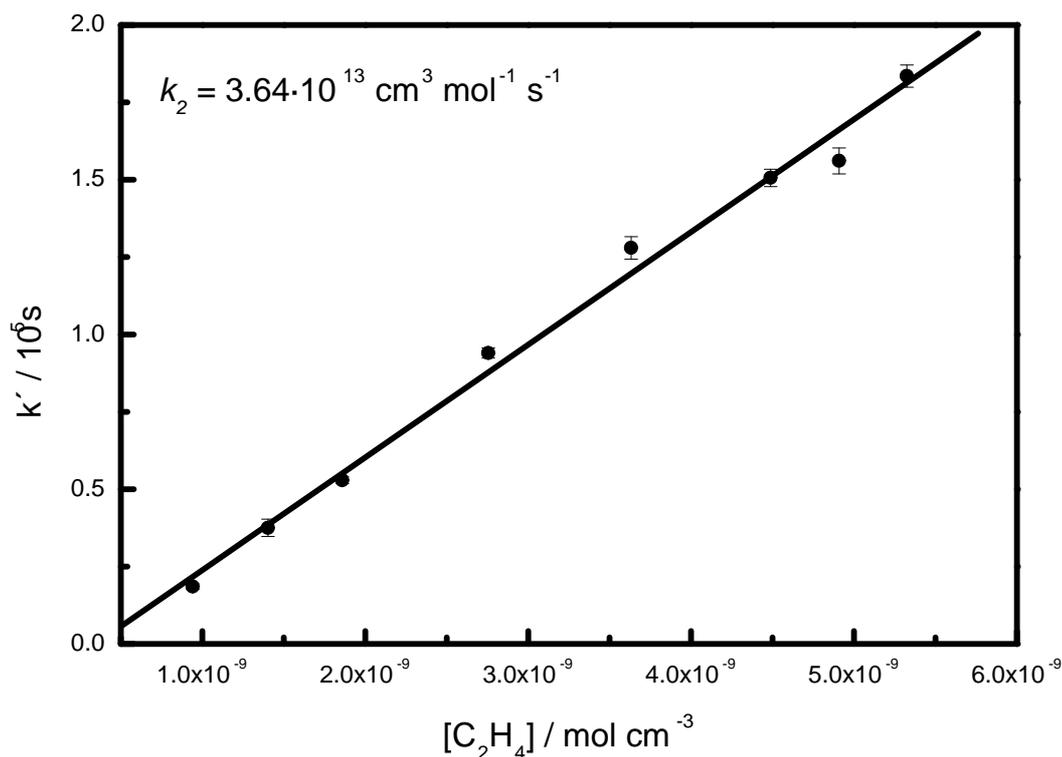


**Abbildung 36:** Ratio( $t$ )-Profile der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$  für verschiedene  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentrationen bei einem Gesamtdruck von  $p = 4.2 \text{ mbar}$ . Die Verzögerungszeit zwischen Excimer- und Probelaser betrug  $3 \mu\text{s}$ . Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem eSKaR-Modell angepasst.

Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ergibt sich aus der Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration (Abb. 37). Man erkennt, dass die Messwerte durch eine Geradengleichung gut beschreibbar sind, wobei der Achsenabschnitt von  $k_d = (1.25 \pm 0.9) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  der Diffusion sowie den Nebenreaktionen zugeordnet werden kann. Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R2) bei  $p = 4.2 \text{ mbar}$  ergibt sich ein Wert von

$$k_2 = (3.64 \pm 0.28) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (77)$$

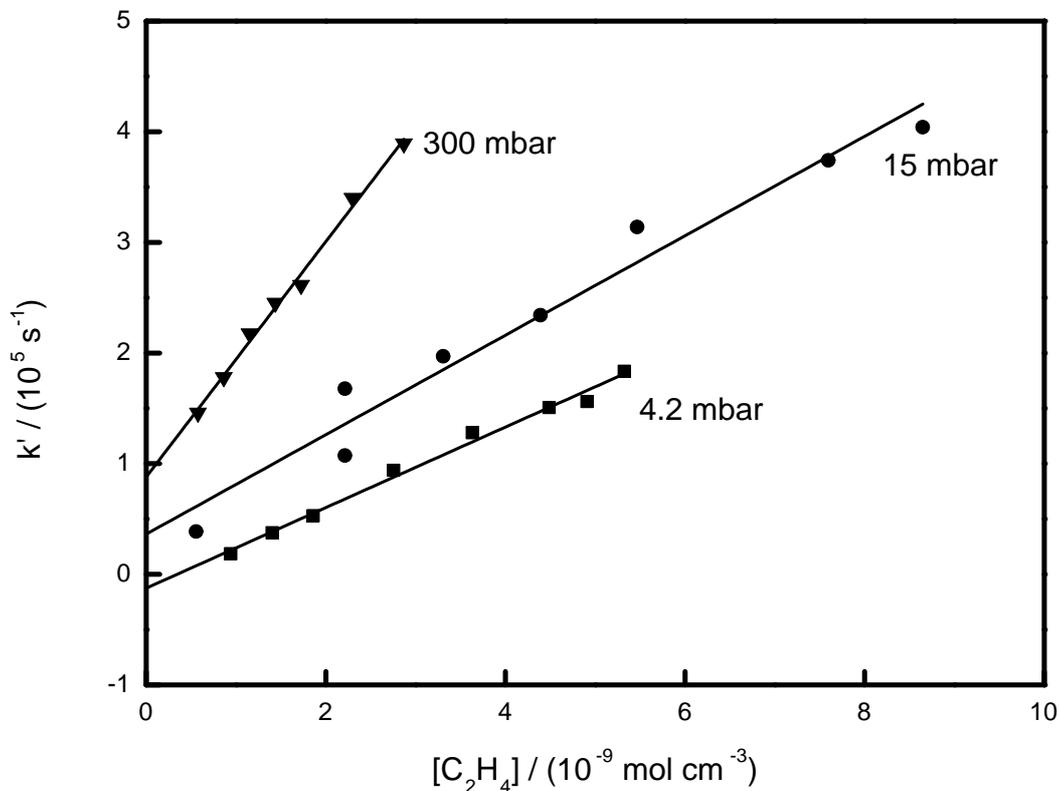
Hierbei entspricht der angegebene Fehler der ( $2\sigma$ )-Standardabweichung der linearen Regression.



**Abbildung 37:** Auftragung von  $k' = k_2 [\text{C}_2\text{H}_4] + k_d$  der Messung bei 4.2 mbar gegen die Konzentration von  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle (6) zusammengefasst. Die Fehlerbalken geben die  $2\sigma$ -Standardabweichung der nicht-linearen Anpassung der Ratio-Kurven.

### 9.1.2 Druckabhängigkeit von $k_2$

Messungen bei  $T = 295 \text{ K}$  und Drücken zwischen  $4 \text{ mbar} \leq p \leq 300 \text{ mbar}$  ergaben konsistente Geschwindigkeitskonstanten über den gesamten Druckbereich. Die Ergebnisse und Messbedingungen sind in Tabelle (18) in Abhängigkeit vom Druck zusammengefasst. Messreihen bei insgesamt höheren Drücken ergaben insgesamt höhere Geschwindigkeiten (Tab. 10), wie man es für eine Additionsreaktion erwarten würde. Exemplarisch sind die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten in Abbildung (38) für drei unterschiedliche Drücken gegen die  $[\text{C}_2\text{H}_4]$ -Konzentrationen aufgetragen. Man erkennt, dass die Mess-



**Abbildung 38:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k' = k_1 [\text{C}_2\text{H}_4] + k_d$ , bei verschiedenen Drücken.

punkte im Rahmen der Messgenauigkeit in allen drei Fällen auf einer Geraden liegen. Die  $k_d$ -Werte nehmen tendenziell mit steigendem Druck zu. Dieser Anstieg kann erneut auf die Reaktionen von  $\text{SiH}_2$  mit dem unphotolysierten Vorläufermolekül oder mit Produktmolekül zugeordnet werden.

**Tabelle 9:** Messwerttabelle für die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$  bei  $T = (295 \pm 1)$  K in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.  $k_2$ : Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung,  $\Phi$ : Flussgeschwindigkeit,  $k_d$ : Achsenabschnitt der linearen Regression der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung. Die angegebenen Fehler entsprechen den  $2\sigma$ -Standardabweichungen. Mittlere Energie des Photolyselasers:  $E_0 = 40$  mJ.

Nr.	$p$ / (mbar)	$[\text{PhSiH}_3]/(10^{-11} \text{ mol cm}^{-3})$	$\Phi/\text{cm Puls}^{-1}$	$k_1/(10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_d/(10^4 \text{ s}^{-1})$
15	4.2	2.1	28	$3.64 \pm 0.28$	$-1.25 \pm 0.9$
16	6	2.9	11.2	$3.92 \pm 0.43$	$2.20 \pm 2.2$
17	6	3.0	11.2	$3.02 \pm 0.51$	$1.10 \pm 4.1$
18	10	1.8	38	$5.03 \pm 0.41$	$0.80 \pm 1.2$
19	15	2.7	26	$4.49 \pm 0.69$	$3.62 \pm 3.48$
20	15	2.7	26	$4.69 \pm 0.58$	$5.00 \pm 3.39$
21	20	1.8	35.2	$7.59 \pm 0.38$	$1.57 \pm 0.56$
22	30	2.8	23.4	$9.08 \pm 1.38$	$1.48 \pm 2.86$
23	40	3.0	17.6	$7.2 \pm 0.94$	$3.81 \pm 1.40$
24	60	3.0	11.7	$7.77 \pm 0.78$	$3.43 \pm 1.40$
25	80	3.0	15.6	$8.93 \pm 0.91$	$3.33 \pm 1.72$
26	100	3.0	12.4	$10.5 \pm 1.80$	$2.26 \pm 2.76$
27	150	6.0	12.4	$8.86 \pm 0.76$	$14.07 \pm 1.72$
28	200	6.0	10.4	$10.6 \pm 1.33$	$20.54 \pm 3.18$
29	300	9.0	6.2	$10.6 \pm 0.72$	$8.79 \pm 1.26$

**Tabelle 10:** Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster-Ordnung  $k'$  der Reaktion (R2) bei verschiedenen Drücken durch nichtlineare Anpassung der erhaltenen  $\text{Ratio}(t)$ -Funktionen.

$p / \text{mbar}$	$[\text{C}_2\text{H}_4]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^6 \text{ s}^{-1})$
6	2.66	0.08
6	3.95	0.12
6	5.20	0.17
6	6.43	0.21
6	7.63	0.26
6	8.80	0.25
6	9.94	0.33
6	11.0	0.33
6	12.1	0.37
6	2.65	0.13
6	3.93	0.17
6	5.18	0.23
6	6.41	0.27
6	7.60	0.36
10	0.74	0.45
10	1.47	0.08
10	2.20	0.11
10	2.92	0.15
10	3.64	0.20
10	4.35	0.22

$T = 295 \pm 1 \text{ K}$ ,  $[\text{PhSiH}_3] = 3.0 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-3}$ , Trägergas = Ar

---

$p / \text{mbar}$	$[\text{C}_2\text{H}_4]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^6 \text{ s}^{-1})$
15	0.56	0.038
15	2.21	0.107
15	2.21	0.167
15	3.30	0.197
15	4.39	0.234
15	5.47	0.313
15	7.59	0.374
15	8.64	0.404

---

15	1.31	0.085
15	2.55	0.168
15	4.88	0.279
15	7.02	0.375
15	8.97	0.461
15	3.74	0.257
15	5.97	0.355
15	8.02	0.415

---

20	0.309	0.041
20	0.617	0.064
20	0.926	0.087
20	1.23	0.103
20	1.54	0.103
20	1.85	0.157
20	2.47	0.206

---

---

$p / \text{mbar}$	$[\text{C}_2\text{H}_4]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^6 \text{ s}^{-1})$
30	0.464	0.065
30	0.929	0.106
30	1.39	0.145
30	1.86	0.168
30	2.32	0.201
30	2.79	0.270
30	3.25	0.331

---

40	0.616	0.078
40	0.925	0.1003
40	1.232	0.136
40	1.538	0.149
40	2.446	0.210

---

60	0.446	0.069
60	0.893	0.103
60	1.339	0.134
60	1.785	0.181
60	2.23	0.204

---

---

$p / \text{mbar}$	$[\text{C}_2\text{H}_4]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^6 \text{ s}^{-1})$
80	0.485	0.068
80	0.969	0.137
80	1.451	0.155
80	1.932	0.212
80	2.411	0.255
80	2.889	0.283
80	1.210	0.142
80	1.692	0.174
80	2.65	0.275

---

100	0.607	0.101
100	0.909	0.109
100	1.211	0.153
100	1.513	0.168
100	1.814	0.206
100	2.415	0.289

---

150	0.576	0.203
150	1.151	0.229
150	1.724	0.293
150	2.294	0.344
150	3.990	0.497

---

---

$p / \text{mbar}$	$[\text{C}_2\text{H}_4]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^6 \text{ s}^{-1})$
200	0.383	0.234
200	0.766	0.278
200	1.911	0.425
200	2.290	0.453
200	2.670	0.519
200	3.048	0.522
200	3.803	0.586

---

300	0.576	0.146
300	0.863	0.178
300	1.151	0.217
300	1.438	0.245
300	1.725	0.261
300	2.869	0.389
300	2.977	0.340

---

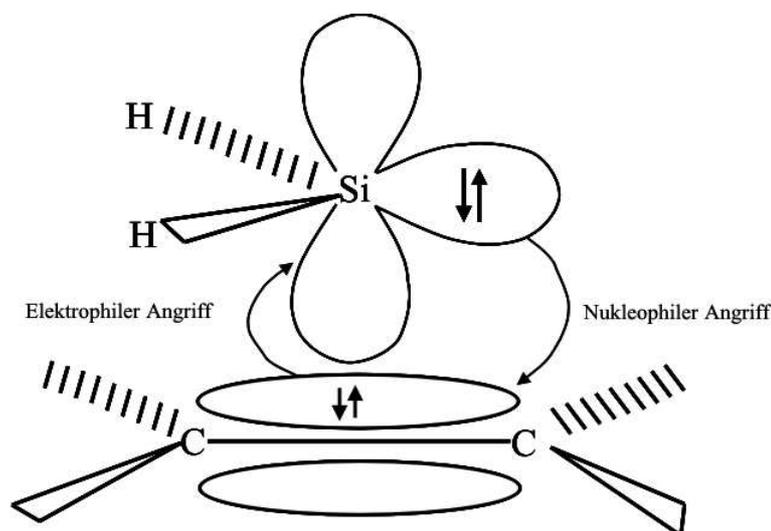
## 9.2 Diskussion

Im Rahmen der Diskussion sollen zunächst die Ermittlung der druckabhängig gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R2) besprochen werden und dann die Ergebnisse mit den Literaturwerten verglichen werden. Im Anschluss daran wird auf die Anpassung der Fall-off-Kurven nach dem Troe-Formalismus eingegangen.

### 9.2.1 Mechanismus und Kinetik der Reaktion (R2)

$\text{SiH}_2$  addiert an die Doppelbindung ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter primärer Bildung eines Siliran-Dreiringes (Abb. 39). Die Reaktion verläuft dabei in zwei Stufen: in der elektrophilen Phase wird durch eine  $\pi$ -Addition die Elektronendichte der  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung in das unbesetzte  $3p$ -Orbital des Siliziums übertragen. Daran schließt sich eine nukleophile  $\sigma$ -Addition der nichtbindenden Elektronen des Siliziums an dem antibindenden  $\pi^*$ -Orbital (nukleophile Phase) an, so dass als primäres Additionsprodukt der dreigliedrige Ring des Silirans gebildet wird.

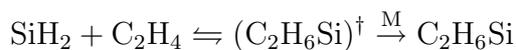
Die Reaktionen besitzen kleine negative Aktivierungsenergien im Bereich von -3 bis -5



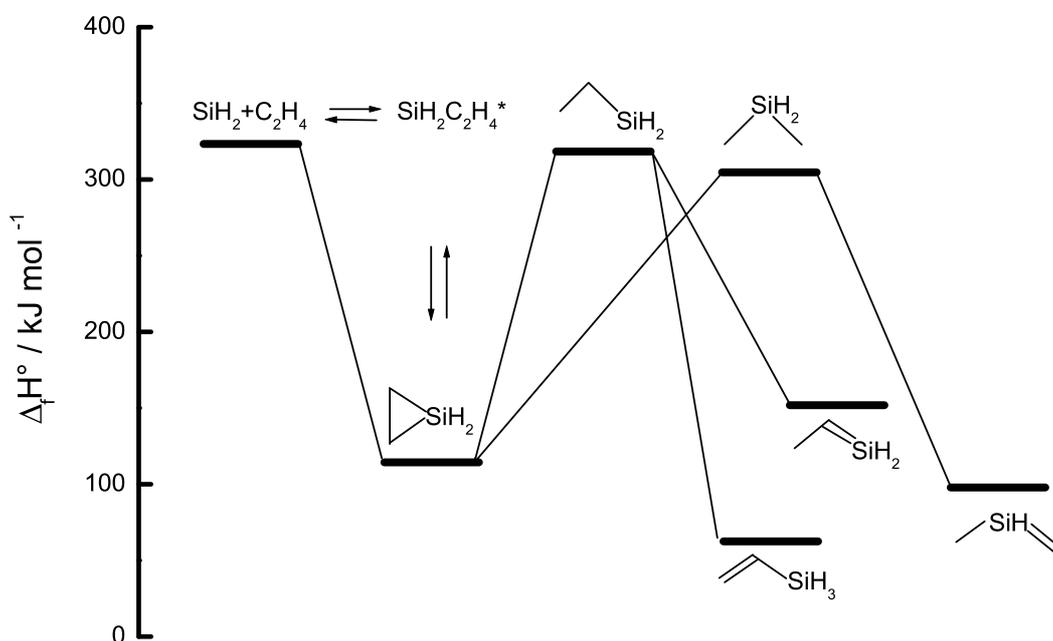
**Abbildung 39:** Struktur des Übergangszustandes der Addition von  $\text{SiH}_2$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  [106].

$\text{kJ mol}^{-1}$  [13]. Das lässt sich daraus schliessen, dass sie über einen hoch schwingungsangeregten Siliran-Komplex verlaufen, der entweder in die Reaktanten redissozieren oder zu

molekularem Siliran stabilisiert werden kann:



Diese Deutung ist konsistent mit den *ab-initio*-Rechnungen der Reaktion von Silylen mit Ethen von Anwari *et al.* [107], die eine Reaktion ohne Barriere berechnen. Sie führten *ab initio*-Rechnungen auf MP2/6-31G\*//3-21G-Niveau aus und postulierten einen Reaktionsverlauf ohne Barrieren ( $C_s$ -Geometrie), was die hohe Geschwindigkeitskonstante erklärt.



**Abbildung 40:** Berechnetes Energiediagramm der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$  [106]. Der Enthalpiewert für Siliran wurde aus den theoretischen Rechnungen von Boatz *et al.* entnommen [108].  $\Delta_f H^\circ$  für Vinylsilan wurde aus der Bildungsenthalpie von Ethylsilan ermittelt [109].

Zum besseren Verständnis des Mechanismus der Reaktion (R2) wendeten Walsh *et al.* die Methoden der thermochemischen Kinetik an [110], um die Enthalpieoberfläche der Reaktion (R2) zu bestimmen. In der Berechnung wurde auch das unstrittene Vinylsilan, dessen Bildungsenthalpie von  $\Delta_f H^\circ = 79 \text{ kJ/mol}$  aus dem Wert der Bildungsenthalpie von Ethylsilan [109] bestimmt wurde, berücksichtigt, indem für die Hydrierung des Vinylsilans dieselbe Bildungsenthalpie angenommen wurde, wie für Propen [111]. Der aus der thermochemischen Berechnung ermittelte Wert der Bildungsenthalpie von Silan  $\Delta_f H^\circ = 124 \text{ kJ/mol}$  stimmt mit dem Wert aus den theoretischen Berechnungen

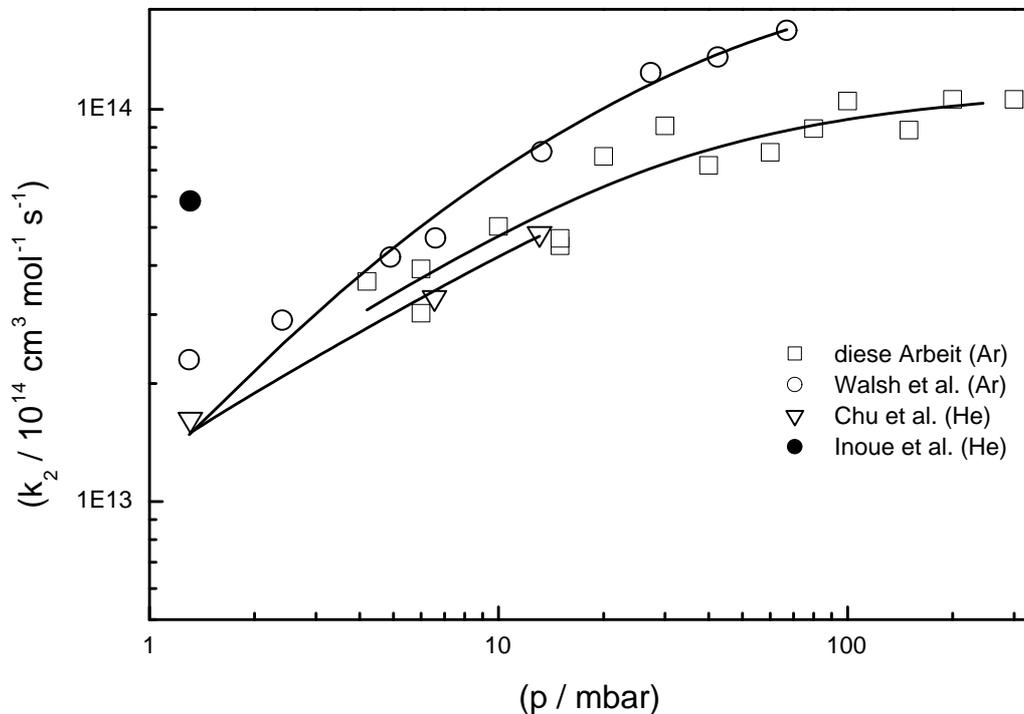
von Boatz und Gordon [107] überein. Andere mögliche exotherme Zwischenprodukte sind auf der Energieoberfläche in der Abbildung (40) dargestellt. Wie in der Abbildung deutlich zu erkennen ist, ist die Isomerisierung aufgrund der isoenergetischen Barrieren der Isomerisierung und der Redissoziation zu weiteren Zwischenprodukten ebenfalls konkurrenzfähig. Obwohl diese Aktivierungsenergie eine Isomerisierung aus energetischen Gründen ermöglicht, weist der Isomerisierungsschritt, im Gegensatz zum Komplexdissoziationsschritt zu Edukten, einen eher starren Übergangszustand (*tight transition*) auf, was zu einem niedrigeren A-Faktor führt.

Die Kinetik der  $\text{SiH}_2$ -Addition an Ethylen wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Die Untersuchungen ergaben, dass die Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstante nahe der Stoßzahl verläuft, was die Annahme einer  $\pi$ -Addition ohne Barriere unterstützt. Inoue *et al.* gaben bei einem Druck von 1.3 mbar (in Helium) einen Wert von  $5.84 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  an [69]. In ihren Untersuchungen wurden Silylen-Radikale durch Photolyse von Phenylsilan erzeugt und die Konzentrationszeitprofile von  $\text{SiH}_2$  durch Fluoreszenz bei 580 nm in den  ${}^1\text{B}_1(200) \rightarrow {}^1\text{A}_1(000)$ -Übergang für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Photolyse- und Nachweislaser gemessen. Chu *et al.* detektierten zeitaufgelöst die  $\text{SiH}_2$ -Abnahme mit Hilfe der Absorptionsmessungen mit cw-Laser.  $\text{SiH}_2$  wurde durch Photolyse von Phenylsilan bzw. Iodsilan bei 193 nm bzw. 248 nm erzeugt. Dabei wurde das  $\text{SiH}_2$  auf den intensiven und separierten Linien  ${}^R\text{Q}_{0,J}(5)$  und  ${}^R\text{Q}_{0,J}(7)$  in den elektronischen  ${}^1\text{B}_1(200) \rightarrow {}^1\text{A}_1(000)$ -Übergang nachgewiesen. Sie berichteten über eine Druckabhängigkeit der Reaktion (R2) zwischen 1.3 und 13.1 mbar und gaben bei  $p = 1.3$  mbar einen etwas niedrigeren Wert von  $k_2 = (1.56 \pm 0.20) \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  an [112]. In früheren Untersuchungen haben Walsh *et al.* zeitaufgelöste Messungen bei  $T = 298$  K und ( $1 \leq p \leq 65$  mbar) in  $\text{SF}_6$  und Ar als Trägergas durchgeführt [113]. In den späteren Untersuchungen erweiterten sie den Druckbereich bis zu 130 mbar in  $\text{SF}_6$  und bei 5 Temperaturen im Bereich von 298-595 K [106]. Hierbei wurde gezeigt, dass die Reaktion (R2) stark druckabhängig ist. In Tabelle (11) sind die bisher veröffentlichten, bei Zimmertemperatur bestimmten, Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt. Man erkennt, dass die ermittelte Geschwindigkeitskonstante aus der Arbeit von Inoue *et al.* deutlich höher liegt als die anderen Werte bei dem gleichen Druck. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert für die Reaktion (R2) bei einem Druck von 4.2 mbar liegt etwas niedriger als der Wert von Walsh *et al.* Dies lässt sich durch die unterschiedlichen Stabilisierungseffektivitäten von Ar und  $\text{SF}_6$  erklären. Abbildung (41) zeigt einige gemessene Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R2) im Vergleich zu den in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Die druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten

dieser Arbeit zeigen zwar eine gute Übereinstimmung mit den Daten von Chu *et al.* bei niedrigen Drücken, sie sind jedoch niedriger als die Daten von Walsh *et al.*

**Tabelle 11:** Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$  (R2) bei Zimmertemperatur.

Methode	Träger- gas	Vorläufer- molekül	$p$ /mbar	$k \times 10^{-13}$ /cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Referenz
eSKaR	Ar	PhSiH <sub>3</sub>	4.2	3.64	diese Arbeit
LIF	He	PhSiH <sub>3</sub>	1.31	5.84	[69]
cw-Laserabsorption	Ar	PhSiH <sub>3</sub> , SiH <sub>3</sub> I	1.31	1.56	[112]
cw-Laserabsorption	Ar	PhSiH <sub>3</sub>	1.31	2.35	[113]
cw-Laserabsorption	(SF <sub>6</sub> )	PhSiH <sub>3</sub>	1.31	4.03	[113]
cw-Laserabsorption	(SF <sub>6</sub> )	PhSiH <sub>3</sub>	13.15	9.51	[106]



**Abbildung 41:** Graphische Zusammenstellung einiger druckabhängiger Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$  bei Zimmertemperatur.

In den Arbeiten von Walsh könnte das mögliche Reaktionsprodukt Vinylsilan, das aus der Umlagerung des primären instabilen Silirans entstehen könnte, im Gegensatz zu den Arbeiten von Fisher und Lampe [114], durch Gaschromatographie jedoch nicht detektiert werden. Walsh und Mitarbeiter weisen daraufhin, dass es sich bei der von Lampe *et al.* beobachteten Masse um Siliran und nicht um Vinylsilan handeln könnte. Weitere analytische Untersuchungen schlossen die Bildung von Vinylsilan aus [115, 116].

Weiterhin wurde die Reaktion (R2) von Walsh *et al.* mit der RRKM-Theorie behandelt, um die Hochgrenzwerte zu extrapolieren. Um die Daten besser anzupassen, wurde für den Zerfall des Silirans zu den Edukten  $\text{SiH}_2$  und Ethen eine Aktivierungsenergie von ca.  $197 \text{ kJ mol}^{-1}$  angenommen. Dieser Wert ist, wie aus der Abbildung (40) ersichtlich, zwar konsistent mit den theoretischen Rechnungen in [108, 117], er stimmt jedoch nicht mit dem gemessenen Wert von  $130 \text{ kJ mol}^{-1}$  für den Hexamethylsiliran-Zerfall zu  $\text{SiMe}_2$  und  $\text{C}_2\text{Me}_4$  überein [13]. Der Grund für die Diskrepanz des von Berry *et al.* gemessenen und des von Walsh berechneten Wertes für die Aktivierungsenergie bezüglich Hexamethylsiliran und Siliran liegt darin, dass die Methylsubstituenten bei Hexamethylsiliran die Spannung an dem Siliranring erheblich erhöhen. Aus energetischer Betrachtung ist die Isomerisierung weniger konkurrenzfähig als die Rückreaktion. Nach den Ergebnissen von Walsh *et al.* konnte Vinylsilan nicht nachgewiesen und somit die weitere Bildung von  $\text{C}_2\text{SiH}_6$ -Isomeren ausgeschlossen werden. Es konnte jedoch mittels Rechnungen von Aktivierungsentropien ( $\ln(A_{-1}/A_1) = \Delta S^0/R$ ) entschieden werden, welcher Reaktionspfad dominant ist. Der  $A_{-1}$ -Faktor ( $A_{-1} = 10^{17}$ , lockerer Übergang) für den Dissoziationsschritt des Silirans konnte im Vergleich des  $A_1$ -Faktor ( $10^{14} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) für die Isomerisierung in Analogie mit dem Wert für die Cyclopropan-Isomerisierung verglichen werden [118, 119]. Es lässt sich mit dem Ergebnis zeigen, dass aus entropischen Gründen die Redissoziation um einen Faktor  $\geq 100$  günstiger ist als die Isomerisierung. Der Nachweis von Vinylsilan bei hoher Temperatur bei Rogers und Mitarbeiter [120] als Produkt wird hierzu als ein Druckabhängigkeitseffekt aufgefasst. In einem konkurrierendem Fall zeigen Reaktionen mit lockeren Übergangszuständen (höhere A-Faktoren) einen grösseren Fall-Off auf, als solche mit starren Übergangszuständen (niedrigere A-Faktoren). Da der unimolekulare Fall-Off mit steigender Temperatur zunimmt, nimmt auch die relative Wahrscheinlichkeit der Siliran-Isomerisierung zu Vinylsilan sowie zu anderen Produkten zu.

### 9.2.2 Anpassung der Fall-Off-Kurven

Aus den oben genannten energetischen und kinetischen Gründen ist die Rekombination geschwindigkeitsbestimmend. Somit kann die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion (R2) in guter Näherung durch den einleitenden Schritt zum molekularen Siliran beschrieben werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R2) lässt sich gemäß Gleichung (78) über die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  aus den Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion ( $k_{-2}$ ) erhalten. Bei der Rechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination wurde der Beitrag der externen Rotationsfreiheitsgrade vernachlässigt, da dieser bei grossen Molekülen im Allgemeinen klein ist [121]. Interne Rotoren wurden zudem vereinfacht als Schwingungen mit sehr niedrigen Schwingungsfrequenzen behandelt.

$$K_c = \frac{k_2}{k_{-2}}, \quad K_p = \left(\frac{RT}{p^0}\right)^{\sum \nu_i} \cdot K_c, \quad K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (78)$$

Im Hochdruckbereich des unimolekularen Zerfalls kann die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion aus der Theorie des aktivierten Komplexes berechnet werden:

$$k_\infty = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (79)$$

$Q, Q^\ddagger$  = Zustandssummen des Moleküls bzw. des Übergangszustandes

$k_B$  = Boltzmann-Konstante

$h$  = Planck-Konstante

$T$  = Temperatur in Kelvin

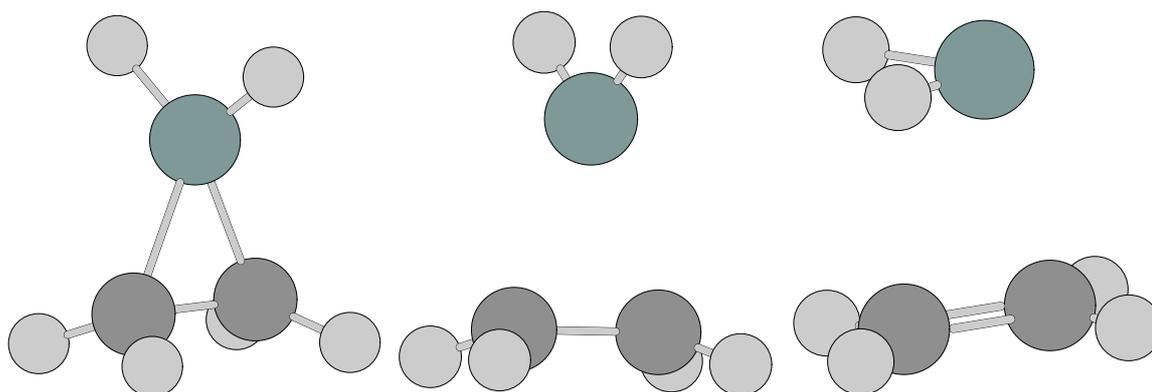
$E_0$  = Energiebarriere bei 0 K

Um die Geschwindigkeitskonstante der Rekombinationsreaktion zu ermitteln, müssen die freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^\circ$  der an der Reaktion beteiligten Spezies bekannt sein. Diese thermodynamischen Daten wurden aus Rechnungen auf G2-Niveau bei  $T = 298$  K ermittelt. Tabelle (27) zeigt die thermodynamischen Daten aus der G2-Berechnung für das molekulare Siliran. Es ist offensichtlich, dass kleine Fehler von einigen kJ/mol in den thermodynamischen Grössen große Fehler in der berechneten Geschwindigkeitskonstanten bedingen. Ausserdem wurden mit Hilfe von HF-Rechnungen auf die (6-31G(d))-Basissätze die insgesamt 21 Schwingungen des molekularen Silirans berechnet. Die erhaltenen Schwingungsfrequenzen aus der Hartree-Fock-Berechnung wurden mit einem Faktor von 0.89 multipliziert, um die systematischen Fehler aufgrund der Vernachlässigung der Elektronenkorrelation zu berücksichtigen. Die Zuordnungen der Ringschwingungen erfolgten dadurch, dass HF-Rechnungen mit leicht modifizierter Bindungslänge der Reaktionskoordinate  $\nu = 616 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt wurden. Mit Zunahme der Bindungslänge

der Reaktionskoordinate nehmen die Ringschwingungsfrequenzen stark ab. Die Schwingungsfrequenzen der  $\nu(\text{CC})$ -Bindung nehmen hingegen zu (Ausbildung der Doppelbindung). Alle anderen Frequenzen bleiben fast unverändert. Die Symmetrie der insgesamt 21 Schwingungen kann durch die folgende Darstellung beschrieben werden:

$$\Gamma^{vib} = 6A_1 \oplus 5A_2 \oplus 3B_1 \oplus 7B_2$$

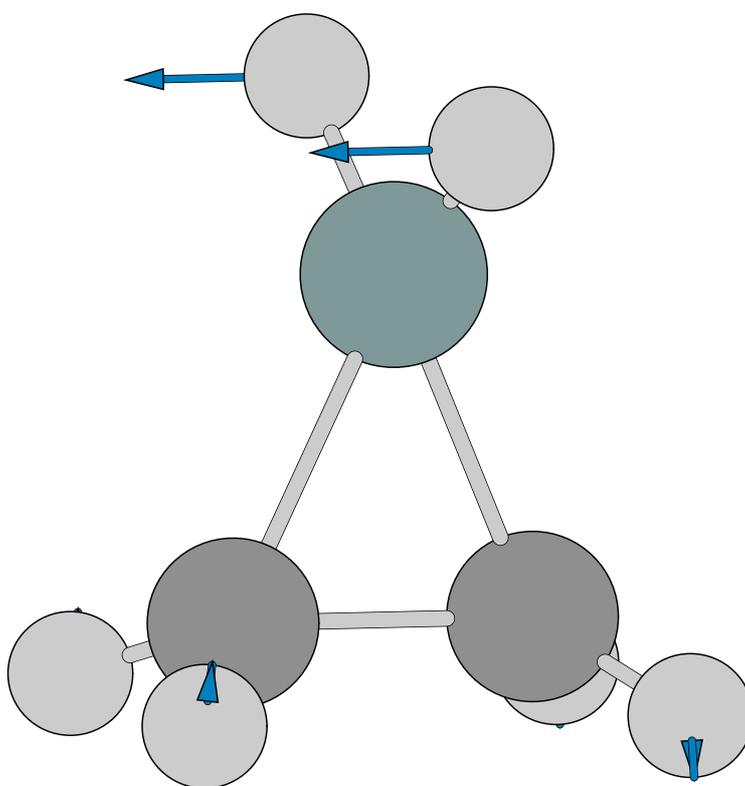
Abbildung (43) zeigt den Übergangszustand des molekularen Silirans, wie er aus der HF-Berechnung erhalten wurde, sowie den Übergangszustand des Silirans mit leicht modifizierten Bindungslängen der Reaktionskoordinate. Man sieht deutlich, dass mit zunehmender Bindungslänge der Reaktionskoordinate die  $\text{SiH}_2$ -Gruppe abknickt, was im Einklang mit dem Additionsmechanismus des Silylens an Alkenen aus der Abbildung (39) steht. Die erhaltenen  $\nu(\text{CC})$ -Frequenzen betragen exemplarisch von Links nach rechts  $851 \text{ cm}^{-1}$ ,  $982 \text{ cm}^{-1}$  und  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 42).



**Abbildung 42:** Struktur des molekularen Silirans mit veränderter Bindungslänge der Reaktionskoordinate.

Die mit dem Siliran-Ring assoziierten Schwingungen (Stretch-, Biege- und Twistschwingungen) des aktivierten Übergangskomplexes wurden ausgehend vom stabilen Siliran so skaliert, dass der aus den Experimenten nach Troe-Formalismus extrapolierte Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante ( $k_\infty$ ) mit dem entsprechenden Wert aus der Theorie des aktivierten Übergangskomplexes übereinstimmt. Zusätzlich wurde die Streck-schwingung  $\nu_{CC}$  jedoch auf  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , den Wert von Ethen, erhöht. Die genauen Werte der einzelnen skalierten Schwingungsfrequenzen sind dabei nicht unbedingt von Bedeutung, da in der Theorie nur die Zustandssumme aller Schwingungen eingeht. Wie erwartet war es notwendig, den Ringschwingungen sehr kleine Schwingungsfrequenzen zuzuordnen,

da formal die Ringschwingungen gut durch gehinderte interne Rotoren beschrieben werden könnten, was eine hohe Zustandsdichte bedingt. Eine Beschreibung des hier vorliegenden lockeren Übergangszustandes durch Schwingungen niedriger Frequenzen ist daher im Detail zwar recht ungenau, aber zum Zweck der Anpassung der Fall-Off-Kurven eine ausreichend gute Näherung. Die Zusammenstellung der molekularen und der neu skalierten Schwingungsfrequenzen des Silirans sind in der Tabelle (13) wiedergegeben. Ferner zeigt die Abbildung (43) beispielhaft die Normalschwingung der Twist-Schwingung, die in eine Rotation übergeht.



**Abbildung 43:** Normalkoordinate am Beispiel der Twistschwingung bei  $640 \text{ cm}^{-1}$ , die im aktivierten Übergangszustand in eine Rotation übergeht. Diese Schwingungsfrequenz wurde im aktivierten Übergangszustand auf  $20 \text{ cm}^{-1}$  skaliert.

Wie am Beispiel der Potentialfläche der Addition von  $\text{SiH}_2$  an  $\text{C}_2\text{H}_4$  deutlich wird (Abb. 40), liegen mögliche intermediär gebildete (starre) Übergangszustände energetisch nur wenig unterhalb des primären Assoziationsschrittes. Die Druckabhängigkeit der Gesamtreaktion kann daher in guter Näherung allein durch den Einleitungsschritt zum Siliran als stoßdeaktiviertes Produkt charakterisiert werden. Zur Beschreibung der Druckabhängig-

**Tabelle 12:** Thermodynamische Daten für Siliran in  $\text{kJ/mol}$ .

$\Delta_f H_{0K}^\circ(\text{SiH}_2)$	$\Delta_f H_{0K}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4)$	$\Delta H_{0K}^\circ(\text{Siliran})$	$E_0$
266.8	71.2	162.7	-175.3

Reaktionskoordinate =  $616 \text{ cm}^{-1}$

**Tabelle 13:** Berechnete Schwingungsfrequenzen des Silirans.

$\nu / \text{cm}^{-1}$	aktivierter Komplex	Zuordnung
3007, 2992, 2936, 2930,	3007, 2992, 2936, 2930,	
2161, 2155, 1423, 1402	2161, 2155, 1423, 1402	
1172 1040 978 , 899	1172 1040 978 , 899	
883, 769, 720	883, 769, 720	
959	1500	$\nu_{\text{CC}}$
616	-	Reaktionskoordinate
686, 641, 477, 399	20, 20, 20, 20	Ringschwingungen

keit der Reaktion (R1) im Fall-off-Bereich muss der Verbreiterungsfaktor  $F_c$  berechnet werden, der sich aus den Anteilen  $F_c^{SC}$  und  $F_c^{WC}$  zusammensetzt, die den Einfluss starker und schwacher Stöße beschreibt. Die Berechnung erfolgte wie im Kapitel (4) beschrieben aus den angepassten molekularen Schwingungen des Übergangskomplexes (Tab. 13). Die Stoßeffectivität wurde mit  $\beta_c \approx 0.5$  abgeschätzt, was einer mittleren pro Stoß übertragenen Energie  $\langle \Delta E \rangle \approx -264 \text{ cm}^{-1}$  entspricht [113]. Der Verlauf der Fall-off-Kurven der Reaktion (R2) wurde ausgehend von einem Verbreiterungsfaktor  $F_c = 0.35$  als Startwert berechnet. Weiterhin wurde die Fall-off-Kurve mit dem Niederdruckgrenzwert  $k_0$  und dem Hochdruckgrenzwert  $k_\infty$  als anpassbaren Parameter an die experimentellen Ergebnisse angepasst.

Mit den erhaltenen  $k_\infty$ -Werte wurden dann die Ringschwingungsfrequenzen neu angepasst, so dass der  $k_\infty$  und der TST-Wert übereinstimmten. Damit ergab sich ein neuer, leicht veränderter  $F_c$ -Wert, mit der die Ergebnisse erneut angepasst wurden. Nach wenigen Iterationen konvergierte die Anpassungsprozedur. Als Ergebnis dieser Auswertung wurde folgende Nieder- und Hochdruckgrenzwerte erstellt:

$$k_0 = 1.35 \cdot 10^{21} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty = 1.59 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**Tabelle 14:** Parameter zur Berechnung von  $F_c^{SC}$ .

$E_z$	$E_0$	$a(E_0)$	$B_K$	$S_K$	$F_c^{SC}$
14007.5	15649.7	0.87	16.36	6.34	0.36

**Tabelle 15:** Parameter zur Berechnung von  $F_c^{WC}$ .

$\langle \Delta E \rangle_{down}$	$\langle \Delta E \rangle$	$F_E$	$\beta_c$	$F_c^{WC}$
400	-264	1	0.5	0.9

Die Tabellen (14) und (15) fassen die in der Anpassungsprozedur verwendeten Parameter zusammen.

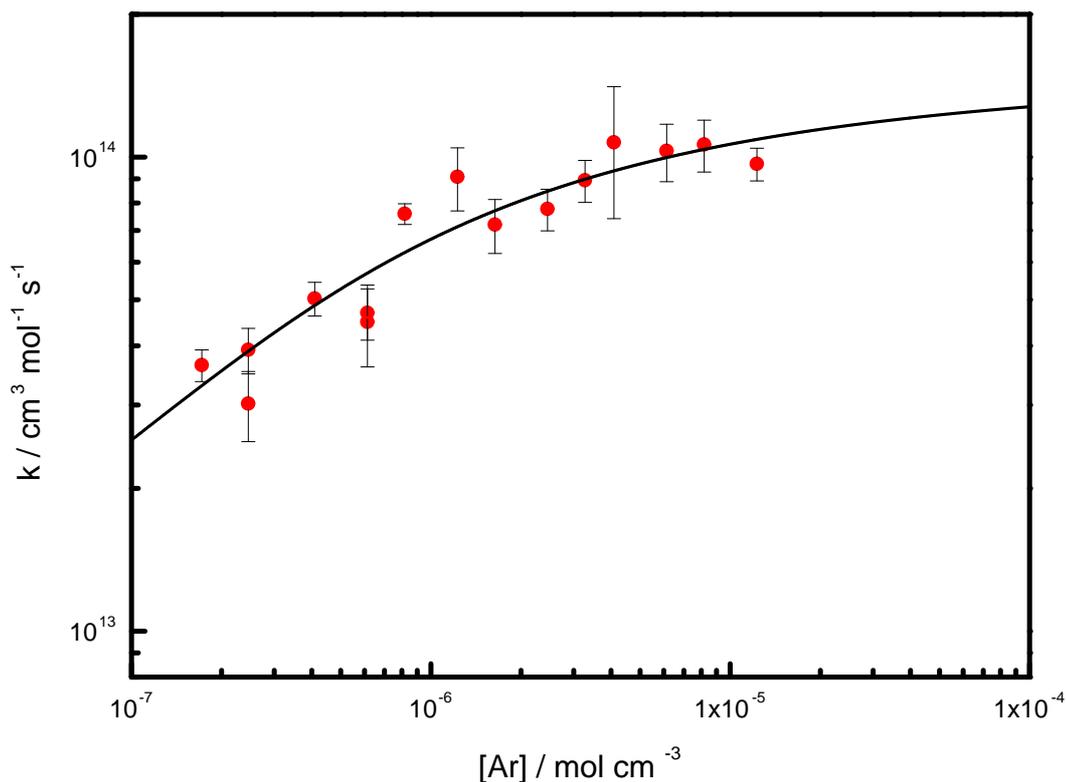
Um die Sensitivität der beschriebenen Anpassungsprozeduren zu überprüfen, wurde der Verbreiterungsfaktor  $F$  variiert. Ändert man den Verbreiterungsfaktor um 30 %, was eine Änderung der Stoßeffizienz auf  $\beta \approx 1$  entspräche, änderte sich der Hochdruckgrenzwert allerdings nur um 10 %. Bei einer Verdopplung des Verbreiterungsfaktors ergab sich eine Änderung des Hochdruckgrenzwertes um etwa 20 %. Eine Zusammenstellung der durch die Sensitivitätsanalyse erhaltenen Ergebnisse ist in Tabelle (16) zu sehen. Es kann daher ausgegangen werden, dass mit dem angewandten Troe-Formalismus eine recht genaue Bestimmung des Hochdruckgrenzwertes  $k_\infty$  möglich war. Die genauen Werte der Stoßeffizienz oder der Parameter des aktivierten Übergangszustandes haben nur einen untergeordneten Einfluss.

In Abbildung (44) ist die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion (R2) einschließlich der Anpassung mit dem berechneten Verbreiterungsfaktor von 0.35 in der üblichen doppelt-logarithmischen Form gezeigt. Ein Vergleich mit den eingezeichneten Hoch- und Niederdruckgrenzwerten macht deutlich, dass die Reaktion im untersuchten Druckbereich einen großen Teil des Fall-off-Bereichs überspannt.

Eine andere Vergleichsmöglichkeit der Reaktion (R2) bietet die Untersuchung der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von  $\text{SiH}_2$  mit  $\text{SiH}_4$  und mit  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Fisher und Mitarbeiter untersuchten die Reaktion



mittels IR-Multiphoton-Zerfall des  $\text{SiH}_4$  als Vorläufermolekül im Vergleich zu der Reaktion (R2) und ermittelten in dieser Relativmessungen das Verhältniss  $k_5/k_2$  der oben



**Abbildung 44:** Doppelt-logarithmische Auftragung der Druckabhängigkeit der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion (R2) bei  $T = 294$  K. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung durch Troe-Parametrisierung mit einem Verbreiterungsfaktor von  $F = 0.35$  dar.

aufgeführten Reaktion zur Reaktion (R2) bei verschiedenen Temperaturen [114]. Die Untersuchungen ergaben ein Verhältnis von 0.19 bei einer Temperatur von 300 K. Da der Druckabhängigkeitseffekt berücksichtigt wurde, sollte dieses Verhältnis auch bei den Hochgrenzwerten  $k_{5\infty}/k_{2\infty}$  gelten. Becerra *et al.* [122] geben für die oben aufgeführte Reaktion (R5) einen extrapolierten Hochgrenzwert von  $2.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  an. Damit erhalten

**Tabelle 16:** Fitergebnisse der reduzierten Fall-off-Kurve der Reaktion (R2).

$S_K$	$F$	$(k_0 \times 10^{-21}) /$ $\text{cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$(k_\infty \times 10^{-14}) /$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\frac{\Delta k_\infty}{k_\infty}$
16.3 (berechnet)	0.3	1.80	1.58	–
	0.4	1.13	1.41	10%
	0.5	0.75	1.30	17%
	0.6	0.50	1.24	20%

wir Verhältnis von 0.6, wenn man den Hochdruckgrenzwert von Becerra *et al.* zugrunde legt. Dieser Wert steht in klarem Widerspruch zum aus der Arbeit von Fisher *et al.* ermittelten Verhältnis, stimmt aber mit dem Wert von Walsh (0.7) überein. Grund für diese Diskrepanz bei Fisher *et al.* ist, dass die bei Untersuchung mittels IR-Multiphoton-Zerfall erzeugten reaktiven Spezies nicht thermalisiert sind.

## 10 Die Reaktion $\text{SiH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Produkte}$

Zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion



wurde das  $\text{SiH}_2$ -Radikal als Unterschusskomponente eingesetzt mittels CRDS zeitaufgelöst verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden bei Zimmertemperatur und bei Drücken von  $4 \text{ mbar} \leq p \leq 300 \text{ mbar}$  bestimmt. Hierzu wurde Silylen  $\text{SiH}_2$  durch Photolyse von Phenylsilan bei 193 nm erzeugt. Die  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Konzentration wurde bei konstantem Gesamtdruck (Ar als Trägergas) so variiert, dass die Experimente nach dem Verfahren pseudo-erster Ordnung ausgewertet werden konnten. Das Verhältnis der Eduktkonzentrationen lag im Bereich  $200 \leq [\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{SiH}_2] \leq 1500$ . Bei niedrigen Drücken wurde eine Verzögerungszeit von ca.  $2 \mu\text{s}$  zwischen dem Photolyse-Laser und Nachweislaser eingestellt, um die Relaxation des energiereichen  $\text{SiH}_2$  sicherzustellen.

### 10.1 Ergebnisse

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R3) wurden über einen weiten Druckbereich  $4 \leq p \leq 340 \text{ mbar}$  untersucht. Aus den zeitaufgelösten CRD-Messungen wurden durch Anpassung der *Ratio(t)*-Profile nach dem eSKaR-Modell die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung

$$k' = k_3[\text{C}_3\text{H}_6] + k_d \quad (80)$$

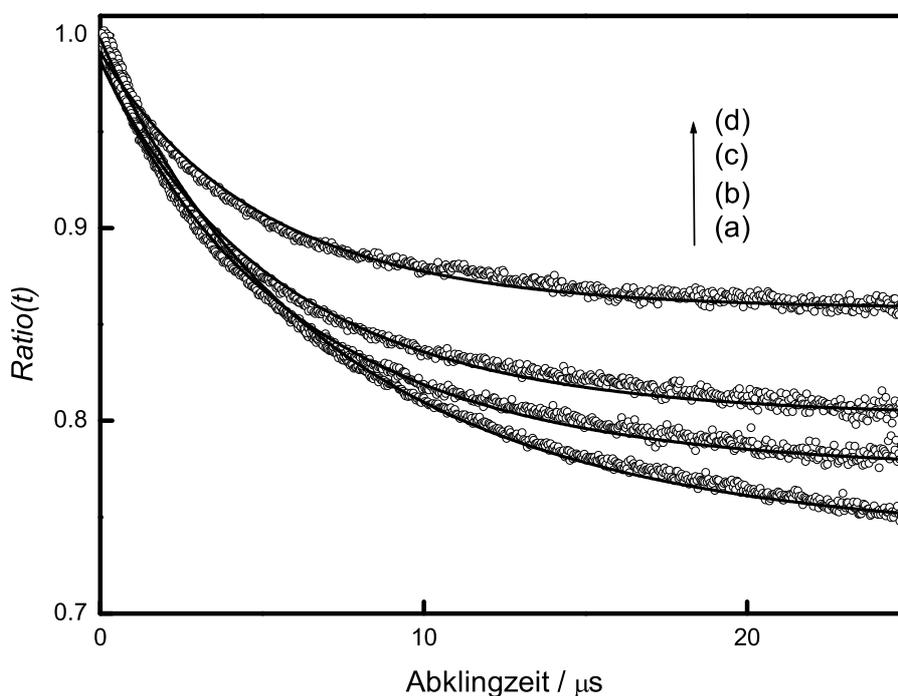
ermittelt.  $k_3$  ist die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Reaktion (R3) und  $k_d$  ist der Term, der die Diffusion und andere Nebenreaktionen beschreibt.

#### 10.1.1 Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten $k_3$ bei $p = 20 \text{ mbar}$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R3) wurden zunächst Konzentration-Zeit-Profile eines experimentellen Datensatzes bei  $p = 20 \text{ mbar}$  und  $T = 295 \text{ K}$  ausgewertet. Die Auswertung der Experimente erfolgte auf der Grundlage des im Kapitel 3.1 aufgeführten eSKaR-Modells. In Abbildung (45) sind beispielhaft die *Ratio(t)*-Profile von den Experimenten bei  $p = 20 \text{ mbar}$  gezeigt, die alle durch numerische Anpassungen reproduziert werden konnten (durchgezogene Linie). Wie auch bei der vorherigen Auswertung (Kap. 9) waren  $k'$  und  $\alpha_{c0}$  freie anzupassende Parameter. In Abb. (45) steigt

die  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Konzentration in Richtung der Kurven (a) zu (d).

Die Ratio-Kurven klingen zunächst bei kurzen Zeiten ( $t \rightarrow 0$ ) mit derselben Anfangssteigung ab und erreichen bei langen Reaktionszeiten ( $t \rightarrow \infty$ ) ein stabiles Plateau, das bei steigender  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Konzentrationen schneller erreicht wird und höher liegt. Die Anpassung lieferte die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'$ , die zusammen mit den erhaltenen Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{c0}$  für einen Datensatz bei einem Druck von 20 mbar in der Tabelle (17) aufgeführt sind. Die Ergebnisse ergaben innerhalb der Fehlergrenzen konsistente  $\alpha_{c0}$ -Werte. Um die Geschwindigkeitskonstante zweiter



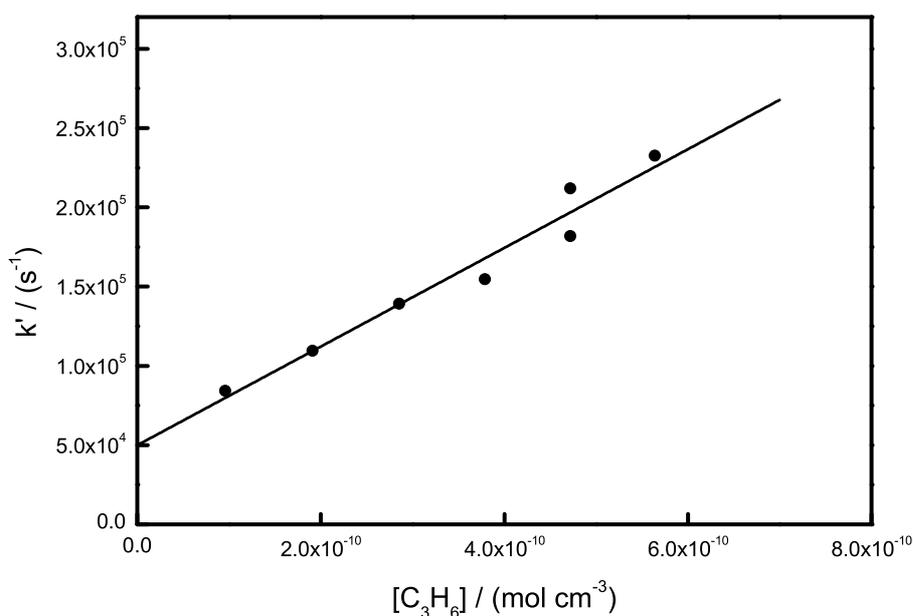
**Abbildung 45:**  $\text{Ratio}(t)$ -Profile der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$  bei verschiedenen  $\text{C}_3\text{H}_6$  Konzentrationen. (a)  $[\text{C}_3\text{H}_6] = 5.23 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ , (b)  $7.82 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ , (c)  $1.04 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$ , (d)  $1.30 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $p = 20 \text{ mbar}$ .

Ordnung zu ermitteln, wurden die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'$  gegen die  $[\text{C}_3\text{H}_6]$ -Konzentration aufgetragen (Abb. 46). Aus der Steigung der Ausgleichsgerade ergibt sich bei Zimmertemperatur eine bimolekulare Geschwindigkeitskonstante von  $k_3 = (1.13 \pm 0.2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Der angegebene Fehler entspricht der  $2\sigma$ -Standardabweichung der linearen Regression. Der erhaltene Achsenabschnitt ist mit einem Wert von  $(4.9 \pm 2.2) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  relativ klein im Vergleich zu den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass

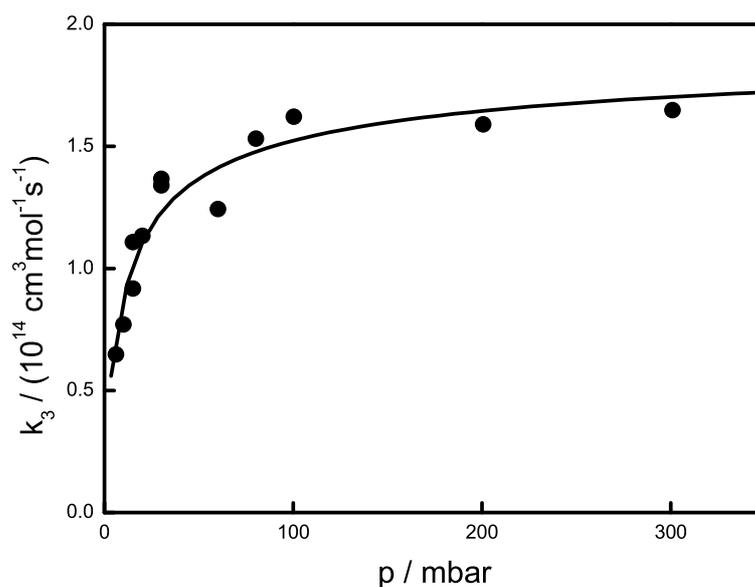
die zusätzlichen Verlustreaktionen (Wandreaktionen, Diffusion, weitere Sekundärreaktionen) die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nicht erheblich beeinflusst hat.

**Tabelle 17:** Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ( $k'$ ) und Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{\text{c0}}$ .  $T = 295 \pm \text{K}$ ,  $p = 20 \text{ mbar}$ ,  $[\text{PhSiH}_3] = 3.9 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-3}$ , Trägergas = Ar.

$[\text{C}_3\text{H}_6]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^5 \text{ s}^{-1})$	$\alpha_{\text{c0}}/(10^{-5} \text{ cm}^{-1})$
0.26	0.843	4.760
0.52	1.096	3.409
0.78	1.393	3.394
1.04	1.547	3.160
1.30	2.120	3.747
1.30	1.819	2.522
1.54	2.326	3.437



**Abbildung 46:** Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die  $[\text{C}_3\text{H}_6]$ -Konzentration.



**Abbildung 47:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten bei Raumtemperatur für die Reaktion (R3) als Funktion des Druckes. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung nach dem Troe-Formalismus dar.

### 10.1.2 Druckabhängigkeit von $k_3$

Um die Druckabhängigkeit der Reaktion (R3) der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  zu prüfen, wurden insgesamt 12 Messungen durchgeführt, in denen der Gesamtdruck zwischen 4 und 300 mbar variiert wurde. Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden so eingestellt, dass das Photolysevolumen zwischen zwei aufeinander folgenden Laserschüssen komplett ausgetauscht wurde. Die Experimente bei hohen Drücken erwiesen sich als schwierig, da bei hohen Drücken aufgrund der Druckverbreiterung die Signalintensität der Spektrallinie abnahm, was durch eine Erhöhung der Konzentration des Phenylsilans nur teilweise ausgeglichen werden konnte. Aufgrund der starken Aerosolbildung bei sehr hohen Phenylkonzentrationen werden die Ringdown-Zeiten erheblich herabgesetzt, so dass zuverlässige Messungen nicht möglich waren. Die vollständigen experimentellen Ergebnisse der Druckabhängigkeit der Reaktion (R3) sind in Tabelle (18) und in Abbildung (47) zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Reaktion (R3) stark druckabhängig ist und dass sich diese im Fall-off-Bereich befindet. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  nimmt zwischen 6 und 300 mbar um ein Faktor 3 zu. In dieser Arbeit sind die Messungen bei hohen Drücken mit einem grossen Fehler behaftet. Ursache liegt vermutlich an den der Streuung des Nachweislichtes, die bei hohen Drücken nicht mehr zu vernachlässigen ist.

**Tabelle 18:** Messwerttabelle zur druckabhängigen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$  bei  $T = 295 \pm 1$  K.  $k_3$ : Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung,  $\Phi$ : Flussgeschwindigkeit  $\text{cm s}^{-1}$ ,  $k_d$ : Achsenabschnitt der linearen Regression der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung. Die angegebenen Fehler entsprechen der  $2\sigma$ -Standardabweichung. Die mittlere Energie des Photolyselasers betrug  $E_0 = 40$  mJ.

Nr.	$p$ / (mbar)	$[\text{PhSiH}_3]/(10^{-11} \text{ mol cm}^{-3})$	$(\Phi/\text{cm s}^{-1})$	$k_3 / (10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_d / (10^4 \text{ s}^{-1})$
30	6	3.0	186	$6.47 \pm 0.85$	$5.02 \pm 1.50$
31	10	3.0	130	$7.71 \pm 1.76$	$6.38 \pm 3.25$
32	15	3.0	228	$9.17 \pm 1.26$	$6.46 \pm 1.75$
33	15	3.0	86	$11.1 \pm 0.67$	$4.96 \pm 0.43$
34	20	3.9	64	$11.3 \pm 2.01$	$4.99 \pm 2.20$
35	30	4.2	46	$13.4 \pm 1.35$	$4.35 \pm 2.50$
36	30	2.8	152	$13.6 \pm 0.38$	$7.84 \pm 1.59$
37	60	3.2	153	$12.4 \pm 3.21$	$9.80 \pm 3.33$
38	80	5.4	88	$15.3 \pm 2.33$	$7.39 \pm 4.99$
39	100	4.1	21	$16.22 \pm 2.20$	$9.60 \pm 2.80$
40	200	4.0	46	$15.90 \pm 4.30$	$4.81 \pm 6.18$
41	300	6.0	31	$16.49 \pm 3.10$	$-1.76 \pm 5.74$

---

$p / \text{mbar}$	$[\text{C}_3\text{H}_6]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^6 \text{ s}^{-1})$
80	0.384	0.114
80	0.384	0.151
80	0.769	0.174
80	1.153	0.258
80	1.537	0.349
80	1.922	0.338

---

100	0.329	0.147
100	0.658	0.195
100	0.822	0.239
100	0.986	0.252
100	1.313	0.343
100	1.640	0.386
100	1.966	0.427
100	2.292	0.449

---

200	0.371	0.102
200	0.742	0.164
200	1.114	0.219
200	1.856	0.388
200	2.226	0.368

---

300	0.557	0.0487
300	1.11	0.202
300	1.67	0.250
300	2.22	0.358
300	2.78	0.430

---

## 10.2 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Arbeit mit experimentellen Resultaten anderer Arbeiten verglichen und anschließend die Hoch- und Niederdruckgrenzwerte der Fall-off-Kurven der Reaktion (R3) ermittelt und diskutiert.

Die Reaktion von  $\text{SiH}_2$  mit  $\text{C}_3\text{H}_6$  wurde unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung ( $[\text{C}_3\text{H}_6] \gg [\text{SiH}_2]$ ) durchgeführt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnte der Einfluss von Nebenreaktion weitgehend eliminiert werden. Die Photolyse von Propen bei 193 nm liegt schätzungsweise unter  $\sim 1\%$  und kann daher vernachlässigt werden.

Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$  finden sich in der Literatur lediglich zwei Angaben mit unterschiedlichen Trägergasen. Chu *et al.* untersuchten die  $\text{SiH}_2$ -Abnahme zeitaufgelöst mit der sogenannten LRAFKS-Methode (*L*aser *R*esonance *A*bsorption *F*lash *K*inetic *S*pectroscopy) [112]. Dabei handelt es sich im wesentlichen um zeitaufgelöste Absorptionsmessungen mit einem cw-Farbstofflaser, wobei die zu untersuchenden Radikale photolytisch gebildet werden.  $\text{SiH}_2$ -Radikale wurden anhand des Übergangs  $^1B_1(020) \leftarrow ^1A_1(000)$  und die Rotationslinien  $^RQ_{0,J}(5)$  bzw.  $^RQ_{0,J}(7)$  nachgewiesen. Sie ermittelten einen Wert von

$$(7.2 \pm 0.6) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (81)$$

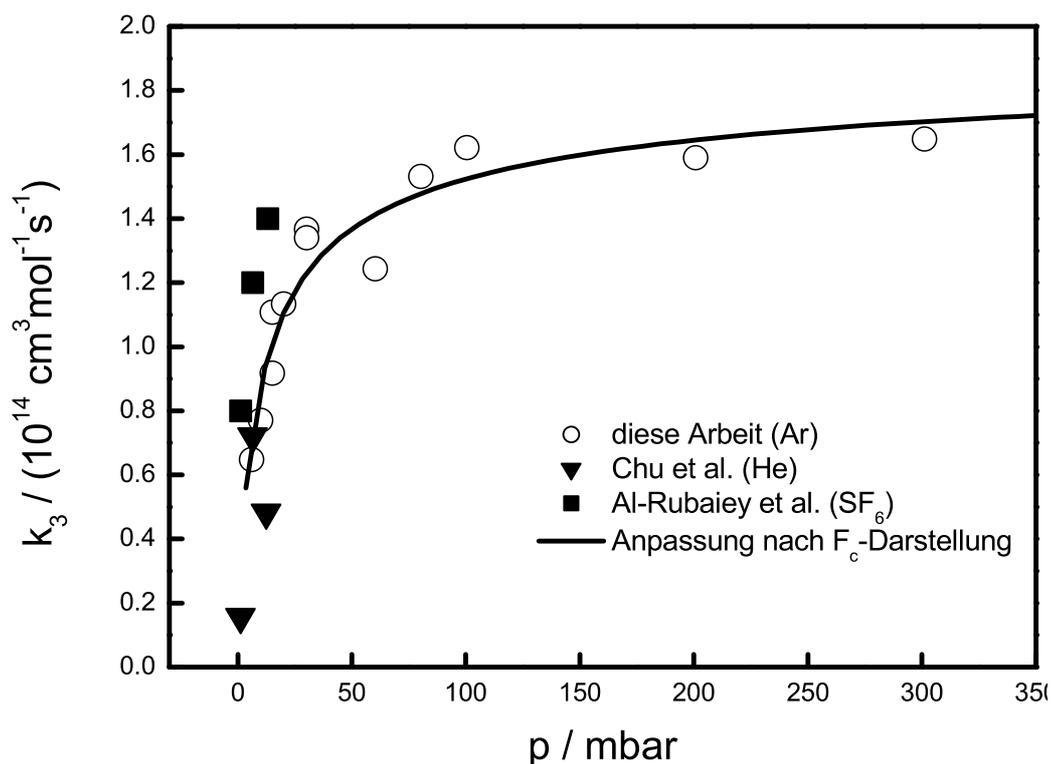
bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 6.6 mbar (He als Trägergas). Kürzlich untersuchten Al-Rubaiey *et al.* die Reaktion (R3) bei Temperaturen von 293 bis 600 K und Gesamtdrücken von 1 bis 130 mbar [123]. Sie photolysierten Phenylsilan und verfolgten die zeitliche Abnahme der photolytisch erzeugten  $\text{SiH}_2$ -Radikale mittels Laserabsorptionsspektroskopie. Durch sehr niedrige  $\text{SiH}_2$ -Ausgangskonzentrationen konnten die Bedingungen so gewählt werden, dass Nebenreaktionen unterdrückt wurden und damit das  $\text{SiH}_2$ -Konzentration-Zeit-Profil pseudo-erster Ordnung ausgewertet werden konnte. Wie erwartet, berichteten auch Al-Rubaiey *et al.* eine druckabhängige Geschwindigkeitskonstante. Eine Extrapolation der druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten im Hochdruckbereich ergab den folgenden Arrhenius-Ausdruck:

$$k_3^\infty = 9.9 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-1.9 \text{ kJ mol}^{-1}/RT).$$

Die geringen Aktivierungsenergie unterstützt die Annahme eines schnellen stoßkontrollierten Prozesses. Auf Grundlage ihrer RRKM-Rechnungen und unter Annahme eines Modells schwacher Stöße wurden die druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten angepasst und somit geeignete Energiebarrieren ermittelt. Mit Hilfe dieser Energiebarrieren

gelang es, die Reaktionsenthalpie zu ermitteln, die wiederum mit den berechneten Enthalpien nach dem G2-Verfahren verglichen werden konnten. Weiterhin leitete Al-Rubaiey *et al.* eine Ringspannung von  $190 \text{ kJ mol}^{-1}$  für 2-Methylsiliran ab. Ein Vergleich mit der Ringspannung von Siliran, mit  $167 \text{ kJ mol}^{-1}$ , zeigt, dass die Methylsubstituenten die Spannung deutlich erhöhen.

In Tabelle (21) werden die bei 6 mbar Gesamtdruck erhaltenen Geschwindigkeitskon-



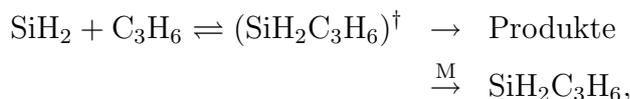
**Abbildung 48:** Graphische Zusammenstellung einiger druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$  bei Zimmertemperatur.

stanten der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$  mit Literaturangaben verglichen. Die angegebenen Werte stimmen mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert recht gut überein. Der von Al-Rubaiey *et al.* erhaltene Wert von  $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in  $\text{SF}_6$  steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert dieser Arbeit in Ar, da die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante mit  $\text{SF}_6$  als Trägergas im Niederdruck- und Fall-Off-Bereich aufgrund der unterschiedlichen Stoßeffectivitäten grundsätzlich größer sind. In Abbildung (48) wird die in dieser Arbeit bestimmten druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturwerten verglichen. Die Daten zeigen, dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte für

die Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  bezüglich der gemessenen Druckabhängigkeit gut mit den veröffentlichten Daten übereinstimmt, wenn die Unterschiede der Stosseffizienten der verwendeten Badgase miteingezogen werden.

### Anpassung der Fall-off-Kurven

Unter der Annahme, dass bei  $T = 295 \text{ K}$  und bei den gemessenen Drücken die Rekombinationsreaktionen der Radikale  $\text{SiH}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$  nach folgendem Mechanismus abläuft,

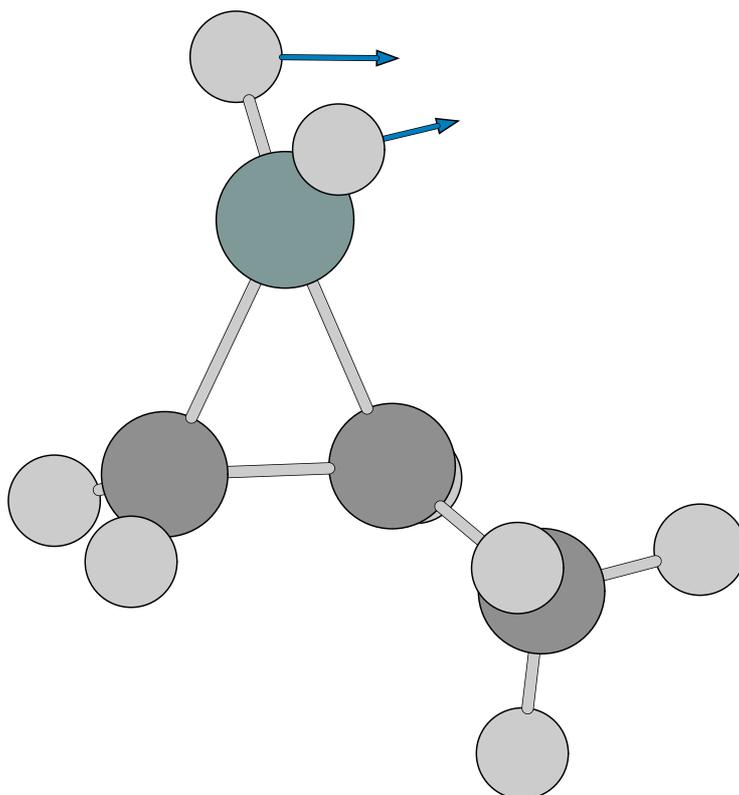


lassen sich die Daten im Fall-off-Bereich anpassen und die Nieder- und Hochdruckgrenzwerte  $k_0$  und  $k_\infty$  ermitteln. Wie auch bei der Reaktion (R2) wurde hier angenommen, dass die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch den einleitenden Assoziationsschritt bestimmt wird. Dabei wurde wiederum das in Kap. 9 vorgestellte Verfahren zur Anpassung von  $k_0$  und  $k_\infty$  verwendet. Die notwendigen Strukturen und Energien der beteiligten molekularen Spezies wurden nach dem G2-Verfahren *ab initio* berechnet. Die mit dem Siliran-Ring assoziierten Schwingungen des Übergangskomplexes wurden ausgehend vom stabilen 2-Methylsiliran so skaliert, dass der aus den Experimenten nach dem Troe-Formalismus extrapolierte Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante ( $k_\infty$ ) gemäß Gleichung mit dem entsprechenden TST-Wert übereinstimmt. Effekte schwacher Stöße wurden pauschal durch einen zusätzlichen Verbreiterungsfaktor  $F_c^{WC}$  berücksichtigt ( $\Delta E_{\text{down}} = 400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{all}} = -264 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\beta = 0.50$ ). Die ermittelten thermodynamischen und spektroskopischen Größen sind in den Tabellen (23) und (27) zusammengefasst. Die erhaltenen Werte für den Nieder- und Hochgrenzwert sind:

$$k_0 = 3.6 \times 10^{21} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty = 2.2 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Nach dem Energie-Transfer-Mechanismus sollte der Hochdruckgrenzwert einer Rekombinationsreaktion unabhängig vom verwendeten Stoßgas sein. Der von Al-Rubaiey *et al.* extrapolierte Wert von  $k_\infty = 2.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  mit  $\text{SF}_6$  als Stoßgas stimmt mit dem hier ermittelte Wert genau überein.



**Abbildung 49:** Ringschwingung bei  $671 \text{ cm}^{-1}$ , die im aktivierten Übergangszustand in eine Rotation übergeht. Diese Schwingungsfrequenz wurde im aktivierten Übergangszustand auf  $20 \text{ cm}^{-1}$  skaliert.

**Tabelle 19:** Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster-Ordnung  $k'$  der Reaktion (R3) bei verschiedenen Drücken durch nichtlineare Anpassung der erhaltenen  $\text{Ratio}(t)$ -Funktionen.

$p$ / mbar	$[\text{C}_3\text{H}_6]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^6 \text{ s}^{-1})$
6	0.359	0.074
6	0.714	0.103
6	1.066	0.103
6	1.415	0.116
6	1.760	0.128
6	2.102	0.169
6	2.44	0.196
6	2.77	0.235
10	0.479	0.085
10	0.954	0.135
10	1.426	0.199
10	1.894	0.210
10	2.358	0.253
10	2.819	0.265
15	0.360	0.087
15	0.718	0.132
15	1.076	0.178
15	1.432	0.196
15	1.786	0.228
15	2.139	0.255
15	2.490	0.228
15	0.197	0.085
15	0.392	0.135
15	0.586	0.199
15	0.778	0.210
15	9.969	0.253

**Tabelle 20:** Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster-Ordnung  $k_3$  der Messung durch nichtlineare Anpassung der erhaltenen  $\text{Ratio}(t)$ -Funktionen.

$p / \text{mbar}$	$[\text{C}_3\text{H}_6]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^6 \text{ s}^{-1})$
20	0.627	0.084
20	0.523	0.109
20	0.782	0.139
20	1.038	0.154
20	1.293	0.212
20	1.293	0.182
20	1.545	0.233
30	0.785	0.135
30	1.173	0.212
30	1.558	0.274
30	1.939	0.318
30	2.318	0.351
30	2.694	0.406
30	0.197	0.097
30	0.394	0.129
30	0.785	0.202
30	1.173	0.243
30	1.558	0.283
30	1.939	0.342
60	0.394	0.130
60	0.591	0.171
60	0.788	0.206
60	0.984	0.242
60	1.180	0.238
60	1.258	0.264
60	1.570	0.277

**Tabelle 21:** Literaturvergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$  (R3) bei Zimmertemperatur und einem Druck  $p \approx 6$  mbar.

Methode	Träger- gas	Vorläufer- molekül	$p$ /mbar	$k \times 10^{-13}$ /cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Referenz
eSKaR	Ar	PhSiH <sub>3</sub>	6.0	6.4	diese Arbeit
cw-Laserabsorption	He	PhSiH <sub>3</sub>	6.6	7.2	Chu <i>et al.</i> [112]
cw-Laserabsorption	(SF <sub>6</sub> )	PhSiH <sub>3</sub>	6.6	12.0	Al-Rubaiey <i>al.</i> [123]

**Tabelle 22:** Thermodynamische Daten für 2-Methylsiliran in kJ/mol bei  $T = 0$ K.

$\Delta_f H^\circ(\text{SiH}_2)$	$\Delta_f H^\circ(\text{C}_3\text{H}_6)$	$\Delta_f H^\circ(2 - \text{Methylsiliran})$	$E_0$
266.8	51.2	151.4	-166.7

**Tabelle 23:** Schwingungsfrequenzen des molekularen 2-Methylsilirans und skalierten Freiheitsgraden im aktivierten Komplex.

$\nu / \text{cm}^{-1}$	aktivierter Komplex	Zuordnung
2993, 2932, 2926, 2909, 2892, 2845,	unverändert	
2158, 2150, 1469, 1462, 1415, 1396,	unverändert	
1309, 1153, 1096, 1058, 995, 957,	unverändert	
899, 820, 768, 222,197		
913	1500	$\nu_{\text{CC}}$
671, 630, 526, 459, 308,	20, 20, 20, 20	Ringschwingungen
609		Reaktionskoordinate

## 11 Die Reaktion $\text{SiH}_2 + \text{trans-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{Produkte}$

Die Untersuchung der Reaktion



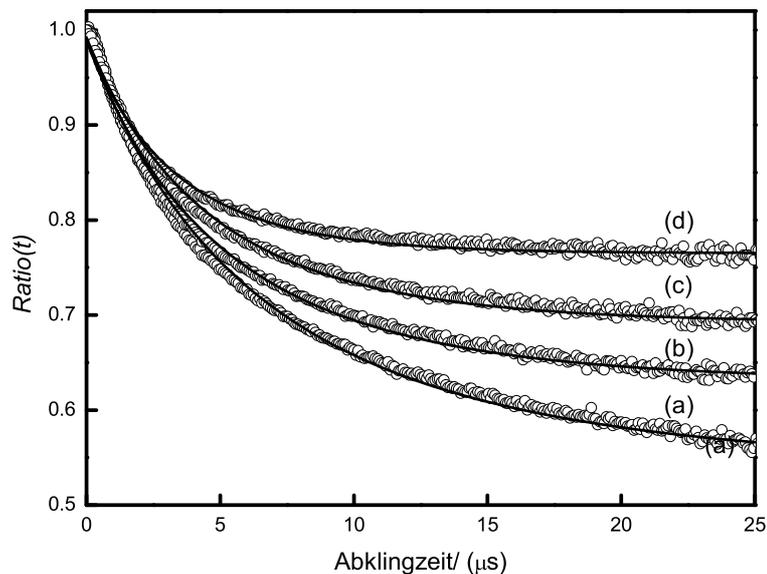
erfolgte unter ähnlichen Bedingungen wie für die Reaktionen von  $\text{SiH}_2$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$  zuvor. Die Reaktionen wurden bei Zimmertemperatur und bei Drücken zwischen 4 mbar und 300 mbar nach dem Verfahren pseudo-erster Ordnung mit  $\text{SiH}_2$  als Unterschusskomponente untersucht. Das Verhältnis der Eduktkonzentration wurde im Bereich  $190 \leq [\text{C}_4\text{H}_8]/[\text{SiH}_2]_0 \leq 1250$  variiert. Um eine vollständige Relaxation des rotationsangeregten  $\text{SiH}_2$ -Radikals zu gewährleisten, wurde bei niedrigem Druck eine Verzögerungszeit zwischen Nachweislaser und Photolyselaser eingestellt (ca.  $3 \mu\text{s}$ ), bei höheren Drücken konnte auf die Verzögerungszeit verzichtet werden.

### 11.1 Ergebnisse

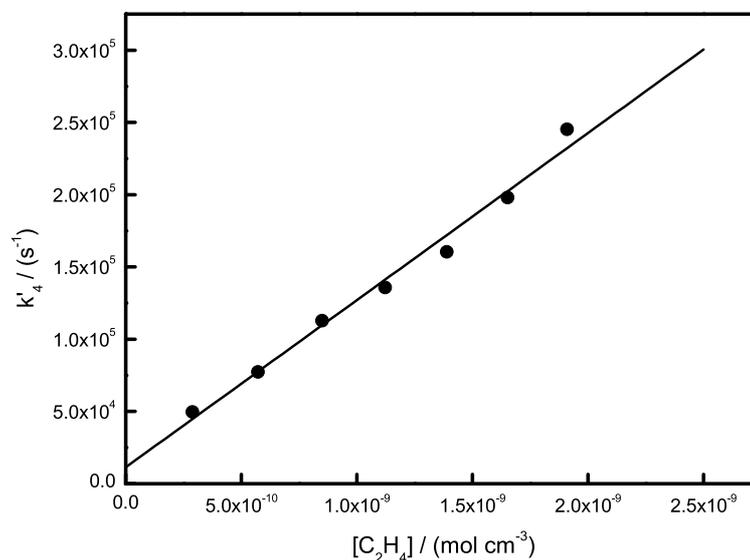
In Abbildung (50) sind  $\text{Ratio}(t)$ -Kurven von Experimenten bei  $p = 80$  mbar mit unterschiedlicher  $[\text{C}_4\text{H}_8]$ -Konzentrationen dargestellt. Von  $[\text{C}_4\text{H}_8] = 3.06 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$  (a) nimmt die Konzentration bis  $[\text{C}_4\text{H}_8] = 1.51 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$  (d) zu. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Anpassungen nach dem bereits vorgestellten eSKaR-Modell (Kap. 3). Man erkennt deutlich, dass das Plateau mit steigender Konzentration an Buten schneller erreicht wird. Beispielhaft für eine Messreihe sind die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ( $k'$ ) für die Messung bei  $p = 10$  mbar in Abbildung (51) gegen die  $\text{C}_4\text{H}_8$ -Konzentration aufgetragen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante wurde hier zu

$$(1.15 \pm 0.12) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (82)$$

bestimmt. Der Achsenabschnitt ist im Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung relativ klein und deutet darauf hin, dass andere Nebenreaktionen im Reaktionssystem und Diffusionsprozesse bei der Auswertung nicht getrennt berücksichtigt werden müssen. Eine Zusammenstellung der experimentellen Ergebnissen für die Messungen bei  $p = 10$  mbar, 40 und 80 mbar gibt die Tabelle (24).



**Abbildung 50:**  $\text{Ratio}(t)$ -Profile der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_4\text{H}_8$  bei verschiedenen  $\text{C}_4\text{H}_8$ -Konzentrationen: (a)  $[\text{C}_4\text{H}_8] = 3.06 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ , (b)  $6.1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ , (c)  $9.15 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}$ , (d)  $1.51 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $p = 80 \text{ mbar}$ .



**Abbildung 51:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k' = k_1[\text{C}_4\text{H}_8] + k_d$  gegen die  $[\text{C}_4\text{H}_8]$ -Konzentration bei einem Druck von  $p = 10 \text{ mbar}$ . (•): Gemessene Werte aus den  $\text{Ratio}(t)$ -Profilen, durchgezogene Linie: lineare Regression der Messpunkte.

**Tabelle 24:** Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster-Ordnung ( $k' \pm 2\sigma$ ) und des Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{c0} \pm 2\sigma$  der Reaktion (R4) durch nichtlineare Anpassung der erhaltenen *Ratio(t)*-Funktionen.

$p / \text{mbar}$	$[\text{C}_4\text{H}_8]/(10^{-10} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^5 \text{ s}^{-1})$	$\alpha_{c0}/(10^{-5} \text{ cm}^{-1})$
10	2.88	$0.49 \pm 0.008$	$2.61 \pm 0.03$
10	5.72	$0.77 \pm 0.009$	$2.36 \pm 0.03$
10	8.49	$1.13 \pm 0.01$	$2.24 \pm 0.04$
10	11.22	$1.36 \pm 0.004$	$1.95 \pm 0.04$
10	13.89	$1.60 \pm 0.03$	$1.86 \pm 0.04$
10	16.51	$1.98 \pm 0.04$	$1.40 \pm 0.05$
10	19.08	$2.45 \pm 0.04$	$1.73 \pm 0.06$
40	1.17	$0.36 \pm 0.007$	$3.35 \pm 0.02$
40	2.34	$0.52 \pm 0.007$	$2.99 \pm 0.03$
40	3.51	$0.63 \pm 0.01$	$2.92 \pm 0.04$
40	4.67	$0.80 \pm 0.007$	$3.26 \pm 0.02$
40	5.83	$0.93 \pm 0.01$	$3.09 \pm 0.04$
80	3.06	$0.89 \pm 0.01$	$6.82 \pm 0.07$
80	4.58	$1.16 \pm 0.02$	$7.49 \pm 0.08$
80	6.11	$1.35 \pm 0.01$	$6.80 \pm 0.08$
80	7.63	$1.36 \pm 0.02$	$6.42 \pm 0.10$
80	9.15	$1.66 \pm 0.02$	$6.40 \pm 0.05$
80	10.66	$2.03 \pm 0.02$	$7.88 \pm 0.08$
80	12.17	$2.07 \pm 0.03$	$7.29 \pm 0.10$
80	13.68	$2.15 \pm 0.03$	$6.33 \pm 0.12$
80	15.18	$2.52 \pm 0.004$	$6.58 \pm 0.12$

$T = 295 \pm 1 \text{ K}$ ,  $[\text{PhSiH}_3] = 3.0 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-3}$ , Trägertgas = Ar

In weiteren Messreihe wurde die Druckabhängigkeit der Reaktion (R4) bei Drücken zwischen 5 und 300 mbar überprüft. Die experimentellen Bedingungen und die Ergebnis-

se sind in Tabelle 25 aufgeführt. Es ist erkennbar, dass sich die Gesamtgeschwindigkeit tendenziell mit steigendem Druck erhöht, die Druckabhängigkeit ist aber nicht stark ausgeprägt.

**Tabelle 25:** Messwerttabelle zur druckabhängigen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{SiH}_2 + \text{C}_4\text{H}_8$  bei  $T = 295 \pm 1$  K.  $k_3$ : Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung,  $\Phi$ : Flussgeschwindigkeit  $\text{cm s}^{-1}$ ,  $k_d$ : Achsenabschnitt der linearen Regression der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung. Die angegebenen Fehler entsprechen der  $2\sigma$ -Standardabweichung. Die mittlere Energie des Photolyselasers betrug  $E_0 = 40$  mJ

Nr.	$p$ / (mbar)	$[\text{PhSiH}_3]/(10^{-11} \text{ mol cm}^{-3})$	$\Phi/\text{cm Puls}^{-1}$	$k_4/(10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_d/(10^4 \text{ s}^{-1})$
42	4.9	2.1	28	$11.43 \pm 1.10$	$0.25 \pm 0.74$
43	10	2.9	11.2	$11.56 \pm 1.23$	$1.14 \pm 1.52$
44	20	3.0	11.2	$11.20 \pm 2.25$	$4.65 \pm 1.68$
45	40	1.8	38	$12.57 \pm 1.14$	$2.17 \pm 0.44$
46	80	2.7	26	$12.71 \pm 1.60$	$5.28 \pm 1.59$
47	120	2.7	26	$13.24 \pm 1.46$	$3.98 \pm 1.37$
48	200	1.8	35.2	$13.69 \pm 2.14$	$5.99 \pm 1.54$
49	300	2.8	23.4	$13.84 \pm 1.94$	$5.60 \pm 1.43$

**Tabelle 26:** Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster-Ordnung  $k'$  der Reaktion (R4) bei verschiedenen Drücken durch nichtlineare Anpassung der erhaltenen  $\text{Ratio}(t)$ -Funktionen.

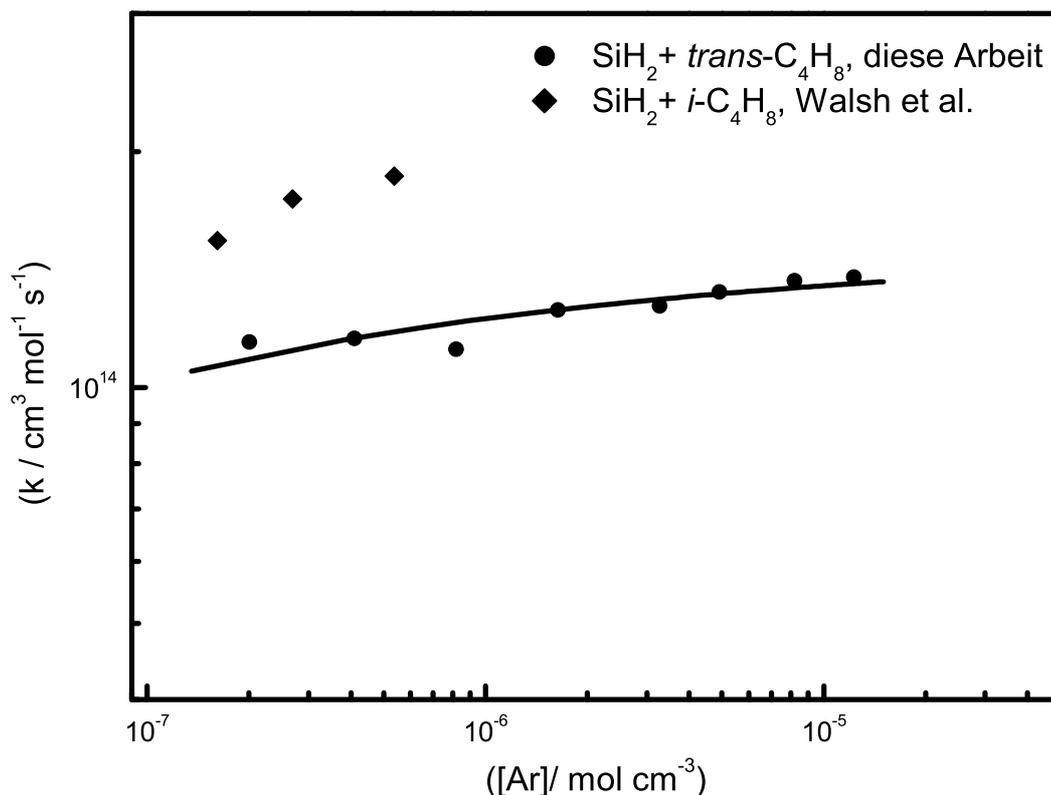
$p / \text{mbar}$	$[\text{C}_4\text{H}_8]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^6 \text{ s}^{-1})$
4.9	0.208	0.0314
4.9	0.277	0.356
4.9	0.344	0.047
4.9	0.411	0.059
4.9	0.543	0.078
4.9	0.673	0.100
4.9	0.925	0.156
20	0.290	0.074
20	0.464	0.098
20	0.578	0.108
20	0.807	0.145
20	0.863	0.150
20	1.145	0.165
120	0.826	0.065
120	0.826	0.078
120	0.564	0.119
120	0.564	0.121
120	0.846	0.156
120	0.846	0.155
120	1.127	0.187
120	1.127	0.180
120	1.408	0.239
120	1.408	0.213

$p / \text{mbar}$	$[\text{C}_4\text{H}_8]/(10^{-9} \text{ mol cm}^{-3})$	$k'/(10^6 \text{ s}^{-1})$
200	0.234	0.092
200	0.234	0.098
200	0.469	0.119
200	0.704	0.158
200	0.938	0.175
200	0.117	0.230
300	0.230	0.071
300	0.230	0.097
300	0.230	0.084
300	0.460	0.135
300	0.690	0.158
300	0.920	0.179
300	0.920	0.186
300	1.115	0.206
300	1.115	0.220

## 11.2 Diskussion

In Abbildung 52 sind die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R3) als Funktion des Druckes dargestellt (Punkte).

Da die Reaktion bisher nicht untersucht wurde, ist nur ein Vergleich mit den analogen stereoisomeren *iso-Buten*- und *sec-Buten*-Reaktionen möglich. Al-Rubaiey *et al.* führten zeitaufgelöste Experimente dieser Reaktion bei Drücken zwischen 1.3 und 13.1 mbar und Temperaturen zwischen  $293 \leq T \leq 600 \text{ K}$  mit  $\text{SF}_6$  als Stoßpartner durch [123].  $\text{SiH}_2$  wurde durch Photolyse von Phenylsilan erzeugt und zeitaufgelöst nachgewiesen. Mittels Laserabsorptionsspektroskopie bestimmten sie die Geschwindigkeitskonstanten  $1.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (6.5 mbar) bzw.  $1.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (13.1 mbar). Die von ihnen erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von  $\text{SiH}_2$  mit *i*- $\text{C}_4\text{H}_8$  sind jedoch etwas größer als die in dieser Arbeit erhaltenen Werte für *trans*-Buten. Das deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von  $\text{SiH}_2$  mit *iso*-Buten durch die Anordnung der Methylsubstituenten erheblich erhöhen. Diese Effekte werden im nächsten Kapitel ausführlicher erläutert. In Anlehnung an die RRKM-Theorie gaben Al-Rubaiey *et al.* eine druckabhängige Geschwindigkeitskonstante an, die durch folgenden



**Abbildung 52:** Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R4). Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung nach Troe-Parametrisierung.

Hochgrenzwert charakterisiert werden konnte:

$$k_4^\infty = 2.0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

O’Neal und Mitarbeiter untersuchten die Produktverteilung der Reaktion von *sec*- $\text{C}_4\text{H}_8$  mit  $\text{SiH}_2$  bei höheren Temperaturen von etwa 643 und 689 K und bei einem Druck von 40 bis 265 mbar [124]. Silylen wurde hier aus der Pyrolyse von Silan erzeugt. Pyrolyse von Mischungen aus Silan (85 %), *sec*-Buten (13 %) und Tetramethylsilan (2 %) ergaben Disilan, n-Butylsilan, *sec*-Butylsilan sowie *cis*- und *trans*-Buten als Produkte, die durch GLC (Gas Liquid Chromatography) identifiziert werden konnten. Sie postulieren ein Mechanismus, in dem Butylsilylen und Silacyclopropan (SCP) als Zwischenprodukte involviert sind. Während die Aktivierungsenergie der Isomerisierung von *sec*-Butylsilylen zu 2,3-Dimethylsilacyclopropan beträgt ( $E_a \approx 43.8 \pm 10.8 \text{ kJ}$ ), ist die Aktivierungsenergie für den Zerfall von 2,3-Dimethylsilacyclopropan zu 2-Buten und Silylen ( $E_a \approx 96.5$ ) deutlich höher als die Aktivierungsenergie der Rückreaktion zu *sec*-Butylsilylen ( $E_a \approx 48.4$ ). In der Arbeit von O’Neal et al. wird der Einfluss der bei den experimentellen Untersuchungen konkurrierenden  $\text{SiH}_2$ -Reaktion mit  $\text{SiH}_4$  auf die erhaltenen Ausbeuten der

Produkte berücksichtigt und ein Wert von 2.1 für die relative Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des  $\text{SiH}_2$ -Radikals mit *sec*-Buten bzw. mit Silan angenommen. Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem angegebenen Wert von Inoue *et al.* für die konkurrierende Reaktion von Silylen mit Silan und Ethen überein [69]. Ausgehend von diesem Wert und von der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Silylen mit Silan bei einer Temperatur von 300 K von  $6.6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [69] und unter der Annahme, dass die Reaktion mit Ethen oder *sec*-Buten ohne Aktivierungsenergie  $E \approx 0$  verlaufen, erhielten sie ein Wert von  $1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die Reaktion von Silylen mit *sec*-Buten [124].

## Anpassung der Fall-Off-Kurven

Die Anpassung der Fall-Off-Kurven an die experimentellen Daten erfolgte nach dem Troe-Formalismus in der  $F_c$ -Darstellung. Wie es im Abschnitt (9.2) beschrieben wurde, kann die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R2) in guter Näherung durch den einleitenden Schritt zum molekularen 2,3-Dimethylsiliran beschrieben werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R4) lässt sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion ( $k_{-4}$ ) über die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  erhalten. Der Beitrag der externen Rotationsfreiheitsgrade wurden dabei vernachlässigt. Interne Rotoren wurden als Schwingungen mit sehr niedrigen Schwingungsfrequenzen behandelt. Weiterhin wurden die insgesamt 39 Schwingungen des molekularen 2,3-Dimethylsilirans mit Hilfe von HF-Rechnungen mit einer (6-31G(d))-Basis berechnet und die Ringschwingungen wie im Abschnitt (9.2) beschrieben.

Die mit dem Siliran-Ring assoziierten Schwingungen des aktivierten Übergangskomplexes wurden, ausgehend vom stabilen Siliran, so skaliert, dass der aus den Experimenten nach dem Troe-Formalismus extrapolierte Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante ( $k_\infty$ ) mit dem entsprechenden Wert aus der Theorie des aktivierten Übergangszustandes übereinstimmt. Dabei wurde die Streckschwingung auf  $1500 \text{ cm}^{-1}$  erhöht. Die Zusammenstellung der molekularen und der neu skalierten Schwingungsfrequenzen des 2,3-dimethylsilirans sind in der Tabelle 28 aufgeführt. Unter Annahme eines Modells schwacher Stöße, mit einer mittleren pro Stoss übertragenen Energie von  $\Delta E \approx -264 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{down}} \approx -400 \text{ cm}^{-1}$ ), wurde ein Verbreiterungsfaktor von 0.2 berechnet. Als Ergebnis dieser Auswertung wurde folgende Nieder- und Hochdruckgrenzwert erhalten:

$$k_0 = 3.6 \times 10^{23} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty = 1.59 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**Tabelle 27:** Thermodynamische Daten für 2,3-Dimethylsiliran in  $\text{kJ/mol}$  bei  $T = 0 \text{ K}$ .

$\Delta H_f^\circ(\text{SiH}_2)$	$\Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_8)$	$\Delta H_f^\circ(2, 2 - \text{Dimethylsiliran})$	$E_0$
266.8	31.7	139.49	159.1

**Tabelle 28:** Schwingungsfrequenzen des molekulare Silirans und des aktivierten Zustandes bei  $T=298$ .

$\nu / \text{cm}^{-1}$	aktivierter Komplex	Zuordnung
2927, 2917, 2908, 2906, 2892, 2890,	unverändert	
2845, 2843, 2153, 2145, 1469, 1468,	unverändert	
1309, 1153, 1096, 1058, 995, 957,	unverändert	
1463, 1397, 1395, 1343, 1274, 1142,	unverändert	
1114, 1059, 1030, 954, 931, 929	unverändert	
902, 765, 329, 291, 245, 208	unverändert	
200, 144	unverändert	
1079	1500	$\nu_{\text{CC}}$
608		Reaktionskoordinate
668, 630, 516, 561	20, 20, 20, 20	Ringschwingungen

## 12 Vergleich der Reaktionen $\text{SiH}_2 + \text{Alkene} \rightarrow \text{Produkte}$

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Silylens mit Alkenen mit den ähnlichen Reaktionen des Singulett-Methylens und des Dimethylsilylens verglichen. Weiterhin wird der Einfluß der Substituenten an der Doppelbindung auf die Hochdruckgrenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten diskutiert.

### 12.1 Vergleich der Reaktionen (R2), (R3) und (R4)

Laut der RRKM-Theorie nimmt die Geschwindigkeitskonstante für eine gegebene Energie  $E$  mit steigender Anzahl von Oszillatoren  $s$  eines Moleküls ab. Die physikalische Erklärung hierfür liegt darin, dass es für größere Anzahl von  $s$  mehrere Möglichkeiten gibt, die Energie im Molekül zu verteilen. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit die Energie im kritischen Oszillator zu lokalisieren, gering [125].

Daraus schlussfolgernd müsste  $k_2 \geq k_3 \geq k_4$  sein. Methylsubstituenten bewirken jedoch eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante durch den  $+I$ -induktiven Effekt. Daher reagiert *trans*-Buten schneller als Propen, das wiederum schneller reagiert als Ethen. Die in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten lassen sich gut in dieses Konzept einordnen. Die angepassten Fall-off-Kurven der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen sind zusammen mit den Ergebnissen der Hochdruckgrenzwerte und den angewandten Verbreiterungsfaktoren in der Abbildung (53) und Tabelle (29) aufgeführt.

**Tabelle 29:** Hochgrenzwerte und Verbreiterungsfaktoren der Reaktion (R2), (R3) und (R4).

Reaktion	$k_0/$ $10^{21} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_\infty/$ $10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$F^{SC}$	$F^{WC}$	$F_c$
(R2)	1.3	1.4	0.39	0.9	0.35
(R3)	3.6	2.2	0.39	0.9	0.32
(R4)		1.5	0.24	0.9	0.21

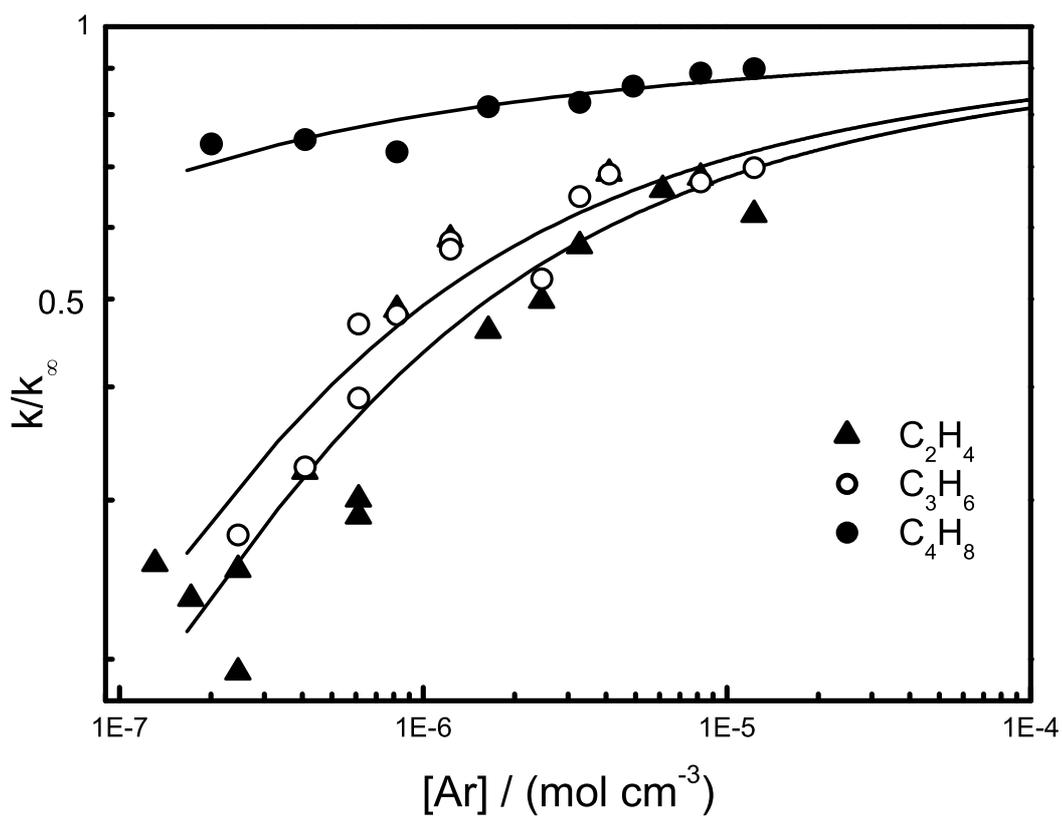


Abbildung 53: Reduzierte Auftragung aller gemessenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten.

## 12.2 Vergleich mit $\text{CH}_2(^1\text{A}_1)$

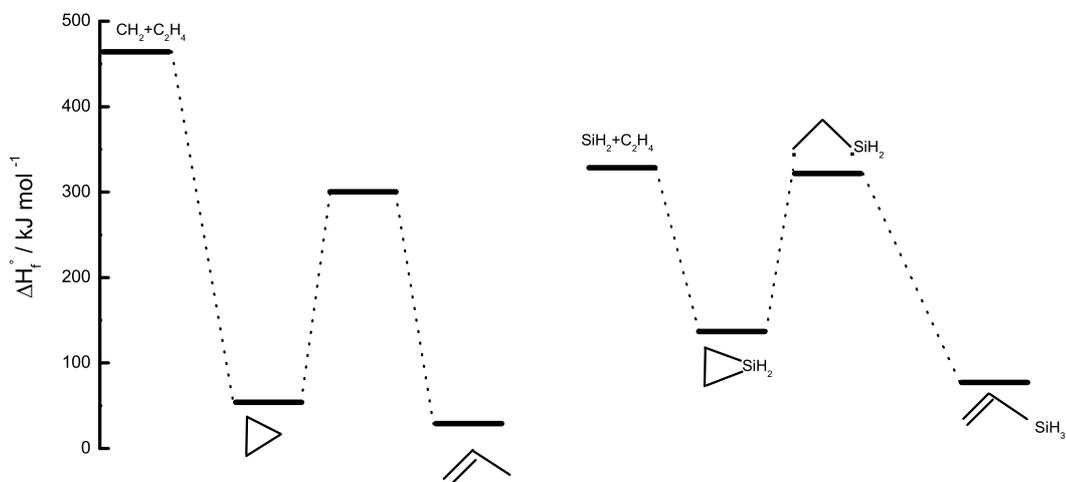


Abbildung 54: Enthalpieoberfläche für  $^1\text{CH}_2$  und  $\text{SiH}_2$ -Addition an Ethen.

Es ist davon auszugehen, dass die Reaktionen des homologen Methylen Ähnlichkeiten zu den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen aufweisen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass das Methylen im Grundzustand anders als das Silylen im Triplett-Zustand vorliegt. Ein Vergleich der Reaktivität des  $\text{SiH}_2$  mit dem  $\text{CH}_2$ -Radikal muss sich also auf die Reaktion des Singulett-Methylen ( $^1\text{CH}_2$ ) beziehen. Der im Vergleich zum  $^3\text{CH}_2$  reaktive angeregte elektronische Zustand des  $^1\text{CH}_2$  liegt nur etwa 37.6 kJ/mol [126, 127] über den Grundzustand, der bei erhöhter Temperatur schon merklich besetzt ist. Daher sind auch die Reaktionen des ( $^1\text{CH}_2$ ) gut untersucht.

In einem Übersichtsartikel diskutierten Al-Rubaiey *et al.* die mechanistischen Unterschiede zwischen  $^1\text{CH}_2$  und  $\text{SiH}_2$ , die auf energetische Gründe zurückzuführen sind [113].  $\text{CH}_2$  addiert sich wie  $\text{SiH}_2$  bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen an die Mehrfachbindungen. Dabei verläuft die Reaktion über ein hoch schwingungsangeregtes Cyclopropanmolekül, das zu Propen isomerisiert, unter H-Eliminierung zerfallen, oder durch Stöße stabilisiert werden kann. Experimentell findet man, dass Reaktionen nahe der Stoßrate ablaufen und druckunabhängig sind [128, 129, 130, 131]. Im Gegensatz zu  $\text{CH}_2$  verläuft die Reaktion von  $\text{SiH}_2$  mit Alkenen ohne Isomerisierung. Das  $\text{SiH}_2$  ist ungefähr doppelt so reaktiv wie  $\text{CH}_2$ . Dies ist konsistent mit der Annahme einer elektrophilen Reaktion, in der der erste Reaktionsschritt durch die Wechselwirkung der unbesetzten p-Orbitale des  $\text{SiH}_2$  bzw.  $\text{CH}_2$  mit dem  $\pi^*$ -Orbital der Doppelbindung beschrieben werden kann. Die räumliche Ausdehnung des 3p-Orbitals des  $\text{SiH}_2$  im Vergleich zum 2p-Orbital des  $\text{CH}_2$  erleichtert den elektrophilen Angriff.

Die Reaktionen von  $\text{CH}_2$  ( $^1\text{A}_1$ ) wurden eingehend von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Beispielsweise erhielten Wagner *et al.* für die Reaktion von  $^1\text{CH}_2$  mit Ethen unter Berücksichtigung der Stoßdesaktivierung des Singulett zum Grundzustand ( $^1\text{A}_1$  zu  $^3\text{B}_1$ ) einen Wert von  $k = 1.14 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [132].

Wie aus der Abbildung (54) hervorgeht, ist die Bildung des instabilen Cyclopropan-Adduktes mit einem Energiegewinn von ca. 429 kJ mol<sup>-1</sup> im Gegensatz zum Siliran-Addukt (Energiegewinn von 195 kJ mol<sup>-1</sup>) stärker exotherm. Bei der  $^1\text{CH}_2$ -Addition enthält das primär gebildete Addukt so viel Energie, dass es mit hoher Wahrscheinlichkeit weiter isomerisiert und bei niedrigem Druck nicht stabilisiert werden kann. Als Produkt wird das Propen erhalten und die Reaktion lässt sich als eine Reaktion mit chemischer Aktivierung beschreiben [133], die bei moderaten Drücken nicht druckabhängig ist. Eine Reeliminierung des  $\text{CH}_2$  ist ausgeschlossen, da die Energiebarriere zur Redissoziation höher ist als die zur Isomerisierung. Dies erklärt bereits, warum die Reaktion nicht druck-

**Tabelle 30:** Geschwindigkeitskonstanten von  $\text{SiH}_2$  und  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  mit einigen substituierten Kohlenwasserstoffen.

Reaktant	$k_\infty(\text{SiH}_2)/$ $10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ diese Arbeit	$k(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ $(10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ [134]
$\text{C}_2\text{H}_4$	1.5	1.3
$\text{C}_3\text{H}_6$	2.2	2.2
<i>iso</i> - $\text{C}_4\text{H}_8$	-	4.10
<i>trans</i> - $\text{C}_4\text{H}_8$	1.6	2.6

Die Ergebnisse von Baggott *et al.* [134] wurden bei 6.6 mbar erhalten.

abhängig ist.

Im Gegensatz dazu ist beim  $\text{SiH}_2$  die Barriere zur Isomerisierung praktisch isoenergetisch zum Eingangskanal. Deshalb ist bei niedrigen Drücken die Druckabhängigkeit messbar, da die Stoßstabilisierung mit der Isomerisierung konkurrieren kann. Das stoßstabilisierte Siliran wird zudem wieder eher dissoziieren als isomerisieren, da die einfache Eliminierung (lockerer Übergangszustand) gegenüber der komplexen Isomerisierung (starrer Übergangszustand) bevorzugt ist. Wie in dieser Arbeit bei der Auswertung bereits vorausgesetzt wurde, lässt sich die  $\text{SiH}_2$ -Addition also allein durch die Rekombination zum Siliran beschreiben, die Isomerisierung spielt für die Gesamtgeschwindigkeitskonstante eine untergeordnete Rolle und kann daher vernachlässigt werden.

### 12.3 Vergleich mit Dimethylsilylen

Baggott *et al.* untersuchten die Reaktion von Dimethylsilylen mit einer Reihe von substituierten Kohlenwasserstoffen bei Zimmertemperatur und bei einem Druck von 6.6 mbar [134]. Dimethylsilylen wurde durch Photolyse von Pentamethyldisilan oder Octamethyltrisilan bei 193 nm erzeugt und zeitaufgelöst im  $\tilde{A}(^1B_1) \leftarrow \tilde{X}(^1A_1)$ -Übergang bei 457.9 nm [135, 136] mittels cw-Laserabsorption nachgewiesen. In Tabelle (30) sind einige Resultate aus [134] im Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zusammengefasst. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Dimethylsilylen mit der Größe der Reaktanten und somit mit steigender Anzahl der Oszillatoren zunimmt. Diese Tendenz ist ebenfalls bei Silylen zu beobachten. Grund für diese Erscheinung könnte die Methylsubstituenten sein, die den (+I)-indukiven

Effekt auf die  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung ausüben. Dieser Effekt führt zu einer erhöhten Reaktivität der  $\pi$ -Elektronen mit dem leeren  $p$ -Orbital des Siliziumatoms. Bei Messungen dieser Arbeit nimmt die Geschwindigkeitskonstante vom Ethen zu Propen und *trans*-Buten zu. Für die Reaktion mit *trans*-Buten wird ein Plateau erreicht, da sie stoßbegrenzt ist. Desweiteren könnte eine sterische Hinderung der Methylgruppen vorliegen. Wie in der Abbildung (42) im Kapitel (9) ersichtlich ist, nähert sich das Silylenradikal parallel zur Doppelbindung entlang eines  $C_s$ -Reaktionspfads, um eine effektive räumliche Überlappung mit dem  $p$ -Orbital des Siliziums zu erzielen. Dieser Prozess kann durch den raumerfüllenden Methylsubstituenten erschwert werden.

Kürzlich untersuchten Al-Rubaiey und Mitarbeiter in einer ähnlichen experimentellen Anordnung wie in [134] die Reaktion von Dimethylsilylen mit Ethen über einen erweiterten Temperaturbereich zwischen 293-600 K und Drücken bis 131 mbar [123]. Wie in der vorherigen Arbeit wurden die Geschwindigkeitskonstanten bei Zimmertemperatur auch innerhalb der experimentellen Fehler fast druckunabhängig erhalten. Bei  $T = 600$  K wurde die Druckabhängigkeit jedoch signifikant. Auf der Grundlage ihrer Messungen gaben Al-Rubaiey *et al.* die extrapolierten Arrhenius-Ausdrücke im Hochdruckbereich an:

$$k^\infty = 4.6 \cdot 10^{11} \exp(8.5 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \quad (83)$$

Ein Vergleich der kleinen negativen Aktivierungsenergien für die  $\text{SiH}_2$ -Additionen von etwa  $-2$  bis  $-3 \text{ kJ mol}^{-1}$  [123] mit der starken negativen Aktivierungsenergie von  $-8.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{SiMe}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$  zusammen mit einem signifikanten niedrigen Wert des Arrhenius-Vorfaktors  $A^\infty \approx 4.6 \cdot 10^{11}$  deuten daraufhin, dass diese Reaktion über ein anderes Reaktionsschema als  $\text{SiH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$  verläuft.

## 13 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden kinetische Messungen an einem neu konstruierten CRD-Spektrometer durchgeführt. Mittels dem neu entwickelten eSKaR-Modell (*extended Simultaneous and Kinetics and Ringdown Model*) wurde die Druckabhängigkeit der Kombinationsreaktionen der Reaktionen



bei Zimmertemperatur und Drücken zwischen 4 und 350 mbar untersucht. Hierzu wurden Silylenradikale durch Photolyse von Phenylsilan bei 193 nm erzeugt. Die Detektion erfolgte mittels zeitaufgelöster Cavity-Ringdown-Spektroskopie bei 582.345 nm.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R1) ist im untersuchten Druckbereich druckunabhängig. Für die Gesamtgeschwindigkeitskonstante ergab sich bei Zimmertemperatur der Wert von

$$k_1 = (9.9 \pm 1.9) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Weiterhin wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R2-R4) bei verschiedenen Drücken gemessen und daraus Fall-Off-Kurven konstruiert. Die Anpassung erfolgte mittels des Formalismus in der  $F_c$ -Darstellung. Auf diese Weise war es möglich, die Hochdruckgrenzwerte der Reaktion (R2), (R3) und (R4) zu bestimmen. Es wurden folgende Hochgrenzwerte erhalten:

$$k_2^\infty = 1.59 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3^\infty = 2.2 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4^\infty = 1.49 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

## 14 Anhang

```

C      Programm zur Anpassung der CRD-Profile und
C      der Ratio-Funktionen
C
C*****FUNCTION FOR FITTING WITHOUT REACTION*****
FUNCTION FUNCTNO(XEX, I, PAR1)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  REAL KO
  REAL MUO, MU
  REAL DELTA1, DELTA2
  REAL IMU, ALFAMU, SUMIMU, SUMM
  REAL AL, LS, IO, ACO
  PARAMETER (ND=1200, NP=100)
  DIMENSION XEX(ND), PAR1(NP)

  KO=PAR1(1)
  ACO=PAR1(3)
  DELTA1=PAR1(2)
  DELTA2=0.0387
  MUO=17172.48
  DELTA2=0.03888
  MUO=17253.38
  AL=8.8
  LS=300.0
  IO=PAR1(5)

  SUMIMU=0
  SUMM=0
  DO K=-60, 60
    MU=MUO+K*0.005
    IMU=GS(DELTA1, MUO, MU)
    SUMIMU=SUMIMU+IMU
    ALFAMU=GS(DELTA2, MUO, MU)/GS(DELTA2, MUO, MUO)
    SUMM=SUMM+IMU*EXP(-ALFAMU*ACO*AL*LS*XEX(I))
  END DO

  FUNCTNO=EXP(-KO*XEX(I))*SUMM*IO/SUMIMU
  RETURN
  END
C*****FUNCTION FOR FITTING WITH REACTION*****
FUNCTION FUNCTN1(XEX, I, PAR1)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  REAL KO
  REAL MUO, MU
  REAL DELTA1, DELTA2
  REAL IMU, ALFAMU, SUMIMU, SUMM
  REAL AL, LS, IO, ACO
  REAL RC, PC1, RCONC2, TEMPO
  PARAMETER (ND=1200, NP=100)
  DIMENSION XEX(ND), PAR1(NP)

  KO=PAR1(1)
  ACO=PAR1(3)
  DELTA1=PAR1(2)
  DELTA2=0.0387
  MUO=17172.48
  DELTA2=0.03888
  MUO=17253.38
  AL=8.8
  LS=300.0
  RC=PAR1(4)
  IO=PAR1(5)

```

```

PC1=PAR1(6)

SUMIMU=0
SUMM=0
C   TEMPO=(1-EXP(-RC*PC1*XEX(I)))/(RC*PC1)
    TEMPO=(1-EXP(-RC*XEX(I)))/(RC)
    DO K=-60, 60
      MU=MUO+K*0.005
      IMU=GS(DELTA1, MUO, MU)
      SUMIMU=SUMIMU+IMU
      ALFAMU=GS(DELTA2, MUO, MU)/GS(DELTA2, MUO, MUO)
      SUMM=SUMM+IMU*EXP(-ALFAMU*ACO*AL*LS*TEMPO)
    END DO

FUNCTN1=EXP(-K0*XEX(I))*SUMM*IO/SUMIMU

RETURN
END

C*****FUNCTION FOR FITTING the ratio between *****
FUNCTION FUNCTN2(XEX, I, PAR1)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  REAL K0
  REAL MUO, MU
  REAL DELTA1, DELTA2
  REAL IMU, ALFAMU, SUMIMU, SUMM
  REAL AL, LS, IO, ACO
  REAL RC, PC1, RCONC2, TEMPO, temp1
  PARAMETER (ND=1200,NP=100)
  DIMENSION XEX(ND),PAR1(NP)

  K0=PAR1(1)
  ACO=PAR1(3)
  DELTA1=PAR1(2)
  DELTA2=0.0384
  MUO=17172.48
  C   DELTA2=0.03888
  C   MUO=17253.38
  AL=8.8
  LS=300.0
  RC=PAR1(4)
  IO=PAR1(5)
  PC1=PAR1(6)
  temp1=par1(4)*par1(6)

  SUMIMU=0
  SUMM=0
C   TEMPO=(1-EXP(-temp1*XEX(I)))/temp1
    TEMPO=(1-EXP(-RC*XEX(I)))/(RC)
    DO K=-60, 60
      MU=MUO+K*0.005
      IMU=GS(DELTA1, MUO, MU)
      SUMIMU=SUMIMU+IMU
      ALFAMU=GS(DELTA2, MUO, MU)/GS(DELTA2, MUO, MUO)
      SUMM=SUMM+IMU*EXP(-ALFAMU*ACO*AL*LS*TEMPO)
    END DO

FUNCTN2=SUMM*IO/SUMIMU

RETURN
END

C*****GAUSSIAN FUNCTION*****
FUNCTION GS(DELTA, MUO, MU)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  REAL DELTA, MUO, MU
  PARAMETER (PI=3.14159)
  GS=(2/DELTA)*SQRT(LOG(2.0)/PI)

```

```
1 *EXP(-(2*SQRT(LOG(2.0))*(MU-MU0)/DELTA)**2)
  RETURN
  END
```

## Literatur

- [1] R. A. Haefer, *Oberflächen und Dünnschichttechnologie*, Springer, Berlin, (1987).
- [2] C. E. Morosanu, *Thin films by chemical vapor deposition*, Thin Films science and technology, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio, (1990).
- [3] M. Tao, *Thin Solid Films*, **223**, 201 (1993).
- [4] W. Göpel, C. Ziegler, *Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch Chemische Grundlagen und Anwendungen*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, (1996).
- [5] M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **62**, 2803 (1987).
- [6] J. M. Jasinski, S. M. Gates *Acc. Chem. Res.* **24**, 9 (1991).
- [7] J. M. Jasinski, B. S. Meyerson, B. A. Scott, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **38**, 109 (1987).
- [8] R.J. Shul, S. J. Pearton, *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*, Springer, Berlin, Heidelberg, (2000).
- [9] P. P. Gaspar, *Reactive Intermediates: Silylenes*, edited by Jones and R. A. Moss, Wiley, New York, (1985).
- [10] Y. N. Tang, *Reactive Intermediates: Reactions of Silicon Atoms and Silylenes*, edited by R. A. Abramovitch, Plenum, New York, (1982).
- [11] Y. Matsui, A. Yuuki, N. Morita, K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 1575 (1987).
- [12] H. J. Mick, V. N. Smirnov, P. Roth, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 793 (1993).
- [13] J. M. Jasinski, R. Becerra, R. Walsh, *Chem. Rev.* **95**, 1203 (1995).
- [14] R. Beccera, R. Walsh, *Research in Chemical Kinetics: Kinetics & mechanisms of silylene reactions: A prototype for gas-phase acid/base chemistry*, edited by R. G. Compton and G. Hancock, vol. 3, Elsevier, Amsterdam, (1995).
- [15] J. O. Chu, D. B. Beach, R. D. Estes, J. M. Jasinski, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 135 (1988).
- [16] C. D. Eley, M. C. A. Rowe, H. R. Walsh, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 153 (1986).
- [17] C. F. Powell, J. H. Oxley, J. M. Blocher, Jr. eds. *Vapour Deposition*, Wiley, New York, (1966).

- [18] T. Yu, M. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4371 (1993).
- [19] T. Yu, M. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9571 (1994).
- [20] E. W. Diau, T. Yu, M. A. G. Wagner, M. C. Lin, *J. Phys. Chem.* **98**, 4034 (1994).
- [21] D. B. Atkinson, J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem. A* **101**, 3901 (1997).
- [22] D. B. Atkinson, J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem. A* **103**, 4242 (1999).
- [23] S. S. Brown, A. R. Ravishankara, H. Stark, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8600 (2000).
- [24] A. Czyżewski, K. Ernst, G. Franssen, G. Karasinski, M. Kmieciak, H. Lange, W. Skubiszak, T. Stacewicz, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 477 (2002).
- [25] A. P. Yalin, R. N. Zare, C. O. Laux, C. H. Kruger, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1408 (2002).
- [26] R. T. Jongma, M. G. H. Boogaarts, I. Holleman, G. Meijer, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2821 (1995).
- [27] P. Zalicki, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **102**, 2708 (1995).
- [28] J. T. Hodges, J. P. looney, R. D. van Zee, *Appl. Optics* **35**, 4112 (1996).
- [29] X. Mercier, E. Therssen, J. Pauwels, P. Desgroux, *Combustion. Flame* **125**, 656 (2001).
- [30] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 478 (1981).
- [31] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 161 (1983).
- [32] C. J. Cobos, J. Troe, *Z. Phys. Chem.* **217**, 1031 (2003).
- [33] J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 411 (1976).
- [34] D. Herriott, *Appl. Opt.* **3**, 411 (1964).
- [35] J. B. McManus, P. L. Keabian, M. S. Zahniser, *Appl. Opt.* **34**, 3336 (1995).
- [36] K. W. Busch, M. A. Busch *Cavity Ringdown Spectroscopy- An Ultratrace-Absorption Measurement Technique*, ACS Symposium Series, Oxford University Press, Washington, DC **720**, (1999).
- [37] H. Kogelnik, T. Li, *Appl. Opt.* **5**, 1550 (1966)

- [38] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin (1996).
- [39] K.K. Lehmann, D. Romanini, *J. Chem. Phys.* **105**, 10263 (1996) .
- [40] G. Meijer, M. G. H. Boogaarts, R. T. Jongma, D. H. Parker, A. M. Wodtke, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 112 (1994)
- [41] P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, E. H. Wahl, J. R. Dadamio, T. G. Owano, C. H. Kruger, *Chem. Phys. Lett.* **234**, 269 (1995).
- [42] M. Zhao, E. H. Wahl, T. G. Owano, C. C. Largent, R. N. Zare, C. H. Kruger, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 555 (2000).
- [43] J.T. Hodges, J.P. Looney, R.D. Van Zee, *J. Chem. Phys.* **105**, 10278 (1996).
- [44] R.D. Van Zee, J.T. Hodges, J.P. Looney, *Appl. Opt.* **38**, 3951 (1999).
- [45] A. Thelen, *Design of Optical Interference Coatings*, MacGraw-Hill, New York (1988).
- [46] V. R. Costlich, *Multilayer dielectric coatings*, in *Handbook of Lasers* ed. by R. J. Pressley (Chemical Rubber Company, Ohio (1972)).
- [47] L. Lehr, P. Hering, *App. Phys. B* **65**, 595 (1997).
- [48] J. Neumann, *Bachelor-Arbeit*, Kiel (2004)
- [49] W. H. Flygare, *molecular structure and dynamics*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1978).
- [50] J. Puerta und P. Martin, *Appl. Optics* **20**, 3932 (1981).
- [51] B. H. Armstrong, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **7**, 61 (1967).
- [52] F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.* **17**, 598 (1922).
- [53] J. Troe, *J. Phys. Chem.* **83**, 114 (1979).
- [54] J. Troe, *J. Chem. Phys.* **6**, 4758 (1977).
- [55] R. G. Gilbert, K. Luther, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 169 (1983).
- [56] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **32**, 1065 (1928).
- [57] G. Z. Whitten, B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **38**, 2466 (1963).

- [58] G. Z. Whitten, B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **41**, 1883 (1964).
- [59] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 478 (1974).
- [60] K. Luther, J. Troe, *17<sup>th</sup> Sympos. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh* 535 (1979).
- [61] E. A. Selzer, K. D. Bayes *J. Phys. Chem.* **87**, 392 (1982).
- [62] C. J. Cobos, H. Hippler, K. Luther, A. R. Ravishankara, J. Troe *J. Phys. Chem.* **89**, 4332 (1985).
- [63] M. J. Pilling, M. J. C. Smith *J. Phys. Chem.* **89**, 4713 (1985).
- [64] D. W. Y. Hsu, W. N. Shamb, T. Creamer, D. Gutman, M. C. Lin *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 909 (1983).
- [65] J. Gripp, Institut für Physikalische Chemie, (2004).
- [66] I. Dubois, *I. Can. J. Phys.* **46**, 2485 (1968).
- [67] J. E. Van Baggot, H. M. Frey, P. D. Lightfoot, R. Walsh *Chem. Phys. Lett.* **125**, 22 (1986).
- [68] J. M. Jasinski, *J. Phys. Chem.* **90**, 555 (1986).
- [69] G. Inoue, M. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **122**, 361 (1985).
- [70] T. WILLIAMS, C. KELLEY, *gnu- An Interactive Plotting Program, Version 3.7*.
- [71] M. S. Child, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **355**, 1623 (1997).
- [72] P. H. Krupenie *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1 423 (1972)
- [73] J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy 2<sup>nd</sup> Ed.*, John Wiley & Sons, Chichester, (1998).
- [74] H. D Babcock, L. Herzberg, *Astrophys. J.* **108**, 167 (1948).
- [75] W. F. Giaque, H. L. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1436 (1929).
- [76] L. M. Branscomb, *Phys. Rev.* **86**, 258 (1952).
- [77] A. O'Keefe, D. A. G. Deacon *Rev. Sci. Instrum.* **59** (12), 2544 (1988).

- [78] C. W. Allen, *Astrophys. J.* **85**, 156 (1937).
- [79] J. E. Kalshoven Jr, C. L. Korb, G. K. Schwemmer, M. Domrowski *Appl. Opt.* **20**, 1967 (1981)
- [80] G. Herzberg *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules* Van Nostrand, New York, (1966)
- [81] T. T. McIlrath, *Opt. Eng.* **19** 494 (1980)
- [82] H. Inaba in *Laser Monitoring of the Atmosphere*, Springer, New York, (1976)
- [83] K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **22**, 1564 (1954).
- [84] F. Stuhl, K. H. Welge, *Z. Naturforsch.* **18a**, 900 (1963).
- [85] J. R. McNesby, I. Tanaka, H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **36**, 605 (1962).
- [86] J. Park, M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5 (1997).
- [87] H. Okabe, *Photochemistry of small molecules*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane (1997).
- [88] D. B. Beach, J. M. Jasinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 3019 (1990).
- [89] H. K. Haak, F. Stuhl, *J. Phys. Chem.* **88**, 2201 (1984).
- [90] IMSL, *Fortran Numerical Libraries, Version 3.0*.
- [91] K. Dressler, D.A. Ramsay, *Phil. Trans. R. Soc. Lond* **A251**, 553 (1959).
- [92] K. Kohse-Höinghaus, D. F. Davidson, A. Y. Chang *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **42**, 1 (1989).
- [93] G. Herzberg, J. W. C. Johns, *Proc. R. Soc. London* **295**, 107 (1966).
- [94] I. Dubois, G. Herzberg, G. Verma, *J. Chem. Phys.* **47**, 4262 (1967).
- [95] J. W. Thoman, J. I. Steinfeld, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 35 (1986).
- [96] J. W. Thoman, J. I. Steinfeld, R. I. McKay, A. E. W. Knight, *Chem. J. Chem. Phys.* **86**, 5909 (1987).
- [97] D. M. Rayner, R. P. Steer, P. A. Hackett, C. L. Wilson, P. John, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 449 (1986).

- [98] M. Fukushima, S. Mayana, K. Obi, *J. Chem. Phys.* **96**, 44 (1992).
- [99] A. Campargue, F. Stoeckel, M. Chenevier, *Spectrochim. Acta Rev.* **13**, 69 (1990).
- [100] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 316 (1997).
- [101] A. McIlroy, J. B. Jeffries, *Applied Combustion Diagnostics* edited by R. Kohse-Höinghaus and J. B. Jeffries, Taylor and Francis, New York, 2002.
- [102] M. R. Zachariah, W. Tsang, *J. Phys. Chem.* **99**, 5308 (1995).
- [103] M. D. Allendorf, C. F. Melius, P. Ho, M. R. Zachariah *J. Phys. Chem.* **99**, 15285 (1995).
- [104] Y. Murakami, M. Koshi, H. Matsui, K. Kamiya, H. Umeyama *J. Phys. Chem.* **100**, 17501 (1996).
- [105] S. Nagase, T. Kudo, T. Akasaka, W. Ando, *Chem. Phys. Lett.* **163**, 23 (1989).
- [106] N. Al-Rubaiey, R. Walsh, *J. Phys. Chem.* **98**, 5303 (1994).
- [107] F. Anwari, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **93**, 3025 (1989).
- [108] J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **93**, 3025 (1989).
- [109] M. S. Gordon, J. A. Boatz, R. Walsh, *J. Phys. Chem.* **93**, 1584 (1989).
- [110] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed.; Wiley: New York (1976).
- [111] J. B. Pedley, J. Rylance *Chem. Phys. Lett.* **163**, 23 (1989).
- [112] J. O. Chu, D. B. Beach, J. M. Jasinski, *J. Phys. Chem.* **91**, 5340 (1987).
- [113] N. Al-Rubaiey, H. M. Frey, B. P. Mason, R. Walsh, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 301 (1993).
- [114] J. R. Fisher, F. W. Lampe, *J. Photochem. Photobio. A, Chem.* **58**, 173 (1991).
- [115] D. S. Rogers, K. L. Walker, M. A. Ring, H. E. O'Neal, *Organometallics* **6**, 2313 (1987).
- [116] S. F. Rickborn, M. A. Ring, H. E. O'Neal, *Int. J. Chem. Kinet.* **16**, 1371 (1984).
- [117] D. A. Horner, R. S. Grev, H. F. Schaefer, *Isr. J. Chem.* **23**, 129 (1983).

- [118] P. J. Robinson, K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley: New York (1972).
- [119] H. M. Frey, R. Walsh, *R. Chem. Rev.* **69**, 103 (1969).
- [120] D. S. Rogers, K. L. Walker, M. A. Ring, H. E. O'Neal *Organometallics* **6**, 2313 (1987).
- [121] J. Troe, Gg. Wagner *Unimolekulare Reaktionen in thermischen Systemen*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71**, 937 (1967).
- [122] R. Becerra, H. M. Frey, B. P. Mason, R. Walsh, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2751 (1992).
- [123] N. Al-Rubaiey, I. W. Carpenter, R. Walsh, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8564 (1998).
- [124] A. P. Dickinson, K. E. Nares, M. A. Ring, H. E. O'Neal, *Organometallics* **6**, 2596 (1987).
- [125] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. I. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics* Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1989).
- [126] K. H. Homann, H. Schweinfurth, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 569 (1981).
- [127] K.K. H. Homann, C. Wellmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 527 (1983).
- [128] H. Kraus, C. Oehlers, F. Temps, H. Gg. Wagner, M. Wolf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 545 (1993).
- [129] H.T. Bohland, F. Temps, H. Gg. Wagner, M. Wolf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**, (1986).
- [130] C. E. Canosa-Mas, H. M. Frey, R. Walsh *J. Chem.Soc. faraday Trans. 2*, **81**, 545 (1985).
- [131] H.D. C. Darwin, C. B. Moore *J. Phys. Chem.* **99**, 13467 (1995).
- [132] W. Hack, M. Koch, R. Wagener, H. Gg. Wagner, *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.* **9**, 195 (1989).
- [133] K. A. Holbrook, M. J. Pilling, S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions* 2nd ed.; Wiley: Chichester **6** (1996).
- [134] J. E. Baggot, M. A. Blitz, H. M. Frey, P. D. Lightfoot, R. Walsh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **84**, 515 (1988).

- [135] J. E. Baggot, M. A. Blitz, H. M Frey, P. D. Lightfoot, R. Walsh, *Chem. Phys. Lett.* **135**, 39 (1987).
- [136] J. E. Baggott, M. A. Blitz, H. M Frey, P. D. Lightfoot, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8337 (1990).

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Temps, für sein reges Interesse und die stete Förderung dieser Arbeit.

Herrn Dr. G. Friedrichs danke ich für die wertvollen Hinweise und seine ständige Diskussionsbereitschaft und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dr. Y. Guo danke ich für seine Unterstützung in Bezug auf die Durchführung der Experimente.

Herrn Dr. J. Gripp und Herrn K. Warns möchte ich für ihre zuverlässige Hilfsbereitschaft danken.

Weiterhin danke ich allen Angehörigen der Werkstatt des Institutes für Physikalische Chemie für die Ausführungen der Arbeiten.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Temps möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken und für die humorvolle Atmosphäre.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Neslihan für ihre nie versiegende Zuversicht und ihre aufopfernde und liebevolle Unterstützung. Vor allem möchte ich mich bei meiner

Familie bedanken, die mich während meines Studiums sowohl finanziell als auch moralisch immer unterstützt haben.

Hiermit erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. Temps - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Ein Teil dieser Arbeit ist in *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5 (20), 4622 - 4630 veröffentlicht.

Kiel, den 22.09.2004