

# Photodissoziation und dissoziative Photoionisation von Kohlenwasserstoff-Radikalen

## Dissertation

zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
**Thomas Schüßler**

aus  
Lörzweiler

Würzburg 2006

Eingereicht am: .....  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: .....  
2. Gutachter: .....  
der Dissertation

1. Prüfer: .....  
2. Prüfer: .....  
3. Prüfer: .....  
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

Was ist Wissenschaft? Wissenschaft ist der titanische Versuch des menschlichen Intellekts, sich aus seiner kosmischen Isolation durch Verstehen zu befreien!

WILLEM FREDERIK HERMANS



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Methodisches</b>	<b>12</b>
2.1	Molekularstrahltechnik . . . . .	12
2.1.1	Die Eigenschaften des molekularen Trägergases im kontinuierlichen Molekularstrahl . . . . .	13
2.1.2	Gepulste Molekularstrahlen . . . . .	17
2.1.3	Expansion von Molekülen im Molekularstrahl . . . . .	18
2.1.4	Die Rolle des Skimmer . . . . .	19
2.2	Pyrolytische Radikalerzeugung . . . . .	19
2.3	Massenspektroskopie . . . . .	20
2.3.1	Kalibrierung von TOF-Massenspektren . . . . .	22
2.3.2	Das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers . . . . .	24
2.3.3	Der Massendetektor . . . . .	24
2.4	Nicht-lineare Optik . . . . .	25
2.4.1	Frequenzverdopplung . . . . .	26
2.4.2	Frequenzverdreifachung . . . . .	27
2.5	Stimulierte Ramanstreuung . . . . .	30
2.6	Theoretische Studien . . . . .	32
2.6.1	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	32
2.6.2	Die Hartree-Fock-Methode . . . . .	33
2.6.3	Møller-Plesset-Störungstheorie . . . . .	34
2.6.4	Die Coupled-Cluster-Methode . . . . .	35
2.6.5	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	36
2.6.6	Basissätze . . . . .	37
2.6.7	Auswahl der Methode und des Basissatzes . . . . .	39
2.7	RRKM-Theorie des unimolekularen Zerfalls . . . . .	40
2.8	Koinzidententechniken . . . . .	42
2.8.1	Das Konzept der wahren und falschen Koinzidenzen . . . . .	43
2.9	Simulation von Breakdown-Diagrammen . . . . .	43
2.10	Rydberg-Zustände und Autoionisation . . . . .	45

<b>3</b>	<b>Der experimentelle Aufbau</b>	<b>48</b>
3.1	Die Apparatur in Würzburg . . . . .	48
3.1.1	Die Vakuumanlage . . . . .	49
3.1.2	Experimentelle Umsetzung der Pyrolyse . . . . .	49
3.1.3	Lasersysteme . . . . .	51
3.1.4	Experimentelle Umsetzung der Wasserstoff-Detektion . . . . .	51
3.1.5	Experimentelle Umsetzung des Raman-Shifters . . . . .	55
3.1.6	Zeitstruktur und Messwerterfassung . . . . .	55
3.2	Synchrotron-Strahlung . . . . .	57
3.2.1	Aufbau einer Synchrotronstrahlungsquelle . . . . .	58
3.2.2	Die Beamline SU5 . . . . .	60
3.2.3	Die Vakuumkanne und das Spektrometer SAPHIRS . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Synthese der Radikalvorläufer</b>	<b>64</b>
4.1	Synthesewege zur Herstellung von Azoalkanen . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Dissoziative Photoionisation von Kohlenwasserstoff-Radikalen</b>	<b>67</b>
5.1	Kalibrierung der Anlage . . . . .	68
5.1.1	Energiekalibrierung . . . . .	68
5.1.2	Elektronentransmissionsfunktion . . . . .	70
5.1.3	Der Photonenfluss . . . . .	71
5.1.4	Das Pulsprofil der Radikalquelle . . . . .	72
5.2	Allyl . . . . .	74
5.2.1	Vorläufer des Allyls . . . . .	75
5.2.2	Schwellenelektronenspektrum . . . . .	79
5.2.3	Dissoziative Photoionisation . . . . .	82
5.2.4	Mechanismus der H <sub>2</sub> -Abspaltung und theoretische Rechnungen . . . . .	89
5.3	Propargyl . . . . .	93
5.3.1	Der Vorläufer Propargylbromid . . . . .	95
5.3.2	Schwellenelektronenspektrum . . . . .	96
5.3.3	Dissoziative Photoionisation . . . . .	98
5.4	Ethyl . . . . .	102
5.4.1	Der Vorläufer Ethyliodid . . . . .	103
5.4.2	Ionenausbeute der Ionisation . . . . .	103
5.4.3	Dissoziative Photoionisation . . . . .	105
5.4.4	Potentialfläche . . . . .	109
5.5	Zusammenfassung . . . . .	112
<b>6</b>	<b>Messung der Ratekonstanten von Propyl- und Butyl-Radikal-Isomeren</b>	<b>115</b>
6.1	Kalibrierung der Anlage . . . . .	116
6.1.1	Optimierung der Frequenzverdreifung mit Dichlormethan	116

6.1.2	Dissoziationsrate von Cycloheptatrien . . . . .	117
6.2	Experimentelle Bedingungen . . . . .	119
6.2.1	Ausgangsverbindungen . . . . .	119
6.2.2	Bestimmung der geeigneten Wellenlänge . . . . .	121
6.2.3	Weitere experimentelle Parameter . . . . .	121
6.3	<i>n</i> -Propyl . . . . .	123
6.3.1	Massenspektren . . . . .	124
6.3.2	Ratekonstante des H-Verlustes . . . . .	127
6.4	<i>iso</i> -Propyl . . . . .	128
6.5	<i>n</i> -Butyl . . . . .	128
6.5.1	Massenspektren . . . . .	129
6.5.2	Ratekonstante des H-Verlustes . . . . .	129
6.6	<i>sec</i> -Butyl . . . . .	130
6.6.1	Massenspektren . . . . .	131
6.6.2	Ratekonstante des H-Verlustes . . . . .	132
6.7	<i>tert</i> -Butyl . . . . .	133
6.8	RRKM-Rechnungen . . . . .	134
6.9	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	134
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>138</b>
<b>A</b>	<b>Synthesen</b> . . . . .	<b>142</b>
A.1	Synthese der <i>N,N'</i> -Dialkylsulfamide . . . . .	142
A.2	Synthese der Azoalkane . . . . .	144
<b>B</b>	<b>Theoretische Berechnungen</b> . . . . .	<b>146</b>
B.1	Dissoziative Photoionisation des Allyls . . . . .	146
B.1.1	Struktur des Allyl-Radikals . . . . .	146
B.1.2	Struktur des Allyl-Kations . . . . .	146
B.1.3	Struktur des TS1 . . . . .	147
B.1.4	Struktur des eck-protonierten Cyclopropens . . . . .	147
B.1.5	Struktur des TS2 . . . . .	147
B.1.6	Struktur des Cyclopropenyls . . . . .	148
B.1.7	Struktur des TS3 . . . . .	148
B.1.8	Struktur des 2-Methylvinyls . . . . .	148
B.1.9	Struktur des TS4 . . . . .	149
B.1.10	Struktur des Propargyls . . . . .	149
B.2	Dissoziative Photoionisation des Propargyls . . . . .	150
B.2.1	Berechnung der Auftrittenergie des Dreikörperzerfalls $C_3H_3Br$ $\rightarrow C_3H^+ + H_2 + Br$ . . . . .	150
B.3	Dissoziative Photoionisation des Ethyls . . . . .	150
B.3.1	Struktur des klassischen Ethyl-Radikals . . . . .	150
B.3.2	Struktur des klassischen Ethyl-Kations . . . . .	150

B.3.3	Struktur des überbrückten Ethyl-Kations . . . . .	151
B.3.4	Struktur des Übergangszustands . . . . .	151
B.3.5	Struktur des überbrückten Vinyl-Kations . . . . .	151
B.3.6	Struktur des klassischen Vinyl-Kations . . . . .	151
B.4	Photodissoziation der Propyl- und Butyl-Radikalisomere . . . . .	152
B.4.1	Struktur des <i>n</i> -Propyl, $n\text{-C}_3\text{H}_7$ . . . . .	152
B.4.2	Struktur des Übergangszustand, $n\text{-C}_3\text{H}_7^\ddagger$ . . . . .	152
B.4.3	Struktur des <i>iso</i> -Propyl, $iso\text{-C}_3\text{H}_7$ . . . . .	153
B.4.4	Struktur des Übergangszustand, $iso\text{-C}_3\text{H}_7^\ddagger$ . . . . .	153
B.4.5	Struktur des <i>n</i> -Butyl, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ . . . . .	154
B.4.6	Struktur des Übergangszustands, $n\text{-C}_4\text{H}_9^\ddagger$ . . . . .	154
B.4.7	Struktur des <i>sec</i> -Butyl, $sec\text{-C}_4\text{H}_9$ . . . . .	155
B.4.8	Struktur des Übergangszustands (Verlust des mittelständigen H), $sec\text{-C}_4\text{H}_9^\ddagger$ . . . . .	156
B.4.9	Struktur des Übergangszustands (Verlust des endständigen H), $sec\text{-C}_4\text{H}_9^\ddagger$ . . . . .	156
B.4.10	Struktur des <i>tert</i> -Butyl, $tert\text{-C}_4\text{H}_9$ . . . . .	157
B.4.11	Struktur des Übergangszustands, $tert\text{-C}_4\text{H}_9^\ddagger$ . . . . .	157
<b>C</b>	<b>Sonstiges</b> . . . . .	<b>159</b>
C.1	Berechnung der minimalen Öffnungsdauer eines gepulsten Molekularstrahlventils . . . . .	159
	<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>160</b>
	<b>Danksagung</b> . . . . .	<b>177</b>
	<b>Lebenslauf</b> . . . . .	<b>178</b>
	<b>Publikationsliste</b> . . . . .	<b>179</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Chemie des interstellaren Raumes lässt sich unterscheiden in die Bereiche der diffusen und der dichten interstellaren Wolken. Die diffusen Wolken bestehen hauptsächlich aus Wasserstoffatomen und -molekülen (Teilchendichten im Bereich  $\sim 10^1$ – $10^3$   $\text{cm}^{-3}$ ). Daneben findet sich noch eine geringe Menge Staub, dessen Größe sich im Bereich von etwa  $0.1 \mu\text{m}$  [1] befindet. Durch diese Wolken kann die harte, ultraviolette Strahlung weitgehend ungehindert passieren. In diesen Wolken wurden die ersten organischen, interstellaren Moleküle (z.B. CH, CH<sup>+</sup> oder CN) anhand ihres charakteristischen Absorptionsspektrums mit erdgebundenen Teleskopen entdeckt [2]. Später konnten noch weitere Moleküle mit Satelliten entdeckt werden, die sich in einer Erdumlaufbahn befinden [3]. Da die harte UV-Strahlung diese diffusen Wolken ungehindert durchdringt, können sich hier lediglich einfache, zweiatomige Moleküle bilden, größere werden durch die Strahlung schnell wieder zerstört. Die Strahlung heizt die Wolken dabei auf relativ hohe Temperaturen auf ( $\sim 50$ – $100$  K).

Die dichten interstellaren Wolken hingegen haben eine viel höhere Dichte ( $\sim 10^4$ – $10^6$   $\text{cm}^{-3}$ ). Sie bestehen hauptsächlich aus molekularem Wasserstoff und Helium. Auch die Staubkonzentration ist deutlich größer als in diffusen Wolken. Sie schirmen das Innere der Wolken gegen die harte UV-Strahlung ab, so dass die Temperatur dort deutlich niedriger liegt ( $10$ – $30$  K). Im Inneren der dichten Wolken können sich komplexe, mehratomige Moleküle bilden [4]. Mehr als 120 verschiedene wurden bislang entdeckt [5]. Ihre Molekülgrößen reichen von 2–13 Atomen. Sie sind i.A. organisch. Neben einfachen Molekülen, wie Wasser, Ammoniak, Formaldehyd und einfachen Alkoholen, wie sie auch auf der Erde zu finden sind, kommen auch Kationen (z.B. H<sub>3</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, HCO<sup>+</sup>), Radikale (z.B. C<sub>n</sub>H,  $n \leq 8$ ) oder dreiatomige Ringe (z.B. C<sub>3</sub>H, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) vor.

Die Chemie, die hinter der Bildung dieser Moleküle steckt, ist äußerst komplex [6, 7]. Die meisten von ihnen sind zwar stabil, aber äußerst reaktiv. Da im Welt- raum die Teilchenzahlen sehr gering sind, können sie dort überdauern. Um sie jedoch auf der Erde untersuchen zu können, muss man sie in möglichst isolierter Umgebung betrachten. Dies ist z.B. in einem Molekularstrahl möglich, wo man

auch geringe Teilchendichten ( $\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ) und, dank der Vakuumexpansion, niedrige Temperaturen (10–100 K) erreichen kann. Die harte UV-Strahlung, der die Moleküle im Weltraum andauernd ausgesetzt sind und die letztlich zu ihrer Dissoziation führt, kann im Labor durch Synchrotronstrahlung simuliert werden.

Wenn ein Molekül ein Lichtquant absorbiert und daraufhin dissoziiert, spricht man von Photodissoziation. Dabei wird das aufgenommene Quant in Schwingungsenergie umgewandelt. Ist die Schwingungsenergie in der kritischen Mode ausreichend groß, kann es zum Bindungsbruch kommen.

Photodissoziation und dissoziative Photoionisation sind eng miteinander verbunden. Der Unterschied zwischen ihnen besteht in der Wahl der Anregungsenergie. Dies ist in folgender Abbildung verdeutlicht:



Von dissoziativer Photoionisation spricht man, wenn die Anregungsenergie oberhalb der Ionisierungsenergie IE des untersuchten Moleküls liegt. Neben dem Bindungsbruch kommt es zusätzlich zur Ionisation.

Geht man von einem Alkylradikal aus, so gibt es für die Photodissoziation prinzipiell zwei Möglichkeiten des Bindungsbruchs:

- $\text{R}\cdot \longrightarrow \text{R}' + \text{H}\cdot$   
es wird ein Wasserstoffatom abgespalten;
- $\text{R}\cdot \longrightarrow \text{R}' + \text{R}''\cdot$   
es kommt zum C–C-Bindungsbruch.

Zumindest für die einfachen Kohlenwasserstoffradikale sind die Dissoziationswege aufgrund experimenteller und theoretischer Arbeiten sehr genau bekannt. Von besonderem Interesse hingegen ist die Geschwindigkeit der Reaktion. In Kapitel 6 soll der Frage der Wasserstoffverlustrate aus verschiedenen Propyl- und Butyl-Radikalisomeren nachgegangen werden. Dieser Teil der Experimente, der vom Aufbau her nicht so aufwändig ist, wurde in Würzburg durchgeführt. Um die Rate zu messen, benötigt man lediglich zwei Lasersysteme, die man zeitlich gegeneinander versetzen kann. Der erste Laser regt dabei das Molekül an und initiiert die Dissoziation. Mit dem zweiten Laser wird der entstandene Wasserstoff detektiert.

Auch für die dissoziative Photoionisation eines Kohlenwasserstoffradikals gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- $\text{R}\cdot \longrightarrow \text{R}'^+ + \text{H}_2 + \text{e}^-$   
der Verlust eines Wasserstoffmoleküls;
- $\text{R}\cdot \longrightarrow \text{R}'\cdot^+ + \text{H}\cdot + \text{e}^-$   
der Verlust eines Wasserstoffatoms; da hierbei ein Radikalkation entsteht, ist dieser Weg energetisch sehr ungünstig;

- $R\cdot \longrightarrow R'^+ + R'' + e^-$   
es kommt zum C-C-Bindungsbruch.

Das Dissoziationsverhalten der Kationen ist bei weitem nicht so gut untersucht wie das der Radikale. Dies hat damit zu tun, dass es für den normalen Laborbetrieb keine VUV-Lichtquelle gibt, um damit über einen großen Energiebereich die dissoziative Photoionisation zu untersuchen. Eine solche Lichtquelle stellen jedoch Synchrotrone dar. Da diese normalerweise für andere Aufgaben verwendet werden, war die erste große Herausforderung, unsere Radikalquelle mit einem Synchrotron zu kombinieren. Nachdem dies bewerkstelligt war, konnten vom Allyl-, Propargyl- und Ethylradikal die Auftrittsenergien des Wasserstoffverlustes gemessen werden. Diese Experimente wurden am Speicherring des LURE in Orsay (Frankreich) durchgeführt. Sie sind in Kapitel 5 beschrieben.

# Kapitel 2

## Methodisches

An dieser Stelle sollen theoretische Grundlagen gelegt werden, die das Verständnis der Arbeit erleichtern sollen.

Dies beginnt mit der Erklärung, was ein Molekularstrahl ist, welche Prozesse sich in seinem Inneren abspielen und wie man ihn an die eigenen Erfordernisse anpassen kann (Abschnitt 2.1). Daran schließt sich eine Beschreibung der Pyrolysequelle an, mit der die zu untersuchenden Radikale erzeugt wurden (Abschnitt 2.2). Die Funktionsweise eines Massenspektrometers, das man zur Detektion benötigt, wird in Abschnitt 2.3 behandelt. Zur Erzeugung des Lichtes, mit dem die Radikale ionisiert werden, nutzt man einige nicht-lineare optische Effekte aus, deren theoretische Grundlagen in den Abschnitten 2.4 und 2.5 behandelt werden.

Begleitend zu den experimentellen Untersuchungen wurden auch vergleichende, theoretische Berechnungen durchgeführt. Eine kurze Einführung in die verwendeten Methoden und Basissätze finden sich in Abschnitt 2.6. Um die Dissoziation der untersuchten Radikale zu beschreiben, bedient man sich der RRKM-Theorie (Abschnitt 2.7). Wie man diese letztlich in Verbindung mit Koinzidententechniken (Abschnitt 2.8) zur Simulation von Breakdown-Diagrammen verwendet, ist in Abschnitt 2.9 dargelegt.

### 2.1 Molekularstrahltechnik

Durch die adiabatische Expansion von Probenmolekülen in der Molekularstrahltechnik ist es möglich, die Freiheitsgrade des untersuchten Moleküls stark abzukühlen, also sowohl den elektronischen Anregungszustand als auch Schwingungen als auch Rotationen.

Um dies zu erreichen, werden die Probenmoleküle in einem unter Überdruck stehenden Trägergas (i.A. Edelgase, meist Helium oder Argon) verdünnt und durch eine schmale Düse in ein Hochvakuum expandiert. Im Bereich hinter der Düse stoßen die Probe- mit den Trägergasmolekülen zusammen und übertragen dabei ihre Schwingungs- und Rotationsenergien auf diese. Die rein zufällige Be-

wegung der Moleküle wird in einen gerichteten Massenfluss umgewandelt, dessen Geschwindigkeitsverteilung sich dramatisch verschmälert. Die Rotationsbanden erstrecken sich nach der Abkühlung über einen Bereich, der näherungsweise mit  $(k_B T)^{0.5}$  skaliert, und über eine Anzahl an Rotationslinien verfügt, die ungefähr mit dem Faktor  $(k_B T)$  skaliert [8]. Die Reduktion der an einem Übergang beteiligten Banden erleichtert nicht nur die Bestimmung des Bandenursprungs sondern führt auch dazu, dass die Gesamtintensität der observablen Übergänge auf eine schmale, spektrale Region verteilt ist.

Letztlich kann man unter optimalen Bedingungen Moleküle mit einer Translationstemperatur senkrecht zur Ausbreitungsrichtung von 0.1 bis 1 K, einer Rotationstemperatur von 1.5 bis 4 K und einer Schwingungstemperatur von 10 bis 100 K erhalten [9].

Um ein besseres Verständnis für die Abläufe in einer Überschall-Molekularstrahl-Expansion zu erlangen, sollen zunächst einmal die Flusseigenschaften des atomaren Trägergases betrachtet werden.

### 2.1.1 Die Eigenschaften des molekularen Trägergases im kontinuierlichen Molekularstrahl

Die zu untersuchende Substanz wird mit geringem eigenem Partialdruck einem Edelgas zugemischt. Da das Edelgas in großem Überschuss vorliegt, unterscheiden sich die thermodynamischen Eigenschaften der Mischung nur wenig von denen des reinen Edelgases. Da Edelgase annähernd als ideale Gase betrachtet werden können, kann man also in guter Näherung von einer adiabatischen Expansion eines idealen Gases sprechen.

Die Flusseigenschaften eines atomaren Trägergases sind in erster Linie geprägt durch das Verhältnis der mittleren freien Wegstrecke des expandierenden Gases  $\lambda_0$  gegenüber dem Durchmesser der Düsenöffnung  $D$  bei einem Gasdruck  $p_0$ .

Ist  $D \ll \lambda_0$ , so weist der sich von der Düsenöffnung wegbewegende Molekularfluss im Wesentlichen keine intermolekularen Stöße auf. Die Geschwindigkeitsverteilung entspricht einer Boltzmannverteilung, wie sie aus der Temperatur des Gases unmittelbar vor der Expansion berechnet werden kann. Dieses Verhalten nennt man einen *effusiven Strahl* [10, 11].

Will man zu einem *hydrodynamischen Gasfluss* übergehen, in dem  $D \gg \lambda_0$  gilt, so kann man entweder den Durchmesser der Düse erhöhen, was in der Praxis aufgrund der dann steigenden Anforderungen an das Vakuumsystem nicht in beliebigem Ausmaß erfolgen kann. Alternativ kann man auch den Gasdruck erhöhen [12].

Der Vorteil dieses Vorgehens liegt darin, dass sich dadurch die Zahl der intermolekularen Stöße stark erhöht und die ungeordnete Bewegung der Gasatome in einen räumlich gerichteten Massenfluss übergeht. Die Geschwindigkeitsverteilung verschmälert sich dramatisch und die Flussgeschwindigkeit nimmt bis knapp über die Schallgeschwindigkeit des Gases zu (Abbildung 2.1).

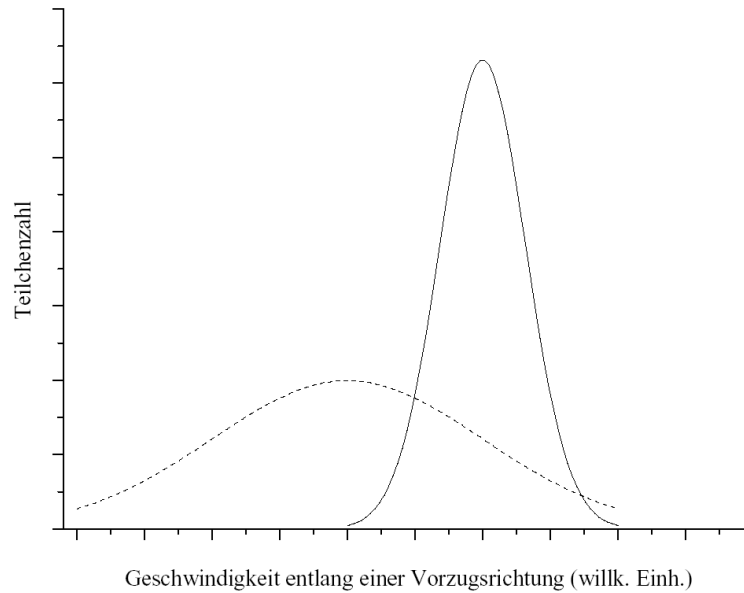


Abbildung 2.1: Geschwindigkeitsverteilungen der Gasteilchen in einem effusiven Strahl (gestrichelte Linie) und in einem Überschallstrahl (durchgezogene Linie)

Eine Verschmälerung der Geschwindigkeitsverteilung ist aber gleichbedeutend mit einer Herabsetzung der translatorischen Temperatur  $T_{trans}$  des Gasstrahls.

Es bildet sich eine Überschallströmung aus, d.h. die Geschwindigkeit  $u$  des expandierenden Gases überschreitet die Schallgeschwindigkeit  $a$ . Das Verhältnis dieser beiden Größen zueinander wird als Machzahl  $M$  bezeichnet und charakterisiert diesen Vorgang:

$$M = \frac{u}{a}. \quad (2.1)$$

Die klassische Beschreibung der Schallgeschwindigkeit lautet [10]:

$$a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M_g}}, \quad (2.2)$$

mit  $M_g$  der molaren Masse des Gases und  $\gamma$  dem Verhältnis der Wärmekapazitäten des Gases

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}. \quad (2.3)$$

Wie aus Gleichung (2.2) ersichtlich wird, hängen Schallgeschwindigkeit und Temperatur voneinander ab. Der Begriff *Überschallgeschwindigkeit* ist also nicht gleichzusetzen mit einer hohen, absoluten Geschwindigkeit. Vielmehr wird bei niedrigen Temperaturen auch die Schallgeschwindigkeit herabgesetzt.

Dieser Selbstabkühlungsmechanismus des Überschallstrahls macht mechanische Geschwindigkeitsselektoren, wie sie beim Einsatz von effusiven Quellen benötigt würden, entbehrlich.

Bei geeigneten experimentellen Bedingungen, d.h. keine Stoßwellen, keine Viskosität, keine Wärmequellen, keine Hitzeleistung sowie keine chemischen Reaktionen, wird die Expansion isentrop und kann thermodynamisch durch die isentrope Zustandsgleichung eines idealen Gases beschrieben werden [10]:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}(\gamma-1)M^2} \quad (2.4)$$

Wie aus Gleichung (2.4) deutlich wird, nimmt die Temperatur im Molekularstrahl mit steigender Machzahl ab. Experimentell lässt sich dies durch einen großen Druckunterschied von  $p_0$  vor und  $p_1$  hinter der Düse verwirklichen.

Mit zunehmender Entfernung des Massenflusses von der Düsenöffnung erfährt der Gasstrahl eine fortwährende Translationskühlung [11]. Geht man von einer kreisförmigen Düsenöffnung aus, so lässt sich die Dichte des Gasflusses  $\rho$  als Funktion des Abstands  $R$  von der Mündung und des Winkels  $\theta$  zur Strahlachse beschreiben [8]:

$$\frac{\rho(R, \theta)}{\rho(R, 0)} = \cos^2(s\theta), \quad (2.5)$$

mit  $s$  einem Skalierungsfaktor.

Entlang der Strahlachse fällt die Dichte des Gasstrahls quadratisch mit dem Abstand ab [8]:

$$\rho(R, 0) = f\rho_0 \left(\frac{D}{R}\right)^2, \quad (2.6)$$

mit  $\rho_0$  der Dichte des Gasstrahls vor der Expansion und  $f$  einem von  $\gamma$  unabhängigen Skalierungsparameter. Dabei muss aber beachtet werden, dass aufgrund der abnehmenden Dichte der Gasteilchen entlang des Strahls die Effizienz der Kühlung der inneren Freiheitsgrade geringer wird.

Aus den Gleichungen (2.5) und (2.6) kann man die geometrischen Verhältnisse einer isentropen, adiabatischen Expansion ableiten, die in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt sind.

Der zentrale Teil, Ruhezone genannt, weist die größte Abkühlung auf. In ihm erreicht der Molekularstrahl Überschallgeschwindigkeit ( $M \gg 1$ ). Dieser Bereich wird begrenzt von der Machscheibe. Hier beträgt die Machzahl genau 1. Der Stoßdruck des Expansionsstrahls entspricht näherungsweise dem Umgebungsdruck  $p_1$ . Hinter der Machscheibe fällt die Geschwindigkeit unter die des Schalls ( $M < 1$ ). Hier ist eine ungestörte Fortpflanzung des expandierenden Strahls nicht länger möglich. Ab hier bleibt die Machzahl konstant. Die Machscheibe wird deswegen auch *Sudden-Freeze-Grenze* genannt. Molekularstrahlexperimente werden daher immer im Überschallbereich vor der Machscheibe durchgeführt.

Die genaue Lage der Machscheibe, gemessen an einer kreisrunden Düsenöffnung, ist gegeben durch [13]:

$$x_M = 0.67D \sqrt{\frac{p_0}{p_1}}, \quad (2.7)$$

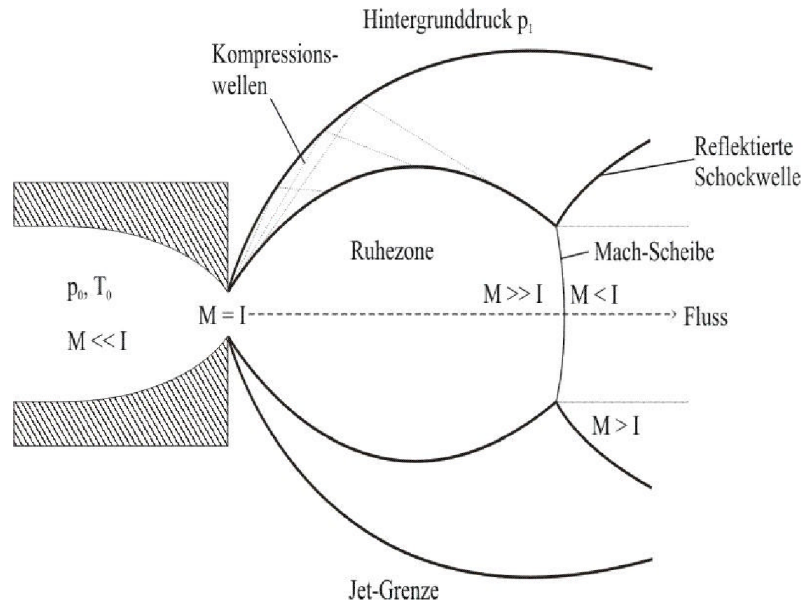


Abbildung 2.2: Geometrische Struktur einer freien Molekularstrahlexpansion (aus [13])

mit  $p_0$  und  $p_1$  dem Druck in der Kammer vor bzw. nach der Expansion und  $D$  dem Düsendurchmesser.

Die äußeren Bereiche der Ruhezone werden durch die sogenannte Verdichtungsfront abgegrenzt. Seitlich sich von der Düse wegbewegende Atome entfernen sich soweit vom Strahl, bis der lokale Druck gleich dem Umgebungsdruck wird. Die Jet-Grenze ist erreicht. Von hier werden die Atome in Richtung Strahlachse zurückreflektiert und bilden Kompressionswellen, die sich zur Verdichtungsfront vereinigen. Die Machscheibe ist dann der vorderste Teil der Verdichtungsfront.

*Tejada et al.* haben 1996 an einem  $\text{CO}_2$ -Molekularstrahl mittels Raman-Messungen die Temperatur der Rotationen in verschiedenen Bereichen des Molekularstrahls gemessen [14]. Die erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

Deutlich kann man die oben beschriebenen Strukturen, wie Ruhezone, Machscheibe und Jet-Grenze erkennen. Demnach bildet die Ruhezone mit 40 K den kältesten Teil des Molekularstrahls. Die sie umgebende Verdichtungsfront und die Machscheibe sind mit rund 160 K deutlich wärmer. Hieraus wird noch einmal ersichtlich, dass es sehr vorteilhaft ist, die Messungen im zentralen Teil der Ruhezone vor der Machscheibe durchzuführen.



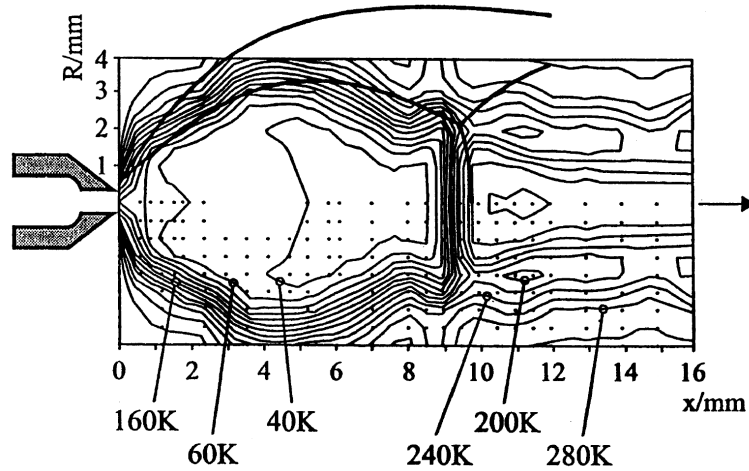


Abbildung 2.3: Isothermenabbildung der Rotationstemperaturen eines  $\text{CO}_2$ -Molekularstrahls, gemessen mit der Raman-Spektroskopie (aus [14])

### 2.1.2 Gepulste Molekularstrahlen

Die bisherigen Ausführungen galten streng nur für kontinuierliche Molekularstrahlen. Arbeitet man jedoch im Hochvakuumbereich bei Drücken bis unter  $10^{-6}$  mbar, werden besondere Anforderungen an das Pumpsystem gestellt, die die Verwendung kontinuierlicher Strahlen nicht probat erscheinen lassen. Deswegen ist man dazu übergegangen, gepulste Molekularstrahlen einzusetzen, die eben diese Anforderungen herabsetzen [15]. Darüberhinaus sind sie *per se* kompatibel mit gepulsten spektroskopischen Techniken. Das Zusammenspiel mit gepulsten Lasersystemen zieht zudem eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses in der Detektion nach sich [16].

Die kritische Größe beim Übergang von kontinuierlichen zu gepulsten Molekularstrahlen ist die Pulsdauer. Wenn sie lang genug gewählt wird, kann man den erzeugten Molekularstrahl einfach als einen Ausschnitt aus einem kontinuierlichen Strahl auffassen. Wählt man sie hingegen zu kurz, erzeugt man einen nichtstetigen Strahlfluss, der den Erfordernissen der Abkühlung innerer Freiheitsgrade nicht mehr genügt. Ein hydrodynamischer Fluss kann dann nicht mehr erzeugt werden.

*Saenger et al.* haben deswegen ein Modell [17] entwickelt, um die minimale Öffnungsdauer  $\Delta t_{min}^f$  eines gepulsten Ventils zu ermitteln. Sie definieren diesen Zeitpunkt als die Differenz zwischen der Zeit  $\Delta t_f$ , die das Gas benötigt, um einen bestimmten Punkt mit der axialen Distanz  $x$  von der Düsenöffnung zu erreichen, und der Zeit  $\Delta t_s$ , welche eine Schallwelle benötigt, um an denselben Punkt zu

gelangen:

$$\Delta t_{min}^f = \Delta t_f - \Delta t_s = \frac{D}{u} \int_0^{\frac{x}{D}} \frac{\sqrt{1 + \frac{x-1}{2} M^2}}{M(M+1)} d\left(\frac{x}{D}\right). \quad (2.8)$$

$x$  ist hierin die Strecke, nach der der Molekularstrahl eine gleichbleibende Geschwindigkeit erreicht.

Integriert man diese Gleichung mit typischen, für das in dieser Arbeit eingesetzten Aufbau errechneten Werten, erhält man eine minimale Pulsdauer von  $\Delta t_{min}^f = 54 \mu\text{s}$  (eine ausführliche Berechnung findet sich in Anhang C.1).

### 2.1.3 Expansion von Molekülen im Molekularstrahl

Um reaktive, organische Moleküle, wie z.B. Radikale, untersuchen zu können, müssen diese möglichst isoliert vorliegen. Dies ist durch die Verwendung der Molekularstrahltechnik gewährleistet, da sie alle gleichgerichtet im Strahl fliegen und es so nicht zu Kollisionen kommen kann. Zusätzlich werden sie auch noch gekühlt, was die Reaktivität weiter herabsetzt.

Dabei stehen die Gastmoleküle über Stöße mit den Trägergasatomen im thermischen Gleichgewicht und werden bei der Expansion mitgekühlt. Wie effektiv die einzelnen Freiheitsgrade abgekühlt werden, hängt von der Größe der Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  für den Energietransfer  $E_{rot \rightarrow trans}$  und  $E_{vib \rightarrow trans}$  im Vergleich zu  $E_{trans \rightarrow trans}$  und von der Anzahl der Stöße ab.

Im Allgemeinen gilt für die Wirkungsquerschnitte:

$$\sigma_{trans \rightarrow trans} > \sigma_{rot \rightarrow trans} > \sigma_{vib \rightarrow trans}, \sigma_{vib \rightarrow rot}. \quad (2.9)$$

Durch die Expansion werden also die Translationsfreiheitsgrade besser gekühlt als die der Rotation und der Schwingung. Translation, Rotation und Schwingungen stehen dann also nicht mehr miteinander im thermischen Gleichgewicht.

Die Temperaturen  $T_{trans}$ ,  $T_{rot}$  und  $T_{vib}$  lassen sich also durch die Wahl von  $p_0$ ,  $T_0$ , Düsendurchmesser und Mischungsverhältnis von Trägergas zu Substanz variieren.

Bei der vibratorischen Kühlung ist zu beachten, dass generell die niedrigfrequenten Schwingungen besser gekühlt werden als die hochfrequenten, da der abzugebende Energiebetrag kleiner ist.

Auch das Massenverhältnis zwischen Trägergasatomen und zu untersuchender Substanz spielt eine große Rolle. Die Effizienz der Kühlung nimmt deutlich zu, wenn die Massendifferenz zwischen verwendetem Edelgas und der Substanz abnimmt [18]. Dies lässt sich auf den "velocity slip"-Effekt zurückführen [19]. Im Molekularstrahl bewegen sich das Trägergas und die Gastmoleküle mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Ist der Molmassenunterschied zu groß, reicht die Zahl der Stöße bei der Expansion nicht aus, um die schweren Gastmoleküle auf die Geschwindigkeit des Trägergases zu beschleunigen. Nachdem in der Expansion

keine Stöße mehr auftreten, kann dies dazu führen, dass es zu einer Geschwindigkeitsdifferenz kommt. Dies führt zu einer verschlechterten adiabatischen Kühlung der Moleküle. Dieser Effekt kann verringert werden, in dem man ein schwereres Edelgas verwendet. Dann hat man jedoch das Problem, dass die Tendenz der Trägergasatome zur Ausbildung von van-der-Waals-Komplexen mit den Gastmolekülen verstärkt wird. Dies kann jedoch auch zur Untersuchung von schwach gebundenen Komplexen, wie z.B. 1-Naphthol-Argon-Komplexen [20] oder Indol-Argon-Komplexen [21], ausgenutzt werden.

### 2.1.4 Die Rolle des Skimmer

Der Molekularstrahl wird in der Vorkammer gebildet. Diese ist von der Hauptkammer, in der auch die Ionisation stattfindet, räumlich getrennt und nur durch einen sogenannten Skimmer verbunden. Die Skimmeröffnung darf dabei nicht zu groß sein, damit zwischen den Kammern ein Druckgefälle bestehen bleibt. Andererseits darf sie aber auch nicht zu klein sein, damit noch ein ausreichend großer Teil des Molekularstrahls durchgelassen wird.

Der Durchmesser sollte so groß gewählt werden, dass der zentrale und kälteste Teil des Molekularstrahls herausgeschnitten wird. Dies lässt sich gut in Abbildung 2.2 ablesen. Es ist dies der Bereich der Ruhezone, der seitlich von den Kompressionswellen begrenzt wird. Andernfalls würden diese den Molekularstrahl wieder aufheizen.

Der Rand der Skimmeröffnung sollte kreisrund und sehr scharf sein, um Interferenzen zu vermeiden, die den Strahl zerstören könnten. Die Strahlintensität nimmt mit zunehmender Lippendicke ab [22].

Die Molekularstrahldüse sollte nicht zu nahe am Skimmer angebracht sein, da es sonst zu sehr hohen Teilchendichten innerhalb des Skimmers kommen kann, was zu einem "Verschlucken" der Kompressionswellen führt. Diese breiten sich dann erst hinter dem Skimmer, in der eigentlichen Messkammer, aus [23].

Letztendlich sind auch der Innen- und Außenwinkel und die Skimmerhöhe von Bedeutung. Sie müssen genau aufeinander abgestimmt sind. In der Praxis hat sich ein Winkel von  $60^\circ$  eingebürgert. Näheres zu diesem Thema findet sich in [23].

## 2.2 Pyrolytische Radikalerzeugung

Um möglichst eindeutige spektroskopische Aussagen über das zu untersuchende, reaktive System machen zu können, müssen mehrere experimentelle Anforderungen erfüllt werden [24]:

- Saubere und spezifische Erzeugung des zu untersuchenden Moleküls  
Das Ausgangssystem sollte bei der Pyrolyse in möglichst wenige, verschiedene Teilsysteme zerfallen, um die Analyse der gewonnenen spektroskopi-

schen Daten nicht unnötig zu erschweren. Idealerweise wird nur das Radikal gebildet, z.B. durch den symmetrischen Zerfall der Ausgangsverbindung.

- Hohe Umwandlungseffizienz des Radikalvorläufers  
Neben unerwünschten Molekülfragmenten kann es aber auch zu Störungen kommen, die von nichtumgesetzten Molekülen des Vorläufers herrühren. Darüberhinaus ist eine quantitative Umsetzung schon allein wegen des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses wünschenswert.
- Hohe Teilchendichte der zu untersuchenden Spezies  
Eine hohe Teilchendichte ist im Hinblick auf das Signal-Rausch-Verhältnis evident und steht daher im Vordergrund der experimentellen Bemühungen.
- Isolierung der Radikale unter stoßfreien Bedingungen  
Die hohe Reaktivität der Radikale fördert den Anteil an bimolekularen Verlustreaktionen, z.B. Rekombination und Abstrahierung sowie Disproportionierung. Deren Anteil kann aber durch Verringerung von Teilchenstößen erniedrigt werden.
- Kontrolle des inneren Energiegehalts der Radikale  
Die Abkühlung der erzeugten Radikale im Molekularstrahl dient zum einen der Depopulierung rovibronisch angeregter Zustände und somit der Vereinfachung der Auswertung der spektralen Daten. Zum anderen wird die Reaktionsmöglichkeit des Radikals herabgesetzt und mögliche unimolekulare Umlagerungen oder Dissoziationsreaktionen vermieden.

## 2.3 Massenspektroskopie

1948 wurde von Cameron und Eggers [25] zum ersten Mal ein Massenspektrometer (MS) entwickelt, das nicht wie bis dahin üblich mit Magnetfeldern arbeitete, sondern darauf beruhte, dass Ionen, die in einem elektrischen Feld beschleunigt werden, über ihre Flugzeit (*time of flight*, TOF), die proportional zur Wurzel der Masse ist, identifiziert werden können:

$$t = l \sqrt{\frac{m}{2E}}, \quad (2.10)$$

mit  $l$  der Länge der Flugstrecke,  $m$  der Masse des Ions und  $E$  seiner kinetischen Energie. Die Spannungen werden an gut durchlässige, feinmaschige Gitter angelegt, die im Strahlengang positioniert sind.

Dieses erste, einstufige System hatte jedoch mehrere Nachteile, die dazu führten, dass Ionen gleicher Masse nicht gleichzeitig am Detektor eintreffen:

- Raumladung: die Ionen spüren aufgrund benachbarter Ionen ein unterschiedliches, lokales elektrisches Feld, das dem Beschleunigungsfeld überlagert ist, die Beschleunigung der einzelnen Ionen kann daher unterschiedlich sein;
- Raumunschärfe: die Ionen weisen zu Beginn der Beschleunigung unterschiedliche Positionen relativ zum Detektor auf, sie erfahren daher eine unterschiedliche Beschleunigung und erreichen den Detektor zu verschiedenen Zeiten;
- Energieunschärfe: sie rührt daher, dass in effusiven Strahlen eine Geschwindigkeitsverteilung vorliegt, die Ionen also nicht die gleiche kinetische Energie aufweisen; da die Verteilung aber sehr schmal ist, wird dieser Beitrag von Raumladung und -unschärfe überwogen.

Dies führt dazu, dass die Massenauflösung des Systems herabgesetzt wird. Zwar kann man die geometrischen Parameter der Anordnung so wählen, dass die Raumunschärfe ausgeglichen wird (nämlich für  $l = 2b$  [26], also wenn die Flugstrecke  $l$  gerade der doppelten Beschleunigungsstrecke  $b$  entspricht, siehe Abbildung 2.4, oben), jedoch lässt sich diese Anordnung in vielen Fällen nicht verwirklichen. Bei kleinen Beschleunigungsstrecken wäre die Flugstrecke zu kurz, um eine gute Massenauflösung zu gewährleisten. Wählt man hingegen eine große Flugstrecke, so wäre der Beschleunigungsbereich zu groß, um praktisch befriedigend umgesetzt zu werden.

Daher entwickelten Wiley und McLaren 1955 ein Massenspektrometer [26], das auf dem Prinzip der zweifachen Raumfokussierung basiert. Mit ihm ist es möglich, auch bei beliebigen Laufstrecken die Ionen auf den Detektor zu fokussieren.

Im Vergleich zum einstufigen MS-TOF wird hierbei lediglich zwischen den beiden vorhandenen Gittern ein weiteres angebracht (Abbildung 2.4, unten). Gitter 1 (Repeller) und 2 liegen auf unterschiedlichen, positiven Potentialen, so dass zwischen Gitter 1 und 3 (geerdet) über Gitter 2 ein Potentialgefälle herrscht. Der Bereich zwischen Gitter 1 und 2 wird Ziehbereich genannt, während der Bereich zwischen Gitter 2 und 3 der eigentliche Beschleunigungsbereich ist. Die Spannungen an Gitter 1 und 2 werden so gewählt, dass das elektrische Feld im Beschleunigungsbereich größer ist als im Ziehbereich. Durch geeignete Wahl von  $\vec{E}_Z$  und  $\vec{E}_B$  ist es möglich, die oben beschriebene Raumunschärfe zu kompensieren. Die Massenauflösung wird bei einem bestimmten, konstanten Verhältnis  $\vec{E}_Z : \vec{E}_B$  maximal, gleichgültig wie groß die Absolutwerte von  $\vec{E}_Z$  und  $\vec{E}_B$  sind [27]. Anschaulich ist dies vergleichbar mit der Fokussierung elektromagnetischer Strahlung mittels zweier optischer Objektive.

Wird am Repeller eine positive Spannung angelegt, so werden positiv geladene Ionen (Kationen) beschleunigt, im Falle einer negativen Repellerspannung können Anionen nachgewiesen werden.

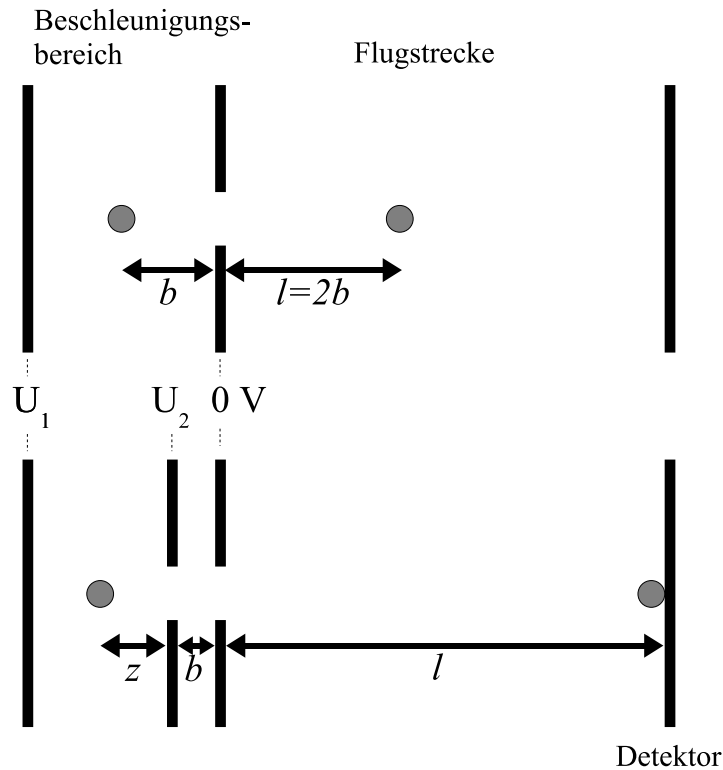


Abbildung 2.4: oben: Ortsfokus (OF) im einstufigen Beschleunigungsfeld; unten: Ortsfokus im zweistufigen Beschleunigungsfeld

### 2.3.1 Kalibrierung von TOF-Massenspektren

Aufgrund der unterschiedlichen kinetischen Energien trennen sich die Ionen auf ihrem Flug durch die feldfreie Region auf und treffen schließlich nach  $m/z$  getrennt auf dem Detektor auf. Nach Gleichung (2.10) ist die Flugzeit dabei proportional zur Wurzel der Masse der Ionen. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$t = a\sqrt{m} + b. \quad (2.11)$$

In die Steigung  $a$  fließen experimentelle Daten, wie z.B. Betriebsspannungen, die Geometrie der Abzugsfelder und die Länge der Driftstrecke ein. Die empirische Instrumentenkonstante  $b$  beinhaltet verschiedene zeitliche Offsets, die beispielsweise von den diversen Triggerungsmechanismen sowie dem Signaltransfer durch die Kabelsysteme herrühren können.

Um ein Fluzeitspektrum in ein Massenspektrum umzurechnen, benötigt man zwei bekannte Flugzeit-Massen-Paare, die Konstanten  $a$  und  $b$  lassen sich dann einfach bestimmen über:

$$a = \frac{t_1 - t_2}{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}} \quad (2.12)$$

$$b = -\frac{t_1 - t_2 \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}}{\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} - 1}. \quad (2.13)$$

Auf diese Weise erhält man zwar im Massenbereich zwischen  $m_1$  und  $m_2$  korrekte Werte für die Massen, die Signalintensitäten können dabei jedoch verfälscht werden, da aufgrund der Quadratwurzelabhängigkeit der Flugzeit von der Masse dem Abstand zweier Datenpunkte für die Flugzeit nicht immer das betragsmäßig selbe infinitesimale Massenintervall  $dm$  zugeordnet werden darf. Dieses Problem kann jedoch durch die Verwendung eines Jacobian Korrekturfaktors  $j(t)$  umgangen werden, der die Signalintensitäten in der Flugzeitauftragung  $s(t)$  in die der Massenauftragung  $s(m)$  überführt:

$$s(m) = s(t) \cdot j(t). \quad (2.14)$$

Das Integral des Signals bleibt erhalten für

$$s(m)dm = s(t)dt \frac{dm}{dt}. \quad (2.15)$$

Daraus folgt, dass

$$j(t) = \frac{dm}{dt}. \quad (2.16)$$

Für die Umwandlung der Flugzeitdaten in ein TOF-Massenspektrum gilt:

$$m = 2E_{kin} \left( \frac{t - t_0}{x} \right)^2 \quad (2.17)$$

und

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4E_{kin}}{x^2} (t - t_0), \quad (2.18)$$

mit  $E_{kin}$  der kinetischen Energie,  $t_0$  dem Zeitoffsetwert und  $x$  der Fluglänge.

Daraus resultiert für Signalintensität im TOF-Massenspektrum:

$$s(m) = s(t) \frac{x^2}{4(t - t_0)E_{kin}}. \quad (2.19)$$

Der zur Korrektur eingesetzte Zeitoffsetwert  $t_0$  kann experimentell durch die Detektion eines Lasersignals ermittelt werden.

### 2.3.2 Das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers

Die Qualität eines Massenspektrometers wird bestimmt über

- sein oberes Massenlimit,
- die Transmission und
- das Massenauflösungsvermögen  $R$ .

Das obere Massenlimit ist prinzipiell nicht limitiert. Die Funktion des Detektors ist allerdings massenabhängig, kann aber experimentell bestimmt werden. Die Transmission ist der Anteil der detektierten an den erzeugten Ionen. Das Auflösungsvermögen  $R$  beschreibt die Fähigkeit des Spektrometers, Ionen mit dicht beieinander liegenden Massen auch in Form voneinander getrennter Signalantworten zu detektieren.

In der Massenspektrometrie werden zwei Peaks als voneinander getrennt bezeichnet, wenn das Tal zwischen den Peaks entweder 10 % der Signalthöhe, im Falle hoher Forderungen an die Auflösung, oder 50 % der Signalthöhe, für den Fall moderater Auflösung, betragen.

Wenn der feinste Massenunterschied zweier solcherart getrennter Peaks  $\Delta m$  ist, so definiert sich das Auflösungsvermögen  $R$  zu:

$$R = \frac{m}{\Delta m}. \quad (2.20)$$

### 2.3.3 Der Massendetektor

Die Detektoren in der TOF-Massenspektrometrie müssen die Masse der zu detektierenden Ionen nicht direkt bestimmen können. Dies geschieht, wie oben dargestellt, über ihre Flugzeit. Im Prinzip haben sie lediglich die Aufgabe, Ereignisse zu zählen.

Heutzutage werden oft Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) benutzt. Der Ionenstrahl trifft auf eine Konversionsdynode aus einem Halbleitermaterial. Dadurch werden Elektronen freigesetzt, die auf die nächste Dynode hin beschleunigt werden. Über 14-18 Stufen wird so eine Verstärkungskaskade ausgelöst, die das Signal um einen Faktor  $10^6$ - $10^8$  verstärkt.

Anstelle einzelner Dynoden kann man auch eine kontinuierliche Variante des SEV verwenden, das *Channeltron*. Dies ist ein kleines, gebogenes Hörnchen aus halbleitendem Glas, über das vom Eintritt bis zum Ende Potential von 1-3 kV anliegt.

#### MCP

Schneidet man ein Bündel einiger hunderttausend zusammengesinterter Glaskapillaren mit entsprechender Innenbeschichtung in dünne Scheiben von etwa



10 mm Länge, entsteht eine Anordnung, bei der jeder dieser feinen Kanäle wie ein kleines Channeltron wirkt. Dieses sogenannte *microchannel plate* (MCP) [28] hat einen Durchmesser von 2-5 cm und eine Dicke von 1 mm, wobei die Kapillare einen Durchmesser von etwa  $10\ \mu\text{m}$  besitzen. Diese große Oberfläche erlaubt eine sehr empfindliche Detektion eintreffender Ionen über einen großen Raumwinkel. Ein weiterer Vorteil besteht darin, mit einem MCP auch orts aufgelöste Messungen durchführen zu können.

MCPs besitzen jedoch einen baulichen Nachteil, der den Verstärkungsfaktor begrenzt. In den Glaskapillaren eingeschlossene Gasmoleküle können durch die Elektronenlawine ionisiert werden und so einen Strom positiv geladener Ionen bilden, der sich in die entgegengesetzte Richtung bewegt (Ionen-Feedback). Dieser Prozess begrenzt die Verstärkung bei einem gegebenen Druck.

### MSP

Eine *microsphere plate* (MSP) [29] besteht aus einer dünnen, gesinterten Platte, die aus kleinen Glaskügelchen mit einem Durchmesser von  $20 - 100\ \mu\text{m}$  aufgebaut ist. Die Oberfläche ist mit einem elektronenemissionsfähigen Material bedeckt. Zwischen Vorder- und Rückseite wird ein Potential angelegt. Trifft ein Kation auf die Kathode, so löst es Elektronen aus, die vom elektrischen Feld durch die unregelmäßigen Kanäle zwischen den Kügelchen in Richtung Anode beschleunigt werden (siehe Abbildung 2.5). Treffen diese Elektronen auf eines der Glaskügelchen, so werden Sekundärelektronen ausgelöst. An der Anode kann ein verstärktes Signal abgegriffen und elektronisch weiterverarbeitet werden. Die unregelmäßige Struktur der Kugelzwischenräume verhindert eine starke Beschleunigung von ionisierten Restgasmolekülen und somit das häufig bei MCPs auftretende Ionen-Feedback. Aus diesem Grund kann ein MSP, das direkt in das Vakuum der Apparatur integriert ist, auch bei höheren Betriebsdrücken eingesetzt werden.

## 2.4 Nicht-lineare Optik

Zur Ionisierung der Radikale und zum Nachweis von Wasserstoff ist der Einsatz von hochenergetischer Strahlung notwendig. Diese kann durch den Einsatz von kohärenten UV- und VUV-Quellen erzeugt werden. Diese wären z.B. Lasersysteme, wie  $\text{N}_2$ -Laser [31] und Excimerlaser [32, 33], wie Edelgasdimer-Laser oder Edelgas-Halogen-Laser. Diese haben jedoch den Nachteil, dass sie aufgrund der  $\nu^3$ -Abhängigkeit des Einstein-Koeffizienten für die spontane Emission einen geringen Wirkungsgrad erreichen und vor allem die auf Fluor-Edelgas-Verbindungen beruhenden Excimerlaser sehr störungsanfällig sind. Doch seit der Entdeckung der Erzeugung der dritten harmonischen Oberschwingung eines Rubin-Lasers in Edelgasen [34] hat sich eine weitere Möglichkeit der Erzeugung von VUV-Strahlung ergeben.

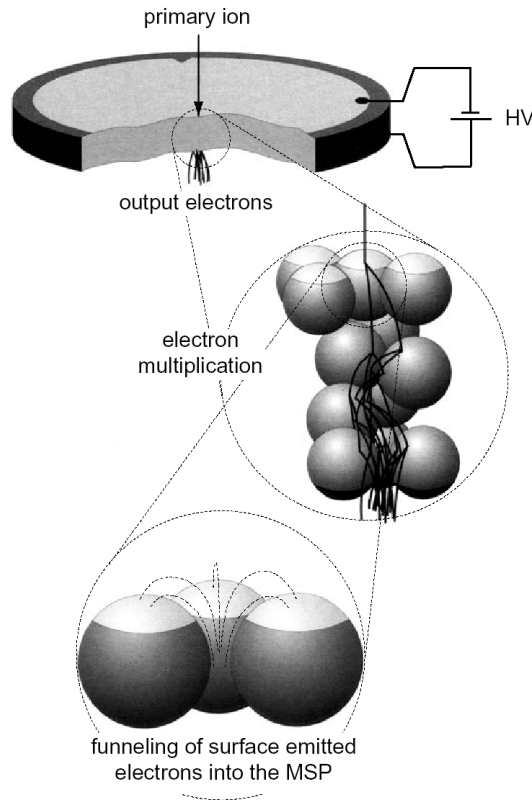


Abbildung 2.5: schematische Darstellung eines MSP und der Sekundärelektronen-Vervielfachung (aus [30])

Trifft eine elektromagnetische Welle  $E = E_0 \cos(\omega t - kz)$  auf ein dielektrisches Medium, so wird in den Atomen bzw. Molekülen eine Ladungsverschiebung induziert. Die Vektorsumme der induzierten elektrischen Dipolmomente  $p(E)$  pro Volumeneinheit wird als dielektrische Polarisation  $P(E)$  bezeichnet. Ihre Abhängigkeit von  $E$  wird durch eine Potenzreihenentwicklung

$$P(E) = \epsilon_0[\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots] \quad (2.21)$$

beschrieben, wobei  $\chi^{(n)}$  die Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung ist. Da  $\chi^{(n)} \ll \chi^{(n-1)}$  ist, spielen die quadratischen und höheren Terme normalerweise keine Rolle und können vernachlässigt werden. Anders ist dies jedoch beim Einsatz von Lasern. Da sie sehr große Feldstärken  $E$  hervorbringen, können die quadratischen Terme jetzt nicht mehr vernachlässigt werden. Man muss von einer linearen zu einer nicht-linearen Sichtweise wechseln.

### 2.4.1 Frequenzverdopplung

Bei der Frequenzverdopplung betrachtet man in Gleichung (2.21) alle Glieder bis zum Term  $P^{(2)}(E) = \epsilon_0\chi^{(2)}E^2$ . Hierbei kann es zur Bildung von Summen- oder

Differenzfrequenzen kommen. Im einfachsten Fall, wenn beide eingestrahelten Photonen die gleiche Wellenlänge besitzen, kommt es zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (*second harmonic generation*, SHG). Für diese Prozesse benötigt man ein entsprechendes nicht-lineares Medium, i.A. sind dies Salzkristalle wie z.B. Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) oder Ammoniumdihydrogenphosphat (ADP).

Näheres hierzu findet sich in diversen Lehrbüchern oder in Berichten von Forschungspraktikanten in unserem Arbeitskreis [35].

### 2.4.2 Frequenzverdreifung

Wenn man als Alternative zu den doppelbrechenden, asymmetrischen Kristallen, die bei der SHG Verwendung finden, Gase einsetzen möchte, muss man beachten, dass es sich um zentrosymmetrische Moleküle handeln muss, deren Suszeptibilitäten gerader Ordnung in Gleichung (2.21) Null werden. Der erste von Null verschiedene Term ist die Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$ . Gase, die diese Bedingung erfüllen, sind z.B. Edelgase oder Alkalimetalldämpfe.

Strahlt man in ein solches Gas eine Welle

$$E = E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t) + E_3 \cos(\omega_3 t) \quad (2.22)$$

ein, die sich als Überlagerung von drei einzelnen Wellen verstehen lässt, so erhält man für den kubischen Term  $P^{(3)}$  in Gleichung (2.21) folgenden länglichen Ausdruck:

$$\begin{aligned} P^{(3)}(\omega) = & \epsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3 \left[ \frac{1}{4} [\cos(3\omega_1 t) + \cos(3\omega_2 t) + \cos(3\omega_3 t)] \right. \\ & + \frac{15}{4} [\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t) + \cos(\omega_3 t)] \\ & + \frac{3}{4} \left[ \begin{array}{l} \cos(2\omega_1 t + \omega_2 t) + \cos(2\omega_1 t - \omega_2 t) \\ + \cos(2\omega_1 t + \omega_3 t) + \cos(2\omega_1 t - \omega_3 t) \\ + \cos(2\omega_2 t + \omega_1 t) + \cos(2\omega_2 t - \omega_1 t) \\ + \cos(2\omega_2 t + \omega_3 t) + \cos(2\omega_2 t - \omega_3 t) \\ + \cos(2\omega_3 t + \omega_1 t) + \cos(2\omega_3 t - \omega_1 t) \\ + \cos(2\omega_3 t + \omega_2 t) + \cos(2\omega_3 t - \omega_2 t) \end{array} \right] \\ & \left. + \frac{3}{2} \left[ \begin{array}{l} \cos(\omega_1 t + \omega_2 t + \omega_3 t) + \cos(\omega_1 t + \omega_2 t - \omega_3 t) \\ + \cos(\omega_1 t - \omega_2 t + \omega_3 t) + \cos(-\omega_1 t + \omega_2 t + \omega_3 t) \end{array} \right] \right]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Diese Gleichung besagt, dass man die Ausgangsfrequenzen durch nichtlineare Effekte dritter Ordnung durch jede beliebige Kombination der drei Frequenzen zu einer neuen, resultierenden Welle mischen kann. Da dieser Vorgang die simultane Oszillation von vier elektrischen Feldern impliziert, spricht man von Vier-Wellen-Mischung (*four wave mixing*, FWM).

Im einfachsten und experimentell am häufigsten umgesetzten Fall ist  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ , d.h. es wird nur eine Frequenz eingestrahlt. Gleichung 2.24 vereinfacht sich dann zu

$$P^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \left[ \frac{71}{4} \cos(\omega t) + \frac{27}{4} \cos(3\omega t) \right]. \quad (2.24)$$

Es resultieren also nur die eingestrahlte Fundamentalfrequenz und die verdreifachte Ausgangsfrequenz, weswegen man hierbei auch von der Erzeugung der dritten Harmonischen (*third harmonic generation*, THG) spricht. Für die experimentelle Umsetzung bedeutet dies, dass man keine aufwändige Wellenlängentrennung betreiben muss.

Im Gegensatz zur SHG wirkt sich bei FWM-Prozessen die geringe Effizienz der Frequenzumwandlung negativ aus. Im Vergleich zur Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  ist die Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  deutlich geringer. Desweiteren ist die Intensität des generierten Lichts  $I_{3\omega}$  proportional zur Dichte des durchstrahlten, nichtlinearen Mediums. Sie ist für einen THG-Prozess mit einem Gauss'schen Strahlprofil gegeben durch [36]:

$$I_{3\omega} = N^2 |\chi^{(3)}(3\omega)|^2 I_\omega^3 F(b\Delta k), \quad (2.25)$$

mit  $I_\omega$  der Intensität der Fundamentalen und  $N$  der Teilchenzahl im nichtlinearen Medium. In Gasen nimmt  $N$  naturgemäß kleinere Werte an als im Festkörper.

Die starke Abhängigkeit von der eingestrahnten Intensität  $I_\omega^3$  (3. Potenz!) macht den Einsatz gepulster Laser vorteilhaft, obwohl es generell auch möglich ist, mit cw-Lasern kontinuierliches VUV-Licht zu erzeugen [37].

Der Term  $F(b\Delta k)$  ist ein Faktor, der auf den makroskopischen Eigenschaften des Mediums beruht. Er spiegelt die Phasenanpassung zwischen dem eingestrahnten und dem produzierten Licht wider. In ihm enthalten sind der konfokale Parameter  $b$ , ein Maß für das fokale Volumen [38]:

$$b = \frac{2\pi n_1 w_0^2}{\lambda_1}, \quad (2.26)$$

mit  $w_0^2$  dem Strahldurchmesser im Brennpunkt, sowie die chromatische Dispersion des nichtlinearen Mediums, die als die Differenz der Wellenvektoren  $\Delta k$  des erzeugten Lichtes  $k_{3\omega}$  und des eingestrahnten Lichtes  $k_\omega$  definiert ist [39]:

$$\Delta k = k_{3\omega} - 3k_\omega. \quad (2.27)$$

Hierbei ist zu beachten, dass  $k_\omega$  das Medium schneller durchquert als  $k_{3\omega}$ .

Generell gilt:

$$k_\omega = n(\omega) \frac{\omega}{c}, \quad (2.28)$$

mit  $n(\omega)$  dem Brechungsindex bei der Frequenz  $\omega$ .

Daraus ergibt sich folgende Proportionalität:

$$\Delta k \propto n_{3\omega} - n_{\omega}. \quad (2.29)$$

Das frequenzverdreifachte Licht kann also bei der Propagation durch das nichtlineare Medium nur dann eine Verstärkung erfahren, wenn die Wellenvektoren in einer geeigneten Phasenbeziehung zueinander stehen. Dies ist dann der Fall, wenn  $k_{\omega}$  und  $k_{3\omega}$  das Medium gleich schnell durchqueren. Andernfalls würde die Ausgangsleistung durch destruktive Interferenz der an der THG beteiligten Wellen vermindert werden [40].

Wenn  $b\Delta k > 0$  folgt daraus, dass  $F(b\Delta k) = 0$  [38]. Es muss also eine experimentelle Bedingung gefunden werden, für die  $\Delta k < 0$  wird, da  $b$  immer positiv ist. Diese Bedingung beschränkt die THG auf Frequenzbereiche, in denen  $n(3\omega) < n(\omega)$  gilt. Da der Brechungsindex normalerweise mit zunehmender Frequenz steigt, spricht man in einem solchen Fall von *negativer Dispersion*. Bereiche negativer Dispersion lassen sich nur auf der kürzerwelligen Seite von Resonanzlinien in Gasen auffinden.

Da die Frequenzverdreifachung an die Bereiche negativer Dispersion in der Nähe resonanter Übergänge in Gasen gekoppelt ist, kann man mithilfe der THG kohärente VUV-Strahlung nur in einem schmalen Spektralbereich erzeugen.

Z.B. hat Krypton seine erste Resonanzlinie bei 123.585 nm. Der Bereich negativer Dispersion erstreckt sich über den Bereich von 120.5 – 123.0 nm [41]. Die zweite Resonanzlinie liegt bei 116.487 nm. Für die THG ist der Bereich von 116.0 – 110.0 nm nutzbar. Zu kürzeren Wellenlängen hin werden zwar die Resonanzlinien häufiger, jedoch werden auch die Bereiche negativer Dispersion schmaler. Es wird nie ein Bereich kontinuierlicher Durchstimbarkeit erreicht [42].

### Druckabhängigkeit der THG

Die Druckabhängigkeit des Brechungsindex wird durch die Mascartsche Gleichung beschrieben [43]:

$$n - 1 = K \cdot p(1 + \beta p), \quad (2.30)$$

mit  $\beta$  einer stoffspezifischen Konstante,  $p$  dem Druck in mm Hg und  $K$  einer wellenlängenspezifischen Konstante.

Aufgrund der inhärenten Druckabhängigkeit von  $F(b\Delta k)$  genügt es nicht, zur Leistungssteigerung den Druck und damit die Teilchenzahl des Gases zu erhöhen. Man muss vielmehr den Term  $N^2 F(b\Delta k)$  aus Gleichung (2.25) als Ganzes optimieren, wobei dieser Ausdruck für die Bedingung  $b\Delta k = -4$  ein Maximum annimmt [39].

Desweiteren muss berücksichtigt werden, dass selbst im Falle einer optimalen Phasenanpassung  $|\chi^{(3)}|^2$  nur sehr kleine Werte annimmt, etwa im Bereich  $10^{-7}$  [36], was aber immer noch ausreicht, um  $10^9$  Photonen pro Puls zu erzeugen, wenn

die Intensität der Fundamentalen pro Puls im Millijoulebereich liegt. Dies ist für die meisten Experimente ausreichend, solange kein großer Durchstimmbereich benötigt wird.

Eine Erhöhung der Konversionseffizienz der THG kann aber erzielt werden, indem man ein positiv disperses Gas zu einem negativ dispersen dazumischt. Dadurch kann der Partialdruck des negativ dispersen Gases erhöht werden, während das positiv disperse die Phasen Anpassung aufrecht erhält [36]. Der Gesamtbrechungsindex hängt nämlich bei geeignetem Mischungsverhältnis von den Partialdrücken  $p_i$  der beiden Gase ab

$$n = n_1(p_1) + n_2(p_2). \quad (2.31)$$

Dadurch erreicht man, dass  $n(\omega) > n(3\omega)$ .

Auf diese Weise konnte durch die Beimischung von Argon die THG-Effizienz zur Erzeugung der Lyman- $\alpha$ -Linie (121.6 nm) gegenüber der Verwendung von reinem Krypton um einen Faktor 100 erhöht werden. Der Partialdruck von Krypton wurde dabei von 50 Torr auf 500 Torr erhöht [36]. Da aber der Brechungsindex der Kr/Ar-Gasmischung wesentlich stärker von der eingestrahlten Wellenlänge abhängig ist als in reinem Kr, wird die Durchstimmbarkeit noch stärker eingeschränkt.

## 2.5 Stimulierte Ramanstreuung

Nicht nur durch die Ausnutzung nichtlinearer Effekte ist es möglich, die Wellenlänge des Laserlichts zu verändern. Man kann dies auch durch Verwendung der Ramanstreuung erreichen. Allerdings eignet sich diese Technik nur für vergleichsweise kleine Änderungen der Wellenlänge.

Der Raman-Effekt kann als inelastischer Streuvorgang von Photonen mit Molekülen aufgefasst werden, denen dabei Schwingungsenergie zugeführt oder entnommen wird. Im einfachsten Fall wird ein einfallendes Lichtquant  $h\nu_P$  elastisch gestreut (Abbildung 2.6a), wobei ein Quant gleicher Energie zurückliefert wird. Dies wird Rayleigh-Streuung genannt.

Das einfallende Quant kann aber auch in ein virtuelles oder reales Energieniveau angehoben werden und von dort aus in ein höheres Schwingungsniveau des Grundzustands zurückgestreut werden (Abbildung 2.6b). Die Differenzenergie wird also vom Molekül absorbiert. Es tritt ein Wellenlängenshift der Größe

$$\nu_S = \nu_P - \nu_R \quad (2.32)$$

auf, der genau der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und Schwingungsniveau entspricht. Dabei muss das Quant nicht zwangsläufig in das erste Schwingungsniveau zurückstreuen sondern kann auch in höhere Niveaus übergehen. Die so erzeugten Linien werden Stokes-Linien genannt.

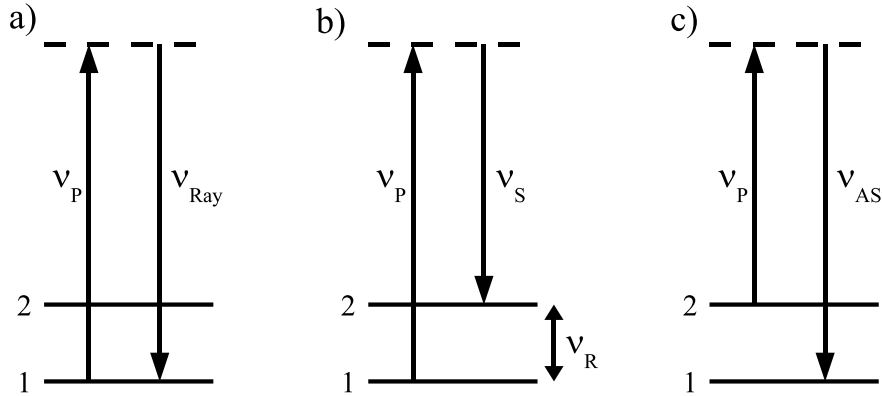


Abbildung 2.6: Raman-Streuung an einem Molekül. a) Rayleigh-Streuung, b) Erzeugung der ersten Stokes-Linie, c) Erzeugung der ersten Anti-Stokes-Linie

Wenn sich das Molekül vor der Streuung in einem angeregten, vibronischen Zustand befindet, kann das gestreute Photon eine höhere Energie als das eingestrahlte aufweisen (Abbildung 2.6c). Es gilt:

$$\nu_{AS} = \nu_P + \nu_R. \quad (2.33)$$

In diesem Fall spricht man von der Erzeugung der ersten Anti-Stokes-Linie. Da die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem Schwingungsniveau im Allgemeinen groß gegenüber der thermischen Energie ist, wird nur das erste Schwingungsniveau signifikant besetzt sein. Es ist deswegen normalerweise nur die erste Anti-Stokes-Linie zu beobachten.

Die bisher behandelte spontane Ramanstreuung ist ungerichtet und hat nur einen geringen Wirkungsgrad. Bei großen eingestrahlten Intensitäten kann jedoch die Ramanstreuung in Vorwärts- als auch Rückwärtsrichtung sehr effektiv werden, was als stimulierte Streuung bezeichnet wird. Der dadurch erzeugte Strahl der ersten Stokes- bzw. ersten Anti-Stokes-Linie besitzt ähnliche Qualitäten wie der zum Pumpen benutzte, einfallende Laserstrahl. Es wird nämlich eine Besetzungsinversion bezüglich des unteren Raman-Niveaus 1 bzw. 2 in das obere, virtuelle Niveau erreicht. Dadurch wird die Strahlung mit der Frequenz  $\nu_S$  bzw.  $\nu_{AS}$  durch stimulierte Streuung verstärkt, was, ähnlich wie im Resonator eines Lasers, zu einer gerichteten, jedoch nicht kollinearen, Emission führt [44].

Für den Faktor für die Umsetzungsrate  $g_P$  gilt [45]:

$$g_P = \frac{\omega_P}{2\varepsilon_S^2 c^2 \hbar n_P n_S} \cdot \frac{|\alpha| I_0 N}{\Gamma}, \quad (2.34)$$

worin  $\alpha$  die Polarisierbarkeit,  $N$  die molekulare Dichte der Raman-aktiven Teilchen,  $\Gamma$  ein Abschwächungsfaktor, der direkt in Beziehung zur Linienbreite steht,  $n_j$  der Brechungsindex bei  $\omega_j$  und  $I_0$  die Pumpintensität ist.

Anhand dieser Beziehung lassen sich einige Schlussfolgerungen ziehen, die wichtig für die experimentelle Umsetzung sind:

1.  $g_P \propto I_0$ : je höher die eingestrahlte Pumpintensität ist, desto stärker ist die Raman-Streuung.
2.  $g_P \propto \omega_P$ : je größer die Frequenz des eingestrahlten Lichts ist, desto besser funktioniert die Raman-Umwandlung.
3.  $g_P \propto N\Gamma^{-1}$ : zum einen ist die Umsetzungsrate proportional zur Teilchenzahl, daher ist mit einem möglichst hohen Druck zu arbeiten, zum anderen hängt aber auch der Abschwächungsfaktor proportional von der Teilchenzahl ab, was einen niedrigen Druck verlangt. Es gibt also einen optimalen Druck für die Umwandlung, der experimentell zu ermitteln ist.

Medium	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	HF
Raman-Verschiebung $\nu_R$ in cm <sup>-1</sup>	4155	2991	2914	2330	3962

Tabelle 2.1: Raman-Verschiebungen einiger Moleküle

In Tabelle 2.1 sind Werte für die Raman-Verschiebung für einige ausgewählte Moleküle aufgeführt.

Die einfachste Anordnung zur Erzeugung eines Raman-verschobenen Strahls besteht in einer länglichen Gaszelle, in die unter einem Druck von 1 bis 100 bar das entsprechend dem gewünschten Shift ausgewählte Gas eingefüllt ist.

## 2.6 Theoretische Studien

Um die experimentell gewonnenen Daten zu stützen, wurden diese mit aus theoretischen Rechnungen erhaltenen Werten verglichen. Dazu wurde das Programmpaket GAUSSIAN 03 [46] verwendet.

Die verwendeten *ab initio*-Methoden sollen im folgenden kurz vorgestellt werden. Desweiteren wird auf verschiedene Basissätze und ihre Bedeutung für die Rechnungen eingegangen.

Eine sehr gute Einführung in die Quantenchemie findet sich in [47].

### 2.6.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Ausgangspunkt der meisten *ab initio*-Methoden ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung [48]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.35)$$



Darin ist  $\Psi$  die zeitunabhängige Wellenfunktion,  $E$  ist der Energieeigenwert des Systems und  $\hat{H}$  der Hamiltonoperator, der sich aus Operatoren für die kinetische ( $\hat{T}$ ) und für die potentielle Energie ( $\hat{V}$ ) additiv zusammensetzt:

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ke} + \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.36)$$

worin  $K$  und  $e$  die Kerne bzw. die Elektronen bezeichnen.

Exakte Lösungen der Schrödingergleichung beschränken sich daher auf Eielektronensysteme, wie z.B. das Wasserstoffatom (H), das Wasserstoffdimerkation ( $\text{H}_2^+$ ) oder das Helium-Kation ( $\text{He}^+$ ). Für größere Systeme müssen Näherungsverfahren verwendet werden.

Die fundamentalste Näherung ist die Born-Oppenheimer-Näherung [49]. Da Atomkerne wesentlich schwerer sind als Elektronen, bewegen sie sich auch wesentlich langsamer. Man kann daher in guter Näherung davon sprechen, dass sich die Elektronen in einem Feld von feststehenden Kernen bewegen. Daher kann man die Bewegungen der Kerne und der Elektronen separieren. Man erhält die *elektronische Schrödingergleichung*:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e(\vec{R}) \psi_e, \quad (2.37)$$

die aber noch parametrisch von den Kernabständen  $\vec{R}$  abhängt. Sie bildet die rechnerische Grundlage der Potentialhyperflächen.

Analog gibt es auch eine Schrödingergleichung für die Kerne in einem Feld der Elektronen. Sie beschreibt die Vibration, Rotation und Translation des Moleküls.

Da die elektronische Wellenfunktion  $\psi_e$  nur parametrisch von den Kernkoordinaten  $\vec{R}$  abhängt, werden diese im Folgenden in der Notation nicht weiter berücksichtigt.

## 2.6.2 Die Hartree-Fock-Methode

Die Vielteilchen-Schrödingergleichung (2.37) mit dem Hamilton-Operator (2.36) ist wegen der elektronischen Wechselwirkungsterme in  $\hat{V}_{ee}$  nicht in Eielektronengleichungen separierbar. Man versucht daher, die Doppelsumme über Zweielektronen-Operatoren durch eine einfache Summe über Eielektronen-Operatoren anzunähern. Physikalisch bedeutet dies, dass jedes Elektron nicht mehr mit allen Elektronen wechselwirkt, sondern sich in einem gemittelten Feld aller übrigen Elektronen bewegt. Auf jedes Elektron wirkt also das Coulomb-Potential der Kerne und ein effektives Potential, das jeweils von allen anderen Elektronen verursacht wird.

Um zu einer Lösung für das Hartree-Fock-Problem zu gelangen, wird das Variationsprinzip angewendet. Dieses besagt, dass jede beliebige Testwellenfunktion  $\Phi$ , die keine Eigenfunktion von  $\hat{H}$  ist, einen Erwartungswert liefert, der immer größer ist als der exakte Eigenwert der Grundzustandsenergie:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0. \quad (2.38)$$

Gleichheit kann nur erreicht werden, wenn  $\Phi$  identisch mit der Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0$  ist. Die Testfunktion  $\Phi$  setzt sich zusammen aus einer Linearkombination von Wellenfunktionen:

$$\Phi = \sum_{i=1} c_i \phi_i. \quad (2.39)$$

Die optimale Testfunktion wird erhalten, indem man die Koeffizienten  $c_i$  anhand des Energieerwartungswertes soweit optimiert, bis ein Minimum für die Energie gefunden ist. Die Optimierung der Koeffizienten wird iterativ bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt. Dies wird deswegen auch als HF-SCF-Methode (Hartree-Fock self consistent field) bezeichnet [50, 51].

Die Genauigkeit der Methode kann gesteigert werden, indem man in Gleichung (2.39) die Anzahl der Wellenfunktionen erhöht. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass sich dadurch der Rechenaufwand deutlich erhöht.

Ein viel größerer Fehler kommt jedoch durch die Nichtberücksichtigung der Korrelation der Elektronen zustande. Im HF-Ansatz geht man davon aus, dass sich das betrachtete Elektron in einem gemittelten Feld der anderen Elektronen bewegt. Diese sind jedoch nicht stationär, sondern bewegen sich relativ zueinander. Die Korrelationsenergie ist definiert als die Differenz aus der exakten Energie und der von HF in einer vollständigen Basis gelieferten Energie:

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}} \quad (2.40)$$

Deswegen wurden andere Methoden entwickelt, die versuchen, diese Korrelation zu berücksichtigen.

### 2.6.3 Møller-Plesset-Störungstheorie

Setzt man voraus, dass  $\Phi$  eine gute Näherung der exakten Wellenfunktion ist, dann kann man den Hamiltonoperator modifizieren:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'. \quad (2.41)$$

Hierin ist  $\hat{H}_0$  der Hamiltonoperator des ungestörten Systems,  $\hat{H}'$  ein Störoperator und  $\lambda$  ein Maß für die Stärke der Störung. Je kleiner die Störung des Systems ist, desto genauer werden die Ergebnisse.

Møller und Plesset wandten die Störungsrechnung auf das Problem der Elektronenkorrelation an, indem sie sagten, dass das ungestörte System dem Hartree-Fock-Ansatz entspricht und die Elektronenkorrelation als Störung betrachtet wird (*Møller-Plesset perturbation theory*, MPPT) [52].

Die Störung nullter Ordnung (MP0) entspricht der Summe der Einelektronenenergien. Zusammen mit der Störung erster Ordnung ergibt sich das Hartree-Fock-Problem. Erst die Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) liefert eine

Änderung in der Hartree-Fock-Energie. Sie stellt auch die wichtigste MBPT-Methode (*many-body perturbation theory*) dar, da bereits MP3 einen deutlich höheren Rechenaufwand erfordert. Da die Methode nicht variationell ist, kann nicht davon ausgegangen werden, durch Hinzunahme von Störungen höherer Ordnung automatisch ein genaueres Ergebnis zu erhalten.

Ein Vorteil der Methode ist jedoch, dass sie größenkonsistent (*size consistent*) ist, d.h. dass die Gesamtenergie zweier nicht wechselwirkender Systeme gleich der Summe der Einzelenergien bei getrennter Betrachtung ist. Dies ist deshalb für uns wichtig, da später die Dissoziation einzelner Radikale in zwei getrennte Systeme untersucht werden soll. Außerdem wird die Störungsrechnung nur einmal durchgeführt, was im Vergleich zu anderen Methoden, in denen eine Schleife durchlaufen wird, bis die Energie gegen ein Minimum konvergiert ist, einen deutlichen Zeitvorteil bringt.

Die MPPT zweiter Ordnung berücksichtigt etwa 80 % der Elektronenkorrelation.

## 2.6.4 Die Coupled-Cluster-Methode

In der Coupled Cluster (CC)-Theorie [53] wird die exakte Wellenfunktion  $\Psi$  als exponentiell entwickelte Reihe dargestellt:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (2.42)$$

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (2.43)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (2.44)$$

Darin ist  $\Phi_0$  die HF-Grundzustandsdeterminante, aus der  $\hat{T}_i$  alle  $i$ -fachen Anregungen erzeugt. Die Formulierung  $\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0$  entspricht also einer vollständigen CI-Expansion der Wellenfunktion.

Die Expansion muss jedoch abgebrochen werden, da ansonsten der Rechenaufwand nicht zu bewältigen wäre. Üblicherweise geschieht dies nach den Doppelanregungen (CCSD). Die CCSD-Wellenfunktion enthält aber auch höher angeregte Determinanten:

$$\Psi_{\text{CCSD}} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Phi_0 = \left( 1 + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2) + \frac{1}{2!} (\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_2^2) + \dots \right) \Phi_0 \quad (2.45)$$

Der Term  $\hat{T}_1 \hat{T}_2$  enthält Dreifach-, der Ausdruck  $\hat{T}_2^2$  sogar Vierfachanregungen. Hierbei ist aber zu beachten, dass nicht alle Vierfachanregungen berücksichtigt werden, da  $(\hat{T}_2)^2 \neq \hat{T}_4$ . Da mit  $\hat{T}_2^2$  die wichtigsten Vierfachanregungen eingeschlossen sind, berücksichtigt CCSD ca. 95 % der Korrelationsenergie.

Um zu noch genaueren Ergebnissen zu gelangen, könnte man die Dreifachanregungen mit berücksichtigen (CCSDT). Dies würde jedoch zu einer deutlichen

Erhöhung des Rechenaufwandes führen. Man kann die Dreifachanregungen aber auch störungstheoretisch behandeln (CCSD(T) bzw. CCSD-T). Vorausgesetzt die HF-Referenzdeterminante stellt eine verhältnismäßig gute Beschreibung des Grundzustands dar, so liefern CCSD(T)-Rechnungen in der Regel sehr genaue Ergebnisse. Es werden bis zu 99 % der Elektronenkorrelation beschrieben.

Die CC-Methoden besitzen außerdem den Vorteil, dass sie größenkonsistent sind. Nachteilig ist jedoch, dass sie nicht variationell sind.

### 2.6.5 Dichtefunktionaltheorie

Neben der Wellenfunktion-basierten Hartree-Fock-Theorie und den darauf aufbauenden Methoden zur Erfassung der Korrelationsenergie hat sich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) etablieren können. Sie beruht auf der Idee, dass die Grundzustandsenergie als Funktional der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  aufzufassen ist.

Kohn und Sham [54] stellten eine Gleichung auf, in der die Grundzustandsenergie eines Systems aufgeteilt wird in Eielektronenterme, die nicht miteinander wechselwirken, und in Terme, die die Wechselwirkung berücksichtigen. Damit lässt sich die Grundzustandsenergie eines beliebigen elektronischen Systems aus  $n$  Elektronen und  $M$  Kernen *exakt* formulieren:

$$E_{el} = T_s + V_{eK} + V_{ee} + E_{xc}. \quad (2.46)$$

Hierin sind  $T_s$  die kinetische Eielektronenenergie, die keinerlei Wechselwirkung der Elektronen untereinander beinhaltet,  $V_{eK}$  Die Kern-Elektron-Anziehung,  $V_{ee}$  die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und  $E_{xc}$  die Austausch-Korrelationsenergie, die alle Informationen enthält, die in  $T_s$  noch nicht berücksichtigt sind.

Die Elektronendichte lässt sich mittels

$$\rho = \sum_i |\phi_i|^2 \quad (2.47)$$

aus den Eielektronen-Kohn-Sham-Orbitalen  $\phi_i$  berechnen. Diese wiederum sind die Lösungen zu den Eielektronen-Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \left[ \hat{T}_s + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} + \hat{E}_{xc} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.48)$$

Sämtliche Informationen über Austausch und Korrelation der Elektronen sind im Austausch-Korrelations-Term in Form der sogenannten Loch-Funktion enthalten. Sie ist ein Maß für die Abschirmung oder den Ausschluss der anderen Elektronen durch das Elektron an der Stelle  $\vec{r}$ . Die exakte Form der Loch-Funktion ist nicht bekannt. Es muss also ein Ausdruck an die tatsächliche Loch-Funktion angenähert werden. Hierfür stehen Methoden wie LDA bzw. LSDA (*Local (Spin) Density Approximation*) oder NL- (nicht-lokale) Korrekturen bzw. Gradientenkorrekturen (*Generalised Gradient Approximation*, GGA) zur Verfügung.

Bei LDA wird angenommen, die Elektronendichte sei, lokal betrachtet, homogen; es wird nach der Theorie des homogenen Elektronengases verfahren. Zur Bestimmung der Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc}$  wird im Allgemeinen von einem Separationsansatz ausgegangen:  $E_{xc} = E_x + E_c$ . Um die örtliche Änderung der Dichte mit einzubeziehen, wird zur lokalen Dichte eine Gradientenkorrektur (GGA) addiert. Besonders häufig werden die von Becke und Perdew (B88) [55, 56, 57], Lee, Yang und Parr (LYP) [58] und Perdew, Burke und Wang (PW91) [59] entwickelten Gradientenkorrekturen für Austausch und Korrelation eingesetzt.

Neben den “reinen” Dichtefunktionalen finden insbesondere in der Übergangsmetallchemie gemischte DFT/HF-Hybridmethoden breite Anwendung. Dabei wird der Beitrag zur Austauschenergie aufgeteilt in einen LDA-Anteil und einen “exakten”, mit der HF-Theorie berechneten Anteil. Dieses Konzept ist naheliegend, da die Fehler bei DFT-Rechnungen zum großen Teil auf eine unzureichende Beschreibung der Austauschenergie zurückgeführt werden und in HF-Rechnungen wichtige Korrelationsbeiträge fehlen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die DFT-Rechnungen unter Verwendung der B3LYP-Hybridfunktionale [60] durchgeführt.

### 2.6.6 Basissätze

Um eine Wellenfunktion mathematisch beschreiben zu können, empfindet man sie der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms nach. Sie sind ebenfalls Produkte aus einer Radialfunktion mit einer Gauß-Funktion und einer Kugelflächenfunktion. Sie werden Gauß-Typ Funktionen genannt:

$$\chi \propto r^q \cdot e^{-\zeta r^2} \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (2.49)$$

Diese Form macht sie einfach zu integrieren. Allerdings sind sie qualitativ recht schlechte Basisfunktionen, da sie, besonders bei kleinen Abständen, eine ganz andere Charakteristik aufweisen als Wasserstofforbitale. Als Ausweg stellt man die Basisfunktion als eine Linearkombination aus mehreren Gauß-Typ Funktionen dar. Durch geeignete Wahl der Anzahl, Koeffizienten und Exponenten von einzelnen, “primitiven” Gauss-Funktionen haben diese Basisfunktionen dann eine Charakteristik, die sie dem Slater-Typ genannten Orbitalen des Wasserstoffs recht ähnlich macht.

#### Minimale Basissätze

Sie umfassen eine 1s-Funktion für Wasserstoff und Helium, eine 1s-, eine 2s- und drei 2p-Funktionen für die Elemente Lithium bis Neon, etc. Meist sind Slater-Typ Orbitale durch Gauß-Typ Funktionen angenähert. Sie werden mit STO-2G,

STO-3G, etc. bezeichnet, abhängig davon, wieviele primitive Gauß-Typ Funktionen zu einer Basisfunktion komprimiert sind. Basissätze dieser Art spielen heute praktisch nur mehr für Demonstrations- oder Testzwecke eine Rolle.

### Split Valence und Double Zeta Basissätze

Diese Basissätze verwenden für Wasserstoff zwei  $1s$ -Funktionen, deren MO-Koeffizienten unabhängig voneinander optimiert werden. Für die Atome Lithium bis Neon werden eine  $1s$ -Funktion und jeweils zwei  $2sp$ -Schalen verwendet, sodass die Valenzregion ebenfalls viel besser als bei minimalen Basissätzen beschrieben werden kann. Die Nomenklatur folgt dem Schema: 3-21G, 4-31G, 6-31G, etc. Die Zahl vor dem Bindestrich bedeutet, dass diese Anzahl primitive Gauß-Typ Funktionen zu einer Basisfunktion für den Innerschalenbereich komprimiert ist. Die Anzahl der Zahlen hinter dem Bindestrich gibt die Anzahl der Basisfunktionen an, die den Valenzbereich beschreiben, für Double-Zeta-Basissätze also zwei. Jeder dieser beiden Funktionen besteht wiederum aus der genannten Zahl an komprimierten Funktionen vom Gauß-Typ.

Double-Zeta-Basissätze beschreiben oftmals Moleküle mit Wasserstoffbrückenbindungen erstaunlich gut, was aber auf eine glückliche Fehlerkompensation zurückzuführen ist.

### Triple Zeta Basissätze

Mit diesen Basissätzen wird die Valenzregion durch drei verschiedene Schalen beschrieben. Sie werden z.B. als 6-311G bezeichnet. Die Nomenklatur folgt der oben beschriebenen der Double Zeta Basissätze.

### Polarisationsfunktionen

Hier werden den Basisfunktionen Anteile mit höherer Nebenquantenzahl hinzugefügt. Also für die Beschreibung von Wasserstoff werden Anteile von  $p$ - oder sogar  $d$ - und  $f$ -Funktionen beigemischt, in der zweiten Schale können  $d$ - und evtl. auch  $f$ - und  $g$ -Funktionen dazukommen. Dies erhöht die Flexibilität der Basis.

Für die Nomenklatur findet man zwei Schreibweisen: die ältere bezeichnet die Polarisationsfunktion durch einen oder zwei Sterne. 6-31G\* enthält eine Polarisationsfunktion nur für die Elemente der zweiten Schale, 6-31G\*\* auch für Wasserstoff und Helium. Heutzutage wird dies als 6-31G(d,p) bzw. 6-31G(2d,p) bezeichnet.

### Diffuse Funktionen

Möchte man Elektronendichte beschreiben, die weit weg vom Kern vorhanden ist, wie dies z.B. bei Anionen, Rydbergzuständen oder *lone pairs* der Fall ist,

Methode	Abhängigkeit des Rechenaufwands von der Anzahl der Elektronen $\mathcal{M}$
HF, DFT	$\mathcal{M}^2 - \mathcal{M}^3$
MP2	$\mathcal{M}^5$
CCSD	$\mathcal{M}^6$
CCSD(T)	$\mathcal{M}^7$

Tabelle 2.2: Rechenaufwand für verschiedene theoretische Methoden

kann man zusätzlich noch diffuse Funktionen in den Basissatz integrieren. Dies wird durch ein oder zwei “+”-Zeichen kenntlich gemacht: 6-31+G enthält diffuse Funktionen für die Elemente der zweiten Schale, 6-31++G auch für Wasserstoff und Helium.

### 2.6.7 Auswahl der Methode und des Basissatzes

Eines der Hauptprobleme der theoretischen Chemie liegt darin, zu einem gegebenen Problem die passende Methode zu finden und die Bewertung der Qualität der erhaltenen Ergebnisse. Desweiteren ist auch die Wahl des Basissatzes von großer Bedeutung. Eine FCI-Rechnung mit einer kleinen Basis durchführen zu wollen, ist genauso unsinnig, wie wenn man einen großen Basissatz in einer HF-Rechnung verwendet. Beides führt zu ungenauen Ergebnissen.

In Tabelle 2.2 ist dargestellt, in welcher Größenordnung der Rechenaufwand von der Größe des untersuchten Moleküls abhängt. Hieraus wird auch ersichtlich, wieso sich die DFT-Methode bei der Berechnung von sehr großen Molekülen durchgesetzt hat. Obwohl sie eine Genauigkeit bietet, die der von MP2-Rechnungen entspricht, liegt der Rechenaufwand nur im Bereich von HF-Rechnungen.

Zu einem Problem die passende Methode und einen geeigneten Basissatz zu finde – dies zu beurteilen, ist eine Kunst für sich und erfordert lange Erfahrung.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Methoden parallel eingesetzt, um die erhaltenen Ergebnisse vergleichen zu können. Zum einen wurden DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional durchgeführt, zum anderen MP2-Rechnungen sowie CCSD(T)-Rechnungen mit den aus den MP2-Rechnungen erhaltenen Geometrien. Als Basissatz wurde jeweils 6-311++G(2df,2pd) eingesetzt, um die erhaltenen Ergebnisse direkt vergleichen zu können. Diese relativ große Basis konnte eingesetzt werden, da die untersuchten Moleküle nicht zu groß waren, der Rechenaufwand sich also in Grenzen hielt.

## 2.7 RRKM-Theorie des unimolekularen Zerfalls

Eine unimolekulare Reaktion ist eine Reaktion 1. Ordnung, die nur von der Konzentration des Eduktes abhängig ist. Beispiele dafür sind die Dissoziation und die Isomerisierung. Bei einer Reaktion  $A \rightarrow \text{Produkte}$  gilt die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A], \quad (2.50)$$

mit der unimolekularen Ratekonstante  $k$ .

Zu ihrer Beschreibung wurden Modelle auf der Grundlage der Theorie des aktivierten Komplexes (*transition-state theory*, TST) von Eyring [61] sowie Evans und Polanyi [62] entwickelt. Zum einen ist hier die klassische Theorie des Quasi-Gleichgewichts (*quasi-equilibrium theory*, QET) [63], zum anderen die schrittweise von Rice [64, 65], Ramsperger [64], Kassel [66] und Marcus [65, 67] entwickelte und nach ihren Autoren als RRKM-Theorie bezeichnete Modellvorstellung zu nennen. Beide Theorien setzen voraus, dass die Dissoziationsgeschwindigkeit eines Ions klein gegenüber der Zeit für die Umverteilung seiner inneren Energie ist, so dass die Energie des Ions stets statistisch über die internen Freiheitsgrade verteilt ist (Ergodizitätsprinzip). Beide Theorien führen im Wesentlichen zum selben Ergebnis.

Für die Geschwindigkeitskonstante  $k(E)$  einer bestimmten Fragmentierungsreaktion folgt in Abhängigkeit von der inneren Energie  $E$  des Ions:

$$k(E) = \sigma \frac{N^\ddagger(E - E_0)}{h\rho(E)}. \quad (2.51)$$

Hierin ist  $\sigma$  der Symmetriefaktor der Reaktion,  $E_0$  ist die Aktivierungsenergie,  $N^\ddagger(E - E_0)$  ist die Summe der Schwingungszustände im Bereich  $E - E_0$ ,  $\rho(E)$  die Schwingungszustandsdichte bei der Energie  $E$  und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum. Zur Vereinfachung sind in Gleichung (2.51) die Rotationszustände nicht berücksichtigt.

Dies ist in Abbildung 2.7 noch einmal graphisch dargestellt. Die Dissoziation des Mutterions  $AB^+$  zu  $A^+$  und  $B$  erfolgt, wenn die innere Energie  $E$  des Ions die Aktivierungsenergie  $E_0$  des aktivierten Komplexes überschreitet.

Um absolute Geschwindigkeitskonstanten berechnen zu können, müssen also die energetische Lage und die räumliche Struktur des aktivierten Komplexes sowie dessen Zustandsdichte bekannt sein. Diese Informationen sind aus quantenchemischen Rechnungen zugänglich.

Um die mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante berechnen zu können, benötigt man die Zustandssummen bzw. -dichten. Diese werden aus den entsprechenden Schwingungsfrequenzen entweder durch Abzählen (*Beyer-Swinehardt direct count algorithm* [68]) oder unter Verwendung des Whitten-Rabinovitch-Algorithmus [69] erhalten.



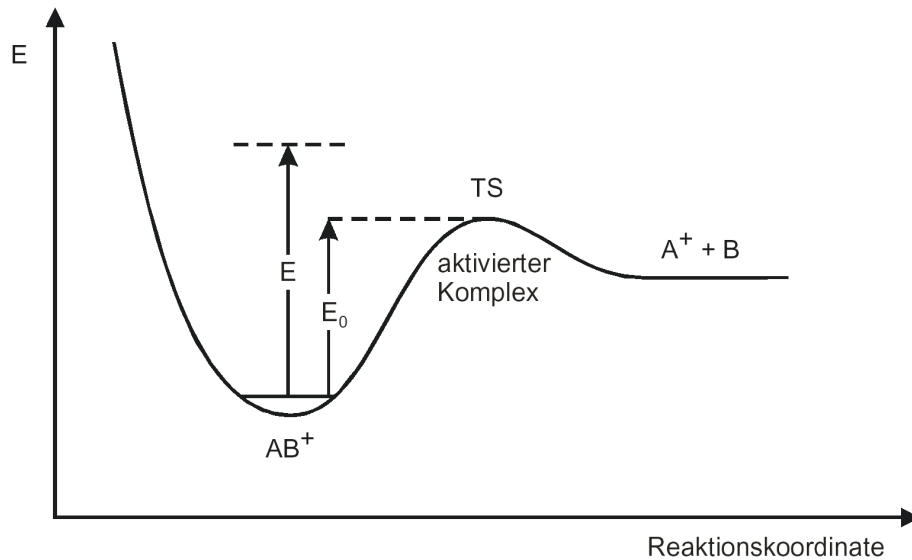


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Potentialfläche für den unimolekularen Zerfall eines Kations  $AB^+$

Die für diese Arbeit benötigten RRKM-Berechnungen wurden mit dem RKE-Programm von Martin Quack [70, 71, 72] durchgeführt, das auf dem Beyer-Swinehardt-Algorithmus basiert.

Aus Gleichung (2.51) lässt sich qualitativ ableiten, dass

- bei Ausschluss von Tunneleffekten die Reaktionsgeschwindigkeit stets Null ist, solange die Aktivierungsenergie  $E_0$  noch nicht erreicht ist;
- die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zustandsdichte  $N^\ddagger(E - E_0)$  des aktivierten Komplexes ansteigt, woraus sich für konkurrierende Reaktionen mit ihren naturgemäß unterschiedlichen Übergangsstrukturen Produktverhältnisse und deren Abhängigkeit von der inneren Energie des angeregten Ions ableiten lassen.

Die unimolekulare Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von der Geometrie der Übergangsstruktur abhängig. Man unterscheidet zwischen wenig (*loose*) und stark (*tight*) geordneten Übergangsstrukturen. Erstere treten bei Dissoziationsreaktionen auf und sind durch eine Vielzahl niedrigliegender Schwingungszustände gekennzeichnet, so dass ihre Geschwindigkeit wenig oberhalb der Aktivierungsenergie  $E_0$  stark ansteigt. Stark geordnete Übergangsstrukturen, die z.B. mit Umlagerungsreaktionen verbunden sind, zeichnen sich dagegen durch geometriebedingt eingefrorene Freiheitsgrade und folglich eine geringere Anzahl niedrigliegender Schwingungszustände aus, so dass  $k(E)$  für  $E > E_0$  eine geringere Anfangssteigung besitzt. Außerdem gilt, dass Umlagerungen im Allgemeinen eine geringere Aktivierungsenergie als Fragmentierungen besitzen, da die Umlagerungsprodukte enthalpisch begünstigt sind.

Ausführliche Beschreibungen der RRKM-Theorie finden sich in diversen Lehrbüchern, z.B. in [73, 74, 75, 76].

## 2.8 Koinzidenztechniken

Für Arbeiten an der Energetik oder der Kinetik von Elementarreaktionen ist es wichtig, den energetischen Zustand des Ausgangssystems genau zu kennen. Für diese Arbeit bedeutet das, dass Kationen mit genau bekannter, innerer Energie erzeugt werden sollen, um die sich anschließende Dissoziationsreaktion energetisch exakt betrachten zu können.

Bei der Photoionisation eines neutralen Moleküls entstehen immer ein Kation und ein Elektron:



Schaut man sich einmal die energetische Seite dieser Reaktion an, so ergibt sich:

$$E(AB) + E(h\nu) \rightarrow E_{\text{int}}(AB^+) + E_{\text{kin}}(e^-) - IE \quad (2.53)$$

D.h. auf der linken Seite der Gleichung steht die Energie des Moleküls  $AB$  plus die Energie des eingestrahlt Lichts. Bei der Reaktion wird das Molekül ionisiert, es wandelt sich in ein Kation um und es entsteht ein Elektron mit einer bestimmten kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}(e^-)$ .

Bei Koinzidenz-Experimenten [77] weist man immer das Kation zusammen mit dem dazugehörigen Elektron nach. Bei den einfachsten Photoelektron-Photoion-Koinzidenz (PEPICO)-Experimenten hält man die Photonenenergie konstant (etwa durch die Verwendung einer He-Entladungslampe bei 21.2 eV). Hierbei detektiert man die Ionen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. Dies hat den Vorteil, dass man keinen Photonenmonochromator benötigt. Auch ist die Verfügbarkeit von Lichtquellen durch die Verwendung von Entladungslampen zumeist gewährleistet. Jedoch ist die Detektionsrate sehr gering, da der Elektronenenergieanalysator eine relativ geringe Effizienz aufweist (etwa  $10^{-3}$ ).

Eine andere Methode ist die sogenannte Threshold-Photoelektron-Photoion-Koinzidenz (TPEPICO). Bei ihr variiert man die Energie des eingestrahlt Lichtes, detektiert jedoch nur die Ionen, die zu Schwellenelektronen gehören, also solchen mit geringer kinetische Energie. Der Vorteil ist, dass bereits geringe Spannungen ausreichen, um die Elektronen abzuziehen und dadurch Auflösungen von unter 5 meV erreicht werden können. Jedoch wird für TPEPICO eine im VUV-Bereich durchstimmbare Lichtquelle benötigt. Hierfür kommen praktisch nur Emissionskontinua in Frage, die mit Hilfe eines aufwändigen Photonenmonochromator noch spektral zerlegt werden müssen. Ein Teil der Experimente in dieser Arbeit wurden deswegen an einem Synchrotronspeicherring durchgeführt, mit dem ebenfalls durchstimmbares VUV-Licht erzeugen werden kann (siehe Abschnitt 3.2).

Eine wichtige Voraussetzung für (T)PEPICO ist die Verwendung einer kontinuierlichen Lichtquelle bzw. einer mit einer hohen Taktrate, da dadurch am ehesten gewährleistet ist, dass pro Lichtpuls höchstens ein Molekül ionisiert wird und somit Kation und Elektron einander zugeordnet werden können. Ereignisse, die dieser Bedingung nicht genügen, werden falsche Koinzidenzen genannt. Sie verfälschen die Ergebnisse. Wie man sie aus den Ergebnissen herausrechnen kann, ist in Abschnitt 2.8.1 beschrieben.

Daher ist (T)PEPICO für die Verwendung im normalen Laborbetrieb mit einem 10 Hz-Lasersystem nicht geeignet. Am häufigsten findet sie Verwendung in Zusammenhang mit Synchrotronstrahlungseinrichtungen.

### 2.8.1 Das Konzept der wahren und falschen Koinzidenzen

Eine wahre Koinzidenz ist immer dann vorhanden, wenn man ein Kation nebst zugehörigem Elektron detektiert. Dies ist der Normalfall, es muss jedoch nicht immer so sein.

Falsche Koinzidenzen treten auf, wenn ein Elektron und ein Kation detektiert werden, die beide im selben Synchrotron-Puls generiert wurden, jedoch von unterschiedlichen Molekülen herrühren. Daher muss man darauf achten, die Konzentration der zu untersuchenden Substanz im Molekularstrahl möglichst gering zu halten.

Es gibt eine Möglichkeit, diese falschen Koinzidenzen im (T)PEPICO zu berücksichtigen. Dazu muss man das Startsignal, das eigentlich von den Elektronen geliefert wird, durch ein zufälliges Signal ersetzen. Auf diese Weise erhält man nur falsche Koinzidenzen. Wenn man diese auf die Anzahl der Starts normiert, kann man sie von dem Spektrum mit der Summe der wahren und falschen Koinzidenzen abziehen und erhält so ein bereinigtes Signal.

## 2.9 Simulation von Breakdown-Diagrammen

Schaut man sich eine beliebige Dissoziationsreaktion, in diesem Fall eine photochemisch induzierte,



an, so erkennt man, dass das Molekül  $AB$  in zwei Bruchstücke  $A$  und  $B$  zerfällt, die beide massenspektrometrisch nachgewiesen werden können.  $AB^+$  wird hierin das Mutterion und  $A^+$  das Tochter- oder Fragmention genannt.  $B$  weist im Allgemeinen eine deutlich kleinere Masse als  $A$  auf und besitzt auch weniger Atome. Anwendungsbeispiele sind z.B. das Abspalten von CO aus Metallcarbonylverbindungen [78] oder der H- bzw. H<sub>2</sub>-Verlust aus kleinen, organischen Verbindungen [79, 80].

Die Ergebnisse solcher Dissoziationsexperimente werden häufig in Form von Breakdown-Diagrammen aufgetragen. Hierin wird das Intensitätsverhältnis von

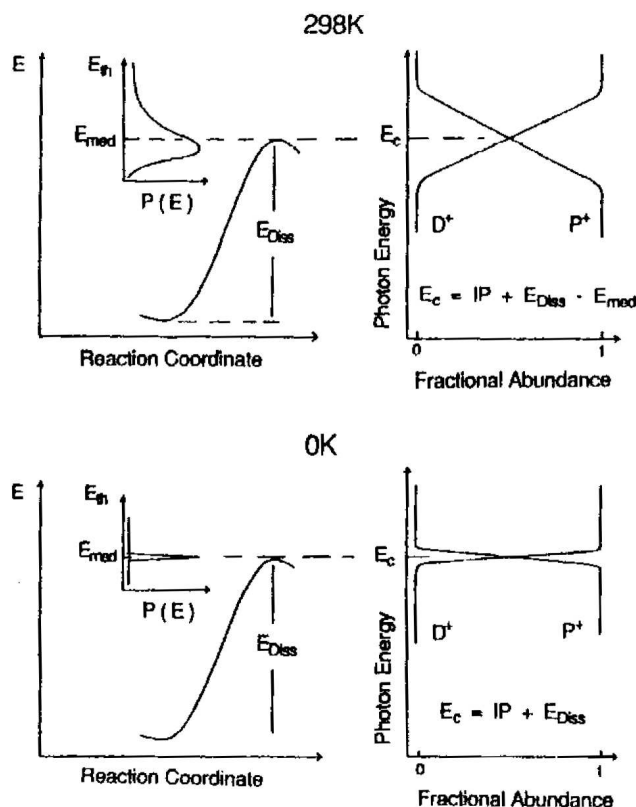


Abbildung 2.8: Allgemeines Schema eines Breakdown-Diagramms (aus [81])

Mutter- bzw. Tochterion zur Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Photonenergie aufgetragen. In Abbildung 2.8 ist ein allgemeines Schema zu Breakdown-Diagrammen dargestellt.

Solange die Photonenergie unterhalb der Dissoziationsschwelle des Mutterions liegt, können massenspektrometrisch nur die Mutterionen nachgewiesen werden. Der Anteil an Mutterionen ( $P^+$ ) ist 1, der der Tochterionen ( $D^+$ ) ist 0. Gerade entgegengesetzt verhält es sich oberhalb der Dissoziationsschwelle. Hier können keine Mutterionen mehr nachgewiesen werden, da sie komplett dissoziiert sind. Dazwischen findet gewöhnlich ein kontinuierlicher Übergang statt. Die Photonenergie, bei der gleich viele Mutter- und Tochterionen beobachtet werden, nennt man Überkreuzungsenergie.

Nimmt man theoretisch an, dass die Moleküle im Molekularstrahl eine Rotations- und Schwingungstemperatur von 0 K besitzen und sehr schnell mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $k(E)$  zerfallen, so ließe sich die Überkreuzungsenergie  $E_c$  als die Summe aus der Ionisierungsenergie  $IP$  und der Dissoziationsenergie  $E_{diss}$  darstellen:

$$E_c(0 \text{ K}) = IP + E_{diss}. \quad (2.55)$$

Dieser Fall ist in der unteren Hälfte der Abbildung 2.8 dargestellt. Die thermische Energieverteilung  $P(E_{\text{th}})$  ist in diesem idealen Fall eine  $\delta$ -Funktion. Die Breakdown-Funktion hat hier die Form einer Stufe, die genau bei  $E_c$  auftritt.

In realen Experimenten liegt die Temperatur im Molekularstrahl deutlich höher. Hier kann bereits bei einer Photonenenergie, die unterhalb der Dissoziationsenergie liegt, aufgrund der breiteren thermischen Energieverteilung eine Dissoziation beobachtet werden. Die Überkreuzungsenergie wird dabei um die mediane Energie  $E_{\text{med}}$  zu kleineren Photonenenergien verschoben:

$$E_c(T) = \text{IP} + E_{\text{diss}} - E_{\text{med}}. \quad (2.56)$$

Die mediane Energie ist diejenige Energie, die die Fläche unter der thermischen Energieverteilungsfunktion  $P(E_{\text{th}})$  in zwei gleich große Flächen schneidet. Anschaulich könnte man sagen, bei dieser Energie sind die Hälfte der Moleküle dissoziiert, die andere nicht.

## 2.10 Rydberg-Zustände und Autoionisation

Setzt man gasförmigen Wasserstoff einer elektrischen Entladung aus, so dissoziieren die Moleküle in zwei angeregte Wasserstoffatome, die ihre überschüssige Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben. Sie emittieren Licht diskreter Wellenlänge. Johannes Rydberg erkannte 1890, dass sie dem allgemeinen Ausdruck

$$\tilde{\nu} = \mathfrak{R}_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.57)$$

gehörchen, worin  $\mathfrak{R}_H$  die Rydberg-Konstante des Wasserstoffs ist und  $n_2$  die Hauptquantenzahlen des oberen und  $n_1$  die des unteren Niveaus sind.

Hält man das untere Niveau fest und lässt das Elektron von Niveaus mit immer größeren Quantenzahlen emittieren, erhält man verschiedene Serien von Linien, die nach ihren Entdeckern benannt sind. Es gibt u.a. die Lyman-Serie mit  $n_1 = 1$ , die Balmer-Serie mit  $n_1 = 2$  und die Paschen-Serie mit  $n_1 = 3$  und jeweils  $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$

Für eine genaue, quantenmechanische Betrachtung sei auf diverse Lehrbücher für Physikalische Chemie verweisen (z.B. [82, 83]).

Rydbergzustände sind elektronisch hoch angeregte Zustände, deren Energien durch die Rydbergformel [84]

$$E = E_{\text{IP}} - \frac{\mathfrak{R}}{(n - \mu_\ell)^2} \quad (2.58)$$

gegeben sind. Darin ist  $E_{\text{IP}}$  das Ionisationspotential und  $\mu_\ell$  ein Quantendefekt, der vom Bahndrehimpuls  $\ell$  des Rydbergelektrons abhängt.  $(n - \mu_\ell)$  wird häufig auch als effektive Hauptquantenzahl  $n^*$  bezeichnet. Der Ursprung des Quantendefekts liegt in der Abweichung des Rumpfpotentials von einem Coulomb-Potential.

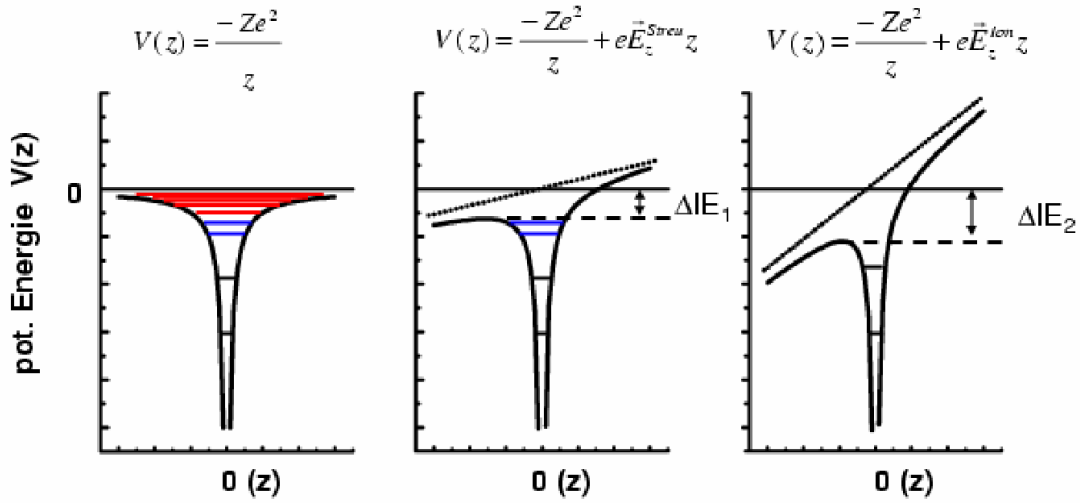


Abbildung 2.9: Gebundene Zustände in einem Coulomb-Potential. Links unter feldfreien Bedingungen, in der Mitte bei einem kleinen elektrischen Streufeld und rechts bei einem Feldionisationsprozess (aus [86]).

Für Wasserstoff ist  $\mu_\ell = 0$ . Die quantenmechanische Herleitung ist z.B. in [85] beschrieben.

Aus Gleichung (2.58) geht hervor, dass die Bindungsenergie des Rydbergelektrons an den Ionenrumpf proportional zu  $n^{-2}$  abnimmt. Gleichzeitig nimmt der Radius der Rydbergorbitale proportional zu  $n^2$  zu:

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{e^2 m_e}, \quad (2.59)$$

mit  $\epsilon_0$  der Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $e$  der Elementarladung und  $m_e$  der Masse des Elektrons.

Dies führt zu einer enormen Empfindlichkeit gegenüber elektrischen Feldern. Um einen Rydbergzustand mit  $n = 100$  in einem elektrischen Feld zu ionisieren, genügt bereits eine Feldstärke von ca. 3 V/cm. Der Abstand zwischen Kern und Elektron für diesen Zustand beträgt etwa 500 nm. Man kann also den Molekülrumpf in guter Näherung als positive Punktladung beschreiben.

Daher kann man für das Coulomb-Feld des Kerns Rutherfords Modell eines zentralen, massiven Atomkerns der Ladung  $Ze$ , in dessen Feld sich ein Elektron bewegt, anwenden:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.60)$$

Dieses Potential ist in Abbildung 2.9 links dargestellt. Die gebundenen Zustände in diesem Potential sind als Linien eingezeichnet.

Wirkt ein Streufeld  $\vec{E}_z(r)$  auf das Coulomb-Potential ein, so hebt sich die Kugelsymmetrie auf und es wird ein zylindersymmetrisches Potential erzeugt

(Abbildung 2.9, Mitte). Die Ionisierungsenergie  $IE$  wird dabei um einen Betrag  $\Delta IE_1$  abgesenkt. Vormalig gebundene Zustände, die in diesem Bereich liegen, sind jetzt nicht mehr bindend. Der auf der Potentialkurve entstandene Sattelpunkt wird Stark-Sattel genannt, da die Verschiebung von Energieniveaus in elektrischen Feldern Stark-Effekt heißt [87].

Dieses Verhalten macht man sich in der ZEKE-Spektroskopie (zero energy kinetic electrons) zunutze. Hier wird neben dem Streufeld noch ein zweites, stärkeres Feld erzeugt, das das zylindersymmetrische Potential noch weiter verzerrt und somit auch Rydberg-Zustände im Bereich  $\Delta IE_1 - \Delta IE_2$  feldionisiert (Abbildung 2.9, rechts).

Für eine eingehende Betrachtung der ZEKE-Spektroskopie sei auf die Literatur [88, 89] verwiesen.

Angeregte, atomare Rydbergzustände können nur durch Fluoreszenz oder Autoionisation relaxieren. Als Autoionisation werden Ionisationsprozesse bezeichnet, die durch die Kopplung eines Rydberzustands mit dem Kontinuum eines anderen Kanals ermöglicht werden. Der Ionenrumpf transferiert dabei rotatorische, vibratorische oder elektronische Energie an das Rydbergelektron, das emittiert werden kann. Ist die transferierte Energie grösser als die Bindungsenergie, erfolgt die Autoionisation.

Man unterscheidet daher zwischen rotationeller, vibrationeller und elektronischer Autoionisation, wenn die Rydbergzustände mit Kanälen unterschiedlicher Rotations-, Vibrations- bzw. elektronischer Zustände wechselwirken (siehe z.B. [90]).

Molekulare Systeme können zusätzlich durch Prädissoziation zerfallen. Dabei wird die Energie des angeregten Rydbergzustandes zur Spaltung von Bindungen verwendet. Dies ist ausführlich in Ref. [91] beschrieben.

# Kapitel 3

## Der experimentelle Aufbau

Die Experimente wurden an zwei verschiedenen Orten mit zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Die Messungen der Ratekonstanten für die Wasserstoff-Dissoziation wurden in unserem Labor in Würzburg (Abschnitt 3.1), die Bestimmung der Ionisierungsenergien, die Austrittsenergien und die Breakdown-Kurven wurden am LURE in Orsay/Frankreich durchgeführt (Abschnitt 3.2).

### 3.1 Die Apparatur in Würzburg

Die Apparatur in unserem Labor in Würzburg wurde dazu verwendet, die Ratekonstanten des Wasserstoff-Verlustes der verschiedenen, isomeren Propyl- und Butylradikale zu messen. Man kann die Apparatur grob in drei Einheiten teilen:

- die Vakuumapparatur mit der Radikalquelle;
- Lichtquellen, bestehend aus zwei Nd:YAG-Lasern, einem Farbstofflaser und, optional, einem Raman-Shifter;
- die Steuerungseinheit.

In Abbildung 3.1 ist ein schematischer Aufbau der Vakuumapparatur in Würzburg zu sehen.

Die in einem Trägergas gelöste Probensubstanz wird über eine gepulste Düse und ein kurzes Siliziumcarbidröhrchen, das elektrisch beheizt werden kann, adiabatisch unter Ausbildung eines Molekularstrahls in die Vorkammer expandiert. Durch einen Skimmer wird nur der zentrale, besonders kalte Teil in die Hauptkammer geleitet. Am Ionisationsort wird der Probenstrahl mit zwei antiparallel eingestrahnten Lasern gekreuzt, die zeitlich gegeneinander versetzbar sind. Der erste, zeitlich konstant gehaltene Laserpuls regt das Molekül an und initiiert die Dissoziation von Wasserstoff. Der zweite, zeitlich variable Laserstrahl ionisiert den Wasserstoff. Dieser und das entstandene Fragment werden anhand eines Flugzeitmassenspektrometers nachgewiesen. Die detektierten Signale werden über ein Oszilloskop ausgelesen, zu einem PC transferiert und dort gespeichert.



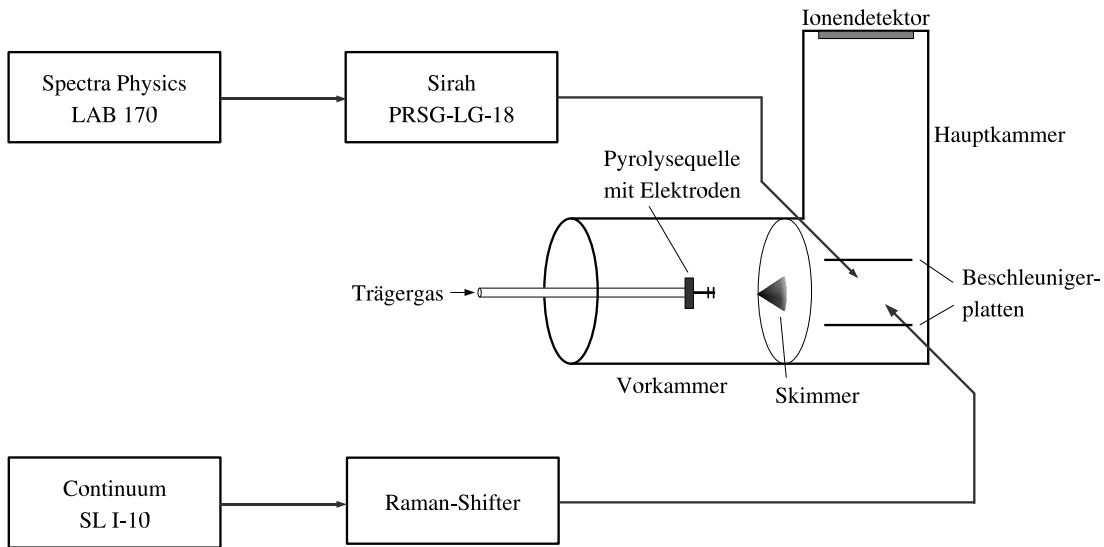


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Vakuumapparatur in Würzburg

### 3.1.1 Die Vakuumapparatur

Die Vakuumapparatur lässt sich in zwei Teile gliedern, die durch einen Skimmer verbunden sind. In der Vorkammer findet die pyrolytische Radikalerzeugung und die Ausbildung des Molekularstrahls statt. Dieser Strahl wird durch den Skimmer in die Hauptkammer geleitet, wo er mit den beiden Lasersystemen gekreuzt wird. Da in der Vorkammer der Gaseinlass angebracht ist, herrscht dort naturgemäß ein höherer Druck als in der Hauptkammer. Während der Experimente betrug der Druck in der Vorkammer  $1 \cdot 10 \cdot 10^{-5}$  mbar, in der Hauptkammer  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar.

Zur Erzeugung dieser Vakuen wurde ein Pumpensystem aus drei kompletten Pumpständen der Firma *Pfeiffer* verwendet. Sie bestanden jeweils aus einer Turbomolekularpumpe, die ihrerseits von Drehschieberpumpen gepumpt wurden. Die Vorkammer wurde von einer Turbomolekularpumpe (*TMH 520 C*, 300 l/s) evakuiert, der eine Vorpumpe (*DUO 008B*, 5 m<sup>3</sup>/h) vorgeschaltet war. Die Hauptkammer wurde sowohl in der Nähe der Ionisationsregion, sowie am Detektor des TOF-Massenspektrometers von zwei Turbomolekularpumpen evakuiert (jeweils *TMU 260U*, 210 l/s). Beide Turbomolekularpumpen waren an eine einzige Vorpumpe (*DUO 005*, 5 m<sup>3</sup>/h) angeschlossen.

### 3.1.2 Experimentelle Umsetzung der Pyrolyse

Um freie Radikale in möglichst großen Mengen und großer Reinheit für spektroskopische Experimente zu erzeugen, kann man auf vielfältige Methoden zurückgreifen, wie Photolyse [8], elektrische Entladung [92], chemische Reaktionen [93] oder Pyrolyse, die sich alle bereits in der Praxis bewährt haben. Neben Menge und Reinheit kommt es dabei besonders auf die Spezifität und Vollständigkeit der Um-

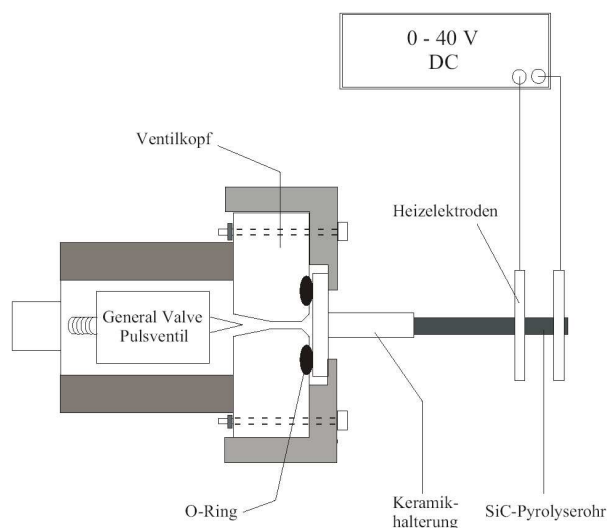


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Pyrolysequelle

wandlung, die Vermeidung von bimolekularen Nebenreaktionen (Isomerisierung, Rekombination, Disproportionierung) und die Möglichkeit zur Überschallexpansion zwecks effizienter Kühlung der Radikale an (siehe dazu auch Abschnitt 2.2).

Die vorliegenden Experimente wurden mit einer Pyrolysequelle durchgeführt, die auf *Chen et al.* [94] zurückgeht, später dann noch weiterentwickelt wurde [95]. Mit ihr wurden bereits erfolgreich z.B. das Ethinyl- [96], das Ethyl- [80], das Propargyl- [97, 80] und das Allyl-Radikal [98, 79] untersucht.

Eine schematische Darstellung der verwendeten Pyrolysequelle ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Auf den Kopf eines gepulsten Ventils (*General Valve, Series 9*) wurde mittels zweier Klemmen eine Aluminiumoxid-Keramik befestigt, die als Halterung für ein etwa 20 mm langes Siliciumcarbid-Röhrchen (*Carborundum Corp.*, Innendurchmesser 1 mm) diente. Der Durchmesser der Düsenöffnung des Ventilkopfs betrug 0.7 mm.

Auf das Ende des SiC-Röhrchens können zwei Heizelektroden befestigt werden. Sie bestehen aus Edelstahl, zwei Siliciumcarbid-„Halbmonde“ stellen den Kontakt zum SiC-Röhrchen her. Es ist darauf zu achten, dass die beiden Elektroden möglichst dicht beisammen montiert werden, ohne sich zu berühren, und möglichst weit am Ende des Röhrchens. Dies ist deswegen wichtig, damit der beheizte Bereich so klein als möglich ist, um das Risiko von bimolekularen Nebenreaktion zu minimieren. In der Praxis hat sich ein Abstand von etwa 8-10 mm als praktikabel erwiesen.

Da Siliciumcarbid ein Halbleiter ist, besitzt es eine inverse Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes. Es besitzt also die Eigenschaft, dass sein Widerstand bei steigender Temperatur geringer wird (von 200  $\Omega$  bei Raumtemperatur auf 10  $\Omega$  bei 1800  $^{\circ}\text{C}$ ). Das Röhrchen heizt sich also gleichmäßig auf. Ein

metallisches Material würde zwischen den Elektroden ein Temperaturmaximum besitzen und dadurch die Wahrscheinlichkeit von bimolekularen Nebenreaktionen im stromabwärts liegenden, kühleren Düsenbereich erhöhen [95].

Das Ventil wurde mit 10 Hz synchron zu den beiden Lasersystemen angesteuert. Der Gasdruck des Trägergases Argon betrug 1.5 bar, die Öffnungszeit des Ventils etwa 0.5 ms. Die Kontaktzeit mit der beheizten Zone kann deswegen auf etwa 100  $\mu$ s geschätzt werden [94]. An die beiden Elektroden konnte mit einem Gleichstromgenerator eine Leistung von bis zu 30 W angelegt werden, wodurch Temperaturen in der beheizten Zone von rund 1500 K erreicht werden konnten.

Mit dieser Pyrolysequelle konnten am Düsenausgang Teilchendichten von bis zu  $10^{14}$  Molekülen /  $\text{cm}^3$  erreicht werden, was einer Teilchendichte von  $10^{10}$  Molekülen /  $\text{cm}^3$  in der 10 cm entfernten Ionisationsregion entsprach. Durch die Expansion ins Vakuum kann der Molekularstrahl auf Temperaturen von etwa 100 K für die Schwingungen und 50 K für die Rotationen abgekühlt werden [99].

Am Synchrotron in Orsay wurde ein Pulsprofil der Radikalquelle aufgenommen. Da dieses dort jedoch mit einer sehr hohen Frequenz von etwa 110 Hz betrieben wurde, im normalen Laborbetrieb sind 10 Hz üblich, steht dieses Profil nicht stellvertretend für alle Experimente und ist deswegen in Kapitel 5.1.4 zu finden.

### 3.1.3 Lasersysteme

Für die Experimente wurden zwei ns-Lasersysteme verwendet. Zum einen ein Farbstofflaser (*Sirah PRSC-LG-18*), der von einem Nd-YAG-Laser (*Spectra Physics Lab 170*) bei einer Frequenz von 10 Hz mit 532 nm gepumpt wurde. Der Output dieses Lasers wurde mithilfe eines KDP-Kristalls frequenzverdoppelt. Dieses System wurde für die Wasserstoffdetektion (siehe Abschnitt 3.1.4) verwendet.

Der Farbstofflaser wurde mittels einer mit Neon gefüllten Hohlkathodenlampe kalibriert. Die Einstellung der Wellenlänge wurde über ein serielles Kabel vom Computer aus gesteuert.

Das zweite Lasersystem bestand aus einem ebenfalls mit 10 Hz betriebenen Nd-YAG-Laser (*Continuum Surelite I-10*). Dessen vierte Harmonische (266 nm) wurde als Lichtquelle für den Raman-Shifter (Abschnitt 3.1.5) verwendet.

### 3.1.4 Experimentelle Umsetzung der Wasserstoff-Detektion

Der Nachweis des Wasserstoff-Verlustes, wie er bei der Messung der Raten in Kapitel 6 praktiziert wird, ist sensitiver als die Detektion des Alkylrestes, da Wasserstoff einen deutlich höheren Absorptionsquerschnitt besitzt und damit auch noch kleine Mengen detektiert werden können.

Er erfolgt über einen [1+1'] REMPI-Prozess, in dessen Verlauf er ionisiert und so massenspektroskopisch detektierbar wird.

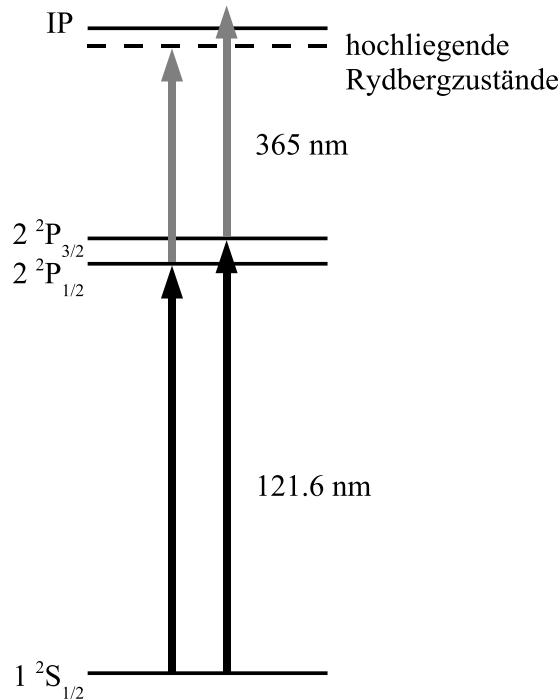


Abbildung 3.3: Schema für die Wasserstoff-Detektion über einen  $[1+1']$  REMPI-Prozess unter feldfreien Bedingungen

Um den Wasserstoff zu detektieren, geht man so vor, dass man zuerst mit einem Photon der Wellenlänge 121.6 nm resonant den Lyman- $\alpha$ -Übergang vom  $1^2S_{1/2}$  in das  $2^2P_{1/2}$ ,  $2^2P_{3/2}$ -Dublett anregt (siehe Abbildung 3.3. Die Energie für den  $2^2P_{1/2}$ -Zustand beträgt  $82258.92 \text{ cm}^{-1}$  (121.57 nm), für den  $2^2P_{3/2}$ -Zustand  $82259.29 \text{ cm}^{-1}$  (121.56 nm) [100] bei einem Intensitätsverhältnis von 1:2 [101]. Anschließend wird der Wasserstoff durch Absorption eines Photons der Wellenlänge 365 nm hoch angeregt bzw. direkt ionisiert. Vom  $2^2P_{1/2}$ -Zustand gelangt man in einen hochliegenden Rydbergzustand ( $n = 717$ ) bei einer Gesamtenergie von  $109678.51 \text{ cm}^{-1}$ , der jedoch sofort vom elektrischen Feld des Massenspektrometers aufgrund des Stark-Effektes (siehe Kapitel 2.10) ionisiert wird. Vom  $2^2P_{3/2}$ -Zustand hingegen gelangt man bei einer Gesamtenergie von  $109679.05 \text{ cm}^{-1}$  direkt über das Ionisationspotential des Wasserstoff ( $109678.77 \text{ cm}^{-1}$  [101]).

Die resonante Detektion von Wasserstoff über die Lyman- $\alpha$ -Linie wurde zuerst 1981 in der Arbeitsgruppe von K.-H. Welge [102] als experimentelle Technik eingeführt. Ihr Vorteil liegt in der sehr guten Detektionseffizienz, wie durch eine experimentelle Bestimmung der Oszillatorstärke des Übergangs zu  $1.09 \pm 0.27$  [103] belegt wurde. Der theoretische Wert von 0.8324 [104] steht damit gut im Einklang.

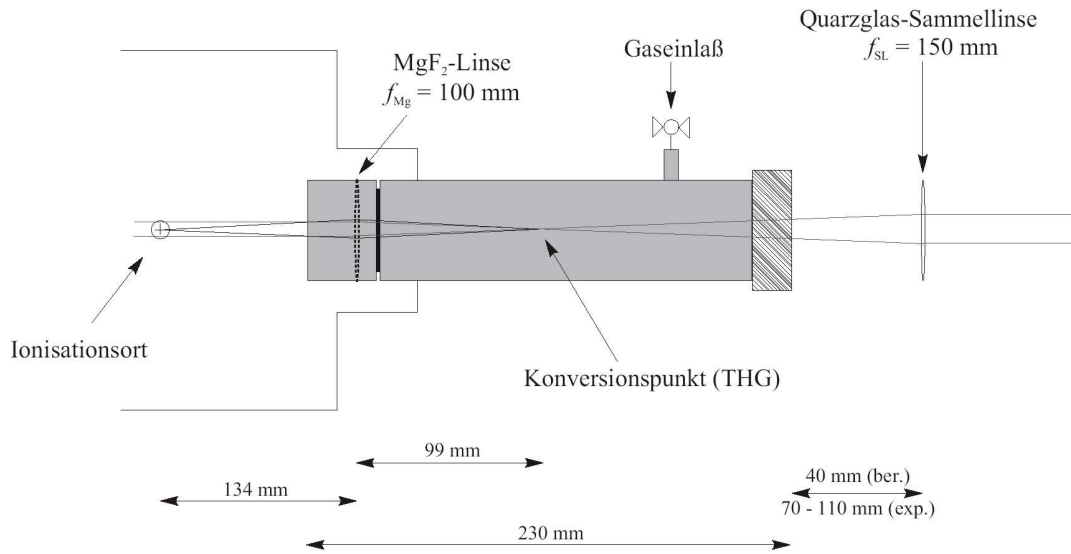


Abbildung 3.4: Aufbau der Kryptonzelle

Für die experimentelle Umsetzung wurde eine spezielle Zelle entworfen (siehe Abbildung 3.4), die an die Vakuumapparatur angebaut werden kann. Sie wurde mit Krypton bei einem Druck von 50 Torr befüllt. In ihr finden nichtlineare Prozesse, genauer gesagt THG, statt, wie sie in Abschnitt 2.4.2 erläutert wurden. Das eingestrahelte Licht der Wellenlänge 365 nm stammt aus einem Farbstofflaser, der mit Pyridin 2 betrieben wurde, welches noch im Laser mittels eines KDP-Kristalls frequenzverdoppelt wurde (siehe Abschnitt 2.4.1). Die UV-Energie betrug 11 mJ/Puls. Das Licht wurde mit einer 150 mm-Linse in die Kryptonzelle fokussiert. Die Bandbreite der Fundamentalen betrug  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , daher lässt sich die Bandbreite des erzeugten VUV-Pulses zu  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  abschätzen.

Da man vermeiden möchte, dass nichtkonvertiertes Licht der Fundamentalen unbeabsichtigte Multiphotonenionisation initiiert, muss sie nach der Konversion so gut es geht von der dritten Harmonischen abgetrennt werden. Dies kann prinzipiell durch Verwendung eines Monochromators und einer Glasfaser erreicht werden. In unserem Fall, wo die Kryptonzelle direkt an die Vakuumkammer angebaut ist, ist dies jedoch nicht möglich und, wie oben erläutert, auch gar nicht erwünscht. Stattdessen ist am Ausgang der Kryptonzelle eine  $\text{MgF}_2$ -Linse (Brennweite: 100 mm) angebracht. Man macht sich dabei die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex zunutze, was dazu führt, dass diese Linse unterschiedliche Brennweiten für 365 nm und 121.6 nm aufweist (differentielle Fokussierung). Durch geschicktes Platzieren der Quarzlinse vor der Zelle und der Zelle an sich in Relation zum Ionisationsort, lässt es sich erreichen, dass das 121.6 nm-Licht genau auf den Ionisationsort fokussiert wird, das 365 nm-Licht jedoch kollinear durch die Vakuumapparatur durchgeführt wird.

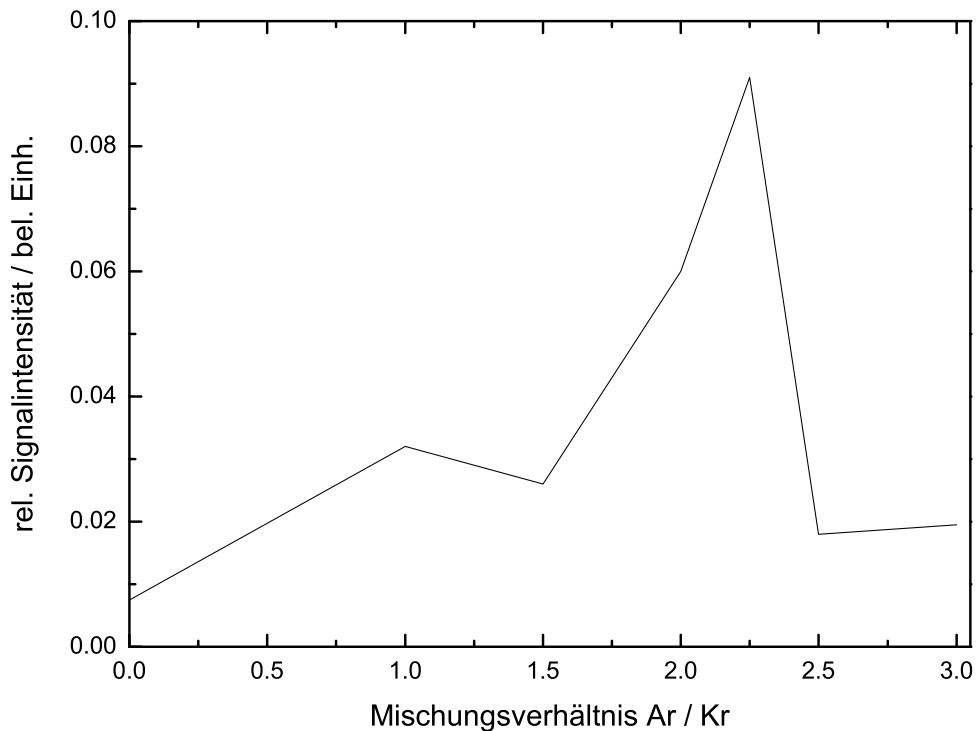


Abbildung 3.5: relative Intensitäten des Toluolsignals bei  $m/z = 92$  in Abhängigkeit vom Ar/Kr-Mischungsverhältnis bei einem Gesamtdruck von 325 Torr

Für eine noch genauere Beschreibung der Kryptonzelle sei auf die Diplomarbeit von Christian Fehn [105] verwiesen.

Um den Wirkungsgrad der Frequenzverdreifung weiter zu erhöhen, kann dem Krypton zusätzlich Argon beigemischt werden [106]. Um das optimale Mischungsverhältnis und den optimalen Druck zu ermitteln, wurden verschiedene Gasmischungen aus Krypton (Reinheitsgrad 4.0) und Argon (Reinheitsgrad 5.0) bei einem Gesamtdruck von etwa 500 Torr hergestellt\* und anschließend der Druck schrittweise um 10 Torr verringert. Dabei wurde die Veränderung der Intensität des Toluolsignals bei  $m/z = 92$  beobachtet.

In Abbildung 3.5 sieht man, dass die höchste Ausbeute an frequenzverdreifachtem Licht bei einem Ar/Kr-Druckverhältnis von 2.25:1 bei einem Gesamtdruck von 325 Torr erzielt wurde. Die Signalintensität konnte bis auf das achtfache gegenüber reinem Krypton verbessert werden.

---

\*Um eine bessere Durchmischung der beiden Gase zu gewährleisten, sollte Krypton vorgelegt und anschließend Argon zugegeben werden.

Anhand der Kurvenform kann man schließen, dass es sich hierbei nicht um NMPI (*nonresonant multiphoton ionization*, 4-Photonenionisation), sondern R2PI handelt, denn mit reinem Krypton ( $p(\text{Ar}) = 0$  Torr), sowie bei hohen Argon-Partialdrücken ist ein deutlich geringeres H-Signal zu erkennen. NMPI hingegen sollte durch das Mischungsverhältnis nicht beeinflusst werden. Damit ist sichergestellt, dass tatsächlich eine Frequenzverdreifachung stattfindet.

### 3.1.5 Experimentelle Umsetzung des Raman-Shifters

Um Licht der Wellenlänge 239.5 nm zu erhalten, wurde ein Raman-Shifter verwendet [107, 108]. Dieser besteht aus einer 60 cm langen Edelstahlröhre, an deren Enden je ein 10 mm dickes, UV-durchlässiges Quarzfenster befestigt ist. Die Röhre wird mit Wasserstoffgas befüllt. Die vierte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers wird mit einer plankonvexen Linse (Brennweite 1000 mm) in die Röhre fokussiert.

Die im Raman-Shifter ablaufenden Prozesse sind in Kapitel 2.5 beschrieben. In diesem Fall ist die erste Anti-Stokes-Linie von Interesse. Da die Energiedifferenz beim  $\nu = 0 \leftarrow \nu = 1$ -Schwingungsübergang  $4155 \text{ cm}^{-1}$  beträgt, bedeutet dies, dass das eingestrahlte Licht der Wellenlänge 266 nm um genau 26.5 nm blaugeshiftet wird und somit die gewünschte Wellenlänge von 239.5 nm erhalten wird.

Wie aus Gleichung (2.34) hervorgeht, ist die Ramanausbeute vom Druck in der Zelle abhängig. Deswegen wurde eine Messreihe aufgenommen, um den optimalen Druck zu bestimmen (Abbildung 3.6).

Wie man sieht, erreicht die Umwandlungseffizienz bei 1.9 bar ein Plateau, das bei 2.8 bar sein Maximum mit einer Ausbeute von rund 4.5 % bezogen auf das Verhältnis von geshiftetem zu eingestrahlttem Licht durchläuft.

Aufgrund des Drehimpulsverbots im ortho-Wasserstoff sind Ramanübergänge nur im para-Wasserstoff erlaubt. Durch eine Abkühlung des Raman-Shifters kann der Anteil an para-Wasserstoff noch erhöht werden. Dies würde zu einer Vergrößerung des Faktors  $N$  in Gleichung (2.34) und somit zu einer Verbesserung der Umwandlung führen. Die erzielte Umwandlung von 4.5 % ist für die Experimente jedoch absolut ausreichend, so dass auf eine Kühlung des Raman-Shifters verzichtet werden konnte.

### 3.1.6 Zeitstruktur und Messwerterfassung

#### Messwerterfassung

Zur Detektion der Ionensignale, war im Massendetektor ein MSP angebracht. Die von der MSP kommenden Signale wurden von einem digitalen Speicheroszilloskop (*LeCroy LT 342*, 500 MHz) ausgelesen, gemittelt (typischerweise über 50-500 Schüsse) und digitalisiert. Die Spektren wurden anschließend über eine GPIB-

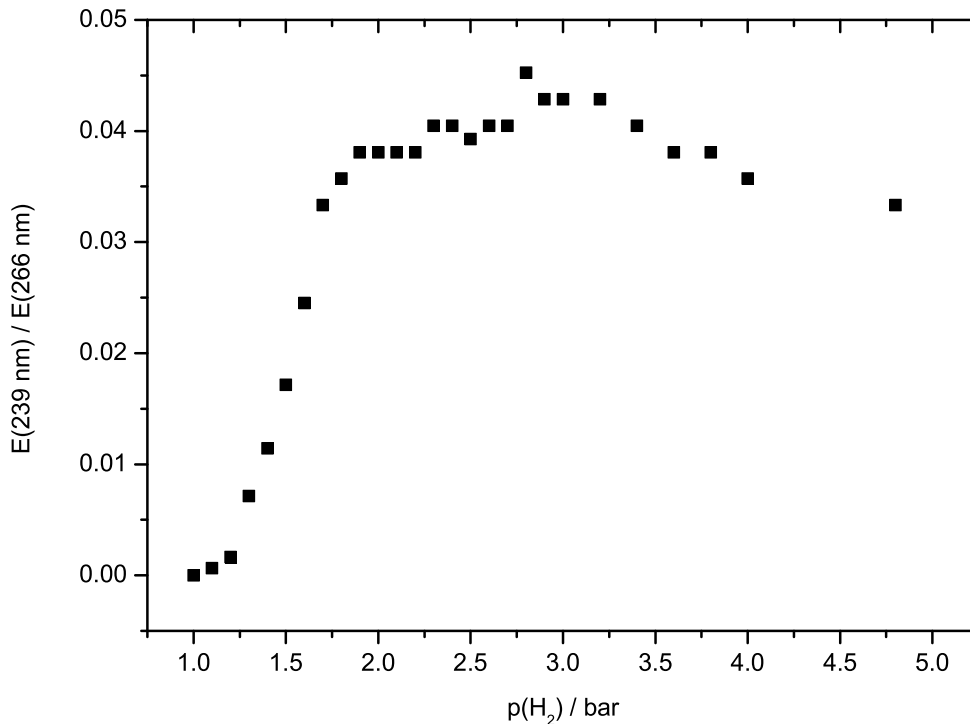


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Umwandlungseffizienz im Raman-Shifter vom Wasserstoffdruck

Schnittstelle an einen PC übertragen, wo sie mittels einiger selbstgeschriebener LabVIEW-Programme [109] weiterverarbeitet wurden. Diese steuerten auch den zeitlichen Ablauf des Experiments.

### Zeitstruktur

Die zeitliche Abstimmung zweier unabhängig voneinander arbeitender Lasersysteme, die Steuerung eines Pulsventils sowie das Abfragen der MSP mit dem Oszilloskop sind eine sehr komplexe Aufgabe, die mit Hilfe zweier Delaygeneratoren (*Stanford Research DG535*) bewerkstelligt wurde. Der schematische Aufbau der zeitlichen Steuerung ist in Abbildung 3.7 zu sehen.

Der erste Delaygenerator (DG535 (1)) wurde intern mit 10 Hz getriggert. Er übernahm damit die Steuerung des gesamten Experiments. Direkt daran angeschlossen waren der Pulsventiltreiber sowie der Pumplaser *Spectra Physics LAB 170*. Das Oszilloskop bekam seinen Trigger für den Start einer Messung ebenfalls vom DG535 (1). Der zweite Delaygenerator (DG535 (2)) erhielt sein Triggersignal von DG535 (1). Von ihm wurde der *Continuum Surelite I-10* angesteuert.



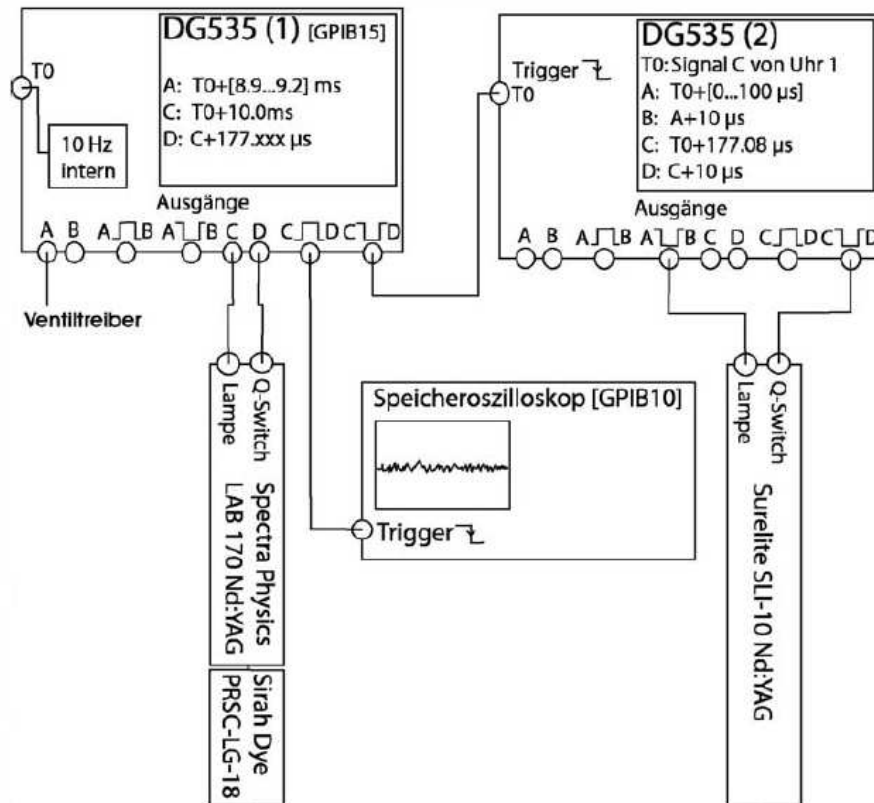


Abbildung 3.7: Zeitschaltplan des Experiments mit typischen Zeiten

Durch ein computergesteuertes Verschieben der Delayzeiten zwischen den beiden Lasersystemen wurde es möglich, Raten für den Wasserstoffverlust zu messen. Die Genauigkeit der Synchronisation lag dabei im Bereich von 2 ns. Die Halbwertsbreite der Fundamentalen des Surelight-Lasersystems liegt bei etwa 5 ns, die des Spectra Physics-Systems bei rund 10 ns. Diese Werte werden durch die verschiedenen Frequenzmodulationen noch kleiner, so dass man davon ausgehen kann, dass die schnellste noch messbare Rate bei  $2\text{-}4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  liegt.

## 3.2 Synchrotron-Strahlung

Um z.B. Auftretensenergien bestimmen zu können, wäre es ideal, wenn man eine über einen großen Energiebereich im VUV durchstimmbare Strahlungsquelle zur Verfügung hätte. Typische Auftretensenergien liegen in einem Bereich von 10–18 eV. Zwar kann man in diesen Energiebereich auch durch Frequenzmischung (siehe dazu auch Abschnitt 2.4 auf Seite 25) vorstoßen, sogar bis zu 19 eV erreichen [110], jedoch ist man dabei auf einen Durchstimmbereich von ungefähr 0.1–0.2 eV beschränkt. Dies würde jedoch einen erheblichen experimentellen Auf-

wand bedeuten, da man immer wieder den Farbstoff des Farbstofflasers wechseln müsste.

Es gibt jedoch Einrichtungen, die eine über einen breiten UV-Bereich durchstimmbare Strahlung bieten: Speicherringe<sup>†</sup>. Leider kann man sie aufgrund ihrer hohen Schusswiederholungsraten von typischerweise mehreren MHz nicht sehr einfach mit gepulsten Radikalquellen kombinieren. Deswegen beschränken sich Radikalexperimente an Synchrotronen auf wenige, reaktive Spezies, wie etwa das SO- [111], das CS- [112], das  $O_2(a^1\Delta_g)$ - [113], das OH-Radikal [114] oder das 2-Propenylsystem [115].

Eine der Hauptaufgaben war es also, die Radikal- und die UV-Lichtquelle zusammenzubringen und zu schauen, ob es überhaupt möglich ist, diese Kombination auf die von uns zu untersuchenden Systeme anzuwenden.

### 3.2.1 Aufbau einer Synchrotronstrahlungsquelle

Um einen besseren Überblick über die Funktionsweise einer Synchrotronstrahlungseinrichtung zu bekommen, wird empfohlen, sich mit weitergehender Literatur, wie etwa [116] oder [117], zu beschäftigen.

Körper, die man auf eine Kreisbahn zwingt, erfahren eine permanente Beschleunigung senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung. Geladene Teilchen, etwa Elektronen, die solch eine Beschleunigung erfahren und sich (mit relativistischer Geschwindigkeit) auf einer Kreisbahn bewegen, geben Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab. Diese nennt sich Synchrotronstrahlung. Sie besitzt einige charakteristische Eigenschaften, wie eine hohe Strahlungsintensität, eine starke, lineare Polarisation in der Bahnebene oder einen breiten, kontinuierlich durchstimmbaren Wellenlängenbereich. Sie stellt die stärkste kontinuierliche Strahlungsquelle im VUV-Bereich dar.

Der Hauptbestandteil eines Synchrotrons stellt ein Speicherring (storage ring) dar. Er wird so genannt, da sich in ihm Elektronen auf einer Kreisbahn bewegen und hier quasi gespeichert sind, während sie ihre Synchrotronstrahlung abgeben.

Die Elektronen hierzu werden zuerst in einem Vorbeschleuniger auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigt. Dieser ist das eigentliche Synchrotron. Am Super-ACO in Orsay wird diese Aufgabe von einem Linearbeschleuniger (LINAC, linear accelerator) übernommen. Eine Besonderheit hier ist, dass Elektronen beschleunigt werden, die anschließend von einem  $e^-$ -Wandler in Positronen umgewandelt werden, die dann im Speicherring kreisen.

Jedoch ist der Begriff Speicherring irreführend, da sich die Elektronen nicht auf einer Kreisbahn bewegen. Vielmehr stellt er ein Vieleck dar, am LURE ist dies ein Oktagon. An den Ecken sitzen Ablenkmagnete (bending magnets). Hier

---

<sup>†</sup>Aus historischen Gründen hat sich im allgemeinen Sprachgebrauch der Begriff Synchrotron als Synonym zu Speicherring durchgesetzt, obwohl das eigentliche Synchrotron nur der Elektronenvorbeschleuniger ist.

sind auch die Stellen zu finden, an denen die Elektronen eine Beschleunigung erfahren und somit Synchrotronstrahlung aussenden.

Die Elektronen zirkulieren viele Stunden lang im Speicherring und geben dabei Synchrotronstrahlung ab. Dieser Verlust muss immer wieder ausgeglichen werden. Dazu werden Radiofrequenzstrahler benutzt. Sie beschleunigen den Strahl durch ein elektrisches Feld. Dieses Feld oszilliert mit einer Frequenz in der Größenordnung von 500 MHz. Elektronen werden nur dann beschleunigt, wenn sie zu einer bestimmten Zeit das Feld passieren. Aus diesem Grund werden Synchrotrone in gebunchtem Modus betrieben, d.h. die Elektronen kreisen nicht frei im Speicherring, sondern werden zu kleinen Paketen zusammengefasst. Der Abstand zwischen diesen bunches muss ein ganzzahliges Vielfaches der Radiofrequenz betragen. Ebenso muss auch der Umfang des Speicherrings dieser Bedingung genügen.

Das Super-ACO in Orsay kann in zwei unterschiedlichen Modi betrieben werden, nämlich dem Two-Bunch- und dem Multi-Bunch-Modus. Bei ersterem kreisen zwei Wellenpakete gleichzeitig im Speicherring, bei letzterem sind es 24. Die Elektronenpakete und somit auch die Synchrotronstrahlungspulse haben damit einen zeitlichen Abstand von 120 ns bzw. 10 ns.

Quadrupolmagnete werden in den geraden Stücken zwischen den Ablenkmagneten plaziert. Sie haben dieselbe Aufgabe wie Glaslinsen in der Optik, nämlich den Strahl zu fokussieren.

Die Synchrotronstrahlung, die an den Ablenkmagneten emittiert wird, entspricht nicht immer den Anforderungen der Benutzer. Um die geforderten Bedingungen (Photonenenergie, breitbandig, schmalbandig etc.) bereitzustellen, kann man zusätzliche Strahlungsquellen in Form von definierten Magnetfeldstrukturen (*insertion devices*) in die geraden Teilstücke der Elektronenbahn im Ring einbringen. Solche Magnete bestehen aus mehreren Polen mit unterschiedlicher Polarität, so dass sich die totale Ablenkung gerade aufhebt. Dies können z.B. sein (siehe Abbildung 3.8):

- Wiggler-Magnet: er besteht aus mehreren kleinen Ablenkmagneten abwechselnder Polarität. Durchfliegt ein Elektron den Wiggler-Magnet, wird es mehrfach abgelenkt und gibt dabei Energie in Form von Synchrotronstrahlung ab. Die einzelnen Strahlablänkungen sind sehr klein, summieren sich aber zu hoher Intensität.
- Undulator: auch dieser besteht aus mehreren Ablenkmagneten, die aber schwächer sind als im Wiggler. Die Strahlung an den einzelnen Polen interferiert konstruktiv miteinander. Somit wird die Strahlung in einen sehr kleinen Raumwinkel emittiert.

Die Strahlung, die von Wigglern und Undulatoren ausgeht, ist linear polarisiert. Um senkrecht zur Ringebene polarisiertes Licht zu erhalten, muss man die Magnetanordnung um  $90^\circ$  kippen.

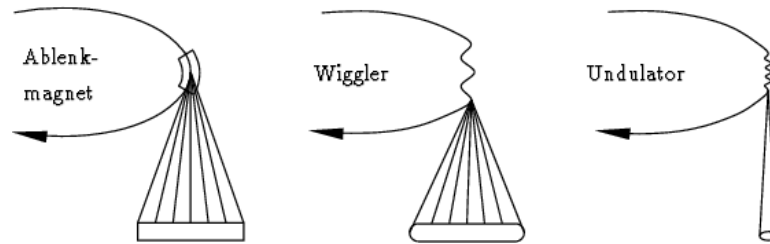


Abbildung 3.8: Emmissionsmuster verschiedener Ablenkmagneten (nach [118])

Die Synchrotronstrahlung hat sich in den letzten 25 Jahren zu einem wichtigen Werkzeug in der Physik und Chemie, aber auch in der Materialforschung, Medizin, Molekularbiologie und Geophysik entwickelt. Mit ihrer Hilfe ist es z.B. möglich,

- Röntgenfluoreszenzanalysen zur Elementanalyse von Materialien,
- Strukturuntersuchungen von Biomolekülen mit atomarer Auflösung,
- Röntgenkristallstrukturanalysen

durchzuführen.

Nachdem der Speicherring einmal mit Elektronen beschickt wurde, kreisen diese dort für mehrere Stunden. Sie geben Synchrotronstrahlung ab, wann immer sie sich durch ein Magnetfeld bewegen (und damit auf eine Kreisbahn gezwungen werden). Diese Strahlung wird über sogenannte Beamlines zu den eigentlichen Experimentalaufbauten geführt.

### 3.2.2 Die Beamline SU5

Die Experimente, bei denen Synchrotronstrahlung zum Einsatz kam, wurden alle am Super-ACO-Speicherring am LURE in Orsay an der Beamline SU5 durchgeführt. Sie ist eine der wenigen Beamlines auf der Welt (neben der Chemical Dynamics Beamline [119] an der Advanced Light Source (ALS) in Berkeley), an der man hochaufgelöste Experimente im niederenergetischen Bereich von 8-30 eV mit einem hohen Photonenfluss durchführen kann.

Der schematische Aufbau der Beamline SU5 ist in Abbildung 3.9 zu sehen.

Da die Beamline erst nachträglich eingefügt wurde, wurde sie aus Platzgründen in das Innere des Speicherrings verlegt. Der Undulator OPHELIE [121, 122] erzeugt die Synchrotronstrahlung, die über einen Spiegel (M1) zur Innenseite des Speicherrings umgelenkt wird.

Zuerst passiert der Strahl einen Gasfilter [123]. Dieser besteht im Prinzip nur aus einer Kammer, durch die ein Edelgas strömt. Der Gasfilter hat zwei Aufgaben:

- Zum einen soll er die höheren Harmonischen der gewählten Energie herausfiltern. Diese würden nämlich sonst den Gittermonochromator passieren.

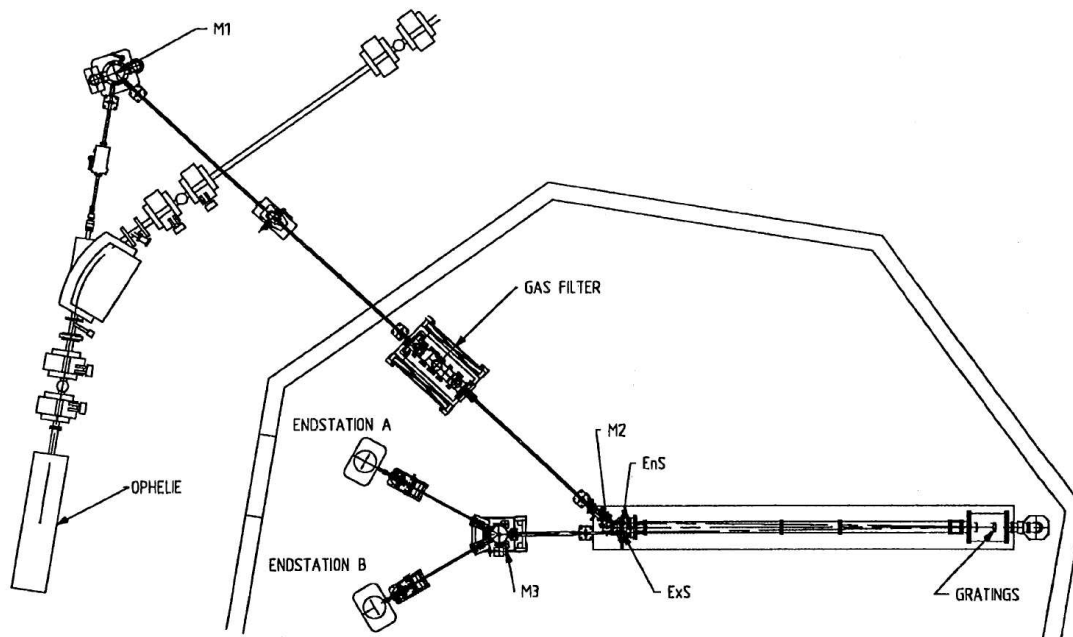


Abbildung 3.9: Die Beamline SU5 (aus [120])

- Zum anderen soll er verhindern, dass das Trägergas ionisiert wird, da sonst die herausgeschlagenen Elektronen die Messung verfälschen würden.

Der Gasfilter wurde im Bereich bis 15 eV mit Argon betrieben, darüber mit Neon. Dies wurde notwendig, da Argon in diesem Bereich zu stark absorbiert.

Das Herzstück der Beamline bildet ein Off-plane Eagle Normal Incidence Monochromator (NIM) [124, 125] mit einer fokalen Länge von 6.65 m. Er kann mit zwei verschiedenen Gittern betrieben werden (2400 und 4300 l/mm). Dieses Setup stellt einen guten Kompromiss zwischen hoher spektraler Auflösung und hohem Photonenfluss dar. Dieser liegt in einem Bereich von  $10^{10} - 10^{11}$  Photonen/s in einer Bandbreite  $\lambda/\Delta\lambda = 50000$ .

Vom Monochromator aus wird die Strahlung über den Spiegel M3 zur Experimentalstation, in Abbildung 3.9 als "Endstation A" bezeichnet, weitergeleitet.

### 3.2.3 Die Vakuumkammer und das Spektrometer SAPHIRS

Die verwendete Vakuumkammer ist in Abbildung 3.10 zu sehen.

An der rechten Seite der Expansionskammer (1) wurde der Flansch mit unserer Radikalquelle (5; siehe Abschnitt 3.1.2) angebracht. Durch den Skimmer (6) gelangt der Molekularstrahl in die Hauptkammer (2), wo das Spektrometer (7) angebracht ist. Die Synchrotronstrahlung (8) trifft dort im rechten Winkel auf den Molekularstrahl. An beiden Kammern sind mehrere Turbopumpen (9) mit einer Leistung von je 1000 l/s angebracht.

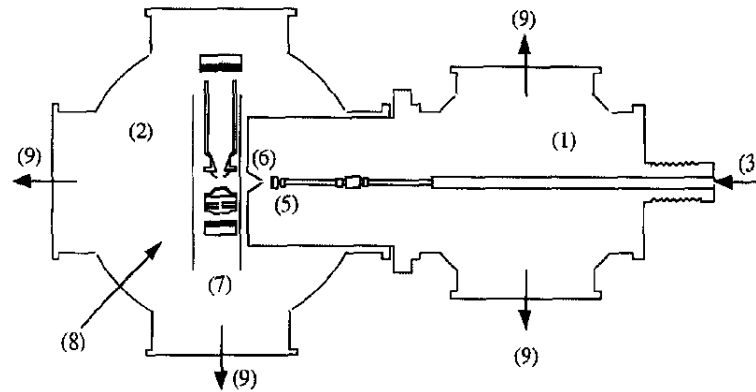


Abbildung 3.10: Vakuumkammer in Orsay (nach [126]; Erläuterungen im Text)

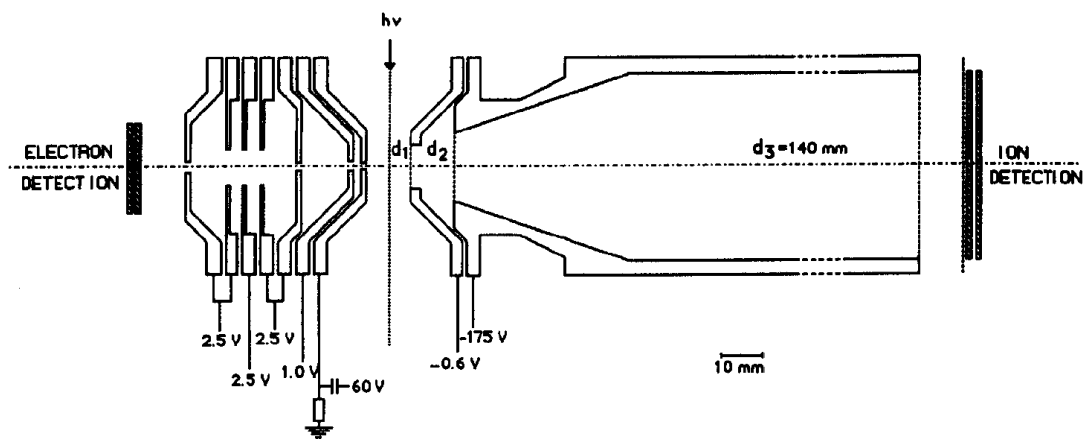


Abbildung 3.11: Spektrometer SAPHIRS (aus [128])

Der Photonenfluss wurde während der Messungen aufgezeichnet, indem die Fluoreszenz eines mit Natriumsalicylat beschichteten Fensters hinter der Hauptkammer gemessen wurde. Die aufgenommenen Spektren wurden hinterher auf dieses Signal normiert.

Das Spektrometer, das SAPHIRS (spectroscopie d'agrégats photo-ionisés par le rayonnement synchrotron) [126, 127] getauft wurde, ist in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt. Mit ihm ist es möglich, sogenannte threshold photoelectron photoion coincidence (TPEPICO)-Experimente durchzuführen (siehe dazu auch Abschnitt 2.8). Er besteht im Prinzip aus zwei Flugzeitspektrometern.

Photoelektronen werden durch ein schwaches, elektrisches Feld von 0.8 V/cm Richtung Elektronendetektor abgezogen. Da nur Schwellenelektronen von Interesse sind, also solche, ohne kinetische Energie, muss man eine Raum- und eine Zeitdiskriminierung durchführen.

Kinetische Elektronen breiten sich nach der Ionisation in alle Raumrichtungen aus. Legt man nun ein Abzugsfeld an und benutzt eine Blende (in unserem Fall

mit 2 mm Durchmesser), so können nur diejenigen Elektronen die Blende passieren, die auf der Achse Ionisationsort–Detektor geblieben sind. Um nun auch noch die Elektronen zu eliminieren, die sich auf den Detektor zu oder von ihm weg bewegt haben, führt man noch eine zeitliche Unterscheidung durch. Da sie unterschiedlich weit vom Detektor entfernt sind, werden ihre Flugzeiten ebenfalls unterschiedlich sein. Deswegen werden nur die Elektronen gezählt, die innerhalb einer 5 ns langen Zeitspanne um die theoretische Flugzeit herum ankommen.

Durch die räumliche und zeitliche Diskriminierung kann man Schwellenelektronen mit einer Genauigkeit von etwa 10 meV (FWHM) detektieren.

Um jedoch die Zeitdiskriminierung durchzuführen, muss das Synchrotron im Single-Bunch-Modus betrieben werden. Hierbei beträgt der zeitliche Abstand zwischen zwei Lichtpulsen 120 ns, was ausreicht, um ein Elektron zu detektieren. Im Multi-Bunch-Modus hingegen beträgt die Zeitspanne nur 10 ns; dies ist zu gering, da etwa 50 ns für die Elektronendetektion veranschlagt werden müssen.

Die Kationen werden von einem 54 V/cm starken Feld, das von dem Photoelektronensignal getriggert wird, in die Gegenrichtung abgezogen. Ihre Masse wird in einem Flugzeit-Massenspektrometer der Bauart nach Wiley und McLaren ermittelt und von einer Doppel-Microchannel-Plate detektiert. Das elektrische Feld in der zweiten Beschleunigungszone beträgt 165 V/cm. Die anschließende feldfreie Region ist 14 cm lang. Eine räumliche Diskriminierung wird durch ein Pinhole mit 1 cm Durchmesser vor dem Detektor erreicht.

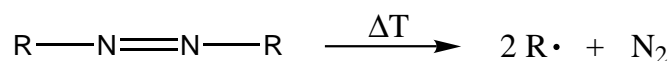
# Kapitel 4

## Synthese der Radikalvorläufer

Um Radikale untersuchen zu können, muss man von einer geeigneten Vorläuferverbindung ausgehen. Um ein optimales Ergebnis zu bekommen, sollte der Vorläufer mehrere Bedingungen erfüllen. Natürlich sollte er in ausreichender Menge und Reinheit vorliegen. Er sollte einen merklichen Dampfdruck besitzen, um die Überführung in die Gasphase zu erleichtern. Daher sind Flüssigkeiten besonders geeignet.

Desweiteren sollte der Vorläufer nicht zu stabil sein, damit er in der Pyrolysequelle (siehe Abschnitt 3.1.2) leicht in das Radikal überführt werden kann, aber nicht so labil, dass er sich vorher schon zersetzt. Die Pyrolyse sollte kontrolliert erfolgen, d.h. die entstehenden Fragmente sollten bekannt sein und nicht ihrerseits wieder als mögliche Quelle für Wasserstoff-Atome dienen.

Daher haben sich symmetrische Azoverbindungen am Praktikabelsten erwiesen. Die Azoalkane mit langkettigen Resten ( $n > 2$ ) sind bei Raumtemperatur flüssig und haben einen charakteristischen, fruchtartigen Eigengeruch, was auf einen hohen Dampfdruck hinweist. Bei der Pyrolyse zerfallen sie in zwei Alkylradikale und ein Stickstoffmolekül, das energetisch stark begünstigt ist, sich inert verhält und zur Kalibrierung der Massenspektren verwendet werden kann.



Da jedoch nur das Azo-*tert*-butan käuflich erhältlich ist, mussten die übrigen Azobutan- und -propanisomere auf synthetischem Wege hergestellt werden.

### 4.1 Synthesewege zur Herstellung von Azoalkanen

Eine gute Ausgangsbasis für die Synthese von symmetrischen Azoalkanen stellen die entsprechenden Alkylsulfamide, also die Diamide der Schwefelsäure, dar. Die möglichen Synthesewege sind in Abbildung 4.1 dargestellt [129].



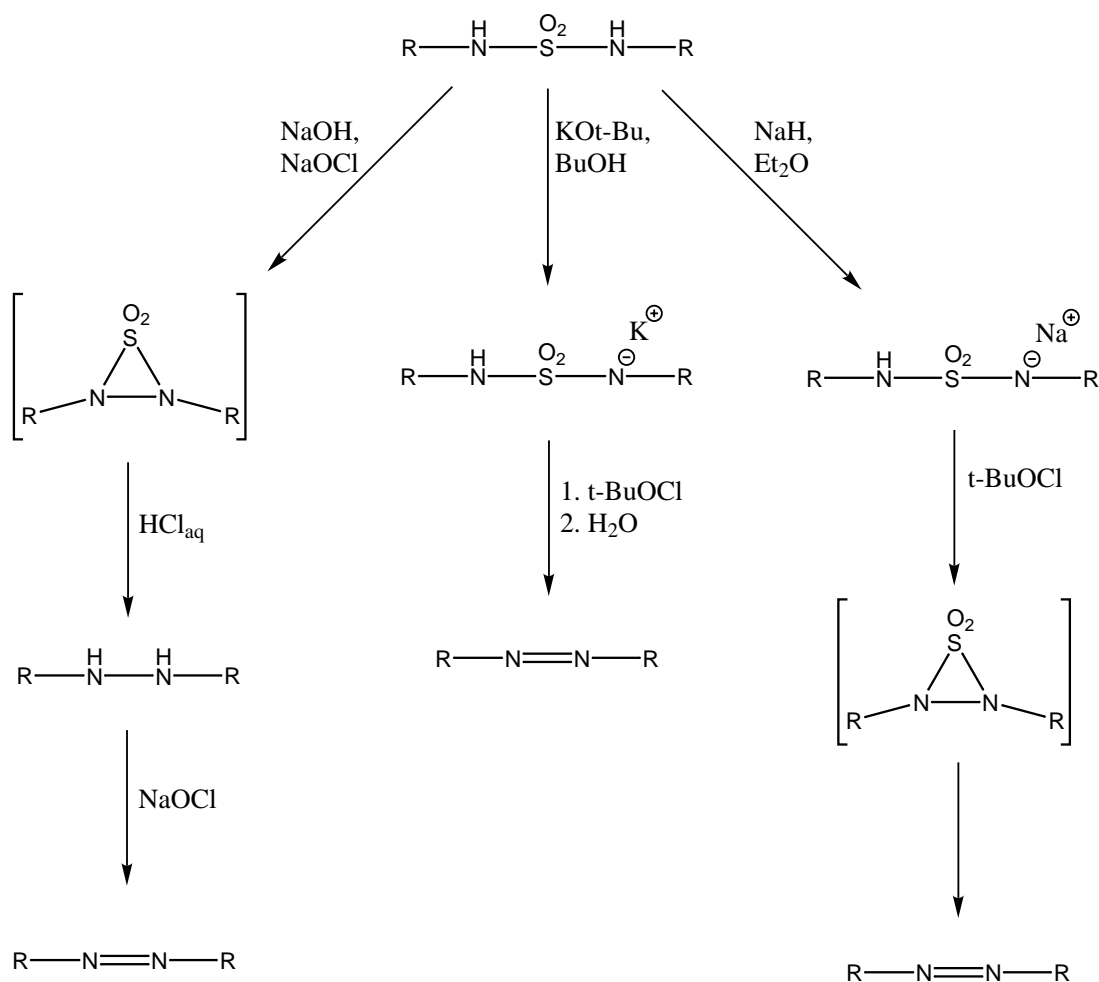


Abbildung 4.1: Mögliche Wege zur Herstellung von Azoalkanen ausgehend vom Alkylsulfamid

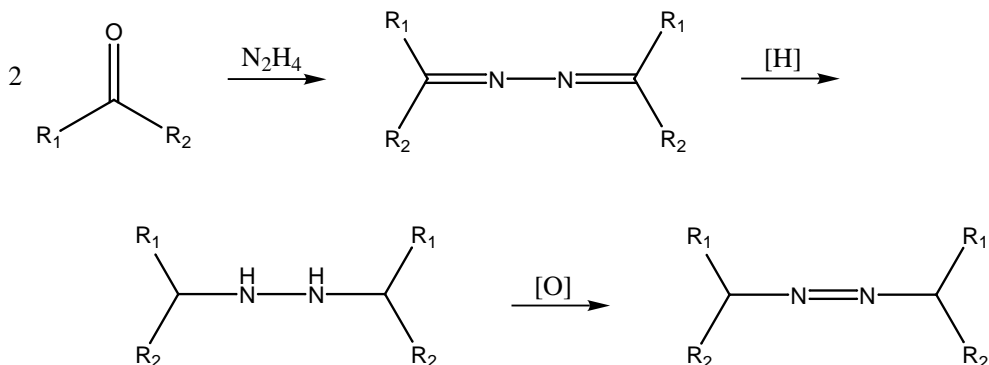
Die Azoalkane sind zum einen über basische Oxidation mit Natriumhypochlorit zugänglich (linke Spalte in Abbildung 4.1). Über die zyklischen Sulfamide, die dabei entstehen, aber nicht isolierbar sind, gelangt man zu den Hydrazinen und nach einer weiteren Oxidation zu den Azoverbindungen [130]. Mit dieser Methode sind eine ganze Reihe höherer Azoalkane zugänglich, für kurzkettige, reaktivere sind die Reaktionsbedingungen jedoch zu extrem.

Ganz ähnlich verläuft die Umsetzung der Sulfamide mit Kalium-*tert*-butanolat als Base und *tert*-Butylhypochlorit als Oxidationsmittel (mittlere Spalte in Abbildung 4.1). Hierbei gelangt man über die Kaliumsalze der Sulfamide zu den Azoverbindungen [129].

Alternativ kann man auch Natriumhydrid als Base und *tert*-Butylhypochlorit als Oxidationsmittel verwenden (rechte Spalte in Abbildung 4.1). Man gelangt dann über die Natriumsalze der Sulfamide und die zyklischen Sulfamidderivate zu den Azoverbindungen [129].

Es besteht auch die Möglichkeit, die Azoverbindungen auf elektrochemischem Wege durch anodische Oxidation der Anionen der  $N,N'$ -Dialkylsulfamide herzustellen [131].

Ausgehend von den Ketonen besteht die Möglichkeit, mit Hydrazin zu den entsprechenden Hydrazonen zu gelangen. Eine anschließende Reduktion der Doppelbindung liefert die Hydrazine, ehe sie zu den Azoverbindungen oxidiert werden. Diese Methode ist jedoch auf den Einsatz aromatischer Ketone beschränkt [132].



Schlussendlich sind die Azoverbindungen auch über die oxidative Kopplung der entsprechenden Amine mit Jodpentafluorid zugänglich [129, 133, 134, 135]. Diese Methode ist aber aufgrund der schwierigen Aufbereitung, den meist geringen Ausbeuten, der Beschränkung auf symmetrische Azoalkane mit tertiären Alkylgruppen und der im Laufe der Reaktion entstehenden Flussssäure weniger zu empfehlen.

Wenn auch alle geschilderten Methoden geeignet sind zur Herstellung symmetrischer Azoalkane, so hat sich doch die basische Oxidation der  $N,N'$ -Alkylsulfamide mit Natriumhypochlorit als die praktikabelste herausgestellt, da sie vom Apparativen her wenig aufwändig ist, aber dennoch bei zwar nicht sehr hohen Ausbeuten in ausreichender Menge die Azoverbindung liefert. Mit ihr sind alle benötigten Azoalkane zugänglich.

## Kapitel 5

# Dissoziative Photoionisation von Kohlenwasserstoff-Radikalen

Kohlenwasserstoff-Radikale sind wichtige Intermediate in reaktiven Umgebungen, wie z.B. in Flammen [136] oder im interstellaren Raum [7]. Sie kommen zwar auch als Zwischenverbindungen bei vielen chemischen Reaktionen in Lösung vor, da sie dort jedoch durch Lösemittelmoleküle stabilisiert werden, hier jedoch die Photochemie einzelner Radikale im Molekularstrahl untersucht wird, soll dieser Aspekt einmal außen vor gelassen werden.

Die im Weltraum vorhandenen Radikale werden durch die hochenergetische kosmische Strahlung ionisiert. Sie spielen eine wichtige Rolle in der Chemie interstellarer Wolken, wo sie in großer Zahl auftreten, sowie bei der Bildung von organischen Molekülen [6]. Die Untersuchung der dissoziativen Photoionisation von Kohlenwasserstoff-Radikalen wird daher das Verständnis von Ionen-Molekül-Reaktionen in dieser Umgebung vergrößern.

Die Kationen von Kohlenwasserstoff-Radikalen tragen darüber hinaus auch zur Ionen-Molekül-Chemie in den Ionosphären der äußeren Planeten und ihrer Monde bei. Ein aktuelles Beispiel ist der Mond Titan [137, 138, 139]. Im vergangenen Jahr hat die CASSINI-HUYGENS-Sonde [140] den größten Trabanten des Saturn erreicht. Die CASSINI-Sonde untersuchte während eines Vorbeiflugs an Titan mit einem *Ion and Neutral Mass Spectrometer* (INMS) die oberen Schichten der Atmosphäre in einer Höhe von 1100–1300 km. Das gewonnene Massenspektrum ist in Abbildung 5.1 abgebildet. Demnach kommen dort in überraschend hohen Konzentrationen Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen größer 3 vor. Bislang war man davon ausgegangen, dass dort in erster Linie Methan und Ethan vorkommen, die länger-kettigen Kohlenwasserstoff hingegen kondensieren und abregnen.

In Flammen spielen besonders die C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe eine besondere Rolle, da sie durch Dimerisierung zur Bildung von Benzol und anderen C<sub>6</sub>-Einheiten beitragen, die der Ausgangspunkt für das Wachstum polyzyklischer, aromatischer Kohlenwasserstoffe sind.

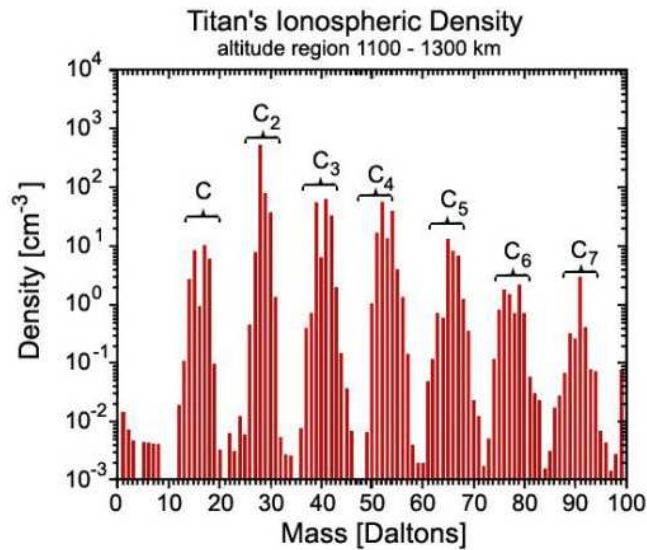


Abbildung 5.1: Massenspektrum der Titan-Ionosphäre in einer Höhe von 1100–1300 km (aus [141])

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, war es eine der Hauptaufgaben im Vorfeld der eigentlichen Experimente, die beiden Systeme Synchrotronstrahlung und gepulste Radikalquelle zusammenzubringen. Für die meisten Radikale, die bislang untersucht wurden, liegen lediglich Photoionisations-Effizienzkurven (PIE) vor. Mit dem Spektrometer SAPHIRS ist es hingegen möglich, Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenzexperimente durchzuführen und somit Photoelektronenspektren (PES) aufzunehmen, die zusätzliche Energieinformation bezüglich der Photochemie im VUV liefern [142].

Es wurde die dissoziative Photoionisation des Allyl-, des Propargyl- und des Ethylradikals untersucht. Ausgehend vom jeweiligen Halogenid sind sie einfach herzustellen. Es wurden Photoelektronenspektren bzw. Photoionisationseffizienzkurven aufgenommen und daraus die Ionisierungsenergie bestimmt. Darüber hinaus wurde das Dissoziationsverhalten der Kationen in Abhängigkeit von ihrer inneren Energie untersucht. Begleitend dazu wurden *ab initio*-Rechnungen durchgeführt, die die gewonnenen Daten stützen sollen.

## 5.1 Kalibrierung der Anlage

### 5.1.1 Energiekalibrierung

Um die Energieangaben, die der Monochromator liefert, zu kalibrieren, kann man sich zunutze machen, dass die Autoionisationsresonanzen des Trägergases Argon sehr genau bekannt sind. Dazu muss man kurzzeitig den Argon-Gasfilter vor dem

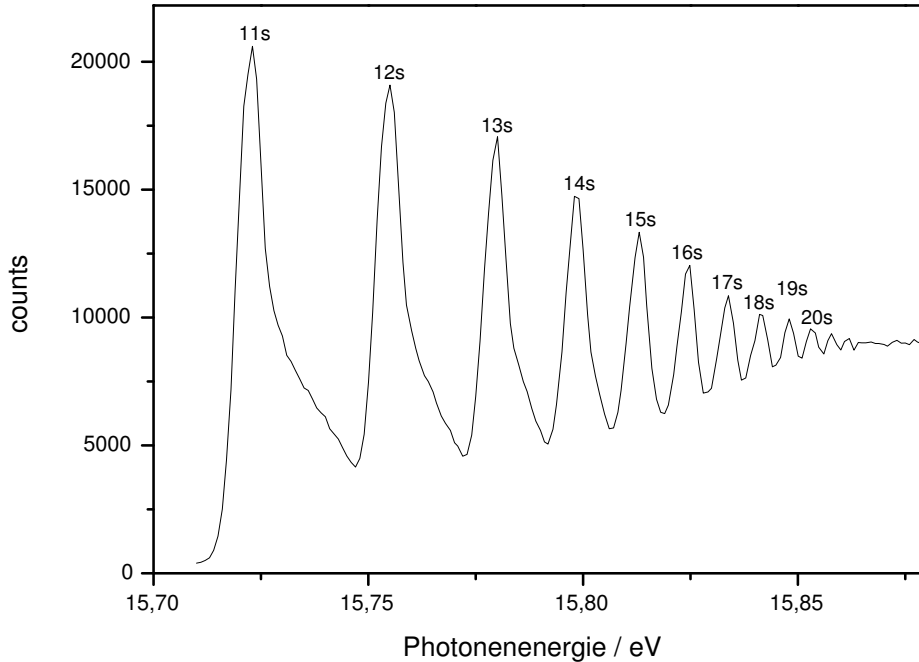


Abbildung 5.2: Autoionisationsspektrum von Argon

Monochromator, der gerade diese Resonanzen heraus filtern soll, außer Kraft setzen. Des Weiteren muss beachtet werden, dass diese Energiekalibrierung nur im 24-bunch-Modus funktioniert.

Der  $^2P$ -Ionengrundzustand des Argons spaltet durch Spin-Bahn-Kopplung in den  $^2P_{3/2}$ - bei 15.760 eV und den  $^2P_{1/2}$ -Zustand bei 15.937 eV auf [143]. Dabei konvergieren zwei Serien von Rydbergzuständen, nämlich die  $ns$ - und die  $nd$ -Rydbergserie, zum  $^2P_{1/2}$ -Zustand [144].\* Ein Vergleich der gemessenen Autoionisationspeaks mit den tabellierten Werten liefert den Betrag, um den die Energieangaben des Monochromators korrigiert werden müssen.

In Abbildung 5.2 ist ein typisches Autoionisationsspektrum des Argons dargestellt. Hieraus wurden die Energiewerte der einzelnen Zustände ausgelesen und mit den tabellierten Literaturwerten verglichen. Diese sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Es lässt sich ablesen, dass die Energieangaben, die das Synchrotron in diesem Beispiel liefert, um 42 meV rot verschoben sind. Diese Messung wurde während

---

\*Die  $np$ -Serie konvergiert zwar ebenfalls zu diesem Zustand, ist jedoch optisch nicht anregbar, da sie verboten ist.

Zustand	Literatur / eV	gemessen / eV
$(^2P_{3/2})$ 11s	15.76393	15.72302
$(^2P_{3/2})$ 12s	15.79729	15.75505
$(^2P_{3/2})$ 13s	15.82185	15.78006
$(^2P_{3/2})$ 14s	15.84047	15.79799
$(^2P_{3/2})$ 15s	15.85492	15.81307
$(^2P_{3/2})$ 16s	15.86639	15.82485
$(^2P_{3/2})$ 17s	15.87556	15.83383
$(^2P_{3/2})$ 18s	15.88308	15.84108
$(^2P_{3/2})$ 19s	15.88930	15.84800
$(^2P_{3/2})$ 20s	15.89452	15.85296

Tabelle 5.1: gemessene Werte und Literaturdaten der Autoionisationslinien des Argons

der mehrwöchigen Messphasen regelmäßig durchgeführt. Die im nachfolgenden angegebenen Energiewerte wurden alle um den entsprechenden Betrag korrigiert.

### 5.1.2 Elektronentransmissionsfunktion

Alle Ereignisse, die zwischen den beiden Zuständen  $^2P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$  auftreten, führen zu Argon-Kationen im  $^2P_{3/2}$ -Zustand. Jedoch ist die Ionenzählrate nicht konstant, da es zu Interferenzen zwischen dem direkten Ionisationskanal und den Autoionisationskanälen der  $ns$ - und  $nd$ -Serien kommt. In Abbildung 5.3 ist ein Autoionisationsspektrum von Argon mit den Ionen- (gestrichelte Linie) und Elektronenzählraten (gepunktete Linie) dargestellt.

Das vom Ionendetektor gemessene Ionensignal ist im gesamten betrachteten Photonenenergiebereich proportional zur Gesamtzahl der vorhandenen Ionen. Da Ionen und Elektronen in Koinzidenz zueinander entstehen, ist auch die gesamte Elektronenzahl proportional zum gemessenen Ionensignal. Die Zahl der im Elektronendetektor detektierten Elektronen ist dazu jedoch nicht proportional, da er so ausgelegt ist, in erster Linie Schwellenelektronen, also solche ohne kinetische Energie zu detektieren. Die durch die Autoionisationsprozesse entstehenden Elektronen besitzen jedoch kinetische Energie, werden also nicht detektiert. Daher muss das Elektronensignal durch die Gesamtzahl der Ionisationsereignisse, also das Ionensignal, dividiert werden, um es auf die Zahl der Gesamt Ereignisse zu normieren. Die resultierende Elektronentransmissionsfunktion, oder einfacher Instrumentenfunktion genannt, ist in Abbildung 5.3 als durchgezogene Linie dargestellt.

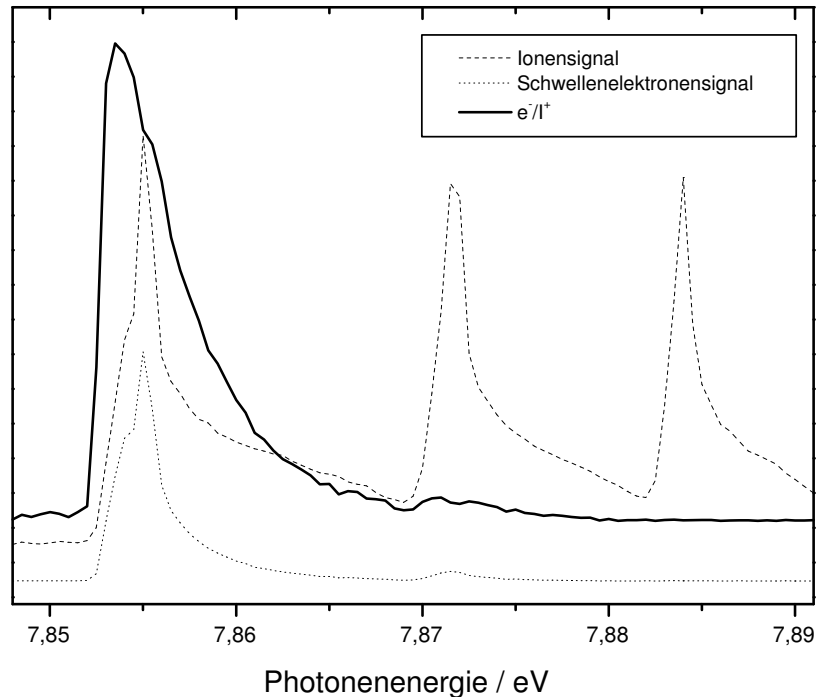


Abbildung 5.3: Autoionisationsspektrum von Argon; es sind die Ionen- (gestrichelte Linie) und Elektronenzählraten (gepunktete Linie) sowie der Quotient der beiden,  $e^-/I^+$ , die Elektronentransmissionsfunktion (durchgezogene Linie), dargestellt.

### 5.1.3 Der Photonenfluss

In Abbildung 5.2 wurde das Autoionisationsspektrum von Argon gezeigt. Dieses wurde über einen Photonenenergiebereich von ungefähr 0.25 eV aufgenommen. In Abbildung 5.4 ist noch einmal dasselbe Spektrum dargestellt, diesmal jedoch zusammen mit dem Photonenfluss, der mittels eines Goldgitters gemessen wurde. Dieses Gitter ist hinter dem Spiegel M3 (vergleiche dazu Abbildung 3.9) angebracht.

Wie man sieht, ist der Photonenfluss nicht unabhängig von der Photonenenergie. Über einen Bereich von 0.25 eV ist der Photonenfluss um rund 6 % gestiegen. Dies muss in den gemessenen Photoelektronenspektren berücksichtigt werden, indem das Spektrum auf den Fluss normiert wird.

Dies hat aber auch Auswirkungen auf die Messungen der dissoziativen Photoionisation, die sich über einen Bereich von mehreren eV erstrecken. Wie der

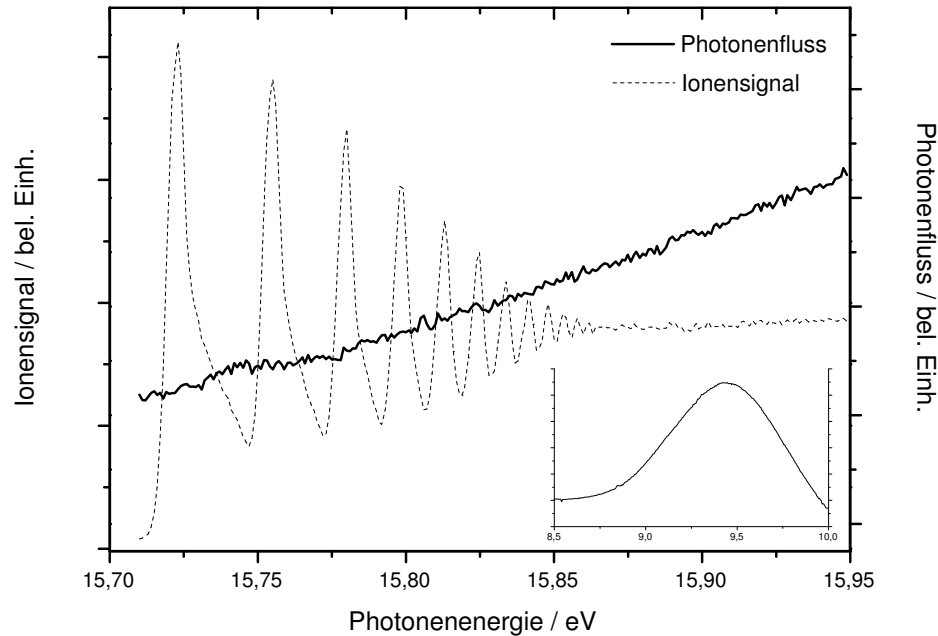


Abbildung 5.4: Autoionisationsspektrum von Argon (gestrichelte Linie), zusätzlich wurde der während der Messung registrierte Photonenfluss eingezeichnet (durchgezogene Linie). In dem Inset rechts unten ist der Verlauf des Photonenflusses über einen Bereich von 1.5 eV verdeutlicht.

Verlauf des Photonenflusses über einen größeren Energiebereich aussieht, ist in dem Inset in Abbildung 5.4, rechts unten, dargestellt. Hier kommt es zu drastischen Veränderungen im Photonenfluss. Dies ist darauf zurückzuführen, dass aus dem Speicherring die Synchrotronstrahlung radial abgegeben wird und der Undulator nur jeweils einen relativ kleinen Winkelbereich daraus selektiert. Möchte man in einen anderen Photonenenergiebereich wechseln, so muss erst der Undulator in eine andere Stellung gebracht werden. Mehr Informationen hierzu finden sich in Ref. [121].

#### 5.1.4 Das Pulsprofil der Radikalquelle

Am Synchrotron in Orsay wurde das Profil eines Gaspulses unserer Pyrolysequelle aufgenommen. Das Pulsventil wurde dabei mit seiner maximalen Wiederholrate von 110 Hz betrieben, dementsprechend beträgt die Zeit zwischen zwei Gaspulsen etwa 9 ms. Als Testsubstanz wurde Argon verwendet, das Synchrotron lieferte eine Photonenenergie von 15.76 eV, was der Ionisierungsenergie des Argon ent-



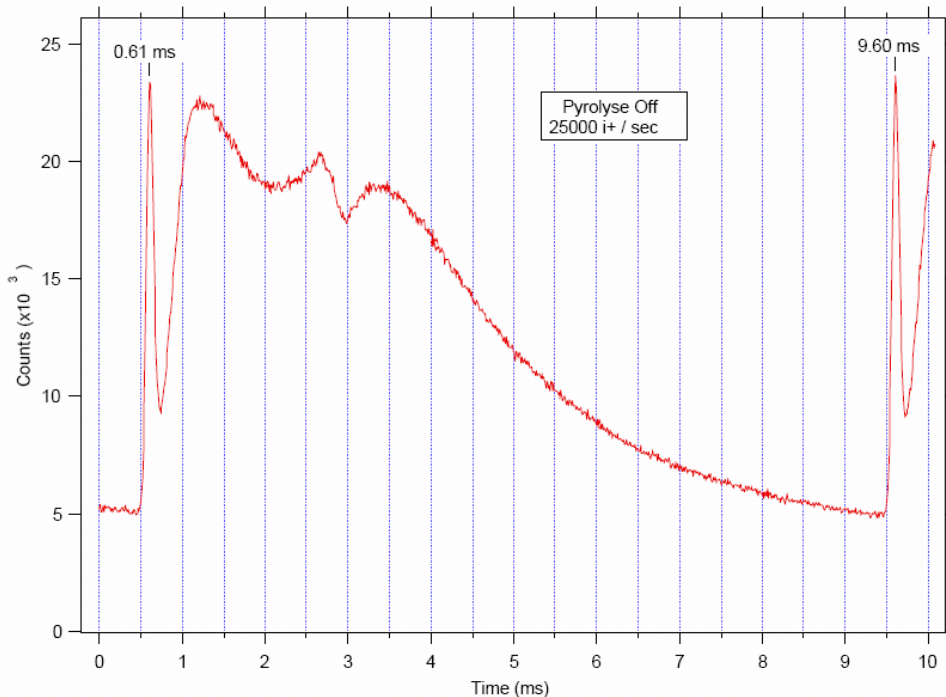


Abbildung 5.5: Das Pulsprofil der Pyrolysequelle (mein Dank geht an Christian Alcaraz, der die Abbildung zur Verfügung gestellt hat).

spricht. Es wurden sämtliche Ionen registriert und jeweils in  $10 \mu\text{s}$ -Zeitintervallen aufaddiert. Das resultierende Pulsprofil ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

Im normalen Betrieb, also gekoppelt an ein 10 Hz-Lasersystem und bei ausgeschalteter Pyrolyse, würde die Öffnungsdauer des Pulsventils so gewählt werden, dass sie gerade die erste, schmale Spitze umfasst. Dies würde einer Öffnungsdauer von etwa  $100 \mu\text{s}$  entsprechen, was vollkommen ausreichend ist, da sich im hinteren Teil des Gaspulses die Wahrscheinlichkeit von unerwünschten bimolekularen Nebenreaktionen erhöht. Bei eingeschalteter Pyrolyse hingegen spielen thermische Effekte eine Rolle, da die Distanz zwischen Ventil und Pyrolysezone lediglich 3-4 cm beträgt und die entstehende Wärme über das Vakuum nicht abgegeben werden kann. Es kann also zu Verformungen des Poppets kommen, so dass man bei eingeschalteter Pyrolyse eine Öffnungsdauer von rund 50 ms ansetzen muss.

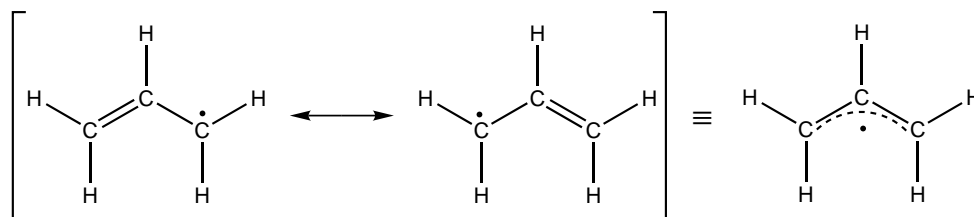
Etwas anders geartet waren die Experimente am Synchrotron in Orsay. Da hier aufgrund der geringen Zählraten und der deutlich höheren Frequenz der Lichtpulse auf eine Maximierung des Ionensignals Wert gelegt werden musste, wurde das Pulsventil mit der maximal möglichen Frequenz von 110 Hz betrieben. Daneben wurde auch die Öffnungsdauer des Pulsventils verlängert, so dass im Molekularstrahl mehr Moleküle vorlagen. Eine unerwünschte Nebenerscheinung dabei ist, dass das Poppet nicht mehr richtig schließt und es zu gedämpften Nachschwingungen kommt, wie sie in Abbildung 5.5 gut zu erkennen sind.

Um die Zählrate noch weiter zu erhöhen, wurde für einen Teil der Experimente der Poppet komplett ausgebaut, so dass es zu einer Dauerstrichexpansion kam. Dadurch konnte es zwar zu keiner Überschallexpansion des Molekularstrahls mehr kommen inklusive deren temperatursenkenden Effekte, dies wurde jedoch aufgrund der sehr geringen Zählraten in Kauf genommen.

## 5.2 Allyl

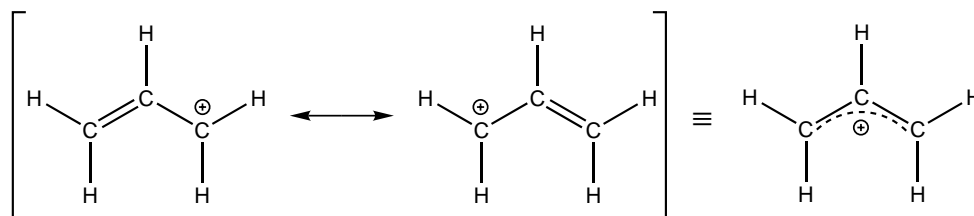
Das Allyl-Radikal spielt als Intermediat in propan-, butan- oder acetylenreichen Flammen eine Rolle [145, 146]. Es ist daher anzunehmen, dass Allyl-Radikale, die durch die unvollständige Verbrennung von Treibstoff entstehen, auch als Intermediate in der Troposphärenchemie von Bedeutung sind [147]. Auch in der Chemie des interstellaren Raumes scheint es eine Rolle zu spielen [148].

Das Allyl-Radikal  $C_3H_5$  ist planar und besitzt eine  $C_{2v}$ -Symmetrie. Dies konnte sowohl durch Elektronenspinresonanz [149] und IR-Diodenlaserspektroskopie [150, 151, 152], als auch durch *ab initio*-Rechnungen [153] bestätigt werden. Es ist das kleinste Molekül mit einem konjugierten  $\pi$ -System:



daher ist es ein wichtiges Modellsystem in der Molekülorbital-Theorie. Die Resonanzenergie wurde zu  $10.2 \pm 1.4$  kcal/mol ermittelt [154]. Aus diesem Grund ist das Allyl-Radikal eines der am besten untersuchten Kohlenwasserstoffradikale überhaupt. Eine gute Übersicht über das Allyl-Radikal bietet Ref. [155].

Anders sieht dies für den kationischen Zustand aus, der bislang nur sehr schlecht charakterisiert wurde. Auch dieser ist planar, besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie und lässt sich im Rahmen zweier mesomerer Grenzstrukturen beschreiben:



Die Ionisierungsenergie wurde 1978 per Photoelektronenspektroskopie zu 8.13 eV [156] bestimmt und per Extrapolation der *ns*-Rydbergserie zu 8.133 eV [157] bestätigt, spätere Messungen ergaben aber etwas höhere Werte von 8.15 eV [158]

bzw. 8.153 eV [159]. Die Schwingungsfrequenzen im Kation wurden zwar bereits per *ab initio*-Rechnungen ermittelt [159], jedoch konnten sie noch nicht alle experimentell bestätigt werden [158, 159].

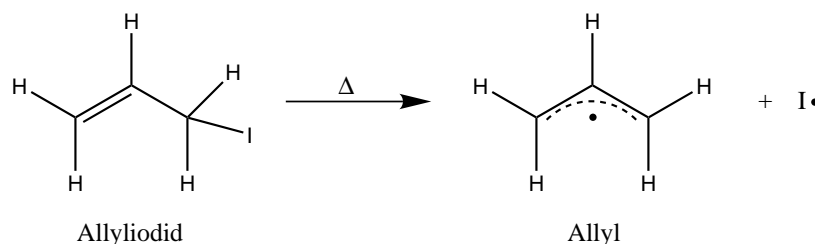
### 5.2.1 Vorläufer des Allyls

Um die Möglichkeit zu haben, in den gemessenen Daten Artefakte, die vom Vorläufer stammen, zu identifizieren, ist es wünschenswert, mehrere Vorläufer zur Auswahl zu haben. Im Falle des Allyls wurden Experimente mit Allyliodid sowie mit 1,5-Hexadien als Vorläufer unternommen. Beide Moleküle haben ihre Vor- und Nachteile.

#### Allyliodid als Vorläufer

Es wurde kommerziell erhältliches Allyliodid mit einer Reinheit von 98 % verwendet.

Die Pyrolyse von Allyliodid liefert das Allyl- sowie ein Iodradikal:



In Abbildung 5.6 sind typische Massenspektren des Allyliodid bei ein- und ausgeschalteter Pyrolyse dargestellt. Leider wurden keine Massenspektren bei genau gleicher Photonenenergie aufgenommen; in dem Energieintervall 9.5-9.9 eV laufen jedoch keine Prozesse ab, die die Vergleichbarkeit beeinträchtigen würden.

Die Ionisierungsenergie des Allyliodid beträgt rund 9.3 eV,<sup>†</sup> was mit verschiedenen Messmethoden von unterschiedlichen Gruppen übereinstimmend bestätigt wurde [161, 162, 163]. Bei ausgeschalteter Pyrolyse ist oberhalb der IE von Allyliodid lediglich der Vorläufer zu sehen ( $m/z = 168$ ). Wird die Pyrolyse eingeschaltet, so zerfällt das Allyliodid fast vollständig. Neben dem Allyl ( $m/z = 41$ ) ist jedoch nicht das Iodradikal ( $m/z = 127$ ) zu sehen, da es eine Ionisierungsenergie von 10.45 eV besitzt, bei einer Photonenenergie von 9.9 eV also noch nicht beobachtet werden kann. Stattdessen ist ein sehr starkes Signal des Iodmoleküls ( $m/z = 254$ ) zu beobachten, das eine Ionisierungsenergie von 9.3 eV besitzt. Bei

<sup>†</sup>Alle in diesem und dem nächsten Kapitel aufgeführten thermochemischen Daten, Ionisierungs- und Auftrettsenergien wurden, sofern nicht anders vermerkt, dem NIST Chemistry WebBook [160] entnommen.

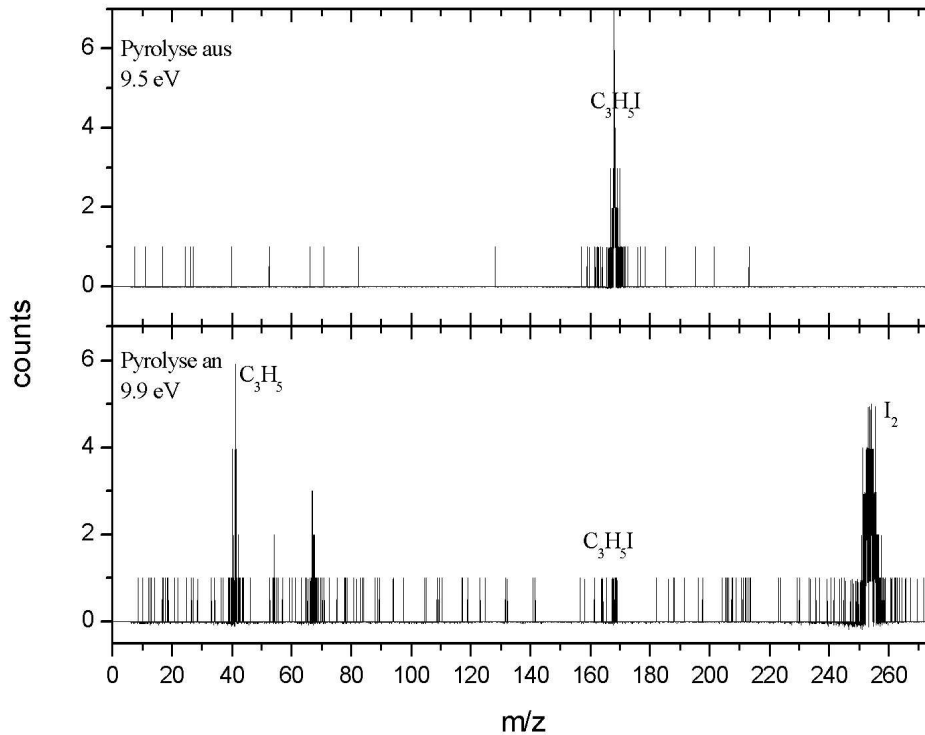
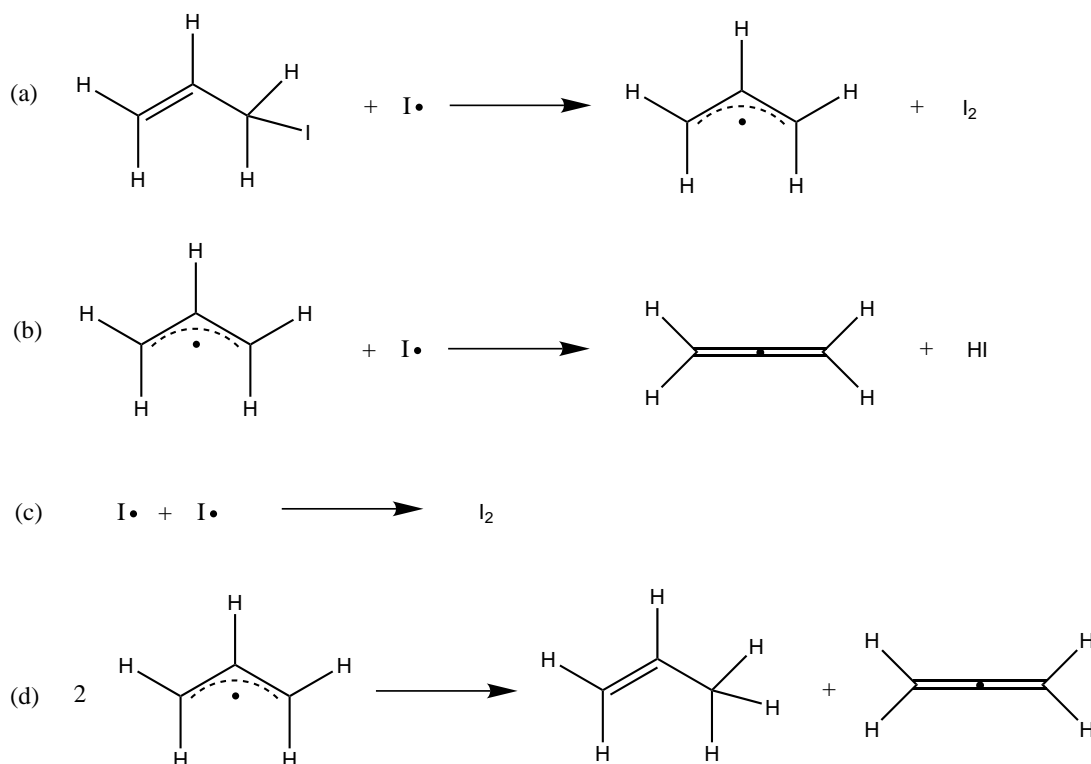


Abbildung 5.6: Typische Massenspektren des Allyliodid mit ausgeschalteter (oben) und eingeschalteter Pyrolyse (unten) bei einer Photonenenergie von 9.5 eV und einer Messdauer von 600 s (oben) bzw. 9.9 eV und 1200 s (unten).

höheren Photonenenergien lässt sich aber sehr wohl das Iodradikal nachweisen, zusammen mit dem Iodwasserstoff, HI ( $m/z = 128$ ), dessen IE 10.39 eV beträgt.  $I_2$  und HI sind unerwünschte Nebenprodukte, die durch bimolekulare Reaktionen in der Pyrolysedüse entstehen und sich leider nicht vermeiden lassen. Dabei wird die große Reaktivität von Radikalen deutlich, die sich gegenseitig H- und I-Atome abstrahieren:



Eine weitere Nebenreaktion, die auftritt, ist die Kombination zweier Allyl-Radikale, wobei Hexadien,  $C_6H_{10}$ , gebildet wird (vergleiche dazu den Abschnitt über 1,5-Hexadien als Vorläufer weiter unten). Dieses zerfällt jedoch sofort wieder unter Bildung von  $C_5H_7$  ( $m/z = 67$ ) und  $C_4H_6$  ( $m/z = 54$ ). Auch diese Produkte sind in Abbildung 5.6 zu erkennen. Ihr Anteil ist aber zumeist geringer als in dem abgebildeten Beispiel. Daher stören sie nicht weiter.

Bei der Pyrolyse von Allyliodid werden zwar relativ problemlos und ohne andere, störende Kohlenwasserstoffe Allylradikale gebildet, jedoch kann sich der hohe Anteil an unerwünschten bimolekularen Nebenreaktionen negativ auf die Detektion auswirken.

### 1,5-Hexadien als Vorläufer

Es wurde kommerziell erhältliches 1,5-Hexadien mit einer Reinheit von 97 % verwendet.

Auch ausgehend vom 1,5-Hexadien,  $C_6H_{10}$ , kann man per Pyrolyse zum Allylradikal kommen. Eine symmetrische Spaltung an der mittleren C-C-Bindung würde genau zwei Moleküle Allyl liefern. Leider ist es nicht ganz so einfach, da, abhängig von den Pyrolysebedingungen, auch die anderen C-C-Bindungen gespalten werden:

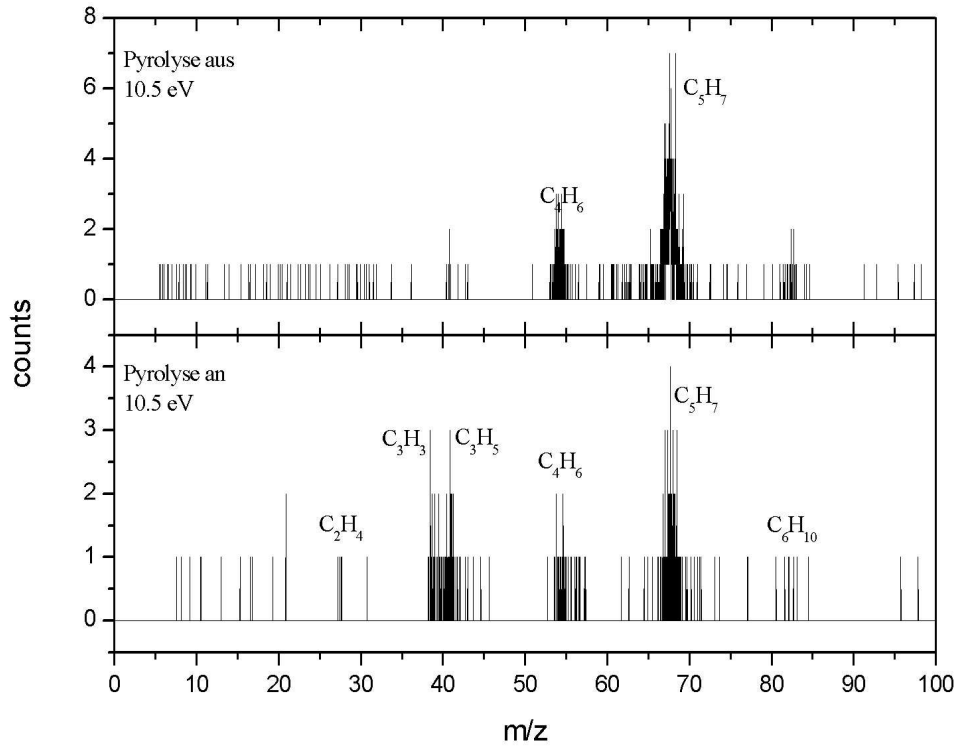
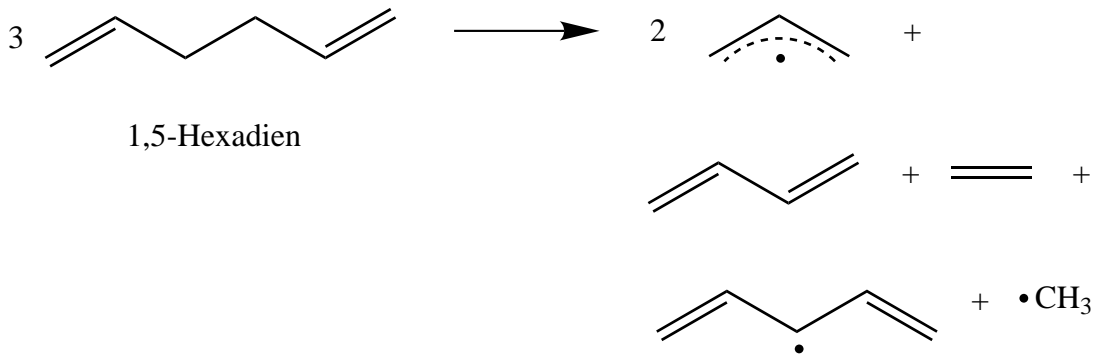


Abbildung 5.7: Typische Massenspektren des 1,5-Hexadien mit ausgeschalteter (oben) und eingeschalteter Pyrolyse (unten) bei einer Photonenenergie von 10.5 eV. Die Messdauer betrug jeweils 1200 s.



Diese anderen Spaltprodukte lassen sich nicht unterdrücken, man kann lediglich versuchen, die Pyrolyse so einzustellen, dass möglichst viel Allyl gebildet wird.

In Abbildung 5.7 sind einige typische Massenspektren bei ein- und ausgeschalteter Pyrolyse bei einer Photonenenergie von 10.5 eV dargestellt.

Die Ionisierungsenergie des 1,5-Hexadien wurde per Elektronenstoß zu 9.29 eV [164, 165] bzw. per Photoelektronenspektroskopie zu 9.25 eV [166] bestimmt. Die Auftrittenergie des 1,4-Pentadien-3-yl-Kations ( $m/z = 67$ ) aus dem 1,5-Hexadien beträgt 9.35 eV [164], dementsprechend ist bei ausgeschalteter Pyrolyse bei 10.5 eV der Vorläufer nahezu komplett photodissoziiert. Die Hauptspaltprodukte sind  $C_5H_7^+$  und 1,3-Butadien,  $C_4H_6^+$  ( $m/z = 54$ ). Bei  $m/z = 41$  lässt sich bereits etwas Allyl beobachten, auch wenn dieses bisher mit einer Auftrittenergie von  $>10.9$  eV [167] in der Literatur stand.

Bei eingeschalteter Pyrolyse lassen sich noch deutlich mehr Fragmente feststellen. Neben dem  $C_5H_7^+$  und  $C_4H_6^+$  lässt sich auch dessen Spaltpartner Ethen,  $C_2H_4$  ( $m/z = 28$ , IE = 10.51 eV), beobachten, lediglich das Methyl-Radikal ( $m/z = 15$ , IE = 9.84 eV) ist nicht zu erkennen. Möglicherweise ist dessen Ionisationsquerschnitt zu gering. Neben dem  $C_3H_5^+$  ist auch  $C_3H_3^+$  zu beobachten. Dieses stammt vermutlich nicht aus der Pyrolyse, sondern aus der dissoziativen Photoionisation des Allyls. Die größte Menge an Spaltprodukt bei der Pyrolyse des 1,5-Hexadien stellt jedoch das  $C_5H_7$  dar. Es ist deswegen nur bedingt als Vorläufer für das Allyl-Radikal zu empfehlen, da es neben dem gewünschten Radikal, das noch nicht einmal das Hauptprodukt ist, noch einige andere Kohlenwasserstoffe liefert, die u.U. die Messungen beeinflussen können.

## 5.2.2 Schwellenelektronenspektrum

Es wurden Schwellenelektronenspektren (TPES) von Allyl aufgenommen, sowohl mit Allyliodid als auch mit 1,5-Hexadien als Vorläufer, im Single- als auch im Multi-Bunch-Modus des Synchrotrons. Alle aufgenommenen Spektren haben eine Struktur, die der entspricht, wie sie in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Diese Struktur gleicht der von früheren, konventionellen Photoelektronenspektren [156], hat jedoch eine bessere Auflösung.

Dieses Spektrum wurde im 24-Bunch-Modus mit 1,5-Hexadien als Vorläufer aufgenommen. Die Photonenenergie wurde dabei in 2 meV-Schritten durchgescannt. In der Abbildung ist ebenfalls die Ionenausbeute, also die Gesamtzahl der Ionen bei einer bestimmten Photonenenergie, dargestellt. Wie man sieht, entsprechen die Stufen in dieser Kurve genau den Peaks im TPE-Spektrum.

Auf der Seite zu niedrigen Energien ist bei etwa 8.09 eV etwas Intensität vorhanden. Diese kann einer *hot band* oder einer Sequenzbande zugeschrieben werden, vermutlich einer CCC-Biegeschwingung im neutralen Allylradikal.

Der erste große Peak, dessen Maximum bei 8.133 eV liegt, kann einem Übergang in den ionischen Grundzustand zugeordnet werden. Da dieses Maximum in allen Messungen im Bereich zwischen 8.13 und 8.14 eV lag, kann daraus auf eine Ionisierungsenergie für das Allylradikal von  $8.13 \pm 0.1$  eV geschlossen werden. Dieser Wert passt hervorragend zu früheren Messungen, in denen derselbe Wert durch konventionelle Photoelektronenspektroskopie [156] bzw. eine Extrapolation der *s*-Rydberg-Serie [157] gewonnen werden konnte. Er weicht jedoch von dem durch  $[1+1']$ -ZEKE-Spektroskopie gewonnen Wert von 8.153 eV [159] ab.

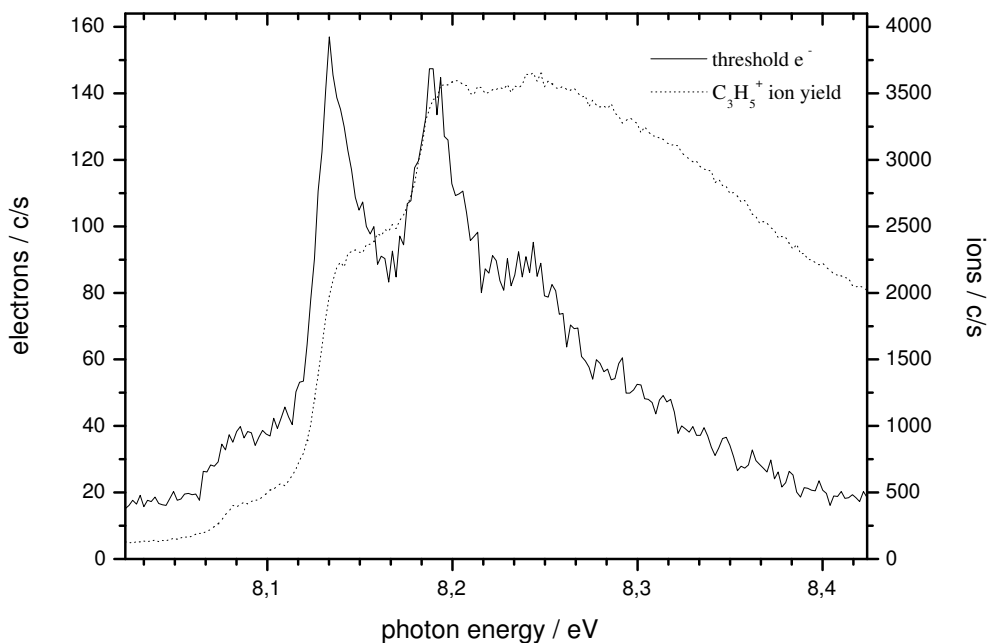


Abbildung 5.8: Schwellenelektronenspektrum und Ionenausbeute von Allyl im Bereich der Ionisierungsenergie mit 1,5-Hexadien als Vorläufer

Neueste, hochgenaue *ab initio*-Rechnungen [168] ergaben einen Wert von 8.158 eV für die Ionisierungsenergie des Allyls. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem ZEKE-Wert von 8.153 eV [159]. Die hierin verwendete Methode war CCSD(T)/CBS (CBS steht für *complete basis set*) mit anschließenden, unterschiedlichen Energiekorrekturen. Da auch für die anderen in diesem Artikel untersuchten Systeme<sup>‡</sup> Ionisierungsenergien mit nur wenigen meV Abweichung von den jeweiligen experimentellen Werten berechnet werden konnten, scheint diese Angabe ebenfalls sehr genau zu sein. Daher werden auf jeden Fall noch weitere Experimente erforderlich sein, um die Ionisierungsenergie des Allyls exakt zu bestimmen.

Des Weiteren ist ein zweiter großer Peak bei 8.185 eV sichtbar, also um 52 meV von dem ersten separiert. Da bei der Ionisierung des Allyls lediglich ein Elektron aus einem nicht-bindenden Orbital entfernt wurde, sollte die Änderung in der Geometrie eher gering ausfallen. Dieser zweite Peak kann der CCC-Biegeschwingungsmode  $\nu_7^+$  zugeordnet werden. Diese wurde zuvor schon zu 430  $\text{cm}^{-1}$  (53 meV) [159],  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$  (55 meV) [157] bzw. 420  $\text{cm}^{-1}$  (52 meV)

<sup>‡</sup>Darunter auch das Ethyl und das Propargyl. An den entsprechenden Stellen in meiner Arbeit werde ich auf diesen Artikel zurückkommen, jedoch ohne die verwendete Methode noch einmal zu erklären.



[156] bestimmt. Demnach ändert sich der CCC-Bindungswinkel von  $124^\circ$  im Radikal auf ungefähr  $117^\circ$  im Kation, was durch begleitende Berechnungen bestätigt wurde. Zwar sind auch noch höher schwingungsangeregte Zustände zu beobachten (etwa bei 8.24 eV, also noch einmal 55 meV auf der höherenergetischen Seite), diese Zustände lassen sich aber nicht eindeutig zuordnen, da sie womöglich mit anderen Zuständen überlappen und es dadurch zu einer Verbreiterung des Signals kommt.

Es wurde eine Franck-Condon-Analyse durchgeführt, wie sie in der Literatur beschrieben ist [24], wobei im Kation ein CCC-Bindungswinkel von  $117^\circ$  und eine C–C-Bindungslänge von 137.3 pm angenommen wurden. Diese beiden Parameter wurden durch Ausprobieren als die die Verhältnisse am besten darstellenden ermittelt. Die mit dieser Geometrie berechneten Franck-Condon-Faktoren sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Sie wurden mit der Instrumentenfunktion (Kapitel 5.1.2)

Schwingung	Energie	Franck-Condon-Faktor
$0_0^0$	8.133 eV	1
$7_0^1$	+ 53 meV	0.98
$7_0^2$	+ 106 meV	0.47
$7_0^3$	+ 155 meV	0.15
$6_0^1$	+ 127 meV	0.08
$7_0^1 6_0^1$	+ 180 meV	0.07

Tabelle 5.2: für einen CCC-Bindungswinkel von  $117^\circ$  und eine C–C-Bindungslänge von 137.3 pm berechnete Franck-Condon-Faktoren; die  $7_0^n$  sind die CCC-Biegeschwingung und ihre Obertöne,  $6_0^1$  ist eine CCC-Streckschwingung

multipliziert und aufaddiert. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 5.9 dargestellt, worin zum Vergleich auch das gemessene TPE-Spektrum wiedergegeben ist.

Wie man sieht, gibt die Simulation das gemessene Spektrum qualitativ sehr gut wieder. Jedoch weist das gemessene Spektrum deutlich größere Linienbreiten auf, als dies anhand der gemessenen spektralen Auflösung des Detektors zu erwarten gewesen wäre. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass keine echte Überschallexpansion des Molekularstrahls vorliegt, die darin enthaltenen Moleküle also nicht kalt sind. Dies ist eine Folge des kontinuierlichen Betriebs der Pulsdüse, der nötig wurde, um möglichst hohe Teilchenzahlen im Molekularstrahl zu erzeugen um das Messsignal zu verbessern. Eine Einbeziehung von thermisch angeregten Rotationen in die Franck-Condon-Simulation erbrachte jedoch keine signifikante Verbesserung.

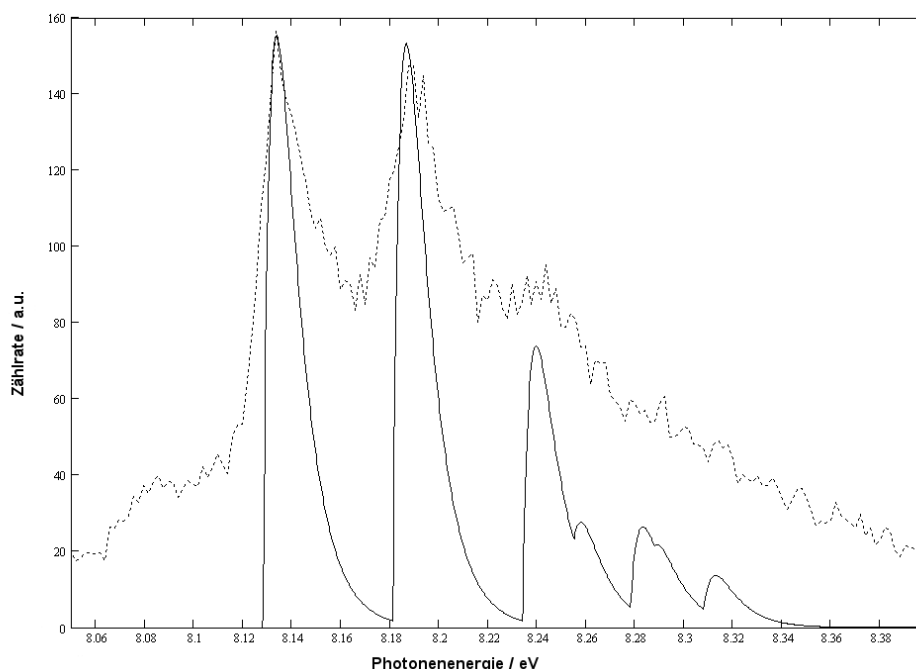


Abbildung 5.9: Anhand einer Franck-Condon-Analyse simuliertes TPE-Spektrum des Allyl

### 5.2.3 Dissoziative Photoionisation

Es wurden Massenspektren des Allyl bei verschiedenen Photonenenergien und mit beiden Vorläufern aufgenommen. Exemplarisch sind in Abbildung 5.10 vier Spektren dargestellt, die dessen Verhalten in diesem Energiebereich illustrieren.

Sämtliche Spektren wurden im 2-bunch-Modus des Synchrotrons aufgenommen, es wurden also nur diejenigen Ionen gezählt, die in Koinzidenz mit einem Schwellenelektron aufgetreten sind. Jedes Spektrum wurde über einen Zeitraum von 1200 s gemessen.

#### Allyliodid als Vorläufer

In Abbildung 5.10 (a) sind Massenspektren mit Allyliodid als Vorläufer bei unterschiedlichen Photonenenergien dargestellt. Da, wie oben bereits gezeigt, das Allyliodid nahezu vollständig pyrolysierte, sind die zu sehenden Peaks nicht auf photodissoziiertes Allyliodid zurückzuführen. Bei ausreichend hohen Photonenenergien waren auch  $I^+$  ( $m/z = 127$ ),  $HI^+$  ( $m/z = 128$ ) und  $I_2^+$  ( $m/z = 254$ ) zu sehen. Dieser Massenbereich ist in der Abbildung aber nicht dargestellt, da Beiträge von diesen Teilchen zum relevanten Teil ausgeschlossen werden können. Das Iodatome entsteht bei der Pyrolyse, Iodwasserstoff und das Iodmolekül hingegen entstehen durch bimolekulare Nebenreaktionen im Pyrolyserohr. Dabei abstra-

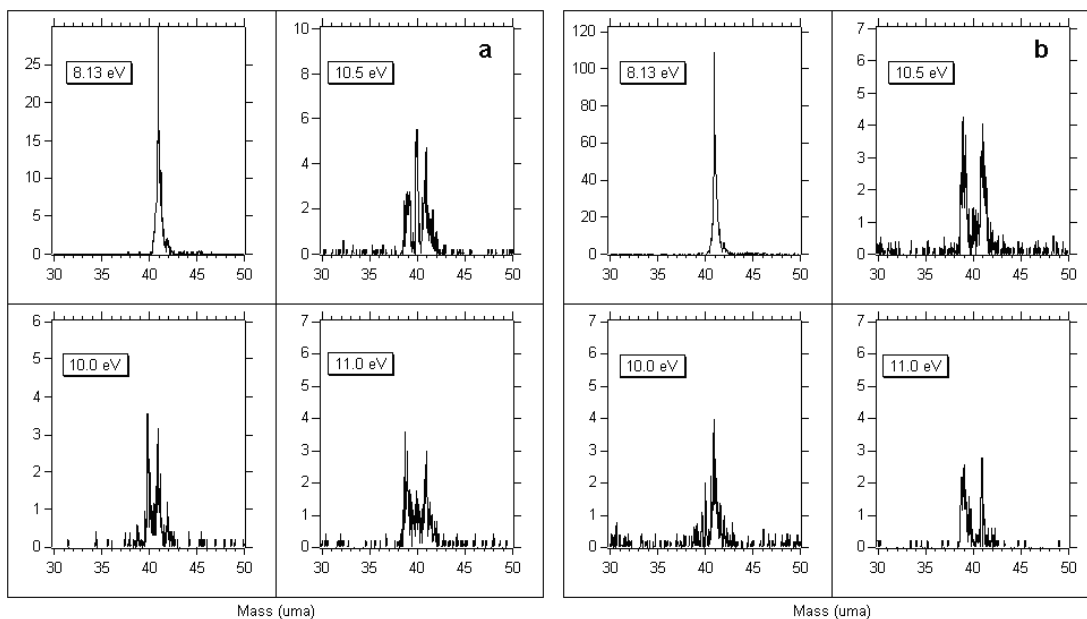


Abbildung 5.10: TPEPICO-Massenspektren des Allyls bei unterschiedlichen Photonenergien mit (a) Allyliodid und (b) 1,5-Hexadien als Vorläufer

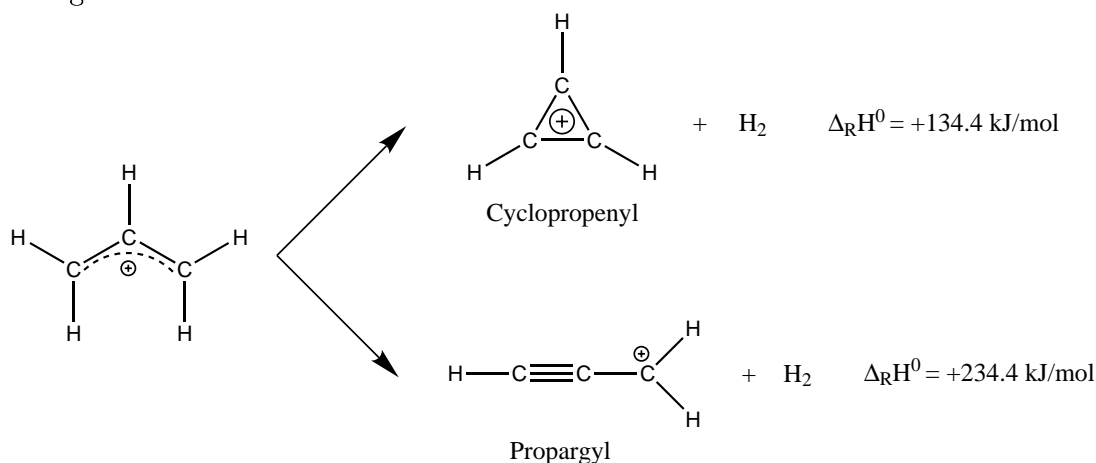
hiert ein durch die Pyrolyse gebildetes Iodatome ein Wasserstoff- oder ein zweites Iodatome aus dem Allyl respektive Allyliodid, es entsteht ein Molekül mit der Summenformel  $C_3H_4$ .

Bei der Verwendung eines Synchrotrons statt eines gepulsten Lasersystems ist es sehr viel wahrscheinlicher, solche bimolekulare Nebenprodukte zu detektieren. Mit einem Lasersystem würde man immer den vorderen Teil eines Gaspulses im Molekularstrahl untersuchen. Die Produkte der Nebenreaktion finden sich jedoch normalerweise im hinteren Teil des Gaspulses. Da bei Synchrotronexperimenten wegen der deutlich höheren Wiederholrate auf einen Gaspuls viele Photonimpulse kommen, wird der Gaspuls gleichmäßig von vorne bis an sein Ende untersucht, so dass auch diese Nebenprodukte detektiert werden.

Bei 8.13 eV, der Ionisierungsenergie des Allyls, ist nur ein Peak bei  $m/z = 41$  zu sehen, der dem Allyl-Kation entspricht. Erhöht man die Energie, erkennt man, dass sich bei  $m/z = 40$  ein zweiter Peak bildet, der sehr stark von den Pyrolysebedingungen abhängig ist. Dieser Peak kann dem Allen,  $C_3H_4^+$ , zugeordnet werden, das durch eine bimolekulare Nebenreaktion im Pyrolyserohr gebildet wurde. Dieses besitzt eine Ionisierungsenergie von 9.692 eV. Möglich wäre auch die Bildung von Cyclopropen (IE = 9.67 eV), dies ist chemisch aber unwahrscheinlicher. Das dritte wichtige  $C_3H_4$ -Isomer, Propin, kann ausgeschlossen werden, da es eine Ionisierungsenergie von 10.36 eV besitzt. Die Bildung von Allen kann drastisch verringert werden, wenn man die Pyrolysetemperatur reduziert. Da sich dies aber auch negativ auf die Bildung von Allyl aus dem Vorläufer auswirkt, muss hier ein geeigneter Kompromiss gefunden werden.

Daneben kann man bei der Massenzahl 39 aber bereits einige wenige Counts beobachten, die man der Spezies  $C_3H_3^+$  zuordnen kann. Geht man zu 10.5 eV über, wird dieser Peak deutlich größer. Er ist jetzt bereits so groß wie die der Massen 40 und 41. Dabei ist das Verhältnis der Massen 39 zu 41 unabhängig von den Pyrolysebedingungen, es handelt sich also nicht um das Produkt einer bimolekularen Nebenreaktion im Pyrolyserohr. Ein weiteres Indiz dafür ist, dass bei 10 eV noch fast kein  $C_3H_3^+$  zu sehen ist, obwohl die Ionisierungsenergie aller möglichen Isomere darunter liegt. Es muss sich folglich um ein Produkt aus der dissoziativen Photoionisation des Allyls handeln, aus dem sich ein Wasserstoffmolekül,  $H_2$ , abgespalten hat. Der Verlust von  $H_2$  ist einer der wichtigsten unimolekularen Reaktionskanäle in kleinen, organischen Kationen [169]. Man kann sich ganz einfach klarmachen, dass der Verlust von  $H_2$  dem von H vorzuziehen ist, da bei letzterem aus dem Kation ein kationisches Radikal, also ein offenschaliges System entstehen würde. Beim Verlust von  $H_2$  hingegen entsteht wiederum ein geschlossenschaliges Kation, das energetisch natürlich deutlich stabiler ist als das Radikal.

Das  $C_3H_3^+$ -Isomer, das sich am wahrscheinlichsten gebildet hat, ist das Cyclopropenyl-Kation. Die Reaktionsenthalpie des  $c-C_3H_3^+ + H_2$ -Kanals ( $\Delta_R H^0 = +134.4$  kJ/mol) liegt um 1.39 eV oberhalb der des Allyl-Kations, wäre also ab einer Photonenenergie von 9.52 eV zu erwarten. Es stellt das globale Minimum auf der  $C_3H_3^+$ -Potentialfläche dar, da es ein aromatisches System mit zwei  $\pi$ -Elektronen besitzt, das zu seiner Stabilität führt. Ein weiteres Isomer, das gebildet werden könnte, ist das Propargyl-Kation. Die Reaktionsenthalpie dieses Kanals ( $\Delta_R H^0 = +234.4$  kJ/mol) liegt jedoch so hoch, dass er erst ab einer Photonenenergie von 10.57 eV zu erwarten wäre. Es spielt daher bei den niedrigeren Energien keine Rolle.



Jedoch legen theoretische Berechnungen nahe, dass es womöglich bei höheren Photonenenergien Beiträge zur Bildung von  $C_3H_3^+$  leisten könnte (mehr dazu weiter unten).

Erhöht man die Photonenenergie noch weiter bis auf 11 eV, so wird  $C_3H_3^+$  der intensivste Peak im Spektrum. Er erreicht hier ein konstantes Level. Dennoch

ist immer noch ein Allyl-Peak im Spektrum sichtbar. Da eine nahezu quantitative Umwandlung des Allyliodid-Vorläufers in das Allyl nachgewiesen wurde, kann also nicht die Photodissoziation des  $C_3H_5I$  die Quelle dieses Signals sein. Mögliche Erklärungen für dieses Phänomen sind die Rolle der falschen Koinzidenzen, das Erreichen eines langlebigen Triplettzustands [170] oder die Rolle des Tunneleffektes (dazu weiter unten mehr).

### 1,5-Hexadien als Vorläufer

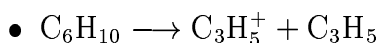
In Abbildung 5.10 (b) sind Massenspektren des Allyls mit 1,5-Hexadien als Vorläufer bei verschiedenen Photonenenergien dargestellt. Diese Experimente mit einem zweiten Vorläufer sollen die zuvor gewonnenen Ergebnisse verifizieren.

Bei der Ionisierungsenergie des Allyls, 8.13 eV, ist wiederum nur der Allylpeak bei  $m/z = 41$  zu sehen. Wie schon mit Allyliodid als Vorläufer, kann man ab etwa 10 eV bei  $m/z = 39$  etwas Intensität erkennen. Dieses Signal wird dann stärker, bis es bei 10.5 eV die Größe des Massensignals des Allyls erreicht. Bei noch größeren Photonenenergien wird es zum dominierenden Peak, jedoch verschwindet das Massensignal 41 nicht vollständig.

Anders als mit Allyliodid als Vorläufer tritt hier kein Peak bei  $m/z = 40$  auf, der dem Allen zuzuordnen wäre. Dieser scheint also tatsächlich durch eine bimolekulare Nebenreaktion in der Pyrolysedüse entstanden zu sein. Dies ist auch ein guter Hinweis darauf, dass mit 1,5-Hexadien als Vorläufer weniger Nebenreaktionen zu erwarten sind.

Es muss nun zum einen überprüft werden, ob das Allyl komplett pyrolytisch oder auch durch dissoziative Photoionisation erzeugt wurde. Zum anderen kann das Cyclopropenyl durch Dreikörperzerfälle entstanden sein. Auch dieses muss überprüft werden. Da leider keine Serien mit Massenspektren mit ausgeschalteter Pyrolyse bei verschiedenen Photonenenergien aufgenommen wurden, muss darüber allein anhand der thermochemischen Daten entschieden werden.

Nach der Pyrolyse liegen folgende Spezies an Kohlenwasserstoffen im Molekularstrahl vor, die als mögliche Quelle für  $C_3H_5$  in Frage kommen (vergleiche Abbildung 5.7):  $C_6H_{10}$ ,  $C_5H_7$  und  $C_4H_6$ . Diese Moleküle können theoretisch folgende Photodissoziationsreaktionen eingehen, um Allyl zu produzieren:



Die Standardbildungsenthalpie des 1,5-Hexadien beträgt  $\Delta_f H^0(C_6H_{10}) = 85$  kJ/mol [171], des Allylradikals  $\Delta_f H^0(C_3H_5) = 171.3$  kJ/mol [172] und des Allyl-Kations  $\Delta_f H^0(C_3H_5^+) = 945.6$  kJ/mol. Daraus ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von 1031.9 kJ/mol oder umgerechnet 10.69 eV. Die Auftrittsenergie von  $C_3H_5^+$  aus  $C_6H_{10}$  wurde experimentell zu  $> 10.9$  eV [167] ermittelt. Wie man dem Massenspektrum in Abbildung 5.7 (oben) bei 10.5 eV entnehmen kann, trägt die dissoziative Photoionisation des 1,5-Hexadien bei dieser Photonenenergie noch nichts nichts zur Bildung von Allyl bei.

- $C_5H_7 \longrightarrow C_3H_5^+ + C_2H_2$   
Das 1,4-Pentadien-3-yl-Radikal besitzt eine Standardbildungsenthalpie von  $\Delta_f H^0(C_5H_7) = 209$  kJ/mol [173], die des Acetylen  $\Delta_f H^0(C_2H_2) = 226.73$  kJ/mol. Daraus errechnet sich eine Reaktionsenthalpie von 963 kJ/mol oder umgerechnet 10.0 eV. Prinzipiell ist also das  $C_5H_7$  als Quelle für Allyl nicht auszuschließen. Dass das zweite Dissoziationsprodukt, Acetylen, in Abbildung 5.7 (unten) nicht zu beobachten ist, braucht nicht zu verwundern, da es eine Ionisierungsenergie von 11.4 eV besitzt.
- $C_4H_6 \longrightarrow C_3H_5^+ + CH$   
Das 1,3-Butadien besitzt eine Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^0(C_4H_6) = 108.8$  kJ/mol [174], das Methylidin-Radikal von  $\Delta_f H^0(CH) = 594.13$  kJ/mol. Daraus ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von 1430.9 kJ/mol oder umgerechnet 14.83 eV. Damit ist das 1,3-Butadien als mögliche Quelle von Allyl *de facto* auszuschließen.

Auch das detektierte  $C_3H_3$  muss nicht zwangsläufig aus der dissoziativen Photoionisation des Allyls stammen. Eine Reihe anderer Zerfälle ist denkbar:

- $C_6H_{10} \longrightarrow C_3H_3^+ + C_2H_4 + CH_3$   
Die Standardbildungsenthalpie des Cyclopropenyl-Kations beträgt  $\Delta_f H^0(C_3H_3^+) = 1080$  kJ/mol, das Ethen von  $\Delta_f H^0(C_2H_4) = 52.47$  kJ/mol und das Methyl-Radikal von  $\Delta_f H^0(CH_3) = 145.69$  kJ/mol. Daraus errechnet sich eine Reaktionsenthalpie von 1193 kJ/mol oder umgerechnet 12.4 eV. Dieser Wert ist zu hoch, als dass dieser Zerfall als Quelle für  $C_3H_3$  in Frage kommt.
- $C_5H_7 \longrightarrow C_3H_3^+ + C_2H_4$   
Mit den oben angegebenen Werten ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von 923 kJ/mol oder umgerechnet 9.6 eV. Daher ist es als mögliche Quelle für  $C_3H_3^+$  in Betracht zu ziehen. Dafür spricht auch, dass in Abbildung 5.7 etwas vom Dissoziationspartner des  $C_5H_7$ , Ethen, zu beobachten ist. Da das Ethen eine Ionisierungsenergie von 10.51 eV besitzt, das Massenspektrum also gerade an dieser Schwelle aufgenommen wurde, lässt sich daraus nichts über die Menge des dissoziierten  $C_5H_7$  aussagen. Massenspektren, die bei höheren Photonenenergien aufgenommen wurden (z.B. bei 11.5 eV) zeigen jedoch, dass weder die Intensität des  $C_5H_7$  ab-, noch die des  $C_2H_4$  zunimmt, wie dies eigentlich bei einem Photolyseprozess zu erwarten gewesen wäre. Daher kann man hier sagen, dass diese Dissoziation prinzipiell möglich ist, zu einem gewissen Teil auch abläuft, jedoch nicht als Hauptquelle für die Bildung von  $C_3H_3^+$  in Frage kommt.
- $C_4H_6 \longrightarrow C_3H_3^+ + CH_3$   
Mit den oben angegebenen Werten ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von

1117 kJ/mol oder umgerechnet 11.6 eV. Auch dieser Wert ist zu hoch, um als Quelle für  $C_3H_3^+$  bei niedrigeren Photonenenergien in Frage zu kommen.

Ausgehend vom 1,5-Hexadien gibt also mehrere Kanäle für die Bildung von  $C_3H_5$  und  $C_3H_3$ . Im Photonenenergiebereich bis 10.5 eV, der für die Untersuchungen hier am Interessantesten ist, scheinen die pyrolytische Bildung von Allyl und seine anschließende dissoziative Photoionisation jedoch die wichtigsten zu sein. Zwar gibt es Kanäle, die hier bereits zur Bildung von  $C_3H_3$  beitragen (aus  $C_5H_7$ ), diese haben aber wahrscheinlich eine zu hohe Aktivierungsbarriere, um signifikant in Erscheinung zu treten. Daher lässt sich sagen, dass die Messergebnisse bezüglich Allyl und seiner Dissoziation zutreffend sind und zur Bestätigung der Ergebnisse mit Allyliodid als Vorläufer herangezogen werden dürfen.

### Breakdown-Diagramm

Wie zu sehen war, entsteht das Cyclopropenyl durch die Dissoziation des Allyls unter Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls. Trägt man das Verhältnis der jeweiligen Massenpeaks gegen die Photonenenergie auf, so erhält man ein Breakdown-Diagramm, wie es in Abbildung 5.11 dargestellt ist. Dazu wurden in den jeweiligen Massenspektren die Peaks durch eine Gauß-Funktion gefittet und deren Flächen ins Verhältnis gesetzt. Im oberen Teil der Abbildung ist dies dargestellt mit Allyliodid, im unteren Teil mit 1,5-Hexadien als Vorläufer.

Wie dies anhand der Massenspektren in Abbildung 5.10 schon abzusehen war, hat sich bis zu einer Photonenenergie von etwa 10 eV noch kein Cyclopropenyl gebildet. Oberhalb von 10 eV taucht langsam die Masse 41, das Cyclopropenyl auf, bis es etwa bei 11 eV einen Anteil von 50 % erreicht hat. Eigentlich müsste der Anteil bis auf 100 % weiter steigen. Jedoch tut er das hier nicht, weder mit Allyliodid noch mit 1,5-Hexadien als Vorläufer. Dieses Verhalten war bereits in den Massenspektren in Abbildung 5.10 zu beobachten. Da es mit beiden Vorläufermolekülen auftritt, muss die Erklärung im Allyl selbst oder den experimentellen Bedingungen zu suchen sein.

Einige Erklärungsansätze wurden oben bereits aufgeführt. Zuerst muss hierbei natürlich die mögliche Rolle von unpyrolysiertem Vorläufer und dessen Dissoziation zu Allyl erwogen werden. Es wurde zwar bei beiden Vorläufern eine nahezu quantitative Umsetzung in das Radikal beobachtet, jedoch keine vollständige. Die Auftrettsenergie von Allyl aus Allyliodid beträgt 9.8 eV, von Allyl aus 1,5-Hexadien  $> 10.9$  eV. Daher können Beiträge aus diesen beiden Kanälen nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Es sei auch darauf hingewiesen, dass für einige Photonenenergien mehrere unabhängige Datenpunkte vorliegen, die sich z.T. deutlich unterscheiden (z.B. bei 10.4 eV oder 11 eV mit Allyliodid als Vorläufer). Dies ist bedingt durch die relativ niedrigen Zählraten. Dennoch lassen sich die Tendenzen gut ablesen.

Auch bei ausgeschaltetem Synchrotronstrahl konnten Elektronen nachgewiesen werden, die in der Pyrolysedüse gebildet wurden. Diese können der Auslöser

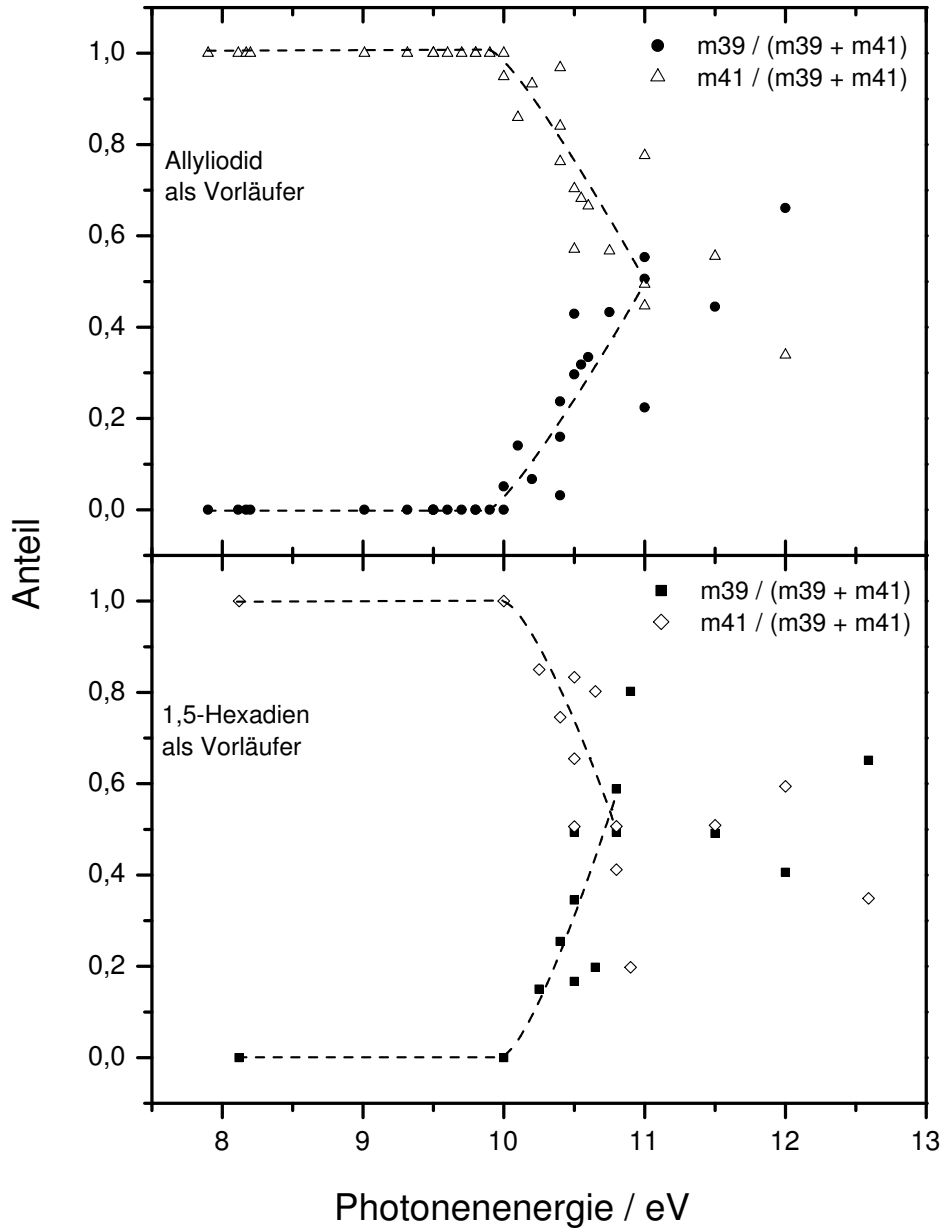


Abbildung 5.11: Breakdown-Diagramm des Allyl-Kations zum  $c\text{-C}_3\text{H}_3^+$  mit Allyliodid (oben) bzw. 1,5-Hexadien (unten) als Vorläufer



von falschen Koinzidenzen sein, die bei der Korrektur nicht berücksichtigt werden konnten. Prinzipiell sind davon beide Massenkanäle, also  $m/z = 39$  und  $41$  betroffen. Da der Massenkanal  $m/z = 39$  erst ab einer Photonenenergie von  $10\text{ eV}$  auftritt und in den Breakdown-Diagrammen das Verhältnis der beiden Massenkanäle aufgetragen ist, spielt dieses Phänomen bei niedrigeren Energien keine Rolle. Erst wenn das Signal bei  $m/z = 39$  zu steigen beginnt, bekommen diese falschen Koinzidenzen eine Bedeutung. Sind sie deutlich größer als die echten Signale, werden sie im Breakdown-Diagramm der bestimmende Faktor. Da beide Massenkanäle betroffen sind, würde sich das Verhältnis bei etwa  $50\%$  einpendeln, genau wie dies in Abbildung 5.11 zu beobachten ist.

Ebenfalls eine Rolle könnte das Erreichen von metastabilen Tripletzuständen [170] spielen, die für diesen Photonenenergiebereich berechnet wurden. Jedoch liegen keine experimentellen Hinweise für die Existenz eines solchen Kanals vor.

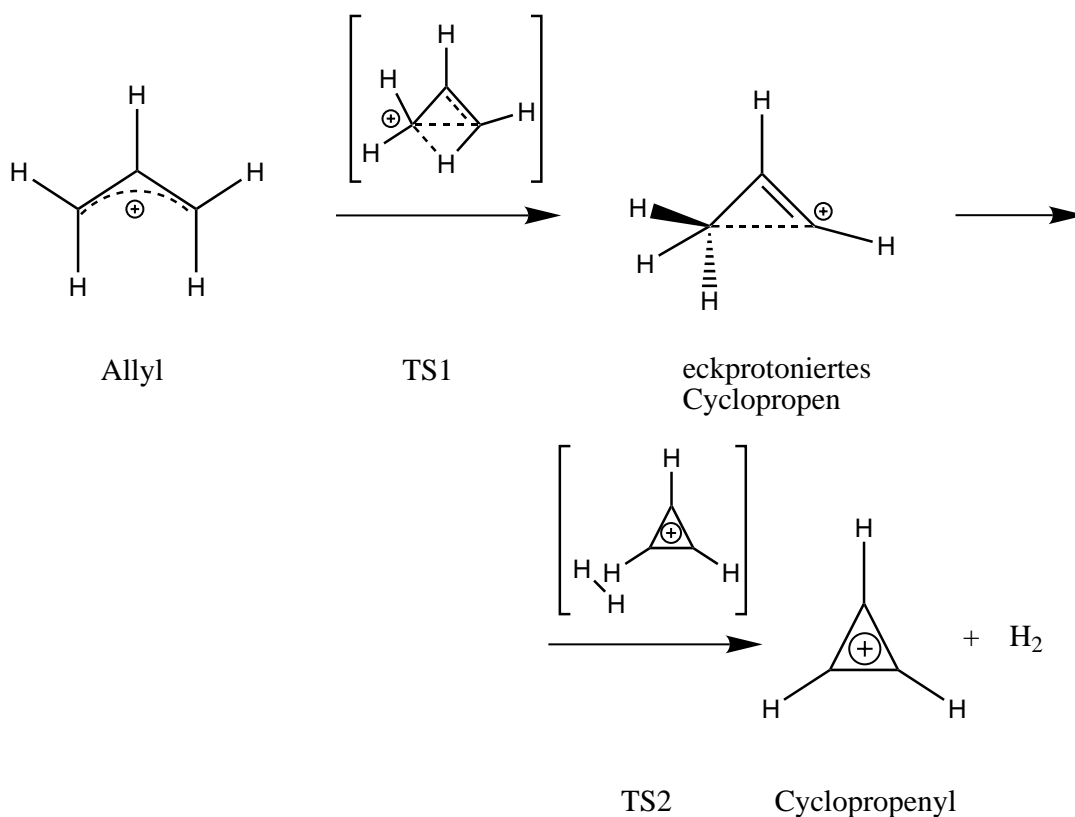
Es konnte also gezeigt werden, dass die Auftrittsenergie von  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  aus Allyl oberhalb von  $10\text{ eV}$  liegt. Bei  $11\text{ eV}$  ist der Punkt erreicht, an dem  $50\%$  des Allyls dissoziiert sind. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem einzigen anderen experimentellen Wert von  $10.48\text{ eV}$  [175], der mit Elektronenstoß-Massenspektrometrie bestimmt wurde.

#### 5.2.4 Mechanismus der $\text{H}_2$ -Abspaltung und theoretische Rechnungen

Wie gezeigt wurde, dissoziiert das Allyl-Kation ab einer Photonenenergie von  $10\text{ eV}$  und verliert bei diesem Prozess ein Wasserstoff-Molekül. Für die Struktur des entstehenden  $\text{C}_3\text{H}_3$ -Kations gibt es, wie oben bereits erwähnt, zwei denkbare Alternativen. Zum einen kann sich das zyklische Cyclopropenyl-Kation bilden. Dieses ist aufgrund seiner Aromatizität stabiler als das ebenfalls in Betracht kommende Propargyl-Kation.

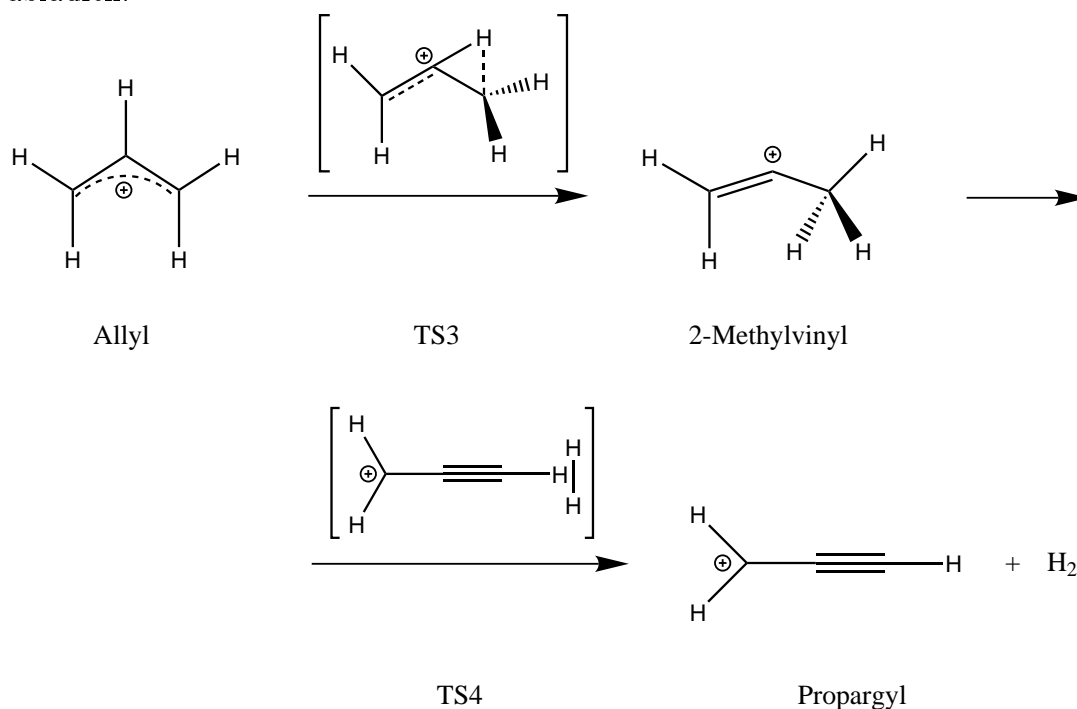
Um die jeweiligen Reaktionspfade und die Höhe der Barrieren dieser beiden Prozesse zu ermitteln, wurden *ab initio*-Rechnungen mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Als Basissatz wurde  $6-311++\text{G}^{**}$  eingesetzt, die verwendeten Methoden waren zum einen das Dichtefunktional B3LYP, zum anderen der störungstheoretische Ansatz MP2, dem eine Einzelpunktrechnung mit CCSD(T) aufgesetzt wurde. Die Geometrien wurden mit B3LYP bzw. MP2 optimiert. Anschließend wurde eine Frequenzanalyse durchgeführt, mit deren Ergebnissen eine RRKM-Rechnung durchgeführt wurde.

Nimmt man das Cyclopropenyl-Kation als Endprodukt an, dann könnte der Reaktionsmechanismus wie folgt ablaufen:



Über einen zyklischen Komplex (TS1) kommt es im Allyl zu einer [1,3-H]-Umlagerung. Dabei wandert ein Proton vom einen zum anderen endständigen Kohlenstoffatom. Es bildet sich als Zwischenprodukt ein eckprotoniertes Cyclopropen-Kation. Hieraus löst sich in einem zweiten Schritt ein Wasserstoffmolekül heraus (TS2) und es bildet sich letztlich das Cyclopropenyl-Kation. Für die Reaktionsenthalpie ergibt sich aus den tabellierten, thermochemischen Daten ein Wert von 908.7 kJ/mol, was einer Photonenenergie von 9.42 eV entspricht.

Die Dissoziation zum Propargyl-Kation könnte nach folgendem Mechanismus ablaufen:



Zuerst wandert ein Wasserstoffatom in einer [1,2-H]-Umlagerung vom mittleren zu einem der endständigen Kohlenstoffatome (TS3). Das intermediäre 2-Methylvinylkation spaltet im zweiten Schritt Wasserstoff ab (TS4) und es entsteht das Propargyl-Kation. Für diese Reaktion ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von 1008.7 kJ/mol, was einer Photonenenergie von 10.45 eV entspricht.

In Tabelle 5.3 sind die für jede Zwischenverbindung berechneten Energiewerte zusammengestellt. Das Dichtefunktional B3LYP gibt den experimentell ermittelten Wert zwar recht gut wieder, die MP2- und CCSD(T)-Werte liegen jedoch deutlich darunter. Aus diesem Grund wurden die berechneten Energiewerte relativ zum experimentellen Wert von 8.13 eV für das Allyl-Kation angegeben.

In Abbildung 5.12 ist die berechnete Potentialfläche abgebildet. Es wurden die CCSD(T)-Werte aufgetragen, da sie generell die verlässlichsten sind. Darum wird sich die Diskussion weitestgehend auf diese Werte beschränken. Zum besseren Vergleich mit den experimentellen Werten sind sie auf das Allyl-Radikal bezogen, wobei die im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelte Ionisierungsenergie von 8.13 eV angenommen wurde.

Die berechneten Reaktionsenthalpien für den  $c\text{-C}_3\text{H}_3 + \text{H}_2$ - und den  $l\text{-C}_3\text{H}_3 + \text{H}_2$ -Kanal stimmen gut bis sehr gut mit den thermochemischen Werten überein (9.32 eV zu 9.42 eV und 10.45 eV zu 10.45 eV). Die Maxima auf der Potentialfläche sind die beiden Übergangszustände TS2 und TS4. Die dissoziative Photoionisation tritt dann auf, wenn die Photonenenergie diese Werte überschreitet. Auf dem CCSD(T)-Level findet dieser Prozess bei 10.67 eV bzw. 10.77 eV statt.

Spezies	B3LYP	MP2	CCSD(T)	Ref. [176]
Allyl-Radikal	-8.14	-7.66	-7.91	
Allyl <sup>+</sup>	0	0	0	0
TS1	+1.73	+1.52	+1.59	+1.69
Cyclopropen <sup>+</sup>	+1.21	+1.03	+1.13	+1.24
TS2	+2.59	+2.40	+2.54	+2.68
Cyclopropenyl <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	+1.31	+1.06	+1.19	+1.21
TS3	+1.12	+1.23	+1.21	
2-Methylvinyl <sup>+</sup>	+0.26	+0.41	+0.37	+0.45
TS4	+2.47	+2.74	+2.64	+2.84
Propargyl <sup>+</sup> + H <sub>2</sub>	+2.34	+2.37	+2.32	+2.40

Tabelle 5.3: berechneter Reaktionspfad des Wasserstoffverlustes von Allyl; als Basissatz diente 6-311++G\*\*<sub>2</sub>; bei der Berechnung der Energiedifferenzen wurde die ZPVE berücksichtigt, in den Coupled Cluster-Punktrechnungen wurde die ZPVE der MP2-Rechnung verwendet (alle Angaben in eV)

Wenn man davon ausgeht, dass die berechneten Energien einen Fehlerbereich von 0.1-0.2 eV aufweisen, kann man sagen, dass der experimentelle Wert von 10.5 eV für die Auftrittsenegie von H<sub>2</sub> aus Allyl gut mit den berechneten übereinstimmt.

Jedoch sind beide Kanäle prinzipiell möglich. Bislang wurde der Propargyl-Kanal ausgeschlossen, da er aufgrund der thermochemischen Daten erst ab einer Photonenenergie von 10.45 eV zugänglich ist. In den früheren Rechnungen wurde die Lage des Übergangszustands mit etwa 11 eV berechnet [176]. Die hier vorgestellten Rechnungen ergeben jedoch einen Wert von 10.77 eV, der damit nur noch 0.1 eV oberhalb des Kanals zum Cyclopropyl-Kation liegt. Da der Übergangszustand zudem auch weniger starr ist, muss dieser Kanal als möglicher Konkurrenzprozess in Betracht gezogen werden.

Aus diesem Grunde wurden RRKM-Rechnungen durchgeführt, um auf dieser Grundlage abschätzen zu können, welcher der beiden Prozesse der wahrscheinlichere ist. Die dazu benötigten Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Da das Allyl  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt, hat es eine Symmetriezahl von 2, die Übergangszustände TS2 und TS4 haben  $C_s$ - respektive  $C_1$ -Symmetrie und damit eine Symmetriezahl von 1. Die Gesamtentartung der Reaktionskanäle beträgt somit jeweils 2.

Demnach ergibt sich für den  $c\text{-C}_3\text{H}_3 + \text{H}_2$ -Kanal bei der Photonenenergie 10.5 eV eine Reaktionsgeschwindigkeit von rund  $3.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Die Geschwindigkeit des  $l\text{-C}_3\text{H}_3 + \text{H}_2$ -Kanals ist hier noch etwa zwei Größenordnungen kleiner. Dies ändert sich jedoch, wenn man die Photonenenergie erhöht.

In Abbildung 5.13 ist der Verlauf der Reaktionsraten graphisch aufgetragen. Bei etwa 10.92 eV gleichen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten an, darüber do-

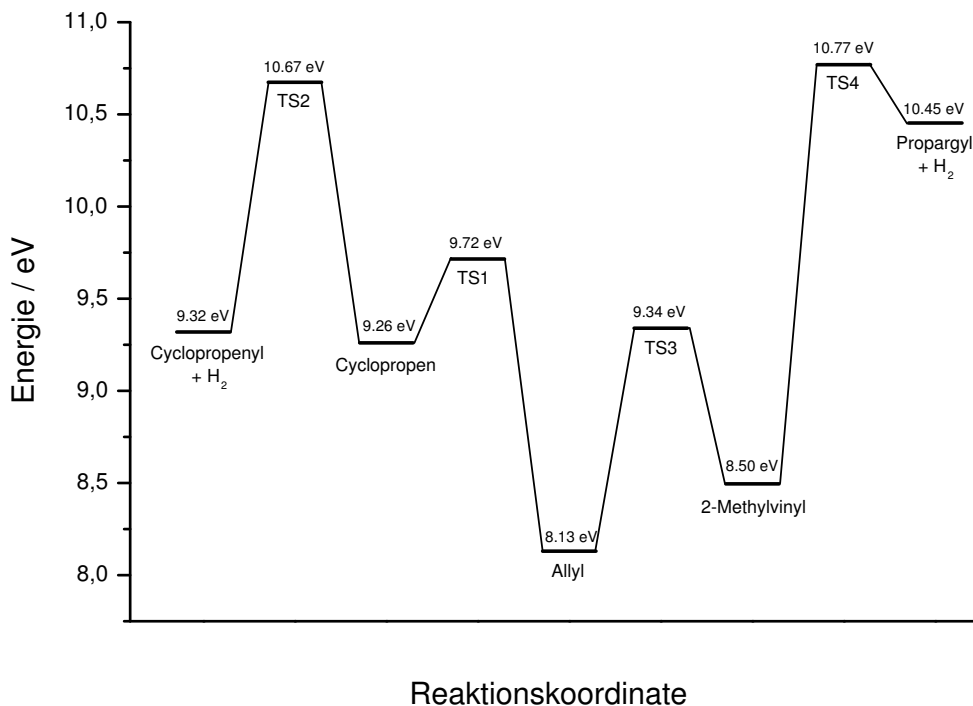


Abbildung 5.12: mit CCSD(T) berechnete Potentialfläche der Dissoziation des Allyl-Kations

miniert die Bildung des Propargyls. Dies ist auch nicht verwunderlich, da der zyklische Übergangszustand TS2 wesentlich starrer ist und damit mehr Schwingungen mit höheren Frequenzen besitzt. Daher müssen weniger Moden aktiviert werden. Bei höheren Überschussenergien hingegen werden die niedriger frequenzen Moden des linearen TS4-Übergangszustandes dominant.

### 5.3 Propargyl

Das Propargyl-Radikal ist ein wichtiges Intermediat in Verbrennungsprozessen, sein Kation ist das am häufigsten vorkommende in rußenden Flammen [178]. Daher wird angenommen, dass das Propargyl-Radikal die wichtigste Zwischenverbindung bei der Bildung von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ruß ist, da zwei C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-Einheiten in einer bimolekularen Reaktion zu einem aromatischen C<sub>6</sub>-Ring kombinieren [179, 180]. Dies konnte im Rahmen unserer Experimente eindrucksvoll bestätigt werden, da sich immer wieder im Pyrolyserohr ein schwarzer Belag absetzte und dieses verstopfte. Es konnten auch immer wieder Spuren von Benzol in den Massenspektren nachgewiesen werden.

Spezies	Schwingungsfrequenzen / $\text{cm}^{-1}$
Allyl	437, 529, 569, 726, 742, 949, 1032, 1065, 1137, 1309, 1429, 1518, 1555, 3194, 3198, 3204, 3308, 3310
TS2	635, 668, 719, 888, 908, 925, 982, 1053, 1107, 1232, 1409, 1489, 1682, 3250, 3300, 3348, 3495
TS4	263, 322, 456, 571, 632, 660, 775, 1027, 1046, 1132, 1194, 1479, 2083, 3155, 3265, 3376, 3997

Tabelle 5.4: Schwingungsfrequenzen, berechnet mit MP2/6-311++G\*\*

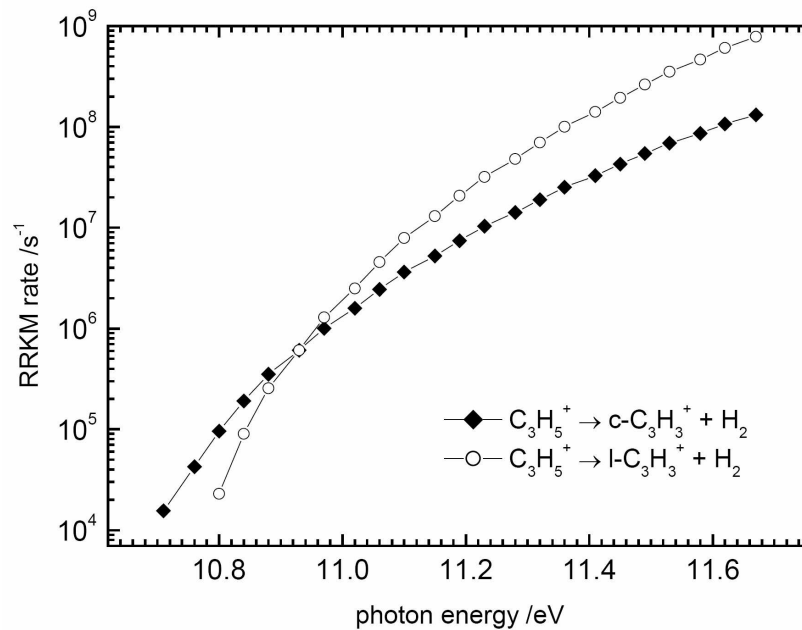


Abbildung 5.13: RRKM-Raten der beiden Dissoziationskanäle des Allyl-Kations (aus [177])

Taatjes *et al.* [181] haben das Vorkommen von  $\text{C}_3\text{H}_2$  in Flammen untersucht und seine Bedeutung bei der Bildung von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen. Als wahrscheinliche Quelle identifizierten sie dabei das Propargyl.

Es wird weiterhin angenommen, dass das Propargyl eine Rolle in der Chemie dichter interstellarer Wolken spielt [6], da es als Zwischenstufe in der Assoziationsreaktion  $l\text{-C}_3\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow c\text{-C}_3\text{H}_2 + \text{H}$  auftaucht; das zyklische  $c\text{-C}_3\text{H}_2$  ist im Weltraum sehr weit verbreitet. Hierbei ist umstritten, in welche Richtung die Reaktion abläuft [182], da sowohl die Abspaltung von H als auch von  $\text{H}_2$  aus dem intermediären Propargyl exotherm verläuft. Das Propargyl könnte auch an der Bildung von linearem  $l\text{-C}_3\text{H}_2$  beteiligt sein, das durch dissoziative Elektronenanlagerung entsteht [183] und das ein Intermediat bei der Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen im Weltraum ist [184].

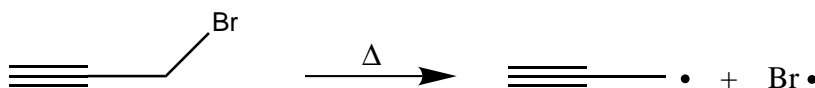
Die planare Struktur des Propargyl-Radikals mit  $C_{2v}$ -Geometrie ist durch Mikrowellen- [185] und IR-Laserdiodenspektroskopie [186, 187] gut charakterisiert. Es ist, neben dem Allyl, eines der einfachsten Moleküle mit einem resonanten  $\pi$ -Elektronensystem. Seine Ionisierungsenergie wurde erstmals 1972 per Elektronenstoß zu 8.68 eV bestimmt [188]. Dieser Wert wurde später per Photoelektronenspektroskopie auf  $8.67 \pm 0.02$  eV verbessert [97] und per ZEKE zu 8.673 eV bestätigt [189]. Neueste Messungen ergaben per Photoionen-Effizienzkurve einen Wert von  $8.674 \pm 0.001$  eV [190]. Auch das Kation ist planar und besitzt eine  $C_{2v}$ -Geometrie. Da bei der Ionisation ein Elektron aus einem nicht-bindenden Orbital entfernt wird, ändert sich auch die Geometrie nur sehr wenig [191]. Obwohl es thermodynamisch stabil ist, ist das globale Minimum auf der  $C_3H_3^+$ -Potentialfläche die zyklische Form,  $c-C_3H_3^+$  [192, 193], die energetisch 104.1 kJ/mol günstiger liegt [194], da es ein aromatisches System mit zwei  $\pi$ -Elektronen ausbildet (vergleiche hierzu auch die Potentialfläche der Dissoziation des Allyl-Kations auf Seite 93). Für die Barriere der Isomerisation wurde ein relativ hoher Wert von 206 kJ/mol berechnet [176], da bei der Umwandlung von der linearen in die zyklische Form ein substantieller Umbau des Kohlenstoff-Gerüsts erfolgen muss.

Auch wenn das Propargyl-Kation bislang Gegenstand einer Reihe von theoretischen Untersuchungen war, so ist es experimentell noch sehr wenig erforscht.

### 5.3.1 Der Vorläufer Propargylbromid

Es wurde kommerziell erhältlich Propargylbromid verwendet. Dieses enthält als Stabilisator 20 % Toluol, welches vor Verwendung über eine Kolonne abdestilliert wurde. Es ist daher möglich, dass noch Spuren an Toluol vorhanden waren.

Die Pyrolyse des Propargylbromid liefert das Propargyl-Radikal:



Propargylbromid

Propargyl

In Abbildung 5.14 ist ein typisches Massenspektrum des Propargylbromids bei eingeschalteter Pyrolyse bei einer Photonenenergie von 10.5 eV dargestellt. Leider wurden in diesem Energiebereich keine Massenspektren bei ausgeschalteter Pyrolyse aufgenommen, weswegen hier kein Spektrum zum Vergleich gezeigt werden kann.

Die Ionisierungsenergie des Propargylbromids wurde zu 10.48 eV [195], 10.43 eV [196] bzw. 10.47 eV [197] bestimmt. Die Pyrolyse liefert ein sauberes Propargyl-Signal ( $m/z = 39$ ). Jedoch ist der Vorläufer ( $m/z = 118, 120$ ) nicht komplett dissoziiert. Dieser spaltet in ein Dublett auf, was auf die beiden Brom-Isotope  $^{79}\text{Br}$  und  $^{81}\text{Br}$  zurückzuführen ist, die in nahezu gleichen Mengen in der Natur vorkommen. Der Anteil an bimolekularen Nebenreaktionen in der Pyrolysedüse ist

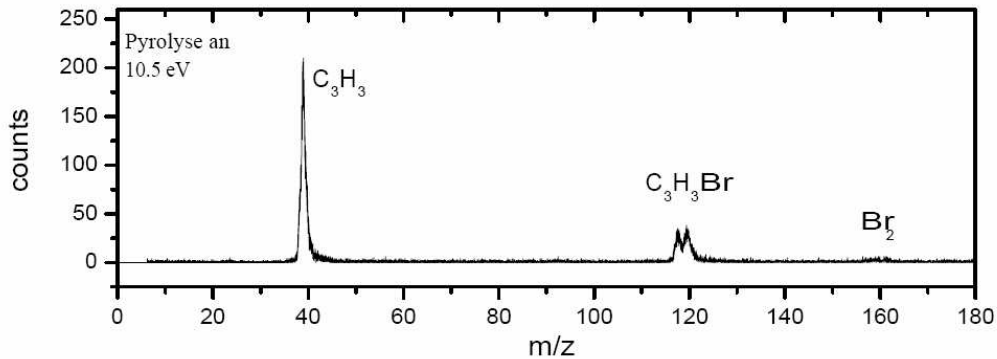
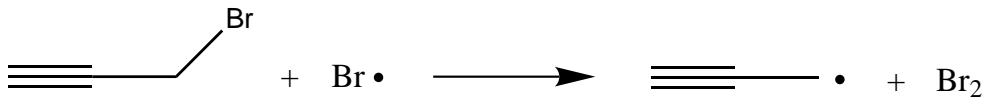


Abbildung 5.14: Typisches Massenspektren des Propargylbromid mit eingeschalteter Pyrolyse bei einer Photonenenergie von 10.5 eV und einer Messdauer von 120 s.

sehr gering, lediglich bei  $m/z = 158, 160, 162$  ist ein  $\text{Br}_2$ -Signal zu beobachten, das durch das Abstrahieren eines Bromatoms des Vorläufers durch ein zweites Bromatom entstanden ist:



### 5.3.2 Schwellenelektronenspektrum

Es wurden Schwellenelektronenspektren des Propargyls aufgenommen. In Abbildung 5.15 ist eines davon abgebildet. Es wurde im 2-Bunch-Modus aufgenommen.

Das Spektrum wird dominiert von einem einzelnen Peak bei etwa 8.7 eV. Da ein Elektron aus einem nicht bindenden Orbital entfernt wurde, ist die Geometrieänderung während der Ionisierung sehr gering. Wie dies bereits früher erfolgte Berechnungen [198] vorhergesagt haben, folgt daraus, dass der Übergang vom Grundzustand des neutralen Radikals in den Grundzustand des Kations ohne nennenswerte Schwingungsprogression bevorzugt wird. Zwar wurden bereits in ZEKE-Experimenten Übergänge in verschiedene Fundamentale und Kombinationsbanden mit einer relativen Intensität von etwa 10 % beobachtet [189], jedoch war in den hier vorgestellten Experimenten das Signal/Rausch-Verhältnis zu gering, um Übergänge mit solch geringer Intensität beobachten zu können.

Der im TPE-Spektrum beobachtete Peak ist sehr breit, etwa 35 meV Halbwertsbreite (FWHM). Zum Vergleich ist in Abbildung 5.15 die Instrumentenfunktion eingezeichnet, welches energetisch verschoben wurde, um es anschaulicher zu



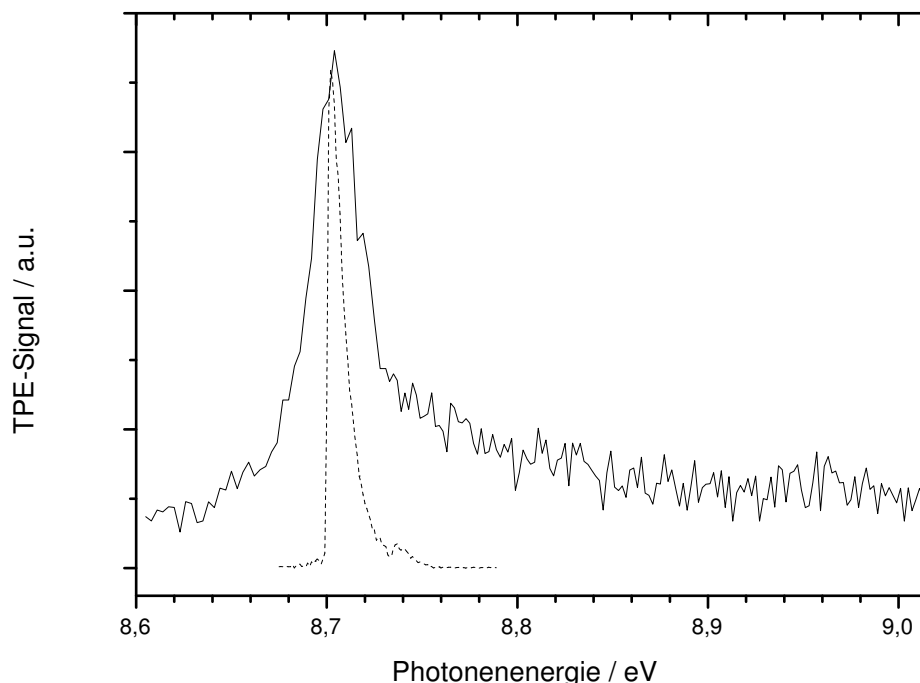


Abbildung 5.15: Schwellenelektronenspektrum des Propargyl-Radikals. Zum Vergleich wurde die Instrumentenfunktion (gestrichelte Linie) eingezeichnet.

machen. Hieraus wird deutlich ersichtlich, dass die große FWHM des Propargyl-Peaks weder auf die Bandbreite der Lichtquelle noch auf die Energieauflösung des Elektronenanalysators zurückzuführen ist. Stattdessen muss als Quelle der Verbreiterung das Propargyl selbst in Betracht gezogen werden. Wie bereits oben im Falle des Allyls, das eine ähnlich große FWHM aufwies, dargelegt wurde, ist der Molekularstrahl sehr warm. Vermutlich wurde der Durchmesser des Pulsventils für ein cw-Experiment zu klein gewählt, so dass zu wenig Trägergas durch die Düse und das Pyrolyserrohr flossen, weswegen es zu wenige Stöße und eine zu geringe Kühlung im Molekularstrahl gab. Normalerweise können in einem Molekularstrahl die vibratorische und rotatorische Temperatur auf unter 100 K abgekühlt werden. Hier jedoch sind die im Molekularstrahl gelösten Moleküle deutlich wärmer.

Rotationsanregung der Moleküle im Strahl führt zu einer Verbreiterung des Peaks, was die Breite der Propargyl-Bande erklärt. Für den langen Schwanz auf der blauen Seite sind vermutlich Sequenzbanden oder *hot bands* verantwortlich. Da diese Schwingungszustände jedoch nicht aufgelöst werden konnten, ist es

schwer, anhand des Spektrums auf die korrekte Ionisierungsenergie zu schließen. Das Maximum des Peaks liegt bei 8.70 eV. Es erscheint daher vernünftig anzunehmen, dass das IP in einem Bereich  $\pm 20\text{-}30$  meV um diesen Peak liegt. Frühere Messungen der Ionisierungsenergie des Propargyls mittels konventioneller Photoelektronenspektren bzw. nicht-resonanter Zweiphotonen-ZEKE-Spektren ergaben Werte von 8.68 eV [97] respektive 8.673 eV [189]. Obwohl diese Werte etwas niedriger liegen, ist eine relativ gute Übereinstimmung aufgrund der breiten Bande im TPE-Spektrum durchaus gegeben.

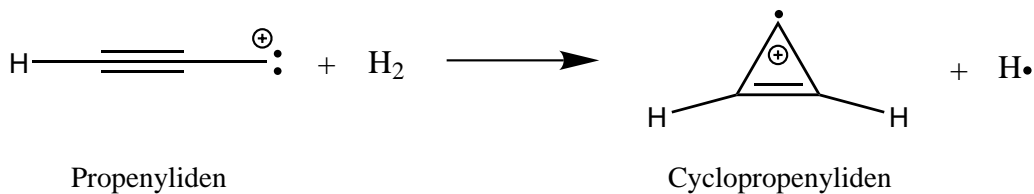
Neueste *ab initio*-Rechnungen [168] ergaben einen Wert von 8.679 eV für die Ionisationsenergie des Propargyls. Dieser steht mit den durch ZEKE ermittelten in sehr guter Übereinstimmung.

### 5.3.3 Dissoziative Photoionisation

Die dissoziative Photoionisation des Propargyls unterscheidet sich von der anderer Radikale. Wie bereits oben für das Allyl-Radikal dargelegt, ist der bevorzugte Reaktionskanal der Verlust eines Wasserstoff-Moleküls,  $\text{H}_2$ , da hierbei durch Zyklisierung oder Bildung einer Doppelbindung wiederum zwei geschlossenschalige Systeme entstehen, was energetisch bevorzugt ist.

In Abbildung 5.16 sind die möglichen Dissoziationswege dargestellt. Das Propargyl hat beim Verlust eines Wasserstoffmoleküls wegen seiner Dreifachbindung keine Möglichkeit, sich zu zyklisieren. Es entsteht das lineare Propinyliden-Kation, ein Biradikal. Spaltet sich dagegen ein einzelnes Wasserstoffatom ab, kommt es zwar über die Zwischenstufe des Cyclopropenyl-Kations zur Zyklisierung, es entsteht jedoch ein Radikal-Kation, Cyclopropenyliden, sowie ein Wasserstoffatom, ebenfalls ein Radikal. Bei beiden möglichen Reaktionskanälen entstehen also Systeme mit jeweils zwei ungepaarten Elektronen, weswegen sie beide energetisch sehr ungünstig sind.

Dies ist insofern interessant, als die Assoziationsreaktion



von großer Bedeutung bei der Bildung des in interstellaren Wolken in großen Mengen vorhandenen Cyclopropenyliden-Kations ist [6, 199], wobei das Propargyl-Kation als Zwischenstufe auftritt. Da die genaue energetische Lage der beiden Systeme  $\text{l-C}_3\text{H}^+ + \text{H}_2$  und  $\text{c-C}_3\text{H}_2^+ + \text{H}$  zueinander nicht genau bekannt ist, lässt sich auch nicht abschätzen, ob diese Reaktion exo- oder endotherm abläuft.

Anhand der vorhandenen Bildungswärmen lässt sich ein Wert von 13.08 eV für den  $\text{c-C}_3\text{H}_2^+ + \text{H}$ -Reaktionskanal [200] und 12.997 eV für den  $\text{l-C}_3\text{H}^+ +$

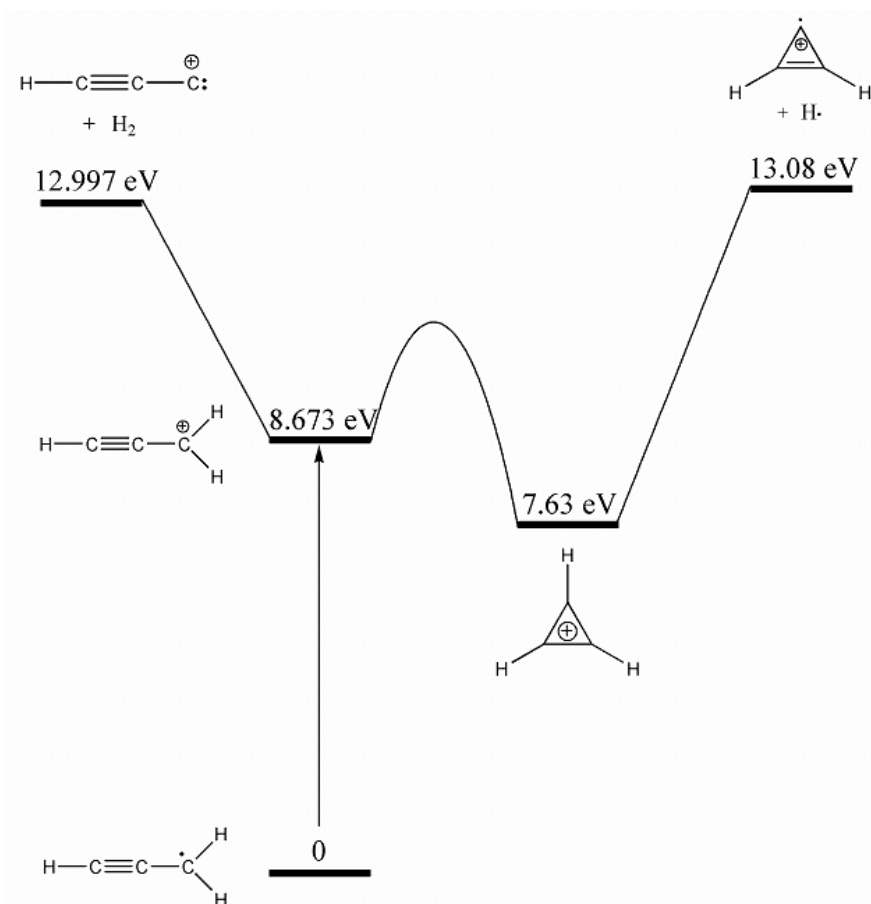


Abbildung 5.16: Die wahrscheinlichsten Reaktionskanäle für die dissoziative Photoionisation des Propargyl-Radikals sind die Bildung von l-C<sub>3</sub>H<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> bzw. c-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> + H. Die dargestellten Reaktionswege entsprechen den in Ref. [176] berechneten, die thermochemischen Daten wurden den Refs. [189] und [160] entnommen.

H<sub>2</sub>-Kanal errechnen. Maluendes *et al.* führten *ab initio*-Berechnungen mit der QCISD(T)-Methode durch [176]. Hierbei ergab sich, dass der l-C<sub>3</sub>H<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>-Kanal um gerade einmal 7 kJ/mol (73 meV) begünstigt war. Der c-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> + H-Kanal liegt 4.11 eV oberhalb des Propargyl-Kations, sollte demnach bei einer Photonenenergie von 12.78 eV erreichbar sein, also ein etwas kleinerer Wert als durch die Bildungswärmen berechnet. Jedoch sind die Ergebnisse der Rechnungen stark von der verwendeten Methode abhängig. QCISD-Rechnungen ohne Beiträge von Dreifach-Anregungen favorisieren den c-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> + H-Kanal um 15 kJ/mol. Auch eigene *ab initio*-Rechnungen sind sehr stark von der verwendeten Methode abhängig. B3LYP- und MP2-Rechnungen mit einem 6-311++G\*\*<sup>\*</sup>-Basissatz favorisieren die Bildung von l-C<sub>3</sub>H<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> um 3.6 kJ/mol (B3LYP) respektive 16.8 kJ/mol (MP2). Setzt man auf die MP2-Geometrien eine CCSD(T)-Punktrechnung auf, dreht sich das Bild schon wieder um. Diese Methode sieht

den  $c\text{-C}_3\text{H}_2^+ + \text{H}$ -Kanal um 10.7 kJ/mol vorne. Ebenso liegen experimentelle Werte vor, die obige Assoziationsreaktion als exotherm einstufen [201, 199]. Da die Frage nach dem favorisierten Reaktionskanal demnach noch nicht eindeutig geklärt ist, soll im Folgenden der Versuch einer Antwort unternommen werden.

Die Rückbarriere des  $c\text{-C}_3\text{H}_2^+ + \text{H}$ -Kanals dürfte sehr klein sein, da hierbei zwei Radikale rekombinieren. Anders sieht dies im  $l\text{-C}_3\text{H}^+ + \text{H}_2$ -Kanal aus. Bei dieser Ionen-Molekül-Reaktion ist zwar einer der Reaktionspartner ein sehr reaktives Biradikal, dennoch sollte die Rückbarriere höher sein als im anderen Kanal. Eigene *ab initio*-Rechnungen mit CCSD(T)/6-311++G\*\*//MP2/6-311++G\*\* ergaben eine Barriere von gerade einmal 2.6 kJ/mol, Maluendes *et al.* errechneten 4.8 kJ/mol mit QCISD(T)/TZ3P//MP2/TZP.

In Abbildung 5.17 sind Massenspektren des Propargyls mit eingeschalteter Pyrolyse bei ausgewählten Photonenenergien dargestellt. Die Spektren wurden im 24-Bunch-Modus aufgenommen, jeweils über einen Zeitraum von 600 s. Lediglich das Spektrum bei 15.77 eV wurde über einen Zeitraum von 63 s aufgenommen. Zur besseren Veranschaulichung des Dissoziationsverhaltens des Propargyls ist hier nur der untere Massenbereich dargestellt.

Im Bereich bis 13.5 eV, in dem man die Dissoziationsprodukte des  $l\text{-C}_3\text{H}^+ + \text{H}_2$ -Kanals mit  $m/z = 37$  erwarten würde, ist kein Peak zu sehen. Erst wenn man die Photonenenergie bis auf über 15.5 eV erhöht, erscheint ein Peak, der dem  $\text{C}_3\text{H}^+$  zugeordnet werden kann. Dieser ist jedoch auch zu sehen, wenn die Pyrolyse ausgeschaltet ist, allerdings ist er dann kleiner. Daher stammt zumindest ein Teil davon aus der dissoziativen Photoionisation des Vorläufers Propargylbromid:  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_3\text{H}^+ + \text{H}_2 + \text{Br}$ . Für diesen Dreikörperzerfall ergibt sich eine Auftrettsenergie von 15.2 eV (Berechnung im Anhang B.2.1). Da das Massensignal  $m/z = 37$  größer wird, wenn die Pyrolyse eingeschaltet wird, ist davon auszugehen, dass wenigstens ein Teil aus der dissoziativen Photoionisation des Propargyls stammt. Wegen des großen Hintergrundsignals ist es jedoch nicht möglich, eine experimentell ermittelte Grenze der Auftrettsenergie der Reaktion  $\text{C}_3\text{H}_3^+ \rightarrow l\text{-C}_3\text{H}^+ + \text{H}_2$  anzugeben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dieser Zerfall nicht in dem von Maluendes *et al.* vorhergesagten Bereich von etwa 13 eV auftritt.

Der andere Zerfallskanal,  $c\text{-C}_3\text{H}_2^+ + \text{H}$ , ist etwas schwerer zu beobachten, da der Peak bei  $m/z = 39$  sehr breit ist. Das kommt daher, da ein Teil des  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ -Signals aus der dissoziativen Photoionisation von unpyrolysiertem Propargylbromid stammt. Die Auftrettsenergie von  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  aus  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$  beträgt 10.88 eV [195]. Die kinetische Energie, die beim Zerfall frei wird, ist verantwortlich für die große Bandenbreite. Es ist auch nicht zu erwarten, dass dieses Signal mit steigender Photonenenergie verschwindet. Daher wird immer ein gewisses Hintergrundsignal vorhanden sein, selbst in Regionen, in denen das  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ -Signal, das von pyrolytisch erzeugtem Propargyl stammt, verschwunden ist. Wie aber bereits in Abschnitt 5.3.1 gezeigt wurde, ist die Menge des unpyrolysierten Propargylbromids sehr gering, daher stammt der größte Teil des Peaks aus der Photoionisation

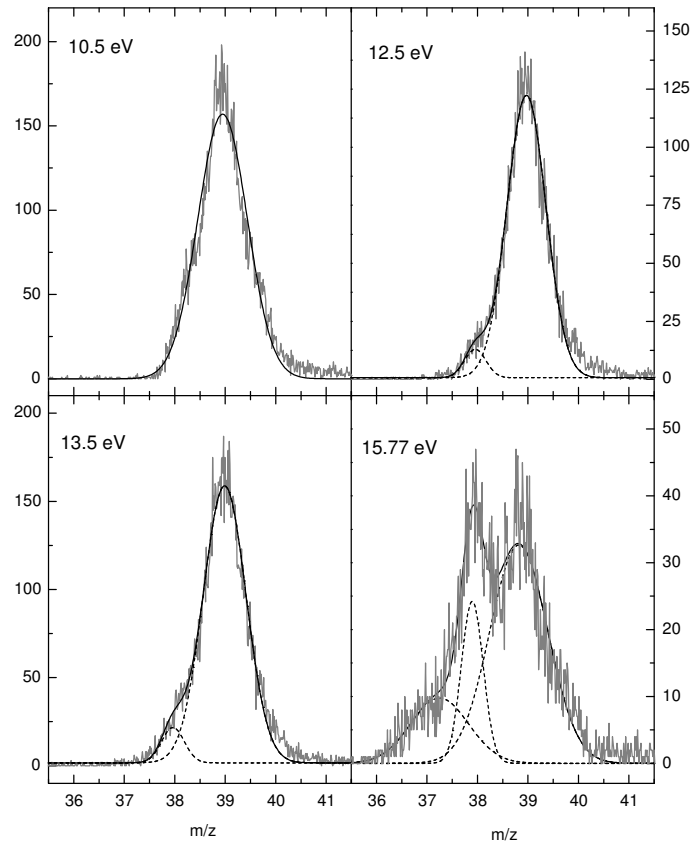


Abbildung 5.17: Massenspektren des Propargyls. Alle Spektren wurde über eine Zeit von 600 s aufgenommen, mit Ausnahme des 15.77 eV-Spektrums (63 s). Die gestrichelten Linien stellen Simulationen der entsprechenden Massenbeiträge dar, die durchgezogene Linie ist die Summe daraus.

der Propargyl-Radikale. Ein weiterer Grund für die Verbreiterung ist, wie bereits mehrfach angesprochen, die kinetische Energieverteilung, also die relative Wärme der im Molekularstrahl vorhandenen Moleküle.

Die einzelnen Massenpeaks lassen sich also im Massenspektrum nicht eindeutig voneinander separieren. Um sie dennoch unterscheiden zu können, wurden sie jeweils mit einer Gauß-Funktion gefittet. In Abbildung 5.17 sind diese als gestrichelte Linien zu erkennen. Die Summe der Fits ist als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Bei Photonenergien unterhalb von 12.5 eV sind Beiträge zum Massenpeak  $m/z = 38$  fragwürdig. Bei 12.5 eV jedoch wird ein kleiner Beitrag sichtbar. Dieser wächst über 13.5 eV immer mehr, bis er bei 15.77 eV beinahe so groß ist wie der Propargyl-Peak, der aus der dissoziativen Photoionisation des Vorläufers stammt.

Wenn man sich die Massenspektren genauer anschaut, wird man auch einen kleinen Beitrag beim Massenpeak  $m/z = 40$  erkennen. Dieser stammt vermutlich aus einer bimolekularen Nebenreaktion zweier Propargyl-Radikale in der Pyrolysedüse und kann dem  $C_3H_4^+$  zugesprochen werden.

Anhand unserer Massenspektren ein Breakdown-Diagramm für den Prozess  $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2^+ + H$  zeichnen zu wollen, ist problematisch. Was man hingegen eindeutig sagen kann, ist, dass das Massensignal  $m/z = 38$  im Bereich 12.5 bis 13 eV einsetzt. Dies steht in gutem Einklang mit der thermochemischen Berechnung als auch mit den 12.78 eV aus *ab initio*-Berechnungen. Dies ist nicht überraschend, da für die Rückreaktion, Addition von H an  $C_3H_2^+$ , ein Radikalkation mit einem ungepaarten Elektron, keine signifikante Barriere erwartet wird.

Die Tatsache, dass  $C_3H^+$  in den Experimenten lediglich bei Photonenenergien oberhalb von 15.5 eV zu sehen war, weist darauf hin, dass der  $c-C_3H_2^+ + H$ -Kanal kinetisch stark favorisiert ist. Dies stimmt mit den Resultaten aus H-Atom-Transfer-Experimenten [201], die eine Exothermizität von 24 kJ/mol für die Reaktion  $C_3H^+ + H_2 \rightarrow c-C_3H_2^+ + H$  vorhersagen, sowie Experimenten in Ionenfallen [199], überein. Die Konsequenzen, die sich daraus für die Bildung von  $c-C_3H_2^+$  im interstellaren Raum ergeben, wurden bereits von Gerlich und Horning [199] diskutiert.

## 5.4 Ethyl

Das Ethyl-Radikal ist ein wichtiges Intermediat beim Cracken von Kohlenwasserstoffen und in Verbrennungsprozessen [202]. Durch den Verlust eines Wasserstoffatoms dient es dabei als zentrale Vorstufe bei der Bildung von Ethen. Es besitzt  $C_s$ -Symmetrie.

Das besondere Interesse am Ethyl-Kation rührt von seiner nicht-klassischen Struktur her. Viele Theoretiker [203, 192, 169, 204, 205] sind sich einig, dass der kationische Grundzustand eine überbrückte Struktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt anstelle einer klassischen  $CH_3CH_2$ -Struktur mit  $C_s$ -Symmetrie. Für das neutrale Radikal liegt eine solche Struktur energetisch wenigstens 2 eV oberhalb der klassischen [206].

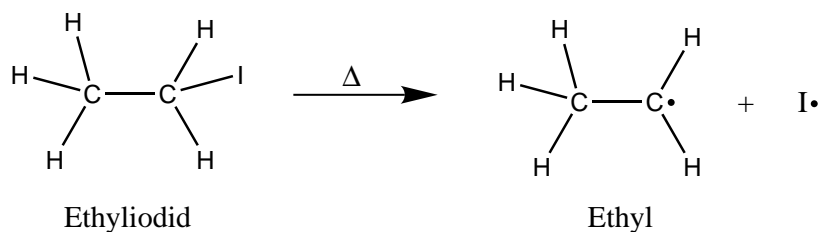
Für die Ionisierungsenergie des Ethyls lässt sich deshalb kein einheitlicher Wert angeben. Ionisiert man vom klassischen Radikal zum klassischen Kation, gelangt man zu einem Wert von 8.39 eV [156, 207]. Ionisiert man hingegen in die nicht-klassische Struktur, was aufgrund der Strukturänderung und daraus resultierender kleinerer Franck-Condon-Faktoren nicht einfach zu beobachten ist, gelangt man zu einem Wert von 8.117 eV [203].

Experimentelle Daten zur Struktur und Reaktivität des Ethyl-Kations sind jedoch rar.

### 5.4.1 Der Vorläufer Ethyliodid

Es wurde kommerziell erhältliches Ethyliodid mit einer Reinheit von  $> 99.5\%$  verwendet.

In Abbildung 5.18 sind typische Massenspektren des Ethyliodid bei aus- und eingeschalteter Pyrolyse dargestellt. Leider wurden keine Massenspektren bei gleicher Photonenenergie aufgenommen, da jedoch im Energieintervall 9.4-10.1 eV keine relevanten Prozesse ablaufen, ist eine Vergleichbarkeit trotzdem gegeben.



Das Ethyliodid besitzt eine Ionisierungsenergie von 9.349 eV. Bei ausgeschalteter Pyrolyse ist lediglich das Ethyliodid ( $m/z = 156$ ) zu beobachten. Schaltet man die Pyrolyse ein, erscheint ein Ethylpeak bei  $m/z = 29$ . Dieser muss aus der Pyrolyse stammen, da für die dissoziative Photoionisation die Auftrettsenergie des Ethyls aus Ethyliodid zu 10.44 eV [208] bzw. 10.49 eV [209] bestimmt wurde, dieser Prozess bei 10.1 eV also noch nicht auftritt. Jedoch ist die Pyrolyse keinesfalls vollständig. Es ist immer noch ein großer Anteil Ethyliodid im Molekularstrahl vorhanden. Der Anteil an bimolekularen Nebenreaktionen in der Pyrolysedüse ist gering, es lässt sich nur wenig Iod  $\text{I}_2$  ( $m/z = 254$ ) und Iodwasserstoff HI ( $m/z = 128$ ) nachweisen.

### 5.4.2 Ionenausbeute der Ionisation

Oben wurde bereits kurz auf die nicht-klassische Struktur des Ethyl-Kations eingegangen. Die starke Geometrieänderung bei der Ionisation von der klassischen Struktur des Radikals zur überbrückten des Kations führt zu kleinen Franck-Condon-Faktoren und erschwert eine eindeutige Bestimmung der adiabatischen Ionisierungsenergie. Das erste Photoelektronenspektrum [156] erbrachte einen Wert von 8.39 eV, was mit älteren Photoionisations-Massenspektrometrie-Ergebnissen [207] übereinstimmte. Spätere Arbeiten erbrachten jedoch deutlich niedrigere Werte: Dyke *et al.* [210] erhielten mittels Photoelektronenspektroskopie einen Wert von 8.26 eV und Ruscic *et al.* [203] mit 8.117 eV einen noch niedrigeren aus einer *Photoion yield curve*. Ein kürzlich veröffentlichtes, vorläufiges ZEKE-Photoelektronenspektrum erbrachte sogar eine teilweise Auflösung der Schwingungsstruktur [211]. Jedoch wurden weder die Ionisierungsenergie noch irgendwelche strukturellen Informationen aus dem Spektrum gewonnen.

Da die Zählraten der Schwellenelektronen zu gering waren, um ein TPE-Spektrum mit einem vernünftigen Signal/Rausch-Verhältnis aufzunehmen, wurde

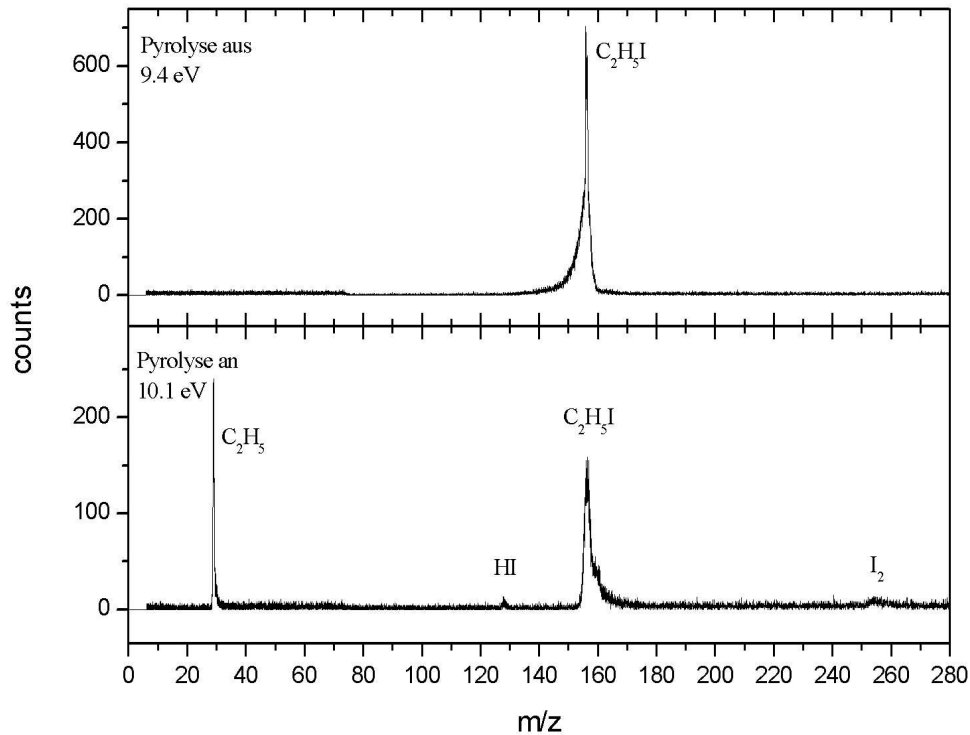


Abbildung 5.18: Typische Massenspektren des Ethyliodid mit ausgeschalteter (oben) und eingeschalteter Pyrolyse (unten) bei einer Photonenenergie von 9.4 eV und einer Messdauer von 520 s (oben) bzw. 10.1 eV und 120 s (unten).

eine Photoionen-Effizienz-Kurve aufgenommen, die in Abbildung 5.19 dargestellt ist.

Das Ionensignal steigt ab einer Photonenenergie von etwa 8.3 eV stark an, was mit dem von Dyke *et al.* erhaltenen Wert von 8.26 eV gut übereinstimmt. Untersucht man das Spektrum etwas genauer (der Detailausschnitt in Abbildung 5.19), erkennt man eine kleine Stufe bei 8.12 eV (mit einem Pfeil markiert), die reproduzierbar in mehreren aufgenommenen Spektren auftauchte und mit dem Wert von Ruscic *et al.* sehr gut übereinstimmt. Jedoch ist es nicht ganz klar, ob diese Stufe tatsächlich die Ionisierungsenergie markiert. Einerseits könnte es ein, dass man aufgrund der kleinen Franck-Condon-Faktoren die Ionisierungsenergie gar nicht beobachten kann. Andererseits liegen keine Informationen über die Temperatur der Radikale vor, weshalb auch heiße oder Sequenzbanden zur Photoionen-Effizienz-Kurve beitragen könnten.



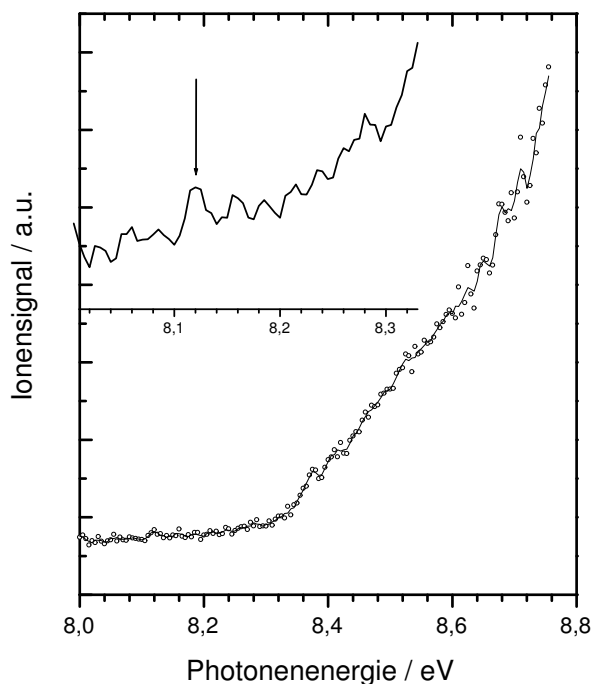


Abbildung 5.19: Photoionisationseffizienzkure des Ethylradikals. Links oben ist eine Ausschnittsvergrößerung.

### 5.4.3 Dissoziative Photoionisation

Wie die meisten Kohlenwasserstoffradikale, verliert Ethyl ein Wasserstoff-Molekül,  $H_2$ , bei der dissoziativen Photoionisation. Es bildet sich ein Vinyl-Kation [169]. Aus den vorhandenen Bildungsenthalpien lässt sich eine Reaktionsenthalpie von  $\Delta_R H^\circ = 186 \text{ kJ/mol}$  ( $1.93 \text{ eV}$ ) für die Reaktion  $C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_3^+ + H_2$  berechnen. *Ab initio*-Rechnungen sagen für das Einsetzen der Reaktion einen Wert von  $234 \text{ kJ/mol}$  ( $2.43 \text{ eV}$ ) [169] und  $246 \text{ kJ/mol}$  ( $2.56 \text{ eV}$ ) [204] vorher. Daher ist für die Auftrittsenergie ein Wert von  $10.5$  bis  $11 \text{ eV}$  zu erwarten.

In Abbildung 5.20 sind Massenspektren des Ethyls dargestellt, die bei verschiedenen ausgewählten Photonenenergien im 24-Bunch-Modus aufgenommen wurden. Die Messdauern variierten etwas, die Zählraten beziehen sich aber auf eine Dauer von  $300 \text{ s}$ .

Bei niedrigen Photonenenergien ( $10.1 \text{ eV}$ ) ist noch nichts von der dissoziativen Photoionisation zu sehen. Jedoch ist hier, wie auf den anderen Spektren, eine Bandenverbreiterung zur Masse  $m/z = 30$  zu erkennen, was auf bimolekulare Nebenreaktionen in der Pyrolysedüse zurückzuführen ist, wobei  $C_2H_6^+$  entstanden ist:

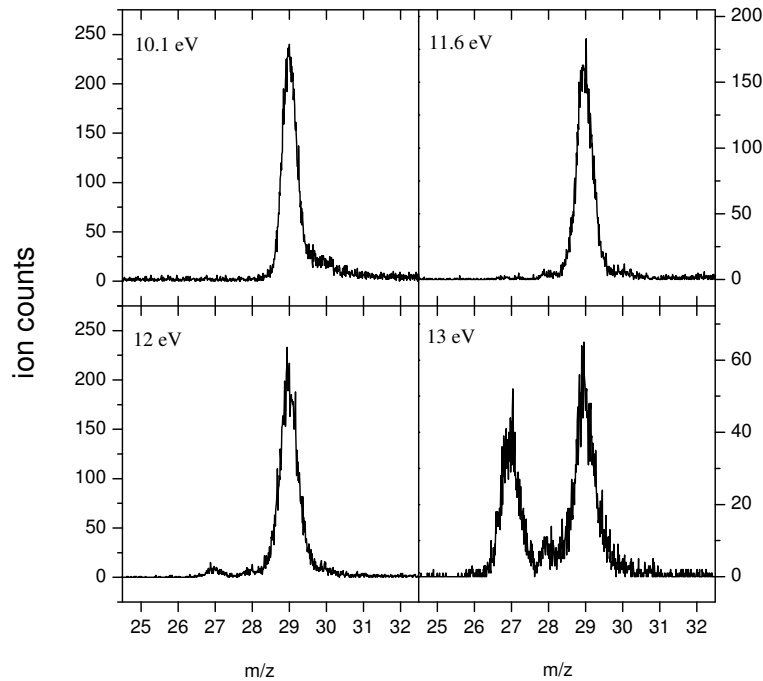
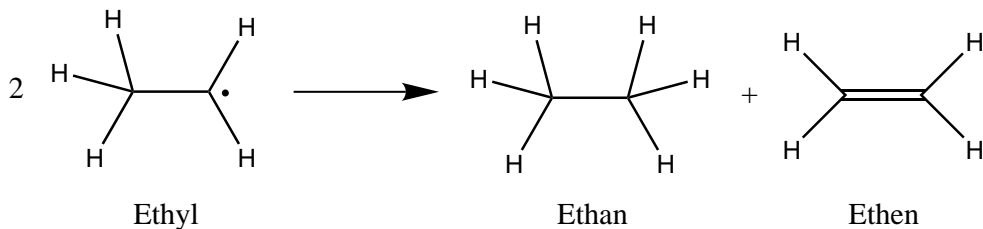


Abbildung 5.20: Massenspektren des Ethyls bei ausgewählten Photonenenergien. Die Zählraten beziehen sich auf eine Messdauer von 300 s.

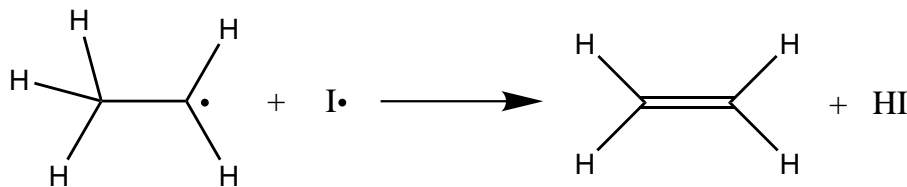


Da Ethen ( $m/z = 28$ ),  $\text{C}_2\text{H}_4$ , eine Ionisierungsenergie von 10.5138 eV besitzt, kann man es hier noch nicht beobachten.

Die dissoziative Photoionisation des Ethyls lässt sich erstmals bei einer Photonenenergie von 11.6 eV beobachten. Hier wird etwas  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  sichtbar. Bei 12 eV ist der Massenpeak  $m/z = 27$  bereits deutlich zu erkennen, bei 13 eV ist er fast so groß wie der Ethyl-Peak.

Ab 11.6 eV ist auch ein Massenpeak  $m/z = 28$  zu erkennen, der vom Ethylen,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ , stammt. Dieser kann zum einen aus der oben erwähnten Abstrahlungsreaktion zweier Ethylradikale stammen. Jedoch ist auch die dissoziative Photoionisation von unpyrolysiertem Ethyliodid in Betracht zu ziehen: Die Reaktionsenthalpie des Prozesses  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{HI}$  berechnet sich zu 1089 kJ/mol, was einem Wert von 11.3 eV entspricht.

Als dritte Möglichkeit ist denkbar, dass er das Produkt einer anderen bimolekularen Nebenreaktion in der Pyrolysedüse ist:



Da die Ionisierungsenergie des Ethylen ca. 1 eV unterhalb der Auftrittsenenergie aus dem Ethyliodid liegt und es mit steigenden Photonenenergien langsam wächst, ist die dissoziative Photoionisation des Ethyliodids am wahrscheinlichsten.

Da die Auftrittsenenergie für den Prozess  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{I}$  zwischen 10.44 eV [208] und 10.49 eV [209] liegt, tragen auch Ethyl-Kationen aus der dissoziativen Photoionisation des Vorläufers oberhalb dieser Energie zum Signal bei. Des Weiteren muss der mögliche Dreikörperzerfall des unpyrolysierten Vorläufers, also  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{I}$ , als mögliche Quelle für Vinyl-Kationen berücksichtigt werden. Der Reaktionsmechanismus dieses Zerfalls ist jedoch noch unklar. Vermutlich ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Verlust des Wasserstoffmoleküls, wahrscheinlich aus der Methylgruppe. Für diesen Prozess wurde bislang noch keine Auftrittsenenergie berichtet, aber mit den Bildungsenthalpien  $\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5^+) = 900 \text{ kJ/mol}$  [212] und  $\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_3^+) = 1100 \text{ kJ/mol}$  [213] würde man einen Wert von 12.56 eV erwarten, jedoch ohne Berücksichtigung einer möglichen Barriere für die Rückreaktion.

Das Verhältnis der Signalintensitäten Masse 27 / (Masse 27 + Masse 29) bei eingeschalteter Pyrolyse ist in Abbildung 5.21 (oben) dargestellt. Das Einsetzen der dissoziativen Photoionisation oberhalb von 11.6 eV ist klar ersichtlich. Der Großteil der Messpunkte wurde im 24-Bunch-Modus aufgenommen, Messungen im 2-Bunch-Modus liefern vergleichbare Daten (ebenfalls eingezeichnet).

Um den möglichen Einfluss des Dreikörperzerfalls auf die Daten zu überprüfen, wurden auch Massenspektren mit ausgeschalteter Pyrolyse aufgenommen. Das entsprechende Signalverhältnis ist in Abbildung 5.21 (unten) dargestellt. Ein deutlicher und schneller Anstieg des Massensignals  $m/z = 27$  ist zu erkennen. Demnach setzt die dissoziative Photoionisation des Ethyliodids in ein Vinyl-Kation bei 12.7 eV ein, was in gutem Einklang mit der berechneten Reaktionsenthalpie steht. Der Punkt, an dem 50 % des aus dem Ethyliodid gebildeten  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  in  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  dissoziiert ist, liegt bei etwa 13.1 eV. Daher ist die Schwelle für die Reaktion bedeutend höher als die Schwelle, die für die dissoziative Photoionisation aus dem Ethyliodid ermittelt wurde. Das  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , das bei eingeschalteter Pyrolyse beobachtet wurde, stammt also tatsächlich aus dem Ethyl-Radikal und nicht aus unpyrolysiertem Vorläufer. Da die Daten mit ausgeschalteter Pyroly-

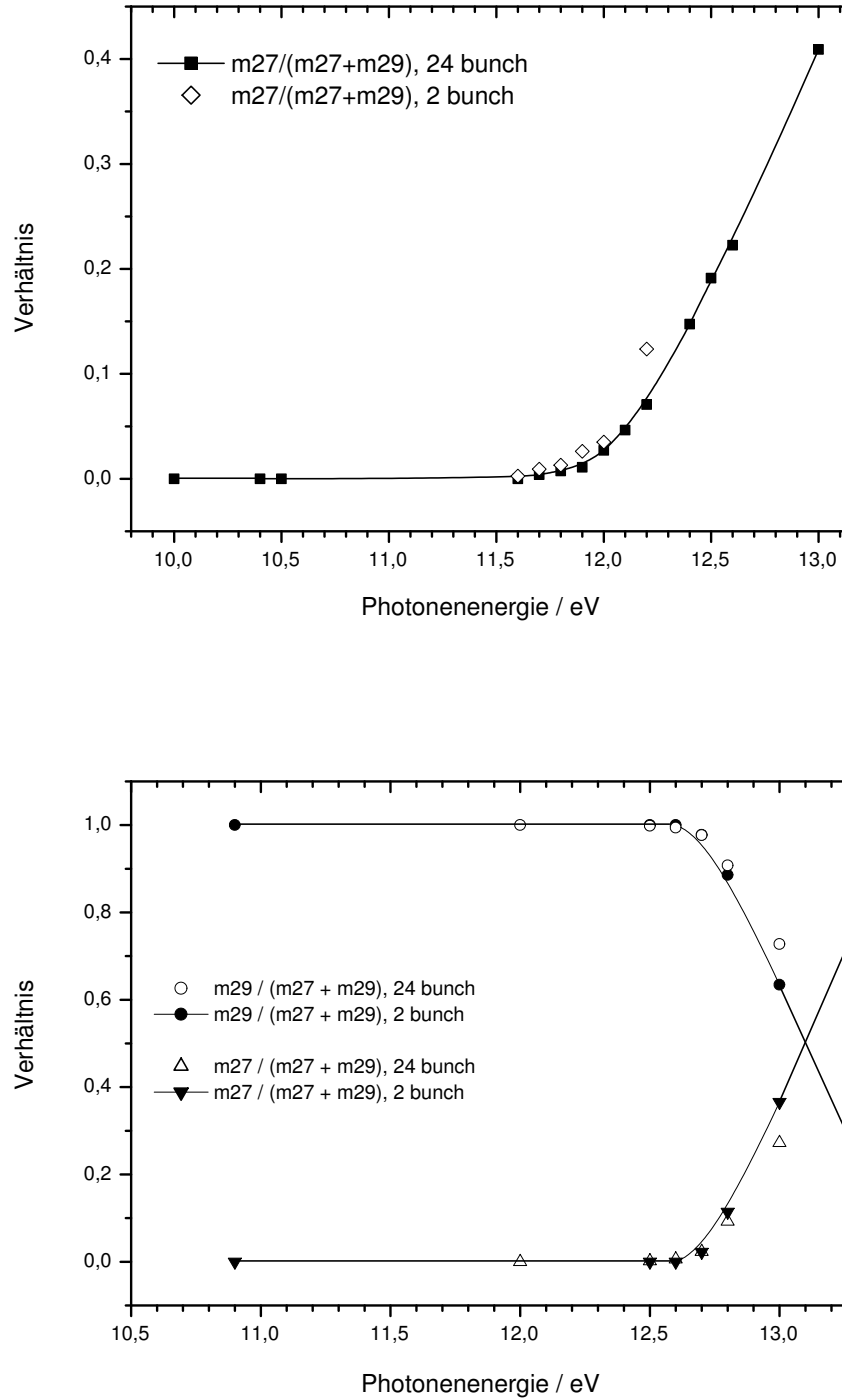


Abbildung 5.21: Breakdown-Diagramme für die Bildung von Vinyl aus dem Ethyl. Oben: Mit eingeschalteter Pyrolyse, unten: mit ausgeschalteter Pyrolyse. Es wurde jeweils eine Linie als *guide to the eye* eingezeichnet.

se ursprünglich nur zu Kontrollzwecken aufgenommen wurden, wurden sie nicht über 13 eV hinaus fortgeführt, so dass der Zerfall des Vorläufersignals bis auf 0 nicht mehr beobachtet wurde.

Das Ergebnis, dass die Auftrittsenergie des Prozesses  $\text{C}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$  bei 11.6 eV liegt, also gut 1 eV höher, als durch die *ab initio*-Rechnungen vorhergesagt, ist überraschend. Dafür kann es verschiedene Gründe geben.

Zuerst muss ein möglicher *kinetic shift* [214] in Betracht gezogen werden. Falls die Dissoziationsrate so gering ist, dass sie während der Flugzeit im TOF-Massenspektrometer noch nicht abgeschlossen ist, würde dies die Ergebnisse verfälschen. RRKM-Rechnungen haben jedoch eine Rate in der Größenordnung von  $10^7 \text{ s}^{-1}$  bereits bei einer Überschussenergie von 0.1 eV ergeben. Da die Verweildauer der  $m/z = 29$  Kationen in den beiden Beschleunigungszonen ungefähr 1.29  $\mu\text{s}$  beträgt, ist kein signifikanter *kinetic shift* zu erwarten.

Möglicherweise unterschätzen die Rechnungen auch die Barriere für die Rückreaktion. Frühere Experimente [215, 216], die das Freiwerden kinetischer Energie in den Massenspektren analysiert haben, gelangten zu einer Barriere von 280 kJ/mol (2.9 eV), also deutlich höher als die berechneten Werte. Da  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  ein geschlossenschaliges Kation ist, ist die Barriere für die Addition von  $\text{H}_2$  möglicherweise höher als gewöhnlich in Ion-Molekül-Reaktionen.

Zum dritten ist es möglich, dass die Ionisierungsenergie des Ethyls, die noch nicht sehr genau gemessen wurde, höher liegt als bislang vermutet. Jedoch kann sie nicht höher als 8.4 eV liegen, ohne mit den tabellierten Bildungsenthalpien von  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  in Konflikt zu geraten (eine Diskussion dazu ist in Ref. [203] zu finden). Deshalb ist für die Zukunft geplant, in unserer Arbeitsgruppe ZEKE Photoelektronenspektren des Ethyls aufzunehmen, um einen genaueren Wert für die Ionisierungsenergie zu erhalten.

#### 5.4.4 Potentialfläche

Wie im letzten Abschnitt zu lesen war, gibt es für die dissoziative Photoionisation des Ethyl-Kations eine deutliche Diskrepanz zwischen den theoretischen Vorhersagen und den experimentell ermittelten Werten. Nichtsdestotrotz sollen an dieser Stelle die Werte aus der Literatur [169, 204] mit eigenen Berechnungen zusammengestellt werden, um so ein Bild der Potentialfläche des Wasserstoffverlustes aus dem Ethyl-Kation zeichnen zu können.

Dazu wurden *ab initio*-Rechnungen mit DFT und MP2 durchgeführt, jeweils mit einem 6-311++G\*\*-Basissatz. Auf die mit MP2 optimierten Geometrien wurde noch eine CCSD(T)-Einzelpunktrechnung aufgesetzt. Die Berechnungen von Uggerud [169] verwenden die gleiche Methode, jedoch einen kleineren Basissatz. Daher sollten diese Rechnungen die Korrelationsenergie nicht so gut berücksichtigen. Del Rio *et al.* [204] verwenden den gleichen Basissatz, jedoch mit QCISD(T) eine aufwändigere Methode, die genauere Ergebnisse liefern sollte. Die Unterschiede zu CCSD(T) sind jedoch nur gering (0.02-0.05 eV). In Tabelle 5.5 sind

alle berechneten Werte, incl. der ZPVEs, angegeben. Alle Werte sind relativ zum nicht-klassischen, überbrückten Ethyl-Kation.

Spezies	DFT <sup>1</sup>	MP2 <sup>2</sup>	CCSD(T) <sup>3</sup>	Ref. [169] <sup>4</sup>	Ref. [204] <sup>5</sup>
$\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , klass	-8.24	-7.93	-8.00		
$\text{C}_2\text{H}_5^+$ , klass	+0.13	+0.31	+0.25		
$\text{C}_2\text{H}_5^+$ , br	0	0	0	0	0
TS	— <sup>6</sup>	+2.32	+2.21	+2.43	+2.16
$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$ , br	+2.18	+2.06	+2.08	+2.17	+2.06
$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$ , klass	+2.19	+2.38	+2.41		

<sup>1</sup> B3LYP/6-311++G\*\*

<sup>2</sup> MP2/6-311++G\*\*

<sup>3</sup> CCSD(T)/6-311++G\*\*//MP2/6-311++G\*\*

<sup>4</sup> MP2/6-31G\*

<sup>5</sup> QCISD(T)/6-311++G\*\*//QCISD/6-311+G\*

<sup>6</sup> für diesen Zustand konnte keine Geometrie ermittelt werden

Tabelle 5.5: berechneter Potentialfläche des Wasserstoffverlustes von Ethyl; bei allen Rechnungen wurde die ZPVE berücksichtigt (alle Angaben in eV)

Wie bereits im Falle des Allyls, wird die Ionisierungsenergie des Ethyls (8.117 eV) nicht besonders exakt wiedergegeben. Aus diesem Grund wurde die in Abbildung 5.22 gezeigte Potentialfläche relativ zur gemessenen Ionisierungsenergie von 8.12 eV für das nicht-klassische Ethyl-Kation berechnet. Es wurden die Werte der CCSD(T)-Punktrechnungen verwendet, da sie am Zuverlässigsten sein sollten.

Hier wird die Problematik der Messung der Ionisierungsenergie noch einmal besonders anschaulich. Sowohl die von uns gemessenen 8.3 eV als auch in früheren Messungen von z.B. Dyke *et al.* ermittelten 8.26 eV entsprechen einem Übergang von klassischen Ethyl-Radikal ins klassische Kation. Dabei kommt es nur zu sehr geringen Änderungen in der Geometrie. Anders beim Übergang in das überbrückte Kation. Hierbei ändert sich die Geometrie stark, was mit deutlich geringeren Franck-Condon-Faktoren einhergeht. Daher ist dieser Übergang schwerer nachzuweisen. Neueste, hochgenaue *ab initio*-Rechnungen [168] erhalten einen Wert von  $8.124 \pm 0.005$  eV für die Ionisierungsenergie des Ethyls. Dies bestätigt die von Ruscic ermittelten 8.117 eV.

Für die Lage des Übergangszustandes TS errechnet sich eine Energie von 10.48 eV. Dies liegt rund 1.1 eV unter der im Experiment gemessenen. Die möglichen Gründe hierfür sind oben bereits aufgeführt.

Schließlich ist in die Potentialfläche auch noch die energetische Lage des klassischen, nicht-überbrückten Vinyl-Kations eingezeichnet. Auch dieses liegt, ebenso wie das klassische Ethyl-Kation, rund 0.3 eV oberhalb der entsprechenden überbrückten Struktur.

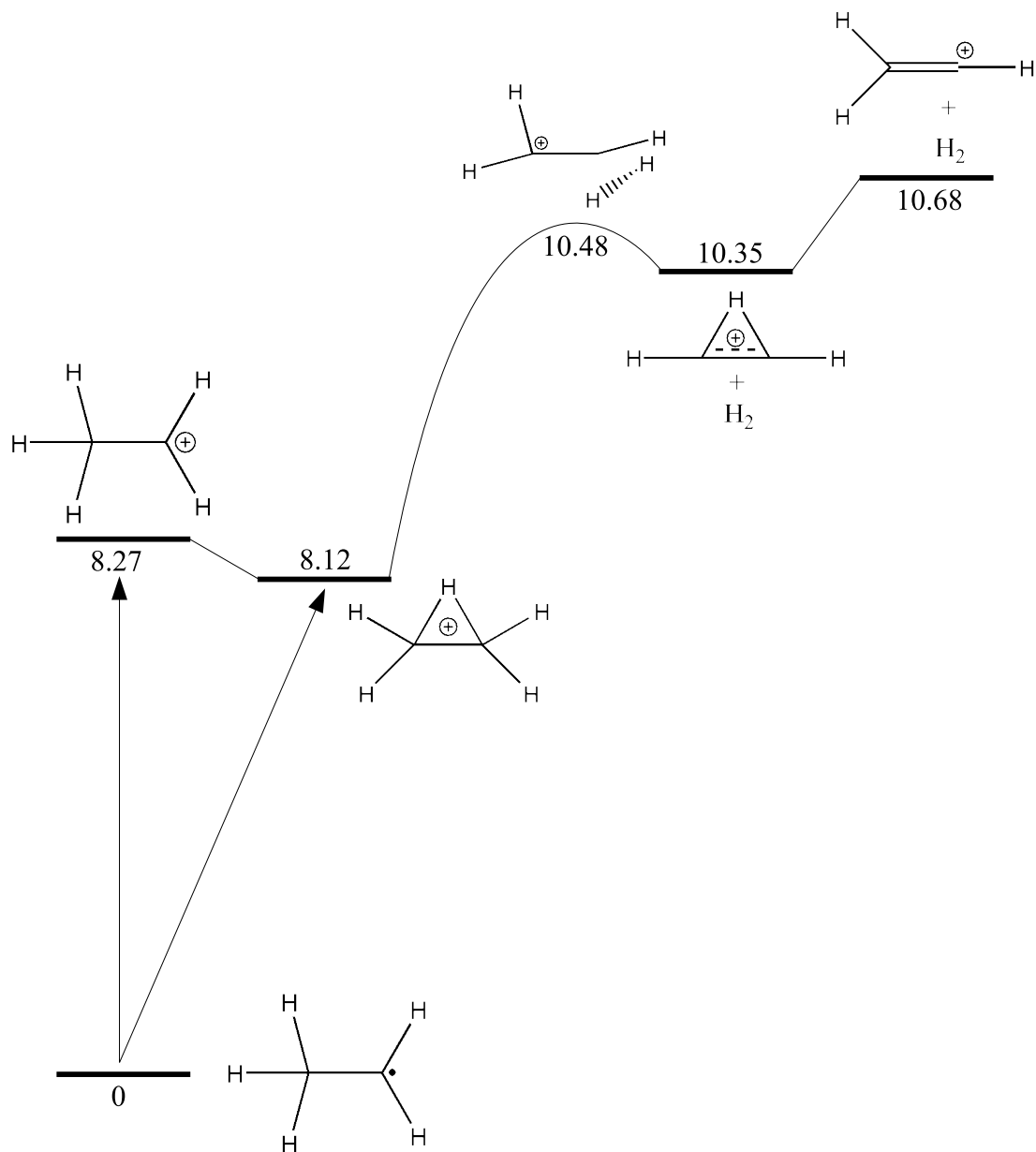


Abbildung 5.22: Potentialfläche der dissoziativen Photoionisation des Ethyls (alle Energien in eV). Es wurden die Werte der CCSD(T)-Rechnungen verwendet, relativ zur gemessenen Ionisierungsenergie des nicht-klassischen Ethyl-Kations.

## 5.5 Zusammenfassung

Es wurde die dissoziative Photoionisation der drei Radikale Allyl, Propargyl und Ethyl in einem weiten Energiebereich untersucht. Dabei wurde Synchrotronstrahlung als Lichtquelle eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, eine gepulste Radikalquelle mit einer Synchrotronstrahlungsquelle zu kombinieren, um damit die VUV-Photochemie kleiner und mittlerer Kohlenwasserstoffradikale über einen Energiebereich von mehreren Elektronenvolt zu untersuchen.

### Allyl

Allyl wurde pyrolytisch aus Allyliodid bzw. 1,5-Hexadien erzeugt. Dabei konnten bimolekulare Reaktionen in der Pyrolysedüse, die zu unerwünschten Nebenprodukten führten, nicht unterdrückt werden.

Es wurde ein Schwellenelektronenspektrum des Allyl-Radikals aufgenommen. Die Ionisierungsenergie von Allyl konnte zu  $8.13 \pm 0.01$  eV bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen steht, die mit anderen Methoden durchgeführt wurden. Dabei konnte auch eine Schwingungsprogression von 52 meV im Kation beobachtet werden, die der CCC-Biegeschwingung zugeordnet werden kann. Eine Franck-Condon-Analyse ergab für den kationischen Zustand eine Molekülgeometrie mit einer C-C-Bindungslänge von 136.5 pm und einem CCC-Bindungswinkel von  $117^\circ$ .

Die dissoziative Photoionisation des Allyl-Kations führt zu  $C_3H_3^+$ . Dieser Prozess setzt oberhalb von 10 eV ein. Zwischen 10.4 und 10.5 eV erreicht das  $C_3H_3^+$ -Signal 50 %, was in guter Übereinstimmung mit einem früheren Wert von 10.48 eV steht. Aufgrund thermochemischer Überlegungen wurde das Cyclopropyl-Kation,  $c-C_3H_3^+$ , als das dominierende Produkt erwartet. Coupled Cluster-Rechnungen ergaben für diesen Kanal eine Barriere von 10.67 eV; für den Konkurrenzkanal, die Bildung des Propargyl-Kations,  $l-C_3H_3^+$ , wird eine Barriere von 10.77 eV erwartet. Eine RRKM-Rechnung weist darauf hin, dass, aufgrund der größeren Zahl an niederfrequenten Moden im Propargyl, der  $l-C_3H_3^+ + H_2$ -Kanal bereits bei geringen Überschussenergien mit dem  $c-C_3H_3^+ + H_2$ -Kanal in Konkurrenz tritt und ihn bei höheren Energien sogar übertrifft.

### Propargyl

Das Propargyl-Radikal wurde pyrolytisch aus Propargylbromid erzeugt. Dabei konnte keine quantitative Umsetzung erreicht werden. Die Zahl der bimolekularen Nebenreaktionen ist aber gering. Es wurden jedoch Hinweise gefunden, die die Rolle des Propargyls bei der Bildung von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen untermauern.



Ein Schwellenelektronenspektrum des Propargyls wurde aufgenommen. Es konnte ein Wert von  $8.70 \pm 0.02$  eV für die Ionisierungsenergie ermittelt werden. Dieser steht im guten Einklang mit früheren Messungen. Im Schwellenelektronenspektrum ist nur eine Bande sichtbar, wie dies aufgrund früherer ZEKE-Messungen und einfacher Molekülorbital-Überlegungen zu erwarten war. Die Bande hat eine relativ große Halbwertsbreite von 35 meV, was auf *hot bands* und Sequenzbanden, und damit auf warme Radikale im Molekularstrahl hindeutet.

Die dissoziative Photoionisation des Propargyls führt in erster Linie zum Cyclopropenyliden-Kation,  $c\text{-C}_3\text{H}_2^+$ , und einem Wasserstoff-Atom. Dieser Prozess setzt zwischen 12.5 und 13 eV ein, in guter Übereinstimmung mit den durch Berechnungen vorhergesagten 12.78 eV. Der Konkurrenzprozess, die Bildung des Propinyliden,  $l\text{-C}_3\text{H}^+$ , und eines Wasserstoffmoleküls, setzt hingegen nicht unter 15.5 eV ein. Dies unterstützt frühere, experimentelle Daten, die den  $c\text{-C}_3\text{H}_2^+ + \text{H}$ -Kanal exotherm relativ zum  $l\text{-C}_3\text{H}^+ + \text{H}_2$ -Kanal sehen. Dies widerspricht jedoch teilweise Berechnungen, die das Verhältnis gerade andersherum angeben.

Es wurde auch der Dreikörperzerfall des Propargylbromids untersucht, für den bislang keine experimentellen Daten vorlagen. Für das Einsetzen der Reaktion  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_3\text{H}^+ + \text{H}_2 + \text{Br}$  wurde aufgrund thermochemischer Daten ein Wert von  $> 15.2$  eV erwartet. Der gemessene Wert von 15.5 eV stimmt damit gut überein.

## Ethyl

Das Ethyl-Radikal wurde pyrolytisch aus Ethyliodid erzeugt. Die Pyrolyse verlief nicht quantitativ, es war noch ein großer Teil Ethyliodid im Molekularstrahl vorhanden. Die Menge an bimolekularen Nebenreaktionen in der Pyrolysedüse war jedoch gering.

Aufgrund zu geringer Zählraten konnte kein Schwellenelektronenspektrum des Ethyls aufgenommen werden. Stattdessen wurde eine Photoionen-Effizienz-Kurve aufgenommen. Hierin zeigte sich ab 8.3 eV ein starker Anstieg, der dem Übergang vom klassischen Ethyl-Radikal zum klassischen Kation zugeordnet werden kann. Gleichzeitig ließ sich bei 8.12 eV ein kleiner Peak beobachten, der möglicherweise dem Übergang in das nicht-klassische, überbrückte Ethyl-Kation zugeschrieben werden kann.

Die dissoziative Photoionisation des Ethyl-Kations liefert unter Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls das Vinyl-Kation, ebenfalls mit einer nicht-klassischen, überbrückten Struktur. Dieser Prozess setzt bei 11.6 eV ein. Dieser Wert liegt rund 1 eV oberhalb dem von thermochemischen Daten und theoretischen Berechnungen vorhergesagten. Mögliche Gründe hierfür könnten ein *kinetic shift* sein, was jedoch aufgrund der hohen Geschwindigkeitsrate bereits bei kleinen Überschussenergien und der geringen Verweildauer der Kationen in den Beschleunigungsbereichen als unwahrscheinlich angesehen werden darf; es könnte auch sein, dass die Berechnungen die Höhe der Barriere für die Rückreaktion unterschätzen,

da das Vinyl-Kation ein geschlossenschaliges Molekül ist und die Barriere für die Addition von  $\text{H}_2$  höher liegt als in anderen Ionen-Molekül-Reaktionen; schließlich könnte die Ionisierungsenergie, die noch nicht genau vermessen wurde, höher liegen als vermutet, jedoch könnte es sich hierbei höchstens um zehntel Elektronenvolt handeln, nicht um ein ganzes. Daher sind an dieser Stelle vermutlich weitere theoretische Untersuchungen vonnöten, um die Natur dieser Dissoziation genauer zu beschreiben.

Schlussendlich konnte zum ersten Mal der Dreikörperzerfall  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{I}$  beobachtet werden. In Übereinstimmung mit thermochemischen Daten wurde eine Auftrittsenergie von 12.6-12.7 eV gemessen, wobei der 50 %-Überkreuzungspunkt bei 13.1 eV lag.

## Kapitel 6

# Messung der Ratekonstanten von Propyl- und Butyl-Radikal-Isomeren

Alkylnradikale spielen eine wichtige Rolle als reaktive Intermediate bei chemischen Reaktionen, insbesondere in Verbrennungsprozessen, beim Cracken von Kohlenwasserstoffen [202] und im interstellaren Raum [7]. Um Modelle solcher Reaktionen anfertigen zu können, ist das Wissen um deren Reaktionskinetik unabdingbar [217]. Daher ist das Interesse an der Aufklärung der Dissoziationsvorgänge in isolierten Radikalen groß. Wie im vorigen Kapitel dargelegt wurde, ist der wichtigste unimolekulare Reaktionskanal bei der dissoziativen Photoionisation der Verlust eines Wasserstoffmoleküls, da bei diesem Vorgang wiederum ein geschlossenschaliges Molekül entsteht. Anders sieht dies bei den Radikalen aus. Da diese bereits ein freies Elektron besitzen, stabilisieren sie sich, indem sie ein Wasserstoffatom abgeben. Auch hierbei entsteht ein geschlossenschaliges Molekül, i.A. ein Alken. Diese Reaktion ist sowohl enthalpisch als auch entropisch stark begünstigt.

In unserer Arbeitsgruppe wurden bereits verschiedentlich unimolekulare Dissoziationsraten an unterschiedlichen Alkylnradikalen, wie dem Allyl- [218, 219, 155], dem Propargyl- [220], dem Ethyl- [221, 222] und dem *tert*-Butyl-Radikal [223], gemessen. Die Geschwindigkeitsraten wurden mittels zeitaufgelöster Wasserstoffdetektion bestimmt. Die gemessenen Raten wurden mit Vorhersagen aus statistischen Theorien verglichen. Um diese Theorien anwenden zu können, muss die elektronische Energie schnell im Verhältnis zur Dissoziationsrate in interne Energie umverteilt werden.

Für das Ethylradikal scheint diese Bedingung nicht erfüllt, da die beobachteten Dissoziationsraten um 4-5 Größenordnungen kleiner waren als von einfachen RRKM-Rechnungen vorhergesagt [221]. Für das *tert*-Butyl-Radikal wurden oberhalb einer Anregungswellenlänge von 330 nm Raten gemessen, die mit den statistischen Vorhersagen übereinstimmen. Ändert man die Anregungswellenlänge hingegen auf 325 nm, sinkt die Rate um eine Größenordnung [223].

Aus diesem Grund wurden weitere RRKM-Rechnungen über das Dissoziationsverhalten unterschiedlicher Propyl- und Butyl-Radikal-Isomere durchgeführt. Dazu wurden *ab initio*-Rechnungen durchgeführt. Es wurde zuerst die Geometrien der Radikale und der entsprechenden Übergangszustände optimiert und anschließend eine Frequenzanalyse aufgesetzt. Die berechneten Geometrien sind im Anhang B zu finden.

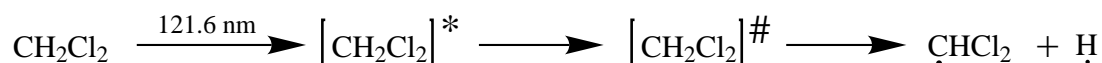
Um die statistischen Vorhersagen mit experimentellen Daten vergleichen zu können, mussten zuerst die entsprechenden Vorläufermoleküle synthetisiert werden, da sie nicht käuflich zu erwerben sind. Es wurde jeweils von dem entsprechenden Azopropan bzw. Azobutan ausgegangen. Die Synthesen sind in Kapitel 4 und im Anhang A beschrieben.

Die Radikale wurden pyrolytisch aus den Azoverbindungen erzeugt. Sie werden mit einem Photon der Wellenlänge 239 nm in den 3p-Zustand angeregt. Durch interne Konversion gelangt das Radikal in den elektronischen Grundzustand zurück. Die Anregungsenergie wird dabei in interne Energie, vor allem Schwingungsenergie, umgewandelt. Hierbei kann es zum C–H-Bindungsbruch kommen. Nachgewiesen wird der Wasserstoffverlust über die Detektion des entstandenen Wasserstoffatoms. Hierzu muss es erst über ein zweites Lasersystem ionisiert werden. Dies hat gegenüber dem Nachweis des Alkylrestes den Vorteil, dass aufgrund des größeren Absorptionsquerschnittes des Wasserstoffs auch geringe Mengen noch nachgewiesen werden können. Um das Pyrolyseverhalten des Vorläufers und des Radikals zu charakterisieren, wurden Massenspektren aufgenommen. Die Geschwindigkeitsrate des Wasserstoffverlustes wurde ermittelt, indem das Wasserstoffsignal in Abhängigkeit des Zeitversatzes zwischen Photolyse- und Detektionslaser gemessen wurde.

## 6.1 Kalibrierung der Anlage

### 6.1.1 Optimierung der Frequenzverdreifung mit Dichlormethan

Da das Experiment die Überlagerung von drei unterschiedlichen Strahlen (Molekularstrahl und zwei Laserstrahlen) verlangt, muss man schrittweise vorgehen, um die Anlage optimal zu justieren. Deswegen untersucht man zuerst das Dichlormethan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , da es bereits durch die Bestrahlung mit der Lyman- $\alpha$ -Wellenlänge (121.6 nm) photodissoziiert und dabei ein Wasserstoffatom abspaltet, das mit demselben Laser nachgewiesen wird:



Es handelt sich also um ein einfaches Einfarbenexperiment [224].

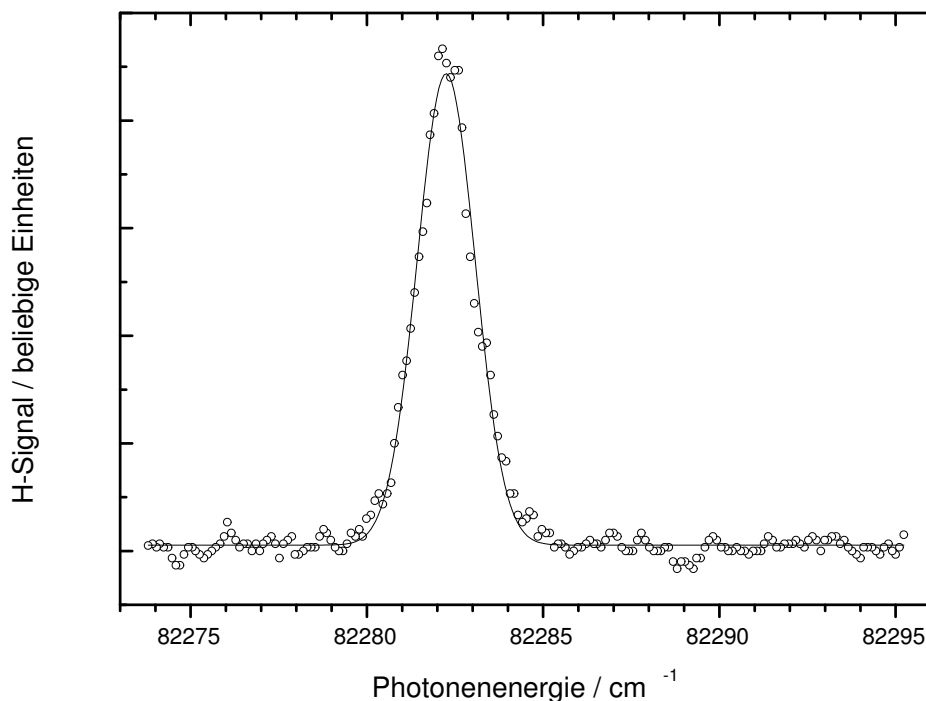


Abbildung 6.1: Dopplerprofil des H-Signals aus Dichlormethan nach Anregung mit 121.6 nm

In Abbildung 6.1 ist das Dopplerprofil des durch Photodissoziation aus Dichlormethan gebildeten Wasserstoffs dargestellt. Die Mitte der Bande liegt bei  $82282.61 \text{ cm}^{-1}$  (121.53 nm). Anhand dieses H-Signals wurde die Lage des Molekularstrahls zum späteren Abfragelaser optimiert.

Um zu gewährleisten, dass das H-Signal tatsächlich durch das frequenzverdreifachte Licht und nicht durch Multiphotonen-Ionisation verursacht wurde, wurde aus der Kryptonzele das Krypton abgepumpt, woraufhin das H-Signal verschwand. Die Wasserstoffatome wurden also tatsächlich durch Lyman- $\alpha$ -Licht ionisiert.

### 6.1.2 Dissoziationsrate von Cycloheptatrien

Das zweite Kontrollexperiment, das vor den eigentlichen Messungen durchgeführt wurde, ist die photoinduzierte Isomerisierung von Cycloheptatrien (CHT) zu Toluol und die anschließende Photodissoziation des Toluols. Dieses Experiment ist in doppelter Hinsicht hilfreich. Zum einen handelt es sich hierbei um ein Zwei-

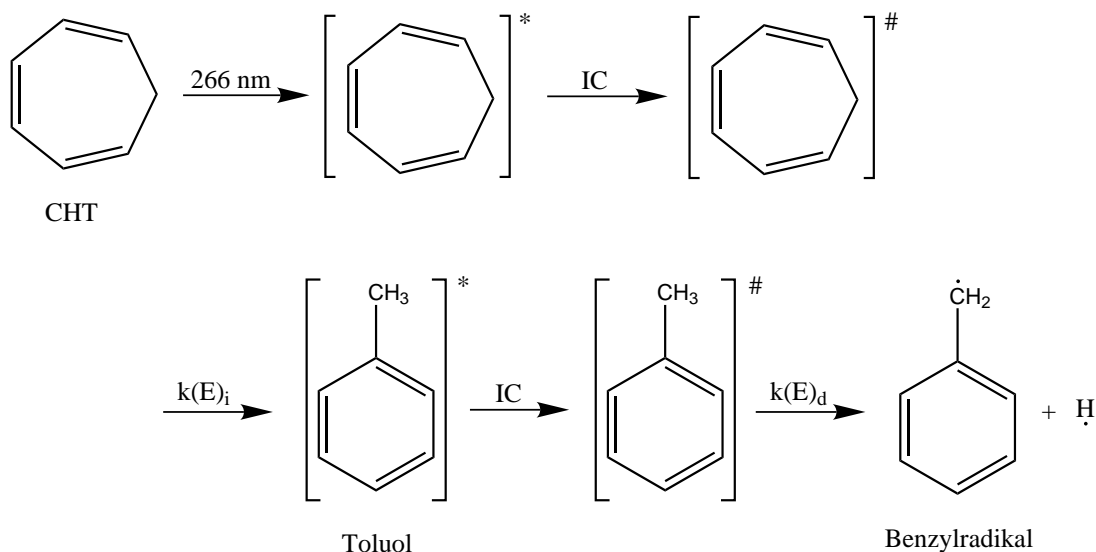


Abbildung 6.2: Photodissoziation von CHT (nach [226]). (\*) kennzeichnet einen elektronisch angeregten Zustand, (#) einen schwingungsangeregten Grundzustand. Weitere Erläuterungen im Text.

farbenexperiment. Es kann zu dem oben beschriebenen und optimierten Aufbau des Experimentes mit Dichlormethan einfach der zweite Laser hinzugenommen und optimiert werden, d.h. der korrekte geometrische Überlapp zwischen *pump*- und *probe*-Puls kann so einfach verifiziert werden. Zum anderen existieren für dieses Experiment eine Vielzahl von Literaturdaten [225, 225, 226, 227]. So ist es möglich, im Vergleich der experimentellen mit den Literaturdaten eventuell vorhandene Artefakte, wie z.B. falsche Fokussierungsbedingungen, Mehrphotonenprozesse durch zu hohe Leistung des *pump*-Lasers oder ungenügender Überlapp zwischen *pump*- und *probe*-Laser, aufzuspüren. Da es sich bei CHT um ein geschlossenschaliges System handelt, sind die vorhandenen Teilchendichten wesentlich größer als bei Radikalen, so dass die damit verbundenen hohen Signalintensitäten des Wasserstoffs hervorragend zur Optimierung der experimentellen Bedingungen benutzt werden können.

In Abbildung 6.2 ist das Reaktionsschema für die Dissoziation des CHT dargestellt. Nach Anregung mit 266 nm erfolgt durch Internal Conversion (IC) der Übergang aus einem elektronisch angeregten in einen schwingungsangeregten Grundzustand des CHT. Von hier aus kann mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k(E)_i$  die Isomerisierung in einen elektronisch angeregten Zustand des Toluol erfolgen. Nach einem weiteren Internal Conversion-Schritt kann die Wasserstoff-Abspaltung mit der Reaktionskonstanten  $k(E)_d$  erfolgen.

Sowohl für die Isomerisierung als auch für die Dissoziation liegen Literaturdaten vor. Astholz *et al.* konnten bei 248 nm eine mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante  $k(E)_i$  von  $1.8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  [225] ermitteln. Für die mikrokanonische

Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation  $k(E)_d$  wurden folgende Werte gemessen:  $k(193 \text{ nm})_d = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  [227],  $k(193 \text{ nm})_d = 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  [226],  $k(248 \text{ nm})_d = 2.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  [228],  $k(250 \text{ nm})_d = 5.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  [229]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist also die Dissoziation des Toluols. Somit ist sichergestellt, dass auch tatsächlich die Wasserstoffverlustrate gemessen wird.

In Abbildung 6.3 ist die Abhängigkeit des Wasserstoffsignals gegen die zeitliche Verzögerung zwischen Photolyse- und Detektionslaser dargestellt. Die Zeitabhängigkeit des Wasserstoffsignals  $S_H(t)$  lässt sich durch eine Doppel-exponentialfunktion beschreiben [226]:

$$S_H(t) = N[e^{-k_2 t} - e^{-k_H t}], \quad (6.1)$$

mit  $k_H$  der unimolekularen Geschwindigkeitskonstante für den Wasserstoffverlust,  $k_2$  der Geschwindigkeitskonstanten zur Beschreibung der Abnahme des Signals und  $N$  einer Normierungskonstanten. Die Abnahme des Wasserstoffsignals lässt sich darauf zurückführen, dass die H-Atome die Detektionsregion verlassen. Sie ist abhängig von den Strahlquerschnitten, dem Überlapp zwischen den beiden Lasern sowie von der Geschwindigkeit der H-Atome, hat aber keine Bedeutung für die Reaktionsdynamik des untersuchten Moleküls.

In Abbildung 6.3 ist die Abhängigkeit des H-Signals von der Zeitverzögerung zwischen *pump*- und *probe*-Puls dargestellt. Ein Fit mit Gleichung (6.1) ergibt eine Geschwindigkeitskonstante von  $(5.0 \pm 1.7) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  für Anregung mit Licht der Wellenlänge 239 nm. Diese Rate stimmt gut mit den Literaturdaten überein, sie ist jedoch mit einem relativ großen Fehler behaftet. Daher sind die gewonnenen, experimentellen Daten, die, wie man später sehen wird, ebenfalls große Fehlergrenzen aufweisen, mit Vorsicht zu behandeln.

Mit derselben Anlage wurde bereits früher die Geschwindigkeitsrate des Wasserstoffverlustes von CHT gemessen. Bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm ergab sich hierbei eine Rate von  $1.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  [230]. Wie aufgrund der geringeren Überschussenergie zu erwarten war, ist diese Rate etwas langsamer.

## 6.2 Experimentelle Bedingungen

### 6.2.1 Ausgangsverbindungen

Gerade bei der pyrolytischen Erzeugung von Radikalen für die Messung von Ratekonstanten von Photodissoziationsreaktionen ist es von entscheidender Bedeutung, von den richtigen Ausgangsverbindungen auszugehen. Diese sollten einfach und möglichst ohne störende Zerfallsprodukte zu bilden, gebildet werden können. Häufig werden Halogenalkane verwendet, wie dies auch im Rahmen dieser Arbeit bei den Messungen der Allyl-, Propargyl- und Ethylradikale (siehe Kapitel 5) geschah. Jedoch ist es dann nicht auszuschließen, dass die Halogenradikale, die bei der Pyrolyse entstehen, durch bimolekulare Nebenreaktionen ein Wasserstoffatom

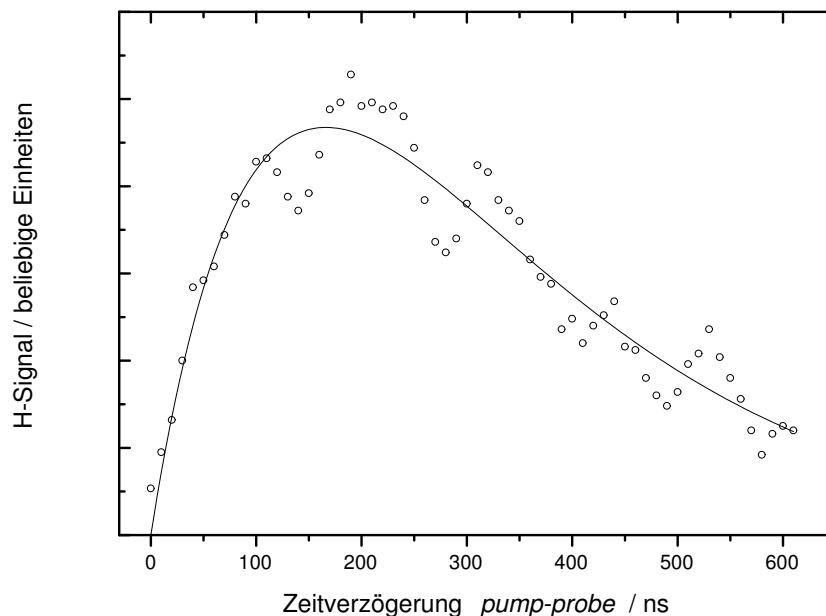


Abbildung 6.3: Messung der Ratekonstanten des Wasserstoffverlustes von CHT. Die Messpunkte wurden mit Gleichung (6.1) gefittet.

aus dem Alkylradikal abstrahieren und sich dabei Halogenwasserstoff bildet. Zum einen erhält man dadurch eine weitere Alkylradikalspezies, die ebenfalls Wasserstoff verlieren kann, zum anderen kann aber auch der entstandene Halogenwasserstoff photodissoziieren. Beide Prozesse würden die gemessenen Reaktionsraten verfälschen [229].

Eine alternative zu den Halogenalkanen stellen symmetrische Azoverbindungen der Struktur  $R-N=N-R$  dar. Bei ihrer Pyrolyse entstehen nur das gewünschte Radikal sowie als Nebenprodukt Stickstoff, der jedoch inert bleibt. Allerdings kann es auch hier zu bimolekularen Nebenreaktionen kommen, wobei Moleküle der Spezies  $R-R$  und  $R-H$  gebildet werden können. Diese Moleküle wurden jedoch während der Experimente nicht beobachtet und können daher vernachlässigt werden. Desweiteren kann bei unvollständiger Pyrolyse  $R-N=N\cdot$  gebildet werden. Daher ist auf eine möglichst vollständige Pyrolyse zu achten.

Die Azoverbindungen sind bereits bei Raumtemperatur thermisch instabil, weswegen man sie nicht käuflich erwerben kann. Die einzige Ausnahme stellt das Azo-*tert*-butan dar, da es thermisch stabiler ist und großtechnisch als Initiator für Polymerisationsreaktionen verwendet wird. Experimente mit dem *tert*-Butylradikal wurden bereits früher erfolgreich in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt [223].



Da die Azoverbindungen nicht käuflich zu erwerben sind, wurden sie im Labormaßstab synthetisiert. Die entsprechenden Synthesevorschriften finden sich im Kapitel 4 und im Anhang A. Folgende Azoverbindungen wurden als Radikalvorläufer synthetisiert:

Radikalvorläufer	Radikal
Azo- <i>n</i> -butan	<i>n</i> -Butyl
Azo- <i>sec</i> -butan	<i>sec</i> -Butyl
Azo- <i>n</i> -propan	<i>n</i> -Propyl

Leider war es nicht möglich, das Azo-*iso*-propan nach der beschriebenen Vorschrift zu synthetisieren, weswegen auf Messungen der Dissoziationsrate des *iso*-Propylradikals verzichtet werden musste.

### 6.2.2 Bestimmung der geeigneten Wellenlänge

In Abbildung 6.4 sind Absorptionsspektren verschiedener sekundärer Alkylradikale dargestellt [231]. Die Spektren des *iso*-Propyl- (a) und des *sec*-Butyl-Radikals (b) ähneln einander sehr stark. Die Breite der Banden im Spektrum deutet darauf hin, dass in den Radikalen eine schnelle innere Konversion abläuft, so dass sichergestellt ist, dass sie schwingungsangeregt im elektronischen Grundzustand vorliegen.

Mit der zur Verfügung stehenden Messanlage ist es leicht möglich, Licht der Wellenlänge 266 nm zu erzeugen, dies ist nämlich das Frequenzvierfache der Fundamentalen 1064 nm. Bei dieser Wellenlänge weisen die beiden Radikale jedoch nur eine sehr geringe Absorption auf. Benutzt man jedoch einen Ramanshifter im Strahlengang, wie er in Kapitel 3.1.5 beschrieben ist, so erhält man unter Verwendung der ersten Anti-Stokes-Linie des Wasserstoff bei akzeptabler Lichtintensität eine Wellenlänge von 239.5 nm. Diese Wellenlänge liegt nahe dem Maximum der 3p-Bande der Radikale, welche hier also eine deutlich größere Absorption aufweisen. Daher ist es vorteilhaft, bei einer Wellenlänge von 239.5 nm zu arbeiten.

### 6.2.3 Weitere experimentelle Parameter

Als Trägergas für den jeweils verwendeten Radikalvorläufer wurde Argon mit einem Hintergrunddruck von 1.0 bar benutzt. Von der Azoverbindung standen jeweils nur etwa 1-2 ml zur Verfügung, was die Messzeit auf jeweils etwa drei Stunden für jedes Radikal beschränkte. Für die Massenspektren wurde immer über 50 bis 300 Schüsse gemittelt. Um ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen, wurden die mehrmals gemessenen Einzelraten des Wasserstoffverlustes aufaddiert.

Zur Anregung des Radikals wurde das *Continuum*-System verwendet, dessen vervierfachte Fundamentale wie beschrieben geschiftet wurde. Das resultierende

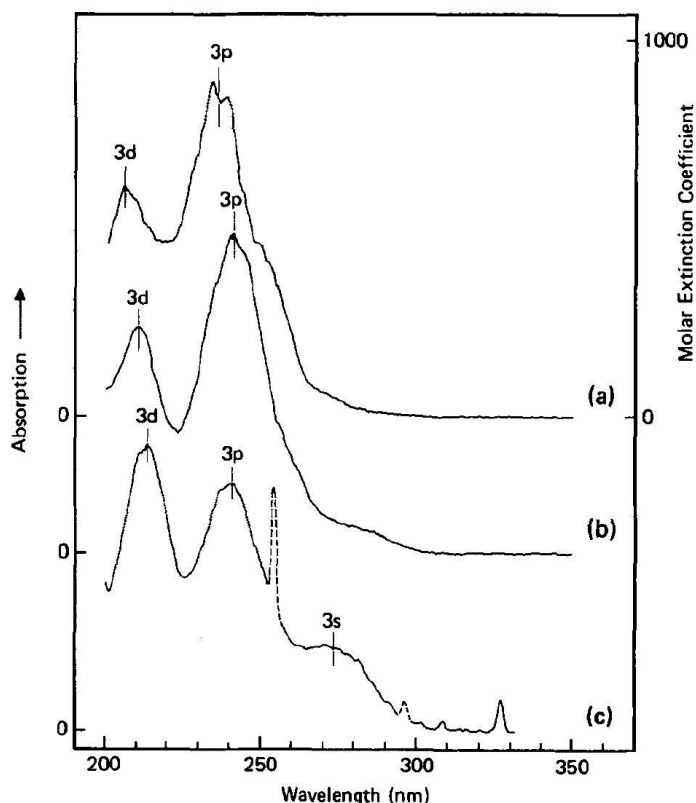


Abbildung 6.4: UV-VIS-Spektren sekundärer Alkylradikale: (a) *iso*-Propyl, (b) *sec*-Butyl, (c)  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-C}(\text{CH}_3)_3$  (aus [231]).

Licht der Wellenlänge 239.5 nm hatte eine Energie von 0.7 mJ. Die Wasserstoffdetektion erfolgte mit dem *Spectra-Physics*-System. Dessen verdoppelte Fundamentele betrieb den *Sirah*-Farbstofflaser, der mit Pyridin 2 in Ethanol betrieben wurde. Der Output wurde mittels eines KDP-Kristalls verdoppelt. Das erhaltene Licht hatte eine Wellenlänge von 365 nm und eine Energie von etwa 10 mJ. Dieses wurde mittels einer 150 mm-Linse in die Kryptonzelle fokussiert, wo sie zu 121.6 nm verdreifacht wurde. Da die Bandbreite des Lichtes vor der Zelle  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  betrug, wurde die Bandbreite des entstandenen VUV-Lichtes auf  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  geschätzt.

Die Pyrolysebedingungen wurden jeweils so eingestellt, dass ein möglichst großes Massensignal des gewünschten Radikals vorhanden war bei gleichzeitiger Minimierung möglicher, störender Fremdsignale, wie des Radikalvorläufers oder kleinerer Alkylreste. Dazu wurde im Allgemeinen eine Stromstärke von 1.2-1.5 A an das Pyrolyseröhrchen angelegt, was einer Heizleistung von rund 30 W entspricht.

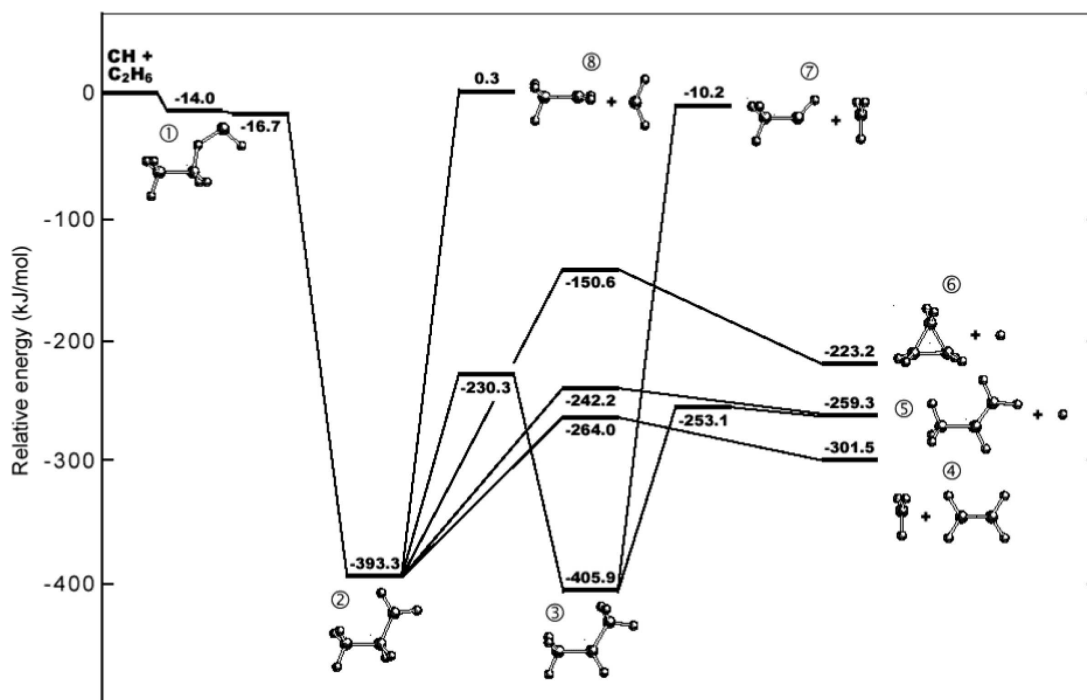


Abbildung 6.5: Potentialfläche des *n*-Propyl- ② und *iso*-Propylradikals ③ relativ zum System CH + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, berechnet auf dem CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ Level mit B3LYP/aug-cc-pVDZ ZPVE-Korrekturen (aus [232]).

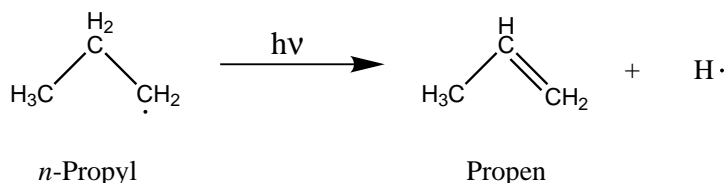
### 6.3 *n*-Propyl

Eine theoretisch berechnete Potentialfläche für das *n*-Propyl- und das *iso*-Propylradikal ist in Abbildung 6.5 dargestellt [232]. Man erkennt, dass das *iso*-Propylradikal um 12.6 kJ/mol stabiler ist als das *n*-Propylradikal. Dies war aufgrund des größeren Polarisierbarkeitseffektes, den zwei Methylgruppen gegenüber einer Ethylgruppe hervorrufen, auch zu erwarten.

Für ein *n*-Propylradikal ② mit ausreichender innerer Energie gibt es verschiedene Möglichkeiten, zu reagieren. Zum einen könnte es eine Methylengruppe abspalten und zu einem Ethylradikal ⑧ werden. Da hierbei aber wiederum ein Radikal und sogar ein Carben entstehen, ist dieser Weg sehr unwahrscheinlich, was auch die Energiedifferenz von 393.6 kJ/mol verdeutlicht. Ein anderer Weg wäre, ein Methylradikal abzuspalten. Dabei entsteht ein Ethenmolekül ④. Dieser Weg ist mit 91.8 kJ/mol der wahrscheinlichste. Er ist ein Konkurrenzprozess zur Wasserstoffabspaltung, der nicht zu unterdrücken ist. Betrachtet man die Energiebarrieren, liegt die H-Abspaltung jedoch nur um 21.8 kJ/mol ungünstiger, was nur knapp oberhalb der Ungenauigkeit von theoretischen Berechnungen liegt, die gerade für Übergangszustände häufig ungenaue Werte liefern. Da die beim C–C-Bindungsbruch entstehenden Fragmente eine Masse von 15 bzw. 28 besitzen,

würden sie die weiteren Untersuchungen aber nicht stören. Trotzdem setzt dieser Konkurrenzprozess natürlich die Ausbeute der gewünschten H-Dissoziation herab.

Das *n*-Propylradikal besitzt zwei Möglichkeiten, sich durch die Abgabe eines Wasserstoffatoms zu stabilisieren. Wird am mittleren C-Atom ein Wasserstoff abgespalten, so bildet sich Propen ⑤:



$$\Delta_f H^0 = 100 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^0 = 20.41 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_f H^0 = 218 \text{ kJ/mol}$$

Für diese Reaktion errechnet sich aus thermochemischen Daten eine Reaktionsenthalpie von 138.4 kJ/mol. Der berechnete Wert von 134.0 kJ/mol stimmt damit gut überein. Arbeiten an deuterierten *n*-Propylradikalen haben gezeigt, dass der Wasserstoffverlust tatsächlich am  $\beta$ -Kohlenstoff erfolgt [233].

Spaltet sich der Wasserstoff hingegen am terminalen C-Atom ab, so kommt es zur Zyklisierung, wobei Cyclopropan ⑥ entsteht. Die Energiebarriere für die Zyklisierung liegt jedoch energetisch um annähernd 90 kJ/mol höher als die Bildung der Doppelbindung, da ihr Übergangszustand sterisch anspruchsvoller ist. Daher kann man diesen Konkurrenzprozess vernachlässigen.

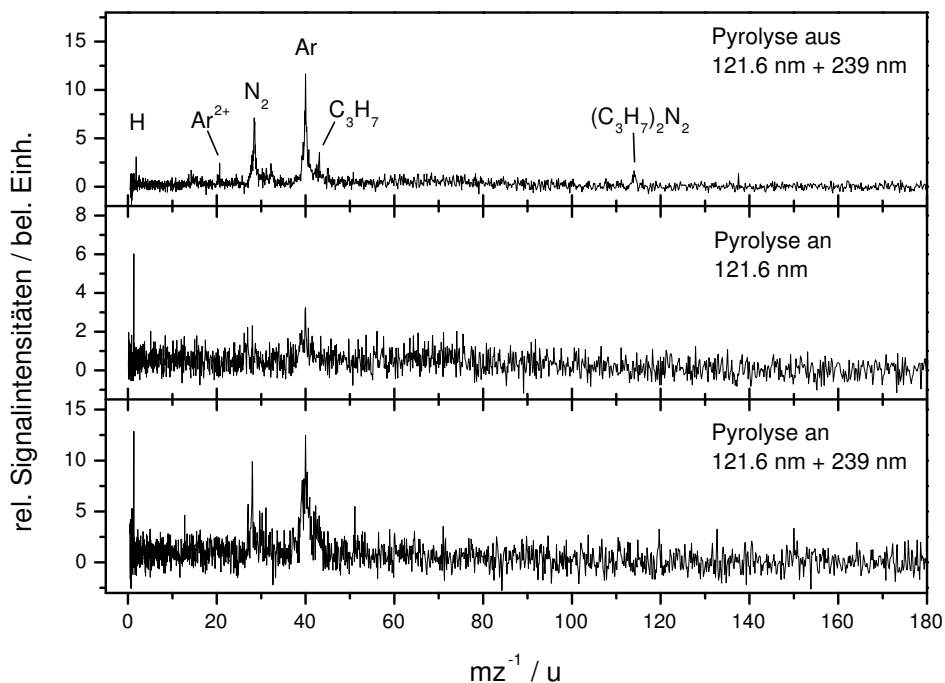
Und letztlich kann man auch nicht verhindern, dass das *n*-Propylradikal eine Umlagerungsreaktion zum *iso*-Propylradikal ③ eingeht. Auch von hier aus kann es zu einer Wasserstoffabspaltung kommen, die wiederum zum Propen führt.

### 6.3.1 Massenspektren

In Abbildung 6.6 sind typische Massenspektren des Azo-*n*-propan zusammengestellt.

Bei ausgeschalteter Pyrolyse kann man bei  $m/z = 114$  das Signal des unzerfallenen Radikalverläufers Azo-*n*-propan sehen. Jedoch ist bereits das *n*-Propyl selbst bei  $m/z = 43$  zu erkennen, sowie ein kleiner Wasserstoffpeak bei  $m/z = 1$ . Dies sollte nicht passieren, lässt sich aber über das Absorptionsspektrum des Azo-*n*-propan erklären.

Dazu wurde ein UV-VIS-Spektrum von Azo-*n*-propan in Lösung aufgenommen (*Perkin Elmer Lambda 19*, Lösemittel: Chloroform, Verdünnung 1:1000), das in Abbildung 6.7 abgebildet ist. Man sieht, dass im Absorptionsverhalten bei etwa 365 nm ein Maximum auftritt, der  $n\pi^*$ -Übergang. Dies entspricht genau dem in der Kryptonzelle nicht verdreifachten Licht der Fundamentalen. Dieses kann also eine Photodissoziation der Azoverbindung initiieren. Das entstehende *n*-Propylradikal dissoziiert seinerseits wieder unter dem Einfluss des *pump*-Lasers

Abbildung 6.6: Typisches Massenspektrum von Azo-*n*-propan

mit der Wellenlänge 239 nm und spaltet Wasserstoff ab. Diese photolytisch gebildeten Radikale sind warm, da sie nicht im Molekularstrahl gekühlt wurden, und unterscheiden sich somit von den pyrolytisch gebildeten und durch anschließende Überschalllexpansion gekühlten Radikalen.

Für das Azo-*tert*-butan wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits früher ein Gasphasen-Absorptionsspektrum aufgenommen [223, 230]. Dieses sieht im Wesentlichen identisch aus. Die Bande zwischen 300 und 400 nm kann einem  $n\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden [234], die breite Bande unterhalb von 270 nm kann einem  $\pi\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden [235]. Da beide Übergänge ihren Ursprung in der Azogruppe haben [235], ist es leicht ersichtlich, dass sie für alle von uns untersuchten Azoalkane an etwa derselben Stelle liegen. Daher ist dieses H-Hintergrundsignal bei allen gemessenen Radikalen vorhanden.

Zurück zu den Massenspektren: es lassen sich relativ starke Signale des Trägergases Argon ( $m/z = 40$ ) und von Stickstoff ( $m/z = 28$ ), das in der Dissoziation entstanden ist, beobachten\*.

\*Deren Ionisierungsenergien liegen jedoch zu hoch ( $IE(\text{Ar}) = 15.759 \text{ eV}$  und  $IE(\text{N}_2) = 15.581 \text{ eV}$ ), als dass sie mit den eingesetzten 121.6 nm ionisiert werden könnten. Desweiteren kann

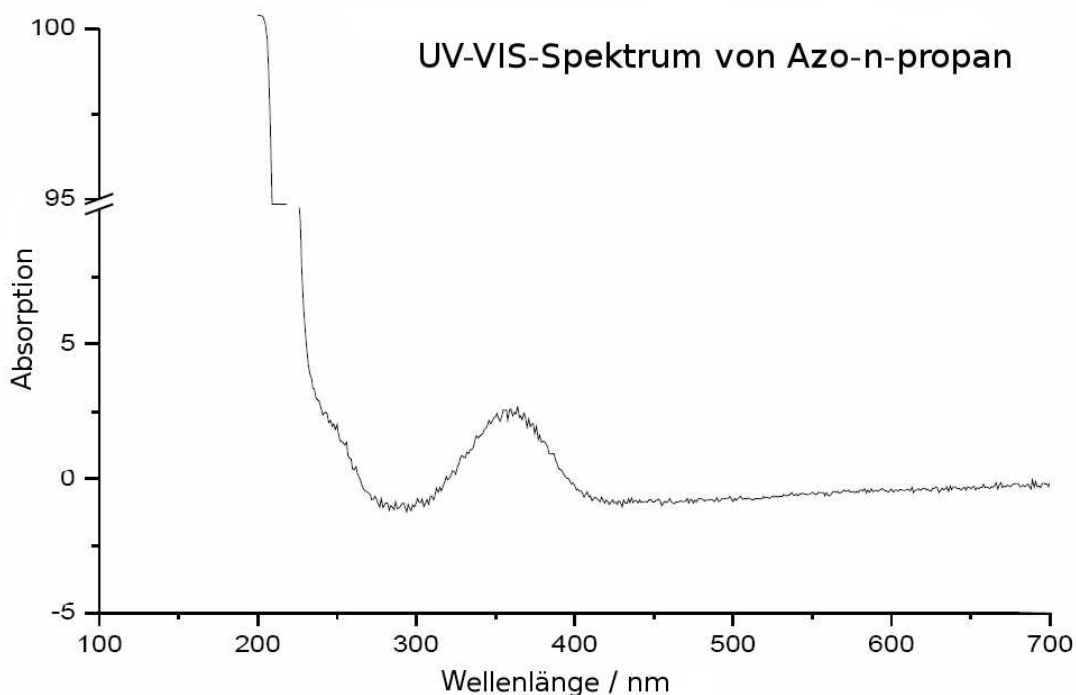


Abbildung 6.7: UV-VIS-Spektrum von Azo-*n*-propan in Lösung (*Perkin Elmer Lambda 19*, Lösemittel: Chloroform, Verdünnung 1:1000)

Schaltet man die die Pyrolyse ein, so kann bei eingeschaltetem *probe*-Laser, jedoch ohne Photolyselaser ein Wasserstoffsignal beobachtet werden (Abbildung 6.6, Mitte). Diese Wasserstoffatome stammen entweder aus der Pyrolysequelle oder entstehen durch Photodissoziation bei 121.6 nm, wie oben beschrieben. Letzteres ist jedoch nicht sehr wahrscheinlich.

Wenn man den Anregungslaser dazu anschaltet (Abbildung 6.6, unten), so erkennt man, dass das Signal des Azo-*n*-propan verschwunden ist, die Pyrolyse also den Vorläufer nahezu komplett in das Radikal umgewandelt hat. Leider lässt das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis nicht erkennen, ob das Massensignal des *n*-Propylradikals deutlich größer geworden ist. Dafür ist ein deutlich gestiegenes Wasserstoffsignal zu beobachten. Dieses erreicht ein Maximum, wenn der *pump*-Laser ungefähr 60 ns vor dem *probe*-Laser kommt.

---

man bei den Massenzahlen 20 und 14 auch die zweifach ionisierten Moleküle beobachten. Dies deutet darauf hin, dass sie durch Elektronenstoß entstanden sein dürften, vermutlich verursacht durch einen Kratzer in einer der Linsen im Strahlengang, die einen Teil des Lichtes auf den inneren Teil der Edelstahlvakuumapparatur gelenkt haben dürften, aus dem die Elektronen daraufhin emittiert wurden. Obwohl versucht wurde, durch Verschieben der Linsen dieses Signal zu unterdrücken, war es nicht möglich, es zur Gänze zum Verschwinden zu bringen, so dass eine Einstellung gewählt wurde, in der dieser störende Effekt möglichst klein war. Da davon sämtliche Messungen betroffen waren, auch die mit den anderen Azoverbindungen, soll hierauf im weiteren Verlauf nicht noch einmal eingegangen werden.

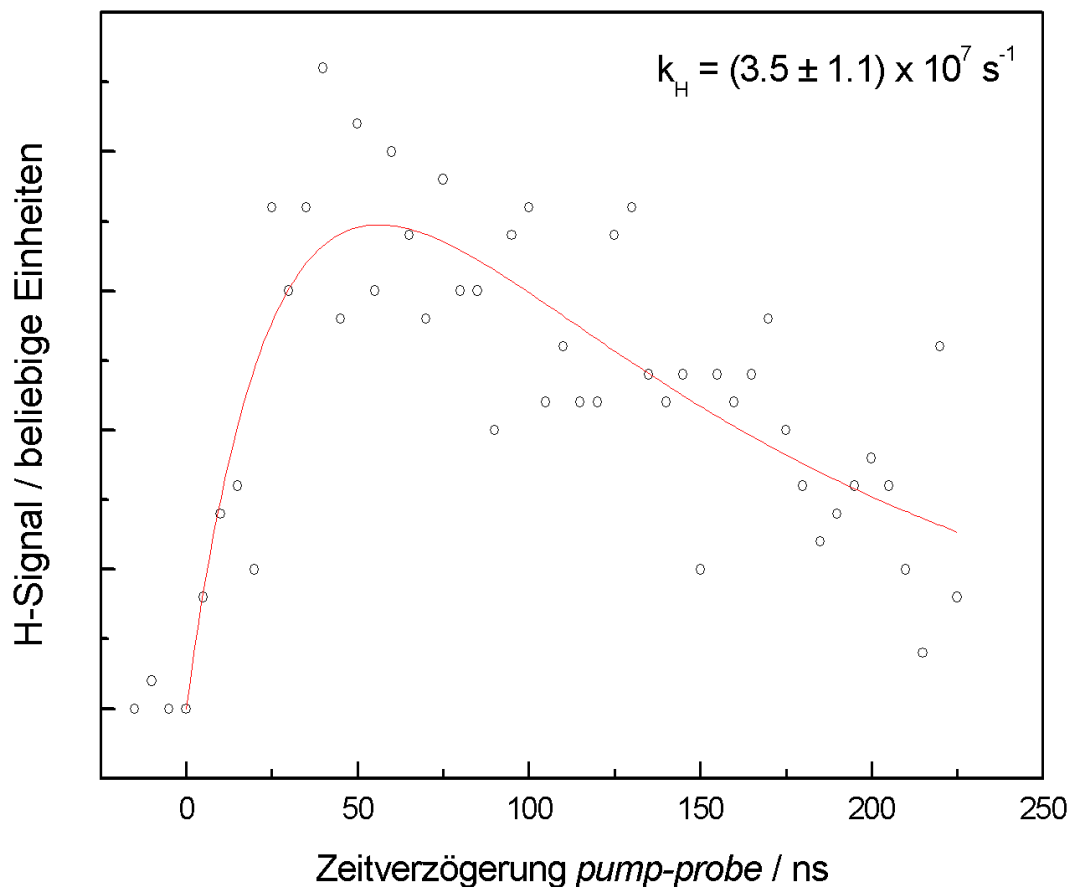


Abbildung 6.8: Messung der Wasserstoffverlustrate aus dem *n*-Propyl-Radikal

Ob neben dem Wasserstoffverlust auch der oben beschriebene C–C-Bindungsbruch auftritt, lässt sich anhand der Massenspektren nicht entscheiden, das das Spaltprodukt Ethen eine Masse von 28 besitzt, also genau unter dem Stickstoff-Signal liegt. Das andere Spaltprodukt, das Methyl-Radikal ( $m/z = 15$ ), hingegen, das eine Ionisierungsenergie von 9.84 eV besitzt, prinzipiell also beobachtet werden müsste, ist nicht zu entdecken, da sein Ionisationsquerschnitt möglicherweise zu gering ist.

### 6.3.2 Ratekonstante des H-Verlustes

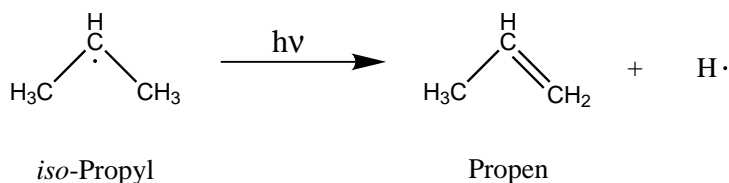
In Abbildung 6.8 ist die Messung der Wasserstoffverlustrate aus dem *n*-Propyl-Radikal dargestellt. Um das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurden mehrere Messungen der Rate aufaddiert, gemittelt und anschließend mit der Doppelexponentialfunktion (6.1) gefittet.

Als Ergebnis wurde ein Wert von  $k_H = (3.5 \pm 1.1) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  erhalten. Der relative Fehler von annähernd 1/3 ist auf das große Wasserstoff-Untergrundsignal im Verhältnis zum Messsignal zurückzuführen (vergleiche dazu auch Abbildung 6.6, Mitte und unten).

## 6.4 *iso*-Propyl

Es war geplant, auf analoge Weise auch das *iso*-Propyl-Radikal zu untersuchen. Jedoch war es nicht möglich, das entsprechende Azo-*iso*-propan, wie in Abschnitt A.2 beschrieben, auf synthetischem Wege darzustellen.

Trotzdem soll ein kurzer Blick auf dieses System geworfen werden. Die möglichen Reaktionswege nach der Einstrahlung des 239 nm-Lichtes sind in Abbildung 6.5 zu finden. Die Abspaltung einer Methylgruppe liefert ein Ethyl-Carben, das energetisch sehr hoch liegt und daher keine Rolle spielt. Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus einem der terminalen C-Atome liefert das Propen ⑤:



$$\Delta_f H^0 = 90 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^0 = 20.41 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_f H^0 = 218 \text{ kJ/mol}$$

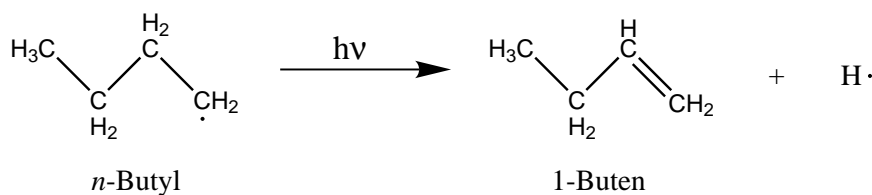
Aus den thermochemischen Daten errechnet sich eine Reaktionsenthalpie von 148.4 kJ/mol, in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 146.6 kJ/mol.

Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Rate des Wasserstoffverlustes ausgehend vom *iso*-Propyl- in etwa der ausgehend vom *n*-Propylradikal entspricht. Zwar ist das *iso*-Propyl etwas stabiler als das *n*-Propyl, dies sollte aber dadurch ausgeglichen werden, dass dem *iso*-Propyl sechs gleichwertige H-Atome zur Verfügung stehen, die abgespalten werden können (beim *n*-Propyl sind es nur zwei).

## 6.5 *n*-Butyl

Der unimolekulare Verlust von Wasserstoff aus dem *n*-Butylradikal



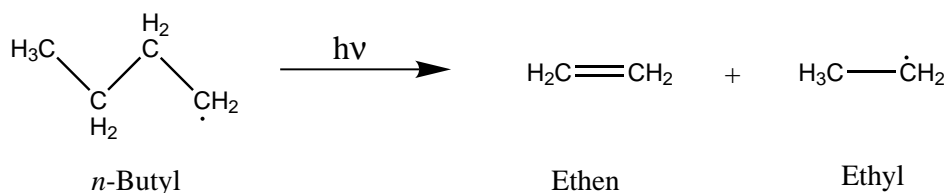


$$\Delta_f H^0 = 84.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^0 = -0.63 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_f H^0 = 218 \text{ kJ/mol}$$

besitzt eine Reaktionsenthalpie von 133.3 kJ/mol.

Die wichtigste Konkurrenzreaktion ist die C–C-Bindungsspaltung zwischen den beiden mittleren Kohlenstoffatomen [236]:



$$\Delta_f H^0 = 84.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^0 = 52.47 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_f H^0 = 119 \text{ kJ/mol}$$

Aus den thermochemischen Daten ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von 87.4 kJ/mol. Knyazev und Slagle [236] errechneten einen Wert von 87.8 kJ/mol bei einer Barrierenhöhe für die Rückreaktion von 28.0 kJ/mol, wobei sie MP2/6-31G\*\*/UHF/6-31G\* verwendeten.

Demnach sollte der C–C-Bindungsbruch der bevorzugte Zerfallskanal sein.

### 6.5.1 Massenspektren

Aufgrund zu geringer Massensignale konnten keine aussagekräftigen Massenspektren aufgenommen werden, die das Zerfallsverhalten von Azo-*n*-butan bzw. des *n*-Butylradikals illustrieren könnten.

Es kann daher auch nicht entschieden werden, wie stark der C–C-Bindungsbruch im Vergleich zur H-Abspaltung zum Tragen kommt. Auf jeden Fall dürfte er die ohnehin geringen Zählraten noch weiter reduzieren.

### 6.5.2 Ratekonstante des H-Verlustes

Dennoch konnte bei eingeschalteter Pyrolyse ein Wasserstoffsignal beobachtet werden, das sich deutlich vom Hintergrundsignal bei ausgeschalteter Pyrolyse unterschied. Der zeitliche Verlauf dieses Signals zwischen Anrege- und Abfragepuls ist in Abbildung 6.9 zu sehen.

Die Rate für den Verlust eines Wasserstoffatoms aus dem *n*-Butylradikal wurde zu  $k_H = (1.9 \pm 3.5) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Es lässt sich mit ziemlicher Bestimmtheit sagen, dass das H-Atom nicht aus dem Azo-*n*-butan stammt, da, wie oben bereits ausgeführt, davon ausgegangen werden kann, dass die Pyrolyse eine na-

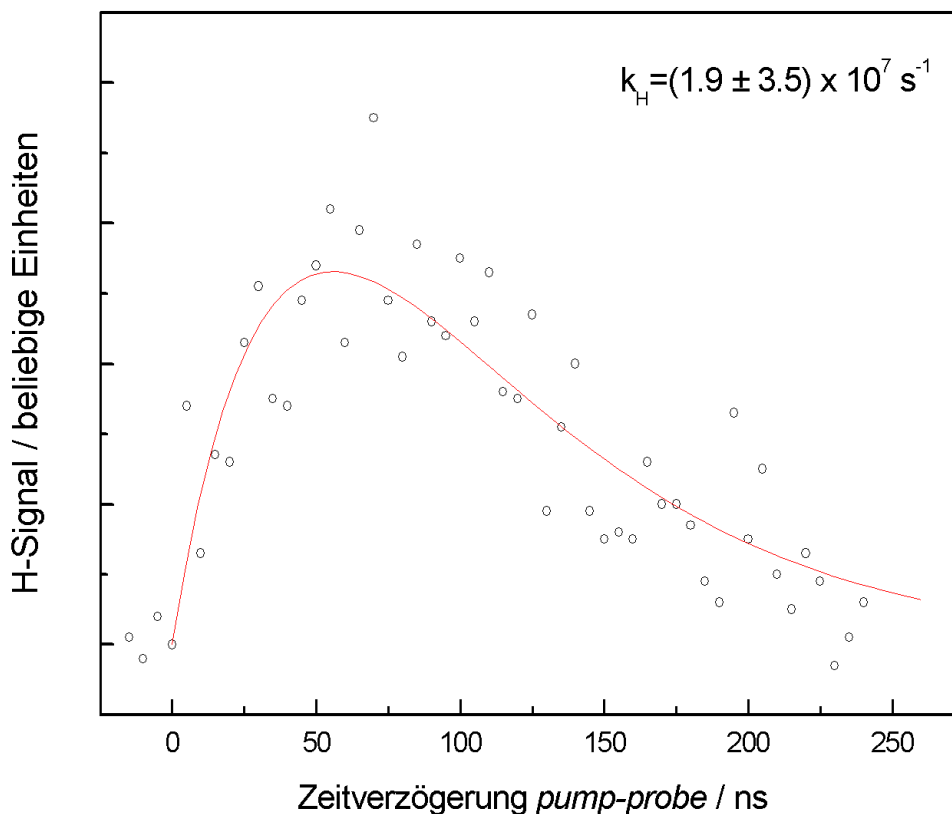


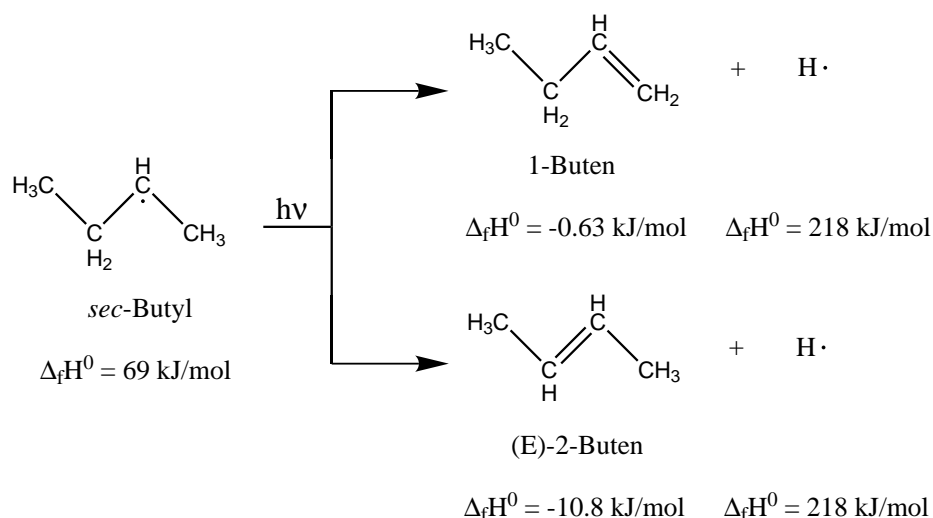
Abbildung 6.9: Bestimmung der Wasserstoffverlustrate aus dem *n*-Butyl-Radikal

hezu vollständige Aufspaltung liefert. Dennoch: ohne ein aussagekräftiges Massenspektrum bleibt der gemessene Wert fragwürdig, wofür auch der extrem große Fehlerbereich, der noch deutlich größer ist als beim *n*-Propyl, ein weiteres Indiz darstellt.

Leider waren sowohl hier beim *n*-Butyl als auch bei den anderen untersuchten Radikalen die Substanzmengen des Vorläufers so gering, dass viele Kontrollexperimente nicht durchgeführt werden konnten.

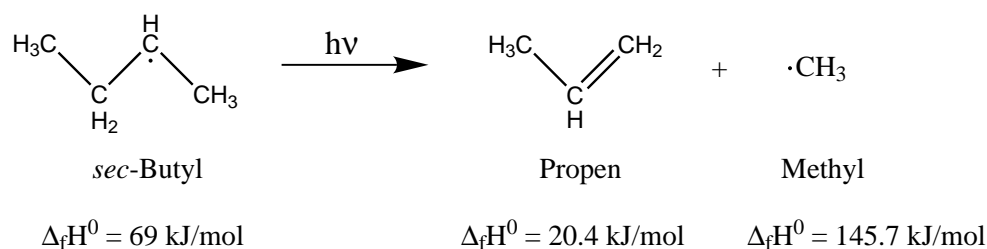
## 6.6 *sec*-Butyl

Da im *sec*-Butyl-Radikal das freie Elektron an einem der mittleren Kohlenstoffatome lokalisiert ist, besitzt es für die unimolekulare H-Dissoziation prinzipiell zwei mögliche Endprodukte:



Aus den thermochemischen Daten errechnet sich eine Reaktionsenthalpie bei der Bildung von 1-Buten von 148.4 kJ/mol. Da das 2-Buten etwas stabiler ist, ergibt sich hier eine Reaktionsenthalpie von 138.2 kJ/mol. Da außerdem die Aktivierungsenergie beim Verlust des mittelständigen H-Atoms deutlich geringer ist (dies kann man Tabelle 6.2 auf Seite 136 entnehmen), sollte die Bildung von 2-Buten leicht bevorzugt sein, was sich in einer etwas größeren Reaktionskonstanten zeigen sollte.

Auch beim *sec*-Butyl gibt es wieder eine Konkurrenzreaktion in Form eines C–C-Bindungsbruchs [237]:



Aus den thermochemischen Daten ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von 97.1 kJ/mol, ein Wert, der gut mit dem von Knyazev *et al.* berechneten von 98.0 kJ/mol übereinstimmt. Die Höhe der Barriere für die Rückreaktion beträgt 32.4 kJ/mol.

Demnach sollte auch hier der C–C-Bindungsbruch bevorzugt sein.

### 6.6.1 Massenspektren

In Abbildung 6.10 sind typische Massenspektren von Azo-*sec*-butan, mit und ohne Pyrolyse, zusammengestellt.

Bei ausgeschalteter Pyrolyse kann man deutlich den Peak des Vorläufers Azo-*sec*-butan bei  $m/z = 142$  erkennen. Ähnlich wie beim Azo-*n*-propan ist dieses bereits zu einem Teil durch  $n\pi^*$ -Anregung der Azogruppe photodissoziiert. Auch

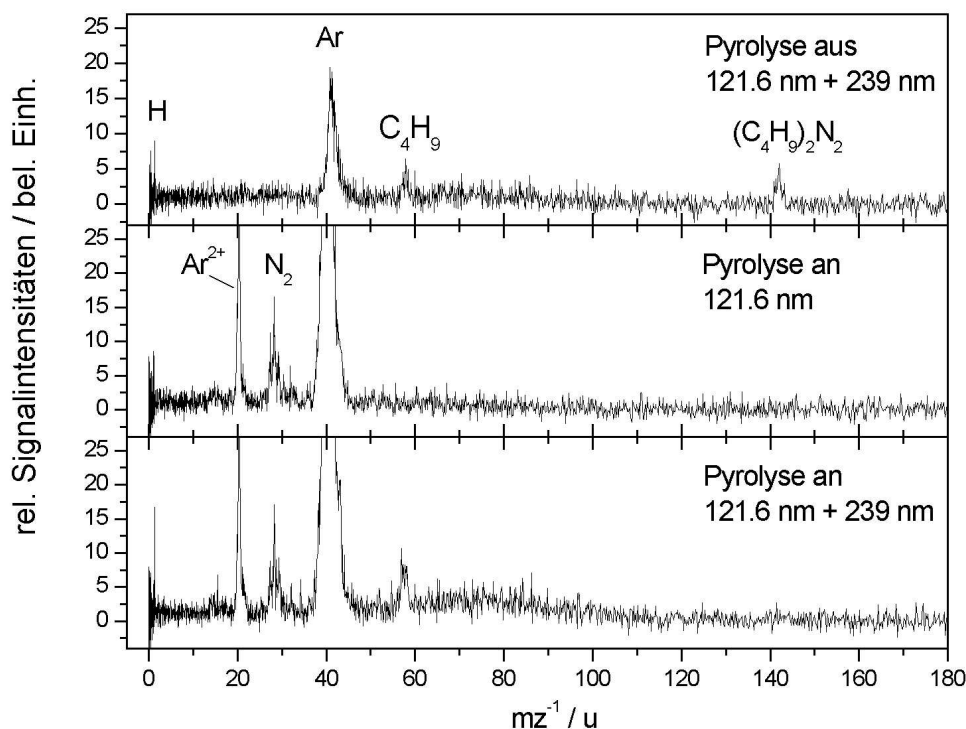


Abbildung 6.10: Typische Massenspektren von Azo-*sec*-butan; Erläuterungen im Text

durch Elektronenstoß ionisiertes Argon ist wiederum zu erkennen, genauso wie Stickstoff und zweifach ionisiertes Argon ( $m/z = 20$ ).

Bei eingeschalteter Pyrolyse unter Verwendung von lediglich dem Abfragerlaser, kann man wieder ein deutliches Wasserstoff-Untergrundsignal erkennen. Dieses macht etwa 40 % des Messsignals in Abbildung 6.10, unten, aus.

Schaltet man den *pump*-Laser dazu, so verschwindet das Signal des Vorläufers und stattdessen erscheint das Butylradikal bei  $m/z = 57$ . Dies deutet auf eine vollständige Umwandlung des Vorläufers in das Radikal hin.

Das durch C-C-Bindungsbruch entstehende Propen ( $m/z = 42$ ) lässt sich unter dem großen Argon-Signal nicht erkennen. Lediglich die leichte Schulter an der rechten Flanke deutet daraufhin, dass auch diese Konkurrenzreaktion stattfindet.

### 6.6.2 Ratekonstante des H-Verlustes

In Abbildung 6.11 ist die Messung der Wasserstoffverlustrate aus dem *sec*-Butylradikal dargestellt.

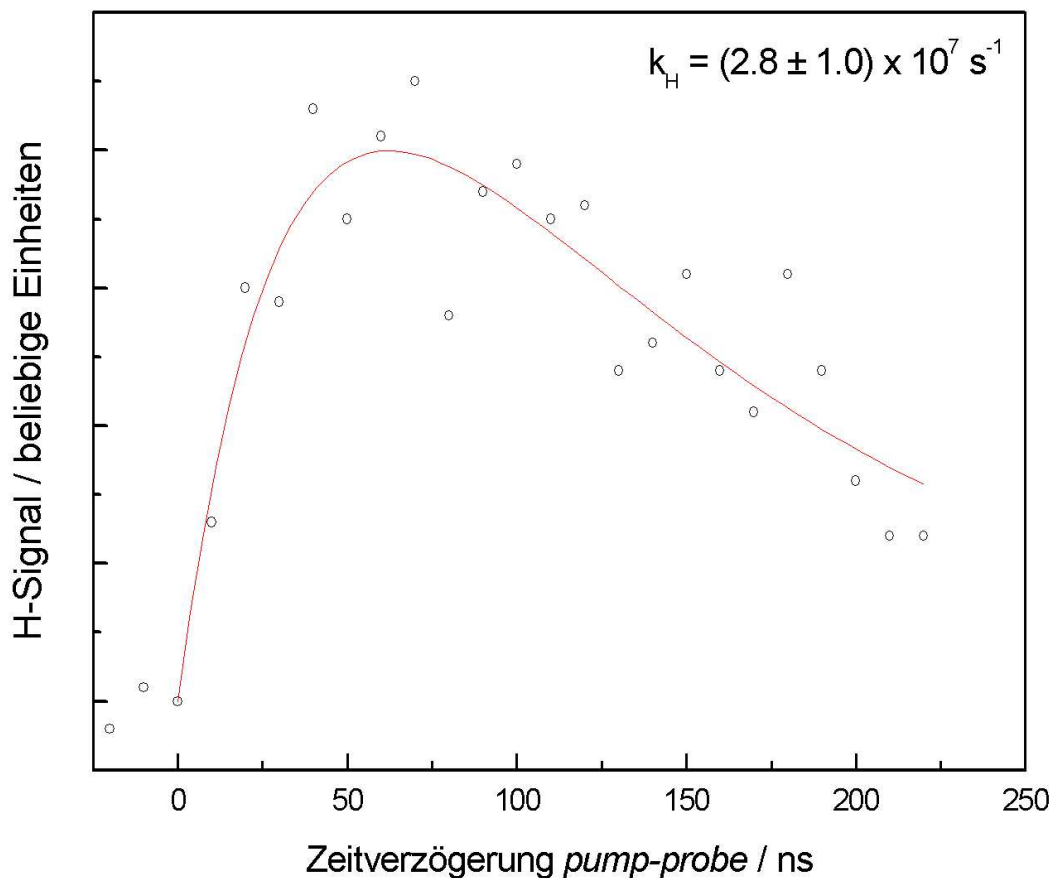


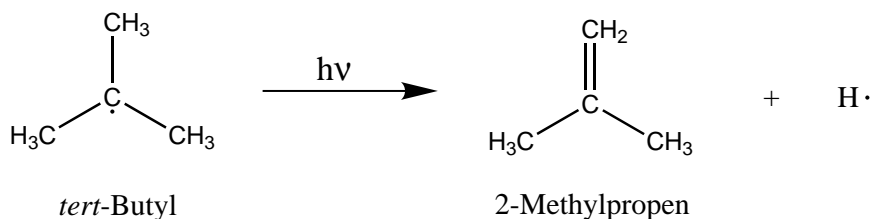
Abbildung 6.11: Bestimmung der Wasserstoffverlustrate aus dem sec-Butyl-Radikal

Es wurde ein Wert von  $k_H = (2.8 \pm 1.0) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  erhalten. Der relativ große Fehler von über einem Drittel kann auf das große Wasserstoff-Untergrundsignal im Verhältnis zum Messsignal zurückgeführt werden.

Es kann jedoch nicht entschieden werden, welchem der beiden oben dargestellten Reaktionswege diese Reaktionskonstante zugeordnet werden kann.

## 6.7 *tert*-Butyl

Für das *tert*-Butylradikal wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits früher mikrokanonische Raten für die Photodissoziation ermittelt [223, 230, 238]. Daher wird hier auf diese Daten zurückgegriffen.



$$\Delta_f H^0 = 48 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^0 = -17.9 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_f H^0 = 218 \text{ kJ/mol}$$

Mit dem gleichen experimentellen Aufbau, jedoch ohne Raman-Shifter, wurde bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm eine Rate von  $k_H(266 \text{ nm}) = (2.8 \pm 0.7) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  ermittelt werden [230]. Nachdem der Raman-Shifter durch ein zweites Farbstofflaser-System (*Sirah CSTR-G-24* mit Coumarin 102, 153, 307) ausgetauscht wurde, war es möglich, mit verschiedenen Anregungswellenlängen zwischen 230 nm und 260 nm Raten aufzunehmen [238]. Bei 238 nm ergab sich eine Rate von  $k_H(238 \text{ nm}) = (4.4 \pm 0.3) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  und bei 240 nm eine Rate von  $k_H(240 \text{ nm}) = (3.8 \pm 0.2) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

Wie man sieht, liegen diese Werte im selben Bereich wie die bereits vorgestellten Raten des *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *sec*-Butylradikals. Obwohl diese mit einem recht großen Fehlerbereich behaftet sind, liegen sie auf jeden Fall in der richtigen Größenordnung und dürften einigermaßen verlässlich sein.

## 6.8 RRKM-Rechnungen

Zusätzlich zu den experimentellen Daten wurden von den Propyl- und Butyl-Radikalisomeren *ab initio*-Rechnungen mit MP2/6-31G\*\* angefertigt. Anhand der durch die Schwingungsanalyse gewonnenen Normalmoden wurden für jedes System RRKM-Rechnungen durchgeführt. Die berechneten Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. In Tabelle 6.2 sind die hieraus ermittelten Reaktionsraten bei 239 nm, zusammen mit den experimentell gewonnenen Werten sowie den aus den Rechnungen stammenden Energiedifferenzen zwischen dem Radikal und dem dazugehörigen Übergangszustand, zusammengestellt.

## 6.9 Diskussion der Ergebnisse

Die experimentell gemessenen Raten weisen alle einen Fehler von geschätzten 30 % auf. Sie sind daher für eine genauere quantitative Betrachtung der Radikale nicht, für eine qualitative hingegen sehr wohl geeignet. Da sie sich alle im Bereich von  $10^7 \text{ s}^{-1}$  bewegen, selbst die mit einem veränderten Aufbau gemessenen Werte des *tert*-Butyl-Radikals, kann man zumindest davon ausgehen, dass die Raten in der richtigen Größenordnung liegen.

Vergleicht man diese experimentellen Daten mit den aus RRKM-Rechnungen gewonnenen, so sieht man, dass, ähnlich wie dies bereits bei früheren Messungen

Spezies	Frequenzen / $\text{cm}^{-1}$
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	3255, 3153, 3120, 3112, 3061, 3040, 3022, 1521, 1510, 1499, 1481, 1413, 1333, 1314, 1201, 1100, 1030, 899, 896, 748, 527, 336, 256, 69
$n\text{-C}_3\text{H}_7^\ddagger$	3244, 3159, 3153, 3126, 3099, 3037, 1668, 1509, 1495, 1458, 1418, 1317, 1195, 1068, 1026, 950, 923, 918, 594, 427, 391, 342, 192
$iso\text{-C}_3\text{H}_7$	3281, 3219, 3219, 3165, 3165, 3079, 3077, 1555, 1546, 1545, 1534, 1475, 1470, 1419, 1223, 1195, 1084, 975, 966, 920, 459, 369, 167, 136
$iso\text{-C}_3\text{H}_7^\ddagger$	3349, 3261, 3246, 3229, 3197, 3118, 1719, 1553, 1537, 1502, 1457, 1357, 1236, 1112, 1099, 1068, 974, 963, 726, 474, 440, 306, 180
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	3255, 3153, 3112, 3108, 3076, 3049, 3039, 3037, 3012, 1523, 1513, 1507, 1500, 1479, 1423, 1371, 1334, 1300, 1290, 1201, 1096, 1072, 1027, 952, 871, 804, 738, 525, 397, 259, 246, 128, 81
$n\text{-C}_4\text{H}_9^\ddagger$	3243, 3154, 3144, 3123, 3113, 3069, 3044, 3011, 1661, 1517, 1510, 1488, 1463, 1425, 1350, 1313, 1295, 1201, 1096, 1044, 1025, 993, 916, 854, 793, 614, 446, 428, 361, 287, 239, 93
$sec\text{-C}_4\text{H}_9$	3262, 3228, 3222, 3218, 3165, 3131, 3129, 3078, 3054, 1566, 1559, 1551, 1539, 1534, 1478, 1464, 1454, 1357, 1317, 1224, 1178, 1118, 1072, 1016, 1006, 879, 794, 459, 437, 269, 251, 142, 74
$sec\text{-C}_4\text{H}_9^\ddagger$ (Ende)	3346, 3248, 3242, 3231, 3224, 3176, 3129, 3113, 1716, 1565, 1559, 1538, 1504, 1462, 1386, 1351, 1328, 1243, 1132, 1104, 1075, 1066, 1014, 897, 820, 768, 493, 441, 386, 248, 246, 94
$sec\text{-C}_4\text{H}_9^\ddagger$ (Mitte)	3151, 3140, 3121, 3117, 3094, 3075, 3034, 3026, 1701, 1510, 1500, 1496, 1491, 1427, 1425, 1335, 1326, 1173, 1085, 1066, 1060, 1005, 992, 879, 769, 502, 367, 338, 281, 229, 193, 169
$tert\text{-C}_4\text{H}_9$	3214, 3214, 3210, 3163, 3163, 3163, 3070, 3064, 3064, 1556, 1556, 1552, 1534, 1533, 1533, 1477, 1454, 1454, 1346, 1346, 1150, 1048, 1048, 997, 968, 968, 792, 384, 384, 280, 163, 163, 158
$tert\text{-C}_4\text{H}_9^\ddagger$	3341, 3242, 3234, 3232, 3189, 3187, 3113, 3110, 1738, 1560, 1545, 1543, 1527, 1493, 1465, 1459, 1355, 1146, 1116, 1076, 1054, 1023, 996, 861, 850, 542, 453, 387, 341, 296, 191, 160

Tabelle 6.1: berechnete Schwingungsfrequenzen der Propyl- und Butyl-Radikalisomeren und der entsprechenden Übergangszustände

Radikal	experimenteller Wert / s <sup>-1</sup>	theoretischer Wert / s <sup>-1</sup>	$\Delta E$ / cm <sup>-1</sup> †
<i>n</i> -Propyl	$(3.5 \pm 1.1) \cdot 10^7$	$6.9 \cdot 10^{10}$	12771
<i>iso</i> -Propyl	—	$2.4 \cdot 10^{10}$	15197
<i>n</i> -Butyl	$(1.9 \pm 3.5) \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^{10}$	13034
<i>sec</i> -Butyl (Ende)	$(2.8 \pm 1.0) \cdot 10^7$	$0.26 \cdot 10^{10}$	15143
<i>sec</i> -Butyl (Mitte)		$1.5 \cdot 10^{10}$	12788
<i>tert</i> -Butyl	$(4.4 \pm 0.3) \cdot 10^7$ *	$0.17 \cdot 10^{10}$	16396

† incl. ZPVE

\* gemessen mit 238 nm [238]

Tabelle 6.2: gemessene und berechnete Ratekonstanten der Propyl- und Butyl-Radikalisomeren; alle Raten beziehen sich auf 239 nm

am *tert*-Butyl- [223] oder dem Ethyl-Radikal [221] der Fall war, die berechneten Raten um 2–3 Größenordnungen größer sind als die experimentellen.

Zierhut *et al.* [223] untersuchten die Dissoziationsrate des *tert*-Butyl-Radikals bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Sie fanden, dass im Bereich von Wellenlängen oberhalb von 330 nm (entspricht Anregungsenergien unterhalb von 360 kJ/mol) die Raten gut mit den von RRKM-Rechnungen vorhergesagten übereinstimmen. Erhöht man dann jedoch die Anregungsenergie auf 375 kJ/mol, sinkt die experimentelle Rate um eine Größenordnung. Sie postulierten einen konkurrierenden Zerfallskanal gibt, um den angeregten Zustand zu deaktivieren.

Da wäre natürlich zuvorderst der bereits im experimentellen Teil erwähnte C–C-Bindungsbruch zu nennen. Mit dem verwendeten experimentellen Aufbau ist es zwar prinzipiell möglich, die Spaltprodukte eines solchen Bindungsbruchs zu detektieren, darüber hinaus können aber keine weiteren Aussagen getroffen werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass der Wasserstoffverlust von einem der Spaltprodukte thermochemisch nicht über Einphotonenanregung ablaufen kann. Daher ist der C–C-Bindungsbruch keine mögliche Erklärung für die verlangsamte Dissoziationsrate.

Weitere Einblicke erhält man, wenn man obige Resultate mit Dissoziationsexperimenten am Ethyl-Radikal vergleicht. Gilbert *et al.* [221] nahmen Raten im Bereich von Anregungswellenlängen zwischen 265 und 240 nm auf. Die gemessenen Raten waren 3–4 Größenordnungen kleiner als durch einfache RRKM-Rechnungen vorhergesagt. Da die Barrieren für den Wasserstoffverlust im Ethyl- und im *tert*-Butyl-Radikal ähnlich sind, können die gesammelten Daten miteinander verglichen werden. Interessanterweise ist die Wasserstoffverlustrate im Ethyl mit  $10^6$  s<sup>-1</sup> bei 265 nm sogar noch etwas kleiner als im *tert*-Butyl bei 266 nm, obwohl die höhere Zustandsdichte aufgrund zusätzlicher Methyl-Rotatoren die Dissoziationsrate herabsetzen sollte. Daher scheint die Dissoziation nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein. Dies legt aber auch nahe, dass dies



ein generelles Phänomen in Alkyl-Radikalen ist. Rechnungen zur elektronischen Struktur des Ethyls [239] bieten eine mögliche Erklärung an: demnach überkreuzen sich die 3s- und 3p<sub>x</sub>-Zustände in einer Geometrie mit einer verlängerten C–C-Bindung, so dass auf der 3p<sub>x</sub>-Potentialfläche ein Minimum entsteht.

Zierhut *et al.* leiteten daraus folgende spekulative Erklärung ab: wenigstens einer der 3p-Zustände besitzt ein Minimum mit einer Geometrie, die deutlich von der Grundzustandsgeometrie verschieden ist. Dies führt zu einer längeren Lebensdauer dieses Zustandes als bislang vermutet, möglicherweise weil dieser Zustand schlecht mit dem elektronischen Grundzustand koppelt. Er kann aber mit dem tiefer liegenden 3s-Zustand koppeln und auf diese Weise für eine Deaktivierung sorgen. Im *tert*-Butyl erfolgt diese Kopplung erst bei Überschussenergien von rund 2500 cm<sup>-1</sup>. Daher ist dieser Kanal bei niedrigen Anregungsenergien noch nicht relevant. Dies würde das oben beschriebene Verhalten der Dissoziationsrate erklären.

Mit den hier vorgestellten Ergebnissen der Dissoziationsraten verschiedener Propyl- und Butyl-Radikalisomerer kann diese Theorie zwar weder bewiesen noch widerlegt werden. Die starke Abweichung zwischen RRKM-Rechnungen und experimentell ermittelten Raten scheint jedoch ein allgemeines Phänomen zu sein, das generell bei Alkylradikalen auftritt. Es muss hier auf jeden Fall noch weiter geforscht werden. Für weitere Experimente müsste man sich aber zuerst eine Methode überlegen, wie man die Azoalkan-Vorläufer in größeren Mengen synthetisieren kann, um damit auch alle Kontrollexperimente durchführen zu können. Alternativ könnte man statt von den Azoverbindungen von den entsprechenden Alkylhalogeniden ausgehen. Dabei müsste man zwar mit bimolekularen Nebenreaktionen rechnen, auf der anderen Seite würde man deutlich höhere Zählraten erhalten. Und da diese Halogenide i.A. käuflich zu erwerben sind, hätte man nahezu unbegrenzte Messzeit. Desweiteren wurde mittlerweile in unserem Arbeitskreis ein zweites Farbstofflasersystem aufgebaut, das statt des Raman-Shifters eingesetzt werden kann. Damit ist es möglich, ähnlich wie beim Ethyl- und *tert*-Butyl-Radikal, Dissoziationsraten bei unterschiedlichen Anregungsenergien zu bestimmen und so die oben vorgestellte Theorie weiter zu belegen.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Dissoziationsverhalten kleiner organischer Kohlenwasserstoffradikale untersucht. Zum einen wurde die dissoziative Photoionisation des Allyl-, Propargyl- und Ethylradikals durch die Verbindung einer herkömmlichen, gepulsten Pyrolysequelle mit Synchrotronstrahlung untersucht. Zum anderen wurden von verschiedenen Propyl- und Butyl-Radikalisomeren die Raten des Wasserstoffverlustes bei Anregung mit 239 nm gemessen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Kombination einer gepulsten Radikalquelle mit Synchrotronstrahlung technisch umsetzbar ist. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass es möglich ist, die Radikale über einen kontinuierlichen Energiebereich von mehreren eV innerhalb kurzer Zeit zu betrachten, was mit einem normalen Labor-Aufbau mit Farbstofflasern nicht möglich ist.

So konnten anhand von Photoelektronenspektren und Photoionisationseffizienzkurven die Ionisierungsenergie des Allyl-, des Propargyl- und des Ethylradikals in guter Übereinstimmung zu älteren Literaturdaten bestätigt werden.

Anhand von Messungen zur dissoziativen Photoionisation konnte gezeigt werden, dass das Allyl und das Ethyl wie angenommen ein Wasserstoff-Molekül abspalten. Beim Allyl gibt es hierbei zwei mögliche Dissoziationsprodukte: das Cyclopropyl- und das Propargyl-Kation. Einfache RRKM-Rechnungen deuten darauf hin, dass bei geringen Überschussenergien das Cyclopropenyl-, bei größeren hingegen bevorzugt das Propargyl-Kation gebildet wird. Das Ethyl-System besitzt einen nicht-klassischen, überbrückten ionischen Zustand. Die dissoziative Photoionisation führt zum Vinyl-Kation und setzt bei deutlich höheren Energien ein, als von der Theorie vorhergesagt. Alle Erklärungsversuche sind unbefriedigend, daher sollten hier weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen angeschlossen werden. Die dissoziative Photoionisation des Propargyl-Radikals besitzt, theoretischen Berechnungen zufolge, zwei konkurrierende Zerfallskanäle. Wie die Experimente jedoch zeigten, erfolgt nur die Abspaltung von H unter Bildung des Cyclopropenyliden-Kations im vorhergesagten Energiebereich. Der Konkurrenzprozess, Bildung von Propinyliden und  $H_2$ , setzt erst bei deutlich höheren Photonenenergien ein.

Daneben konnte erstmals der Dreikörperzerfall des Propargylbromids und des Ethyliodids zum Propinyliden- respektive Vinyl-Kation beobachtet und die Auftrittsenergien bestimmt werden. Diese stimmen gut mit den thermochemischen Vorhersagen überein.

In Zukunft ist geplant, mit ZEKE-Spektroskopie die Ionisierungsenergien der untersuchten Radikale exakt zu bestimmen. Insbesondere beim Ethyl-Radikal mit seinem nicht-klassischen Verhalten muss noch viel geklärt werden. Des Weiteren ist geplant, weitere Experimente am Synchrotron durchzuführen. Denkbar wäre hier, Ionen in definierten, schwingungsangeregten Zuständen zu erzeugen und an ihnen Ionen-Molekül-Reaktionen durchzuführen.

Ausgehend von den jeweiligen Azoalkanen wurden die Wasserstoff-Dissoziationsraten der *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *sec*-Butyl-Radikale bei einer Anregungswellenlänge von 239 nm gemessen. Ähnlich wie dies bereits bei früheren Messungen am *tert*-Butyl- und Ethyl-Radikal der Fall war, waren diese Raten um 2–3 Größenordnungen schneller als von einfachen RRKM-Rechnungen vorhergesagt. Es wurde eine sehr spekulative Erklärung vorgestellt, die dieses Verhalten erklären könnte. Die vorliegenden Daten können diese Theorie aber weder bestätigen noch widerlegen. Es sieht jedoch so aus, als ob diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ein allgemeines Phänomen in Alkylnradikalen darstellt.

Um diese Theorie weiter zu erhärten, kann man einerseits noch weitere Alkylnradikale untersuchen, ob sie ähnliche Differenzen zwischen Experiment und Theorie zeigen. Andererseits sollten auch bei den Propyl- und Butylradikalen Experimente mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen durchgeführt werden um zu klären, ob sie sich analog zum *tert*-Butyl- und Ethylradikal verhalten.

# Summary

In this work the dissociation behaviour of small organic hydrocarbon radicals was investigated. On the one hand the dissociative photoionisation of the allyl, propargyl and ethyl radicals was investigated by the combination of a conventional, pulsed radical source with synchrotron radiation. On the other hand the rates of hydrogen loss from various propyl and butyl isomers were measured with an excitation wavelength of 239 nm.

It could be shown that the combination of a pulsed radical source with synchrotron radiation is technically possible. The advantage of this method is the possibility to investigate radicals over a continuous energy range of several eV within a short duration. This is not possible with a normal laboratory setup.

By means of the photoelectron spectra and photoion efficiency curves the ionisation potentials of the allyl, propargyl and ethyl radicals could be measured in good agreement with older literature data.

It could be shown that the allyl and the ethyl lose a hydrogen molecule – as suspected – upon dissociative photoionisation. For the allyl there are two possible dissociation products: the cyclopropenyl and the propargyl cations. Simple RRKM calculations indicate that at low excess energies the cyclopropenyl, and at higher excess energies the propargyl cation is formed preferentially. The ethyl system has a non-classical bridged ionic state. The dissociative photoionisation leads to the vinyl cation and starts at much higher energies than predicted by theory. All explanation attempts are unsatisfying. Therefore further experimental and theoretical studies should consecute. The dissociative photoionisation of the propargyl radical has, according to theoretical studies, two competing decay channels. But the experiments showed that only the loss of H and the formation of the cyclopropenylidene cation occurs in the predicted energy range. The competing channel, loss of H<sub>2</sub> and formation of propenylidene, starts at much higher photon energies.

Besides this the three body decay of the propargylbromide and the ethyliodide to the propenylidene and the vinyl cations could be observed. The appearance energies could also be measured. They are in good agreement with thermochemical predictions.

For the future it is planned to determine the ionisation potentials of the observed radicals exactly with ZEKE spectroscopy. Especially the ethyl radical with

its non-classical behaviour needs further examination. Furthermore it is planned to do additional experiments at the synchrotron. It is thinkable to produce ions in well-defined, vibrationally excited states to carry out ion-molecule reactions with them.

The hydrogen dissociation rates of the *n*-propyl, *n*-butyl and *sec*-butyl radicals were measured with an excitation wavelength of 239 nm. Similar to earlier measurements with the *tert*-butyl and ethyl radicals the observed rates were faster in the order of 2–3 magnitudes than predicted by simple RRKM calculations. A very speculative explanation was presented that could explain this behaviour. The available data can neither confirm nor disprove this theory. It seems that this discrepancy between experiment and theory is a common phenomenon in alkyl radicals.

To substantiate this theory more alkyl radicals could be examined for this difference between experiment and theory. But also for the propyl and butyl radical isomers experiments with different excitation wavelengths should be carried out.

# Anhang A

## Synthesen

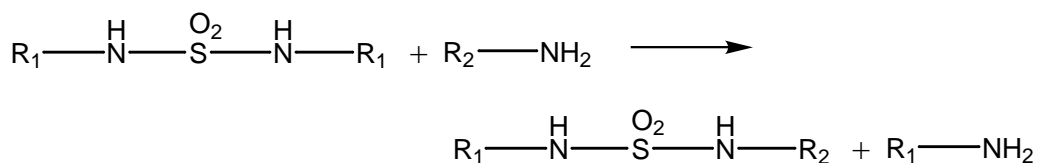
Da für die Synthese der Azoalkane  $N,N'$ -Dialkylsulfamide benötigt werden, die nicht käuflich zu erwerben sind, aber einfach synthetisiert werden können, sei hier zuerst auf deren Synthese eingegangen.

### A.1 Synthese der $N,N'$ -Dialkylsulfamide

Die wohl einfachste Methode zur Synthese der  $N,N'$ -Dialkylsulfamide geht auf R. Sowada [240] zurück. Sie liefert in guter Ausbeute und Reinheit die gewünschten Produkte. Hierbei wird Sulfurylchlorid mit einem primären oder sekundären Amin umgesetzt.



Es besteht auch die Möglichkeit, das so entstandene Sulfamid mit einem weiteren Amin umzusetzen. Man erhält so die Möglichkeit, gemischte  $N,N'$ -disubstituierte Schwefelsäurediamide herzustellen [240].



Die Umsetzung von Sulfurylchlorid mit primären, aliphatischen Aminen verläuft sehr heftig, so dass auf jeden Fall mit starker Verdünnung und in der Kälte unterhalb von 0 °C gearbeitet werden muss. Es besteht aber auch die Möglichkeit, das Sulfurylchlorid zuerst mit Pyridin umzusetzen und in einem zweiten Versuchsschritt dieses, wie oben beschrieben, durch das gewünschte Amin zu verdrängen. Das bietet den Vorteil, dass die Reaktion nicht ganz so heftig verläuft und daher höhere Ausbeuten zu erwarten sind. Ein Nachteil ist jedoch die recht aufwändige Aufarbeitung des Produktes.

Bei der Umsetzung entsteht als Zwischenprodukt ein Alkylamidosphwefelsäurechlorid (Abbildung A.1a), das zum disubstituierten Schwefelsäurediamid weiterreagiert (Abbildung A.1b). Alternativ kann es aber auch mit bereits vorhandenem Produkt zum Alkylimidobisschwefelsäurediamid weiterreagieren (Abbildung A.1c). Diese Nebenreaktion lässt sich durch einen Überschuss an Amin und Arbeiten im verdünnten Medium zurückdrängen.

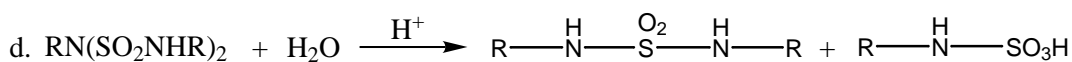
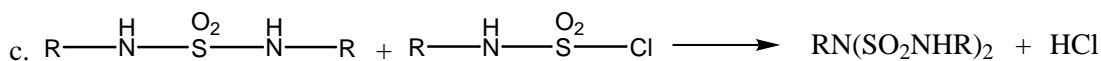
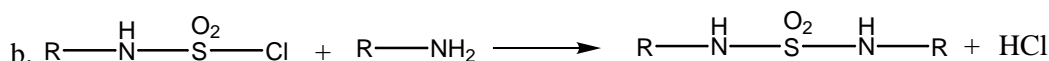
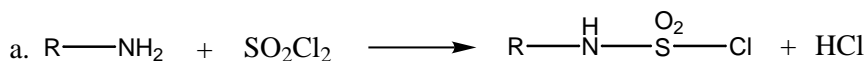


Abbildung A.1: Ablauf der Reaktion von Amin und Sulfurylchlorid zum Sulfamid und mögliche Nebenreaktionen

Um das reine Schwefelsäurediamid zu erhalten, muss deswegen das Reaktionsprodukt nach der Isolierung ein bis zwei Stunden mit alkoholischer Salzsäure gekocht werden, da das Imidobisschwefelsäurediamid im Gegensatz zum Schwefelsäurediamid sehr hydrolyseempfindlich ist (Abbildung A.1d). Man erhält dabei wieder das Alkylschwefelsäurediamid zurück.

Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, etwas mehr als die doppelte Molmenge an Amin gegenüber Sulfurylchlorid einzusetzen.

**Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Aminen mit Sulfurylchlorid [241]** Zu 0.2 Mol Sulfurylchlorid in 100 ml Chloroform werden unter Rühren bei  $-10$  bis  $-5$  °C langsam 0.5 Mol Alkylamin in 200 ml Chloroform zugetropft. Dabei gibt es eine starke Rauchentwicklung (HCl-Dämpfe!). Anschließend lässt man noch einige Zeit bei Raumtemperatur rühren. Nach der Umsetzung wird im schwachen Vakuum das Chloroform zum größten Teil abdestilliert. Die restliche, sirupöse Lösung wird zum Auskristallisieren in den Eisschrank gestellt. Dieses kann u.U. mehrere Tage dauern, evtl. muss mit einem Impfkristall oder Kratzen mit einem Spatel an der Glaswand nachgeholfen werden. Nach dem vollständigen Auskristallisieren wird der Feststoff scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Chloroform gewaschen. Das erhaltene Alkylschwefelsäurediamid ist bereits hinreichend sauber und kann nach der Trocknung im Vakuumexsikkator direkt verwendet werden. Sollte auch nach mehreren Tagen im Eisfach die Lösung noch

nicht auskristallisiert sein, so wird Aceton zugegeben, bis sich ein feiner, weisser Niederschlag bildet, der direkt abgesaugt werden kann.

**Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Aminen mit Sulfurylchlorid unter Verwendung von Pyridin als Hilfsbase [240]** Zu einer Lösung von 0.4 Mol Sulfurylchlorid in 100 ml Pentan tropft man bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam und unter Rühren zuerst 0.8 Mol Pyridin in 150 ml Pentan und anschließend 1 Mol Amin in 150 ml Pentan zu. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde ohne Kältebad gerührt. Danach wird das Pentan weitgehend abdestilliert. Zu dem dickflüssigen, braunen Rückstand gibt man unter Rühren eine Lösung von 90 ml konzentrierter Salzsäure in 500 ml Wasser und saugt nach dem Kühlen mit Eiswasser das schwerlösliche, rohe Schwefelsäurediamid scharf ab. Dieses wird mit alkoholischer Salzsäure 1 bis 1.5 Stunden unter Rückfluss gekocht, dann in 600 ml kaltes Wasser unter Rühren hineinfltriert. Das Gemisch kühlt man mit Eiswasser, saugt scharf ab, wäscht mit kaltem Wasser neutral und trocknet das weiße Schwefelsäurediamid im Trockenschrank bzw. Exsikkator.

Schwefelsäurediamide sind i.A. farblose Feststoffe mit schwachem Eigengeruch. Verbindungen mit verzweigten Alkylketten neigen zur Sublimation.

Sie sind in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff gut, in Benzol weniger gut und in Ligroin und Petrolether gering löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist stark vom Substituenten abhängig. Die Schmelzpunkte isomerer Amine unterscheiden sich stark voneinander.

Die Synthesen der N,N'-Dialkylsulfamide wurden alle nach der ersten Vorschrift ohne Pyridin durchgeführt.

Produkt	Edukt	Schmelzpunkt (Literatur)
N,N'-Di- <i>n</i> -butylsulfamid	<i>n</i> -Butylamin	121 $^{\circ}\text{C}$ (126.5 $^{\circ}\text{C}$ )
N,N'-Di- <i>sec</i> -butylsulfamid	<i>sec</i> -Butylamin	(69.5 $^{\circ}\text{C}$ )
N,N'-Di- <i>n</i> -propylsulfamid	<i>n</i> -Propylamin	115 $^{\circ}\text{C}$ (119 $^{\circ}\text{C}$ )
N,N'-Di- <i>iso</i> -propylsulfamid	<i>iso</i> -Propylamin	95 $^{\circ}\text{C}$ (101-102 $^{\circ}\text{C}$ )

## A.2 Synthese der Azoalkane

Schwefelsäurediamide mit mindestens zwei N-ständigen H-Atomen reagieren mit alkalischem Hypochlorit zunächst zu Hydrazinderivaten, welche sich mit weiterem Hypochlorit zu Azoverbindungen umsetzen lassen (siehe Abbildung A.2).

Diese Reaktion stellt einen guten, präparativ relativ einfachen Weg zur Synthese von aliphatischen Azoalkanen dar.



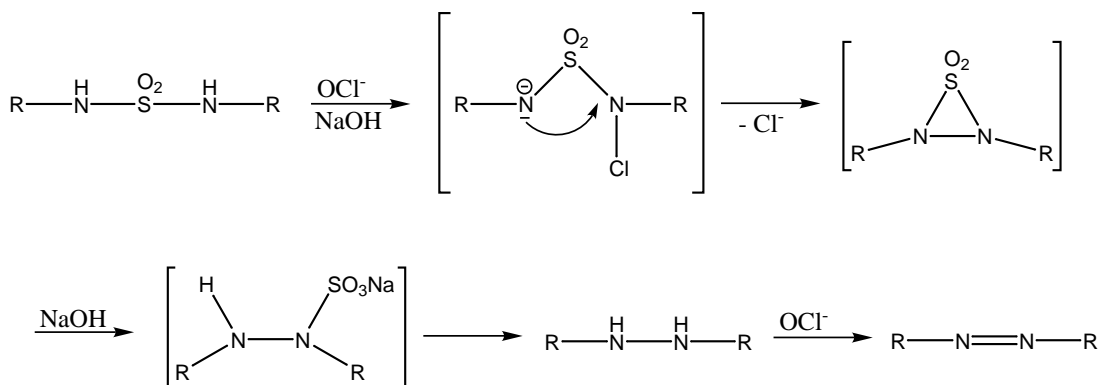


Abbildung A.2: Mechanismus der Bildung von Azoalkan aus dem Alkylsulfamid

**Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Azoalkanen aus den N,N'-Dialkylsulfamide [242]** 37 mMol fein gepulvertes N,N'-Dialkylsulfamid werden in 30 ml 2n NaOH gelöst. Unter Eiskühlung werden 37 mMol einer 1.25 molaren NaOCl-Lösung zugetropft. Man rührt, bis eine Probe aus KI/2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kein Iod mehr freisetzt. Nicht umgesetztes Edukt kann durch Ausethern zurückgewonnen werden. Die Lösung ist jetzt leicht milchig geworden. Zur Spaltung der entstandenen Hydrazinsulfonsäure wird mit 2n HCl bis pH 1 angesäuert. Sollte die Lösung beim Ansäuern grün werden, so ist dies auf die Konproportionierung von Salzsäure und Natriumhypochlorit und die Entstehung von Chlor zurückzuführen. Anschließend wird auf 50 °C erhitzt und einige Minuten dort gehalten. Die Lösung wird hierbei gelb. Nach dem Abkühlen wird mit Natronlauge bis pH 14 versetzt, wobei die Lösung wieder farblos wird. Anschließend werden 23 mMol einer 1.25 molaren NaOCl-Lösung zugetropft, worauf sich die fruchtartig riechende Azoverbindung abscheidet. Man schüttelt zweimal mit je 40 ml Ether aus, trocknet über Natriumsulfat und destilliert im Vakuum.

# Anhang B

## Theoretische Berechnungen

Alle Berechnungen wurden, sofern nicht anders angegeben, mit dem Gaussian03-Programmpaket [46] durchgeführt. Es wurde der störungstheoretische Ansatz MP2 und der Basissatz 6-311++G\*\* verwendet. Die Strukturen wurden der einfacheren Reproduzierbarkeit halber in der ZMATRIX-Form aufgelistet.

### B.1 Dissoziative Photoionisation des Allyls

#### B.1.1 Struktur des Allyl-Radikals

```
C
C,1,cc2
C,2,cc3,1,ccc3
H,2,hc4,1,hcc4,3,dih4,0
H,1,hc5,2,hcc5,4,dih5,0
H,1,hc6,2,hcc6,4,dih6,0
H,3,hc7,2,hcc7,4,dih7,0
H,3,hc8,2,hcc8,4,dih8,0
```

Variables:

```
cc2=1.37937957
cc3=1.37937957
ccc3=124.24988499
hc4=1.08785408
hcc4=117.8750575
dih4=180.
hc5=1.08450862
hcc5=120.68519092
dih5=180.
hc6=1.08212284
```

```
hcc6=121.4714577
dih6=0.
hc7=1.08212284
hcc7=121.4714577
dih7=0.
hc8=1.08450862
hcc8=120.68519092
dih8=180.
```

#### B.1.2 Struktur des Allyl-Kations

```
C
C,1,cc2
C,2,cc3,1,ccc3
H,2,hc4,1,hcc4,3,dih4,0
H,1,hc5,2,hcc5,4,dih5,0
H,1,hc6,2,hcc6,4,dih6,0
H,3,hc7,2,hcc7,4,dih7,0
H,3,hc8,2,hcc8,4,dih8,0
```

Variables:

```
cc2=1.38497522
```

cc3=1.38497522  
 ccc3=117.31873815  
 hc4=1.08438063  
 hcc4=121.34063092  
 dih4=180.  
 hc5=1.08878855  
 hcc5=120.68442497  
 dih5=180.  
 hc6=1.08791281  
 hcc6=121.64397627  
 dih6=0.  
 hc7=1.08791281  
 hcc7=121.64397627  
 dih7=0.  
 hc8=1.08878855  
 hcc8=120.68442497  
 dih8=180.

### B.1.3 Struktur des TS1

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 H,3,hc4,2,hcc4,1,dih4,0  
 H,2,hc5,3,hcc5,4,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,3,hc7,2,hcc7,1,dih7,0  
 H,1,hc8,2,hcc8,3,dih8,0

Variables:

cc2=1.31484476  
 cc3=1.47432569  
 ccc3=78.69630786  
 hc4=1.08932369  
 hcc4=119.21902152  
 dih4=-93.56752156  
 hc5=1.07877557  
 hcc5=137.63579321  
 dih5=103.78018571  
 hc6=1.22101494  
 hcc6=106.94134931  
 dih6=10.46076478  
 hc7=1.09037344  
 hcc7=119.8551452

dih7=104.27712338  
 hc8=1.08794723  
 hcc8=143.11966022  
 dih8=-142.74055996

### B.1.4 Struktur des eckprotonierten Cyclopropens

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 H,2,hc4,3,hcc4,1,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,3,hc7,2,hcc7,1,dih7,0  
 H,1,hc8,2,hcc8,3,dih8,0

Variables:

cc2=1.69251556  
 cc3=1.23985816  
 ccc3=77.82774961  
 hc4=1.07689211  
 hcc4=161.49523638  
 dih4=179.822424  
 hc5=1.08819303  
 hcc5=101.58011218  
 dih5=119.38070704  
 hc6=1.08807198  
 hcc6=101.65206781  
 dih6=-119.14898808  
 hc7=1.07653309  
 hcc7=177.41310904  
 dih7=177.38072728  
 hc8=1.09863303  
 hcc8=120.71915665  
 dih8=0.22320027

### B.1.5 Struktur des TS2

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3

H,2,hc4,1,hcc4,3,dih4,0  
 H,1,hc5,3,hcc5,2,dih5,0  
 H,1,hc6,3,hcc6,2,dih6,0  
 H,3,hc7,1,hcc7,2,dih7,0  
 H,5,hh8,1,hhc8,3,dih8,0

Variables:

cc2=1.45758416  
 cc3=1.31295544  
 ccc3=63.23132193  
 hc4=1.07982585  
 hcc4=143.45379402  
 dih4=174.81774053  
 hc5=1.40769836  
 hcc5=122.42623192  
 dih5=-86.19714951  
 hc6=1.08402204  
 hcc6=133.8577795  
 dih6=118.99212103  
 hc7=1.07982593  
 hcc7=143.45388637  
 dih7=-174.81658877  
 hh8=0.82063005  
 hhc8=73.05557745  
 dih8=-68.65376523

### B.1.6 Struktur des Cyclopropenyls

C  
 C,1,cc2  
 C,1,cc3,2,ccc3  
 H,1,hc4,2,hcc4,3,dih4,0  
 H,2,hc5,1,hcc5,3,dih5,0  
 H,3,hc6,1,hcc6,2,dih6,0

Variables:

cc2=1.37232956  
 cc3=1.37232956  
 ccc3=60.  
 hc4=1.08292212  
 hcc4=150.  
 dih4=180.  
 hc5=1.08292212

hcc5=150.  
 dih5=180.  
 hc6=1.08292212  
 hcc6=150.  
 dih6=180.

### B.1.7 Struktur des TS3

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 H,2,hc4,3,hcc4,1,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,3,hc7,2,hcc7,1,dih7,0  
 H,3,hc8,2,hcc8,1,dih8,0

Variables:

cc2=1.32776402  
 cc3=1.36834676  
 ccc3=158.25995092  
 hc4=1.17907352  
 hcc4=79.14629656  
 dih4=-158.83302383  
 hc5=1.08707727  
 hcc5=118.99071731  
 dih5=38.26295511  
 hc6=1.08448546  
 hcc6=121.12940533  
 dih6=-148.66140274  
 hc7=1.09117195  
 hcc7=119.82773101  
 dih7=-138.90848461  
 hc8=1.093513  
 hcc8=121.00780218  
 dih8=51.94065959

### B.1.8 Struktur des 2-Methylvinyls

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 H,3,hc4,2,hcc4,1,dih4,0

H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,3,hc7,2,hcc7,1,dih7,0  
 H,3,hc8,2,hcc8,1,dih8,0

Variables:

cc2=1.27531093  
 cc3=1.41124515  
 ccc3=177.71086679  
 hc4=1.11664415  
 hcc4=100.39320188  
 dih4=1.02290427  
 hc5=1.09583539  
 hcc5=118.86053051  
 dih5=178.8987439  
 hc6=1.09357451  
 hcc6=121.55058488  
 dih6=-1.0758789  
 hc7=1.09298105  
 hcc7=113.04407552  
 dih7=114.71599207  
 hc8=1.0930228  
 hcc8=113.00155433  
 dih8=-112.59165073

hcc5=120.38141865  
 dih5=89.39640146  
 hc6=1.08926609  
 hcc6=120.38202773  
 dih6=-89.52847315  
 hc7=1.75944838  
 hcc7=108.61765488  
 dih7=166.64393862  
 hh8=0.77415556  
 hhh8=79.48353126  
 dih8=82.76749244

### B.1.10 Struktur des Propargyls

C  
 C,1,cc2  
 xx,2,xxc3,1,xxcc3  
 C,2,cc4,3,ccxx4,1,dih4  
 xx,1,xxc5,2,xxcc5,3,dih5  
 H,1,hc6,5,hcxx6,2,dih6  
 H,4,hc7,2,hcc7,3,dih7  
 H,4,hc8,2,hcc8,3,dih8

### B.1.9 Struktur des TS4

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 H,3,hc4,2,hcc4,1,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,3,hc7,2,hcc7,1,dih7,0  
 H,7,hh8,4,hhh8,3,dih8,0

Variables:

cc2=1.33368717  
 cc3=1.25397855  
 ccc3=177.06656794  
 hc4=1.07659258  
 hcc4=157.26472195  
 dih4=0.06511455  
 hc5=1.08926628

cc2=1.231137  
 xxc3=1.000000  
 xxcc3=90.000  
 cc4=1.358550  
 ccxx4=90.000  
 dih4=180.000  
 xxc5=1.000000  
 xxcc5=90.000  
 dih5=0.000  
 hc6=1.076972  
 hcxx6=90.000  
 dih6=180.000  
 hc7=1.091327  
 hcc7=120.500  
 dih7=90.000  
 hc8=1.091327  
 hcc8=120.500  
 dih8=-90.000

## B.2 Dissoziative Photoionisation des Propargyls

### B.2.1 Berechnung der Auftrittenergie des Dreikörperzerfalls $C_3H_3Br \rightarrow C_3H^+ + H_2 + Br$

Da die Bildungsenthalpie des Propargylbromids nicht bekannt ist, muss diese zuerst aus der Auftrittenergie des  $C_3H_3^+$  aus  $C_3H_3Br$  ( $AE(C_3H_3^+, C_3H_3Br) = 10.88$  eV) und den Bildungsenthalpien ( $\Delta_f H(C_3H_3^+) = 1180$  kJ/mol,  $\Delta_f H(Br) = 111.9$  kJ/mol) berechnet werden. Es ergibt sich  $\Delta_f H(C_3H_3Br) = 242$  kJ/mol.

Zusammen mit den anderen Bildungsenthalpien ( $\Delta_f H(C_3H^+) = 1593$  kJ/mol [243],  $\Delta_f H(H_2) = 0$ ) ergibt sich für den Dreikörperzerfall  $C_3H_3Br \rightarrow C_3H^+ + H_2 + Br$  ein Wert von 15.16 eV für die Auftrittenergie.

## B.3 Dissoziative Photoionisation des Ethyls

### B.3.1 Struktur des klassischen Ethyl-Radikals

### B.3.2 Struktur des klassischen Ethyl-Kations

```
C
C,1,cc2
H,2,hc3,1,hcc3
H,2,hc4,1,hcc4,3,dih4,0
H,1,hc5,2,hcc5,4,dih5,0
H,1,hc6,2,hcc6,5,dih6,0
H,1,hc7,2,hcc7,5,dih7,0
```

Variables:

```
cc2=1.49228996
hc3=1.08220508
hcc3=120.58319508
hc4=1.08220508
hcc4=120.58319508
dih4=167.22049356
hc5=1.099815
hcc5=111.57942965
dih5=83.61024678
hc6=1.09315507
hcc6=111.42875977
dih6=119.44487457
hc7=1.09315507
hcc7=111.42875977
dih7=-119.44487457
```

```
C
C,1,cc2
H,1,hc3,2,hcc3
H,1,hc4,2,hcc4,3,dih4,0
H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0
H,2,hc6,1,hcc6,3,dih6,0
H,2,hc7,1,hcc7,3,dih7,0
```

Variables:

```
cc2=1.41479754
hc3=1.0843897
hcc3=117.32550962
hc4=1.11409656
hcc4=106.32173716
dih4=128.50928474
hc5=1.11409656
hcc5=106.32173716
dih5=-128.50928474
hc6=1.09097469
hcc6=120.05785029
dih6=180.
hc7=1.09143791
hcc7=123.14063342
dih7=0.
```

**B.3.3 Struktur des überbrückten Ethyl-Kations**

C  
 C,1,cc2  
 H,2,hc3,1,hcc3  
 H,2,hc4,1,hcc4,3,dih4,0  
 H,2,hc5,1,hcc4,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,1,hc7,2,hcc6,3,dih7,0

Variables:

cc2=1.38572811  
 hc3=1.31241572  
 hcc3=58.14094696  
 hc4=1.08762916  
 hcc4=120.44578113  
 dih4=90.30735428  
 hc5=1.08762916  
 dih5=-90.30735428  
 hc6=1.08763073  
 hcc6=120.446113  
 dih6=90.30149395  
 hc7=1.08763073  
 dih7=-90.30149395

**B.3.4 Struktur des Übergangszustands**

C  
 C,1,cc2  
 H,2,hc3,1,hcc3  
 H,2,hc4,3,hch4,1,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,6,hh7,1,hhc7,2,dih7,0

Variables:

cc2=1.25537585  
 hc3=1.08154834  
 hcc3=148.38854478  
 hc4=1.14003583  
 hch4=121.58371715

dih4=-179.99908482  
 hc5=1.08091109  
 hcc5=163.34312316  
 dih5=-179.99962284  
 hc6=2.12525648  
 hcc6=108.78333204  
 dih6=-10.75852395  
 hh7=0.75121128  
 hhc7=79.8201147  
 dih7=93.50081185

**B.3.5 Struktur des überbrückten Vinyl-Kations**

C  
 C,1,cc2  
 H,2,hc3,1,hcc3  
 H,1,hc4,2,hcc4,3,dih4,0  
 H,2,hc5,1,hcc5,3,dih5,0

Variables:

cc2=1.23439496  
 hc3=1.28232094  
 hcc3=61.21857574  
 hc4=1.08066899  
 hcc4=179.75676409  
 dih4=0.  
 hc5=1.08067165  
 hcc5=179.72811338  
 dih5=0.

**B.3.6 Struktur des klassischen Vinyl-Kations**

C  
 C,1,cc2  
 H,1,hc3,2,hcc3  
 H,1,hc4,3,hch4,2,dih4  
 xx,2,xxc5,1,xxcc5,3,dih5  
 H,2,hc6,5,hcxc6,1,dih6

cc2=1.261404

hc3=1.101833	xxcc5=90.000
hcc3=120.500	dih5=0.000
hc4=1.101833	hc6=1.084099
hch4=118.999	hcxx6=90.000
dih4=180.000	dih6=180.000
xxc5=1.000000	

## B.4 Photodissoziation der Propyl- und Butyl-Radikalisomere

Diese Strukturen wurden mit MP2/6-31G\*\* optimiert.

### B.4.1 Struktur des *n*-Propyl, $n\text{-C}_3\text{H}_7$

C  
 C,1,cc2  
 C,1,cc3,2,ccc3  
 H,2,hc4,1,hcc4,3,dih4,0  
 H,2,hc5,1,hcc5,4,dih5,0  
 H,2,hc6,1,hcc6,4,dih6,0  
 H,1,hc7,3,hcc7,2,dih7,0  
 H,1,hc8,3,hcc8,2,dih8,0  
 H,3,hc9,1,hcc9,2,dih9,0  
 H,3,hc10,1,hcc10,2,dih10,0

Variables:

cc2=1.54749177  
 cc3=1.49210473  
 ccc3=113.42128873  
 hc4=1.09567523  
 hcc4=110.84170552  
 dih4=180.  
 hc5=1.09466591  
 hcc5=110.99101086  
 dih5=120.12259421  
 hc6=1.09466591  
 hcc6=110.99101086  
 dih6=-120.12259421  
 hc7=1.09798192  
 hcc7=109.92267692  
 dih7=121.54481174  
 hc8=1.09798192

hcc8=109.92267692  
 dih8=-121.54481174  
 hc9=1.08559897  
 hcc9=120.84540554  
 dih9=84.11854135  
 hc10=1.08559897  
 hcc10=120.84540554  
 dih10=-84.11854135

### B.4.2 Struktur des Übergangszustand, $n\text{-C}_3\text{H}_7^\ddagger$

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 H,1,hc4,2,hcc4,3,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,2,hc7,1,hcc7,4,dih7,0  
 H,3,hc8,2,hcc8,1,dih8,0  
 H,3,hc9,2,hcc9,1,dih9,0  
 H,2,hc10,7,hch10,3,dih10,0

Variables:

cc2=1.50552523  
 cc3=1.34626827  
 ccc3=124.51836728  
 hc4=1.09416913  
 hcc4=111.58045671



dih4=135.30646776  
 hc5=1.09741585  
 hcc5=110.27247335  
 dih5=-105.77775545  
 hc6=1.09380625  
 hcc6=111.40712283  
 dih6=14.11492278  
 hc7=1.08928706  
 hcc7=116.100956  
 dih7=-55.28212547  
 hc8=1.08534031  
 hcc8=121.59821415  
 dih8=175.39889385  
 hc9=1.08698224  
 hcc9=121.45492196  
 dih9=-7.24304147  
 hc10=2.05795913  
 hch10=82.02480043  
 dih10=95.04460957

#### B.4.3 Struktur des *iso*- Propyl, *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

C  
 H,1,hc2  
 H,1,hc3,2,hch3  
 H,1,hc4,2,hch4,3,dih4,0  
 C,1,cc5,3,cch5,2,dih5,0  
 C,5,cc6,1,ccc6,4,dih6,0  
 H,6,hc7,5,hcc7,1,dih7,0  
 H,6,hc8,5,hcc8,7,dih8,0  
 H,6,hc9,5,hcc9,7,dih9,0  
 H,5,hc10,1,hcc10,6,dih10,0  
 Variables:  
 hc2=1.09132146  
 hc3=1.0967567  
 hch3=106.66093541  
 hc4=1.08881667  
 hch4=108.16762317  
 dih4=115.10784263  
 cc5=1.49085621  
 cch5=111.75620247

dih5=121.43490139  
 cc6=1.49085615  
 ccc6=120.02719987  
 dih6=168.05791227  
 hc7=1.0888167  
 hcc7=111.78330426  
 dih7=-168.05733018  
 hc8=1.09132145  
 hcc8=110.96361133  
 dih8=120.84312425  
 hc9=1.09675669  
 hcc9=111.75621249  
 dih9=-120.24384933  
 hc10=1.08148114  
 hcc10=118.21912167  
 dih10=158.43036874

#### B.4.4 Struktur des Über- gangszustand, *iso*- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>‡</sup>

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 H,1,hc4,2,hcc4,3,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,3,hc7,2,hcc7,1,dih7,0  
 H,3,hc8,2,hcc8,1,dih8,0  
 H,3,hc9,2,hcc9,1,dih9,0  
 H,2,hc10,1,hcc10,4,dih10,0  
 Variables:  
 cc2=1.49375986  
 cc3=1.33566426  
 ccc3=124.3755851  
 hc4=1.08839525  
 hcc4=111.08494118  
 dih4=-5.66713106  
 hc5=1.09078866  
 hcc5=111.05091929  
 dih5=-126.44477101  
 hc6=1.09164409

hcc6=110.84341662  
 dih6=114.72087562  
 hc7=1.0800131  
 hcc7=121.1860082  
 dih7=175.51352006  
 hc8=1.8564321  
 hcc8=106.744553  
 dih8=-86.51711344  
 hc9=1.08161289  
 hcc9=120.84795119  
 dih9=9.81958951  
 hc10=1.08378071  
 hcc10=116.58651663  
 dih10=178.40339895

#### B.4.5 Struktur des $n$ -Butyl, $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

C  
 C,1,cc2  
 C,1,cc3,2,ccc3  
 C,3,cc4,1,ccc4,2,dih4,0  
 H,2,hc5,1,hcc5,3,dih5,0  
 H,2,hc6,1,hcc6,5,dih6,0  
 H,2,hc7,1,hcc7,5,dih7,0  
 H,1,hc8,2,hcc8,3,dih8,0  
 H,1,hc9,2,hcc9,3,dih9,0  
 H,3,hc10,1,hcc10,4,dih10,0  
 H,3,hc11,1,hcc11,4,dih11,0  
 H,4,hc12,3,hcc12,11,dih12,0  
 H,4,hc13,3,hcc13,12,dih13,0

Variables:

cc2=1.53203268  
 cc3=1.55061942  
 ccc3=112.726761  
 cc4=1.49122793  
 ccc4=113.82302924  
 dih4=180.  
 hc5=1.09481937  
 hcc5=111.33227398  
 dih5=180.  
 hc6=1.09592807

hcc6=111.20611013  
 dih6=120.10950405  
 hc7=1.09592807  
 hcc7=111.20611013  
 dih7=-120.10950405  
 hc8=1.0970967  
 hcc8=109.88327789  
 dih8=121.74471614  
 hc9=1.0970967  
 hcc9=109.88327789  
 dih9=-121.74471614  
 hc10=1.09885564  
 hcc10=108.10570144  
 dih10=122.54232384  
 hc11=1.09885564  
 hcc11=108.10570144  
 dih11=-122.54232384  
 hc12=1.08555856  
 hcc12=120.9551667  
 dih12=-153.92011651  
 hc13=1.08555856  
 hcc13=120.9551667  
 dih13=-169.18062683

#### B.4.6 Struktur des Übergangszustands, $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>‡</sup>

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 C,3,cc4,2,ccc4,1,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,1,hc7,2,hcc7,3,dih7,0  
 H,2,hc8,3,hcc8,4,dih8,0  
 H,2,hc9,3,hcc9,4,dih9,0  
 H,3,hc10,2,hcc10,1,dih10,0  
 H,3,hc11,2,hcc11,1,dih11,0  
 H,4,hc12,3,hcc12,2,dih12,0  
 H,4,hc13,3,hcc13,2,dih13,0

Variables:

cc2=1.533663  
 cc3=1.50898287  
 ccc3=114.80540004  
 cc4=1.3465816  
 ccc4=124.53178257  
 dih4=-142.46221617  
 hc5=1.09460537  
 hcc5=110.82791643  
 dih5=-175.79601198  
 hc6=1.09560722  
 hcc6=111.13952892  
 dih6=-56.05032777  
 hc7=1.09403079  
 hcc7=111.08993077  
 dih7=63.66453999  
 hc8=1.10044968  
 hcc8=107.45280435  
 dih8=96.88961406  
 hc9=1.09643894  
 hcc9=109.40896564  
 dih9=-17.90140202  
 hc10=2.09162171  
 hcc10=100.65088699  
 dih10=-37.32629583  
 hc11=1.09027619  
 hcc11=115.87368079  
 dih11=48.72282856  
 hc12=1.08533449  
 hcc12=121.62224116  
 dih12=-174.48995646  
 hc13=1.0869914  
 hcc13=121.46569251  
 dih13=8.14289654

H,2,hc6,1,hcc6,5,dih6,0  
 H,2,hc7,1,hcc7,5,dih7,0  
 H,1,hc8,3,hcc8,2,dih8,0  
 H,3,hc9,1,hcc9,4,dih9,0  
 H,3,hc10,1,hcc10,4,dih10,0  
 H,4,hc11,3,hcc11,1,dih11,0  
 H,4,hc12,3,hcc12,11,dih12,0  
 H,4,hc13,3,hcc13,11,dih13,0

Variables:

cc2=1.49196148  
 cc3=1.49470732  
 ccc3=121.58300513  
 cc4=1.53391359  
 ccc4=113.78092665  
 dih4=-166.44937509  
 hc5=1.0948488  
 hcc5=111.95524613  
 dih5=165.5897843  
 hc6=1.10490292  
 hcc6=112.24404989  
 dih6=119.94516959  
 hc7=1.09812563  
 hcc7=111.57554465  
 dih7=-121.18761789  
 hc8=1.08864738  
 hcc8=118.04906282  
 dih8=-164.48152409  
 hc9=1.10083183  
 hcc9=109.4806612  
 dih9=123.26347906  
 hc10=1.10709907  
 hcc10=110.06700354  
 dih10=-122.31599029  
 hc11=1.0945284  
 hcc11=111.39925426  
 dih11=-179.05520203  
 hc12=1.09568737  
 hcc12=110.953823  
 dih12=119.97421378  
 hc13=1.09483756  
 hcc13=111.01211186  
 dih13=-120.42768652

#### B.4.7 Struktur des *sec*- Butyl, *sec*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

C  
 C,1,cc2  
 C,1,cc3,2,ccc3  
 C,3,cc4,1,ccc4,2,dih4,0  
 H,2,hc5,1,hcc5,3,dih5,0

### B.4.8 Struktur des Übergangszustands (Verlust des mittelständigen H), $sec-C_4H_9^\ddagger$

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 C,3,cc4,2,ccc4,1,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,1,hc7,2,hcc7,3,dih7,0  
 H,2,hc8,3,hcc8,4,dih8,0  
 H,3,hc9,2,hcc9,1,dih9,0  
 H,3,hc10,2,hcc10,1,dih10,0  
 H,4,hc11,3,hcc11,2,dih11,0  
 H,4,hc12,3,hcc12,2,dih12,0  
 H,4,hc13,3,hcc13,2,dih13,0

Variables:

cc2=1.49819083  
 cc3=1.34730207  
 ccc3=125.06276608  
 cc4=1.5048039  
 ccc4=124.67478813  
 dih4=-176.27618513  
 hc5=1.09745385  
 hcc5=111.21728181  
 dih5=123.71476828  
 hc6=1.09774883  
 hcc6=111.13298042  
 dih6=-117.75025487  
 hc7=1.09397489  
 hcc7=111.61919128  
 dih7=2.83374348  
 hc8=1.09082898  
 hcc8=118.41753375  
 dih8=6.23321961  
 hc9=1.09011694  
 hcc9=118.37688652  
 dih9=-5.87507152  
 hc10=2.10449389  
 hcc10=96.51857524

dih10=78.57178254  
 hc11=1.09463387  
 hcc11=111.52688038  
 dih11=-132.63137118  
 hc12=1.09413903  
 hcc12=111.43020114  
 dih12=-11.69912122  
 hc13=1.09757552  
 hcc13=110.64287805  
 dih13=108.33667384

### B.4.9 Struktur des Übergangszustands (Verlust des endständigen H), $sec-C_4H_9^\ddagger$

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 C,3,cc4,2,ccc4,1,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,3,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,3,dih6,0  
 H,2,hc7,3,hcc7,4,dih7,0  
 H,3,hc8,2,hcc8,1,dih8,0  
 H,3,hc9,2,hcc9,1,dih9,0  
 H,4,hc10,3,hcc10,2,dih10,0  
 H,4,hc11,3,hcc11,2,dih11,0  
 H,4,hc12,3,hcc12,2,dih12,0  
 H,1,hc13,2,hcc13,3,dih13,0

Variables:

cc2=1.33582623  
 cc3=1.49528366  
 ccc3=124.58243509  
 cc4=1.52970972  
 ccc4=112.15534293  
 dih4=-123.84877454  
 hc5=1.08023269  
 hcc5=121.28763921  
 dih5=174.67340392  
 hc6=1.0817306  
 hcc6=120.76996399  
 dih6=8.92624109

hc7=1.08512291  
 hcc7=116.26764082  
 dih7=59.13215998  
 hc8=1.09142432  
 hcc8=109.41033699  
 dih8=-1.42593954  
 hc9=1.094302  
 hcc9=109.23793942  
 dih9=115.10555032  
 hc10=1.08925542  
 hcc10=111.06738732  
 dih10=-178.64224628  
 hc11=1.08979061  
 hcc11=110.83331616  
 dih11=-58.61274797  
 hc12=1.0888769  
 hcc12=110.58142211  
 dih12=61.0416234  
 hc13=1.85241117  
 hcc13=106.77371425  
 dih13=-87.43973442

cc4=1.49425516  
 ccc4=118.01295363  
 dih4=152.27457147  
 hc5=1.09034626  
 hcc5=111.42649105  
 dih5=43.16828801  
 hc6=1.09037838  
 hcc6=111.41818447  
 dih6=164.27280923  
 hc7=1.0980704  
 hcc7=111.4656735  
 dih7=-76.28924434  
 hc8=1.09037043  
 hcc8=111.41962906  
 dih8=43.35739778  
 hc9=1.09035514  
 hcc9=111.42560755  
 dih9=164.46147518  
 hc10=1.09807105  
 hcc10=111.46596784  
 dih10=-76.0849264  
 hc11=1.09035493  
 hcc11=111.42154568  
 dih11=-164.47940544  
 hc12=1.09036498  
 hcc12=111.42040386  
 dih12=-43.37645605  
 hc13=1.09807425  
 hcc13=111.46935591  
 dih13=76.06973943

#### B.4.10 Struktur des *tert*-Butyl, *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 C,2,cc4,3,ccc4,1,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,4,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,4,dih6,0  
 H,1,hc7,2,hcc7,4,dih7,0  
 H,3,hc8,2,hcc8,1,dih8,0  
 H,3,hc9,2,hcc9,1,dih9,0  
 H,3,hc10,2,hcc10,1,dih10,0  
 H,4,hc11,2,hcc11,1,dih11,0  
 H,4,hc12,2,hcc12,1,dih12,0  
 H,4,hc13,2,hcc13,1,dih13,0  
 Variables:  
 cc2=1.4942691  
 cc3=1.49426735  
 ccc3=117.98996128

#### B.4.11 Struktur des Übergangszustands, *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>‡</sup>

C  
 C,1,cc2  
 C,2,cc3,1,ccc3  
 C,2,cc4,3,ccc4,1,dih4,0  
 H,1,hc5,2,hcc5,4,dih5,0  
 H,1,hc6,2,hcc6,4,dih6,0  
 H,1,hc7,2,hcc7,4,dih7,0

H,4,hc8,2,hcc8,1,dih8,0	hcc7=110.41858824
H,4,hc9,2,hcc9,1,dih9,0	dih7=60.53647727
H,4,hc10,2,hcc10,1,dih10,0	hc8=1.09160401
H,3,hc11,2,hcc11,1,dih11,0	hcc8=110.74381595
H,3,hc12,2,hcc12,1,dih12,0	dih8=57.67032526
H,3,hc13,2,hcc13,1,dih13,0	hc9=1.08786035
Variables:	hcc9=111.66398211
cc2=1.49867195	dih9=178.80967645
cc3=1.33743384	hc10=1.09257776
ccc3=121.9247383	hcc10=110.41809045
cc4=1.49867085	dih10=-60.5467847
ccc4=121.92460948	hc11=1.85407671
dih4=-174.85514444	hcc11=105.93813772
hc5=1.08786051	dih11=87.42758942
hcc5=111.66432888	hc12=1.08108144
dih5=-178.81961181	hcc12=120.9983974
hc6=1.09160434	dih12=-175.29096784
hcc6=110.74244791	hc13=1.08108146
dih6=-57.68016645	hcc13=120.99818488
hc7=1.09257695	dih13=-9.85294104

# Anhang C

## Sonstiges

### C.1 Berechnung der minimalen Öffnungsdauer eines gepulsten Molekularstrahlventils

Um die minimale Öffnungsdauer der gepulsten Molekularstrahldüse zu errechnen, verwendet man Gleichung (2.8):

$$\Delta t_{min}^f = \Delta t_f - \Delta t_s = \frac{D}{u} \int_0^{\frac{x}{D}} \frac{\sqrt{1 + \frac{x-1}{2} M^2}}{M(M+1)} d\left(\frac{x}{D}\right). \quad (2.8)$$

Hierfür benötigt man zunächst einmal die Machzahl  $M$ , die sich mit Gleichung (2.1)

$$M = \frac{u}{a} \quad (2.1)$$

berechnen lässt. Die Geschwindigkeit  $u$  des expandierenden Gases lässt sich abschätzen aus der Strecke  $s$  zwischen Düse und Ionisationsort und der dafür benötigten Zeit  $t$ . Wählt man  $s = 19$  cm und  $t = 1$  ms ergibt sich

$$u = \frac{s}{t} = 190 \text{ m/s.}$$

Die Schallgeschwindigkeit  $a$  errechnet sich nach Gleichung (2.2)

$$a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M_g}}. \quad (2.2)$$

Mit der Gaskonstanten  $R = 8.31451 \text{ J/K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ([82], S. 30), dem Verhältnis der Wärmekapazitäten  $\gamma$  aus Gleichung (2.3) ([82], S. 667)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

und der molaren Masse von Argon  $M_g = 40 \text{ g/mol}^{-1}$  ergibt sich für die Schallgeschwindigkeit bei einer Temperatur  $T = 100 \text{ K}$

$$a = 186 \text{ m/s}$$

und damit eine Machzahl von

$$M = 1.021.$$

Für die Strecke  $x$  werden 3 cm angesetzt, der Abstand zwischen Düse und Skimmer, da in der Hauptkammer keine weitere Kühlung mehr stattfindet. Der Durchmesser der Düsenöffnung beträgt  $D = 0.8 \text{ mm}$ , so dass man letztendlich für  $\Delta t_{min}^f$

$$\Delta t_{min}^f = 53.83 \mu\text{s}$$

erhält. Das Pulsventil muss also mindestens  $54 \mu\text{s}$  lang geöffnet sein, um einen hydrodynamischen Fluss zu gewährleisten.



# Literaturverzeichnis

- [1] Spitzer, L. *Physical Processes in the Interstellar Medium*; John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [2] Swings, P. *Astrophysical Journal* **1937**, *86*, 483.
- [3] van Dishoeck, E. F.; Black, J. H. *Astrophysical Journal Supplement Series* **1986**, *62*, 109–145.
- [4] Herbst, E. *Lecture Notes in Physics* **1989**, *331*, 344–352.
- [5] Minh, Y. C., Dishoeck, E. F. V., Eds. *Astrochemistry: From Molecular Clouds to Planetary Systems*; Sheridan Books, Chelsea, 2000.
- [6] Smith, D. *Chemical Reviews* **1992**, *92*(7), 1473–1485.
- [7] Herbst, E. *Chemical Society Reviews* **2001**, *30*(3), 168–176.
- [8] Engelking, P. C. *Chemical Reviews* **1991**, *91*(3), 399–414.
- [9] Demtröder, W.; Foth, H.-J. *Physikalische Blätter* **1987**, *43*, 7.
- [10] Smalley, R. E.; Wharton, L.; Levy, D. H. *Accounts of Chemical Research* **1977**, *10*(4), 139–145.
- [11] Levy, D. H. *Spektrum der Wissenschaft* **1984**, page 74.
- [12] Kantrowitz, A.; Grey, J. *Review of Scientific Instruments* **1951**, *22*(5), 328–332.
- [13] Scoles, G. *Atomic and molecular beam methods*; Oxford University Press, 1988.
- [14] Tejeda, G.; Maté, B.; Fernández-Sánchez, J. M.; Montero, S. *Physical Review Letters* **1996**, *76*(1), 34–37.
- [15] Hagena, O. F. *Zeitschrift für Angewandte Physik* **1963**, *16*, 183.
- [16] Gentry, W. R.; Giese, C. F. *Review of Scientific Instruments* **1978**, *49*(5), 595–600.

- [17] Saenger, K. L.; Fenn, J. B. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*(12), 6043–6045.
- [18] Amirav, A.; Even, U.; Jortner, J. *Chemical Physics* **1980**, *51*(1-2), 31–42.
- [19] Champagne, B. B.; Pfanstiel, J. F.; Plusquellic, D. F.; Pratt, D. W.; Herpen, W. M. V.; Meerts, W. L. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*(1), 6–8.
- [20] Andrei, H.-S.; Solcà, N.; Dopfer, O. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*(14), 3801–3810.
- [21] Solcà, N.; Dopfer, O. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*(10), 2732–2741.
- [22] Bossel, U. *Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt, Forschungsberichte* **1974**, *DLR-FB 74-28*.
- [23] Anderson, J. B.; Andres, R. P.; Fenn, J. B. In *Molecular beams*; Wiley, 1966; Vol. 10 of *Advances in Chemical Physics*; chapter Supersonic nozzle beams, pages 275–317.
- [24] Chen, P. In *Unimolecular and Bimolecular Reaction Dynamics*; Ng, C.-Y., Baer, T., Powis, I., Eds.; John Wiley, New York, 1994; pages 371–425.
- [25] Cameron, A. E.; D. F. Eggers, J. *Review of Scientific Instruments* **1948**, *19*(9), 605–607.
- [26] Wiley, W. C.; McLaren, I. H. *Review of Scientific Instruments* **1955**, *26*(12), 1150–1157.
- [27] Cotter, R. J. *Time-of-flight mass spectrometry: instrumentation and applications in biological research*; ACS professional reference books, Washington, 1997.
- [28] Us patent no. 3,374,380: Apparatus for suppression of ion feedback in electron multipliers. Goodrich, G. W. **1965**.
- [29] Israeli patent no. 87341. Naaman, R.; Vager, Z. **1992**.
- [30] Selby, D.; Mlynski, V.; Guilhaus, M. *International Journal of Mass Spectrometry* **2002**, *215*(1-3), 31–43.
- [31] Heard, H. G. *Nature* **1963**, *200*, 667.
- [32] Basov, N. G.; Danilychev, V. A.; Popov, Y. M. *Oyo Buturi* **1971**, *40*(2).
- [33] Koehler, H.; Ferderber, L.; Redhead, D.; Ebert, P. *Applied Physics Letters* **1972**, *21*(5), 198–200.

- [34] New, G. H. C.; Ward, J. F. *Physic Review Letters* **1967**, *19*(10), 556–559.
- [35] F-bericht: Vuv-erzeugung und photoionisation bei 118 nm. Fink, M. **2002**.
- [36] Hepburn, J. W. In Myers, A. B., Rizzo, T. R., Eds., *Laser techniques in chemistry*, pages 149–183. John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [37] Timmermann, A.; Wallenstein, R. *Optics Letters* **1983**, *8*(10), 517–520.
- [38] Lehmeier, H. J.; Leupacher, W.; Penzkofer, A. *Optics Communications* **1985**, *56*(1), 67–72.
- [39] Hepburn, J. W. In Ng, C. Y., Ed., *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*. World Scientific, Singapore, 1991.
- [40] Kong, W. *Photoionization spectroscopy of small molecules using coherent extreme ultraviolet radiation* PhD thesis, University of Waterloo, Canada, **1993**.
- [41] Hilbig, R.; Wallenstein, R. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **1981**, *17*(8), 1566–1573.
- [42] Hilber, G.; Lago, A.; Wallenstein, R. *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics* **1987**, *4*(11), 1753–1765.
- [43] Posejpal, V. *Annalen der Physik* **1918**, *53*, 629–646.
- [44] Bloembergen, N. *American Journal of Physics* **1967**, *35*(11), 989–1023.
- [45] Hanna, D. C.; Yuratich, M. A.; Cotter, D. *Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules*. By D. C. Hanna, M. A. Yuratich, and D. Cotter, Vol. 20; Springer-Verlag, 1979.
- [46] Gaussian 03, revision a.1. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz,

- P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [47] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dover Publications, New York, 1996.
- [48] Schrödinger, E. *Annalen der Physik* **1926**, 79(4), 361–376.
- [49] Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen der Physik* **1927**, 84(20), 457–485.
- [50] Fock, V. *Zeitschrift fuer Physik* **1930**, 61, 126–148.
- [51] Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, 24, 89–110.
- [52] Møller, C.; Plesset, M. S. *Physical Review* **1934**, 46, 618–622.
- [53] Bartlett, R. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93(5), 1697–1708.
- [54] Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, 140(4A), A1133–A1138.
- [55] Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, 38(6), 3098–3100.
- [56] Perdew, J. P. *Physical Review B* **1986**, 33(12), 8822–8824.
- [57] Perdew, J. P. *Physical Review B* **1986**, 34(10), 7406.
- [58] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, 37(2), 785–789.
- [59] Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Physical Review B* **1996**, 54(23), 16533–16539.
- [60] Becke, A. D.; 1993, 98; chapter The Journal of Chemical Physics, pages 5648–5652.
- [61] Eyring, H. *The Journal of Chemical Physics* **1935**, 3(2), 107–115.
- [62] Evans, M. G.; Polanyi, M. *Transactions of the Faraday Society* **1935**, 31, 875–894.
- [63] Rosenstock, H. M.; Wallenstein, M. B.; Wahrhaftig, A. L.; Eyring, H. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1952**, 38(8), 667–678.
- [64] Rice, O. K.; Ramsperger, H. C. *The Journal of the American Chemical Society* **1927**, 49(7), 1617–1629.

- [65] Marcus, R. A.; Rice, O. K. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* **1951**, *55*, 894–908.
- [66] Kassel, L. S. *The Journal of Physical Chemistry* **1928**, *32*(2), 225–242.
- [67] Marcus, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1952**, *20*(3), 359–364.
- [68] Beyer, T.; Swinehart, D. F. *Communications of the ACM* **1973**, *16*(6), 379.
- [69] Whitten, G. Z.; Rabinovitch, B. S. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*(10), 2466–2473.
- [70] Quack, M. *The Journal of Chemical Physics* **1978**, *69*(3), 1282–1307.
- [71] Quack, M. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1979**, *83*(8), 757–775.
- [72] Quack, M. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1979**, *83*(12), 1287–1293.
- [73] Forst, W. *Unimolecular Reactions*; Cambridge university press, Cambridge, 2003.
- [74] Holbrook, K. A.; Pilling, M. J.; Robertson, S. H. *Unimolecular Reactions*; Wiley, Chichester, 2 ed., 1996.
- [75] Gilbert, R. G.; Smith, S. C. *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*; Blackwell Scientific, Oxford, 1996.
- [76] Baer, T.; Hase, W. L. *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*; Oxford University Press, New York, 1996.
- [77] Eland, J. H. D. *International Journal or Mass Spectrometry and Ion Physics* **1972**, *8*(2), 143–151.
- [78] Sztáray, B.; Baer, T. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*(38), 9219–9226.
- [79] Schüßler, T.; Deyerl, H.-J.; Dümmler, S.; Fischer, I.; Alcaraz, C.; Elhanine, M. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*(20), 9077–9080.
- [80] Schüßler, T.; Roth, W.; Gerber, T.; Alcaraz, C.; Fischer, I. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*(5), 819–826.
- [81] Weitzel, K.-M.; Booze, J. A.; Baer, T. *Chemical Physics* **1991**, *150*(2), 263–273.
- [82] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 2 ed., 1996.

- [83] Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; VCH Weinheim, 3 ed., 1987.
- [84] Rydberg, J. R. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1890**, 5, 227.
- [85] Merkt, F. *Annual Review of Physical Chemistry* **1997**, 48, 675–709.
- [86] Fischer, I.; Müller-Dethlefs, K. *Physik in unserer Zeit* **2000**, 31(4), 168–176.
- [87] Stark, J. *Annalen der Physik* **1914**, 48, 193–09.
- [88] Müller-Dethlefs, K.; Schlag, E. W. In *Annual Review of Physical Chemistry*; 1991; Vol. 42; chapter High-Resolution Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelectron Spectroscopy of Molecular Systems, pages 109–136.
- [89] Müller-Dethlefs, K.; Schlag, E. W. *Angewandte Chemie* **1998**, 110(10), 1414–1444.
- [90] Gallagher, T. F. *Rydberg atoms*; Cambridge Univ. Press, 1994.
- [91] Herzberg, G.; Spinks, J. W. T. *Molecular Spectra and Molecular Structure*; D. Van Nostrand Co., New York, 2 ed., 1950.
- [92] Hirota, E. *Chemical Reviews* **1992**, 92(1), 141–173.
- [93] Andrews, L.; Dyke, J. M.; Jonathan, N.; Keddar, N.; Morris, A. *Journal of Physical Chemistry* **1984**, 88(10), 1950–1954.
- [94] Chen, P.; Colson, S. D.; Chupka, W. A.; Berson, J. A. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90(11), 2319–2321.
- [95] Kohn, D. W.; Clauberg, H.; Chen, P. *Review of Scientific Instruments* **1992**, 63(8), 4003–4005.
- [96] Blush, J. A.; Park, J.; Chen, P. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111(24), 8951–8953.
- [97] Minsek, D. W.; Chen, P. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94(22), 8399–8401.
- [98] Minsek, D. W.; Blush, J. A.; Chen, P. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96(5), 2025–2027.
- [99] Fischer, I. *Chemical Society Reviews* **2003**, 32(2), 59–69.
- [100] Moore, C. E. *National Standard Ref. Data Series - National Bureau of Standards, Vol. 3*; 1975.
- [101] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, 2002.

- [102] Zacharias, H.; Rottke, H.; Danon, J.; Welge, K. H. *Optics Communications* **1981**, *37*(1), 15–19.
- [103] Barker, J. R.; Michael, J. V. *Journal of the Optical Society of America* **1968**, *58*(12), 1615–1620.
- [104] Michael, J. V.; Weston, R. E. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*(10), 3632–3641.
- [105] Diplomarbeit. Fehn, C. **2002**.
- [106] Langer, H.; Puell, H.; Röhr, H. *Optics Communications* **1980**, *34*(1), 137–142.
- [107] Fischer, I.; Schultz, T. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **1997**, *64*(1), 15–20.
- [108] Tzortzakis, S.; Tsaknakis, G.; Papayannis, A.; Serafetinides, A. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2004**, *79*(1), 71–75.
- [109] National instruments corporation, labview 6i.
- [110] Palm, H.; Merkt, F. *Applied Physics Letters* **1998**, *73*(2), 157–159.
- [111] Dyke, J. M.; Haggerston, D.; Morris, A.; Stranges, S.; West, J. B.; Wright, T. G.; Wright, A. E. *Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*(3), 821–830.
- [112] Dyke, J. M.; Gamblin, S. D.; Haggerston, D.; Morris, A.; Stranges, S.; West, J. B.; Wright, T. G.; Wright, A. E. *Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*(15), 6258–6265.
- [113] Barr, J. D.; Fanis, A. D.; Dyke, J. M.; Gamblin, S. D.; Morris, A.; Stranges, S.; West, J. B.; Wright, T. G.; Wright, A. E. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*(7), 2737–2747.
- [114] Barr, J. D.; Fanis, A. D.; Dyke, J. M.; Gamblin, S. D.; Hooper, N.; Morris, A.; Stranges, S.; West, J. B.; Wright, T. G. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*(1), 345–354.
- [115] Mueller, J. A.; Parsons, B. F.; Butler, L. J.; Qi, F.; Sorkhabi, O.; Suits, A. G. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*(10), 4505–4521.
- [116] Wiedemann, H. *Synchrotron Radiation*; Springer, 2003.
- [117] Sokolov, A. A.; Ternov, I. M. *Synchrotron Radiation*; Pergamon, 1968.
- [118] Schlueter, R. D. *Synchrotron Radiation Sources – A Primer*, Vol. 1; World Scientific Publishing Company, 1995.

- [119] Heimann, P. A.; Koike, M.; Hsu, C. W.; Blank, D.; Yang, X. M.; Suits, A. G.; Lee, Y. T.; Evans, M.; Ng, C. Y.; Flaim, C.; Padmore, H. A. *Review of Scientific Instruments* **1997**, *68*(5), 1945–1951.
- [120] Nahon, L.; Polack, F.; Lagarde, B.; Thissen, R.; Alcaraz, C.; Dutuit, O.; Ito, K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2001**, *467-468*(1), 453–457.
- [121] Nahon, L.; Corlier, M.; Peupardin, P.; Marteau, F.; Marcouille, O.; Brunelle, P.; Alcaraz, C.; Thiry, P. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment* **1997**, *396*(1,2), 237–250.
- [122] Nahon, L.; Thissen, R.; Alcaraz, C.; Corlier, M.; Peupardin, P.; Marteau, F.; Marcouille, O.; Brunelle, P. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment* **2000**, *447*(3), 569–586.
- [123] Mercier, B.; Compin, M.; Prevost, C.; Bellec, G.; Thissen, R.; Dutuit, O.; Nahon, L. *Journal of Vacuum Science and Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2000**, *18*(5), 2533–2541.
- [124] Nahon, L.; Lagarde, B.; Polack, F.; Alcaraz, C.; Dutuit, O.; Vervloet, M.; Ito, K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **1998**, *404*(2-3), 418–429.
- [125] Ito, K.; Lagarde, B.; Polack, F.; Alcaraz, C.; Nahon, L. *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, *5*(3), 839–841.
- [126] Richard-Viard, M.; Delboulbé, A.; Vervloet, M. *Chemical Physics* **1996**, *209*(2-3), 159–167.
- [127] Nicolas, C.; Alcaraz, C.; Thissen, R.; Vervloet, M.; Dutuit, O. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2003**, *36*(11), 2239–2251.
- [128] Richard-Viard, M.; Atabek, O.; Dutuit, O.; Guyon, P. M. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*(12), 8881–8892.
- [129] Timberlake, J. W.; Hodges, M. L.; Betterton, K. *Synthesis* **1972**, *11*, 632–634.
- [130] Ohme, R.; Schmitz, E. *Angewandte Chemie* **1965**, *77*(9), 429.
- [131] Bauer, R.; Wendt, H. *Angewandte Chemie* **1978**, *90*(5), 390.



- [132] Shelton, J. R.; Liang, C. K. *Synthesis* **1971**, *4*, 204–205.
- [133] Stevens, T. E. *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, *26*(7), 2531–2533.
- [134] Nelsen, S. F.; Bartlett, P. D. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*(1), 137–143.
- [135] Timberlake, J. W.; Martin, J. C. *The Journal of Organic Chemistry* **1968**, *33*(11), 4054–4060.
- [136] Smyth, K. C.; Lias, S. G.; Ausloos, P. *Combustion Science and Technology* **1982**, *28*(3-4), 147–154.
- [137] Anicich, V. G.; McEwan, M. J. *Planetary and Space Science* **1997**, *45*(8), 897–921.
- [138] Keller, C. N.; Anicich, V. G.; Cravens, T. E. *Planetary and Space Science* **1998**, *46*(9-10), 1157–1174.
- [139] McEwana, M. J.; Scotta, G. B. I.; Anicich, V. G. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1998**, *172*(3), 209–219.
- [140] Matson, D. L.; Spilker, L. J.; Lebreton, J.-P. *Space Science Reviews* **2002**, *104*(1-4), 1–58.
- [141] <http://www.planetary.org/news/2005/0504.peeking.through.the.picket.fence.html>. **22.3.2006**.
- [142] Baer, T. *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *200*(1-3), 443–457.
- [143] van den Brink, J. P.; den Outer, P. N.; van Eck, J.; Heideman, H. G. M. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **1990**, *23*(13), 2349S–2362S.
- [144] Berkowitz, J. *Photoabsorption, photoionization, and photoelectron spectroscopy*; Academic Press, New York, 1979.
- [145] Marinov, N. M.; Castaldi, M. J.; Melius, C. F.; Tsang, W. *Combustion Science and Technology* **1997**, *128*(1-6), 295–342.
- [146] Marinov, N. M.; Castaldi, M. J.; Melius, C. F.; Tsang, W. *Combustion Science and Technology* **1998**, *131*(1-6).
- [147] Aschmann, S. M.; Reissell, A.; Atkinson, R.; Arey, J. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* **1998**, *103*(D19), 25553–25561.

- [148] Webster, A. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **1993**, *265*(2), 421–430.
- [149] Fessenden, R. W.; Schuler, R. H. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*(9), 2147–2195.
- [150] Hirota, E.; Yamada, C.; Okunishi, M. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*(5), 2963–2970.
- [151] Uy, D.; Davis, S.; Nesbitt, D. J. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*(18), 7793–7802.
- [152] DeSain, J. D.; Thompson, R. I.; Sharma, S. D.; Curl, R. F. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*(18), 7803–7809.
- [153] Takada, T.; Dupuis, M. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*(7), 1713–1716.
- [154] Golden, D. M.; Rodgers, A. S.; Benson, S. W. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*(14), 3196–3198.
- [155] Fischer, I.; Chen, P. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*(17), 4291–4300.
- [156] Houle, F. A.; Beauchamp, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*(11), 3290–3294.
- [157] Liang, C.-W.; Chen, C.-C.; Wei, C.-Y.; Chen, Y.-T. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*(10), 4162–4169.
- [158] Schultz, T.; Fischer, I. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*(14), 5812–5822.
- [159] Gilbert, T.; Fischer, I.; Chen, P. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*(2), 561–566.
- [160] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [161] Traeger, J. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1984**, *58*, 259–271.
- [162] Schmidt, H.; Schweig, A. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1973**, *12*(4), 307–308.
- [163] Boschi, R.; Salahub, D. *Molecular Physics* **1972**, *24*(4), 735–752.
- [164] Wolkoff, P.; Holmes, J. L.; Lossing, F. P. *Canadian Journal of Chemistry* **1980**, *58*(3), 251–257.

- [165] Lossing, F. P.; Traeger, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*(6), 1579–1580.
- [166] Zeeh, B.; Jones, G.; Djerassi, C. *Chemische Berichte* **1968**, *101*(3), 1018–1034.
- [167] Hart, P. J.; Friedli, H. R. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1970**, *11*, 621–622.
- [168] Lau, K.-C.; Ng, C. Y. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*(22), 224310.
- [169] Uggerud, E. *European Mass Spectrometry* **1997**, *3*(5), 403–405.
- [170] Ha, T.-K.; Baumann, H.; Oth, J. F. M. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*(3), 1438–1442.
- [171] Fang, W.; Rogers, D. W. *Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*(8), 2294–2297.
- [172] Tsang, W. In *Structure Energetics and Reactivity in Chemistry Series*, Vol. 4, pages 22–58. Chapman & Hall, 1996.
- [173] Clark, K. B.; Culshaw, P. N.; Griller, D.; Lossing, F. P.; Simoes, J. A. M.; Walton, J. C. *Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*(19), 5535–5539.
- [174] Prosen, E. J.; Maron, F. W.; Rossini, F. D. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **1951**, *46*, 106–112.
- [175] Holmes, J. L.; Osborne, A. D.; Weese, G. M. *Organic Mass Spectrometry* **1975**, *10*(10), 867–873.
- [176] Maluendes, S. A.; McLean, A. D.; Yamashita, K.; Herbst, E. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*(4), 2812–2820.
- [177] Fischer, I.; Schüßler, T.; Deyerl, H.-J.; Elhanine, M.; Alcaraz, C. *submitted to The Journal of Chemical Physics* **2006**.
- [178] Goodings, J. M.; Bohme, D. K.; Ng, C.-W. *Combustion and Flame* **1979**, *36*, 27–43.
- [179] Westmoreland, P. R.; Dean, A. M.; Howard, J. B.; Longwell, J. P. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*(25), 8171–8180.
- [180] Shafir, E. V.; Slagle, I. R.; Knyazev, V. D. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*(42), 8893–8903.

- [181] Taatjes, C. A.; Klippenstein, S. J.; Hansen, N.; Miller, J. A.; Cool, T. A.; Wang, J.; Law, M. E.; Westmoreland, P. R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*(5), 806–813.
- [182] Adams, N. G.; Smith, D. *The Astrophysical Journal* **1987**, *317*(1), L25–L27.
- [183] Kaiser, R.; Stranges, D.; Lee, Y.; Suits, A. *Astrophysical Journal* **1997**, *477*, 982–989.
- [184] Wilson, E. H.; Atreya, S. K.; Coustenis, A. *Journal of Geophysical Research – Planets* **2003**, *108*(E2), 5014.
- [185] Tanaka, K.; Sumiyoshi, Y.; Ohshima, Y.; Endo, Y.; Kawaguchi, K. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*(8), 2728–2733.
- [186] Tanaka, K.; Harada, T.; Sakaguchi, K.; Harada, K.; Tanaka, T. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*(15), 6450–6458.
- [187] Yuan, L.; DeSain, J.; Curl, R. F. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1998**, *187*(1), 102–108.
- [188] Lossing, F. P. *Canadian Journal of Chemistry* **1972**, *50*(24), 3973–3981.
- [189] Gilbert, T.; Pfab, R.; Fischer, I.; Chen, P. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*(6), 2575–2578.
- [190] Zhang, T.; Tang, X. N.; Lau, K.-C.; Ng, C. Y.; Nicolas, C.; Peterka, D. S.; Ahmed, M.; Morton, M. L.; Ruscic, B.; Yang, R.; Wei, L. X.; Huang, C. Q.; Yang, B.; Wang, J.; Sheng, L. S.; Zhang, Y. W.; Qi, F. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*(7), 074302.
- [191] Botschwina, P.; Horn, M.; Fluegge, J.; Seeger, S. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89*(13), 2219–2230.
- [192] Raghavachari, K.; Whiteside, R. A.; Pople, J. A.; Schleyer, P. V. R. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*(19), 5649–5657.
- [193] Cameron, A.; Leszczynski, J.; Zerner, M. C.; Weiner, B. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*(1), 139–144.
- [194] Lias, S.; Bartmess, J.; Liebman, J.; Holmes, J.; Levin, R. *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Supplement* **1988**, *17*(1), 861.
- [195] Holmes, J. L.; Lossing, F. P. *Canadian Journal of Chemistry* **1979**, *57*(2), 249–252.
- [196] Andreocci, M. V.; Bitchev, P.; Carusi, P.; Furlani, A. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1979**, *16*(1), 25–34.

- [197] Botter, R.; Gounelle, Y.; Y. Henry, J. J.; Menes, F.; Solgadi, D. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1977**, *10*(4), 393–405.
- [198] Botschwina, P.; Oswald, R.; Flügge, J.; Horn, M. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1995**, *188*, 29–43.
- [199] Gerlich, D.; Horning, S. *Chemical Reviews* **1992**, *92*(7), 1509–1539.
- [200] Chyall, L. J.; Squires, R. R. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1995**, *149/150*, 257–266.
- [201] Prodnuk, S. D.; Depuy, C. H.; Bierbaum, V. M. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1990**, *100*, 693–699.
- [202] Warnatz, J. In *Combustion chemistry*; Gardiner Jr., W. C., Ed.; Springer, New York, 1984.
- [203] Ruscic, B.; Berkowitz, J.; Curtiss, L. A.; Pople, J. A. *Journal of Chemical Physics* **1989**, *91*(1), 114–121.
- [204] del Río, E.; López, R.; Sordo, T. L. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*(34), 6831–6834.
- [205] Quapp, W.; Heidrich, D. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2002**, *585*(1-3), 105–117.
- [206] Zyubin, A. S.; Mebel, A. M.; Lin, S. H. *Chemical Physics Letters* **2000**, *323*(5-6), 441–447.
- [207] Elder, F. A.; Giese, C.; Steiner, B.; Inghram, M. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *36*(12), 3292–3296.
- [208] Traeger, J. C.; McLoughlin, R. G. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*(13), 3647–3652.
- [209] Baer, T. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*(7), 2482–2483.
- [210] Dyke, J. M.; Ellis, A. R.; Keddar, N.; Morris, A. *Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*(12), 2565–2569.
- [211] Willitsch, S.; Wüest, A.; Merkt, F. *Chimia* **2004**, *58*(5), 281–286.
- [212] Baer, T.; Song, Y.; Liu, J.; Chen, W.; Ng, C. Y. *Faraday Discussions* **2000**, *115*, 137–145.
- [213] Blush, J. A.; Chen, P. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*(11), 4138–4140.

- [214] Lifshitz, C. *European Journal of Mass Spectrometry* **2002**, *8*(2), 85–98.
- [215] Williams, D. H.; Hvistendahl, G. *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*(21), 6753–6755.
- [216] Williams, D. H.; Hvistendahl, G. *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*(21), 6755–6757.
- [217] Tsang, W.; Hampson, R. F. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1986**, *15*(3), 1087–1279.
- [218] Deyerl, H.-J.; Gilbert, T.; Fischer, I.; Chen, P. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*(8), 3329–3332.
- [219] Deyerl, H.-J.; Fischer, I.; Chen, P. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*(3), 1450–1462.
- [220] Deyerl, H.-J.; Fischer, I.; Chen, P. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*(8), 3441–3448.
- [221] Gilbert, T.; Grebner, T. L.; Fischer, I.; Chen, P. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*(12), 5485–5488.
- [222] Zierhut, M.; Noller, B.; Schultz, T.; Fischer, I. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*(9), 094302.
- [223] Zierhut, M.; Roth, W.; Fischer, I. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*(39), 8125–8130.
- [224] Brownsword, R. A.; Hillenkamp, M.; Laurent, T.; Vatsa, R. K.; Volpp, H.-R.; Wolfrum, J. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*(4), 1359–1366.
- [225] Astholz, D. C.; Troe, J.; Wieters, W. *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *70*(11), 5107–5116.
- [226] Park, J.; Bersohn, R.; Oref, I. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*(8), 5700–5708.
- [227] Kajii, Y.; Obi, K.; Tanaka, I.; Ikeda, N.; Nakashima, N.; Yoshihara, K. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *86*(11), 6115–6118.
- [228] Tsukiyama, K.; Bersohn, R. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *86*(2), 745–749.
- [229] Gilbert, T. *Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie und Dissoziationsdynamik von Kohlenwasserstoffradikalen* PhD thesis, ETH Zürich, **2000**.

- [230] Zierhut, M. *Wasserstoffatomdynamik in Radikalen, Clustern und Biomolekülen* PhD thesis, Universität Würzburg, **2005**.
- [231] Wendt, H. R.; Hunziker, H. E. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*(2), 717–723.
- [232] Galland, N.; Caralp, F.; Hannachi, Y.; Bergeat, A.; Loison, J.-C. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*(28), 5419–5426.
- [233] Brum, J. L.; Deshmukh, S.; Wang, Z.; Koplitz, B. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*(2), 1178–1192.
- [234] Robin, M. B.; Hart, R. R.; Kuebler, N. A. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *89*(7), 1564–1572.
- [235] Kuppermann, A.; Flicker, W. M.; Mosher, O. A. *Chemical Reviews* **1979**, *79*(1), 77–90.
- [236] Knyazev, V. D.; Slagle, I. R. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*(13), 5318–5328.
- [237] Knyazev, V. D.; Dubinsky, I. A.; Slagle, I. R.; Gutman, D. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*(43), 11099–11108.
- [238] Diplomarbeit. Noller, B. **2006**.
- [239] Baumann, H.; Chen, P.; Fischer, I. *in preparation*.
- [240] Sowada, R. *Journal für Praktische Chemie* **1963**, *20*(5-6), 310–319.
- [241] Stowell, J. C. *The Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*(7), 2360–2362.
- [242] Ohme, R.; Preuschhof, H. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1968**, *713*, 74–86.
- [243] <http://www.astrochemistry.net>.





## Danksagung

Mein Dank gilt besonders Prof. Ingo Fischer, der mich in Würzburg aufgenommen hat, mir ein interessantes Thema vermittelte, mich in die technischen Feinheiten der Molekularstrahltechnik einführte und letztlich eine Engelsgeduld bewies, wenn es im Labor mal wieder nicht so rund lief.

Christian Alcaraz für die Zusammenarbeit am Synchrotron in Orsay. Er war immer bereit, wenn ich mit technischen Fragen kam, und behielt selbst im größten Kabelwirrwarr den Überblick. Desweiteren Dr. Hans-Jürgen Deyerl, Dr. Thomas Gerber, Mohamed Elhanine, Laurant Nahon, Bertrand Pilette und dem gesamten technischen Personal des Super-ACO-Speicherrings.

Meinen früheren Kollegen Matthias Zierhut, Dr. Wolfgang Roth, Stefan Dümmler, Michael Schneider, Raman Maksimenka, Bastian Noller, Markus Margraf, Isabel Martin und Christian Fehn (selbst dir!), dass ihr so klaglos meine "komische" Musik im Labor ertragen habt. Insbesondere danke ich Wolfgang Roth für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Meinen F-Praktikanten Manuela Fink, Manuel Johannes, Andreas Oechner, Christof Schon, Malte Winnacker sowie auch den Effis vom Matthias und Stefan, die ihr manchmal richtige Klötzer am Bein wart (zumindest eine von euch). Vielen Dank für eure leckeren Ein- und Ausstandskuchen und -muffins.

Den Jungs und Mädels aus der Feinmechanik, der Elektronikwerkstatt und der Chemikalienausgabe. Ohne euch wäre ich so manches Mal aufgeschmissen gewesen.

Prof. Volker Engel, Dr. Marco Erdmann, Stefanie Gräfe, Philip Marquetand, PD Dr. Otto Dopfer, Dr. Nicola Solca und Horia-Sorin Andrei, die ihr mir in meinen schwersten Stunden beigestanden habt – beim Gang in die Mensa.

Und nicht zuletzt Charly Heidenreich, der mich mit meiner "komischen" Musik versorgte und damit dafür sorgte, dass ich – so oder so – mit "Magma cum laude" abschließen werde.

# Lebenslauf

## **Persönliche Daten**

---

Name	Schüßler
Vorname	Thomas
Wohnort	Rheinstraße 17 55296 Lörzweiler
Geburtsdatum/-ort	31.1.1975 in Mainz-Mombach
Familienstand	ledig

## **Schulbildung**

---

1985–1994	Willigis Gymnasium, Mainz Abschluss: Abitur
-----------	--

## **Studium**

---

10/1995 – 03/1996	Chemie-Studium an der Privaten Fachhochschule Fresenius, Idstein
04/1996 – 10/2001	Chemie-Studium an der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz Abschluss: Diplom, Thema: Mikroskopie und Raman- Spektroskopie an einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhren
seit 11/2001	Promotion bei Prof. Fischer an der Bayerischen Julius- Maximilians-Universität, Würzburg

## **Wehrdienst**

---

07/1994 – 06/1995	Wehrdienst in Idar-Oberstein
-------------------	------------------------------

## Verzeichnis der Veröffentlichungen

Thomas Schüßler

*Mikroskopie und Raman-Spektroskopie an einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhren*  
Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz **2001**

A. Mews, C. Jiang, T. Schüssler, G. Philipp, Y. Fan and M. Burghard

*Raman investigation of single oxidized carbon Nanotubes*  
Israel Journal of Chemistry **2001**, *41(1)*, 15–22

T. Schüßler, H.-J. Deyerl, S. Dümmler, I. Fischer, C. Alcaraz and M. Elhanine  
*The vacuum ultraviolet photochemistry of the allyl radical investigated using syn-*  
*chrotron radiation*

Journal of Chemical Physics **2003**, *118(20)*, 9077–9080

T. Schüßler, W. Roth, T. Gerber, C. Alcaraz and I. Fischer

*The VUV photochemistry of radicals:  $C_3H_3$  and  $C_2H_5$*   
Physical Chemistry Chemical Physics **2005**, *7(5)*, 819–825

Ingo Fischer, Thomas Schüßler, Hans-Jürgen Deyerl, Mohamed Elhanine and  
Christian Alcaraz

*Photoionization and Dissociative Photoionization of the Allyl Radical,  $C_3H_5$*   
submitted to Journal of Chemical Physics **2006**

# Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

**Photodissoziation und dissoziative Photoionisation von  
Kohlenwasserstoff-Radikalen**

selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre weiterhin, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Lörzweiler, den 11. Juni 2006

---

(Thomas Schüßler)