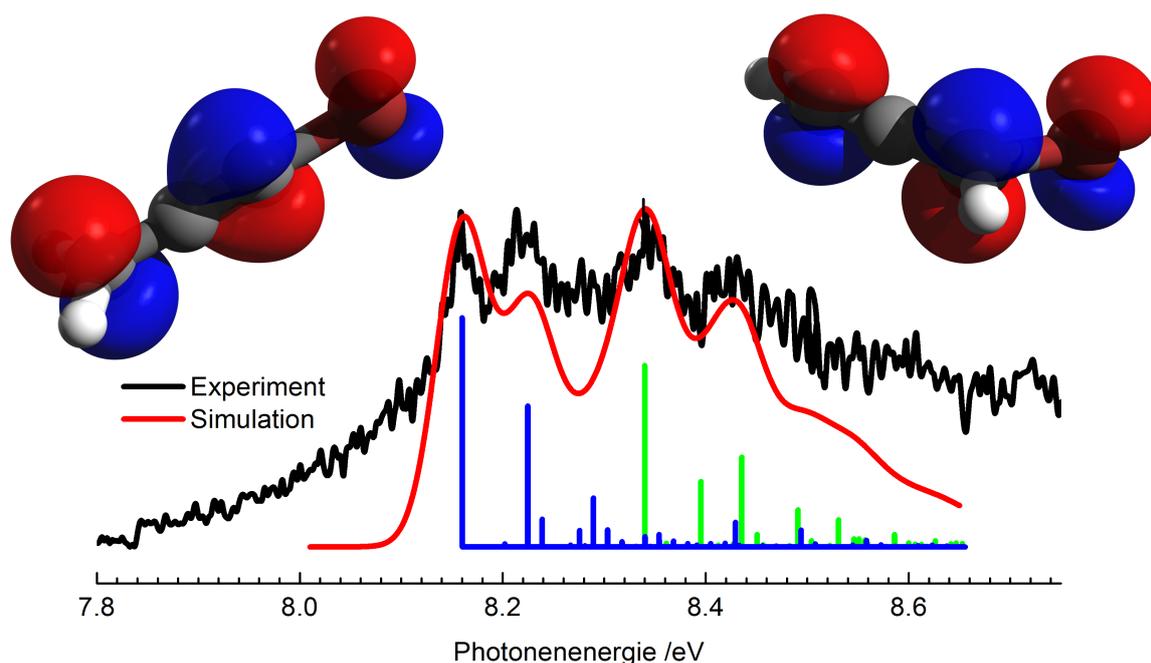
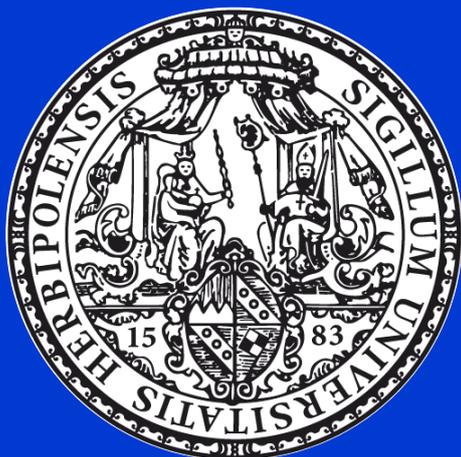


Photoionisationsstudien an Radikalen und Carbenen mit VUV- Synchrotronstrahlung



- Dissertation -

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



Vorgelegt von

Patrick Hemberger

aus Würzburg

Würzburg, März 2011

Eingereicht am *22. März 2011*

an der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: *Prof. Dr. Ingo Fischer*

2. Gutachter: *Prof. Dr. Tobias Hertel*

der Dissertation.

1. Prüfer: *Prof. Dr. Ingo Fischer*

2. Prüfer: *Prof. Dr. Tobias Hertel*

3. Prüfer: *Prof. Dr. Christoph Lambert*

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: *9. Juni 2011*

Doktorurkunde ausgehändigt am:

für Jana

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Abkürzungsverzeichnis | vii |
| 1 Einleitung und Motivation | 1 |
| 2 Grundlagen | 5 |
| 2.1 Optische Übergänge | 5 |
| 2.1.1 Übergangsdipolmoment | 5 |
| 2.1.2 Franck-Condon Faktoren | 7 |
| 2.2 Ionisation | 9 |
| 2.3 Die PEPICO-Methode und ihre Anwendung auf reaktive Intermediate | 11 |
| 2.4 Dissoziative Photoionisation | 15 |
| 2.5 Theoretische Methoden | 18 |
| 3 Experimenteller Teil | 21 |
| 3.1 Molekularstrahlquelle und Erzeugung von reaktiven Molekülen | 21 |
| 3.1.1 Pyrolyse | 21 |
| 3.1.2 Pyrolysequelle für schwerflüchtige Substanzen | 22 |
| 3.1.3 Probengefäß für leichtflüchtige Vorläufer | 23 |
| 3.2 Aufbau der VUV-Beamline an der <i>Swiss Light Source</i> | 26 |
| 3.2.1 Layout der Strahllinie | 26 |
| 3.2.2 Vakuumkammer und Spektrometer | 28 |
| 3.2.3 Datenaufzeichnung und elektronische Umsetzung | 30 |
| 3.3 Beschreibung der <i>DESIRS</i> Beamline am <i>Synchrotron Soleil</i> | 31 |
| 4 C₉H₇-Radikale | 33 |
| 4.1 Stand der Forschung | 34 |
| 4.2 Ionisation mit VUV-Synchrotronstrahlung | 35 |
| 4.2.1 Massenspektren | 35 |
| 4.2.2 Dissoziative Photoionisation der Vorläufer | 36 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.2.3 | Photoionisation der Radikale | 42 |
| 4.3 | Ergebnisse aus quantenchemischen Rechnungen | 46 |
| 4.4 | Fazit und Zusammenfassung | 51 |
| 5 | Cyclopropenyliden | 53 |
| 5.1 | Kenntnisstand | 53 |
| 5.2 | Studien zur Photoionisation des Cyclopropenylidens | 54 |
| 5.2.1 | Motivation | 54 |
| 5.2.2 | Carbenerzeugung | 55 |
| 5.2.3 | Charakterisierung der Vorläufer | 57 |
| 5.2.4 | Photoionisation von Cyclopropenyliden und seinem deuter- | |
| | iertem Isotopomer | 59 |
| 5.2.4.1 | Quantenchemische Rechnungen | 60 |
| 5.2.4.2 | Franck-Condon Simulationen am c-C ₃ H ₂ | 62 |
| 5.2.4.3 | Franck-Condon Simulation am c-C ₃ D ₂ | 67 |
| 5.2.4.4 | Schlussfolgerung | 69 |
| 5.2.5 | Identifikation der Verbindung C ₃ HCl und C ₃ DCl | 69 |
| 5.2.5.1 | Schwellenphotoelektronenspektrum und Vergleich | |
| | mit der Theorie | 70 |
| 5.3 | Dissoziative Photoionisation | 75 |
| 5.3.1 | Motivation | 75 |
| 5.3.2 | Breakdowndiagramme | 76 |
| 5.3.3 | Theoretische Ergebnisse und Vergleich mit dem Experiment | 80 |
| 5.3.4 | Problemlösungsvorschlag und Ausblick | 82 |
| 5.4 | Diskussion | 83 |
| 6 | Propargyl- und substituierte Propargylradikale | 85 |
| 6.1 | Einleitung und Stand der Forschung | 85 |
| 6.2 | Propargylradikal | 87 |
| 6.2.1 | Experimentelle Ergebnisse | 87 |
| 6.2.2 | Diskussion der Ergebnisse mit Literaturwerten | 88 |
| 6.3 | Brompropargylradikale | 90 |
| 6.3.1 | Charakterisierung und Pyrolyse des Vorläufers | 90 |
| 6.3.2 | Photoionisation und dissoziative Ionisation | 93 |
| 6.3.3 | Quantenchemische Rechnungen und Diskussion | 95 |
| 6.3.4 | Vollständige Pyrolyse des Vorläufers | 102 |
| 6.4 | Fazit | 104 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 7 | <i>t</i>-Butylradikal | 107 |
| 7.1 | Kenntnisstand und Motivation | 107 |
| 7.2 | Radikalerzeugung | 108 |
| 7.3 | Ionenstromkurven und Schwellenphotoelektronenspektren | 110 |
| 7.4 | Theoretische Ergebnisse | 113 |
| 7.5 | Zusammenfassung und Diskussion | 115 |
| | | |
| 8 | Syntheseteil | 117 |
| 8.1 | 3-Brom-1-Phenyl-1-propin | 117 |
| 8.2 | 3-Brom-3-Phenyl-1-propin | 118 |
| 8.3 | 1-Brominden | 118 |
| 8.4 | 3-Chlorcyclopropen und <i>d</i> ₃ -3-Chlorcyclopropen | 119 |
| 8.5 | Propargyliodid | 120 |
| 8.6 | 1,3-Dibrompropin | 120 |
| 8.7 | Diazocyclopentadien | 121 |
| 8.7.1 | <i>p</i> -Toluolsulfonsäureazid | 121 |
| 8.7.2 | Diazocyclopentadien | 122 |
| 8.8 | Ditropyl | 122 |
| 8.8.1 | Tropyliumbromid | 122 |
| 8.8.2 | Ditropyl | 123 |
| 8.9 | Azomethan | 123 |
| | | |
| 9 | Zusammenfassung | 125 |
| | | |
| 10 | Summary | 127 |
| | | |
| A | Zusätzliche Projekte | 129 |
| A.1 | Cyclopropylradikal | 129 |
| A.2 | Benzocyclobutylradikal | 131 |
| A.3 | Tropylradikal | 133 |
| | | |
| B | Entwickelte Software | 135 |
| B.1 | BreakdownFit | 135 |
| B.2 | DOSCalculator | 136 |
| B.3 | FCTool | 137 |
| | | |
| C | Quantenchemische Rechnungen | 139 |
| C.1 | Chlorcyclopropenyliden | 139 |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| C.2 C ₉ H ₇ -Radikale | 140 |
| C.3 Brompropargylradikale | 142 |
| C.4 <i>t</i> -Butyl | 143 |
| Literaturverzeichnis | 145 |
| Abbildungsverzeichnis | 159 |
| Tabellenverzeichnis | 163 |
| Publikationen | 165 |
| Danksagung | 167 |
| Erklärung | 171 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------|---|
| 1PPR | 1-Phenylpropargylradikal |
| 3PPR | 3-Phenylpropargylradikal |
| Abb. | Abbildung |
| ad | adiabatisch |
| AE | Auftrittsenergie |
| B3LYP | Becke (3 Parameter) Lee, Yang, Parr |
| BDE | Bindungsenergie |
| CC | coupled-cluster |
| CW | continous wave |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DPI | Dissoziative Photoionisation |
| DIB | Diffuse Interstellare Bande |
| DLA | Delay Line Anode |
| DOS | Zustandsdichte (density of states) |
| FC | Franck Condon |
| FWHM | Halbwertsbreite (full width at half maximum) |
| HOMO | Höchbesetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital) |
| IE | Ionisierungsenergie |
| Ind | Indenylradikal |
| MCP | Mikrokanalplatte (micro channel plate) |
| MO | Molekülorbital |
| MS | Massenspektrum |
| Nd:YAG | Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie |
| NOS | Anzahl der Zustände (number of states) |
| PAK | Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe |
| PEPICO | photoelectron photoion coincidence |
| PES | Photoelektronenspektrum |

| | |
|---------|---|
| PIMS | Photoionisationsmassenspektrometrie |
| PIE | Ionenstrom (photoion efficiency) |
| REMPI | Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation |
| SLS | Swiss Light Source |
| SOMO | Einfachbesetztes Molekülorbital (single occupied molecular orbital) |
| TED | Thermische Energieverteilung (thermal energy distribution) |
| TD-DFT | time-dependent Dichtefunktionaltheorie |
| TOF | Flugzeit (time-of-flight) |
| TPEPICO | threshold photoelectron photoion coincidence |
| TPES | Schwellenphotoelektronenspektrum (threshold photoelectron spectrum) |
| VMI | velocity map imaging |
| vert | vertikal |
| VSEPR | valence shell electron pair repulsion |
| VUV | Vakuum Ultraviolett |

1 Einleitung und Motivation

Rund 90 % des weltweiten Energieverbrauchs wird heutzutage durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen, wie beispielsweise Kohle und Erdöl, gedeckt.^[1] Diese Menge ist beachtlich wenn man bedenkt, dass Verbrennungsprozesse immer noch nicht vollständig verstanden sind. Deshalb werden die Mechanismen der Rußbildung aktuell immer noch erforscht.^[1] Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind Rußvorläufer und entstehen beim Verbrennen von treibstoffreichen Gemischen. Solche Verbindungen sorgen unter anderem dafür, dass der Wirkungsgrad von Motoren erniedrigt wird und stehen außerdem im Verdacht kanzerogene Eigenschaften zu besitzen.^[2]

Für die Bildung von PAKs macht man vor allem Radikale verantwortlich, die den Benzolring als Grundkörper erzeugen, welcher durch Anlagerung von weiteren Molekülen anwächst.^[3-5] Die Identifikation dieser reaktiven Teilchen (Radikale und Carbene) ist durch ihre hohe Reaktivität nicht trivial. Es ist nicht möglich Abgase zu sammeln und auf Radikalkonzentrationen zu untersuchen, da sie mit großer Wahrscheinlichkeit schon abreagiert sind.^[1] Aus diesem Grund werden Flammen direkt massenspektrometrisch untersucht. Weltweit gibt es eine chinesische Gruppe (*National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei*) und eine amerikanische Gruppe (*Advanced Light Source, Berkely*) die Flammen mittels durchstimmbarer Vakuumultraviolett-Synchrotronstrahlung (VUV) untersuchen und ihre Bestandteile anhand ihrer Ionisierungsenergie identifizieren.^[1,6] Diese Daten werden anschließend verwendet um die Prozesse zu modellieren und so eine genaue Aussage über die physikalisch-chemischen Prozesse in Flammen zu treffen.^[3,7]

In der vorliegenden Arbeit werden Ionisierungsenergien (IE) von reaktiven Intermediaten (Radikalen und Carbenen) bestimmt, damit eine Identifizierung in Flammen mittels VUV-Strahlung überhaupt möglich wird. Insbesondere bei größeren Radikalen und Carbenen steigt die Anzahl der Konstitutionsisomere an, weshalb auch Teilchen mit gleicher Summenformel voneinander un-

terschieden werden müssen.^[1,8] Dazu werden Radikale zuerst aus stabilen Vorläufern durch die Pyrolysetechnik isoliert im Molekularstrahl dargestellt.^[9] Anschließend werden sie mit der *Threshold Photoelectron Photoion Coincidence* (TPEPICO) Methode untersucht.^[10] Diese Technik bietet die Möglichkeit, die Ionisierungsenergie von reaktiven Intermediaten genau und fast ohne Beeinträchtigung durch Nebenprodukte zu ermitteln. Außerdem erhält man Informationen über das gebildete Ion und damit das Ausmaß der Geometrieänderung. Folgende Radikale und Carbene wurden in der vorliegenden Dissertation untersucht:

- Drei resonanzstabilisierte Radikale der Zusammensetzung C_9H_7 , nämlich Indenyl-, 1- und 3-Phenylpropargyl, wurden aus bromierten Vorläufern dargestellt und deren Photoionisation untersucht. Im Fokus dieses Kapitels steht die Frage, ob man diese drei Isomere anhand ihrer Ionisierungsenergie unterscheiden kann und ob dadurch eine Differenzierung in Flammen möglich wird.
- Die Ionisation des Cyclopropenylidens wurde erneut untersucht, da eine Bande bei niedrigen Photonenenergien in einem früheren Photoelektronenspektrum nicht eindeutig zugewiesen werden konnte.^[11] In der gleichen Messung konnte das C_3HCl -Carben beobachtet und anhand seiner Ionisierungsenergie bzw. Schwingungsstruktur dem Chlorcyclopropenyliden zugeordnet werden.
- Der Einfluss auf die Ionisierungsenergie bei der Substitution eines Wasserstoffs mit Brom am Propargylradikal wurde analysiert. Zwei Brompropargylradikale sind die Träger des Spektrums und konnten anhand ihrer Ionisierungsenergie unterschieden werden. Die Substitution resultiert in einer Rotverschiebung der IE.
- Als letztes Projekt wurde versucht die Ionisierungsenergie des *t*-Butylradikals zu verifizieren, da in der Literatur Werte ermittelt wurden, die über einen großen Energiebereich streuen. Grenzen der angewendeten Techniken sollen an diesem Beispiel aufgezeigt werden.

Darüber hinaus lässt sich mit der TPEPICO-Technik auch die dissoziative Photoionisation von Molekülen analysieren. Dabei zerfällt ein neutrales Molekül in ein Fragmention, ein neutrales Teilchen und ein Elektron, nach der folgenden Gleichung.



Die Auftrettsenergie (AE) des Fragments bildet neben der Ionisierungsenergie (IE) eine weitere wichtige Kenngröße. Am Beispiel des Cyclopropenylidens ($c\text{-C}_3\text{H}_2$), des Brompropargylradikals und einiger Vorläufer wurde die dissoziative Photoionisation analysiert. Besonders das $c\text{-C}_3\text{H}_2$, welches der häufigste cyclische Kohlenwasserstoff im interstellarem Medium ist, kann durch kosmische Strahlung nicht nur ionisiert werden sondern auch im Ion fragmentieren.^[12,13] Das Ion bzw. Fragmention kann durch Kollision mit Wasserstoff und anderen Teilchen beispielsweise zu größeren PAKs anwachsen und stellt somit eine mögliche Quelle von größeren aromatischen Verbindungen im Weltall dar.^[14,15] Des Weiteren lassen sich aus Ionisierungs- (IE) und Auftrettsenergien (AE) wichtige thermodynamische Daten wie die Standardbildungsenthalpie ΔH_f oder Bindungsenergien ableiten. Diese Größen sind insbesondere bei reaktiven Molekülen nicht trivial zu messen, da Carbene und Radikale sich schlecht in ein Bombenkalorimeter überführen lassen.

Aufgebaut ist diese Dissertation in einen Grundlagenteil, der sich unter anderem mit optischen Übergängen in Molekülen auseinandersetzt, auf die Ionisation und dissoziative Photoionisation eingeht und die Vorteile der TPEPICO-Technik diskutiert. Im Anschluss werden experimentelle Aspekte angesprochen und die Ergebnisse dieser Arbeit ausführlich diskutiert. Nach dem Syntheseteil wird noch auf weitere Projekte und die entwickelte Software eingegangen.

2 Grundlagen

2.1 Optische Übergänge

Atome, Moleküle und Cluster können je nach Photonendichte ein Photon oder auch mehrere Photonen absorbieren. Je nachdem welche Information man über ein Molekül erhalten möchte, wählt man eine bestimmte Anregungswellenlänge. Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Ionisation und dissoziativen Ionisation von Radikalen, Carbenen und deren Vorläufern mit VUV-Strahlung. Informationen über die Ionisierungsenergie und die Struktur des Kations können dadurch erzielt werden. Außerdem erhält man durch diese Messungen wichtige Größen aus der Thermodynamik. Bevor diese Methoden apparativ erläutert werden, werden die Grundlagen von optischen Übergängen und die Begrifflichkeiten genau erklärt.

2.1.1 Übergangsdipolmoment

Um Eigenschaften eines Moleküls (Lage der Energieniveaus, Schwingungsfrequenzen etc.) aus einem Spektrum ableiten zu können ist ein quantenmechanisches Verständnis nötig. Betrachtet man ein Spektrum mit optischen Übergängen eines Moleküls, so macht man drei Beobachtungen:^[16,17]

- Der Abstand zwischen zwei Peaks im Spektrum entspricht dem Termabstand.
- Nicht alle Wellenzahlen, die sich aus der Differenz von Termwerten ergeben werden mit der gleichen Intensität beobachtet.
- Spektrallinien sind nicht beliebig schmal, sondern verbreitert.

Ein Mittel, um diese Beobachtungen zu erklären, bietet laut *Wedler* die Schrödinger-Gleichung.^[16] Da wir ein sich zeitlich veränderndes Phänomen (Besetzung und Entvölkerung von Zuständen) betrachten, müssen wir die zeitab-

hängige Schrödingergleichung (2.1) verwenden, wobei \hat{H} der Hamiltonoperator, $\psi(q, t)$ die orts- und zeitabhängige Wellenfunktion und \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum ist.

$$\hat{H} \cdot \psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

Separiert man die Wellenfunktion $\psi(q, t)$ nach Ort und Zeit, setzt sie in Gl. 2.1 ein und integriert den zeitabhängigen Teil erhält man folgende Wellenfunktion für den Zustand m . Der zeitabhängige Teil beschränkt sich auf den exponentiellen Faktor:

$$\psi_m(q, t) = f_m(q) \cdot e^{-iE_m t/\hbar} \quad (2.2)$$

Für jeden Zustand ergibt sich eine Wellenfunktion m . Mathematisch lässt sich dies als Linearkombinationen $\Psi = c_m \cdot \psi_m + c_n \cdot \psi_n$ zusammenfassen, wobei c_m und c_n Wichtungskoeffizienten sind. Übergänge zwischen m und n werden als Wechselwirkungen mit einem sich zeitlich verändernden elektromagnetischen Feld behandelt, weshalb \hat{H} durch $\hat{H} + \hat{H}'$ ersetzt wird und die lineare zeitliche Störungstheorie angewendet wird. Diesen Störoperator wendet man nun auf die Linearkombination Ψ an, führt die angegebenen Rechenoperationen (siehe 2.1) aus und erhält:

$$\hat{H}' [c_m(t) \cdot \psi_m(q, t) + c_n(t) \cdot \psi_n(q, t)] = i\hbar \left[\psi_m(q, t) \cdot \frac{\partial c_m(t)}{\partial t} + \psi_n(q, t) \cdot \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} \right] \quad (2.3)$$

Multipliziert man anschließend mit der komplex konjugierten Wellenfunktion ψ_n^* und integriert über den ganzen Raum (ψ_m und ψ_n sind normiert und orthogonal), so erhält man den folgenden Ausdruck, wenn man $c_n(t=0) = 0$ / $c_m(t=0) = 1$ setzt:

$$\frac{dc_n(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \int \psi_n^*(q, t) \cdot \hat{H}' \cdot \psi_m(q, t) dq \quad (2.4)$$

Diese Rate beschreibt die Geschwindigkeit des Übergangs in den Zustand n aus dem Zustand m . Anschließend setzt man für den Störoperator $\hat{H}' = \vec{\mu} \cdot \vec{E}$ ein, wobei $\vec{\mu}$ und \vec{E} mit dem Dipolmoment und elektrischen Wechselfeld gleichzusetzen sind. Dieses Wechselfeld ist definiert als $\vec{E} = \frac{1}{2} \vec{E}_0 (e^{2\pi\nu it} + e^{-2\pi\nu it})$.

Setzt man diese Funktion in Gl. 2.4 ein, und führt erneut einen Separationsansatz durch, bekommt man:

$$\frac{dc_n(t)}{dt} = \frac{\vec{E}_0}{2i\hbar} (e^{i(E_n - E_m + h\nu)t/\hbar} + e^{i(E_n - E_m - h\nu)t/\hbar}) \cdot \underbrace{\int \psi_n^*(q) \cdot \hat{\vec{\mu}} \cdot \psi_m(q) dq}_{\vec{R}_{m,n}} \quad (2.5)$$

$\vec{R}_{m,n}$ beschreibt das Übergangsmoment zwischen den Zuständen m und n . Mit Hilfe dieser Größe lassen sich leicht Auswahlregeln bestimmen: Wenn $\vec{R}_{m,n} > 0$, ist der Übergang erlaubt und wenn $\vec{R}_{m,n} = 0$, ist der Übergang verboten. Erster Fall tritt ein, falls sich das Dipolmoment beim Übergang ändert. Das Übergangsmoment gibt also an, ob ein elektronischer Übergang überhaupt stattfindet.

2.1.2 Franck-Condon Faktoren

Das Franck-Condon Prinzip besagt, dass ein Übergang so schnell vonstatten geht, dass die Kerne erst nach der Anregung auf die elektronische Veränderung reagieren („vertikaler“ Übergang). Quantenmechanisch lässt sich dies über die beteiligten Schwingungswellenfunktionen beschreiben. Das eben vorgestellte Übergangsdipolmoment $\vec{R}_{m,n}$ reflektiert, die Auswahlregeln eines Übergangs und die Intensitäten einzelner Schwingungsübergänge. Nach der Born-Oppenheimer Näherung¹ lässt sich die Wellenfunktion in einen Kern- (R) und einen elektronischen (r) Teil separieren.^[18] Damit erhält man für das Übergangsdipolmoment folgenden Ausdruck, wenn man die Orthogonalität der Wellenfunktion berücksichtigt und über alle Koordinaten τ integriert:

$$\vec{R}_{m,n} = \int \psi_n^*(r) \hat{\vec{\mu}}(r) \psi_m(r) d\tau_e \cdot \underbrace{\int \psi''(R) \psi'(R) d\tau_N}_{\langle \psi'' | \psi' \rangle} \quad (2.6)$$

$\langle \psi'' | \psi' \rangle$ bezeichnet man als Franck-Condon Integral und das Betragsquadrat als Franck-Condon Faktor (FCF), welches die Intensität des Übergangs eines Moleküls von einem Schwingungszustand ν'' in den Schwingungszu-

¹Kerne bewegen sich viel langsamer als Elektronen, da die Kernmasse fast 2000 mal höher ist.

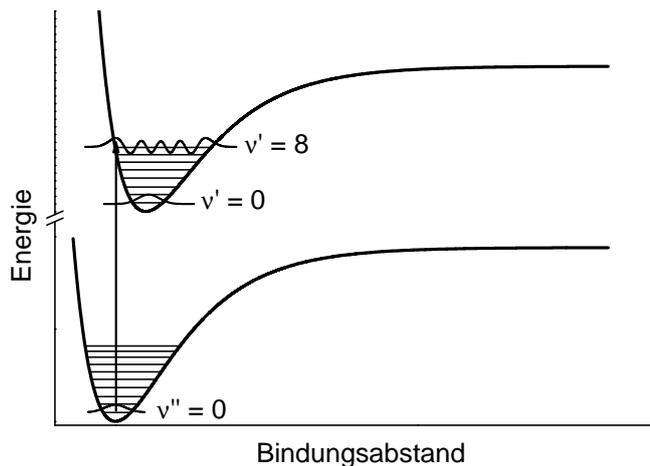


Abbildung 2.1: Grafische Darstellung der Schwingungswellenfunktionen in einem anharmonischen Potential. Das Betragsquadrat des Überlappintegrals der Schwingungswellenfunktionen sind die Franck-Condon Faktoren.

stand ν' eines elektronischen Endzustandes beschreibt. Die Intensitätsverteilung der einzelnen Schwingungsübergänge (Progression) ist proportional zu den FCF. Abbildung 2.1 zeigt zwei elektronische Zustände eines beliebigen Moleküls, bei denen während des Übergangs eine Bindung verlängert wird. Wie bereits erwähnt lässt sich die Information über die Wahrscheinlichkeit des Übergangs aus dem Betragsquadrat der Schwingungswellenfunktionen gewinnen. Offensichtlich ist der Übergang $\nu' = 0 \leftarrow \nu'' = 0$ unwahrscheinlicher als $\nu' = 8 \leftarrow \nu'' = 0$, da $\psi'(\nu' = 0)$ bei einem vertikalem Übergang kaum Intensität aufweist.

Wie lassen sich FC Faktoren nun berechnen? Schwingungswellenfunktionen werden durch harmonische Oszillatorfunktionen beschrieben:^[17]

$$\psi''(R) = N_\nu H_\nu(R) e^{-0.5R^2} \tag{2.7}$$

Dabei beschreiben N_ν den Normierungsfaktor und H_ν das Hermitepolynom. Da die Intensität des Übergangs proportional zu den FC Faktoren ist, errechnet sich die Intensität analog folgender Formel:

$$I \sim \left| \langle \psi'' | \psi' \rangle \right|^2 = \left| N_{\nu''} N_{\nu'} \int_{-\infty}^{\infty} H_{\nu''}(R'') e^{-0.5(R'')^2} H_{\nu'}(R') e^{-0.5(R')^2} dR'' dR' \right|^2 \quad (2.8)$$

Diese Funktion gilt allerdings nur für den eindimensionalen Fall, was bedeutet das man eine Koordinate R' des zweiten Zustandes (z. B. Kation) relativ zur Koordinate des Grundzustandes auslenkt ($R' = R'' + k$).

Im mehrdimensionalen Fall sind die Normalkoordinaten R' und R'' nicht mehr nur um die Verschiebung k zu unterscheiden, jedoch lassen sich die Normalkoordinaten mit der Duschinskytransformation ineinander überführen und erhalten so wieder eine direkte Beziehung zueinander.^[19] In der Matrixschreibweise wird die Transformation wie folgt dargestellt:

$$\mathbf{R}'' = \mathbf{S}\mathbf{R}' + \vec{d} \quad (2.9)$$

\mathbf{S} stellt hierbei die Duschinskymatrix dar, welche die Drehung des Koordinatensystem beschreibt und \vec{d} symbolisiert den Verschiebevektor. Neben dieser Duschinskytransformation müssen auch noch eine ganze Reihe weiterer Näherungen eingeführt werden, welche in der Literatur ausführlich diskutiert werden.^[20,21]

All diese Näherungen sind im Programm FCFit 2.8.8 implementiert.^[17,22] Es müssen lediglich die Geometrien der beiden Zustände (Grundzustand / angeregter Zustand) und die jeweiligen Kraftkonstantenmatrizen als Input gewählt werden und die Intensitäten der einzelnen Übergänge werden als Funktion der Wellenzahl (relativ zum 0-0-Übergang) berechnet.^[23] Dieses Programm bietet zudem die Möglichkeit, die Geometrie des angeregten Zustandes am experimentellen Spektrum anzupassen. So lassen sich beispielsweise Bindungslängen und -winkel von Molekülen mit einer guten Genauigkeit bestimmen.^[17,22]

2.2 Ionisation

In dieser Arbeit spielt die Photoionisation von reaktiven Intermediaten eine zentrale Rolle, weswegen sie im Folgenden genauer erläutert wird. Neben der

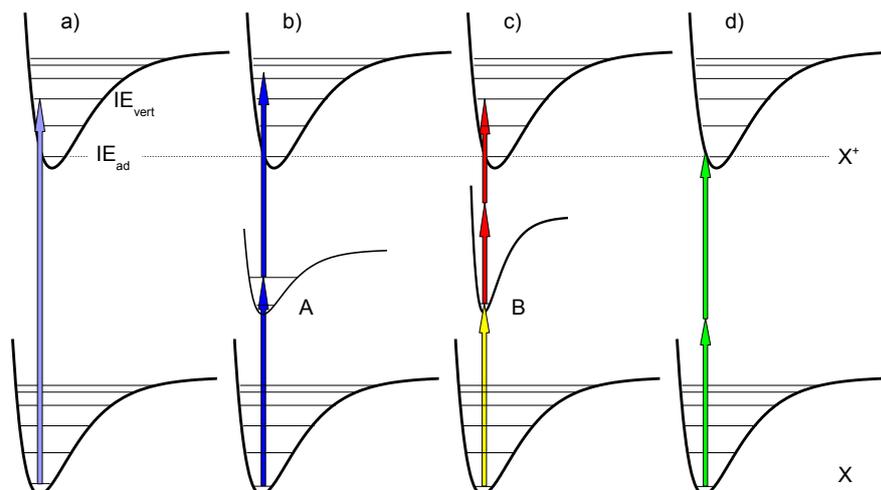


Abbildung 2.2: Darstellung der verschiedenen Photoionisationsmethoden. a) zeigt die Einphotonenionisation mit VUV-Strahlung, während b) - d) Varianten der Multiphotonenionisation bildlich darstellt.

Elektronenstoßionisation, bei der geschwindigkeitsselektierte Elektronen mit einem Analyten interagieren und diesen selbst ionisieren, lassen sich auch Photonen einsetzen. Dabei unterscheidet man zwischen Ein- und Mehrphotonenionisation, welche in Abb. 2.2 schematisch dargestellt werden.

Absorbiert ein Atom, Molekül oder Cluster ein VUV-Photon, so wird ein Elektron und ein Kation erzeugt wenn das Photon genügend Energie besitzt. Die Energie die man hierfür benötigt nennt man Ionisierungsenergie (IE). In Mehrteilchensystemen unterscheidet man zwischen adiabatischer (ad) und vertikaler (vert) IE. Grundlage hierfür ist das in Abschnitt 2.1.2 erläuterte Franck-Condon Prinzip. So stellt die IE_{ad} den Übergang in den Vibrationsgrundzustand und die IE_{vert} den intensivsten Übergang in das Kation dar (siehe Abb. 2.2 a). Meist wird ein Elektron aus dem höchbesetzten Molekülorbital (HOMO) des Neutralen entfernt. Allerdings lassen sich auch angeregte Kationen erzeugen, sofern aus einem energetisch niedrigeren MO ionisiert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zwar ausschließlich mit VUV-Synchrotronstrahlung gearbeitet, deren Intensität so gering ist, dass nur ein Photon absorbiert werden kann. Dennoch soll hier kurz auf die Mehrphotonenionisation eingegangen und deren Nachteil gegenüber der Einphotonenionisation mit Synchrotronstrahlung erläutert werden.

Bei der Multiphotonenionisation (MPI) verwendet man meist Laser vom Infrarot-

(IR) bis zum UV-Bereich (Ultraviolett), wobei man in resonanzverstärkte (REM-PI) und nichtresonante Ionisation unterteilt. Im REMPI-Prozess können zwei gleiche Photonen absorbiert werden, was mit der Notation [1+1] dargestellt wird (Abb. 2.2 b). Zweifarbenexperimente werden durch die allgemeine Form [m+n'] dargestellt, wobei m, n' die Anzahl der Photonen der jeweiligen Laserwellenlänge darstellen (Abb. 2.2 c). Des Weiteren findet man noch die nichtresonante Ionisation, bei der mehrere Photonen absorbiert werden ohne einen Zwischenzustand zu treffen (Abb. 2.2 d). Vorteil der MPI-Methode ist, dass man diese Strahlung einfach und mit hoher Photonendichte durch einen Farbstofflaser erzeugen kann. Jedoch stellt der geringe Durchstimmbereich (häufiger Farbstoffwechsel) und die Kenntnis von Zwischenzuständen (Beispiele b und c in Abb. 2.2) bzw. der ungefähren Ionisierungsenergie eine große Herausforderung dar. Insbesondere bei reaktiven Molekülen sind diese Daten meist nicht vorhanden. Die Einphotonenionisation mit Synchrotronstrahlung bietet einen guten Kompromiss aus ausreichender Photonendichte, spektraler Reinheit und leichter Durchstimmbarkeit.

2.3 Die PEPICO-Methode und ihre Anwendung auf reaktive Intermediate

Gerade bei reaktiven Molekülen wie Radikalen und Carbenen gestaltet sich die Bestimmung der Ionisierungsenergie als ein nicht triviales Unterfangen. Nimmt man beispielsweise die Photoelektronenspektroskopie, so erhält man Informationen über die kinetische Energieverteilung der Elektronen E_{kin} , die aus einem Molekül bei einer bestimmten Photonenenergie emittiert werden. Hieraus lässt sich die adiabatische und vertikale IE bestimmen, sowie Geometrieänderungen beim Übergang vom Grundzustand in das Kation (Franck-Condon Prinzip) ableiten. Reaktive Intermediate hingegen lassen sich teilweise nicht rein aus ihren Vorläufern darstellen. So wird bei der Erzeugung von Methylradikalen aus Nitromethan Stickstoffmonoxid nach Abbildung 2.3 als Nebenprodukt gebildet.

Dieser Effekt macht sich ebenfalls im PES bemerkbar und man erhält die kinetische Energieverteilung der Elektronen aus NO und CH₃, wie in Abb. 2.4 zu sehen ist.

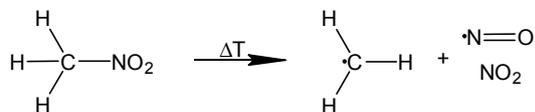


Abbildung 2.3: Erzeugung von Methylradikalen aus Nitromethan. Als Nebenprodukte werden zusätzlich NO-Radikale und NO₂ gebildet.

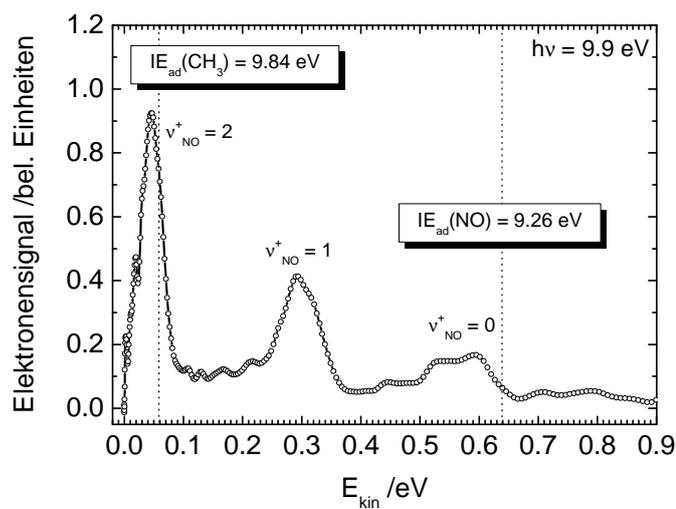


Abbildung 2.4: Photoelektronenspektrum der Pyrolyseprodukte von Nitromethan. Die Bande bei $E_{kin} = 0.06$ eV resultiert aus dem Methylradikal und der Anregung des zweiten Obertons der ν_{NO}^+ - Mode.

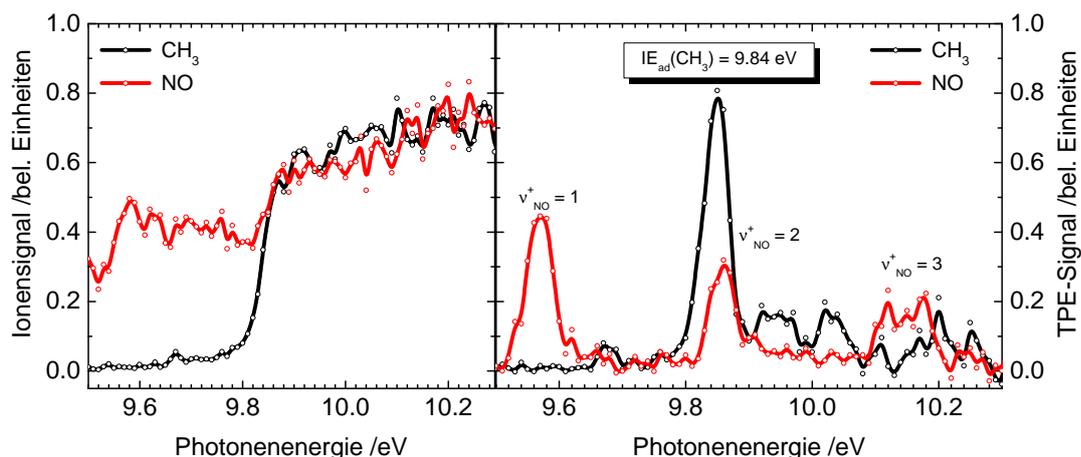


Abbildung 2.5: Die Ionenstromkurven von Methyl und NO sind links dargestellt. Massenselektive Schwellenphotoelektronenspektren sind rechts abgebildet.

Die Bande bei $E_{kin} = 0.06$ eV enthält die Schwellenelektronen (Elektronen mit $E_{kin} \approx 0$) vom Methyl ($IE_{ad} = 9.84$ eV), außerdem zeigt diese Bande auch Elektronen des $\nu_{NO}^+ = 2$ Schwingungsübergangs an, die eine genaue Zuordnung der Ionisierungsenergie von Methyl erschwert. Solche Beispiele sind in der Literatur des Öfteren zu finden.^[24] Abhilfe schafft hier die Aufzeichnung von Ionenstromkurven (PIE), bei der man massenselektive Ionensignale als Funktion der Photonenenergie erhält. Abb. 2.5 zeigt im linken Teil das NO und das Methyl Ionensignal. Der große Nachteil an einer Ionenstromkurve ist, dass die Zuordnung von Banden (Schwingungsprogressionen, IE_{ad}) schwierig wird, da man die Photonenenergie durchstimmt und über alle Elektronenenergien integriert.^[25]

Die Koinzidenztechnik² vereint die Massenselektivität von Ionenstromkurven mit der spektralen Auflösung der Photoelektronenspektren. Als Koinzidenz bezeichnet man die Detektion von Elektron und Ion aus dem gleichen neutralen Molekül und die anschließende Korrelation miteinander (*Photoelectron Photoion Coincidence, PEPICO*). Nötiges Kriterium sind hierfür geringe Zählraten, da sonst eine eindeutige Zuordnung nicht möglich wird. Dadurch wird man in die Lage versetzt, massenselektive Photoelektronenspektren aufzunehmen, sofern man einen dispersiven Analysator für die Elektronen verwendet.^[26,27] Aller-

²Im Abschnitt 3.2.3 wird ausführlicher über die Koinzidenztechnik berichtet.

dings verliert man mit dieser Technik Elektronen, auf die der Analysator nicht eingestellt ist und damit auch Ionen, die genau diesen Elektronen zugeordnet werden.^[28–30]

Deutlich leistungsfähiger ist die *TPEPICO*- (*threshold photoelectron photoion coincidence*) Methode, bei der vornehmlich die Schwellenelektronen in Koinzidenz mit deren Ionen aufgezeichnet werden.^[10,31–38] Kontinuierliche Lichtquellen (Wasserstoffentladungslampen oder Synchrotronstrahlung) und ein Monochromator sind hierfür unbedingt nötig.^[30] Verschiedene Varianten wurden bereits in der Literatur vorgestellt und diskutiert.^[39] In der neuesten Variante wird ein Massenspektrometer mit einem Elektronenimagingdetektor gekoppelt.^[40–42] Elektronen werden durch ein elektrisches Feld abgezogen, und deren dreidimensionale Newtonsphäre auf einem PSD (positionssensitiver Detektor) zweidimensional abgebildet. Je mehr E_{kin} ein Elektron enthält, desto größer wird sein Abstand von der Mitte des Detektors (siehe Abb. 3.4 im Abschnitt 3.2.2). Schwellenelektronen $E_{kin} \sim 0$ treffen in der Mitte des Detektors auf und können so leicht von schnelleren Elektronen unterschieden werden. Es genügt leider nicht das Signal in der Mitte des Detektors mit den Ionen zu korrelieren um ein massenselektives Schwellenphotoelektronenspektrum (TPES) zu erhalten, da auch Elektronen mit $E_{kin} \neq 0$ in der Detektormitte auftreten können. Ein richtiges TPES erhält man, wenn das gewichtete Signal des äußeren Bereichs auf dem PSD vom Signal in der Mitte des PSDs abgezogen wird.^[27] Abbildung 2.5 (rechts) zeigt ein massenselektives TPES von NO und Methyl. Die deutlich sichtbaren Banden beider Moleküle erleichtert sowohl die Bestimmung der IE_{ad} als auch die Lage der Schwingungsprogression im Stickstoffmonoxid. Dies wird vor allem deutlich wenn man die folgende Gleichung betrachtet:

$$E(AB) + h\nu = E(AB)^+ + E_{kin}(e^-) + IE \quad (2.10)$$

Wird ein Molekül mit der inneren Energie $E(AB)$ mit einem Photon der Energie $h\nu$ ionisiert (IE), so wird die Energie in innere Energie des Kations $E(AB)^+$ und in kinetische Energie eines Elektrons $E_{kin}(e^-)$ umgewandelt. Arbeitet man nun im Überschallmolekularstrahl lässt sich die thermische Energie des neutralen Moleküls $E(AB)$ stark reduzieren. Betrachtet man nur die Schwellenelektronen ($E_{kin}(e^-) \approx 0$), lässt sich dieser Term ebenfalls aus Gleichung 2.10 eliminieren. Das resultierende Spektrum wird also nur noch von der inneren Energie des

Kations dominiert, was zur Erhöhung der Auflösung eines TPES im Vergleich zu einem konventionellen PES beiträgt.

2.4 Dissoziative Photoionisation

Bei der Ionisierung entfernt man durch Einstrahlen eines Photons ein Elektron aus dem höchstbesetzten Molekülorbital (HOMO). Wählt man die Photonenenergie deutlich höher, kann dies zum Bindungsbruch im Kation führen. Diesen Prozess bezeichnet man als dissoziative Photoionisation (DPI), bei der gewöhnlich die schwächste Bindung bricht und ebenfalls ein Elektron frei wird (siehe Abb. 2.6 links). Nicht zu verwechseln ist dieser Prozess mit der Photodissoziation, bei der lediglich UV-Photonen genügen um einen Bindungsbruch im neutralen Molekül durchzuführen.

Bei der pyrolytischen Erzeugung von Radikalen und Carbenen ist die DPI des Vorläufers eine wichtige Kenngröße, da der Vorläufer ebenfalls Signale bei der Masse der zu untersuchenden reaktiven Spezies liefern kann. Diese Signale könnten unter Umständen dem Spektrum des Radikals oder des Carbens zugeordnet werden.

Die Energie bei der ein Fragmentation aus einem Vorläufer gebildet wird, nennt man Auftrettsenergie (AE). Durch Kenntnis der Auftrettsenergie bei 0 K (AE_{0K}) lassen sich wie bereits erwähnt Informationen über thermodynamische Größen wie z. B. der Standardbildungsenthalpie (ΔH_f) von Ionen und instabilen Molekülen ermitteln. So lässt sich die Bindungsenergie im Kation berechnen, wenn man die Differenz aus AE_{0K} und der IE_{ad} kennt und diese Reaktion keine Rückbarriere besitzt.

Um die DPI eines Vorläufers zu untersuchen betrachtet man dessen Ionen- (AB^+) und Fragmentsignal (A^+) als Funktion der Photonenenergie. Es gilt zu beachten, dass die AE_{0K} nur ermittelt werden kann, wenn die jeweiligen Schwellenelektronensignale (TPEPICO-Technik) verwendet werden. Der $E_{kin}(e^-)$ -Term in Gl. 2.10 wird deshalb eliminiert und man erhält die innere Energie von AB^+ $E(AB^+)$ als Funktion der Photonenenergie. Ist nun genügend Energie in AB^+ vorhanden, beginnt es zu dissoziieren und sein Fragment A^+ wird beobachtet. Ein Plot aus dem Anteil AB^+ und dem Anteil A^+ am Gesamtsignal ist in Abb. 2.6 (rechts) als Breakdowndiagramm (BD) dargestellt. Im Idealfall resultiert einen

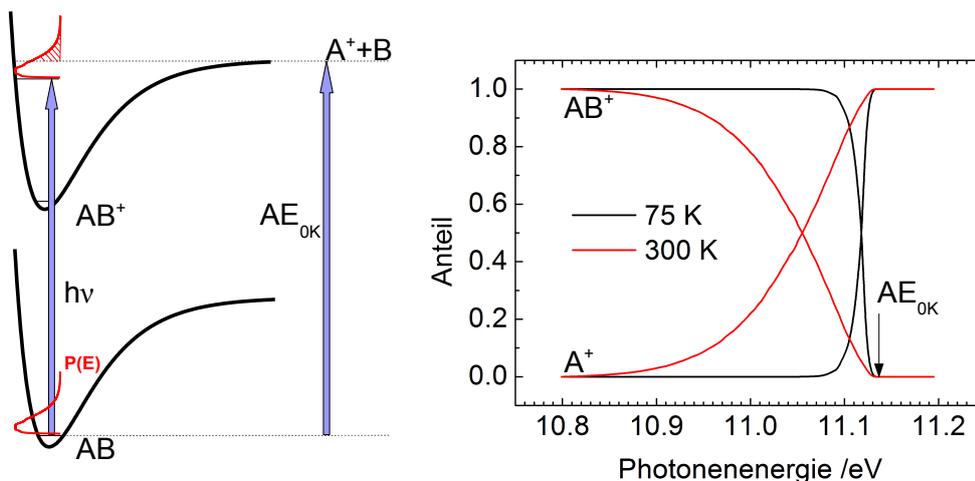


Abbildung 2.6: Potentialflächen des Neutralen und des Ions entlang der Koordinate der AB-Bindung (links). Im rechten Abschnitt sind zwei Breakdowndiagramme bei unterschiedlichen inneren Energien von AB gezeigt.

Stufenfunktion, wenn sich AB im Schwingungsgrundzustand befindet und die Photonenenergieauflösung beliebig hoch ist. Im Falle von schnellen Dissoziationen, bei denen der Vorläufer schon innerhalb der Ionisationsregion zerfällt, wird die Breite des Breakdowndiagramms nur durch die thermische (innere) Energie von AB bestimmt. Je höher die Temperatur der Probe, desto breiter wird das Diagramm und der Kreuzungspunkt beider Anteile konvergiert gegen kleinere Energien. Physikalisch ist das wie folgt zu verstehen:

Es wird angenommen, dass die thermische Energieverteilung $P(E)$ (rote Kurve in Abb. 2.6 links) des neutralen Teilchens AB direkt in das Ion durch ein Photon mit der Energie $h\nu$ überführt wird.^[27] Der Teil der thermischen Energie, der oberhalb des Dissoziationslimits liegt (rote Schraffur), sorgt für das Auftreten von Fragmentationen A^+ , wie es in Abb. 2.6 gezeigt wird. Dies bedeutet, dass die innere Energie das Auftauchen des Fragmentations rotverschiebt. $P(E)$ kann durch Gleichung 2.11 berechnet werden, wobei E die innere Energie, $\rho(E)$ die Zustandsdichte, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur darstellt.^[43]

$$P(E) = \frac{\rho(E) \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{\int_{-\infty}^{\infty} \rho(E) \cdot e^{-\frac{E}{kT}}} \quad (2.11)$$

Zustandsdichten $\rho(E)$ berechnet man durch Ableitung der Anzahl der Zustände $N(E)$ nach der Energie. $N(E)$ wird durch einfaches Zählen der Schwingungszustände als Funktion der inneren Energie E berechnet, während die Rotationen über eine Faltung eingerechnet werden.^[44] Implementiert ist dieser Zusammenhang im Programm *rovib_den* durch Anwendung des erweiterten *Beyer-Swinehart* Algorithmus.^[45,46] Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten lassen sich häufig gut mittels DFT-Methoden errechnen.

Modelle zur Beschreibung von Breakdowndiagrammen werden schon seit fast dreißig Jahren in der Literatur diskutiert.^[47-49] Möchte man nun eine schnelle Dissoziation im Ion simulieren, verwendet man die folgenden Gleichungen unter der Voraussetzung, dass nur ein Fragment entsteht:^[27,50]

$$S_{AB^+} = \int_0^{h\nu - AE} P(E) dE \text{ für } h\nu < AE \quad (2.12)$$

$$S_{A^+} = \int_{h\nu - AE}^{\infty} P(E) dE \text{ für } h\nu < AE \quad (2.13)$$

$$S_{AB^+} = 0 \text{ und } S_{A^+} = 1 \text{ für } h\nu > AE \quad (2.14)$$

S_{AB^+} und S_{A^+} sind die Signale des Vorläufers und des Fragments, $h\nu$ ist die Photonenenergie und AE symbolisiert die Auftrettsenergie bei 0 K. Integriert man nun $P(E)$ um S_{AB^+} als Funktion von $h\nu - AE$ zu erhalten, verläuft das Integral von 1 nach 0 sigmoidal, wenn man mit einer normierten $P(E)$ arbeitet. Die Auftrettsenergie AE wird dann erreicht, wenn das Signal/Integral den Wert 0 erreicht hat, da an diesem Punkt die gesamte thermische Energieverteilung vom Neutralen über das Dissoziationslimit des Ions verschoben wurde (siehe Abb. 2.6 links). Wie aus dem simulierten BD in Abb. 2.6 rechts ersichtlich ist, ändert sich bei wärmeren Proben nicht die Lage der AE , sondern nur die Lage des Kreuzungspunktes.

Dieser eben diskutierte Zusammenhang gilt allerdings nur für schnelle Dissoziationen. Bei langsamen Fragmentationen hingegen bekommt man selbst bei kalten Molekülen breite Breakdowndiagramme. Diese Verbreiterung lässt das Signal des Vorläufers langsamer gegen 0 konvergieren, da dieser innerhalb des Experimentes nicht zerfällt. Man bezeichnet dies als kinetischen Shift. Die genaue Erläuterung und Datenmodellierung soll aber im Rahmen dieser Arbeit

nicht eruiert werden, da der kinetische Shift bei keinem der untersuchten Moleküle von großer Relevanz war. Der interessierte Leser sei auf eine kürzlich erschienene Arbeit von *Sztáray, Bodi* und *Baer* verwiesen.^[51]

2.5 Theoretische Methoden

Ionisierungsenergien und Geometrien von Kohlenwasserstoffintermediaten lassen sich gut durch die Dichtefunktionaltheorie (DFT) bei niedrigen zeitlichen Kosten, berechnen. In der vorliegenden Arbeit kam das B3LYP-Funktional und der 6-311++G(d,p) Basissatz zum Einsatz, welche im *Gaussian03* Programmpaket implementiert sind.^[52–54] Für die zuverlässige Berechnung des Minimums wurden enge Konvergenzkriterien, ein numerisches Integrationsgitter (Int=UltraFine) und der GDIIIS-Algorithmus (geometry optimization using direct inversion in the iterative subspace) verwendet.^[55] Diese Methoden haben sich als sehr zuverlässig und genau bei der Bestimmung von Geometrien und Ionisierungsenergien herausgestellt.

Zur Ermittlung der IE_{ad} wurde die Differenz der Summe aus Nullpunktsenergie und elektronischer Energie des Neutralen und des Kations berechnet. Vertikale Ionisierungsenergien lassen sich durch die gleiche Methode berechnen, jedoch wird als Struktur des Kations die Geometrie des Neutralen verwendet.

In ausgewählten Fällen wurde noch eine Basissatzextrapolation in einem *coupled-cluster* Ansatz verfolgt, um die Genauigkeit der berechneten IE_{ad} zu erhöhen.^[56–59] Die Vorgehensweise ist wie folgt: Nach einer Geometrieoptimierung auf dem CCSD/cc-pVDZ-Niveau^[60–62] wurde durch CCSD(T)/cc-pVnZ-Einzelpunktrechnungen (n=D, T, Q) die elektronische Energie ermittelt und auf den kompletten Basissatz (CBS) durch folgende Gleichung extrapoliert:^[63–66]

$$F(x) = A_{CBS} + Be^{-Cx} \quad (2.15)$$

$F(x)$ beschreibt hierbei die elektronische Energie des Moleküls als Funktion des Basissatzes, wobei $x = 2, 3, 4$ für die D, T und Q- Basissätze stehen. B und C sind Vorfaktoren und A_{CBS} beschreibt den extrapolierten Wert für die elektronische Energie. Die Faktoren B , C und A_{CBS} wurden in einem nichtlinearen Fit angepasst. Zu dieser extrapolierten elektronischen Energie muss noch die

Nullpunktsenergie addiert werden. Da Frequenzrechnungen auf dem CCSD-Niveau bei hohen Basissätzen recht aufwändig sind wurde die Nullpunktsenergie ebenfalls auf dem CCSD/cc-pVDZ-Niveau berechnet.

Dissoziationsenergien wurden unter Anwendung des B3LYP-Funktional und dem 6-311++G(d,p) Basissatz errechnet. Hierzu wurde die Summe der Nullpunkts- und elektronischen Energie der beiden Fragmente und des Muttermoleküls berechnet. Es ist jedoch zu beachten, dass es sich hierbei um reine adiabatische Werte handelt, da keinerlei Barrieren einbezogen wurden.

Ionisiert man ein Radikal, ist der Ionengrundzustand meist ein Singulett, da man direkt aus dem HOMO ionisiert. Angeregte Ionenzustände können gebildet werden, wenn aus dem HOMO-1 ionisiert wird. Zwei Spinzustände können hier spontan entstehen, wobei der Triplettzustand meist energetisch niedriger liegt (Hund'sche Regel). Der Triplettgrundzustand des Kations kann noch mit DFT-Methoden berechnet werden. Bei angeregten Singulett- und Triplettzuständen des Kations muss man sich time-dependent DFT-Methoden (TD-DFT) bedienen. Hierfür wurde die B3P86-Methode und der 6-311++G(d,p) Basissatz verwendet.^[67,68]

Besonders bei Triplett- und Dublettzuständen ist zu beachten, dass durch ungepaarte Elektronen so genannte Spinkontaminationen entstehen können. Die Elektronen werden als zwei Sätze (α und β) behandelt um das selbstkonsistente Feld (SCF) zu lösen. Höhere Spinzustände können fälschlicherweise mit der Grundzustandswellenfunktion mischen, was zu falschen molekularen Eigenschaften (z. B. Geometrien) führen kann. Deshalb ist besonders bei der Berechnung von Systemen mit ungepaarten Elektronen auf den $\langle S^2 \rangle$ zu achten, welcher den Erwartungswert für den totalen Spin widerspiegelt:^[69]

$$\langle S^2 \rangle = \frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right) \quad (2.16)$$

n beschreibt die Anzahl der ungepaarten Elektronen. Für Radikale (Dublett, $n = 1$) sollte der $\langle S^2 \rangle$ gleich 0.75 sein, wobei Abweichungen von bis zu 10% tolerierbar sind.^[70]

3 Experimenteller Teil

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen wurden an zwei Elektronenspeicherringen, dem *Synchrotron Soleil* (Frankreich) und der *Swiss Light Source* (Schweiz) durchgeführt. Synchrotronstrahlung wird erzeugt, wenn geladenen Teilchen (Elektronen, Positronen) mit annähernd Lichtgeschwindigkeit auf Kreisbahnen gezwungen (beschleunigt) werden. Energie wird dabei in Form von Licht (Infrarot- bis Gammastrahlung) frei.^[71] Im Folgenden soll beschrieben werden, wie reaktive Moleküle apparativ erzeugt und mittels VUV-Synchrotronstrahlung vermessen werden können. Im Anschluss werden die Beamlines (Strahllinien) und die Vakuumapparaturen beider Einrichtungen beschrieben, wobei besonders die Spektrometer und das Datenaufzeichnungsschema für die TPEPICO-Technik diskutiert werden soll.

3.1 Molekularstrahlquelle und Erzeugung von reaktiven Molekülen

3.1.1 Pyrolyse

Reaktive ungesättigte Intermediate lassen sich durch vier verschiedene Techniken darstellen. Bei der Photolyse verwendet man meist intensive Laserstrahlung, die eine Photonenenergie in der Größenordnung der chemischen Bindungsenergie hat. So konnte das Methylen-carben (CH_2) durch Photodissoziation von Keten synthetisiert werden.^[72] Eine elektrische Entladung ist eine weitere Möglichkeit Radikale zu erzeugen. Dabei wirkt auf einen Molekularstrahl, der ein Vorläufermolekül enthält, ein Hochspannungspuls (*corona discharge*).^[73,74] Nachteil dieser Methode ist außer den Nebenprodukten, die Erzeugung von geladenen Teilchen, die vor Eintritt in das Massenspektrometer abgetrennt werden müssen. Durch chemische Reaktionen im Molekularstrahl können ebenfalls reaktive Teilchen erzeugt werden. *Farthing et al.* erzeugten

so beispielsweise das Aminoradikal (NH_2) durch H-Abstraktion in der Reaktion von Fluorradikalen und Ammoniak.^[75] Diese Techniken sind für verschiedenste Anwendungen erfolgreich getestet worden und werden auch heutzutage noch angewandt.^[76]

Die Vakuumpyrolyse wurde bereits im Jahre 1971 zum ersten mal in der Photoelektronenspektroskopie an Chlordioxidradikalen von *Cornfort et al.* genutzt.^[77,78] Dabei leitet man stabile Vorläufer durch ein heißes Röhrchen (z. B. Quarzglas, SiC), in dem der Bindungsbruch thermisch induziert wird. Erweitert wurde diese Technik von *Chen*, der die ursprüngliche effusive Pyrolyse mit einem gepulsten Molekularstrahl kombinierte und so die Anzahl der Nebenprodukte noch stärker verringern konnte.^[9,79] Geringe Kontaktzeiten in der Düse und die anschließende adiabatische Kühlung sorgen für eine fast quantitative Umwandlung des Vorläufers zum Intermediat und niedrige Rotations- (30 - 150 K) bzw. Schwingungstemperaturen.^[78] Dies sind auch die großen Vorteile der Pyrolysetechnik gegenüber der Entladung und der Photolyse. Durch eine Wasserkühlung oder den Einbau von Hitzeschilden wurde dieses Prinzip weiter verfeinert.^[78,80,81] Für die vorliegende Arbeit wurde ausschließlich die Pyrolysemethode im kontinuierlichen Molekularstrahl angewendet, welche im Abschnitt 3.1.2 apparativ beschrieben werden soll. Gegenüber der gepulsten Technik werden höhere Temperaturen verzeichnet, da mit geringeren Hintergrunddrücken gearbeitet werden muss.^[82] Diesen kleinen Nachteil muss man allerdings in Kauf nehmen, da Synchrotronlicht quasikontinuierlich ist und bei gepulstem Betrieb (10-100 Hz) der Pyrolysedüse zuviel Licht ungenutzt bleibt, was zu längeren Mittlungszeiten führt.

3.1.2 Pyrolysequelle für schwerflüchtige Substanzen

Die Variante im Arbeitskreis *Fischer* ist in der Abb. 3.1 (rechter Teil) dargestellt und zeigt den Quellenkopf einer Molekularstrahlapparatur in einer Explosionszeichnung. Das Edelstahl Gaszuleitungsrohr (6 mm) ist fest mit der Pinholehalterung verschweißt, die es ermöglicht Platinpinholes (z. B. *Plano A0309P* $\varnothing = 3.04$ mm, $h = 0.25$ mm) als Düse einzusetzen. Dies hat den Vorteil, dass je nach gewünschten Expansionsbedingungen verschieden große Öffnungsdurchmesser (50-100 μm) verwendet und einfach getauscht werden können. Das Pinhole liegt in einer Vertiefung (0.2 mm) und wird durch die Faceplate fest mit dem Aufsatz verbunden und abgedichtet (Anpressschrauben Pinhole). Pinhole-

halterung und Faceplate sind zusätzlich mit der Wasserkühlung verschraubt. Letztere dient gleichzeitig als Aufnahme für das Siliciumcarbidröhrchen (SiC), welches unter dem Markennamen HEXOLOY® bei *Saint-Gobain Ceramics* vertrieben wird ($\varnothing_{\text{innen}} = 1 \text{ mm}$, $l = 30\text{-}40 \text{ mm}$). Die Spannungsversorgung am Pyrolyseröhrchen wird über zwei Edelstahlelektroden gewährleistet, welche über SiC-Halbmonde mit dem SiC-Röhrchen verbunden sind und bei ca. 10 mm Abstand einen Widerstand von 15-30 Ω besitzen.

Bei sehr hohen Pyrolyseleistungen ($> 60 \text{ W}$) können Elektronen emittiert werden, die Störsignale im Elektronenkanal am TPEPICO-Detektor verursachen können. Um dieses Problem zu umgehen wurden zusätzlich Kunststoffhalterungen angebracht, auf denen Ablenkplatten aus Aluminium befestigt sind. Treten nun Störsignale auf, können die Elektronen durch Anlegen einer Hochspannung abgelenkt werden und erreichen die Detektionsregion nicht mehr.

Schwerflüchtige Substanzen können ebenfalls pyrolysiert werden. Hierzu wurde direkt hinter den Quellenkopf ein Probengefäß montiert (Abb. 3.1 linker Teil). Ein *DN 40 ISO-KF* Blindflansch, der ein Gaszu- und Ableitungsrohr enthält und durch zwei Widerstände beheizbar ist, bildet den Deckel des Probengefäßes. Das zugeleitete Gas wird über eine Glaskapillare durch den Vorläufer, der in ein Präparateglas gefüllt ist, geleitet und tritt danach wieder aus dem Probengefäß aus. Anschließend strömt das Gas/Vorläufergemisch durch den Quellenkopf. Das gesamte Probengefäß lässt sich beheizen und sorgt für einen genügend hohen Dampfdruck des Vorläufers und damit für stabile Messbedingungen. Abgedichtet werden der Deckel und das Probengefäß mittels O-Ring und einer Standardklemme für *DN 40 ISO-KF* Flansche. Diese Variante wurde bei den $\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}$ -Vorläufern, welche in Kapitel 4 diskutiert werden, verwendet.

3.1.3 Probengefäß für leichtflüchtige Vorläufer

Bei leichtflüchtigen Vorläufern genügt es, nur den Quellenkopf in die Vorkammer unmittelbar vor den Skimmer einzubauen und die Gaszuleitung direkt mit einem Probengefäß zu verbinden. Das Probengefäß wird hier bequem von außen an die Apparatur geschraubt. Hierzu wurde das in Abb. 3.2 dargestellte Glasgerät verwendet. Es enthält zwei Hähne mit denen der Gasfluss gesteuert werden kann. An beiden Hähnen befinden sich *Swagelok* (6 mm) auf VCO-Adapter, mit denen ein leichtes anbringen an die Vakuumapparatur gewähr-

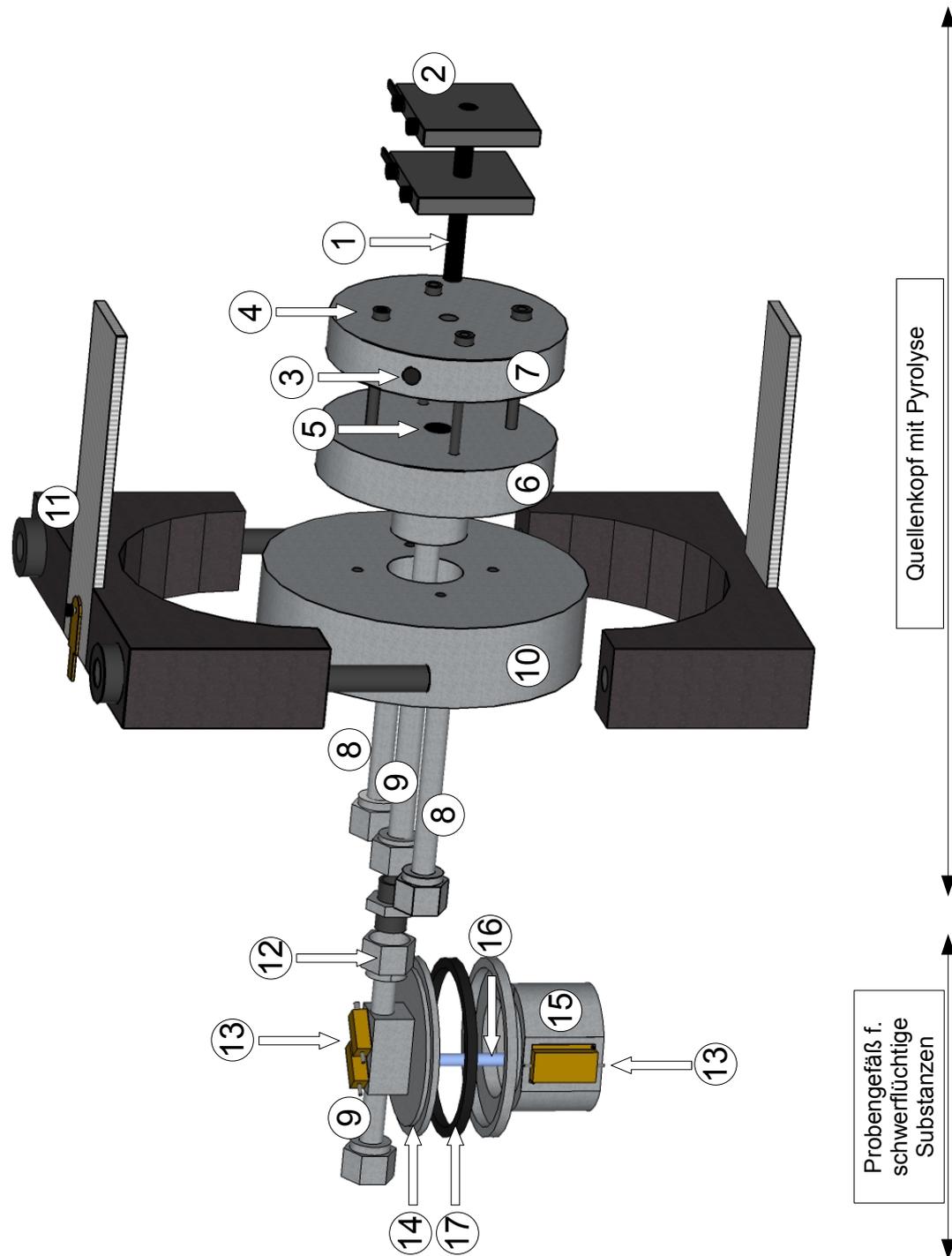


Abbildung 3.1: Pyrolysequelle für schwerflüchtige Verbindungen. Die gesamte Quelle wird unmittelbar vor dem Skimmer in die Vorkammer eingebaut. ① SiC-Röhrchen ② Edelstahl Elektroden & SiC-Halbmonde ③ Fixierschraube SiC-Röhrchen ④ Anpressschrauben Pinhole ⑤ Pinhole (50-100 μm) ⑥ Halterung Pinhole ⑦ Faceplate ⑧ Zu- und Ablauf Wasserkühlung ⑨ Gaszuleitung 6 mm Rohr ⑩ Wasserkühlung ⑪ Kunststoffhalterung & Ablenkelektroden ⑫ Swagelok Schraubkappe 6 mm ⑬ Heizwiderstand WH5 2R 75% & ATE RB25 10R ⑭ DN 40 ISO-KF Blindflansch ⑮ Probengefäß, Präparateglas und Temperaturfühler (Pt100) ⑯ Glaskapillare ⑰ O-Ring

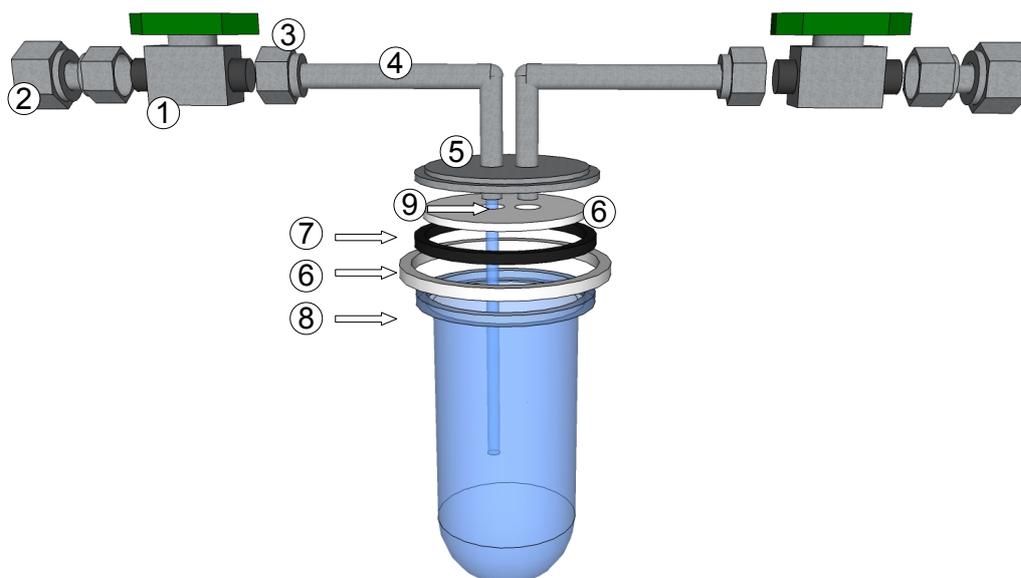


Abbildung 3.2: Das Glasprobengefäß wurde bei leichtflüchtigen Substanzen verwendet und diente bei deren Synthese gleichzeitig als Kühlfalle. ① Swagelok Hahn ② Swagelok 6 mm auf VCO-Adapter ③ Swagelok Schraubkappe 6 mm ④ Edelstahlrohr 6 mm ⑤ DN 40 ISO-KF Blindflansch ⑥ Teflonteil für O-Ring ⑦ O-Ring ⑧ Halbrunder Kleinflansch (geschlossen) ⑨ Glaskapillare

leistet wird. Beide Hähne sind mit 6 mm Rohren an einen Blindflansch (DN 40 ISO-KF) verschweißt. Die Gaszuleitung steht über eine Glaskapillare in direktem Kontakt mit dem Vorläufer. Wichtig sind die beiden Teflonteile, die innen bzw. außen um den O-Ring anliegen. Bei zu hohem Druck verhindern sie das Herausdrücken, bzw. bei zu niedrigem Druck das Hineinziehen des O-Rings. Das eigentliche Probengefäß ist ein halbrund geschlossener Kleinflansch (DN 40, *Quarzglas Heinrich*, Kleinflansch halbrund geschlossen), dessen Dichtflächen feuerpoliert sind. Zusammengehalten wird der Flansch durch eine Kunststoffklemme für Kleinflansche.

Möchte man luft- und feuchtigkeitsempfindliche Vorläufer synthetisieren ist es ratsam, dieses Glasprobengefäß direkt als Kühlfalle (bspw. in flüssigem Stickstoff) zu verwenden. Hierbei wird die Substanz direkt aus der Reaktionsmischung abdestilliert und im Glasgefäß einkondensiert. Bei der Synthese des Cyclopropenylidenvorläufer, 2-Chlorcyclopropen, wurde dieses Probengefäß verwendet (siehe Kapitel 5).

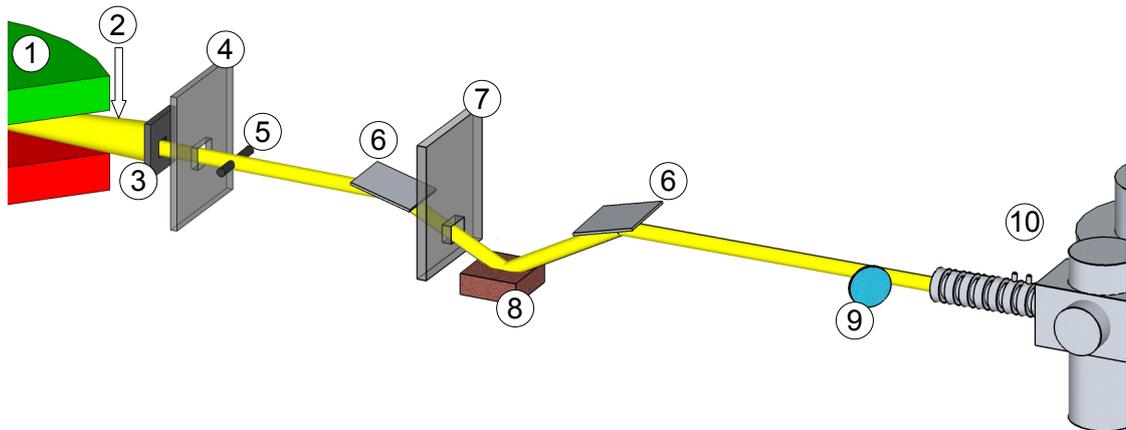


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der VUV-Beamline an der *Swiss Light Source*. ① X04DB Ablenkmagnet ② Strahlkegel ③ horizontaler- und vertikaler Slit ④ Bleiabschirmung ⑤ wassergekühlter Kupferstab ⑥ platinbeschichteter Kupferspiegel ⑦ Bleiabschirmung ⑧ Monochromator ⑨ ausklappbarer Spiegel ⑩ Gasfilter und Vakuummkammer des iPEPICO-Experiments, Exit-Slit und MgF_2 -Fenster

3.2 Aufbau der VUV-Beamline an der *Swiss Light Source*

Der genaue Aufbau der Beamline und die Funktionsweise des Datenaufzeichnungsschemas sind in mehreren Publikationen ausführlich niedergeschrieben.^[42,83,84] Jedoch soll in dieser Arbeit eine kurze Zusammenfassung gegeben werden.

3.2.1 Layout der Strahllinie

Im Speicherring an der *Swiss Light Source (SLS)* kreisen Elektronen mit einer Gesamtenergie von 2.4 GeV.^[84,85] Der Ringstrom wird bei 400 mA konstant gehalten, indem ständig Elektronen injiziert werden (*top-up* Modus). Verschiedene *insertion devices* stehen an der SLS zur Verfügung, um Synchrotronstrahlung in verschiedensten Energiebereichen zu erzeugen. Auf die Funktionsweise von Undulatoren, Wiggeln und Ablenkmagneten soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Der interessierte Leser sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.^[86,87] An der VUV-Beamline (siehe Abb. 3.3) wird die quasi-kontinuierliche Synchrotronstrahlung von einem Ablenkmagneten

(X04DB) bereitgestellt, dessen horizontale Emitanz 8 mrad beträgt. Die breite Emission, welche in der Ringebene emittiert wird, reicht von VUV- bis zur Röntgenstrahlung. Der Strahldurchmesser des breitbandigen Lichts wird mittels horizontaler und vertikaler Slits verkleinert und trifft auf einen wassergekühlten Kupferstab, der die Röntgenstrahlung aus der Strahlmitte abblockt. Dadurch kann der Verlust an VUV-Strahlung auf niedrigen 15 % gehalten werden. Ein platinbeschichteter Kupferspiegel kollimiert das Licht und schickt es im 78 ° Winkel (zur Senkrechten) auf ein optisches Gitter, das drehbar gelagert und für die Wellenlängenselektion (Monochromator) verantwortlich ist. Die gesamten Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem 600 Linien/mm Gitter (beugende Schicht: Si) durchgeführt, welches für einen Bereich von 5-15 eV optimiert wurde.¹ Ein weiterer Spiegel fokussiert das Licht in den Gasfilter oder auf einen ausklappbaren Spiegel, der den zweiten Arm der Strahllinie mit Licht versorgt.^[84]

Betrachtet man die Bragg-Gleichung (Gl. 3.1), so erkennt man, dass höherharmonisches Licht ($\lambda = \frac{\lambda_0}{m}$ $m \geq 2$) so gebeugt wird, dass es sich in der gleichen Richtung wie die Fundamentale fortpflanzt. In der Gl. 3.1 ist m die Ordnung, λ die Wellenlänge, d die Gitterkonstante und ϕ bzw. θ sind Scanwinkel (Drehwinkel des Monochromators) und die Winkelhalbierende zwischen den beiden Spiegeln und dem Monochromator (siehe Abb. 3.3).

$$m \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\phi \cdot \cos\theta \quad (3.1)$$

Aus genau diesem Grund verwendet man laminare Gitter, die rund 80 % der zweiten Ordnung absorbieren.^[84] Im Bereich der PEPICO-Technik genügt dies jedoch nicht, weshalb ein sogenannter Gasfilter zum Einsatz kommt. Der 90 cm lange Gasfilter an der SLS besteht aus 9 differentiell gepumpten Kammern, wobei an einer Kammer das Einlassventil für Edelgasgemische angebracht ($p_{\text{Edelgas}} = 30$ mbar) ist. Für Photonenenergien < 8 eV wurde eine Mischung aus Ar, Ne, Xe verwendet und für den Bereich von 8-15 eV Ar und Ne. Zusätzlich besteht die Möglichkeit ein Magnesiumfluoridfenster (undurchlässig > 11 eV) zu verwenden.

Der Exit-Slit ist exakt im Brennpunkt des Lichts im Gasfilter eingebaut und kann zwischen 110-1000 μm justiert werden. Die meisten Messungen wurden

¹Wahlweise steht für höhere Auflösungen ein 1200 Linien/mm Gitter zur Verfügung

bei vollständig geöffneten horizontalen Slits durchgeführt, wobei die Auflösung durch die Halbwertsbreite (FWHM) der 11s' und 12s' Autoionisierungslinien des Argons (in zweiter Ordnung) ermittelt wurde. Eine Photonenenergieauflösung von $\frac{E}{\Delta E} = 1500$ bei einem Photonenfluß von 10^{11} Ph/s (10 eV) konnte dadurch erreicht werden.^[42,84]

3.2.2 Vakuumkammer und Spektrometer

Experimente wurden in einer differentiell gepumpten Molekularstrahlapparatur durchgeführt, die im Anschluss kurz beschrieben wird. Die Vorkammer in Abb. 3.4 wird durch eine Turbomolekularpumpe (1250 L/s, Pfeiffer TPH 1201 UP) und eine Kryopumpe (5000 l/s, Leybold COOLVAC 5000 CL) evakuiert, wobei letztere eine Kapazität von bis zu 2000 L Argon hat und etwa zwei Wochen betrieben werden kann ohne regeneriert zu werden.^[42] An dieser Vorkammer ist ein Standardblindflansch (DN ISO K 240) geschraubt, welcher vier Schrauben zur Justage der x- und y-Richtung einer Molekularstrahlquelle besitzt. Diese Quelle enthält Durchführungen für Trägergas, Wasserkühlung und elektrische Anschlüsse und ist direkt mit der Pyrolysedüse verbunden, wie sie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurde. Schwerflüchtige Verbindungen können direkt im beheizbaren Probengefäß in die Vorkammer eingebaut (siehe Abb. 3.1) werden. Die Düse wird in ca. 10-30 mm Entfernung vor dem Skimmer (Öffnungsdurchmesser 1 mm, Beam Dynamics) angebracht. Das Pyrolysat tritt durch den Skimmer in die Hauptkammer ein, welche durch eine 1500 L/s Kryopumpe (Leybold, COOLVAC 1500 CL) und eine 500 L/s Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMH 521 YP) gepumpt wird. Zwei Rootspumpen bilden das Vorvakuum für die Pumpensysteme in den Kammern (Adixen ACP 28/40 G Series 2). Die Kryopumpen werden durch einen Kompressor (Leybold, COOLPAK 6000D) betrieben.

Das iPEPICO (*imaging Photoelectron Photoion Coincidence*) Spektrometer befindet sich in der Hauptkammer unmittelbar hinter dem Skimmer. Es handelt sich hierbei um eine Kombination aus *velocity map imaging* (VMI) Spektrometer und einem Wiley-McLaren Flugzeit Massenspektrometer.^[88,89] Die Ionen- bzw. Elektronenoptik kann wahlweise mit 40 oder 80 V/cm Feldern an der Ionisationsregion ($d = 11$ mm, $\varnothing_{\text{innen}} = 10$ mm) betrieben wird. Elektronen fliegen nach oben und werden nach einer 265 mm langen Röhre durch eine Imaging-Optik auf die Microchannelplates (MCP) einer *delay line* Anode (Ro-

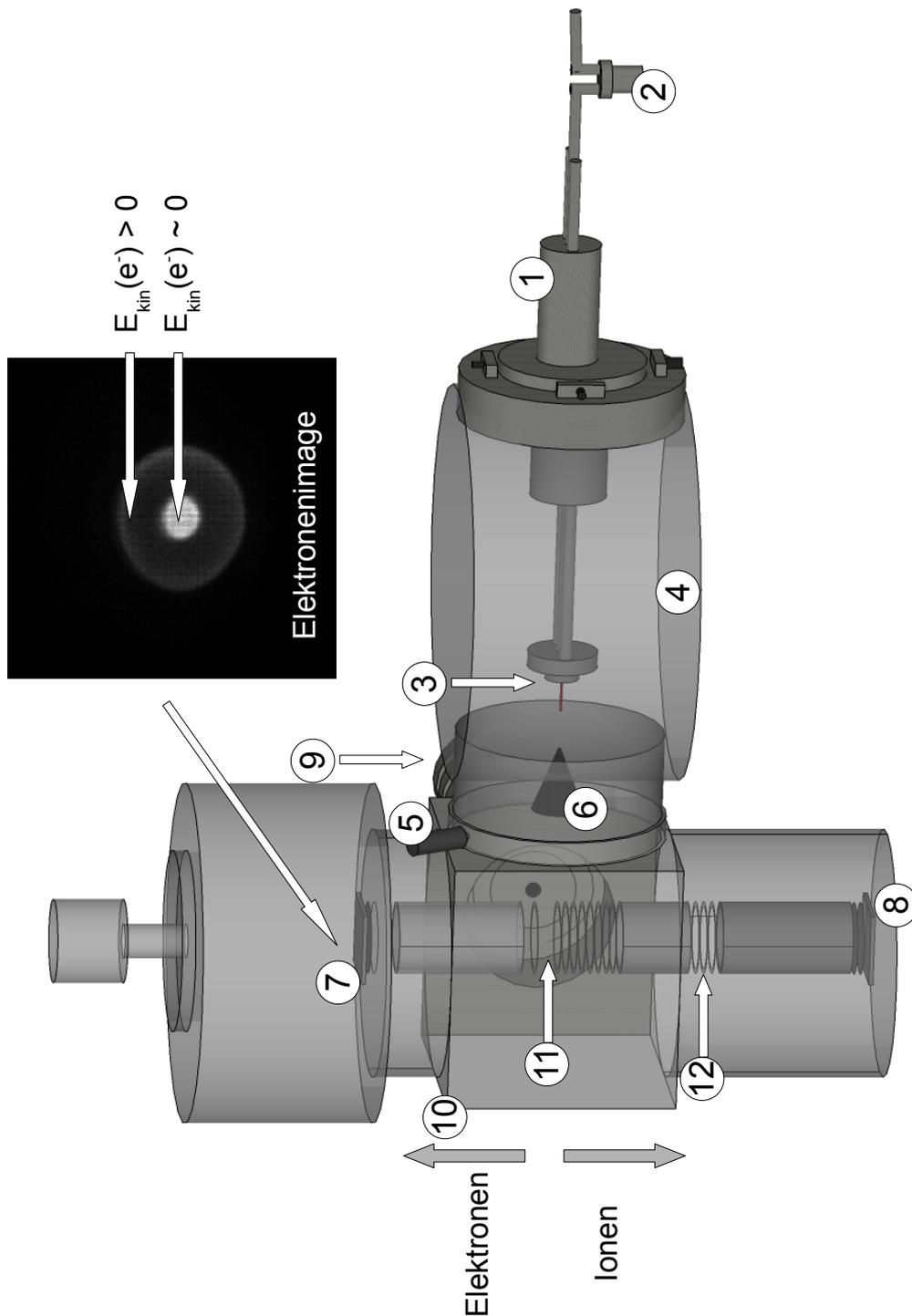


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Vakuumkammer an der VUV-Beamline der SLS (aus Übersichtlichkeitsgründen wurde auf die Darstellung von Turbo- und Kryopumpen verzichtet): ① Durchführungen und x,y-Justage ② Probengefäß ③ Pyrolysequelle ④ Vorkammer ⑤ Absperrventil zwischen Vor- und Hauptkammer ⑥ Skimmer ⑦ Delayline Anode für Elektronen (Roentdek DLD40) ⑧ MCP Ionendetektor (Jordan C-726) ⑨ Gasfilter ⑩ Hauptkammer ⑪ Ionisationsregion ⑫ Verzögerungselektroden

entdek DLD40, $\varnothing = 40$ mm) fokussiert.^[90–92] Schwellenelektronen haben durch diesen Aufbau nur eine maximale Ausdehnung von 1 mm auf dem positionsensitiven Detektor (PSD). In Abbildung 3.4 ist ein solches Elektronenimage dargestellt, es zeigt die Elektronen die dem $^2P_{1/2}$ -Zustand des Argonions zugeordnet werden als äußeren Ring und die Elektronen des $^2P_{3/2}$ im inneren Kreis ($E_{kin} \sim 0$, Schwellenelektronen). Leider ist dieses Signal durch kinetische Elektronen verunreinigt, die eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Detektormitte haben. Hierzu wird das gewichtete Elektronensignal außerhalb der Detektormitte ($E_{kin} > 0$) vom Signal der Detektormitte abgezogen. (siehe Abschnitt 2.3). Für alle Messungen in dieser Arbeit wurde ein konstantes Feld von 80 V/cm und eine Imaging-Optik-Spannung von 273 V verwendet.^[42] Ionen werden nach der ersten Beschleunigung (80 V/cm) innerhalb 10 mm auf -550 V weiter beschleunigt und am Ende einer 550 mm langen feldfreien Driftstrecke durch MCPs eines Detektors (Jordan C-726) nachgewiesen.^[42]

3.2.3 Datenaufzeichnung und elektronische Umsetzung

Das Schema für die Datenaufzeichnung beruht auf dem Multiple Start / Multiple Stop-Prinzip (MM), bei dem alle Ereignisse aufgezeichnet werden.^[42] Als Ereignis wird zum Beispiel ein Ion oder ein Elektron gewertet, das auf den jeweiligen Detektor auftrifft. Zwei große Vorteile hat dieses Datenaufzeichnungsprinzip: Erstens hat man einen gleichmäßigen Hintergrund durch falsche Koinzidenzen,² der leicht abgezogen werden kann. Zweitens kann man bei beliebig hohen Zählraten verlustfrei messen und hat ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis.^[83] Das gesamte Datenaufzeichnungssystem besteht aus einer Masterclock, die alle Ereignisse aufzeichnet und miteinander in Echtzeit korreliert. Dies funktioniert wie folgt:

Die Delayline Anode (DLA) gibt vier (x_1, x_2, y_1, y_2) Signale zum genauen Auftrittort des Elektrons aus, welche gemittelt werden und die Startzeit für das Ion vorgibt. Trifft nun ein Ion in einem gewissen Zeitfenster auf den Detektor, wird ein Stop-Signal erzeugt, das mit der Flugzeit (*time-of-flight*, tof) des Ions gleichzusetzen ist. Beide Ereignisse haben eine Zeitmarke, werden aber nicht unbedingt in chronologischer Ordnung (bei vielen Ereignissen pro Zeitintervall) ausgelesen. Deshalb müssen diese Ereignisse während der Messung

²Als falsche Koinzidenz bezeichnet man die Zuordnung eines Elektrons und eines Ions, die nicht aus dem gleichen Ionisationsevent herrühren.

in Echtzeit geordnet werden. Die Aufgabe übernimmt die Software der TDC-Karte³ (*time-to-digital Converter*) von *Roentdek* (*TDC8HP*).^[42] Besonders daran ist, dass die Karte ohne Trigger betrieben wird und so alle Ereignisse aufzeichnen kann (MM).

Im Gegensatz zum Single Start /Multiple Stop-Prinzip (SM) kann beim MM ein zweites Elektron einen weiteren Start erzeugen, der auf mehrere Stoppsignale wartet, was erst durch den triggerlosen Betrieb der TDC-Karte ermöglicht wird. Da das Elektronensignal besonders bei Einzelereignissen sehr gering ist, muss es natürlich noch verstärkt und vom Rauschen unterschieden werden (thresholding/discrimination). Ermöglicht wird dies durch den *ATR19* Verstärker von *Roentdek*.

Die Steuerung der Messapparatur erfolgt über das Programm *iPEPICO Measurement*, welches auf einem herkömmlichen Windows Computer ausgeführt werden kann und zusätzlich in das *EPICS beamline control system* integriert ist. Diese Anordnung erlaubt es Parameter wie z. B. Spannungen und Drücke während der Messung aufzuzeichnen.^[42]

3.3 Beschreibung der *DESIRS* Beamline am *Synchrotron Soleil*

Aufbau und Funktion einer VUV-Strahllinie (siehe Abb. 3.5) wurde schon ausführlich am Beispiel der *SLS* erklärt, weshalb die *DESIRS* Beamline am *Synchrotron Soleil* nur kurz beschrieben werden soll.^[41,93] Der Undulator (*OPHELIE 2*) erzeugt die VUV-Strahlung und sendet sie zu einem *normal-incidence* Monochromator (fokale Länge 6.65 m), der mit vier verschiedenen Gittern ausgestattet ist.^[94,95] Für alle Projekte wurde das 200 Linien/mm Gitter verwendet und ein Exit-Slit von 100 μm , was bei 9 eV eine Photonenenergieauflösung von 5 meV ermöglicht. Zwischen Monochromator und Undulator befindet sich noch ein Gasfilter, der mit Argon bei $p = 0.25$ mbar betrieben wird und die höherharmonische Undulatorstrahlung herausfiltert.^[96] Nach dem Gasfilter wird das Licht über den Exit-Slit direkt in die Vakuumkammer (*SAPHIRS*) geleitet. Letztere beinhaltet das *DELICIOUS II* Setup, welches aus einem VMI-Elektronen (PSD)- und einem Wiley-McLaren TOF-Spektrometer besteht.^[40,41]

³Typischerweise ermitteln TDCs die Ankunftszeiten für jedes eingehende Signal.

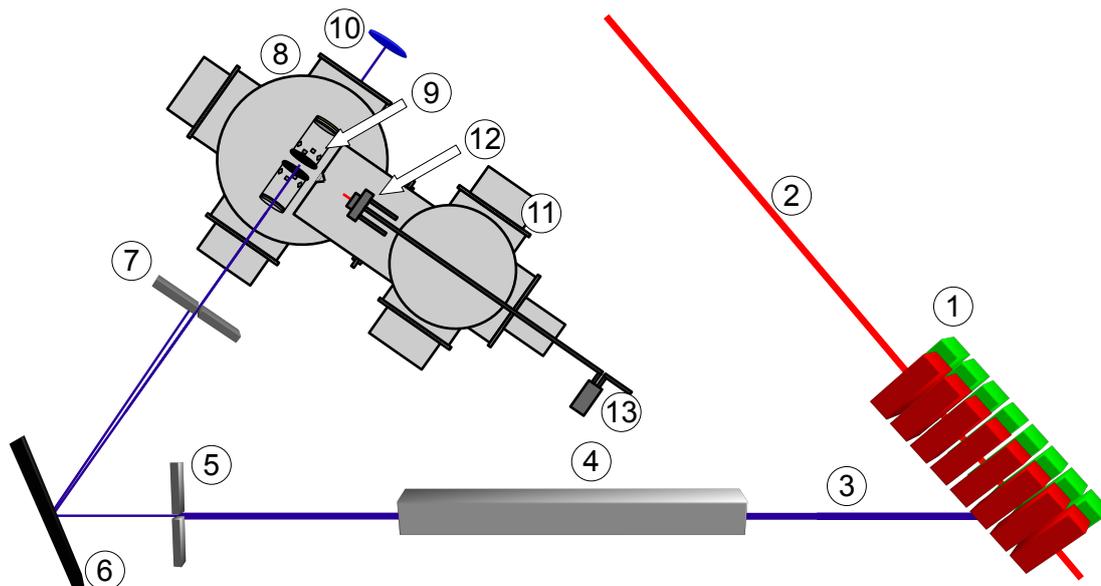


Abbildung 3.5: Draufsicht der DESIRS Beamline am *Synchrotron Soleil* in Frankreich. Die Vakuumkammer ist gedreht dargestellt. ① Undulator *OPHELIE2* ② Elektronenstrahl ③ Photonenstrahl ④ Gasfilter ⑤ Entrance-Slit ⑥ Monochromator (*normal incidence*) ⑦ Exit-Slit ⑧ Hauptkammer ⑨ Spektrometer *DELICIOUS II* ⑩ Photodiode (*AVUV-100 / IRD*) ⑪ Vorkammer ⑫ wassergekühlte Pyrolysedüse ⑬ Probengefäß

Verschiedene Extraktionsfelder können gewählt werden um die Auflösung im Elektronenspektrometer zu erhöhen. In dieser Arbeit wurden entweder Felder von 95 oder 19 V/cm verwendet um die Schwellenelektronen besser von den kinetischen zu diskriminieren.

Durch Umpolung des Abzugsfeldes können Ionen auf dem positionssensitiven Detektor (PSD) abgebildet werden, womit man sowohl die Flugzeit als auch die kinetische Energieverteilung von Ionen ermitteln kann. Besonders bei der dissoziativen Photoionisation von Molekülen ist diese Detektionsmöglichkeit eine wichtige Informationsquelle.

Bei Undulatorbeamlines spielt der Photonenfluß eine wichtige Rolle, da er nicht im gesamten Energiebereich konstant ist. Eine *AXUV-100* Photodiode von *IRD* misst die VUV-Intensität während der Messung, mit der die Messdaten nach dem Experiment normalisiert werden. Die Beamline stellt einen durchschnittlichen Photonenfluß von ungefähr 10^{12} Ph/s im Bereich von 8 bis 12 eV und eine Auflösung von $\frac{E}{\Delta E} = 1800$ (bei 9 eV) zur Verfügung.

4 C₉H₇-Radikale

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden drei Radikale mit der Summenformel C₉H₇ untersucht. Hierbei handelt es sich um das Indenyl- (Ind), das 1-Phenylpropargyl- (1PPR) und das 3-Phenylpropargylradikal (3PPR). Abbildung 4.1 zeigt, dass die untersuchten Radikale durch einen homolytischen Bindungsbruch der C-Br-Bindung gebildet werden. Die Motivation hinter diesem Projekt ist die Frage, ob man die drei C₉H₇-Isomere anhand ihrer Ionisierungsenergie unterscheiden kann.

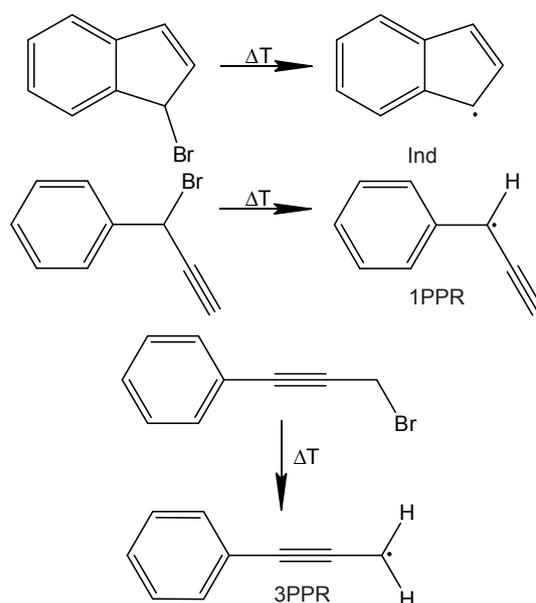


Abbildung 4.1: Die C₉H₇-Radikale werden durch die Pyrolyse von bromierten Vorläufern synthetisiert. 1-Indenylbromid (IndBr) 1,1-Bromphenylpropin (1PPBr) und 1,3-Bromphenylpropin (3PPBr) wurden selbst synthetisiert.

4.1 Stand der Forschung

Phenylradikale können in Flammen durch die Dimerisierung von zwei Propargylradikalen (C₃H₃) und anschließender Wasserstoffabstraktion (Kühlung) entstehen. Lagert sich ein weiteres C₃H₃ an, bilden sich C₉H₇-Radikale unter erneuter Eliminierung von Wasserstoff.^[5,97,98] Untersuchungen von Benzol/O₂/Ar-Flammen mittels Photoionisationsmassenspektrometrie (PIMS) mit VUV-Synchrotronstrahlung wiesen eine C₉H₇-Spezies mit einer IE von 7.52 eV nach. Vergleiche mit Rechnungen ließen auf das Indenylradikal (Ind) vermuten.^[99] Dieser Wert steht aber im Kontrast zu einer früheren Ionisationsstudie, wo mittels Elektronenstoßionisation (EI) eine Ionisierungsenergie von 8.35 eV ermittelt wurde.^[100] In dieser Studie wurde das Ind allerdings direkt durch Pyrolyse von 1-Indenylbromid und 1-Methoxynaphthalin dargestellt. Weitere spektroskopische Untersuchungen am Indenylradikal sind kaum bekannt. Es wurde nur ein Emissions- und Anregungsspektrum in einer 3-Methylhexanmatrix aufgenommen, wobei der Bandenursprung bei ca. 415 nm liegt und eine deutliche Progression erkennbar ist. Erzeugt wurde das Radikal durch UV-Bestrahlung von Inden.^[101]

Ebenfalls wenig spektroskopische Daten sind von den beiden Phenylpropargylradikalen bekannt. Das 3PPR wurde in einer Argonmatrix entdeckt. Dabei wurde eine Mischung aus Ar und Phenylpropin, auf einer 20 K Saphirplatte abgedehnt, die zusätzlich eine Mischung aus Ar und Wasserstoffatomen enthält.^[102] Nach Bestrahlung mit einer breitbandigen Lichtquelle tauchten Banden bei 303 und 363 nm auf, die dem 3PPR zugeordnet wurden. Das Auftreten dieser Banden wurde durch H-Abstraktion an der CH₃-Gruppe des Phenylpropins erklärt. Zusätzlich wurden ESR-Spektren (Elektronenspinresonanz) von *Kochi* und *Kruscic* aufgenommen und die Aufspaltungen der H-Atome im aromatischen Ring gemessen.^[103]

Berechnungen am 3-Phenylpropargylkation ergaben, dass sich die Wasserstoffatome des Propargylrestes in der Phenylringebene befinden und eine Rotationsbarriere von etwa 20 kcal/mol existiert.^[104] Des Weiteren führt die Beteiligung der Allenstruktur zu einer quinoiden Verzerrung des Phenylrings.^[105] Im Rahmen einer kürzlich erschienenen Aziditätsstudie wurde die Ionen-Molekülreaktion zwischen 3-Phenylpropargylkationen - erzeugt aus 3-Phenyl-2-propin-1-ol durch 70 eV Elektronenstoßionisation (EI) - und Pyridin unter-

sucht. Fast ausschließlich das Addukt aus 3PPR und Pyridin wurde in dieser Arbeit identifiziert. Interessanterweise wurde in dieser Arbeit auch $C_7H_5^+$ entdeckt, das den Autoren zu Folge durch Fragmentation von $3PP^+$ entsteht.^[106] Diese Information könnte für Studien der dissoziativen Ionisation des 3PPRs von nutzen sein.

1PPR wurden bei Entladungsexperimenten an Benzol durch *Reilly et al.* entdeckt und durch Kontrollexperimente mit 3-Phenyl-3-propin anhand des elektronischen Spektrums bzw. durch Rechnungen identifiziert.^[107,108] Diese elektronische Anregung ist eine Kombination aus HOMO - LUMO und HOMO-1 - HOMO - Übergängen. Die Autoren konnten mehr als die Hälfte der 42 Normalmoden im Grund- und angeregten Zustand anhand des SVLV-Spektrums (*single vibronic level fluorescence*) zuordnen.^[108] *Reilly et al.* konnten die IE in einem Bereich von 5.1 bis 7.3 eV experimentell eingrenzen und ermittelten einen theoretischen Wert von 6.8 eV.^[107]

Die unvollständigen und widersprüchlichen Daten über die Photoionisierung der drei C_9H_7 -Radikale motivierte uns die folgende Studie durchzuführen. Außerdem sind genaue Daten besonders für die Verbrennungsforschung wichtig, da eine Unterscheidung von reaktiven Zwischenstufen mit der gleichen Summenformel zur Aufklärung von Verbrennungsprozessen beitragen kann. Deshalb stand auch die Frage im Vordergrund, ob die drei Radikale anhand ihrer Ionisierungsenergie unterschieden werden können.

4.2 Ionisation mit VUV-Synchrotronstrahlung

Die Studie zur Photoionisation der drei C_9H_7 -Radikale wurde an der VUV-Beamline der *Swiss Light Source* am *Paul Scherrer Institut* durchgeführt. Als Detektionsmethode wurde die TPEPICO-Technik angewandt, wobei die Radikale aus den jeweiligen bromierten Vorläufern durch Pyrolyse erzeugt wurden.

4.2.1 Massenspektren

Um eine saubere Erzeugung der C_9H_7 -Radikale zu gewährleisten, wurden zu Beginn einer jeden Messreihe Massenspektren aufgezeichnet. Als Vorläufer wurden jeweils Verbindungen verwendet, die am Radikalzentrum ein Brom-

tom besitzen. Ind wurde aus 1-Indenylbromid (IndBr) durch Pyrolyse hergestellt. 3,3-Bromphenylpropin (1PPBr) und 3,1-Bromphenylpropin (3PPBr) dienen als Vorläufer von 1PPR und 3PPR.

Da alle drei Radikale bzw. Vorläufer die gleiche Masse besitzen, sollen anschließend zwar Massenspektren gezeigt werden, aber nur anhand des Indenyl/1-Indenylbromids diskutiert werden. Abbildung 4.2 A/B zeigt die pyrolytische Zersetzung von Indenylbromid zum Indenylradikal. Die Massenspektren wurden bei einer Photonenenergie von 8.5 eV und einer Mittlungszeit von 120 s aufgezeichnet. Das Massenspektrum (B) in der Grafik zeigt den Vorläufer 1-Indenylbromid (IndBr) bei deaktivierter Pyrolyse. Der Doppelpeak ($m/z = 194 / 196$) ist durch das Bromisotopenmuster von 50.7 % (⁷⁹Br) und 49.3 % (⁸¹Br) zu erklären.^[109] Zu beachten ist, dass bei dieser Photonenenergie keine dissoziative Photoionisation des Vorläufers zu beobachten ist. Bei aktiver Pyrolyse (A) verschwindet das IndBr fast vollständig und ein Peak bei $m/z = 115$ erscheint, der dem Indenylradikal (Ind) zugeordnet werden kann. Damit konnte gezeigt werden, dass IndBr ein effizienter Vorläufer für die pyrolytische Erzeugung von Ind ist.

Aber auch die anderen beiden Vorläufer 3- (C/D) und 1PPBr (E/F) eignen sich gut um das gewünschte Radikal (3- und 1PPR) in guter Ausbeute darzustellen (siehe Abb. 4.2 C-F). Obwohl die dissoziative Photoionisation (DPI) der Vorläufer bei diesen Photonenenergien keine Rolle spielte, sollte sie für den höherenergetischen Bereich ebenfalls untersucht werden.

4.2.2 Dissoziative Photoionisation der Vorläufer

Um verlässliche Aussagen über die Ionisation von reaktiven Spezies treffen zu können musste die Photoionisation und dissoziative Photoionisation (DPI) der Vorläufer eingehend studiert werden. So können beispielsweise Banden, die durch DPI des Vorläufers entstehen, fälschlicherweise dem Radikal zugeordnet werden. Die drei C₉H₇Br-Vorläufer verlieren bei höheren Photonenenergien und deaktivierter Pyrolyse ein Bromatom und bilden Kationen mit der Masse 115. Diese Kationen resultieren aus einem dissoziativen Prozess und nicht aus Ionisation der Radikale.

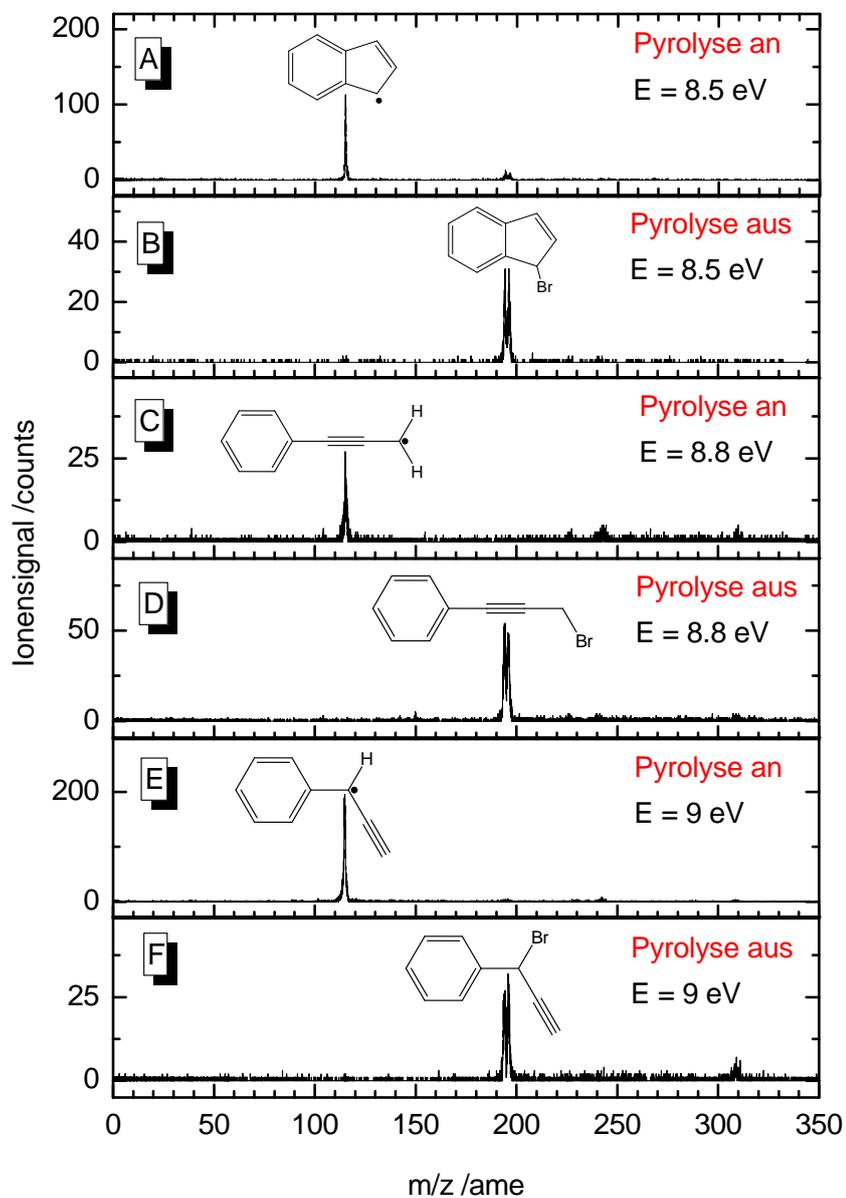


Abbildung 4.2: Die Massenspektren zeigen die pyrolytische Erzeugung der C_9H_7 -Radikale aus ihren bromierten Vorläufern.

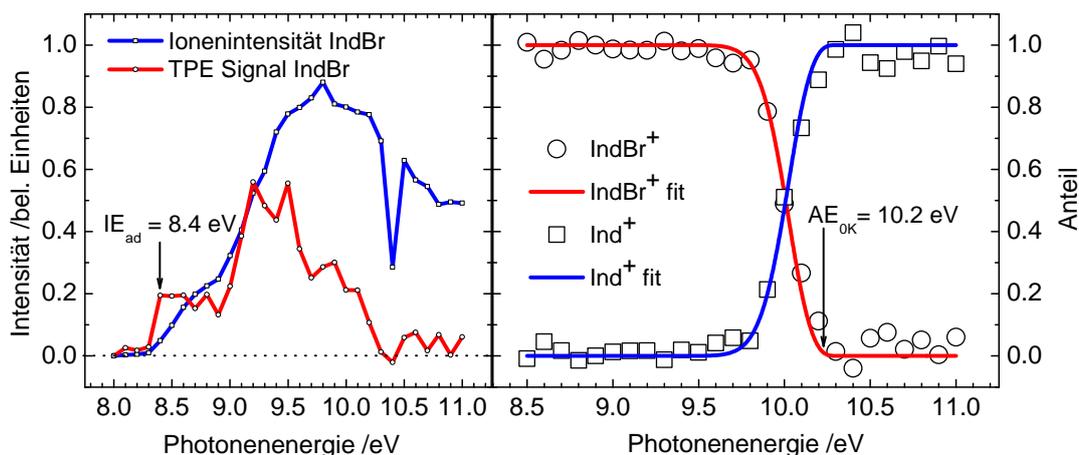


Abbildung 4.3: Abgebildet ist die Ionenstromkurve bzw. das massenselektive Schwellenphotoelektronensignal von IndBr als Funktion der Photonenergie (links). Die IE_{ad} des Vorläufers lässt sich zu 8.4 eV bestimmen. Bei Energien ab 9.7 eV zerfällt IndBr in Ind^+ durch dissoziative Photoionisation. Die Modellierung des Breakdowndiagramms resultiert in einer $AE_{OK}(IndBr/Ind^+) = 10.2$ eV.

1- Indenylbromid

Im ersten Teil dieses Abschnitts soll das IndBr genau untersucht werden. Dazu wurden Ionenstromkurven bzw. TPE-Spektren in Koinzidenz mit den zugehörigen Ionen aufgezeichnet. Abbildung 4.3 (links) zeigt die Ionenintensität und das TPE-Signal von IndBr als Funktion der Photonenergie. Die Ionenstromkurven (rote Linie, links) ist allerdings nur schwer zu deuten und zeigt keine besonderen Features. Beim Betrachten des TPE-Signals fällt jedoch eine Stufe bei 8.4 eV auf, welche mit der Schwelle zur Ionisierung des Vorläufers in Verbindung gebracht werden kann. Somit lässt sich eine IE_{ad} von 8.4 eV bestimmen.

Massenspektren oberhalb von 9.7 eV zeigen, dass IndBr bei VUV-Lichteinwirkung nach folgendem Mechanismus zerfällt:



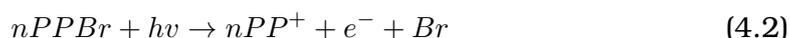
Für die Untersuchung der dissoziativen Photoionisation des Vorläufers bedient man sich am besten einem Breakdowndiagramm. Hier ist das Verhält-

nis des Muttermolekülions (IndBr^+) und des Tochtermolekülions (Ind^+) gegen die Photonenenergie aufgetragen. Dazu verwendet man die massenselektive TPE-Signalintensität des Fragments bzw. des Vorläufers und teilt sie durch die Summe aus Fragment und Vorläufer.

In Abbildung 4.3 (rechts) ist das zugehörige Breakdowndiagramm dargestellt (Schrittweite 0.1 eV mit 120 s Mittlungszeit pro Punkt). Ab etwa 9.7 eV beginnt das Tochtersignal zu steigen, während der Kreuzungspunkt bei 10 eV erreicht wird. Um die Auftrittsenergie bei 0 K (AE_{0K}) zu ermitteln, modelliert man das Breakdowndiagramm, wie es im Abschnitt 2.4 bereits beschrieben wurde. Das Verschwinden der Muttermasse reflektiert die AE_{0K} . Somit lässt sich die AE_{0K} zu 10.2 eV bestimmen. Die beste Übereinstimmung des Modells mit den Messwerten wurde bei einer Temperatur von 300 K gefunden. Diese Prozedur kann nur angewandt werden, wenn die Dissoziation schnell abläuft und kein kinetischer Shift im Massenspektrum zu beobachten ist. Breite und asymmetrische Massenpeaks sind ein Indiz für diesen Effekt, da die Mutterionen während der ersten Beschleunigung dissoziieren. Nur bei niedrigen Photonenenergien und in geringem Ausmaß wurde dieses Phänomen beobachtet, weshalb der kinetische Shift im Modell nicht berücksichtigt wurde.

1- und 3-Phenylpropargylbromid

Auch bei diesen Radikalvorläufern ist es unerlässlich die Auftrittsenergie der Fragmentionen aus den Vorläufern zu kennen, da beide ähnlich wie IndBr ein Brom durch dissoziative Photoionisation verlieren und ebenfalls zu Kationen mit der Masse 115 zerfallen können. Beide Vorläufer fragmentieren nach der folgenden Gleichung, wobei $n = 1,3$ ist:



Leider konnte aufgrund von sehr niedrigen Dampfdrücken bei beiden Phenylpropargylvorläufern kein TPE-Spektrum und damit auch kein Breakdowndiagramm aufgezeichnet werden. Die Auftrittsenergien der Fragmentionen aus 1- und 3PPBr verstehen sich deshalb nur als ungefähre Werte und sind nicht zu verwechseln mit der AE_{0K} . Abbildung 4.4 zeigt Ionenstromkurven von $3PPBr^+$ und $3PP^+$. Die Ionisierung des Vorläufers setzt schon bei ca. 8.5 eV ein, während die DPI bei ca. 9.8 eV beginnt. Wie bereits im methodischen Teil be-

schrieben, ist es nicht trivial aus Ionenstromkurven Werte für die IE_{ad} bzw. AE zu extrahieren. Solche Kurven lassen sich jedoch simulieren indem man eine thermische Energieverteilung $P(E)$ des neutralen Moleküls mit einer linearen Funktion $Y(h\nu)$ faltet.^[110,111]

$$Y(h\nu) = A_1(h\nu - E_T) \quad (4.3)$$

$$I(h\nu) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} Y(h\nu)P(\varepsilon - h\nu) d\varepsilon \quad (4.4)$$

$$\varepsilon_0 = E_T \text{ für } h\nu < E_T \quad (4.5)$$

$$\varepsilon_0 = h\nu \text{ für } h\nu > E_T \quad (4.6)$$

$I(h\nu)$ in Gleichung 4.4 beschreibt die Fitfunktionen, die an das Ionensignal angepasst wird und als Parameter E_T ausgibt, welcher entweder die Ionisierungsenergie oder die Auftrettsenergie ist. Die $P(E)$ kann nach den Methoden in Abschnitt 2.4 berechnet werden. Somit ergibt sich für das 3PPBr eine IE_{ad} von 8.6 eV und eine AE(3PPBr/3PP⁺) = 9.8 eV.

Zum Schluss wurde noch die DPI von 1PPBr untersucht, welche in Abbildung 4.5 dargestellt ist. Für den 1PPBr Vorläufer lässt sich eine ähnliche IE_{ad} von 8.5 eV bestimmen, während die dissoziative Photoionisation bei 9.2 eV einsetzt und die AE durch die bereits erwähnte Fitprozedur zu 9.3 eV bestimmt werden konnte.

Diskussion

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die adiabatischen Ionisierungsenergien aller drei Vorläufer kaum unterscheiden, da alle bei ca. 8.5 eV liegen. Die Werte für die Auftrettsenergie sind jedoch stark verschieden, was auf eine unterschiedliche Stabilität der C-Br-Bindung im Kation hindeutet. Die Berechnung der C-Br-Bindungsenergie im Kation erfolgt nach dem Schema in Abb. 4.6, wenn die AE_{OK} und die IE_{ad} bekannt sind. Dies setzt allerdings voraus,

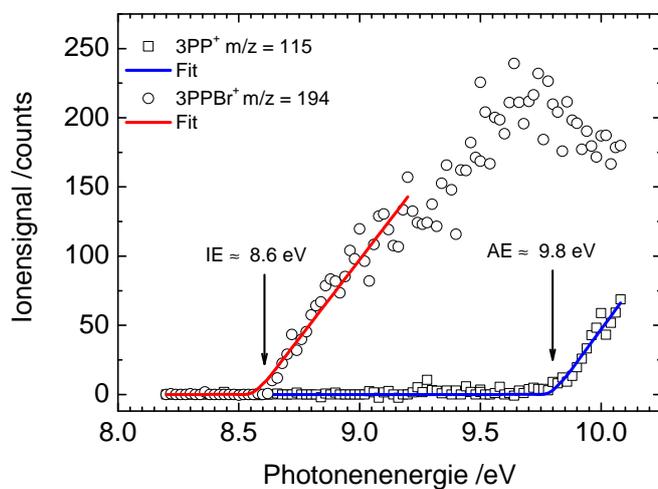


Abbildung 4.4: Ionenstromkurven von 3PPBr⁺ und 3PP⁺: Die Ionisierungs- und Auftrittsenergie wurde zu 8.6 und 9.8 eV bestimmt.

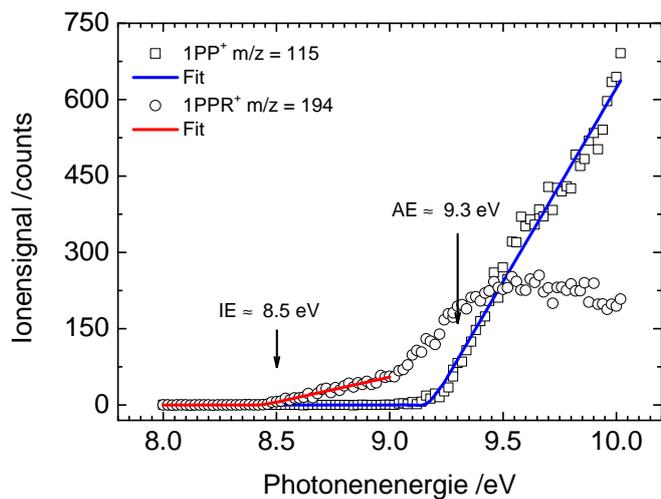


Abbildung 4.5: Ionenstromkurven von 1PPBr⁺ und seines Fragmentions 1PP⁺.

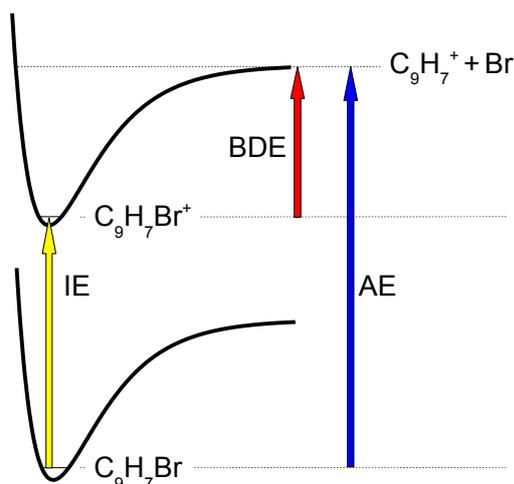


Abbildung 4.6: Schema zur Berechnung der Bindungsenergie (BDE) im Kation. Es wurde eine barrierelose Reaktion angenommen.

dass entlang dieser Koordinate keine Rückbarriere besteht, anderenfalls würde man nur die Aktivierungsenergie zur Bindungsspaltung berechnen.

Es ergibt sich nun für die C-Br-Bindungsenergie im Kation ein Wert von 1.8 eV für das IndBr⁺ ($BDE = AE_{OK} - IE_{ad}$). Bei beiden Phenylpropargylvorläufern konnten keine genauen AE_{OK} ermittelt werden, da für Breakdowndiagramme das Signal zu schwach war. Aus den vorliegenden Daten können ungefähre Bindungsenergien von 1.2 und 0.7 eV für 3- und 1PPBr⁺ ermittelt werden. Zusammengefasst sind die Auftrittsenergien in Tabelle 4.1. Die berechneten Daten sind ebenfalls in dieser Tabelle dargestellt. Insbesondere die theoretischen Auftrittsenergien weichen von den gemessenen Werten ab, was auf eventuelle Rückbarrieren oder den kinetischen Shift zurückgeführt werden könnte. Um diese Effekte genauer zu untersuchen bedarf es allerdings erheblich mehr experimentellen und rechnerischen Aufwand und soll deshalb hier nicht weiter verfolgt werden.

4.2.3 Photoionisation der Radikale

Da die Schwellen für die DPI der Vorläufermoleküle bekannt sind, kann nun mit der Untersuchung der Photoionisation der Radikale begonnen werden. Hierzu wurden die drei Radikale aus den Vorläufern pyrolytisch erzeugt (siehe

| | Ind ⁺ / IndBr | 3PP ⁺ / 3PPBr | 1PP ⁺ / 1PPBr |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| IE _{ad,exp.} [eV] | 8.4 | 8.6 | 8.5 |
| AE _{exp.} [eV] | 10.2 | 9.8 | 9.3 |
| BDE(C-Br) _{exp.} [eV] | 1.8 | 1.2 | 0.7 |
| IE _{ad,calc.} [eV] | 8.09 | 8.27 | 8.65 |
| AE _{calc.} [eV] | 9.37 | 9.21 | 8.86 |
| BDE(C-Br) _{calc.} [eV] | 1.28 | 0.93 | 0.22 |

Tabelle 4.1: Experimentelle Ionisierungs- und Auftrettsenergien der C₉H₇Br-Isomere. Die errechneten Bindungsenergien und theoretische Werte sind ebenfalls aufgelistet.

Abb. 4.1). Dabei wurde eine möglichst vollständige Konversion zum Radikal angestrebt.

Indenylradikal

Erstmals untersucht wurde das Indenylradikal von *Pottie et al.* im Jahre 1963, dabei wurde eine Ionisierungsenergie von 8.35 eV durch Ionenstromkurven unter Anwendung der EI-Technik ermittelt.^[100] Dieser Wert steht im Kontrast zu den Messungen der Gruppe um *Qi*, die 7.52 eV als IE_{ad} angeben.^[99] Um Klarheit zu schaffen wurde von Ind ein Schwellenphotoelektronenspektrum aufgezeichnet, welches in Abb. 4.7 dargestellt ist.

Das massenselektive TPE-Spektrum zeigt einen scharfen Peak bei 7.53 eV. Des Weiteren wird eine schwach ausgeprägte Bande im Bereich von ca. 7.6 eV und eine Progression ab 8.1 eV beobachtet. Der genannte Peak bei 7.53 eV kann der adiabatischen Ionisierungsenergie zugeordnet werden, wobei ein Fehler von 0.02 eV, gemessen an der Halbwertsbreite des Peaks (23 meV), angenommen werden kann. Im Vergleich zu der gemessenen Autoionisationslinie von Argon (11s') bei 7.88 eV (2. Ordnung) ist die Breite des Übergangs weder auf die Photonenenergieauflösung (5 meV) noch auf die Elektronenenergieauflösung (5 meV) zurückzuführen. Es lässt sich deshalb vermuten, dass in der Probe durch die Pyrolyse und den kontinuierlichen Molekularstrahl keine effiziente Kühlung stattfindet, weshalb sowohl Sequenz- als auch heiße Banden im Spektrum zu beobachten sind. Darüber hinaus tragen auch die Rotationsübergänge, die nicht auflösbar sind, zur Breite des 0-0-Übergangs bei. Der

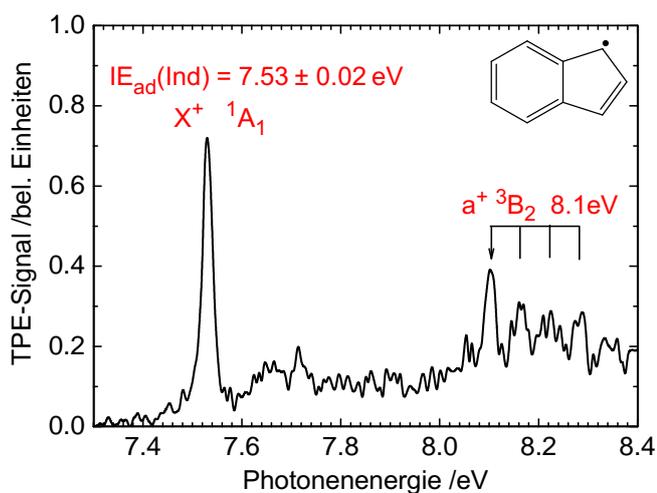


Abbildung 4.7: TPES des Indenylradikals. Das Spektrum zeigt einen scharfen Peak bei 7.53 eV, welcher mit der IE_{ad} gleichzusetzen ist und eine Schwingungsprogression ab 8.1 eV.

Peak bei 7.53 eV deutet auf sehr günstige Franck-Condon Faktoren für den 0-0-Übergang hin. Da keine weiteren intensiven Peaks (im niederenergetischen Bereich) auftauchen, verläuft die Ionisierung ohne ausgeprägte Geometrieänderung ab.

Die breite Bande bei etwa 7.7 eV deutet auf eine schwache Vibrationsanregung im Kation hin, auf die später noch genauer eingegangen wird. Ab 8.1 eV zeichnen sich deutlich Schwingungsprogressionen mit mehreren Peaks im Abstand von 61 meV ab, welche allerdings nicht mehr zum Kationengrundzustand gehören, da sie bei zu hohen Energien auftreten. Eine C-H-Streckschwingung wäre z. B. im Bereich von 3000 cm^{-1} (0.38 eV) zu erwarten. Es muss sich also hier um einen angeregten Zustand im Kation handeln, der durch Ionisation des Radikals zugänglich ist. Einfach gesagt, es wird nicht aus dem HOMO ionisiert, sondern aus einem niedriger liegenden Orbital.

Phenylpropargylradikale

Ähnlich wie das Indenylradikal lässt sich das 3PPR auch aus dem bromierten Vorläufer durch Pyrolyse herstellen (siehe Abb. 4.2). Das zugehörige TPES und die Ionenstromkurve werden in Abb. 4.8 gezeigt.

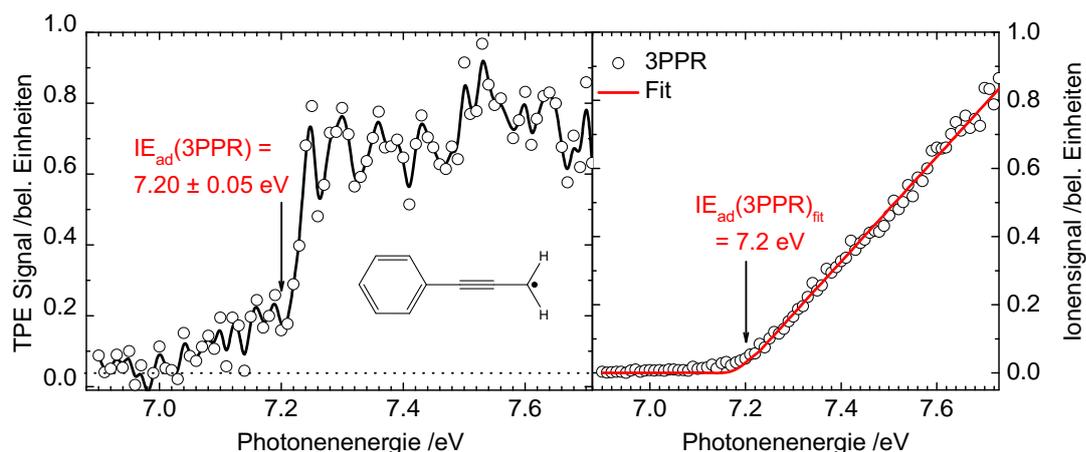


Abbildung 4.8: TPES und PIE-Kurve des 3-Phenylpropargylradikals. Die IE_{ad} wurde zu 7.20 ± 0.05 eV mit Hilfe des TPES bestimmt. Der rechte Graph zeigt die Ionenstromkurve (PIE). Der Fit des Ionensignal ergibt ebenfalls einen Wert von 7.2 eV.

Im TPE-Spektrum (links) fallen drei Abschnitte besonders auf. Der gemäßigte Anstieg von 6.8 - 7.2 eV, der Sprung bei 7.2 eV und anschließend das fast konstant bleibende Schwellenelektronensignal. Aufgrund der doch erheblichen Einwirkung der Pyrolyse, die das Radikal offensichtlich stark aufwärmt, treten heiße Banden und Sequenzbanden auf, die für den flachen Anstieg im ersten Teil des Spektrum (< 7.2 eV) verantwortlich sind. Der sprunghafte Anstieg des Signals bei 7.20 eV lässt sich der adiabatischen Ionisierungsenergie zuweisen. Das anschließend konstant bleibende Signal kann man durch eine leichte Geometrieänderung deuten, die das Auftreten von mehreren niederfrequenten Moden zur Folge hat. Im TPE-Spektrum geht das Signal durch die resonante Besetzung dieser Schwingungen im Kation nicht auf Null zurück.

Das rechte Spektrum (Abb. 4.2) stellt die Ionenstromkurve von 3PPR dar, in welcher durch die Fitfunktion (siehe Kapitel 4.2.2) eine IE_{ad} von 7.2 eV ermittelt wurde. Ein genauere Wert als im TPES kann aber auch durch diese Prozedur nicht erzielt werden. Für die Anpassung wurde eine thermische Energieverteilung (TED) von 150 K angenommen. Der Versuch eine höhere Temperatur in der Fitprozedur zu wählen resultierte in einer nicht zufriedenstellenden Anpassung.

Für das 1-Phenylpropargylradikal (1PPR) konnte aufgrund des geringen Dampf-

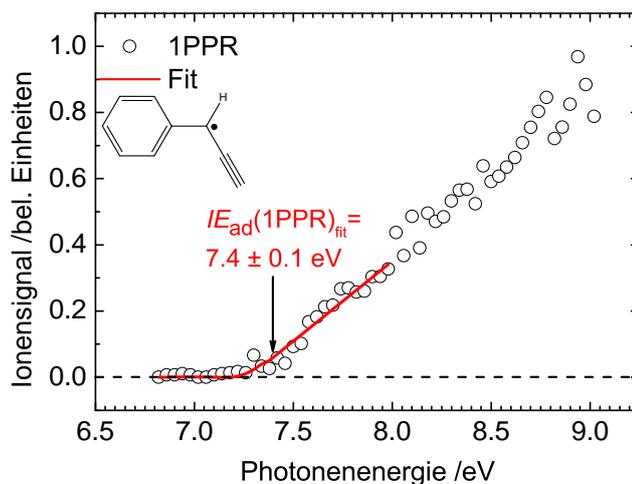


Abbildung 4.9: PIE-Kurve des 1PPRs. Die IE_{ad} wurde zu 7.4 eV bestimmt, wobei ein Fehler von 100 meV angenommen wurde.

drucks des Vorläufers (1PPBr) und die damit verbundenen wenigen Schwellenelektronen, nur eine Ionenstromkurve aufgezeichnet werden (siehe Abb. 4.9). Dieses Spektrum zeichnet durch einen fast linearen Anstieg des Ionensignals aus, wobei keine weiteren Besonderheiten, wie z. B. Banden oder ähnliches, zu verzeichnen sind. Um die IE_{ad} zu ermitteln wurde wieder der Fit (Abschnitt 4.2.2) angewandt, welcher einen Wert von 7.4 eV ergab (TED bei 150 K).

4.3 Ergebnisse aus quantenchemischen Rechnungen

Im Folgenden sollen die Messungen mit quantenchemischen Rechnungen und mit der Literatur verglichen werden. Hierzu wurden die bereits diskutierten Methoden und Basissätze verwendet (siehe Kapitel 2.5), die Ergebnisse der berechneten Ionisierungsenergien sind in der Tabelle (Tab. 4.2) zusammengefasst.

Experiment und berechnete Werte stimmen beim Ind und 3PPR sehr gut überein, wohingegen beim 1PPR ein Unterschied von 0.26 eV ersichtlich ist. Die relativen Energien und die berechnete IE_{ad} der drei Radikale sind in Abb. 4.10 aufgetragen. Das Indenylradikal ist sowohl im Neutralen als auch im Ion das stabilste Isomer auf der C₉H₇ Potentialfläche, die beiden Phenylpropargyle lie-

4.3. Ergebnisse aus quantenchemischen Rechnungen

| | IE _{ad,exp} [eV] | IE _{ad,calc} [eV] | IE _{vert,calc} [eV] | IE _{lit.} [eV] |
|------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|--|
| Ind | 7.53 | 7.50 | 7.54 | 8.35 ^[100] / 7.52 ^[99] |
| 3PPR | 7.20 | 7.13 | 7.21 | 6.8 (calc.) ^[107] |
| 1PPR | 7.4 | 7.14 | 7.19 | 6.8 (calc.) 5.1-7.3 (exp) ^[107] |

Tabelle 4.2: Vergleich der gemessenen und berechneten Ionisierungsenergien der C₉H₇-Isomere mit der Literatur. Die Rechnungen wurden mit der B3LYP-Methode und dem 6-311++G(d,p)-Basissatz durchgeführt.

gen etwa 1.3 eV höher. Die bereits erwähnte gute Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller IE_{ad} beim Ind und 3PPR zeigt, dass beide Radikale in der Pyrolyse erzeugt und unterschieden werden können.

Die Ionisierungsenergien des Indenyls in der Literatur sind deutlich unterschiedlich.^[99,100] Es lässt sich vermuten das *Pottie et al.* nicht die IE_{ad} gemessen haben, sondern möglicherweise den angeregten Zustand des Kations, welcher laut dem TPE-Spektrum (Abb. 4.7) erst bei 8.1 eV populiert wird. Der Wert von *Yang et al.* ist beinahe identisch mit der vorliegenden Arbeit. Es sei jedoch auf die unterschiedlichen Methoden der Radikalerzeugung hingewiesen.^[99] *Yang et al.* erzeugten Ind bei der Verbrennung von Benzol mit Sauerstoff und wiesen es mittels einer PIE-Kurve nach, während in dieser Arbeit das Radikal gezielt durch die Pyrolyse von IndBr hergestellt und mit Hilfe der TPEPICO-Technik spektroskopiert wurde. Diese Methode ermöglicht eine deutlich genauere Ermittlung der IE_{ad}.

Betrachtet man die Grenzorbitale des Indenyls, insbesondere das höchstbesetzte Molekülorbital (HOMO), fällt eine Delokalisierung über das gesamte Molekül auf (siehe Abb. 4.11 links). Das Radikalelektron besitzt also keinen bestimmten Ort hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit, es ist resonanzstabilisiert. Entfernt man nun das Elektron durch Ionisierung aus dem *a*₂-Orbital, erzeugt man ein Kation im ¹A₁-Grundzustand, bei dem erwartungsgemäß nur eine sehr geringe Änderung der Geometrie eintreten sollte. Dies ist in der Tat auch im TPES zu beobachten, da nur ein einzelner Peak auftaucht, der die Ionisierung anzeigt.

Berechnungen des Kationengrundzustandes (¹A₁) zeigen kaum eine Änderung der Molekülgeometrie im Fünfring, während im Sechsring des Indenyls deutlich mehr Strukturänderung verzeichnet werden kann.¹ Man würde eine Akti-

¹Berechnete Geometrien und Frequenzen der drei C₉H₇ Isomere befinden sich im Anhang.

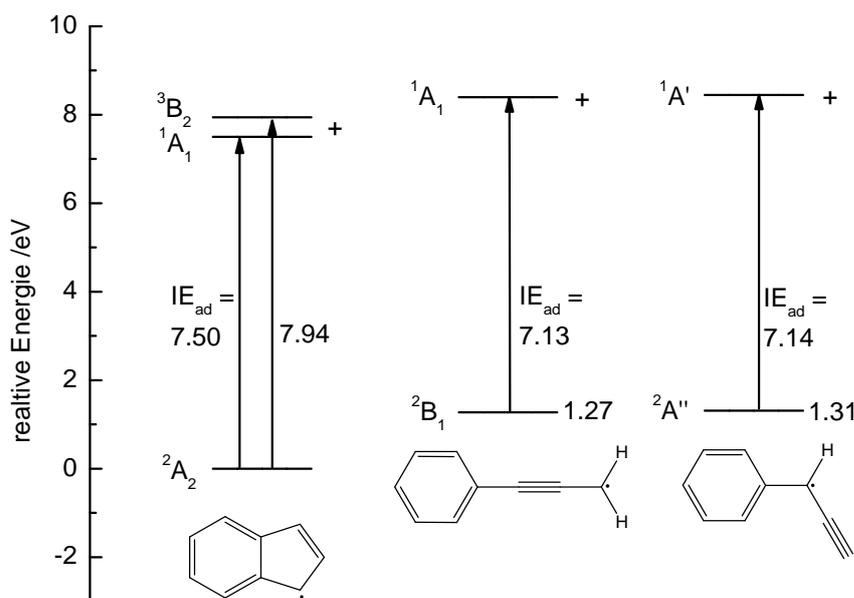


Abbildung 4.10: Energiediagramm der drei untersuchten C₉H₇-Radikale. Dargestellt ist die relative Energie und die IE_{ad}.

vität der Gerüstschwingungsmoden (1536 oder 1593 cm⁻¹) im TPE-Spektrum bei etwa 7.7 eV erwarten.

Entfernt man nun ein Elektron aus dem *b*₁-symmetrischen HOMO-1 Orbital (siehe Abb. 4.11 links, blauer Pfeil), kann ebenfalls ein Kation erzeugt werden. Dieser Übergang besetzt allerdings nicht den Kationengrundzustand (¹A₁), sondern den ³B₂-Zustand des Kations, der im TPE Spektrum durch die Progression ab 8.1 eV angezeigt wird. Die Peakseparation beträgt ca. 61 meV (480 cm⁻¹) und entspricht einer Ringdeformationsmode. Der berechnete Wert für diesen Übergang beträgt 7.94 eV und besitzt eine Abweichung von rund 150 meV vom gemessenen Wert.

Um Klarheit über die beteiligten Moden beider Übergänge zu schaffen, wurden Franck-Condon (FC) Simulationen auf Basis der berechneten Geometrien durchgeführt. Abbildung 4.11 (rechts) zeigt die FC Simulationen für die Übergänge X⁺ ¹A₁ ← ²A₂ (rot) und a⁺ ³B₂ ← ²A₂ (blau). Der Übergang in den Kationengrundzustand (¹A₁) weist zwei Schwingungsübergänge auf, die auch im experimentellen Spektrum zu erkennen sind. Hierbei werden im Kation Gerüstschwingungsmoden (7.65 eV / 1005 cm⁻¹ und 7.72 eV / 1536 cm⁻¹)

angeregt. Die Intensitäten der berechneten Übergänge passt nicht exakt zum experimentellen Spektrum. Da die Banden jedoch nicht sehr stark im TPE-Spektrum ausgeprägt und innerhalb des Rauschens liegen, wurde von einer Anpassung der Geometrie im Rahmen eines FC Fits abgesehen. So kann die breite Bande bei ca. 7.7 eV qualitativ diesen beiden Gerüstschwingungen zugeordnet werden.

Beim Übergang in den $a^+{}^3B_2$ -Zustand ist deutlich mehr Schwingungsaktivität im TPE-Spektrum zu beobachten. Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau sagen eine stärker ausgeprägte Strukturänderung voraus. Die FC Simulation ist ebenso in Abb. 4.11 (rechts, blaue Linie) dargestellt. Vier Moden sind bei diesem Übergang aktiv und tragen deutlich zur Struktur im TPES bei: Drei Ringdeformationsschwingungen bei 545, 850 und 1498 cm^{-1} und eine C-H-Biegeschwingung bei 1049 cm^{-1} . Aufgrund des niedrigen Signal-Rausch Verhältnisses wurde allerdings erneut von einer Anpassung der Vibrationsstruktur in einem FC Fit abgesehen.

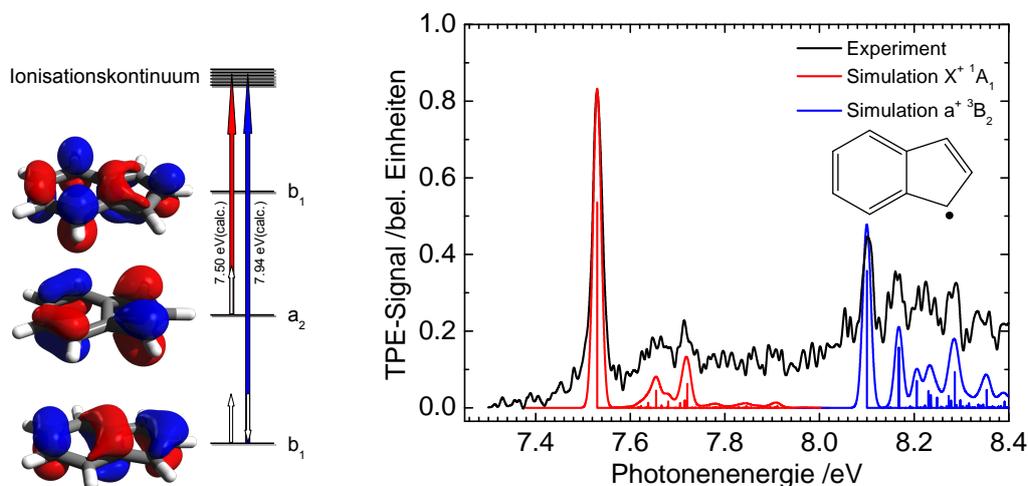


Abbildung 4.11: Grenzorbitale des Indenylradikals (links). Gezeigt wird die Ionisierung aus dem a_2 - (roter Pfeil) und b_1 -Orbital (blauer Pfeil), welche ein Kation im Singulett-Grundzustand ($X^+{}^1A_1$) bzw. im Triplettzustand ($a^+{}^3B_2$) erzeugt. Rechts sind FC Simulationen dargestellt, die die Schwingungsstruktur der beteiligten ionischen Zustände gut beschreiben.

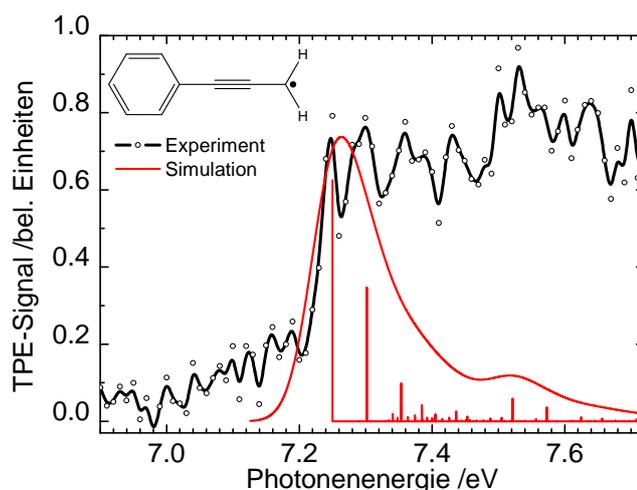


Abbildung 4.12: Franck Condon Simulation von 3PPR im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum.

Zum Indenyl kann zusammenfassend gesagt werden, dass die Struktur des TPE-Spektrums qualitativ gut durch die FC Simulationen wiedergegeben wird. Die aktiven Moden in beiden Kationenzuständen konnten im Experiment zugeordnet werden. Die im Spektrum angekündigte Strukturänderung, besonders beim Übergang in den angeregten Kationenzustand, wird auch in der Simulation bzw. in der Rechnung gut wiedergespiegelt.

Im Anschluss soll noch die FC Simulation (Abb. 4.12) von 3PPR diskutiert werden, welche zwei Besonderheiten aufweist. Der Hauptpeak beinhaltet nicht nur den 0-0-Übergang, sondern auch die Anregung einer Ringdeformationsschwingung bei 417 cm^{-1} und deren ersten Oberton. Des Weiteren zeigt die Simulation bei rund 7.5 eV die Aktivität der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsmode (2189 cm^{-1}). Im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum könnte man die Stufe bei 7.5 eV mit der Besetzung dieser Normalmode interpretieren. Die vermutete leichte Geometrieänderung beim Betrachten des TPES zeigt sich auch in der FC Simulation. Leider ist der 0-0-Übergang im Experiment nicht so deutlich ausgeprägt wie in der Simulation. Grund hierfür könnte die Schrittweite von 10 meV sein, die es nicht ermöglicht den Ursprung vollständig aufzulösen. Eventuell könnte die breite Bande noch durch die Anwesenheit des Indenylradikals ($\text{IE}_{\text{ad}} = 7.53\text{ eV}$) erklärt werden, welches durch partielle Isomerisierung gebildet werden könnte.

4.4 Fazit und Zusammenfassung

Im voranstehendem Kapitel wurde die Photoionisation von drei resonanzstabilisierten Radikalen der Zusammensetzung C_9H_7 untersucht. Massenspektren belegen die saubere und effiziente Darstellung des Indenyls, des 3- und des 1-Phenylpropargylradikals aus den jeweiligen bromierten Vorläufern. In Kontrollexperimenten wurde auch die dissoziative Photoionisation aller Vorläufer untersucht, da die bromierten Verbindungen unter der Einwirkung von VUV-Licht Brom verlieren und $C_9H_7^+$ bilden. Durch die Analyse des Breakdowndiagramms konnte für IndBr/Ind⁺ ein Wert von 10.2 eV ermittelt werden. Ungefähre Auftrittsenergien von 9.8 und 9.3 eV für 3PP⁺ und 1PP⁺ aus 3PPBr bzw. 1PPBr konnten gemessen werden.

Wie in der Einleitung angedeutet stand die Frage im Vordergrund, ob in einer treibstoffhaltigen Flamme alle C_9H_7 Spezies anhand ihrer Ionisierungsenergie zu unterscheiden sind. Dazu wurden die Radikale durch Pyrolyse im Molekularstrahl erzeugt und mit Hilfe der TPEPICO-Methode untersucht. Das TPE-Spektrum von Indenyl weist einen scharfen Peak bei 7.53 eV auf, welcher der IE_{ad} zugewiesen werden kann und für eine vernachlässigbare Änderung der Geometrie beim Übergang in das Kation spricht. Eine weitere Bande bei 8.1 eV wird dem angeregten $a^+ {}^3B_2$ -Zustand im Ion zugeordnet, der mehrere Peaks mit dem Abstand von ca. 61 meV aufweist. Die berechneten Ionisierungs- bzw. Anregungsenergien betragen 7.50 und 7.94 eV und passen gut zu den experimentellen Werten.

3- und 1-Phenylpropargylradikale werden bei 7.20 und 7.4 eV ionisiert und zeigen keine angeregten Zustände im untersuchten Energiebereich. B3LYP-Rechnungen zeigen nur wenig Geometrieänderung bei der Ionisierung. Jedoch wurde beim 3PPR Schwingungsaktivität im TPE-Spektrum nachgewiesen. Schon in früheren Arbeiten wurden die Vorzüge der Photoionisation in der online Untersuchung von Flammen bei der Unterscheidung von Isomeren gezeigt.^[8,112] Die ermittelte Differenz in der IE von rund 0.3 eV zeigt, dass eine Unterscheidung von Ind und 3PPR in einem Verbrennungsprozess prinzipiell möglich sein sollte. Für eine Unterscheidung von 1- und 3PPR ist die Differenz in der IE zwischen den beiden Radikalen wahrscheinlich zu gering.

5 Cyclopropenyliden

5.1 Kenntnisstand

Es existieren drei stabile Isomere der Zusammensetzung C_3H_2 . Das Cyclopropenyliden $c-C_3H_2$ ist das stabilste Isomer, neben dem Propadienyliden $l-C_3H_2$ und dem Propargylen $HCCCH$. Ein Energiediagramm mit den drei Spezies präsentiert Abb. 5.1. Allesamt sind Carbene, wobei $c-C_3H_2$ und $l-C_3H_2$ einen Singulett- und $HCCCH$ einen Triplett-Grundzustand besitzen.

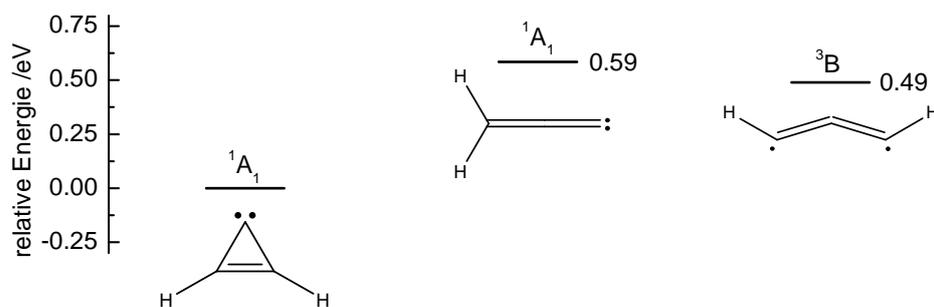


Abbildung 5.1: Energiediagramm der drei stabilsten C_3H_2 Isomere. Die Symmetrien und relativen Energien wurden aus der Literatur übernommen. Cyclopropenyliden ist das stabilste Carben auf der C_3H_2 -Potentialfläche.^[113,114]

Cyclopropenyliden ist durch seine vergleichsweise hohe Stabilität eines der häufigsten Kohlenwasserstoffintermediate im interstellaren Raum.^[12,13] Es ist beispielsweise in der Centaurus A (NGC 5128) Radiogalaxie und im Pferdekopfnebel nachgewiesen worden.^[115,116] Durch seine hohe Reaktivität mit anderen Molekülen, wird dem $c-C_3H_2$ und seinem Ion eine wichtige Rolle bei der Bildung von größeren Kohlenwasserstoffen im Weltall zugesprochen. Dies motivierte verschiedene Arbeitsgruppen Ionen-Molekülreaktionen durchzuführen, um einerseits das Wachstum größerer Moleküle und andererseits die Bildung von $c-C_3H_2$ aufzuklären.^[14,117,118]

In diesem Kapitel wird unter anderem die Photoionisation und dissoziative Photoionisation von Cyclopropenyliden diskutiert. Bislang sind mehrere Untersuchungen über die Ionisation bekannt. In einer erst kürzlich veröffentlichten Studie von *Goulay et al.* wurde das $c\text{-C}_3\text{H}_2$ bei der Reaktion von CH-Radikalen mit Acetylen nachgewiesen.^[25] Dabei wurde fast ausschließlich $c\text{-C}_3\text{H}_2$ detektiert. Das ebenfalls gebildete Propargylen lagert sich durch H-unterstützte Isomerisierung in das cyclische Carben um. Die Publikation von *Taatjes et al.* beschäftigt sich mit der Detektion von reaktiven Spezies in Verbrennungsprozessen.^[112] Dabei konnten sie durch FC Simulationen und Ionenstromkurven nachweisen, dass in einer treibstoffreichen Cyclopentenflamme neben dem Cyclopropenyliden auch Propargylen gebildet wird. In der Arbeit von *Clauberg* und *Chen* konnten erfolgreich konventionelle Photoelektronenspektren aufgezeichnet und interpretiert werden.^[11] Durch FC Simulationen konnte die Struktur des Kations ermittelt werden. Unklar blieb jedoch der Ursprung einer niederenergetischen Bande bei rund 9 eV.^[11]

Neben dem VUV-Bereich wurde das Cyclopropenyliden auch mit diversen anderen spektroskopischen Methoden analysiert. Die Struktur des $c\text{-C}_3\text{H}_2$ Carbens wurde durch die Analyse der Rotationsspektren ermittelt, die im Labor bzw. im Weltall aufgezeichnet wurden.^[119,120] Infrarotspektren konnten von verschiedenen Forschergruppen in Matrizen gemessen werden.^[121-124] UV-Absorptionsbanden im Bereich von 270-260 nm des Cyclopropenylidens wurden erstmals im Jahre 1995 in Argonmatrizen beobachtet, nachdem man Propadienyliden mit UV-Licht $\lambda = 399$ nm bestrahlte.^[125,126] In unserer Gruppe wurden die Banden dem $^1\text{B}_1$ -Zustand durch REMPI- und Photofragmentspektroskopie zugewiesen. Außerdem wurde die Doppler-Technik genutzt, um die Dynamik nach UV-Anregung zu analysieren.^[127] Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie konnte ebenfalls durch unsere Gruppe durchgeführt werden und resultierte in einer Zeitkonstante von ca. 80 fs für den $^1\text{B}_1$ -Zustand.^[128]

5.2 Studien zur Photoionisation des Cyclopropenylidens

5.2.1 Motivation

Die Untersuchung von Radikalen und Carbenen ist wichtig um beispielsweise theoretische Methoden zu evaluieren. So ist es immer noch eine Herausfor-

derung, Ionisierungsenergien von offenschaligen Molekülen genau zu berechnen.^[129] Wie bereits erwähnt, wurde 1991 durch konventionelle PES die Ionisierungsenergie und die Struktur des $c\text{-C}_3\text{H}_2$ -Ions bestimmt. Jedoch konnten einige niederenergetische Banden (< 9.15 eV) nicht eindeutig zugeordnet werden.^[11,130,131] Solche Übergänge können zum Beispiel von anderen Intermediaten oder von heißen Banden resultieren. Ein großer Vorteil der TPEPICO-Methode ist die Aufnahme von Schwellenphotoelektronenspektren in Koinzidenz mit den jeweiligen Ionen. Deshalb wenden wir diese Methode an, um die Photoionisation des Cyclopropenylidens zu untersuchen, wobei ein besonderer Fokus auf die niederenergetischen Banden gelegt werden soll. Des Weiteren soll versucht werden die Auflösung des Spektrums zu erhöhen, um eine noch genauere Analyse zu ermöglichen. Die folgenden Messungen wurden am *Synchrotron Soleil* durchgeführt.

5.2.2 Carbenerzeugung

Die Erzeugung reaktiver Spezies ist nicht immer einfach. So müssen zunächst gute Vorläufer ermittelt werden, die es ermöglichen ein Carben in guter Ausbeute und Reinheit pyrolytisch zu erzeugen. Cyclopropenyliden lässt sich sehr gut durch α -Eliminierung von HCl aus 3-Chlorcyclopropen erzeugen.^[11,132] Die thermodynamische Triebkraft ist die hohe Stabilität der HCl-Bindung. Die nachstehende Abbildung soll diese Reaktion verdeutlichen:

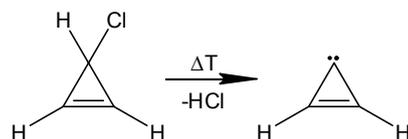


Abbildung 5.2: Pyrolyse von 3-Chlorcyclopropen zum Cyclopropenyliden.

3-Chlorcyclopropen wurde unmittelbar vor jeder Messreihe synthetisiert und direkt im Glasprobengefäß (siehe Abschnitt 3.1.3), welches in flüssigem Stickstoff eingetaucht wurde, kondensiert. Es ist dabei zu beachten, dass sich der Vorläufer innerhalb von etwa 3-5 h zersetzt und die Anzahl der Nebenprodukte zunimmt. Ein genauer Synthesepplan, mit dem es gelingt das Produkt fast frei von Nebenprodukten darzustellen, findet sich im Abschnitt 8.4.

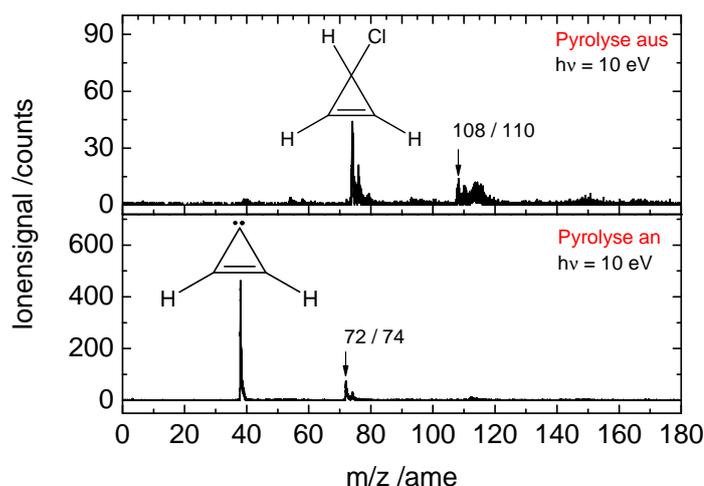


Abbildung 5.3: Massenspektren zeigen die pyrolytische Erzeugung von Cyclopropenyliden aus 3-Chlorcyclopropan.

Die Massenspektren in Abb. 5.3 zeigen wie effizient die Erzeugung des Carbens durch die Pyrolyse gelingt. Bei deaktivierter Pyrolyse (oberes Massenspektrum) ist der Vorläufer (C_3H_3Cl) mit der Masse 74 und 76 sichtbar. Der Doppelpeak lässt sich mit der Isotopenverteilung von Chlor, 75.8 % ^{35}Cl und 24.2 % ^{37}Cl , erklären.^[109] Weitere Peaks mit der Masse 108 und 110 können dem dichlorierten Cyclopropenderivat zugesprochen werden. Dieses Teilchen entsteht durch eine unvollständige Vorläufersynthese als Nebenprodukt.^[133]

Regelt man die Bedingung der Pyrolyse auf ca. 40 W, wobei der Widerstand des SiC-Röhrchens etwa 15-30 Ohm haben sollte, verschwindet der Vorläufer vollständig und das Cyclopropenyliden ($m/z = 38$) kann in guter Ausbeute dargestellt werden. Neben dem Carben, das die Hauptspezies im vorliegenden Spektrum darstellt, kann noch ein Molekül bei $m/z = 72/74$ beobachtet werden. Da dieses Teilchen auch ein Chlorisotopenmuster zeigt, lässt es sich der Spezies C_3HCl zuordnen. Die HCl-Abstraktion aus $C_3H_2Cl_2$ ($m/z = 108/110$) liefert sehr wahrscheinlich dieses Carben. Die genaue Zuordnung dieses C_3HCl -Carbens ist allerdings nicht trivial. Prinzipiell können, ähnlich wie beim C_3H_2 , drei Konstitutionsisomere in Frage kommen. Diese Frage soll deshalb im Laufe dieses Kapitels unter Zuhilfenahme von quantenchemischen Rechnungen eruiert werden. Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, dass die Cyclopropenylidenerzeugung durch Pyrolyse in einer sehr guten Aus-

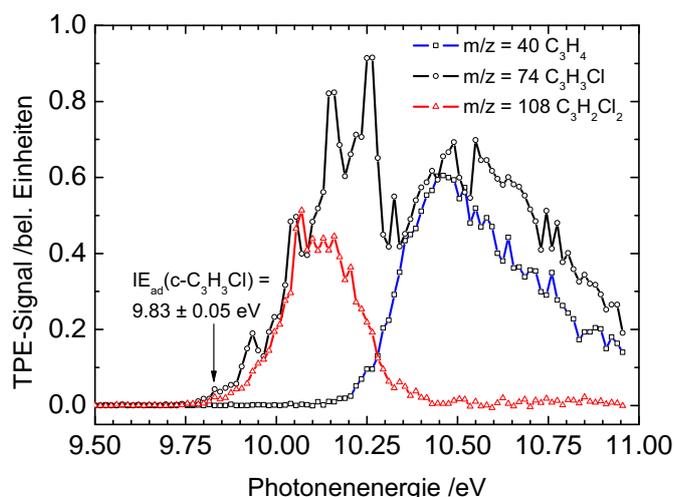


Abbildung 5.4: Schwellenphotoelektronenspektrum von C_3H_3Cl , $C_3H_2Cl_2$ und C_3H_4 . Beide chlorierten Moleküle ionisieren ab rund 9.8 eV. Das C_3H_4 -Signal resultiert aus der Ionisierung von Propin, das ebenfalls in der Synthese gebildet wird. ^[134]

beute verläuft und die Hauptspezies im Molekularstrahl darstellt.

5.2.3 Charakterisierung der Vorläufer

Zu einer vollständigen Charakterisierung eines reaktiven Intermediates gehört wiederum die genaue Untersuchung des Carbenvorläufers. Die Ionisierungsenergie und die Schwelle zur dissoziativen Photoionisation, bei der das Teilchen im Kation fragmentiert, müssen ermittelt werden.

Abb. 5.4 (schwarze Linie) zeigt das Schwellenphotoelektronenspektrum des Vorläufers 3-Chlorcyclopropen. Erkennbar ist eine Progression mit einem Bandenabstand von ca. 0.1 eV (800 cm^{-1}). Der langsame Anstieg des Signals lässt sich durch das Vorhandensein von heißen- und Sequenzbanden erklären, wobei die Stufe bei $9.83 \pm 0.05\text{ eV}$ als IE_{ad} zu interpretieren ist. Eine weitere Bande bei ca. 10.5 eV lässt sich entweder einem angeregtem Zustand zuordnen, oder resultiert aus dissoziativer Photoionisation. Für eine aktive Schwingungs-mode ist die zweite Bande zu weit ins Blaue verschoben. Betrachtet man das Massenspektrum, fällt die Breite des Peaks bei $m/z = 74$ auf. Dieser Effekt könnte durch die DPI von $C_3H_2Cl_2$ zu erklären sein.

Die Ionisierung des $C_3H_2Cl_2$ (Abb. 5.4 rote Linie) führt zu einer breiten Bande im Schwellenphotoelektronenspektrum, was für eine deutliche Geometrieänderung beim Übergang ins Kation spricht. Aus dem Spektrum lässt sich, unter Berücksichtigung der heißen Bande eine Ionisierungsenergie von ebenfalls 9.83 ± 0.05 eV bestimmen. Beide Moleküle besitzen breite Banden, die es erschweren die IE_{ad} experimentell exakt zu bestimmen, weshalb ein Fehler von 50 meV angenommen wurde. $M/z = 40$ konnte dem Propin zugeordnet werden, das laut Literatur eine IE_{ad} von 10.37 eV besitzt.^[134] Allen oder Cyclopropen sind eher unwahrscheinlich, da beide bereits unterhalb 10 eV ionisieren.^[135,136]

Zur Vollständigkeit sollen die gemessenen und berechneten Energien noch mit quantenchemischen Rechnungen verglichen werden. Außerdem lässt sich durch diesen Vergleich eine Aussage über das jeweilige Konstitutionsisomer machen, da gerade bei der Zusammensetzung $C_3H_2Cl_2$ mehrere cyclische Isomere in Frage kommen. *Breslow et al.* zur Folge kommen das 1,3- und 3,3-Dichlorcyclopropenderivat in der Synthese als Zwischenstufen zum 3-Chlorcyclopropen vor.^[133] Alle berechneten adiabatischen Ionisierungsenergien sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst. Das Spektrum der dichlorierten Verbindung $C_3H_2Cl_2$ weist nur eine Bande bei 9.83 eV auf (Abb. 5.4 rote Linie). Da sich die dichlorierten Derivate deutlich in der berechneten IE_{ad} unterscheiden, sollten zwei Banden ($IE_{ad,calc}(3,3\text{-Dichlorcyclopropen}) = 10.4$ eV) auftreten, sofern die Kationen stabil sind. Aufgrund der Abwesenheit einer zweiten Bande im $m/z = 108$ Kanal ist entweder das Kation nicht stabil, oder die Verbindung nicht im Reaktionsgemisch bzw. Molekularstrahl vorhanden.

Die berechneten Ionisierungsenergien liegen tendenziell etwas niedriger als die gemessenen, sind aber dennoch in guter Übereinstimmung.¹ Erwähnenswert ist auch die fast identische IE von 3-Chlorcyclopropen und 1,3-Dichlorcyclopropen, die auch im TPE-Spektrum wiederspiegelt wird.

| | 3-Chlorcyclopropen | 1,3-Dichlorcyclopropen | 3,3-Dichlorcyclopropen |
|----------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| IE_{ad} [eV] | 9.72 | 9.76 | 10.40 |

Tabelle 5.1: Berechnete Ionisierungsenergien von C_3H_3Cl und beider möglicher $C_3H_2Cl_2$ Isomere auf dem B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.

¹Beim 3-Chlorcyclopropenkation wurde eine imaginäre Frequenz in der C-H-Biegeschwingung gefunden.

5.2.4 Photoionisation von Cyclopropenyliden und seinem deuteriertem Isotopomer

Die folgenden Spektren wurden bei aktivierter Pyrolyse und unter den Bedingung wie in Abb. 5.3 (unteres Massenspektrum) aufgezeichnet. Das $c\text{-C}_3\text{D}_2$ wurde aus dem deuterierten Vorläufer (Synthese siehe Abschnitt: 8.4) ebenfalls pyrolytisch erzeugt und in einem separaten Scan aufgezeichnet. Dieses Experiment dient zur Überprüfung der zugeordneten Schwingungen. Schwellenphotoelektronenspektren von Cyclopropenyliden und seinem deuteriertem Isotopomer sind in Abb. 5.5 dargestellt.

Beide TPE-Spektren (rot/schwarze Linie in Abb. 5.5) zeigen einen ähnlichen Verlauf. So ist eine deutliche Progression zu erkennen, welche auf eine Änderung der Gleichgewichtsgeometrie während der Ionisierung hindeutet. Hierbei treten vier starke Peaks bei 9.02, 9.17, 9.32 und 9.47 eV auf, die anscheinend alle zur gleichen Schwingungsmode ($0.15 \text{ eV} / 1200 \text{ cm}^{-1}$) gehören. Interessanterweise unterscheiden sich die TPE-Spektren nur unwesentlich voneinander, obwohl ein H-D-Austausch im Molekül stattgefunden hat. Besonders bei Schwingungsprogressionen mit C-H/D-Bindungen sollte ein Rotshift erkennbar sein. Die Progression der TPE-Spektren ist auch im Ionensignal durch das Auftreten von Stufen zu beobachten.

Der Vergleich mit dem konventionellen PES von *Clauberg et al.* zeigt eine deutlich ausgeprägtere niederenergetische Bande bei 9.02 eV.^[11,130,131] Die Ionisierungsenergie wurde in diesen Studien zu 9.15 eV und die Schwingungsfrequenz der symmetrischen C-C-Streckschwingung ν_3^+ zu 1279 cm^{-1} bestimmt. Diese Progression ist auch in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum in Abb. 5.5. Jedoch zeigt es eine deutlich ausgeprägtere zweite Progression, welche im Literaturspektrum nicht zu beobachten ist. Hierbei handelt es sich um die ν_2^+ Mode, die der C=C-Streckschwingung zuzuordnen ist.

In den folgenden Abschnitten sollen folgende Fragen geklärt werden:

1. Handelt es sich bei dem Peak um 9.02 eV um eine heiße Bande?
2. Liegt die Ionisierungsenergie doch niedriger als zuvor gemessen?
3. Trägt eine weitere Spezies mit der Zusammensetzung C_3H_2 zum Signal bei?

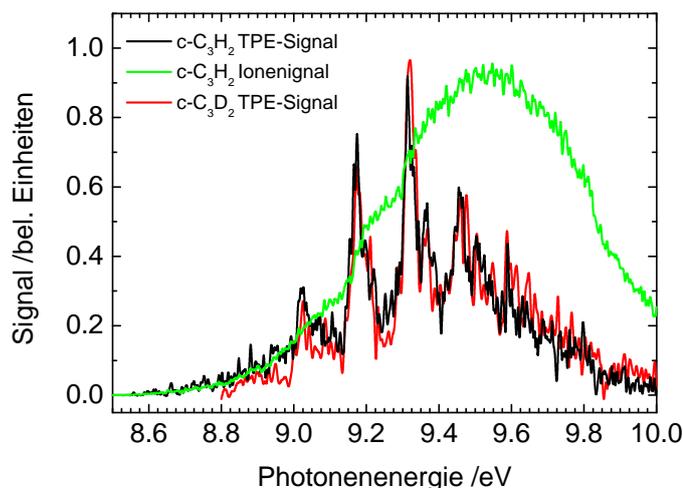


Abbildung 5.5: TPE-Spektrum von $c\text{-C}_3\text{H}_2$, $c\text{-C}_3\text{D}_2$ und Ionenstromkurve von $c\text{-C}_3\text{H}_2$. Beide TPES decken sich sehr gut und zeigen eine deutliche Schwingungsprogression. Diese Progression ist auch in der Ionenstromkurve zu sehen.

5.2.4.1 Quantenchemische Rechnungen

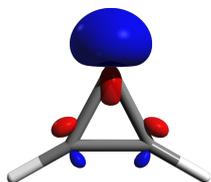
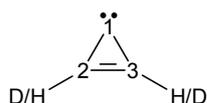


Abbildung 5.6: HOMO des Cyclopropenylidens

Um die Interpretation der Schwellenphotoelektronenspektren zu unterstützen und um die Fragen aus dem voranstehendem Abschnitt zu klären wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Hierbei wurde die Geometrie mit verschiedenen Basissätzen und Rechenmethoden optimiert. Die Ergebnisse und Methoden sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Cyclopropenyliden besitzt einen 1A_1 -Grundzustand, wobei das höchstbesetzte Molekülorbital (HOMO) am Carbenkohlenstoff lokalisiert ist (siehe Abb. 5.6)). Dieses kann in guter Näherung als sp^2 -Hybridorbital angesehen werden. Entfernt man nun ein Elektron aus diesem Orbital, so geht Elektronendichte am Carbenkohlenstoff verloren und das System reagiert mit einer starken Geometrieänderung auf die neue elektronische Umgebung. Das gebildete Kation hat einen 2A_1 Grundzustand mit einem deutlich kürzerem $C_1\text{-C}_{2/3}$ -Bindungsabstand (siehe Tabelle 5.2) und eine längere $C_2=C_3$ -Bindung, was sich außerdem auch auf den $C_1\text{-C}_2\text{-C}_3$ -Winkel am Carbenkohlenstoff auswirkt. Des Weiteren beobachtet man eine Vergrößerung des $H/D\text{-C}_2\text{-C}_3$ -Winkels während der Ionisierung. Dadurch ändert sich die Bindungssituation im Kation extrem, die vorherige Doppelbindung zwischen $C_2=C_3$ bekommt mehr Einfachbindungs-



| | c-C ₃ H ₂ | | c-C ₃ H ₂ ⁺ | | c-C ₃ D ₂ | c-C ₃ D ₂ ⁺ |
|--|---------------------------------|---------|--|---------|---------------------------------|--|
| | Lit. ^[119,120] | CCSD | Lit. ^[130] | CCSD | B3LYP | |
| | | cc-pVTZ | | cc-pVTZ | 6-311++G(d,p) | |
| r _{C-H/D} [Å] | 1.074 | 1.075 | 1.084 | 1.080 | 1.080 | 1.084 |
| r ₁₂ =r ₁₃ [Å] | 1.421 | 1.421 | 1.340 | 1.353 | 1.419 | 1.352 |
| r ₂₃ [Å] | 1.328 | 1.323 | 1.394 | 1.393 | 1.324 | 1.397 |
| α(H/D-C ₂ -C ₃) [°] | 149.6 | 149.9 | 151.4 | 146.9 | 150.2 | 146.5 |

Tabelle 5.2: Berechnete Gleichgewichtsstrukturen und Literaturgeometrien von C₃H₂/D₂-Carbenen und der jeweiligen Ionen.

charakter und die C₁-C_{2/3}-Bindung ähnelt eher einer Doppelbindung, wenn man die typischen Bindungslängen zum Vergleich heranzieht.

Diese enorme Geometrieänderung lässt sich gut mit dem VSEPR-Modell (*valence shell electron pair repulsion*) erklären. Nachdem das Elektron entfernt wurde, verbleibt eine positive Ladung am C₁-Kohlenstoff. Die geringere Elektronendichte wirkt sich auf eine weniger starke Abstoßung auf die C₁-C_{2/3}-Bindungen aus, weswegen sich der Winkel vergrößert. Zudem kann die positive Ladung, die am C₁ induziert wird, in die p-Orbitale der Doppelbindung am C_{2/3} delokalisiert werden, was zu einer Bindungsverkürzung führt. Diese strukturellen Änderungen erklären die Peaks des Schwellenphotoelektronenspektrums. Es wird also Aktivität in folgenden a₁-Moden (Tabelle 5.3) erwartet: C-C- (ν₂⁺), C=C- (ν₃⁺)-Streckschwingungsmode und C-H-Biegeschwingungsmode (ν₄⁺).

Vergleicht man die berechneten Geometrien mit experimentellen Daten aus der Literatur zeigt sich eine gute Übereinstimmung sowohl im Kation als auch im neutralen Carben, weshalb die CCSD-Methode als gut geeignet für die Ermittlung von Gleichgewichtsgeometrien angesehen werden kann. *Thaddeus* und *Vritilek* ermittelten die Struktur des Carbens durch Zuordnung von 123 Linien im Rotationsspektrum.^[119,120] Kein großer Unterschied ist auch in der Struktur des Deuterocyclopropenylidens zu beobachten, zumal sich die Carbene nur durch eine andere Neutronenzahl unterscheiden, die auf Geometrien keinen Einfluss hat. Die Deuterierung wirkt sich allerdings stark auf die C-H/D-Streckschwingung aus. Dieser Umstand ist in Tabelle 5.3 ersichtlich. Die

| | c-C ₃ H ₂ | | c-C ₃ H ₂ ⁺ | | c-C ₃ D ₂ | c-C ₃ D ₂ ⁺ |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------|--|----------------------------------|---------------------------------|--|
| | Lit. ^[121,122] | CCSD | Lit. ^[130] | CCSD | B3LYP | |
| | exp. | cc-pVTZ | exp. | cc-pVTZ | 6-311++G(d,p) | |
| sym CH str. a ₁ | | 3316 ν ₁ | | 3296 ν ₁ ⁺ | 2485 ν ₁ | 2470ν ₁ ⁺ |
| asym CH str. b ₂ | | 3276 ν ₇ | | 3267 ν ₇ ⁺ | 2374 ν ₇ | 2397ν ₇ ⁺ |
| C=C str a ₁ | | 1654 ν ₂ | | 1232 ν ₃ ⁺ | 1535 ν ₂ | 1172ν ₃ ⁺ |
| sym C-C str. a ₁ | 1279 | 1325 ν ₃ | 1151 | 1668 ν ₂ ⁺ | 1292 ν ₃ | 1578ν ₂ ⁺ |
| asym C-C str. b ₂ | 1063 | 1108 ν ₈ | | 1337 ν ₈ ⁺ | 1037ν ₈ | 1271ν ₈ ⁺ |
| CH trans wag a ₂ | | 1010 ν ₅ | | 1015 ν ₅ ⁺ | 816ν ₅ | 808ν ₅ ⁺ |
| CH bend b ₂ | | 924 ν ₉ | | 1007 ν ₉ ⁺ | 723ν ₉ | 775ν ₉ ⁺ |
| CH bend a ₁ | 888 | 918 ν ₄ | | 915 ν ₄ ⁺ | 654ν ₄ | 643ν ₄ ⁺ |
| CH cis wag b ₁ | 789 | 801 ν ₆ | | 846 ν ₆ ⁺ | 614ν ₆ | 647ν ₆ ⁺ |

Tabelle 5.3: Berechnete und experimentell ermittelte Schwingungsfrequenzen von Cyclopropenyliden.

Normalmoden wurden nach gängigen Methoden aus der Literatur zugeordnet, wobei die Schwingung mit der höchsten Symmetrie und Wellenzahl den Index 1 erhält.

5.2.4.2 Franck-Condon Simulationen am c-C₃H₂

Im nächsten Schritt wurde eine Franck-Condon (FC) Simulation durchgeführt um die Übergänge zuzuordnen. Hierbei wurden berechnete Geometrien und die dazugehörigen Frequenzen von Cyclopropenyliden verwendet. Das Programm FCFit (v 2.8.8) kam dabei zum Einsatz.^[22] Als Ionisierungsenergie (0-0-Übergang) wurde der Peak bei 9.17 eV ausgewählt, da Literaturmesswerte diesem Wert am nächsten kommen. Der von *Clauberg et al.* ermittelte experimentelle Wert liegt bei 9.15 eV, während neuere Rechnungen von *Lau und Ng* 9.164 eV ergeben.^[114,131] Die FC-Simulation und das experimentelle Spektrum sind in der Abbildung 5.7 dargestellt.

Die FC-Simulation in Abb. 5.7 zeigt wie erwartet Aktivität in der C=C-Streckschwingung (ν₃⁺), der C-C-Streckschwingung (ν₂⁺) und der C-H-Biegeschwingung (ν₄⁺) während der Ionisierung. Doch werden die Intensitäten des experimentellen Spektrums nicht vollständig richtig in der Simulation wiederspiegelt, was besonders in der ν₃⁺-Mode sichtbar wird. Die beiden anderen Schwingungen fallen kaum ins Gewicht. Da sich die berechnete Geometrie des Neutralen kaum von der aus Rotationsspektren ermittelten Struktur un-

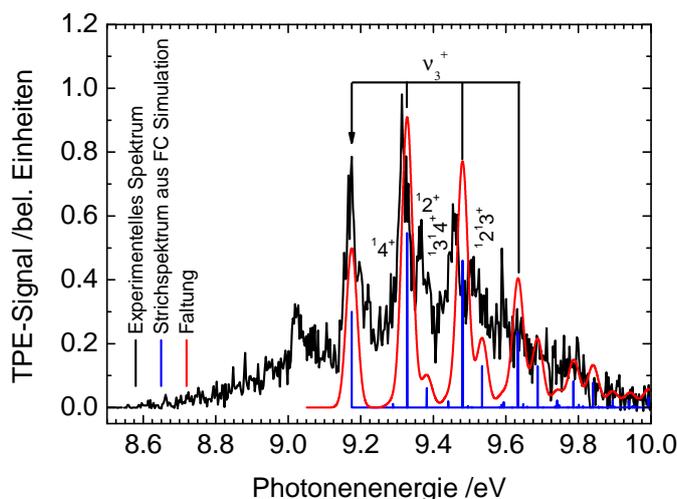


Abbildung 5.7: Franck-Condon Simulation und TPE-Spektrum von Cyclopropenyliden. Das gefaltete Strichspektrum (FWHM = 15 meV) passt nicht gut zum Experiment. Besonders die Intensitäten der ν_3^+ -Mode weichen vom Experiment ab.

terscheidet, muss die Abweichung der Simulation in der verwendete Struktur des Ions begründet liegen. Im Allgemeinen sind offenschalige Systeme, wie das Cyclopropenylidenkation, schwerer zu berechnen als geschlossenschalige. Im Folgenden soll nun versucht werden die Struktur des Kation mit Hilfe eines Franck-Condon Fits zu ermitteln. Hierbei wird die Kationengeometrie an die Linienintensitäten angepasst, was über den sogenannten NL2SOL-Algorithmus geschieht, der im Programm FCFit ebenfalls implementiert ist.^[22,137]

In Abbildung 5.8 A ist das experimentelle Spektrum und das Ergebnis des Fits dargestellt. In rot ist das Linienspektrum bzw. die Faltung mit einer Gaußfunktion (FWHM = 15 meV) eingezeichnet, wobei die $IE_{ad} = 9.17$ eV gesetzt wurde. Hauptbestandteil des Spektrums ist die ν_3^+ -Mode, die der C=C-Streckschwingung zuzuordnen ist. Die Fundamentalen der ν_2^+ , ν_4^+ und die jeweiligen Kombinationsbanden mit der ν_3^+ lassen sich ebenfalls zuordnen.

Die Anregung in den Zustand $\nu_2^+ = 1$ wird im Fit ein wenig unterschätzt. Auch durch unterschiedliche Wichtung dieses Übergangs in der Fitprozedur konnte keine bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum erzielt werden. Ein Grund hierfür könnte die Beteiligung von autoionisierenden Zuständen sein. Grundsätzlich gibt es zwei Mechanismen zur Erzeugung

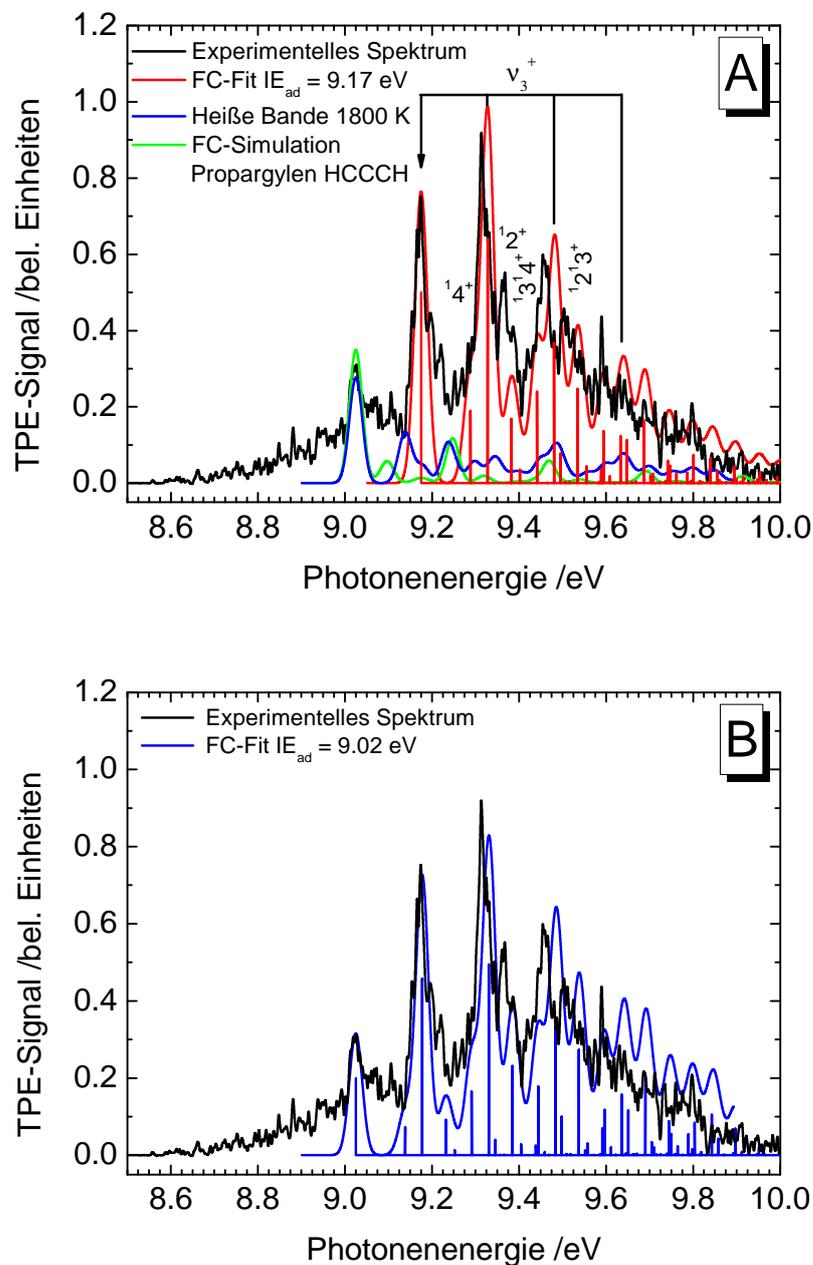


Abbildung 5.8: Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Schwellenphotoelektronenspektren. A zeigt das Ergebnis eines FC-Fits, bei dem die $IE_{ad} = 9.17$ eV gesetzt wurde, während bei B die IE_{ad} zu 9.02 eV rotverschoben wurde.

von Schwellenelektronen: Der erste Weg ist die direkte resonante Ionisierung in einen rovibronische Zustände des Ions, dessen Übergangswahrscheinlichkeit direkt proportional zu den Franck-Condon Faktoren multipliziert mit dem Quadrat des elektronischen Matrixelements ist.^[138,139] Aber auch eine indirekte Ionisierung über einen intermediären neutralen angeregten Zustand, der im selben Energiebereich wie der rovibronische Kationenzustand liegt, kann stattfinden. Damit ist die Übergangswahrscheinlichkeit,² um ein Ion in einem bestimmten rovibronischen Level zu erzeugen, proportional zum Produkt der FC Faktoren für die Bildung des intermediären Zustandes und den FC Faktoren des Autoionisierungsprozesses multipliziert mit den korrespondierenden elektronischen Matrixelementen. Das heißt im Klartext, dass die Ionisierungswahrscheinlichkeit deutlich zunimmt, wenn solche Zustände beteiligt sind. Im konventionellen PES von *Clauberg et al.* ist die Fundamentale v_2^+ nicht so deutlich ausgeprägt wie in unserem TPES. Autoionisierende Zustände könnten aber eine Erklärung hierfür sein.^[130]

Wie bereits erwähnt war die Motivation hinter dem Experiment die Erklärung der niederenergetischen Banden im PES von *Clauberg et al.*^[130] Diese Bande tritt in unserem Spektrum bei ca. 9.02 eV auf und kann durch die TPEPICO-Technik zweifelsfrei dem C_3H_2 zugeordnet werden, was die Beteiligung von Nebenprodukten anderer Massen ausschließt. Man könnte sich nun fragen, ob die Ionisierungsenergie nicht vielleicht rotverschobener ist als berechnet.^[114] Hierzu wurde wiederum ein FC-Fit durchgeführt, der in Abbildung 5.8 B dargestellt ist. Dabei wurde allerdings die Ionisierungsenergie auf 9.02 eV gesetzt. Die blaue Linie zeigt die berechneten FC Faktoren bzw. die Faltung mit einer Gaußfunktion (FWHM = 15 meV). Auch hier kann eine gute Übereinstimmung erzielt werden.

Vergleicht man jedoch die erhaltenen Strukturen des Kations aus den beiden Franck-Condon Fits ($IE_{ad} = 9.17$ und 9.02 eV) mit der berechneten Gleichgewichtsgeometrie (CCSD/cc-pVTZ), wird ein deutlicher Unterschied sichtbar (siehe Abb. 5.9). Besonders der $C_1-C_{2/3}$ -Bindungsabstand (rot gekennzeichnet in Abb. 5.9) weist extreme Diskrepanzen zur berechneten Geometrie auf. Der erste Fit (9.17 eV) liegt viel näher an der *ab initio* Geometrie, während die $C_1-C_{2/3}$ -Bindung des Fits bei 9.02 eV mehr als 2 pm kürzer ist. Diese Abweichung liegt außerhalb der Fehlergrenzen der CCSD-Methode. Des Weiteren passt die

²Dieser Zusammenhang gilt nur, wenn drei Zustände beteiligt sind. Nämlich das Neutrale, der autoionisierende Zustand und das Ion.

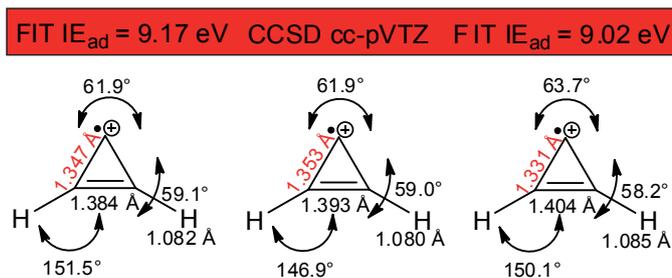


Abbildung 5.9: Vergleich der $c\text{-C}_3\text{H}_2^+$ Geometrien aus Franck-Condon Fits und quantenchemischen Rechnungen auf dem CCSD-Niveau. Die Geometrie des Fit bei $IE_{ad} = 9.17$ liegt deutlich näher an der berechneten Struktur

ermittelte Geometrie der ersten Anpassung deutlich besser mit der von *Clau-berg et al.* zusammen, die eine ähnliche Methode verwendet haben.^[130] Wie bereits erwähnt liegt die berechnete Ionisierungsenergie bei 9.164 eV.^[114] Eigene CCSD(T) Rechnungen unter Verwendung von cc-pVnZ ($n = D, T, Q$) Basissätzen und Anwendung einer Basissatzextrapolation (siehe Abschnitt 2.5) resultieren in einem Wert von 9.151 eV. Beide berechneten Werte unterstützen stark die Lage der IE_{ad} bei 9.17 ± 0.015 eV. Als Fehlergrenzen wurde die Hälfte der Halbwertsbreite des Peaks des 0-0-Übergangs angenommen. Die niederenergetische Bande bei 9.02 eV kann nun entweder einer heißen Bande oder einem anderen Isomer der Zusammensetzung C_3H_2 zugeordnet werden.

Im nächsten Schritt wurde versucht die heiße Bande zu simulieren (Abb. 5.8 A blaue Linie). Hierzu wurde wiederum eine FC Simulation durchgeführt, bei der allerdings die Intensitäten des Übergangs vom vibronisch angeregten Zustand $\nu_3 = 1$ in das Kation berechnet wurden. Anschließend wurde diese Simulation noch mit der Boltzmannverteilung, Gl. 5.1, gewichtet.

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\Delta E/kT} \quad (5.1)$$

$\frac{N_1}{N_2}$ beschreibt das Besetzungsverhältnis, ΔE die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen und k , T die Boltzmannkonstante bzw. die Temperatur. Um nun eine signifikante Besetzung dieser symmetrischen Streckschwingungs-mode (ν_3) zu erhalten müssen über 1800 K als vibronische Temperatur aufgebracht werden. Dieser Wert ist selbst unter pyrolytischen Bedingungen zu hoch. Messungen am Methyl, die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, ergaben eine Schwingungstemperatur von ca. 550 K und eine

Rotationstemperatur von 500 K.^[82] Zusätzlich wird auch die äußere Form des Peaks nicht gut durch die Simulation wiedergespiegelt. Es kann also von einer Beteiligung eines anderen Isomers der Zusammensetzung C_3H_2 , nämlich des Propargylens HCCCH (siehe Abb. 5.1), ausgegangen werden. PIMS-Messungen einer treibstoffreichen Cyclopentenflamme und anschließende Simulation der Spektren resultieren in einem Gemisch aus $c-C_3H_2$ und HCCCH, wobei für letzteres eine IE_{ad} von 8.96 ± 0.04 eV ermittelt werden konnte.^[112] Propadienyliden ($l-C_3H_2$) kann nicht in Frage kommen, da dessen Ionisierungsenergie bei 10.43 eV liegt.^[131] Dennoch besitzt die Isomerisierung von $c-C_3H_2$ zum HCCCH eine Barriere von 52.2 kcal/mol (2.27 eV), was auch unter pyrolytischen Bedingungen schwer zu erreichen ist.^[113] Die Simulation des TPE-Spektrums von Propargylen ist auch in Abb. 5.8 A als grüne Linie dargestellt und weist bei 9.1 eV einen Peak auf, der gut mit der Bandenkontur im TPES zusammenpasst. Als Basis für die Simulation dienten DFT-Rechnungen. Die Beteiligung von anderen Massen kann aufgrund der Massenselektivität der TPEPICO-Methode ausgeschlossen werden. Für die IE_{ad} des Propargylens folgt daraus eine IE_{ad} von 9.02 ± 0.015 eV. TPE-Spektren von Propargylen, die kürzlich von unserer Gruppe ebenfalls am *Synchrotron Soleil* aufgezeichnet wurden, ergaben eine IE_{ad} von 8.99 eV, was sich exzellent mit diesem Wert deckt.^[140]

5.2.4.3 Franck-Condon Simulation am $c-C_3D_2$

Wie bereits erwähnt sorgt die Deuterierung allgemein für einen Rotshift besonders bei C-H-Schwingungen. Aufgrund der Aktivität der C-H/D-Biegeschwingungsmode (ν_4^+) während der Ionisierung, sollte hier ein H/D-Austausch gut zu erkennen sein. Hierzu wurde d_3 -3-Chlorcyclopropen als Vorläufer verwendet und bei ähnlicher Pyrolyseleistung wie im Falle des $c-C_3H_2$ gearbeitet. Abbildung 5.10 zeigt das experimentelle Spektrum und den Fit.

Der Peak bei 9.02 eV lässt sich sehr wahrscheinlich durch das d_2 -Propargylen (DCCCD) erklären, während auch hier die $IE_{ad}(c-C_3D_2)$ zu 9.17 ± 0.015 eV bestimmt werden kann. *Ab initio* Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau resultieren in einem Wert von 9.15 eV. Beim Betrachten des Fits (rote Linie in Abb. 5.10) fällt wie zu erwarten auf, dass die ν_4^+ -Bande rotverschoben ist. Im experimentellen Spektrum ist dies leider nicht zu erkennen, was folgenden Grund haben könnte: Die starke ν_3^+ -Progression dominiert das Spektrum, was zusätzlich durch die Rotationsverbreiterung verstärkt wird. Diese Verbreiterung resultiert

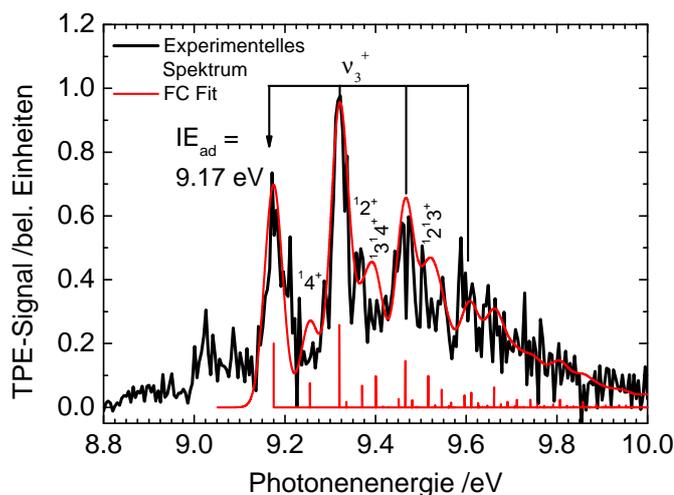


Abbildung 5.10: Schwellenphotoelektronenspektrum von $c\text{-C}_3\text{D}_2$ und Vergleich mit dem Franck-Condon Fit.

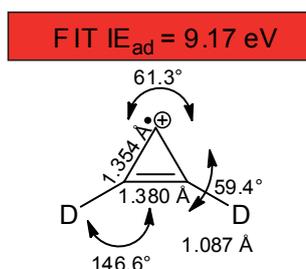


Abbildung 5.11: Die resultierende Geometrie des Deuterocyclopropenylidens aus dem Franck-Condon Fit.

aus den ungenügenden Expansionsbedingungen im kontinuierlichen Molekularstrahl, bei dem die Rotationsfreiheitsgrade nicht effizient gekühlt werden (siehe Abschnitt 3.1.2). Rotationstemperaturen von ca. 500 K konnten bei einem ähnlichen Experiment ermittelt werden.^[82] Hier zeigt sich der Unterschied zum gepulsten Molekularstrahl, bei dem es gelingt Rotationsfreiheitsgrade auf ca. 30 - 150 K zu kühlen, da höhere Drücke für die Expansion gewählt werden können.^[78] Der erwartete Rotshift der ν_4^+ -Mode kann deshalb nicht eindeutig im Spektrum beobachtet werden. Jedoch lässt sich die Schwingungsfrequenz der ν_3^+ -Mode mit 1150 cm^{-1} ermitteln und der kleine Einfluss der Deuterierung beweist zudem, dass die ν_3^+ -Mode einer Schwingung des Kohlenstoffgerüsts zuzuweisen ist. Dies bestätigt auch die Zuordnung im $c\text{-C}_3\text{H}_2$.

Die ermittelte Geometrie (siehe Abb. 5.11) unterscheidet sich kaum von der Struktur des undeuterten Cyclopropenylidenkations. Man beobachtet während der Ionisierung ebenfalls die Vergrößerung des $C_1-C_3-C_2$ -Bindungswinkels und die Verkürzung der $C_1-C_{2/3}$ -Bindungslänge, was konsistent ist mit der Aktivität der C=C-Streckschwingung (ν_3^+).

5.2.4.4 Schlussfolgerung

In diesem Unterkapitel wurde die Photoionisation von Cyclopropenyliden und seinem deuteriertem Isotopomer mittels TPEPICO-Technik untersucht. Während der Ionisierung ändert sich die Geometrie beider Carbene enorm, was sich in einer Schwingungsprogression zeigt. Die Struktur des Spektrums wird dominiert von der C=C-Streckschwingungsmode ($\nu_3^+ = 1150 \text{ cm}^{-1}$), für die weniger stark ausgeprägte C-C-Streckschwingung (ν_2^+) lässt sich eine experimentelle Frequenz von 1530 cm^{-1} bestimmen. Beide Isotopomere weisen die gleiche IE_{ad} von $9.17 \pm 0.015 \text{ eV}$ auf, welche auch in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen ist. Durch einen iterativen Prozess (Franck-Condon Fit) wurde ebenfalls die Struktur der Kationen ermittelt. Die niederenergetische Bande bei 9.02 eV , die in weniger ausgeprägter Form auch im PES von *Clauberg et al.* vorkommt, ist für eine heiße Bande zu stark ausgeprägt,^[11] deshalb wurde der Peak dem Propargylen (HCCCH) zugeordnet ($IE_{ad} = 9.02 \pm 0.015 \text{ eV}$).

5.2.5 Identifikation der Verbindung C_3HCl und C_3DCl

Ungeklärt ist bislang, um welches Molekül es sich bei der Masse 72/74 handelt (siehe Abb. 5.3, unten). Da durch die Isotopenverteilung auf ein Chloratom zu schließen ist, ergibt sich für die Summenformel C_3HCl . Ähnlich wie bei der Zusammensetzung C_3H_2 gibt es drei stabile Isomere. Grundsätzlich ist nur wenig über diese Konstellation bekannt. Es wird vermutet, dass die chlorierten Carbene wichtig für die Modellierung von Verbrennungsprozessen bzw. ebenfalls von astrophysikalischem Interesse sind.^[141] *Meier et al.* synthetisierten durch Pyrolyse geeigneter Vorläufer alle drei möglichen Chlorcarbene und identifizierten sie mittels Matrix-IR-Spektroskopie.^[132] Auch von der theoretischen Seite sind diese Carbene interessant, da man ihnen eine unterschiedliche relative

Stabilität im Gegensatz zu den unchlorierten Verbindungen zuspricht.^[142] Im Folgenden soll nun ermittelt werden welches Konstitutionsisomer vorliegt.

5.2.5.1 Schwellenphotoelektronenspektrum und Vergleich mit der Theorie

Im Kapitel 4 wurde bereits gezeigt, dass die TPEPICO-Technik eine exzellente Technik ist um Isomere der gleichen Zusammensetzung zu unterscheiden. Nachfolgend wird das massenselektive Schwellenphotoelektronenspektrum gezeigt (Abb. 5.12). Eine deutliche Schwingungsprogression mit gleichen Bandenabständen wird in diesem Spektrum beobachtet, wobei ab etwa 8.8 eV das TPE-Signal ansteigt. Der intensivste Peak auf der roten Seite des Spektrum bei 9.17 eV ist die Schwelle zur Ionisierung, wohingegen das Signal bei kleineren Energien wahrscheinlich durch eine unzureichende Kühlung der Carbene im Molekularstrahl herrührt. Expansionen finden zunächst in das SiC-Röhrchen statt, wo sich der Molekularstrahl durch Stöße mit der Wand wieder aufwärmt. Hinzu kommt auch noch die Pyrolyse, die zusätzlich thermische Energie in das System bringt.

Für die Strukturaufklärung wurden unter anderem DFT-Rechnungen (B3LYP) durchgeführt, die in Abb. 5.13 dargestellt sind. Ähnlich wie beim C_3H_2 können drei sinnvolle Isomere gebildet werden. Hierbei ist auch das cyclische Konstitutionsisomer, Chlorcyclopropenyliden, das thermodynamisch stabilste Isomer. Chlorpropargylen (HCCCCl) und Chlorpropadienyliden (HC1CCC) liegen nur etwa 0.4 eV über dem cyclischen Derivat. Interessanterweise verhält sich die relative Stabilität der Singulett- und Triplett-Zustände des jeweiligen Isomers ähnlich wie beim C_3H_2 . Deutliche Unterschiede ergeben sich in den Ionisierungsenergien der C_3HCl -Isomere. Nur die berechnete IE_{ad} des zyklischen Isomers ($IE_{ad,calc} = 9.12$ eV) ist im Einklang mit den experimentellen Daten. Drei Argumente bestätigen diese Zuordnung:

1. Chlorcyclopropenyliden ist das stabilste der drei Isomere.
2. Die berechnete Ionisierungsenergie stimmt gut mit dem Experiment überein.
3. $c-C_3H_2Cl_2$ ist ein Nebenprodukt der Synthese, welches ebenfalls ein HCl durch Pyrolyse verlieren kann und das Chlorcyclopropenyliden bildet.^[132]

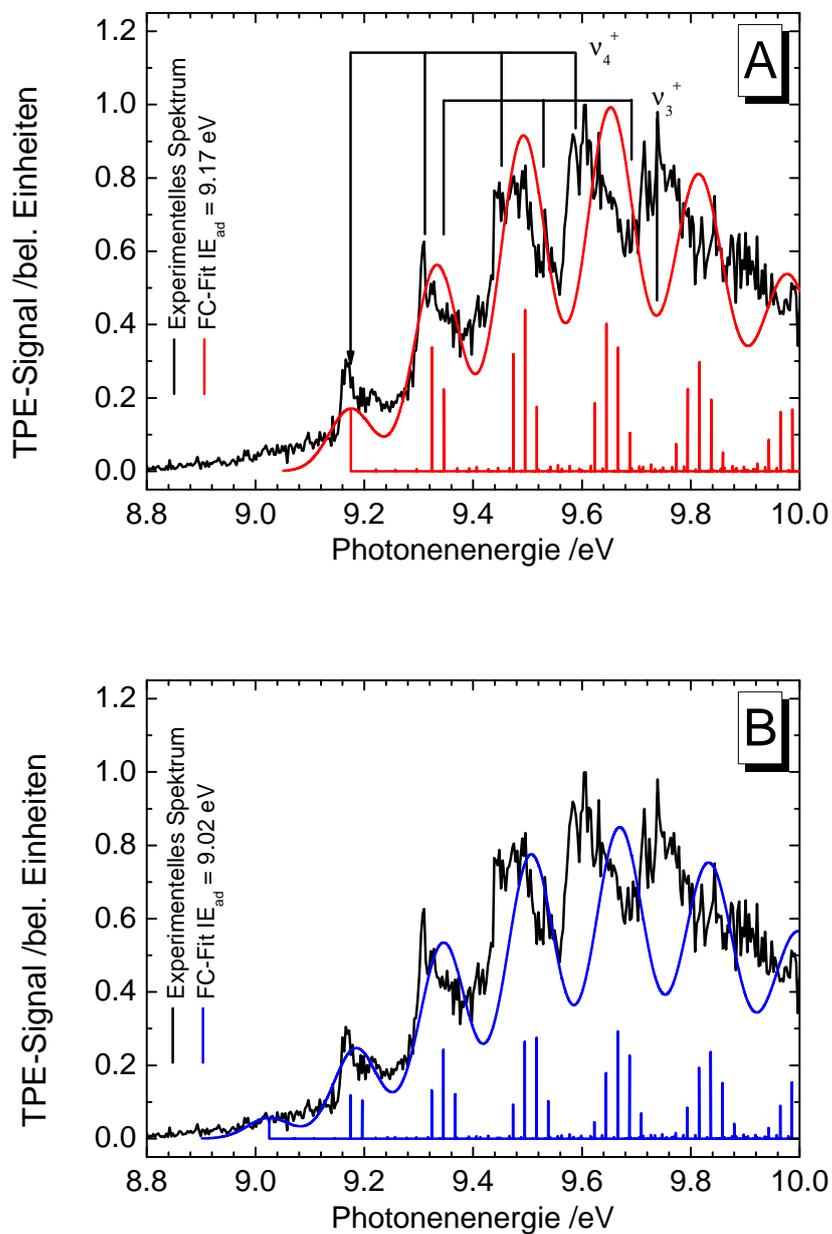


Abbildung 5.12: Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Schwellenphotoelektronenspektren von $c\text{-C}_3\text{HCl}$. A zeigt das Ergebnis eines FC-Fits, bei dem die $\text{IE}_{\text{ad}} = 9.17 \text{ eV}$ gesetzt wurde, während bei B die IE_{ad} zu 9.02 eV rotverschoben wurde.

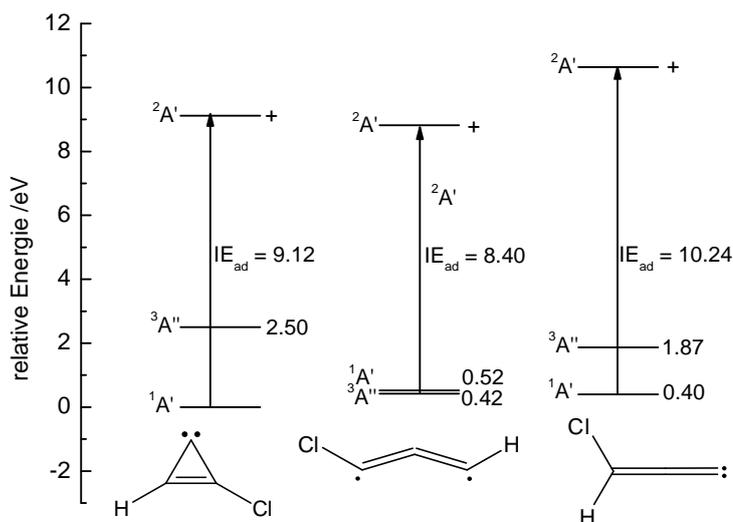


Abbildung 5.13: Das Energiediagramm zeigt die relative Stabilität der C₃HCl-Isomere und deren Ionisierungsenergien. Für die Berechnung wurde das B3LYP-Funktional und der 6-311++G(d,p)-Basissatz angewandt.

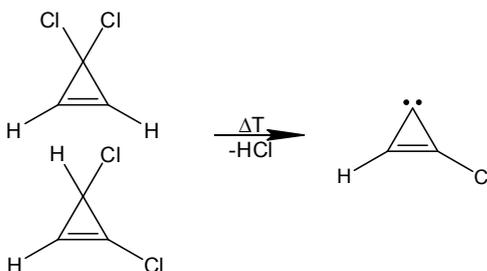


Abbildung 5.14: Die Pyrolyse von 3,3- und 1,3-Dichlorcyclopropan bildet Chlorcyclopropenyliden.^[132]

Mit größter Wahrscheinlichkeit wird die literaturbekannte Reaktion in Abb. 5.14 ablaufen, da beide Vorläufer durch α - bzw. β -Eliminierung von HCl das Chlorcyclopropenyliden bilden können.^[132]

Anknüpfend wird versucht die genaue Struktur des TPE-Spektrums zu modellieren. Zu diesem Zweck wurden vorab *coupled-cluster* Geometrieoptimierungen (Carben, Kation) durchgeführt und anschließend eine FC Simulation vorgenommen. Die Simulation diente einer ersten Zuordnung der beteiligten Schwingungen. Aus den Rechnungen ist eine starke Geometrieänderung ersichtlich. Da das HOMO genau wie beim c-C₃H₂ am Carbenkohlenstoff den größten Orbitalkoeffizienten besitzt, reagiert das System nach Ionisierung mit

einer deutlich veränderten elektronischen Struktur an diesem Kohlenstoffatom. Besonders wirkt sich das in der Verlängerung $C_2=C_3$ -, der Verkürzung der $C_1-C_{2/3}$ -Bindungslänge und dem flacheren Winkel um das C_1 -Atom aus. Für die genaue Geometrie und die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen sei der interessierte Leser auf den Anhang dieser Arbeit verwiesen. Die Differenzen der Geometrien kündigen eine Aktivität besonders in der ν_3^+ und in der ν_4^+ -Mode an, die der $C_2=C_3$ - und der $C_1-C_{2/3}$ - Streckerschwingung zuzuordnen sind, welche natürlich auch in der Simulation (hier nicht explizit gezeigt) zu erkennen sind. Nach der Zuordnung der einzelnen Schwingungsübergänge im Kation wurde ein FC Fit durchgeführt (Abb. 5.12 A, rote Linie), wobei die Geometrie des Kations an den Intensitäten des Spektrums angepasst wurde. Dieser Ansatz wurde als angemessen befunden, da beim Cyclopropenyliden eine sehr gute Übereinstimmung erzielt wurde. Die Ionisierungsenergie wurde auf 9.17 eV gesetzt, da dieser Wert dem berechneten sehr nahe kommt.

Das experimentelle Spektrum und die Faltung des resultierenden Strichspektrums decken sich gut im niederenergetischen Teil des Spektrums (Abb. 5.12, A, rote Linie), während im blauen Teil eine deutliche Abweichung zu beobachten ist. Diese Abweichung auf der Energieachse kann durch die Anharmonizität erklärt werden, da das Programm FCFit nur die harmonische Näherung berücksichtigt.^[22] Bei höheren Energien steigt zudem die Peakbreite im experimentellen Spektrum. Grund hierfür ist die Zunahme an Kombinationsbanden zwischen der ν_3^+ - und ν_4^+ -Schwingung. Alles in allem lässt sich jedoch sagen, dass sich das Spektrum recht gut durch den FC Fit wiedergeben lässt.

Alternativ wurde noch überprüft, ob sich das Spektrum auch mit einer $IE_{ad} = 9.02$ eV anpassen lässt. Wie ebenfalls in Abb. 5.12 (blaue Linie, B) zu erkennen ist, konnte hier eine gute Übereinstimmung erzielt werden. Zieht man nun *coupled-cluster* optimierte Geometrien zu Rate, wird schnell klar, dass die Abweichung beim Fit mit $IE_{ad} = 9.02$ eV ausgeprägter ist und außerhalb der Fehlergrenzen der CCSD-Methode liegt. Besonders die C_1-C_2 -Bindung differiert um ca. 5 pm von der berechneten Struktur (siehe Abb. 5.15). B3LYP-Rechnungen resultierten in einer Ionisierungsenergie von 9.12 eV. Um die Genauigkeit noch zu erhöhen, wurde die IE_{ad} auf höherem Niveau berechnet. Eine Einzelpunkt-Basissatzextrapolation auf dem CCSD cc-pVnZ ($n = D, T, Q$) wurde vorgenommen und ergab einen Wert von 9.149 eV. Rechnungen aus dem Jahr 2000 ergaben jedoch Werte zwischen 8.77 und 9.06 eV, je nach ver-

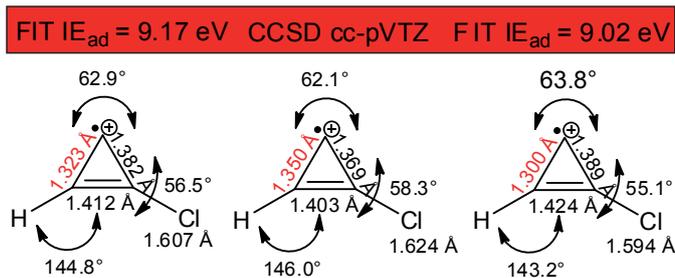


Abbildung 5.15: Geometrien des Chlorcyclopropenylidenkations im Vergleich mit Rechnungen und Franck-Condon Fits. Die Geometrie des Fits bei $IE_{ad} = 9.17$ liegt deutlich näher an der berechneten Struktur.

wendeter Methode.^[141] Allerdings wurden deutlich niedrigere Basissätze bzw. Methoden in der Literatur benutzt.

Die Gegebenheit, dass Chlorcyclopropenyliden und Cyclopropenyliden die gleiche Ionisierungsenergie von 9.17 eV besitzen, spricht für die Ionisierung aus dem gleichen HOMO. Dieses ist ein sp^2 -Hybridorbital und ist am Carbenkohlenstoff lokalisiert. Scheinbar hat die Chlorierung kaum Einfluss oder wirkt sich in gleicher Weise auf das Kation und das Carben aus, so dass die Energiedifferenz nicht beeinflusst wird.

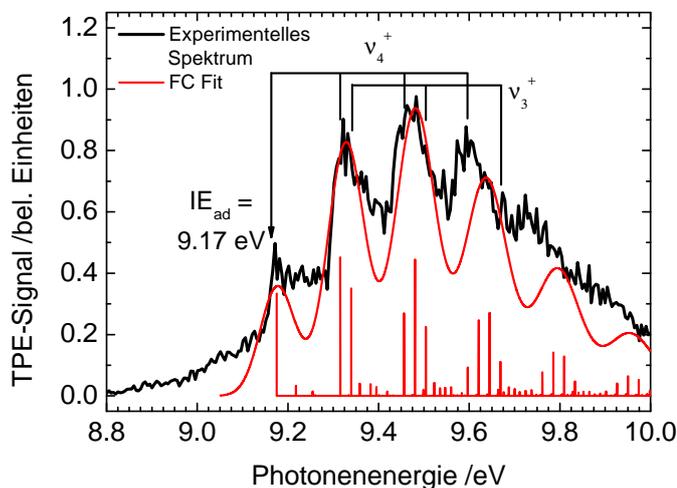


Abbildung 5.16: Schwellenphotoelektronenspektrum von $c\text{-C}_3\text{DCl}$: Das experimentelle und das berechnete TPE-Spektrum sind in guter Übereinstimmung.

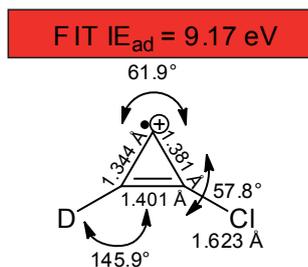


Abbildung 5.17: Grundzustandsgeometrie des $c\text{-C}_3\text{DCl}^+$.

Messungen mit dem deuteriertem Vorläufer zeigten ebenfalls die Anwesenheit von $c\text{-C}_3\text{DCl}$ als Nebenprodukt. Hier zeigt sich wieder der Vorteil der TPEPICO-Technik, mit der es gelingt von allen beteiligten Massen massenselektive Schwellenphotoelektronenspektren aufzunehmen. In Abb. 5.16 ist das TPES von $c\text{-C}_3\text{DCl}$ dargestellt. Auch hier lässt sich die IE_{ad} zu 9.17 ± 0.015 eV bestimmen, wobei der langsame Anstieg des TPE-Signals mit der Beteiligung von heißen und Sequenzbanden zu deuten ist. Weitere Peaks mit ähnlicher Aufspaltung (rund 1200 cm^{-1}) sind auf die ν_3^+ - und ν_4^+ -Streckschwingungsmoden zurückzuführen. Die rote Linie in Abb. 5.16 zeigt den FC Fit, der auf Basis der B3LYP-Rechnungen durchgeführt wurde. Die resultierende Geometrie ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Aus dem experimentellen Spektrum lässt sich die Frequenz der ν_4^+ -Valenzschwingung mit 1200 cm^{-1} bestimmen.

5.3 Dissoziative Photoionisation

5.3.1 Motivation

Gerade in diffusen interstellaren Wolken, aber auch im Pferdekopfnebel und in der Galaxie *Centaurus A* (NGC 5128), um nur einige wenige Beispiele zu nennen, konnte das Cyclopropenyliden schon erfolgreich nachgewiesen werden.^[115,116] Die hohe Strahlungsintensität im interstellarem Medium (ISM) gepaart mit der Anwesenheit von $c\text{-C}_3\text{H}_2$ lässt natürlich neben der Photoionisation auch chemische Prozesse zu. Darunter fallen beispielsweise die dissoziative Photoionisation, aber auch Ionen-Molekülreaktionen, die zum Wachstum größerer Moleküle beitragen.^[14,117,118] Durch die Untersuchung der DPI erhält man zudem einen Zugang zur Thermochemie von C_3H . Dies motivierte uns die folgenden Experimente durchzuführen.

5.3.2 Breakdowndiagramme

Bereits im Abschnitt 2.4 wurde über die Wichtigkeit von Breakdowndiagrammen (BD) bei der Bestimmung der Auftrittenergie (AE) berichtet. Möchte man ein BD aufzeichnen muss man sich im Klaren sein, welche Massen beteiligt sind, da das gleiche Fragmentation von verschiedenen Vorläufern resultieren könnte. Das zugehörige Massenspektrum (MS), das die DPI von $c\text{-C}_3\text{H}_2$ beschreibt, ist in Abb. 5.18 dargestellt. Zur besseren Sichtbarkeit aller beteiligten Kanäle wurde über alle Photonenenergien (9.8 - 15 eV) aufsummiert. Dieses MS gehört zu dem Scan, der in Abb. 5.19 dargestellt wurde. Anhand der jeweiligen TPE-Spektren konnten alle Massen identifiziert werden. Neben Wasser ($m/z = 18$) enthält das Massenspektrum auch Sauerstoff ($m/z = 32$). Interessanterweise enthält das MS auch einen Peak bei $m/z = 26$, welcher dem Acetylen (HCCH) zugeordnet werden kann. Im ersten Augenblick erscheint dies sehr unwahrscheinlich. Bei genauer Literaturrecherche fällt auf, dass in der Arbeit von *Goulay et al.* das Cyclopropenyliden durch Reaktion von Acetylen mit dem Methinradikal (CH) hergestellt wurde.^[25] Die Pyrolyse könnte hier auch wieder zu einem Bindungsbruch führen, bei dem Acetylen in kleinen Mengen nachgewiesen werden kann.

Die Kanäle bei $m/z = 36$, 37 und 38 entsprechen der Salzsäure (36, 38), dem C_3H (37) und dem C_3H_2 (38). Betrachtet man die Isotopenverteilung des Chlors (75,77 / 24,23 %), so wird klar, dass der Peak bei $m/z = 38$ aus H^{37}Cl und C_3H_2 resultiert.^[109] Dies stellt auch die Schwierigkeit in der Auswertung dar. Da die DPI vom Massenkanal 38 untersucht werden soll, wurde dieser Kanal von H^{37}Cl bereinigt. Hierbei wurde aus dem TPE-Spektrum von H^{35}Cl durch Multiplikation mit dem Isotopenverhältnis 1/3.127 das H^{37}Cl -Signal berechnet und vom TPE-Signal der Masse 38 abgezogen. Bei genauer Betrachtung des Spektrums von $m/z = 37$ fällt ebenfalls die Beteiligung von HCl auf. Anscheinend streut die Masse 36 auch in diesen Kanal, weshalb hier ebenfalls versucht wurde das TPE-Signal von H^{35}Cl abzuziehen. Jedoch konnte nicht einfach mit dem Isotopenverhältnis multipliziert werden, sondern mit einem Faktor, der optisch an das Spektrum angepasst wurde. Das resultierende TPE-Spektrum ist in Abbildung 5.19 A dargestellt. Der Einfluss der HCl ist deutlich im Bereich um 12.7 eV zu beobachten, wo die Schwelle zur Ionisierung gemessen wurde.^[138]

Aus den bereinigten Spektren wurde nun das Breakdowndiagramm erstellt

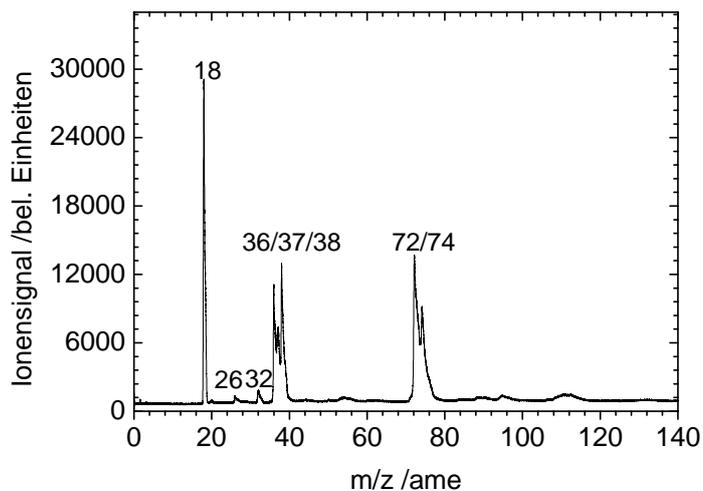


Abbildung 5.18: Das Massenspektrum zeigt die dissoziative Photoionisation von $c\text{-C}_3\text{H}_2$. Als Nebenprodukte sind $c\text{-C}_3\text{HCl}$, Wasser, Acetylen, Sauerstoff und HCl zu finden. Es gilt zu beachten, dass dieses MS über alle Photonenenergien aufsummiert wurde (9.8 - 15 eV).

(siehe Abb. 5.19 B). Hierbei wurde der Anteil von Masse 38 und Masse 37 als Funktion der Photonenenergie aufgetragen. Die Mittlungszeit während des Scans betrug 5 s bei einer Schrittweite von 10 meV. Bei ca. 11.5 eV lässt sich eine deutliche Beteiligung der Masse 37 erkennen, die schon bei 12.5 eV auf 50 % des Gesamtsignals ansteigt. Bei Photonenenergien größer 12.5 eV konvergieren beide Signale gegen feste Anteile von ca. 0.8 und 0.2. Interessanterweise geht das Muttersignal ($m/z = 38$) nicht komplett auf Null, was vermutlich an Beiträgen von HCl liegt, die sich trotz der verwendeten Methoden nicht vollständig aus dem Massensignal entfernen lässt.

Nimmt man für die Dissoziation im Ion einen schnellen Zerfall in der Ionisationsregion an, kann man, wie bereits im Abschnitt 2.4 erwähnt, die AE_{0K} ermitteln. Wendet man diese Prozedur auf das Diagramm in Abb. 5.19 B an, lässt sich ein Wert von 13.6 eV und eine Temperatur von rund 2000 K extrahieren. Selbst unter Berücksichtigung, dass ein kontinuierlicher Molekularstrahl eingesetzt wurde und dass die Pyrolyse einen beträchtlichen Teil an thermischer Energie in das System befördert, ist dieser Wert deutlich zu hoch. Gründe hierfür könnten sein, dass die Dissoziation im Ion langsam abläuft und das $c\text{-C}_3\text{H}_2^+$ erst im Flugrohr des Massenspektrometers zerfällt. Dies führt zu einem

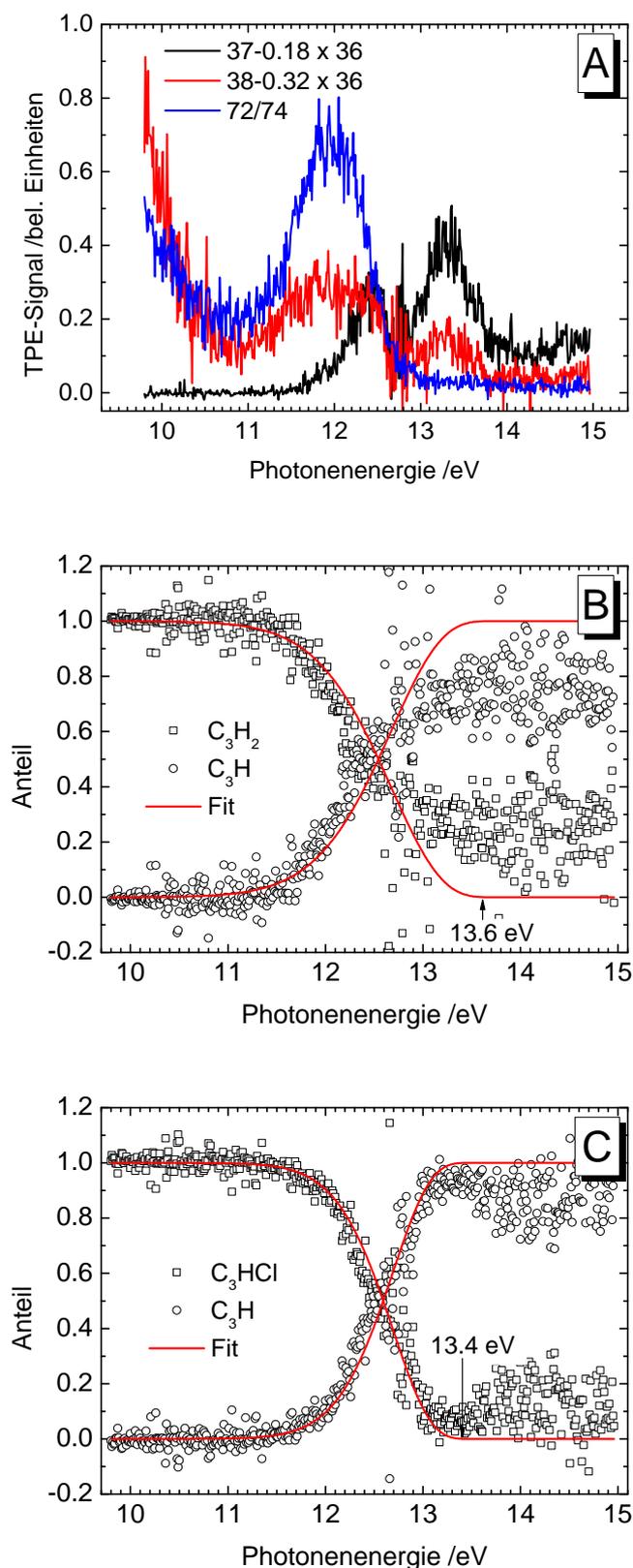


Abbildung 5.19: Schwellenphotoelektronenspektren (A) und Breakdown-diagramme (B/C) von *c*-C₃H₂ und *c*-C₃HCl. Da im TPES (A) neben *c*-C₃H₂ auch *c*-C₃HCl vorhanden ist, können beide Kanäle C₃H⁺ liefern und dementsprechend auch zwei Breakdowndiagramme erstellt werden.

sehr langsamen Anstieg des Fragmentensignals, der fälschlicherweise mit einer hohen internen Energie des Muttermoleküls verwechselt werden kann.^[50,51] Ein weiterer Grund könnte sein, dass höhere Zustände im Cyclopropenylidenkation angeregt werden. Das TPE-Signal des Muttermoleküls resultiert aus der resonanten Besetzung eines angeregten Kationenzustands und nicht aus dissoziativer Photoionisation. Zusätzlich könnte das C_3H^+ -Signal auch von einem anderen Ion erzeugt werden.

Bislang wurde der Beitrag des Kanals 72/74, welcher dem $c-C_3HCl$ zugesprochen werden kann, außen vor gelassen. Jener könnte ein Chloratom durch dissoziative Photoionisation verlieren und ebenfalls C_3H^+ bilden. Das zugehörige Breakdowndiagramm ist in Abb. 5.19 C dargestellt. Durch die besagte Anpassung unter der Annahme, dass die Dissoziation schnell abläuft, lässt sich die AE_{OK} zu 13.4 eV und die interne Energie zu 1500 K bestimmen. Die Pyrolyse ist zwar eine zusätzliche Wärmequelle, da in das SiC-Röhrchen expandiert wird und sich durch Stöße mit der Wand das Trägergas und die Carbene wieder aufwärmen, allerdings wirkt auch diese interne Temperatur relativ hoch.^[82] Es könnte jedoch sein, dass das C_3H^+ aus beiden Carbenen erzeugt wird. Die Überlagerung zweier unterschiedlicher Kanäle führt zu einer scheinbar überhöhten Temperatur.

Messungen am deuterierten Vorläufer wurden an einer Probe durchgeführt in der kein $c-C_3D_2$ -Vorläufer mehr vorhanden war, sondern nur $c-C_3DCl$. Das resultierende Breakdowndiagramm ist in Abb. 5.20 dargestellt. Die saubere Erzeugung von $c-C_3DCl$ ermöglicht es die Auftrittsenergie von C_3D^+ mit einem Wert von 13.3 eV zu ermitteln, wobei die Beiträge aus der DPI von $c-C_3D_2$ hier fast vollständig ausgeschlossen werden können. Der schmalere Verlauf des Breakdowndiagramms in Abb. 5.20 (vgl. 5.19 C) wird auch in der niedrigeren internen Temperatur von ca. 1100 K deutlich. Der C_3H -Kanal im Breakdowndiagramm der Abb. 5.19 wird daher sehr wahrscheinlich von der ionischen Fragmentation beider beteiligter Carbene erzeugt. Es stellen sich nun zwei Fragen:

- Welches Fragmention wird durch dissoziative Photoionisation gebildet (lineares oder cyclisches C_3H^+)?
- Können beide Carbene das C_3H^+ -Ion im beobachteten Energiebereich bilden?

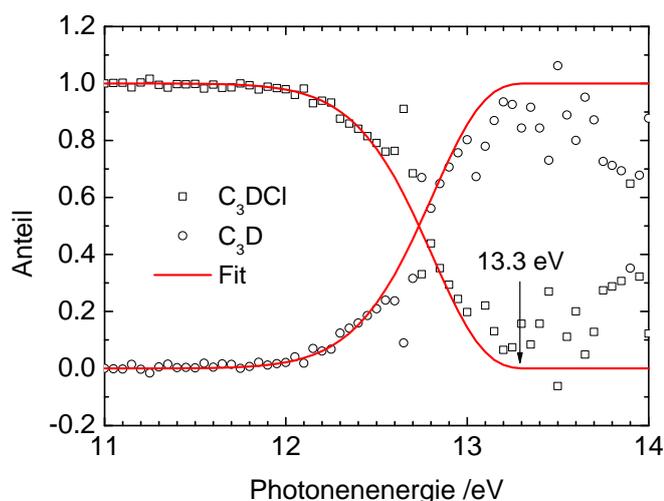


Abbildung 5.20: Breakdowndiagramm ohne Beteiligung von $c\text{-C}_3\text{D}_2$. Das C_3D -Signal resultiert fast ausschließlich aus DPI von $c\text{-C}_3\text{DCl}$. Eine Auftrettsenergie und interne Temperatur von 13.3 eV und 1100 K konnte ermittelt werden.

5.3.3 Theoretische Ergebnisse und Vergleich mit dem Experiment

Um die Interpretation der Breakdowndiagramme zu unterstützen, wurden auf dem B3LYP-Niveau Rechnungen durchgeführt, die in Abb. 5.21 zusammengefasst sind. Das $c\text{-C}_3\text{H}_2$ und das $c\text{-C}_3\text{HCl}$ wurden energetisch gleichgestellt. Cyclopropenyliden benötigt, wenn man einfach die Differenz zwischen der Summe der Produkte ($c\text{-C}_3\text{H}^+ + \text{H}$) und des Eduktes nimmt, eine Energie von ca. 14.7 eV für den Wasserstoffverlust. Dieser Wert wird allerdings um ca. 1 eV nach unten korrigiert, sobald als Produkt das $l\text{-C}_3\text{H}^+$ entsteht und die Rückbarriere vernachlässigt werden kann. Wang *et al.* zur Folge ist $c\text{-C}_3\text{H}^+$ ein Sattelpunkt auf der Potentialhyperfläche.^[143] Dieser Punkt weist eine imaginäre Frequenz auf, die bezogen auf das Neutrale (stabil) einer asymmetrischen C-C-Streckschwingung gleichkommt. Folgt man dieser Koordinate gelangt man letztlich in ein Minimum, welches als lineares Isomer zu identifizieren ist ($l\text{-C}_3\text{H}^+$).^[143] Das heißt konkret für das Energiediagramm in Abb. 5.21, dass man bei der DPI von $c\text{-C}_3\text{H}_2$ im cyclischen Kation landet, welches aber einen Übergangszustand auf dem Weg zum $l\text{-C}_3\text{H}^+$ darstellt. Man misst also regelrecht die Barrierehöhe und nicht die tatsächliche Bindungsenergie im Kation. So sollte laut den Rechnungen $c\text{-C}_3\text{H}_2$ erst ab ca. 14.7 eV dissoziativ ionisieren.

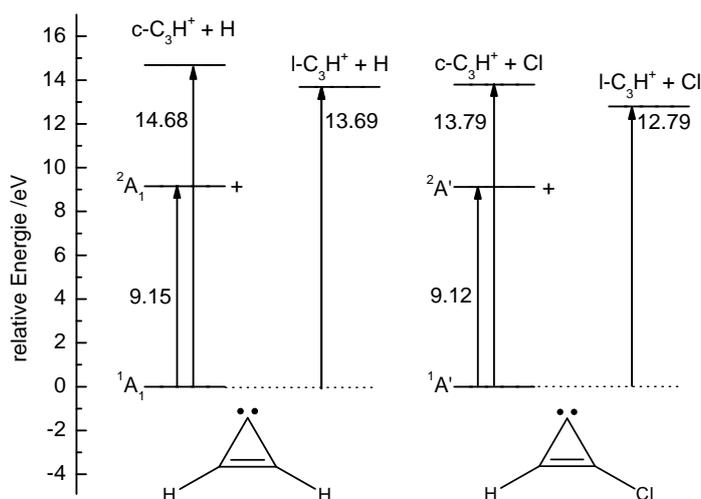


Abbildung 5.21: Energiediagramm von Cyclopropenyliden und Chlorcyclopropenyliden: Beide wurden energetisch gleichgestellt. Adiabatische Dissoziationsenergien sind ebenfalls dargestellt.

Im Allgemeinen könnte das C_3H -Signal im TPE-Spektrum (Abb. 5.19 A) auch durch direkte Ionisierung entstehen und nicht aus einem dissoziativen Prozess. In der kombinierten experimentellen und theoretischen Studie von Kaiser *et al.* wurden die Ionisierungsenergien des cyclischen und linearen Isomers bestimmt.^[144] Synthetisiert wurden diese wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffe durch Laserablation von Graphit, welches in einen Molekularstrahl aus Acetylen gebracht wurde.^[144] Durch die Kopplung von Ionenstromkurven (PIE-Kurven) mit Franck-Condon Simulationen beider Isomere konnten Werte von 9.15 und 9.76 eV für das lineare und das cyclische Isomer ermittelt werden.^[144] Wie im TPE-Spektrum in Abb. 5.19 A deutlich zu erkennen, ist erst Signal ab rund 11.5 eV vorhanden, was gegen eine direkte Bildung der C_3H -Radikale durch Pyrolyse und anschließende Ionisation spricht.

Es bleibt letztlich nur die dissoziative Photoionisation als Quelle der C_3H^+ Ionen übrig. Allerdings sind in unserem Molekularstrahl zwei Spezies vorhanden die beide durch Abstraktion von einem Chlor bzw. Wasserstoff das C_3H^+ bilden können. Genauere Betrachtung der Energiediagramms (Abb. 5.21) zeigt, dass man weniger energiereiche Photonen für die DPI von $c-C_3HCl$ benötigt als für $c-C_3H_2$. Beide Kanäle unterscheiden sich energetisch um etwa 1 eV. Die Breakdown diagramme in Abb. 5.19 B/C sind sehr breit, was einerseits

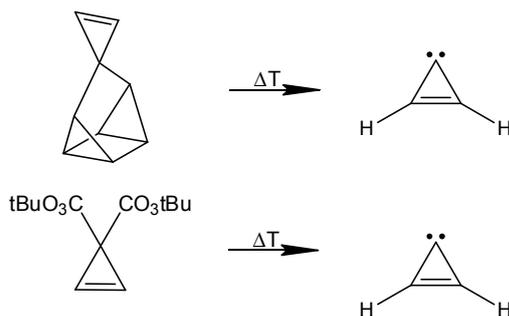


Abbildung 5.22: Mögliche $c\text{-C}_3\text{H}_2$ Vorläufer, die eine genauere Untersuchung der dissoziativen Photoionisation ermöglichen sollten.

für eine hohe innere Energie der Spezies spricht oder andererseits für die Beteiligung zweier Dissoziationskanäle, die beide das C_3H^+ liefern. Letzteres ist die wahrscheinlichere Erklärung. Es stellt sich also als schwieriges Unterfangen heraus die Auftrittenergie (AE) von C_3H^+ aus C_3H_2 zu messen, solange Verunreinigungen wie das chlorierten Cyclopropenyliden, vorhanden sind. Des Weiteren stört HCl, welches durch Pyrolyse gebildet wird, gerade die wichtigen Kanäle dieser Reaktion doch erheblich. Auch der Versuch deuterierte Vorläufer einzusetzen, die eine bessere Trennung von C_3D_2 von DCl ermöglichen sollten, schlugen fehl, da ebenfalls C_3DCl vorhanden war. Im Spektrum der Abb. 5.20 konnte $c\text{-C}_3\text{D}_2$ eliminiert und $c\text{-C}_3\text{DCl}$ als wahrscheinlichste Quelle des C_3D^+ aufgedeckt werden. Die bestimmte Auftrittenergie von 13.3 eV (1100 K) ist in gutem Konsens mit den quantenchemischen Rechnungen (13.8 eV) in diesem Kapitel. Auch die resonante Besetzung von angeregten Kationenzuständen des $c\text{-C}_3\text{H}_2/\text{D}_2$ und $c\text{-C}_3\text{H}/\text{DCl}$ darf nicht unerwähnt bleiben, da diese auch zum Muttersignal beitragen können. Hierbei konnten für Cyclopropenyliden und für Chlorcyclopropenyliden mehrere angeregte Zustände im relevanten Energiebereich mittels TD-DFT berechnet werden.

5.3.4 Problemlösungsvorschlag und Ausblick

Im Folgenden soll nun eine Strategie erläutert werden, wie man sich diesen Herausforderungen stellen kann. Im Abschnitt 5.2.5 werden zwei mögliche $c\text{-C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Isomere erwähnt, die in der Pyrolyse Chlorcyclopropenyliden bilden. Eliminiert man beide Vorläufer, sollte sich auch kein $c\text{-C}_3\text{HCl}$ bilden können. In der Literatur wurde dies durch Verwendung eines präparativen

Gaschromatographen ermöglicht. ^[133] Um die Bildung von HCl in der Pyrolyse zu unterdrücken müsste allerdings der Vorläufer gewechselt werden. *Meier* und *Reisenauer* stellten mehrere Vorläufer vor, welche durch Pyrolyse $c\text{-C}_3\text{H}_2$ bilden. ^[121,122,132] Die Abbildung 5.22 zeigt das Quadricyclanderivat und einen Perester. Mittelfristig erscheint der Wechsel des Vorläufer unausweichlich, wenn man beide erwähnten Probleme lösen möchte.

5.4 Diskussion

Die Photoionisation von Cyclopropenyliden, Chlorcyclopropenyliden und ihrer deuterierten Isotopomere wurden in diesem Kapitel untersucht. Durch Massenspektren wurde die effiziente Darstellung der Carbene gezeigt. Beide Carbene ändern ihre Struktur beim Übergang in das Kation, was sich in mehreren Schwingungsprogressionen niederschlägt. Unter der Verwendung einer Franck-Condon Fitprozedur konnten die Kationengeometrien ermittelt werden und sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten. ^[130]

Das TPE-Spektrum von Cyclopropenyliden zeigt die Aktivität zweier Moden, die der C-C- ($\nu_2^+ = 1530 \text{ cm}^{-1}$) und der C=C- Streckschwingung zugeordnet werden konnten ($\nu_3^+ = 1150 \text{ cm}^{-1}$). Die IE_{ad} wurde zu 9.17 eV bestimmt und deckt sich gut mit quantenchemischen Rechnungen. Um die Bandenzuordnung zu überprüfen, wurden das $c\text{-C}_3\text{D}_2$ im Molekularstrahl dargestellt. Die Deuterierung hat kaum Einfluss auf die ν_3^+ und die ν_2^+ -Schwingungsfrequenzen, was letztendlich die Zuordnung bestätigt. Die niederenergetische Bande in den Spektren wurde dem Propargylen bzw. Propargylen- d_2 zugewiesen, da der Versuch eine heiße Bande zu simulieren in einer unrealistischen Schwingungstemperatur von 1800 K resultierte. Die IE_{ad} von Propargylen konnte zu 9.02 eV bestimmt werden.

Die Massen 72/74 konnten durch ihr TPE-Spektrum und durch quantenchemische Rechnungen dem Chlorcyclopropenyliden zugeordnet werden, welches das stabilste Isomer auf der C_3HCl -Potentialfläche darstellt. Seine Ionisierungsenergie wurde ebenfalls zu 9.17 eV ermittelt. Das Spektrum wird dominiert von der ν_4^+ -Valenzschwingung mit 1200 cm^{-1} . Sowohl $c\text{-C}_3\text{H}_2$ als auch $c\text{-C}_3\text{HCl}$ zeigen die gleiche IE_{ad} , was für die Entfernung eines Elektrons aus dem gleichen Molekülorbital spricht. Der Einfluss der Chlorsubstitution ist offensichtlich klein und wirkt sich auf das Ion und das Neutrale gleich aus.

Zuletzt wurde noch die dissoziative Photoionisation von $c\text{-C}_3\text{H}_2$ zu C_3H^+ analysiert. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass in der Pyrolyse gebildete Salzsäure das Spektrum und damit auch das Breakdowndiagramm stören. Ebenfalls durch die Pyrolyse gebildetes $c\text{-C}_3\text{HCl}$ fragmentiert auch zu C_3H^+ . Die Auftretensenergie von C_3D^+ aus $c\text{-C}_3\text{DCl}$ konnte zu 13.3 eV ermittelt werden, woraus sich eine C-Cl-Bindungsenergie von rund 4.1 eV (395 kJ/mol) errechnet. Um diese Probleme mit der HCl und dem Chlorcyclopropenyliden zu lösen wurde vorgeschlagen, anstelle von $c\text{-C}_3\text{H}_3\text{Cl}$ das Quadricyclanderivat oder einen Perester als Vorläufer zu verwenden.

6 Propargyl- und substituierte Propargylradikale

6.1 Einleitung und Stand der Forschung

Die zentrale Stellung des Propargylradikals in Verbrennungsprozessen, besonders beim Wachstum von größeren PAKs, ist unumstritten.^[5] Auf dem Weg zum Benzol bzw. Phenylradikal wird laut *Tang et al.* durch Rekombination von zwei Propargylradikalen 1,2-Hexadiene-5-in, 3,4-Dimethylencyclobuten und 1,5-Hexadiin gebildet.^[98] Alle drei Verbindungen sind in der Lage mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten zum Benzol zu isomerisieren, was zu einem kinetischen Modell der Benzolbildung führt.^[98] Diese Studien gehen auf die frühen Arbeiten von *Miller* und *Melius* zurück, welche von *Miller* und *Klippenstein* weiterentwickelt wurden.^[145-147] Verifiziert werden diese Modelle durch Messungen von Molenbrüchen der einzelnen Komponenten in Flammen und Analyse mittels Massenspektrometrie.^[3,4]

Auch von der spektroskopischen Seite ist das Propargylradikal gut untersucht. So wurde die Photodissoziationsdynamik nach Anregung im Bereich von 265-240 nm von *Deyerl et al.* studiert, welche zur Bildung von Cyclopropenyli- den und einem H-Atom führte.^[148] Über die Symmetrie dieses Zustandes wurde längere Zeit debattiert. Letztendliche wurde die ursprünglich zugewiesene 2B_2 -Symmetrie von *Goncher et al.* bestätigt.^[149-151] Für diesen Zustand wurde eine ultrakurze Lebensdauer von 50 fs ermittelt.^[152] Infrarotspektroskopisch ist H_2CCCH gut verstanden. So wurde es in Matrizen isoliert und identifiziert.^[153,154] Durch zeitaufgelöste Infrarotdiodenlaserstudien in der Gasphase wurden mehrere Molekülschwingungen aufgeklärt und Rotationskonstanten bestimmt.^[155-157]

Strukturell gibt es die Propargyl- und die Allenylform, welche durch die zwei Lewisformeln in Abb. 6.1 beschrieben werden können:

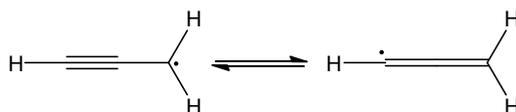


Abbildung 6.1: Resonanzstrukturen des Propargylradikals (Propargyl- und Allenylform). Experimenten und Rechnungen zur Folge wird allerdings die Propargylform favorisiert.

Aus abgeleiteten Spindichten in einer Mikrowellenstudie von *Tanaka et al.* wurde beiden elektronischen Strukturen ein ähnlicher Beitrag zugewiesen.^[158] Tatsächlich wurde auch ein partieller Beitrag der kumulativen Doppelbindung in einer theoretischen Studie gefunden, welche die Annahme von zwei Resonanzstrukturen bestätigt.^[159] Dies sollte ebenfalls Auswirkungen auf die Planarität haben, da in der allenischen Form die $C\equiv C-H$ -Bindung aus der Molekülebene ragt. Beide Arbeiten von *Botschwina* und *Oswald* bestätigten allerdings die planare Gleichgewichtsgeometrie des Propargylradikals und dessen C_{2v} -Symmetrie.^[159,160] ESR-Messungen und Vergleiche mit Rechnungen zur Folge wurde auch Planarität attestiert.^[103,161]

Verlässliche Daten über die Ionisierung existieren nur wenige. So wurde kürzlich die Veröffentlichung einer ZEKE-Studie aus dem Jahr 2000 zurückgezogen, da die Messungen nicht reproduziert werden konnten.^[162,163] Ein konventionelles Photoelektronenspektrum von *Minsek* und *Chen*, welches mittels Laserphotoionisation bei 10.49 eV von pyrolysiertem Propargylbromid (auch partiell deuteriert) aufgezeichnet wurde, lieferte nach Mittlung über alle Isotopomere, einen Wert von 8.67 ± 0.02 eV für die Ionisierungsenergie.^[164] Dieser Wert wurde auch in den zwei PIMS-Untersuchungen von *Lossing* und *Zhang* bestätigt.^[165,166] Eine IE_{ad} von 8.70 eV wurde durch TPE-Spektroskopie im Jahre 2005 ermittelt, allerdings konnte wegen des zu geringen Signal-Rausch-Verhältnisses nur geringe Schwingungsaktivität beobachtet werden.^[167] Diese Gegebenheit war die Motivation das TPE-Spektrum des Propargylradikals erneut aufzuzeichnen und mit aktuellen Rechnungen zu vergleichen.^[160]

Zusätzlich wurde die Photoionisation von bromsubstituierten Propargylradikalen untersucht. Leider gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit diesen interessanten Spezies beschäftigt. So wurde das Brompropargylradikal (C_3H_2Br) bei der pyrolytischen Synthese von Propadienylyden aus 1,3-Dibrompropin als Intermediat entdeckt.^[131] Außerdem erforschte *Lee* den Einfluss der Bromierung in der terminalen- und α -Position auf die Elektronenaffinität mit theoretischen

Methoden.^[168] Substituenteneffekte können ebenfalls die Ionisierungsenergie beeinträchtigen und sogar zur Umkehr der Stabilitätsreihenfolge verschiedener Konstitutionsisomere führen.^[141,169] Dies motivierte uns die Photoionisation von Brompropargylradikalen zu studieren.

6.2 Propargylradikal

6.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Propargyl wurde durch vollständige Pyrolyse von Propargylbromid im Molekularstrahl erzeugt. Massenspektren, die die Konversion zum Radikal bestätigen, wurden bereits in der Literatur gezeigt und ausführlich diskutiert.^[148,152,167] Die dissoziative Photoionisation des Vorläufers wurde ebenfalls nicht explizit untersucht, da diese bereits literaturbekannt ist und bei 10.88 eV gemessen wurde.^[170] Den Autoren zur Folge besitzt diese Reaktion eine Rückbarriere, da eine Zyklisierung zum $c\text{-C}_3\text{H}_3^+$ nach der Bromabstraktion stattfindet.^[171]

Die Daten in Abb. 6.2 wurden am *Synchrotron Soleil* aufgezeichnet und beinhalten das TPE-Signal (schwarz) und das Ionensignal (blau) des Propargyls. Wichtige Settings bei diesen Messungen waren der Exit-Slit mit 50 μm , die Schrittweite von 2.5 meV und die Kühlung des Vorläufers im Eisbad. Letzteres hält die Konzentration von Propargylbromid im Molekularstrahl gering, um Radikal-Rekombinationen zu vermeiden und die Stoßwahrscheinlichkeit mit dem Trägergas zu erhöhen.

Die Ionenstromkurve (Abb. 6.2 blaue Linie) zeigt das schon bei etwa 8.65 eV Signal im Kanal $m/z = 39$ vorhanden ist. Ab dieser Energie steigt das Signal langsam an und durchläuft bei 8.72 eV ein erstes Maximum. Danach fällt der Ionenstrom leicht ab und steigt ab 8.9 eV wieder an. Ermittlung von Ionisierungsenergien aus Ionenstromkurven ist nicht trivial, da Peaks oder Schwingungsprogressionen nur schwer zu erkennen sind. Ein massenselektives Schwellenphotoelektronenspektrum wird als schwarze Linie ebenfalls in Abb. 6.2 präsentiert. Dieses wird beherrscht durch einen einzigen starken Peak, der die Ionisation beschreibt und eine IE_{ad} von 8.71 ± 0.02 eV erwarten lässt. Der Fehler wurde von der Halbwertsbreite des Peaks abgeleitet. Mehrere kleine reproduzierbare Banden erscheinen im Spektrum bei ca. 8.84 und 8.95 eV, welche durch Schwingungsprogressionen erklärt werden können. Die

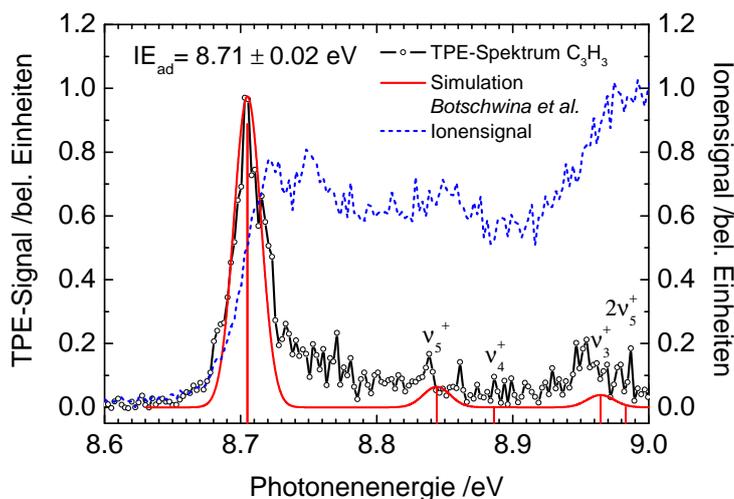


Abbildung 6.2: Photoionisation des Propargylradikals mit VUV-Synchrotronstrahlung. TPE-Spektrum, Ionenstromkurve und Simulation von *Botschwina et al.* und *Oswald* (rote Linie) sind in der Abbildung dargestellt.^[160] Zwei Peaks bei 8.84 und 8.95 eV sind erkennbar und weisen auf eine schwache Schwingungsaktivität hin.

Tatsache, dass das vorliegende TPE-Spektrum von einem intensiven Peak beherrscht wird, spricht für eine geringe Geometrieänderung während der Ionisierung. Sehr wahrscheinlich wird ein Elektron aus einem nichtbindenden Molekülorbital entfernt.

6.2.2 Diskussion der Ergebnisse mit Literaturwerten

Hochgenaue Rechnungen von *Botschwina* und *Oswald* zeigen nur wenig Geometrieänderung während der Ionisierung. Hierbei wird die C-CH₂-Bindung um ca. 2.7 pm verkürzt und die C≡C- bzw. C-H-Bindung um ca. 1 pm verlängert.^[160] Man erwartet deshalb nur wenig Aktivität in der pseudosymmetrischen- (ν_5^+) und pseudoantisymmetrischen C-C-Streckschwingung (ν_3^+). In selbiger Publikation wurden auch FC-Faktoren berechnet, welche ebenfalls in Abb. 6.2 (rote Linie) gezeigt werden.^[160] Demzufolge gehören die Banden bei 8.84 und 8.95 eV zur ν_5^+ - und zur ν_3^+ -Mode. Für diese Anregungen wurden nur kleine FC-Faktoren berechnet. Es lassen sich dennoch experimentelle Werte für diese beiden Moden von 1150 und 1950 cm⁻¹ eruieren, die sich gut mit theoretischen Zahlen (1132 und 2121 cm⁻¹) und Infrarot Photodissoziations-

Experimente (IRPD) decken ($\nu_3^+ = 2077 \text{ cm}^{-1}$).^[160,172]

Die Peakbreite des TPE-Spektrums in Abb. 6.2 wird sowohl durch die Rotationskontur, als auch durch heiße Banden und Sequenzbanden bestimmt, was die Ermittlung der adiabatischen IE erschwert. Deshalb wird ein Schwellenwert von 8.71 eV mit 20 meV Genauigkeit, ähnlich wie bei anderen reaktiven Intermediaten in dieser Arbeit, angegeben. Nachstehend sind Literaturwerte und das Ergebnis dieser Arbeit tabelliert.

| | IE _{ad} [eV] | Methode |
|-----------------------------|-----------------------|------------------|
| Minsek ^[164] | 8.67 | PES |
| Lau ^[173] | 8.679 | <i>ab initio</i> |
| Botschwina ^[160] | 8.696 / 8.705 | <i>ab initio</i> |
| Schbler ^[167] | 8.70 | TPES |
| Zhang ^[166] | 8.674 | PIMS |
| diese Arbeit | 8.71 | TPES |

Tabelle 6.1: Ionisierungsenergien des Propargylradikals: Verglichen werden verschiedene Literaturwerte und die gemessene IE_{ad} aus dieser Arbeit.

Die in dieser Arbeit ermittelte IE_{ad} weicht kaum von den Werten von *Schbler et al.*^[167] und *Botschwina* und *Oswald*^[160] ab, liegt aber etwas höher als die PIMS^[166] und PES^[164] ermittelten Ionisierungsenergien. Besonders bei der Bestimmung mittels PIMS (Photoionisationsmassenspektrometrie) verwenden die Autoren eine Stufe in der Ionenstromkurve als Schwellenwert.^[166] Betrachtet man die PIE-Kurve und das TPE-Spektrum aus dieser Arbeit, liegt der Wert für die IE_{ad} eher am Maximum der Ionenstromkurve, während bei ca. 8.68 eV ebenfalls eine Stufe sichtbar ist. Interpretieren lässt sich diese Stufe durch die Anwesenheit einer heißen Bande, die in der Pyrolyse populiert wird und wahrscheinlich zum Anstieg des Signals führt. Rovibronische Temperaturen von 400-500 K können durchaus erwartet werden, wenn reaktive Intermediate in einem kontinuierlichen Molekularstrahl erzeugt werden.^[82] Dieses Beispiel zeigt letztlich auch wie wichtig TPE-Spektren gekoppelt mit FC Analysen sind um die exakte IE eines Moleküls zu bestimmen. Charakteristiken in PIE-Kurven können leicht überinterpretiert und beispielsweise mit heißen Banden verwechselt werden.

6.3 Brompropargylradikale

Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Halogenatom kann einen Einfluss auf die Stabilität eines Moleküls haben. Diese Stabilitätsunterschiede können beispielsweise die Ionisierungsenergie von Spezies verändern. So ist aus einer kürzlich veröffentlichten Studie bekannt, dass Cyanomethyl eine höhere und Brommethyl eine niedrigere IE_{ad} als das Methylradikal besitzen.^[169] Im Weiteren soll die Auswirkung der Bromierung auf die IE_{ad} des Propargylradikals untersucht werden.

6.3.1 Charakterisierung und Pyrolyse des Vorläufers

Zur Darstellung von Brompropargylradikalen wurde 1,3-Dibrompropin verwendet, welches nach literaturbekannter Methode synthetisiert wurde.^[174] Abbildung 6.3 (rechts) zeigt die Schwellenphotoelektronenspektren des Vorläufers ($C_3H_2Br_2$, rot) und seines Fragmentions (C_3H_2Br , blau). Der breite Peak der Muttermasse weist entweder auf eine große Geometrieänderung oder auf die Spin-Bahn Aufspaltung hin. Man beobachtet normalerweise zwei Peaks, die dem Übergang in einen $j = 3/2$ und $1/2$ Spin-Bahn Zustand entsprechen. Beide Übergänge weisen den gleichen Satz an Schwingungsübergängen auf. Solche Beispiele sind in der Literatur mehrfach beobachtet worden.^[175,176] Die Ionisierungsenergie von 1,3-Dibrompropin wurde zu 9.75 eV bestimmt. Eine Spin-Bahn-Aufspaltung lässt sich im Tochtersignal (C_3H_2Br , blau) anhand des Doppelpeaks erkennen.

Mit Hilfe des Breakdowndiagramms (Abb. 6.3, links) lässt sich dann die AE_{0K} zu 10.6 eV bestimmen, wobei eine Temperatur von rund 300 K in der Fitprozedur (vgl. Abschnitt 2.4) ermittelt wurde. Unter Vernachlässigung der Rückbarriere lässt sich nun eine C-Br-Bindungsenergie im Kation mit 0.85 eV (82 kJ/mol) durch Subtraktion der IE_{ad} und AE_{0K} ermitteln. Einfache B3LYP-Rechnungen erreichen einen ähnlichen Wert von 0.79 eV (76 kJ/mol), wobei die Dissoziationsenergie aus dem Neutralen 10.25 eV und die $IE_{ad} = 9.45$ eV betragen.

Im blauen Teil des Breakdowndiagramms stimmt der Fit weniger gut mit dem experimentellen Spektrum überein, da scheinbar das Muttersignal nicht gegen Null konvergiert. Außerdem scheint die ermittelte Temperatur von 300 K für

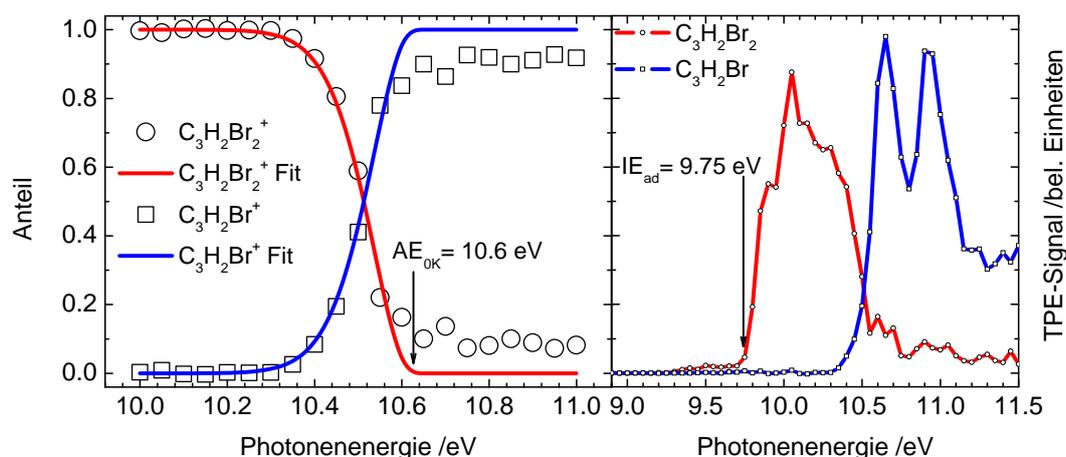


Abbildung 6.3: Breakdowndiagramm (links) und massenselektives TPE-Spektrum (rechts) von 1,3-Dibrompropin und seinem $C_3H_2Br^+$ -Fragment. Eine $AE_{OK}(C_3H_2Br_2/C_3H_2Br^+)$ von 10.6 eV und eine $IE_{ad}(C_3H_2Br_2)$ von 9.75 eV konnte bestimmt werden.

einen Molekularstrahl zu hoch. Die Anwesenheit von Dimeren $(C_3H_2Br_2)_2$ bzw. Argonclustern $(C_3H_2Br_2)Ar$ im Strahl könnte durch dissoziative Photoionisation zu $C_3H_2Br_2^+$ -Ionen führen, die das Signal in diesem Kanal nicht verschwinden lassen. Dieser Effekt verschiebt die Auftrittsenergie zu höheren Energien und resultiert in einem verbreiterten Breakdowndiagramm, was eine höhere Temperatur suggeriert. Bei der Untersuchung von Iodmethan bzw. Trifluorbrommethan im Molekularstrahl und bei Raumtemperatur (expansiv) wurde ein ähnliches Ergebnis beobachtet.^[177–179] Eine weitere Alternative könnte die Isomerisierung auf der Kationenpotentialfläche sein, wenn verschiedene $C_3H_2Br_2^+$ -Isomere energetisch nahe beieinander liegen. Kürzlich wurde ein solcher Fall bei Dichlorethylenionen beobachtet. Dort beinhaltet das Tochterionensignal zwei Spezies.^[180]

Nachdem die Voruntersuchung des Vorläufers durchgeführt wurde und sein Verhalten unter VUV-Licht bekannt ist, lässt sich anschließend die Photoionisation der reaktiven Intermediate untersuchen. Hierzu wurde der Vorläufer 1,3-Dibrompropin pyrolysiert und die Produkte im Massenspektrum analysiert. Abbildung 6.4 zeigt, dass bei inaktiver Pyrolyse nur der Vorläufer bei 10.2 eV zu beobachten ist. Bei einer Pyrolyseleistung von ca. 50 W verschwindet der Vorläufer vollständig und man beobachtet das Brompropargylradikal

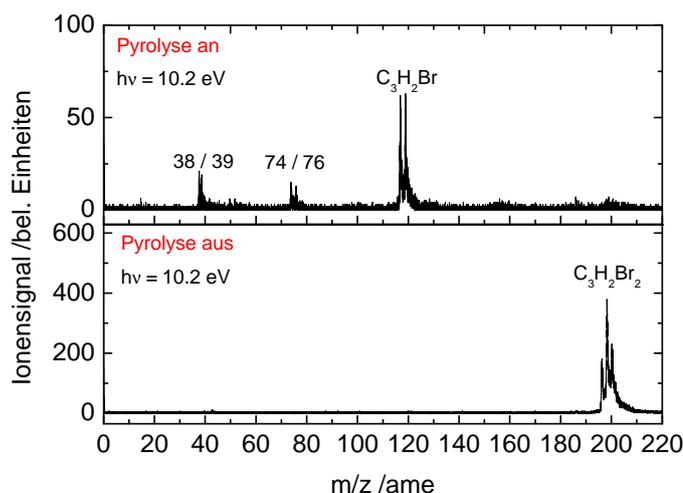


Abbildung 6.4: Massenspektren zeigen die pyrolytische Erzeugung von C_3H_2Br aus 1,3-Dibrompropin. Bei deaktivierter Pyrolyse (unten) ist nur der Vorläufer zu sehen. Dieser wird komplett pyrolysiert und bildet das Brompropargylradikal (oben).

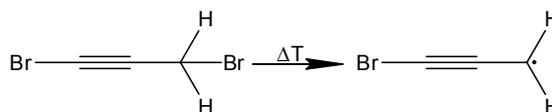


Abbildung 6.5: Pyrolyse von 1,3-Dibrompropin resultiert in der Bildung des 3-Brompropargylradikals bei homolytischer Bindungsspaltung am sp^3 -Kohlenstoff.

bei $m/z = 117/119$. Als Nebenprodukte kann $m/z = 38$ einem der drei C_3H_2 -Derivate zugeordnet werden, das durch vollständige Pyrolyse des Vorläufers oder durch DPI von C_3H_2Br entsteht. Durch Rekombinationsprozesse kann $m/z = 76$ und 39 erklärt werden. Diethylether ($m/z = 74$) wurde als Lösungsmittel bei der 1,3-Dibrompropinsynthese eingesetzt. Die gleiche Masse könnte allerdings auch als eine stabile C_6H_2 -Kette gedeutet werden. Wägt man den Grad der Hybridisierung als Maß für den Bindungsbruch ab, sollte das Brom am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff leichter in der Pyrolyse abgespalten werden als Brom an der $C\equiv C$ -Dreifachbindung. Die in Abb. 6.5 dargestellte Reaktion sollte am wahrscheinlichsten in der Pyrolyse stattfinden und somit 3-Brompropargylradikal bilden.

6.3.2 Photoionisation und dissoziative Ionisation

Nachfolgend soll nun das Ion des 3-Brompropargylradikals analysiert werden. Hierzu wurde ein TPE-Spektrum mit folgenden Besonderheiten aufgezeichnet. Um die Auflösung im Elektronenkanal zu erhöhen wurde eine kleinere Repellerspannung (19 V/cm) gewählt. Diese bewirkt, dass nur noch Elektronen, die eine maximale kinetische Energie von rund 200 meV besitzen, auf den Detektor auftreffen, sofern sie keine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Detektors haben. Darüber hinaus wurde mit einer Schrittweite von 2.5 meV gescannt und jeweils über 40 s integriert. Abbildung 6.6 zeigt sowohl die Ionenstromkurve (blau) als auch das TPE-Spektrum (rot). Das Ionensignal steigt ab rund 7.8 eV an, und nimmt ab ca. 8.15 eV weiter zu. Mehrere Peaks bei 8.35, 8.47, 8.58 und 8.74 eV weisen auf autoionisierende Zustände hin, die die Ionisationswahrscheinlichkeit erhöhen und sich deshalb im Ionenstrom bemerkbar machen.

Das TPE-Spektrum zeigt nach einem leichten Anstieg beginnend bei 7.8 eV mehrere Maxima, die teilweise mit den Features der Ionenstromkurve übereinstimmen. Der erste Peak im Elektronensignal kann der Schwelle zur Ionisierung des 3-Brompropargylradikals zugewiesen werden ($IE_{ad} = 8.16$ eV). In der PIE-Kurve lässt sich dieser Wert allerdings nur schwer ausmachen, obwohl das Signal in diesem Punkt seine Steigung ändert.

Stimmt man das VUV-Licht zu höheren Energien durch und zeichnet die Massenkanäle des 3-Brompropargylradikals (117/119) und $m/z = 38$ auf erhält man das Spektrum in Abb. 6.7. Zwei Banden wurden bei ca. 10 eV und 10.7 eV im Massenkanal 117/119 (rote Linie) beobachtet, die entweder zu angeregten Zuständen im Kation gehören oder durch einen dissoziativen Prozess entstehen.

Ab einer Photonenenergie von 10 eV wächst das Signal der Masse 38 linear an und bleibt bei 10.8 eV konstant. Zwei Prozesse könnten zur Signalintensität beitragen. Neben der direkten Ionisation eines der drei möglichen C_3H_2 -Isomere könnte auch die dissoziative Photoionisation von C_3H_2Br ein Schwellenelektronensignal produzieren. Letzteres lässt sich durch Ionenimages eruieren. Zu diesem Zweck wurde die Polarität des Abzugsfeldes umgekehrt und die Ionen auf den positionssensitiven Detektor (vorher für die Elektronen verwendet) abgebildet. Damit erhält man neben der Flugzeit noch zusätzlich

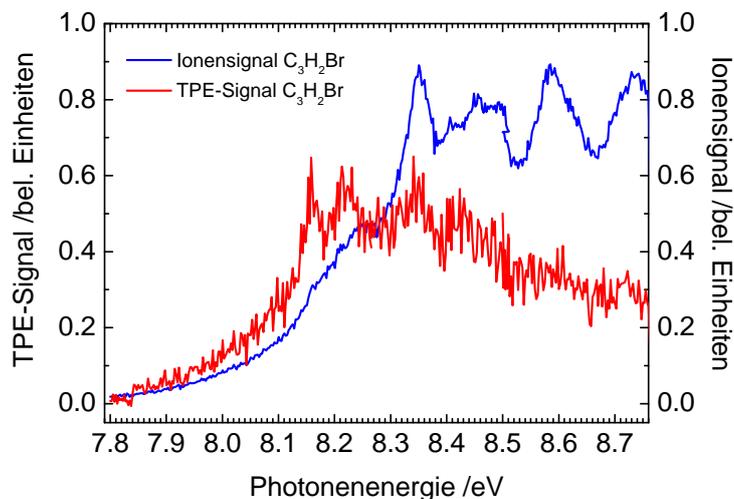


Abbildung 6.6: TPE-Spektrum (rote Linie mit 2 meV, Auflösung im Elektronenkanal) und Ionenstromkurve (blaue Linie) des Brompropargylradikals. Diverse Banden lassen sich in beiden Spektren identifizieren und gehören wahrscheinlich zu einer Schwingungsprogression.

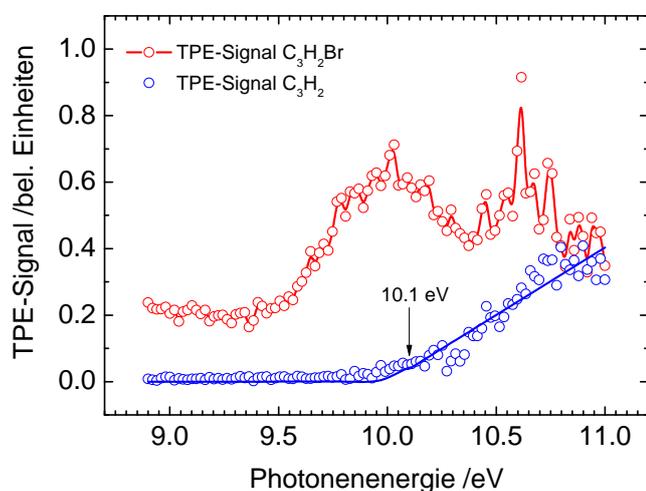


Abbildung 6.7: Massenselektive Schwellenphotoelektronenspektren der Massenkanäle 117/119 (C_3H_2Br) und 38 (C_3H_2). Die Banden im C_3H_2Br -Kanal können angeregten Zuständen im Kation zugeordnet werden. Der lineare Anstieg des C_3H_2 resultiert aus dissoziativer Photoionisation.

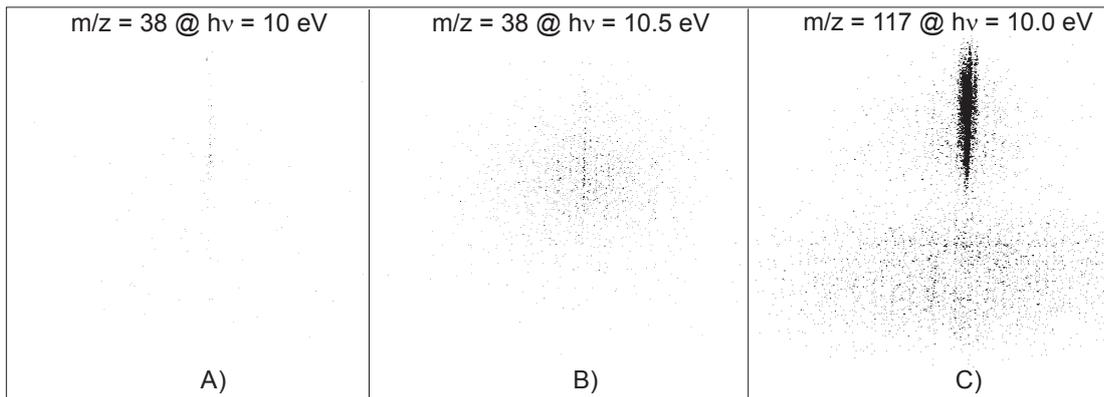


Abbildung 6.8: Massenselektive Ionenimages der Kanäle $m/z = 38$ und 117 . Bei 10 eV ist im Massenkanal 38 kaum Signal vorhanden (A). Wohingegen in (B) deutlich kinetische Energie im Fragment nachzuweisen ist. Bild (C) dient als Referenz und zeigt die schmale Energieverteilung des Muttermoleküls ($m/z = 117/119$).

Information über die kinetische Energieverteilung in den Fragmenten. In Abbildung 6.8 sind drei Ionenimages dargestellt. Das linke (A) zeigt, dass bei 10 eV noch wenig Signal im Massenkanal 38 vorhanden ist, bei höheren Photonenenergien hingegen beobachtet man ein ausreichendes Ionensignal und zudem kinetische Energie in den Fragmenten (B). Zum Vergleich ist auch der Massenkanal 117 bei 10 eV (C) dargestellt. Hier ist deutlich ersichtlich, wie wenig kinetische Energie im Radikal (schmale Energieverteilung) steckt, da es aus der Pyrolyse gebildet wird und die Überschussenergie bei der Ionisation in E_{kin} der Elektronen abgebaut wird.

Diese Images zeigen letztendlich, dass die gebildeten C_3H_2 -Kationen durch einen dissoziativen Prozess entstehen und nicht durch vollständige Pyrolyse von $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_2$. Im folgenden Abschnitt werden nun quantenchemische Rechnungen und Franck-Condon Simulation durchgeführt, um die Interpretation der Ergebnisse zu unterstützen.

6.3.3 Quantenchemische Rechnungen und Diskussion

Das 3-Brompropargylradikal und sein zugehöriges Kation besitzen C_{2v} -Symmetrie und einen $^2\text{B}_1$ - bzw. einen $^1\text{A}_1$ -Grundzustand. Wird nun ein Elektron durch ein VUV-Photon entfernt, reagiert das Kation auf die neue elektronische Umge-

bung mit einer starken Geometrieänderung.¹ Insbesondere die C-Br-Bindung wird um 5.5 pm verkürzt, aber auch die C≡C- und die C-C-Bindung bekommen höhere Bindungsordnungen (3.2 und 1.3 pm). Diese Veränderung lässt sich durch die Delokalisierung der positiven Ladung über den Kohlenstoffkörper bis hin zum Brom erklären, welches durch seine freien Elektronenpaare die positive Ladung stabilisiert. Die angefertigte Franck-Condon Simulation ist in Abb. 6.9 (rote Linie) dargestellt. Zum besseren Vergleich wurde das Strichspektrum mit einer Gaußfunktion (FWHM = 50 meV) gefaltet. Die zweite Bande der Simulation kommt durch die C-Br-Streckschwingung ($522 \text{ cm}^{-1} / \nu_5^+ / a_1$) und der Kombinationsschwingung aus der eben genannten mit der C-C-CH₂ *out-of-plane* Biegeschwingungsmode ($170 \text{ cm}^{-1} / \nu_8^+ / b_2$) im Kation zustande. Neben der ν_5^+ -Progression wird ebenfalls Aktivität in der C≡C-Streckschwingung ($2171 \text{ cm}^{-1} / \nu_2^+ / a_1$) verzeichnet, jedoch zeigt der Teil ab 8.3 eV des experimentellen Spektrums deutliche Abweichungen von der Simulation. Besonders die dritte Bande bei 8.34 eV wird nicht gut beschrieben. Auch durch die Anpassung der Kationengeometrie am experimentellen Spektrum konnte kein guter Fit erzielt werden. Die TPEPICO-Technik schließt die Beteiligung von „fremden“ Massen am TPE-Spektrum aus, dennoch könnten andere Konstitutionsisomere der Zusammensetzung C₃H₂Br zum Elektronensignal beitragen. Um diese Beteiligungen zu eruieren wurden alle sinnvollen Isomere berechnet und die Ionisierungsenergien, Fragmentationsschwellen und angeregte Zustände der Kationen in Abb. 6.10 dargestellt.

Das 3-Brompropargylradikal (H₂CCBr) weist eine IE_{ad} von 8.09 eV auf und liegt sehr nahe am experimentellen Wert von 8.16 eV (erste Bande im TPE-Spektrum), wohingegen das 2-Bromcyclopropenyl und das 3-Brompropin-1-yl (IE_{ad}= 6.52 eV und 10.91 eV) nicht zur Bandenstruktur in Abb. 6.9 beitragen können. Jedoch besitzt das 1-Brompropargylradikal (HBrCCCH) eine berechnete IE_{ad} von 8.27 eV und könnte gut mit der dritten Bande bei 8.34 eV übereinstimmen. Die durchgeführte FC-Simulation ist in Abb. 6.9 (blaue Linie) dargestellt. Durch die Verkürzung an der C-Br-Bindung um etwa 8.5 pm und die Winkelreduzierung am Kohlenstoffkörper um 1.5 ° wird eine Aktivität in diesen beiden Moden erwartet. Durch die Simulation kann der Peak bei 8.34 eV der Ionisierungsschwelle zugesprochen werden und die breite Bande bei 8.43 eV lässt sich durch eine Kombination aus der C-Br-Valenzschwingung ($770 \text{ cm}^{-1} / \nu_6^+ / a'$) und der C-C-C-Biegeschwingung ($447 \text{ cm}^{-1} / \nu_8^+ / a'$) im

¹Strukturdaten sind im Anhang dieser Arbeit dargestellt.

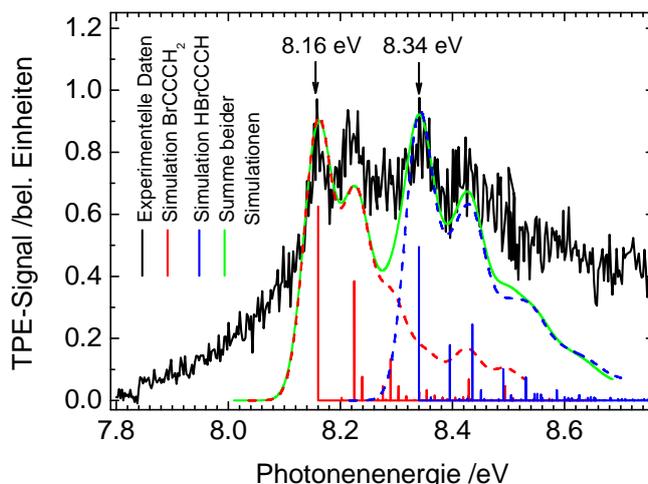


Abbildung 6.9: Experimentelles und simuliertes TPE-Spektrum der Masse 117/119. Das experimentelle Spektrum ist nicht alleine durch das 3-Brompropargylradikal (BrCCCH_2 , rote Linien) zu beschreiben. Das 1-Brompropargylradikal (blaue Linien) wurde als zweiter Träger des Spektrums identifiziert. Die grüne Linie zeigt die Summe aus beiden FC Simulationen.

HBrCCCH -Kation beschreiben. Die Stufe im experimentellen und berechneten Spektrum (8.5 - 8.58 eV) wird von der $\nu_6\nu_8^+$ -Kombinationsschwingung und dem zweiten Oberton der ν_6^+ -Mode verursacht.

Nimmt man eine Beteiligung von beiden Isomeren (H_2CCCBBr und HBrCCCH) an, führt dies zu einem guten Fit des experimentellen TPE-Spektrums (Abb. 6.9, grüne Linie) und erklärt die meisten strukturellen Besonderheiten. Das simulierte Spektrum von HBrCCCH wurde mit dem Faktor 0.8 gewichtet. Die experimentellen Ionisierungsenergien von 1- und 3-Brompropargylradikal betragen 8.34 und 8.16 eV, beide weichen 60-70 meV von den B3LYP-Werten ab. Eine deutlich bessere Übereinstimmung wurde durch CCSD-Rechnungen erzielt (Abweichung < 30 meV). Sowohl die experimentellen, als auch die theoretischen Werte sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Damit stellt sich allerdings die Frage woher das 1-Brompropargylradikal (HBrCCCH) seinen Ursprung hat, wenn man von einem sauberen Vorläufer ausgehen kann. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist nur ein Peak bei 3.096 ppm (in CDCl_3) zu erkennen, der die CH_2 -Protonen im 1,3-Dibrompropin repräsentiert. Allerdings ist literaturbekannt, dass ein Gleichgewicht zwischen Propin und Allen

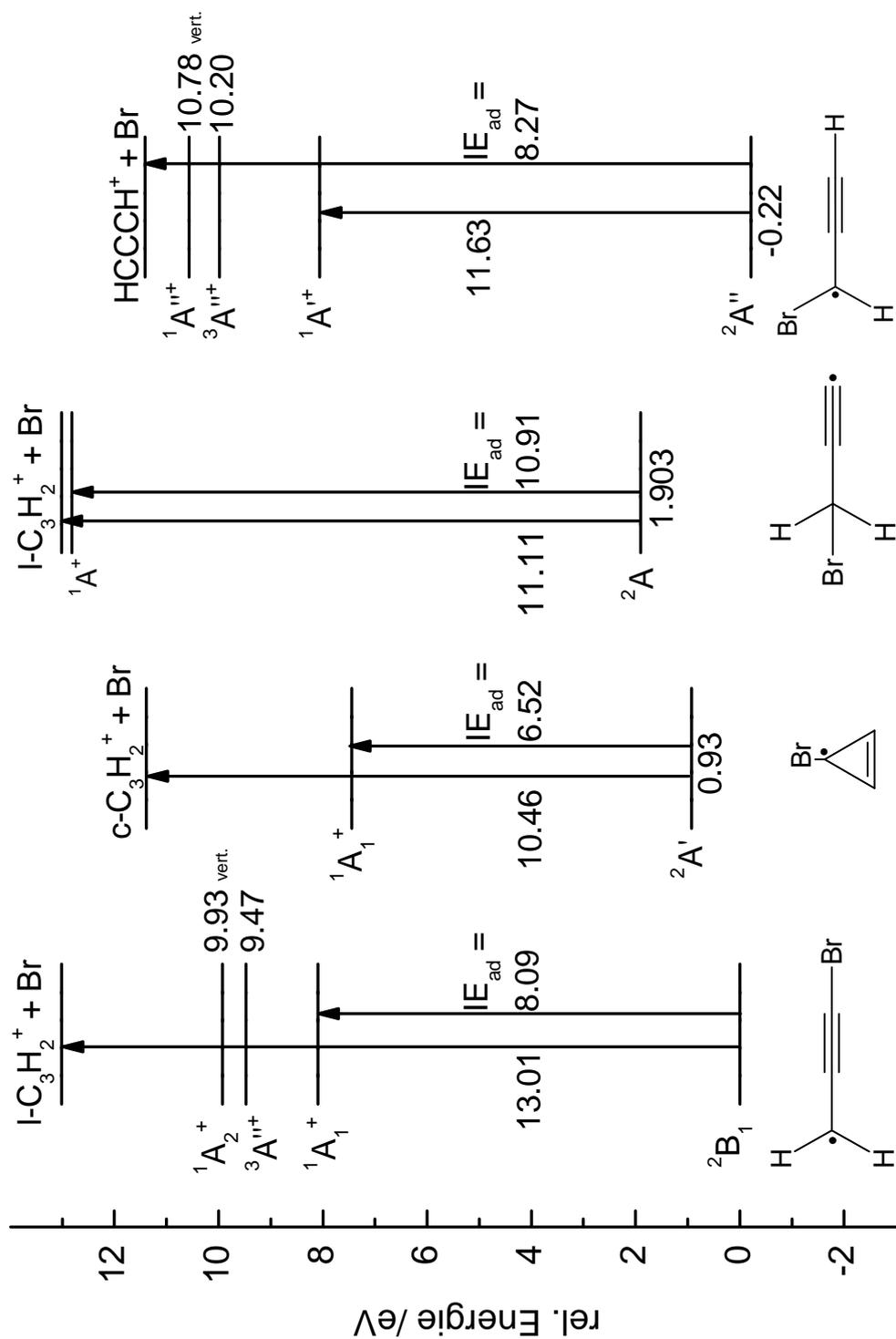


Abbildung 6.10: Energiediagramm aller sinnvollen C_3H_2Br -Spezies. Besonders das 1- und 3-Brompropargylradikal weisen Ionisierungsenergien im relevanten Bereich des Spektrums auf.

| IE /eV | Experiment | B3LYP | CCSD |
|---------------------|------------|-------|-----------------|
| HBrCCCH | 8.34 | 8.27 | 8.324 (cc-pVQZ) |
| H ₂ CCCB | 8.16 | 8.09 | 8.133 (cc-pVTZ) |

Tabelle 6.2: Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Ionisierungsenergien beider Brompropargylradikale.

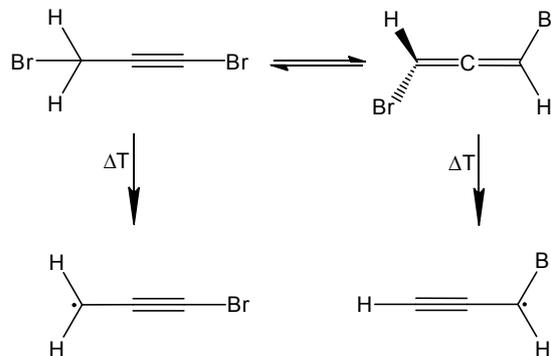


Abbildung 6.11: Pyrolyseprodukte von 1,3-Dibrompropin. Während der Pyrolyse findet eine Isomerisierung zum 1,3-Dibromallen statt, welches ebenfalls in der Pyrolyse ein Bromatom verlieren kann und 1-Brompropargylradikale bildet.

existiert, welches sich bei Raumtemperatur deutlich auf der Propin-Seite befindet.^[174] Durch die Pyrolyse wird dem System thermische Energie bereitgestellt, die durch die Kontaktzeiten im kontinuierlichen Molekularstrahl noch erhöht wird und wahrscheinlich zu einer Umlagerung zur allenischen Struktur führt. Beide Strukturen (siehe Abb. 6.11) können durch die Pyrolyse ein Bromatom abspalten und 3- bzw. 1-Brompropargylradikale bilden. Rechnungen belegen, dass 1,3-Dibrompropin etwa 29 kJ/mol (BMK/6-311++G(d,p)) höher liegt als 1,3-Dibromallen. Bei Aktivierung der Pyrolyse kann genügend thermische Energie bereitgestellt werden um die Barriere² von 344 kJ/mol zu überwinden. In einem realen Gleichgewicht, sollte sofort alles auf die stabilere Seite umgesetzt werden und ein Verhältnis von 97:3 bei 1000 K vorliegen. Obwohl mit einem kontinuierlichen Molekularstrahl gearbeitet wurde, ist die Kontaktzeit wahrscheinlich zu kurz um ein echtes thermisches Gleichgewicht zu erreichen, weshalb beide Radikale beobachtet werden. Es sei aber darauf hingewiesen, dass das TPE-Signal nicht nur das Verhältnis beider Radikale widerspiegelt, sondern auch den Ionisationsquerschnitt.

²BMK/6-311++G(d,p), QST3

Die Bandenstruktur in Abb. 6.7 (rote Linie) des Massenkanals 117/119 zeigt, dass Zustände oberhalb der Ionisierungsenergie noch resonant populiert werden können. Das Energiediagramm in Abb. 6.10 zeigt, dass beide Brompropargylradikale angeregte Kationenzustände im relevanten Energiebereich besitzen.

Der niedrigste Triplettzustand des 3-Brompropargylkations (H_2CCCB^+) ist C_s -symmetrisch ($^3A''$), dabei ist das Bromatom 27.4° aus der Ebene gedreht. Hierfür konnte eine adiabatische Anregungsenergie von 9.47 eV (9.62 eV vertikal) berechnet werden. Diese starke Strukturänderung ist im Einklang mit der breiten Bande bei rund 10 eV in Abb. 6.7. Jedoch könnte auch ein angeregter Singulettzustand des Kations zum Signal in diesem Bereich beitragen, dessen vertikale Anregungsenergie mit 9.93 eV (1A_2) berechnet wurde. Wahrscheinlich tragen beide Zustände zum Signal bei und können nicht unterschieden werden. Allerdings besitzt auch das 1-Brompropargylkation (HBrCCCH^+) angeregte Zustände, welche deutlich weiter im Blauen liegen. Für die Ionisierung in den $a^+ \ ^3A''$ -Zustand wurde eine Photonenenergie von 10.20 eV (adiabatisch) berechnet (10.80 eV, vertikal). Ähnlich wie das 1-Brompropargylisomer kann auch ein erster angeregter Singulettzustand bei 10.78 eV (vertikale Anregungsenergie) berechnet werden. Alle Anregungen der beiden Isomere und die relevanten Molekülorbitale sind in Abb. 6.12 zusammengefasst. Aufgrund der Beteiligung von nicht komplett umgesetzten Vorläufer ($\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_2$) zum Massenkanal 117/119 wurde keine Franck-Condon Simulation für die beiden Triplettzustände durchgeführt.

Oberhalb von 10 eV wird auch die Zunahme des Signals bei $m/z = 38$ beobachtet. Der lineare Anstieg des TPE-Spektrums (siehe Abb. 6.7, blaue Linie) und die Ionenimages (Abb. 6.8), die eindeutig beweisen, dass kinetische Energie im Fragment $m/z = 38$ vorhanden ist, sprechen für die dissoziative Photoionisation von $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}$ zu C_3H_2^+ . Genaue Betrachtung des Energiediagramms in Abb. 6.10 zeigt, dass eine Energiedifferenz von 11.63 eV nötig ist um die Reaktion in Abb. 6.13 zu ermöglichen:

Die Dissoziationsenergie von 3-Brompropargyl liegt um 1.4 eV energetisch höher verglichen mit 1-Brompropargyl. Die Hybridisierung der C-Br-Bindung ist eine mögliche Erklärung, da eine sp^2 -hybridisierte Bindung einfacher zu spalten ist als eine sp -hybridisierte. Obwohl das 2-Bromcyclopropenyl nur eine $IE_{ad} = 6.52$ eV besitzt, wurde es in dieser Untersuchung nicht beobachtet.

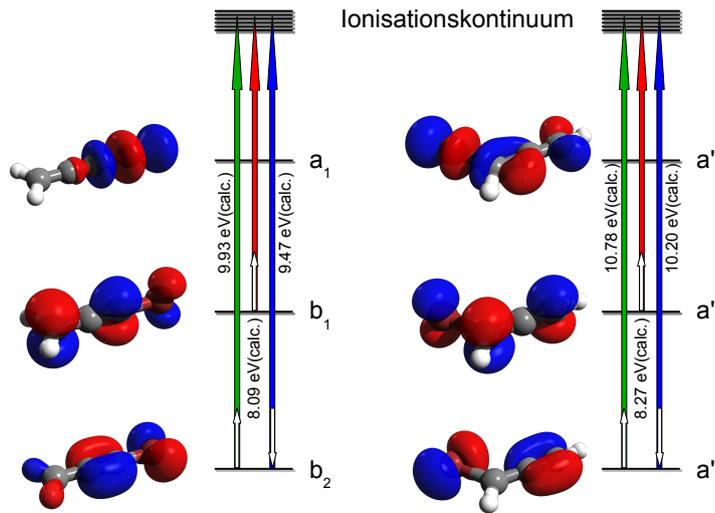


Abbildung 6.12: Grenzorbitale des 3- (links) und 1-Brompropargylradikals (rechts): Ionisierungsenergien (rote Pfeile) und Anregungsenergien in die Triplet- (blaue Pfeile) und Singulettzustände (grüne Pfeile) sind ebenfalls angegeben.

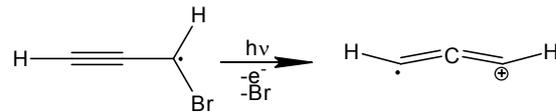


Abbildung 6.13: Dissoziative Photoionisation von 1-Brompropargyl zum Propargylenkation und einem Bromatom.

Deshalb kann die DPI des cyclischen Isomers ausgeschlossen werden. Die Differenz zwischen der berechneten und experimentellen Fragmentationsschwelle von HBrCCCH ist mit 1.5 eV überraschend hoch. Mehrere Gründe könnten für das Auftreten des C_3H_2^+ -Signals alternativ in Frage kommen:

- Thermische Energie kann durch die Pyrolyse in das System befördert werden, sodass heiße Radikale schon bei geringeren Energien dissoziativ ionisiert werden.
- 3-Brompropin-1-ylradikale (H_2BrCCC): Aufgrund der hohen berechneten $\text{IE}_{\text{ad}}=10.91$ eV und der niedrigen Dissoziationsenergie von 11.11 eV könnte das schwach gebundene Ion ebenfalls zum C_3H_2 -Signal beitragen.
- Aber auch unvollständig pyrolysierter Vorläufer kann unter Umständen wie folgt zerfallen: $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2^+ + \text{Br}_2 + \text{e}^-$. Vernachlässigt man

die Barriere, errechnet man Energien von 11.60 und 12.84 eV ausgehend vom HBrCCCHBr- resp. H₂BrCCCBBr-Isomer des Vorläufers.

- Als letzte Möglichkeit bleibt auch noch die Isomerisierung auf der Kationenpotentialfläche, was zu verschiedenen C₃H₂⁺-Isomeren führen könnte.

Nimmt man nun an, dass das HBrCCCH-Isomer der wahrscheinlichste Ursprung der Masse 38 ist, lässt sich bei einer thermischen Energie von 300 K eine Fragmentationsschwelle von 10.1 eV durch die Fitprozedur in Abschnitt 4.2.2 berechnen, welche in Abb. 6.7 (blaue Linie) dargestellt ist. Wie bereits erwähnt können verschiedene Reaktionen zum C₃H₂⁺ führen, weshalb dieser Wert nur als untere Grenze zur dissoziativen Ionisation anzusehen ist. Aus dem gleichen Grund wurde auch auf die Modellierung eines Breakdowndiagramms verzichtet.

6.3.4 Vollständige Pyrolyse des Vorläufers

Die vollständige Pyrolyse von 1,3-Dibrompropin resultiert in der Bildung des linearen C₃H₂-Derivats, Propadienyliden. Massenspektren und konventionelle Photoelektronenspektroskopie von *Clauberg* und *Chen* bestätigten dies.^[131] Das PES (aufgenommen bei 10.49 eV) zeigt einen einzigen Peak bei 0.06 eV, welcher dem Propadienyliden zugeordnet wurde. Daraus ergibt sich eine IE_{ad} von 10.43 ± 0.02 eV. Schnellere Elektronen in diesem PE-Spektrum, welche mit steigender Pyrolysetemperatur verringert werden konnten, wurden durch Brompropargylradikale erklärt.^[131] Demnach sollte die Reaktion in Abb. 6.14 ablaufen.

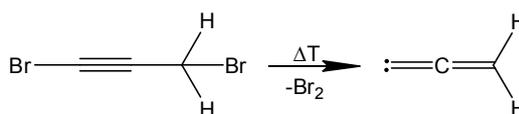


Abbildung 6.14: Vollständige Pyrolyse von 1,3-Dibrompropin zum Propadienyliden (1-C₃H₂).

Von Propadienyliden ist nur das konventionelle Photoelektronenspektrum von *Clauberg* und *Chen* bekannt, was uns motivierte mittels der TPEPICO-Technik die vorliegenden Daten von 1992 zu reproduzieren.^[131] Hierzu wurde die Pyrolyse auf ca. 70 Watt erhöht. Resultat war ein fast vollständiger Umsatz des

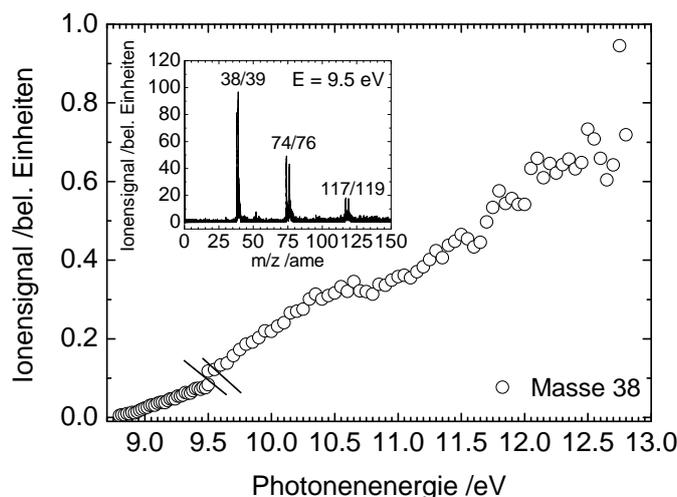


Abbildung 6.15: PIE-Kurve und Massenspektrum von C_3H_2 . Die vollständige Pyrolyse von 1,3-Dibrompropin führt wahrscheinlich auch zur Bildung von Propargylen und Cyclopropenylden, da bereits bei 9 eV Signal vorhanden ist.

intermediär gebildeten C_3H_2Br zu C_3H_2 . Ein Massenspektrum bei 9.5 eV ist in Abb. 6.15 eingefügt und zeigt, dass neben Propargyl ($m/z = 39$) hauptsächlich C_3H_2 gebildet wird. In der gleichen Abbildung befindet sich auch eine Ionenstromkurve, die schon Signal bei rund 9 eV im Massenkanal 38 anzeigt. Mit steigender Photonenenergie nimmt das Ionensignal linear zu. Zu wenig Schwellenelektronen erschwerten die Aufzeichnung eines TPE-Spektrums, das mehr Aussagekraft als eine Ionenstromkurve besitzt. Dennoch sollen die Daten interpretiert werden.

Propadienylden besitzt zwei nahe beieinander liegende Ionenzustände, einen 2A_1 und einen $^2A'$. Letzterer ist durch seine gewinkelte Struktur -das terminale C-Atom ist in der Ebene gewinkelt- nur C_s -symmetrisch.^[114] Für beide Kationenzustände wurde eine IE_{ad} von 10.477 und 10.388 eV auf CCSD(T)/CBS-Niveau berechnet.^[114] Die Ionisierung in den 2A_1 -Zustand von Propadienylden ist aufgrund des Franck-Condon Prinzip wahrscheinlicher und wurde deshalb auch sehr wahrscheinlich im PES von *Clauberg* und *Chen* beobachtet.^[114,131] In der Ionenstromkurve in Abb. 6.15 ist bei Photonenenergien um 10.5 eV ein Plateau sichtbar. Des Weiteren fällt auf, dass bereits Signal ab etwa 9 eV zu erkennen ist. Dies spricht für eine eventuell ablaufende Umlagerung vom 1-

C_3H_2 zum HCCCH- oder zum cyclischen Isomer. Letzteres würde eine Energie von 175 kJ/mol (1.8 eV) benötigen, die bei Pyrolyseleistungen um ca. 70 Watt durchaus zur Verfügung stehen könnte.^[113] Zudem ist das Cyclopropenyliden um 57 kJ/mol stabiler als das 1- C_3H_2 und die Reaktion ist somit exotherm.^[113] Durch infrarotspektroskopische Messungen ist bekannt, dass selbst bei niedrigeren Pyrolyseleistungen durchaus Umlagerungen stattfinden können, wenn die Produkte energetisch stabiler sind.^[181]

Bei der vollständigen Pyrolyse von 1,3-Dibrompropin bildet sich höchstwahrscheinlich ein Gemisch aus Cyclopropenyliden und Propargylen. Leider konnte das PES von *Clauberg* und *Chen* nicht durch ein TPE-Spektrum verifiziert werden.^[131] Mögliche Gründe hierfür sind die erwähnten Umlagerungen, die im kontinuierlichen Molekularstrahl wahrscheinlicher sind, als im gepulsten PE-Experiment.

Abhilfe könnte der Betrieb im gepulsten Molekularstrahl schaffen. Höhere Hintergrunddrücke sorgen dadurch für eine höhere Stoßwahrscheinlichkeit mit dem Trägergas, was die nötige Kühlung liefert und möglichen Umlagerungen entgegenwirkt. Bei Messungen am Synchrotron ist man auf eine hohe Repetitionsrate angewiesen, was durch eine Piezoquelle (Betrieb von mehreren Kilohertz) verwirklicht werden könnte.

6.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden TPE-Studien an Propargyl- und Brompropargylradikalen durchgeführt. Propargyl (H_2CCCH) besitzt eine IE_{ad} von 8.71 ± 0.02 eV, welche sich gut mit einem früheren TPE-Spektrum und mit neuesten hochgenauen CCSD(T)-Rechnungen deckt.^[160,167] Die Diskrepanz zur PIMS-Studie ($IE_{ad} = 8.674$ eV) zeigt, welche Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Ionisierungsenergien aus Ionenstromkurven bestehen.^[166] Reproduzierbare Banden in unserem Spektrum lassen sich der pseudosymmetrischen- ν_5^+ und der pseudoantisymmetrischen $C\equiv C$ -Streckschwingungsmode ν_3^+ im Ion zuordnen.

Wie bereits erwähnt sind Substituenteneffekte, welche auf die relative Stabilität von Intermediaten wirken können, sehr interessant. So ändert sich beispielsweise die Stabilitätsreihenfolge bei den drei Isomeren der Zusammensetzung C_3H_2 , wenn man ein Wasserstoff durch ein Chloratom ersetzt.^[113,141] In

unserem Fall werden die beiden unterschiedlichen Wasserstoffe des Propargyls durch ein Bromatom ersetzt. Vergleicht man die Ionisierungsenergien, stellt man eine Rotverschiebung von 0.55 eV beim 3-Brompropargyl ($IE_{ad} = 8.16$ eV) und 0.37 eV beim 1-Brompropargyl ($IE_{ad} = 8.34$ eV) fest. Brom wirkt als Elektronendonator, welcher die positive Ladung zusätzlich stabilisiert, was in einer niedrigeren Ionisierungsenergie im Vergleich zum reinen Propargylradikal resultiert.³ Beide Brompropargylradikale ändern ihre Geometrie besonders im C-Br-Bindungsabstand während der Ionisierung, sodass eine Aktivität in dieser Mode verzeichnet werden kann. Die Pyrolyse von 1,3-Dibrompropin liefert eine Mischung aus 1- und 3-Brompropargylradikalen, deren TPE-Spektren durch eine Franck-Condon Analyse modelliert werden konnte. Eine Unterscheidung der beiden Isomere aufgrund der IE_{ad} ist möglich und konnte gezeigt werden.

Mehrere angeregte Zustände mit Singulett- und Triplettcharakter konnten mittels DFT und TDDFT-Methoden berechnet und im TPE-Spektrum zugeordnet werden. Die Bildung von $C_3H_2^+$ erfolgt durch dissoziative Photoionisation von C_3H_2Br -Radikalen, was durch Ionenimages nachgewiesen wurde. Die Schwelle zur DPI konnte zu 10.1 eV bestimmt werden, wobei quantenchemische Rechnungen tendenziell höhere Werte vorhersagen. Jedoch kann auch die Isomerisierung auf der Kationenpotentialfläche nicht ausgeschlossen werden.

Die vollständige Pyrolyse des 1,3-Dibrompropins erbrachte kein TPE-Spektrum von Propadienyliden. Signal im selbigen Ionenkanal bei ca. 9 eV ließ jedoch auf partielle oder vollständige Umlagerung zum Cyclopropenyliden und/oder Propargylen schließen.

³Vgl. die kürzlich veröffentlichte Studie zur Photoionisation des Brommethylradikals.^[169]

7 *t*-Butylradikal

Das 2-Methylpropylradikal, oder auch *t*-Butyl genannt, ist prinzipiell ein dreifach substituiertes Methylradikal. Der sukzessive Austausch eines Wasserstoffs durch Methylgruppen sorgt für eine massive Absenkung der Ionisierungsenergie in der Reihe Methyl > Ethyl > Propyl > *t*-Butyl.^[182–185] Während das Methylradikal seine Geometrie während der Ionisierung kaum ändert, erfolgt bereits beim Ethyl die Bildung eines sog. nichtklassischen (H-verbrückten) Kations für enorme strukturelle Differenzen und damit die Ausbildung breiter Banden im PES. Dieser Effekt pflanzt sich über das Propyl bis zum *t*-Butyl fort. Im folgenden Teil soll nun ein TPE-Spektrum vom 2-Methylpropylradikal aufgezeichnet und diskutiert werden. Die Messungen am *t*-Butyl wurden an der VUV-Strahllinie des *Synchrotron Soleil* und der *SLS* durchgeführt.

7.1 Kenntnisstand und Motivation

2-Methylpropyl ist der Prototyp eines tertiären Radikalzentrums und damit neben primär- und sekundärsubstituierten Alkylradikalen der Ausgangspunkt um stabilisierende Effekte (z.B. Hyperkonjugation) an reaktiven Intermediaten zu untersuchen.^[186] *t*-Butyl hat eine große Bedeutung im Crackingprozess, wo es unter anderem als Wasserstoffquelle dient um beispielsweise andere Radikale abzusättigen.^[187]

IR-Spektren in Edelgasmatrizen und quantenchemische Rechnungen konnten beweisen, dass *t*-Butyl eine pyramidale Struktur besitzt, in der die σ -Orbitale der C-H-Bindungen mit dem einfachbesetzten p-Orbital des tertiären Kohlenstoffs überlappen können.^[186,188–190] Grund hierfür ist die Maximierung des hyperkonjugativen Effekts, bei dem die sp^3 -Hybridorbitale der C-H-Bindung das Elektron stabilisieren.

Gasphasenabsorptionsspektren von *Wendt* und *Hunziker* am *t*-Butyl zeigten drei Banden, die den 3s, 3p und 3d Rydbergübergängen zugeordnet und durch *Lengfield et al.* theoretisch berechnet wurden.^[191,192] In unserer Arbeitsgruppe wurde das Radikal dopplerspektroskopisch untersucht, wobei bei Wellenlängen oberhalb 329 nm eine Dissoziationsrate gemessen wurden, die mit RRKM-Rechnungen gut übereinstimmen. Unterhalb von 329 nm erfolgt eine langsame Dissoziation, was auf den ersten Blick unwahrscheinlich schien.^[193] Durch zeitaufgelöste PES (TRPES) wurden tatsächlich längere Zeitkonstanten (2 ps) nach Anregung in den 3p-Zustand ermittelt.^[194]

Die Photoionisation von *t*-Butyl wurde schon von mehreren Arbeitsgruppen erforscht, jedoch wurden große Differenzen in den adiabatischen und vertikalen Ionisierungsenergien festgestellt.^[24,185,195,196] Grund hierfür ist die enorme Geometrieänderung, die das Molekül während der Ionisierung erfährt. Wie bereits erwähnt ist das Radikal pyramidal (C_{3v} -Symmetrie) aufgebaut, während das Ion eine planare Struktur besitzt. *Dyke et al.* konnten im PES die C-C-Biegeschwingungsmode (aus der Ebene) und die C-C-Streckschwingung zuordnen, was konsistent ist mit einem nichtplanaren Radikal, welches ein planares Kation bildet.^[196]

Mehrere Gründe motivierten uns Schwellenelektronenspektroskopie am *t*-Butylradikal durchzuführen. Gerade die IE_{ad} ist bei diesem Molekül schwer zu identifizieren, wie schon an den Literaturwerten abzulesen ist.^[24,185,195,196] Heiße Banden erschweren die richtige Zuordnung dieses wichtigen Parameters zudem. Durch Auflösung der C-C-Biegeschwingungsmode könnte die Struktur des Ions mit Hilfe von Franck-Condon Simulationen ermittelt werden. Die IE_{ad} spielt zudem bei der Ermittlung von thermodynamischen Größen wie der Standardbildungsenthalpie des *t*-Butylkations eine wichtige Rolle. Da die ΔH_f des *t*-Butylradikals bekannt ist, lässt sich durch Addition der IE_{ad} die ΔH_f des Kations ermitteln.^[185,196]

7.2 Radikalerzeugung

Schon bei früheren Messungen am *t*-Butyl wurde der Vorläufer Azo-*tert*-butan verwendet, aber auch der Nitritester (*t*-C₄H₉-CH₂ONO) eignet sich prinzipiell.^[24,194,195] Der große Vorteil der Azoverbindung ist natürlich, dass in der

Pyrolyse zwei *t*-Butylradikale erzeugt werden sowie die Tatsache, dass Stickstoff eine exzellente Abgangsgruppe darstellt (siehe Reaktionsgleichung in Abb. 7.1).

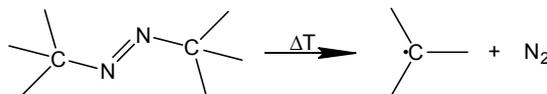


Abbildung 7.1: Pyrolytische Zersetzung von Azo-*tert*-butan zu molekularem Stickstoff und zwei Äquivalenten *t*-Butyl.

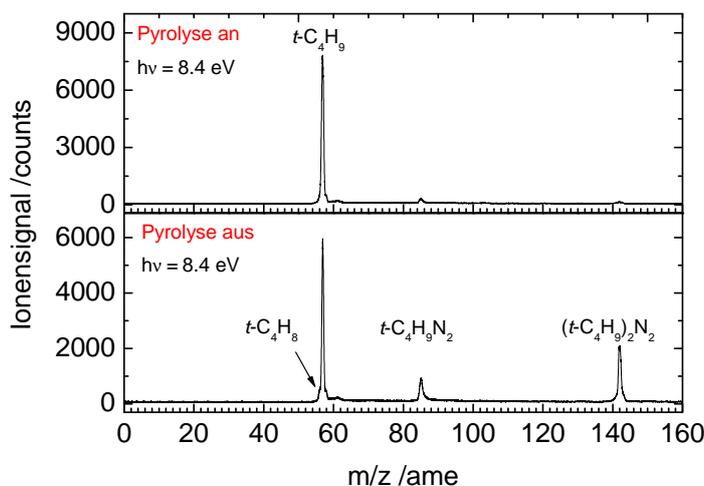


Abbildung 7.2: Das Massenspektrum in der unteren Spur zeigt, dass bei deaktivierter Pyrolyse der Vorläufer Azo-*tert*-butan dissoziativ ionisiert wird und drei Fragmente ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$, $t\text{-C}_4\text{H}_9^+$, $t\text{-C}_4\text{H}_8^+$) gebildet werden. Wählt man eine niedrige Pyrolyseleistung wird der Vorläufer vollständig zersetzt und es wird fast ausschließlich das *t*-Butyl Radikal gebildet (oben).

Massenspektren sind in Abb. 7.2 dargestellt. Bei ausgeschalteter Pyrolyse ist der Vorläufer ($t\text{-C}_4\text{H}_9$)₂N₂ bei m/z = 142 zu erkennen, jedoch findet auch schon eine Fragmentation im Ion statt und mehrere Fragmente wie z. B. $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$, $t\text{-C}_4\text{H}_9^+$ und $t\text{-C}_4\text{H}_8^+$ werden beobachtet. In einer kürzlich erschienenen Studie von *Shuman et al.* wurde diese parallele dissoziative Photoionisation genau untersucht und mit einer früheren Studie von *Rabaev et al.* verglichen.^[197,198] Fast alle drei Kanäle treten laut dem Breakdown-Diagramm ab ca. 7.7 eV auf, was eine störungsfreie Messung des *t*-C₄H₉-Radikals für uns unterhalb dieser Energie auf jeden Fall ermöglicht.

Bei aktiver Pyrolyse verschwindet der Vorläufer schon bei niedrigen Pyrolyseleistungen vollständig und eine gute Ausbeute an *t*-Butyl kann im Massenspektrum verzeichnet werden (Abb. 7.2 oben). Kleinere Verunreinigungen von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{N}_2^+$ sollten unterhalb von 7.7 eV jedoch nicht stören.

7.3 Ionenstromkurven und Schwellenphotoelektronenspektren

Im Kenntnisstand dieses Kapitels wurde bereits darauf hingewiesen, dass mehrere Literaturwerte für die adiabatische und vertikale Ionisierungsenergie existieren. Frühere Rechnungen und experimentelle Arbeiten belegen die starke Geometrieänderung beim Übergang vom Radikal in das Ion und machen deutlich, dass die Bestimmung der IE_{ad} nicht trivial ist.^[185,196] Mit Hilfe der TPEPICO Spektroskopie und der Radikalerzeugung im Molekularstrahl wurden Ionenstromkurven und TPE-Spektren aufgenommen. Abbildung 7.3 zeigt das Ionensignal als Funktion der Photonenenergie, gemessen an den VUV-Strahlröhren in Frankreich und in der Schweiz. Beide Kurven geben ungefähr den gleichen Verlauf wieder.

Zwei Methoden zur Bestimmung der Ionisierungsenergie wurden angewandt. Die schwarze Linie beschreibt eine gängige Methode aus der PIMS mittels Elektronenstoßionisation, bei der einfach eine Gerade durch den Anstieg gelegt wird.^[195] Dabei entspricht der Schnittpunkt mit der x-Achse der IE_{ad} , die hier mit 6.77 eV ermittelt werden konnte. Faltet man eine thermische Energieverteilung (TED) mit einer linearen Funktion lässt sich der Ionenstrom modellieren und die IE durch einen Fit bestimmen.^[110,111,199] Ein deutlich blauverschobener Wert von 6.87 eV wurde mit dieser Methode erzielt, wobei eine TED von 300 K angenommen wurde. Beide Werte zeigen eine Diskrepanz von rund 0.1 eV. Schwellenphotoelektronenspektren sollen zusätzlich herangezogen werden um Klarheit zu schaffen.

In Abb. 7.4 ist das TPE-Spektrum dargestellt, welches am *Synchrotron Soleil* aufgezeichnet wurde. Aufgrund des niedrigen TPE-Signals wurden alle Schwellenelektronen selektiert, es handelt sich also um kein massenselektives Signal. Möglich wird dies, wenn im Massenspektrum ausnahmslos nur der Peak des gewünschten Moleküls auftritt. Eine Beteiligung von Fremdmolekülen am TPE-Signal kann somit ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zur PIE-Kurve sind

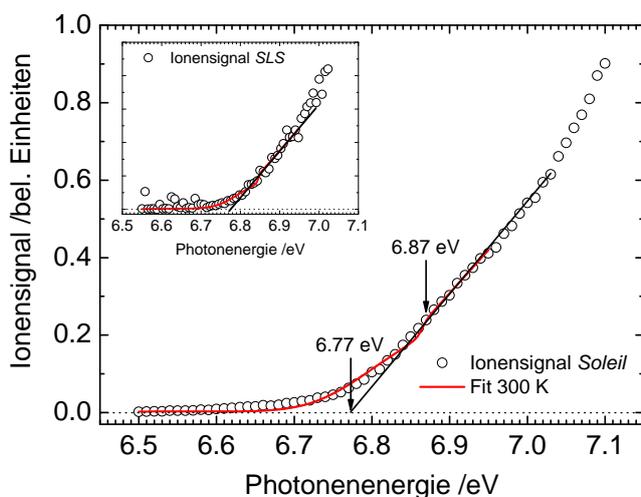


Abbildung 7.3: Ionenstromkurven von *t*-Butyl: Die Ionisierungsenergie wurde durch zwei Methoden bestimmt: Eine Gerade durch den Signalanstieg liefert einen Wert von 6.77 eV.^[195] Die Modellierung des Signal durch die Faltung einer thermischen Energieverteilung mit einer linearen Funktion ergab eine IE_{ad} von 6.87 eV.^[110]

deutlich mehr Besonderheiten in diesem Spektrum zu erkennen. Bis ca. 6.7 eV verläuft der Signalanstieg linear mit der gleichen Steigung, während oberhalb dieser Energie die Steigung deutlich zunimmt (siehe eingezeichnete schwarze Gerade). Interpretiert man den Anstieg mit der geringeren Steigung als eine Kombination aus heißen- und Sequenzbanden und die Steigungsänderung als Einsetzen der Ionisierung aus dem Grundzustand des Radikals lässt sich dieser Punkt bei 6.75 eV als IE_{ad} interpretieren. Ein Fehler von 0.03 eV erscheint, wenn man die Scanschrittweite (10 meV) und die Schwierigkeit der genauen Zuordnung des Steigungswechsel in Betracht zieht, angemessen. Ab 6.9 eV verweilt das TPE-Signal auf einem konstanten Level. Definitionsgemäß ist die vertikale IE der nach dem Franck-Condon Prinzip intensivste Übergang. Dieser Sattelpunkt bei 6.9 eV lässt sich deshalb als IE_{vert} interpretieren.

Bei Photonenergien ab 9.1 eV (siehe Abb. 7.5) konnte Isobuten (2-Methyl-1-propen) als Nebenprodukt identifiziert werden. Die Abwesenheit des TPE-Signals im Massenkanal 57 spricht gegen eine DPI des *t*-Butylradikals. Der Vergleich mit dem PE-Spektrum aus der Literatur, beweist die Zuordnung von Isobuten ($m/z = 56$).^[200] H-Abstraktion am *t*-Butyl in der Pyrolyse könnte die Entstehung erklären.

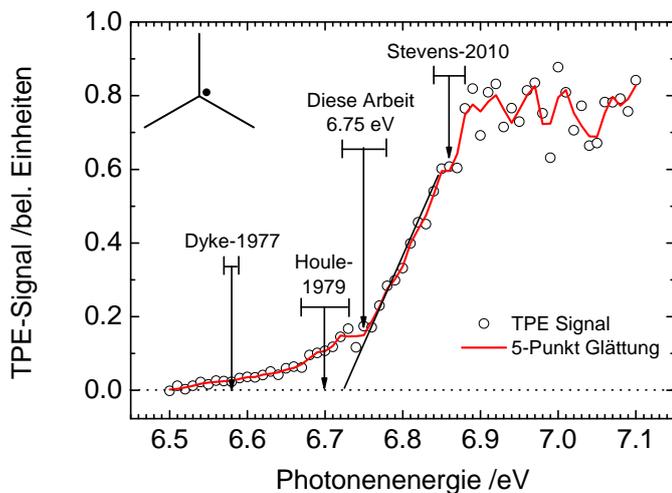


Abbildung 7.4: TPE-Spektrum des *t*-Butylradikals. Die IE_{ad} wurde zu 6.75 ± 0.03 eV bestimmt, da in diesem Bereich eine Steigungsänderung des Signals zu beobachten ist. Das Signalmaximum 6.9 eV beschreibt den intensivsten Übergang und ist somit gleichzusetzen mit der IE_{vert} .

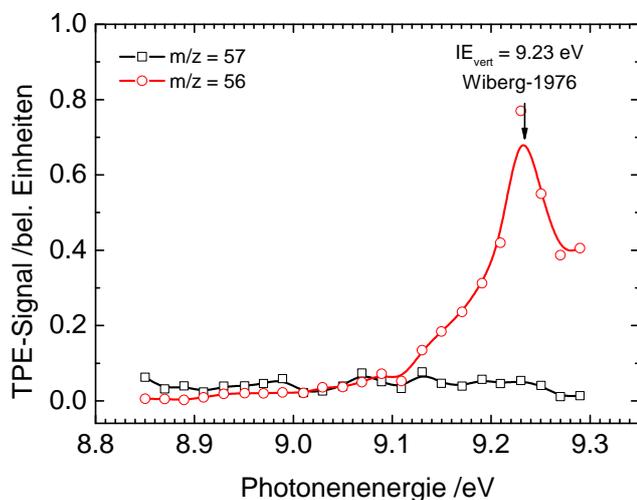


Abbildung 7.5: TPE-Spektrum von *t*-Butyl und Isobuten bei höheren Photonenergien. Im *t*-Butyl Massenkanal (57) sind kaum Schwellenelektronen vorhanden. Der Anstieg des TPE-Signals der Masse 56 kann mit der resonanten Ionisierung des Isobutens erklärt werden.^[200]

| | Methode | IE _{ad} /eV | IE _{vert} /eV |
|---------------------------------|------------------|----------------------|------------------------|
| <i>Lossing</i> ^[195] | EIMS | | 6.93 |
| <i>Koenig</i> ^[24] | PES | | 6.95 |
| <i>Dyke</i> ^[196] | PES | 6.58 | 6.90 |
| <i>Houle</i> ^[185] | PES | 6.70 | 6.92 |
| <i>Stevens</i> ^[201] | abgeleitet | 6.86 | |
| diese Arbeit | TPES | 6.75 | 6.9 |
| diese Arbeit | <i>ab initio</i> | 6.77 | 7.10 |

Tabelle 7.1: Vergleich verschiedener experimenteller Ionisierungsenergien des *t*-Butyls mit dieser Arbeit. Unterschiedliche spektroskopische Methoden wurden eingesetzt.

In Abb. 7.4 und in Tabelle 7.1 sind die experimentellen Literaturwerte von *t*-Butyl im Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Ionisierungsenergien dargestellt. Gerade bei der adiabatischen IE (PES) werden deutlich niedrigere Energien in der Literatur angegeben.^[196] Ein Grund hierfür könnte die höhere Schwingungs- und Rotationstemperatur der *t*-Butylradikale sein, da ohne Molekularstrahl und Skimmer bzw. direkt nach einer expansiven Pyrolysedüse gemessen wurde.^[185,196] Dies führt vermehrt zum Auftreten von heißen Banden und Sequenzbanden und verschiebt das Onset zu niedrigeren Photonenenergien, die dann mit der adiabatischen IE interpretiert werden. Die IE_{vert} hingegen differiert weniger von den Literaturwerten (siehe Tab. 7.4). Qualitativ lassen sich Unterschiede in vertikaler und adiabatische IE als Maß für die Geometrieänderung sehen. Wie schon bereits im Abschnitt 7.1 erwähnt, unterliegt das *t*-Butyl einer sehr intensiven Geometrieänderung bei der Ionisierung, weswegen im folgenden Rechnungen zur Unterstützung der experimentellen Ergebnisse diskutiert werden sollen.

7.4 Theoretische Ergebnisse

Strukturoptimierungen am *t*-Butylradikal und am Ion wurden mit *Gaussian03* und *turbomole* durchgeführt, wobei die B3LYP-Methode zur Anwendung kam.^[53,202–205] Die Resultate der Geometrieoptimierungen sind in Abb. 7.6 dargestellt, die Bindungslängen und Winkel sind im Anhang tabelliert. Das Radikal besitzt C_{3v}-Symmetrie, wobei das C-Gerüst mit einem Winkel von ca. 11 °

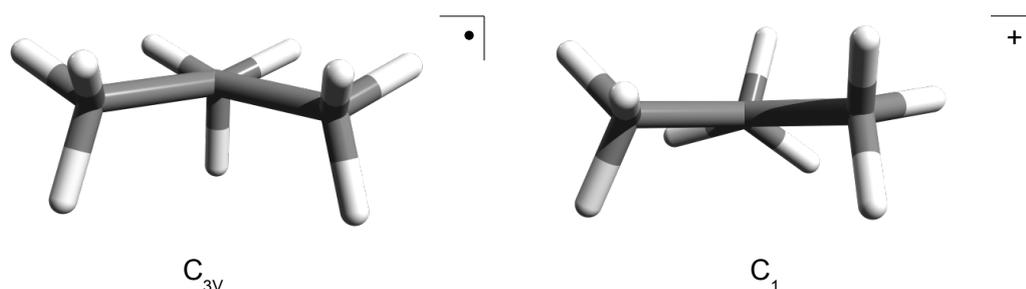


Abbildung 7.6: Grundzustandsgeometrien des *t*-Butylradikals und seines Kations. Das Kohlenstoffgerüst geht von der pyramidalen Struktur in die planare Geometrie über. Zusätzlich unterliegen die Methylgruppen einer Torsionsbewegung.

pyramidal verzerrt ist. Jeweils ein Wasserstoff der Methylgruppen befindet sich in der Ebene des einfach besetzten p-Orbitals am Zentralatom um maximale Hyperkonjugation zu ermöglichen. Die Berechnung des Ions gestaltete sich schwierig. Auf dem B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau wurde ein Minimum mit C_1 -Symmetrie gefunden, das zwar ein planares Kohlenstoffgerüst besitzt, jedoch sind die Wasserstoffe ein wenig verdreht und weichen somit der C_{3h} -Symmetrie aus. Außer der CH_3 -Torsion verkürzt sich der C- CH_3 -Bindungsabstand um ca. 3 pm. Rechnungen des Kations auf dem MP2/cc-pVTZ-Niveau ergeben *Rasul et al.* zur Folge sogar die C_s -Punktgruppe.^[206] Jedoch sollte die Rotationsbarriere im Ion sehr gering sein.^[206] Man würde also für den Übergang ins Ion eine Aktivität der Torsionsmoden (CH_3 -Gruppen), der Biegeschwingung (out-of-plane) und der C- CH_3 -Streckschwingung erwarten.

Berechnungen der Ionisierungsenergie ergaben einen adiabatischen und vertikalen Wert von 6.77 eV bzw. 7.10 eV. Gerade bei starken Geometrieänderungen, bei denen die IE_{ad} schwer zu ermitteln ist, können FC Simulationen dienlich sein. Simuliert man die Bande, kann der 0-0-Übergang des berechneten Spektrums als IE_{ad} leichter zugewiesen werden. Da allerdings fast alle Atome ihre Position ändern sind mehrere Schwingungen während des Übergangs aktiv.

Die Simulation des Spektrums (hier nicht explizit dargestellt) zeigt eine exponentiell ansteigende Signalintensität und entspricht nicht dem Bandenprofil im TPE-Spektrum aus Abb. 7.4. Generell hat sich gezeigt, dass sich das Spektrum von *t*-Butyl schlecht simulieren lässt, was an folgender Erklärung liegen könnte: Da sich Torsionsmoden nicht harmonisch (periodisches Poten-

tial) beschreiben lassen, wird hierfür ein anderer Hamiltonoperator benötigt. Zusätzlich sind die Schwingungen voneinander schlecht separierbar. Die CH-Streckschwingungen des Kations haben einen hohen Beitrag zu den CH₃-Torsionsmoden des Radikals in der Duschinskymatrix. Dies hat zur Folge, dass die Vorzugsregel -Normalmoden im Kation und Radikal sollten voneinander getrennt sein- nicht mehr gültig ist und eine korrekte Simulation beinahe unmöglich wird.^[207]

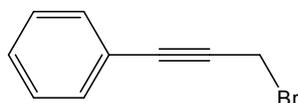
7.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Aufgabe, ein TPE-Spektrum des *t*-Butylradikals aufzunehmen, konnte erfüllt werden. Aufgrund der enormen Geometrieänderung ist die genaue Ermittlung der IE_{ad} nicht trivial. Ein adiabatischer Wert von 6.75 ± 0.03 eV und ein vertikaler von 6.9 eV konnten jedoch erzielt werden und sind in guter Übereinstimmung mit theoretischen Ergebnissen. Die Analyse der Ionenstromkurve erwies sich als schwierig, da zwei unterschiedliche Methoden Differenzen von bis zu 100 meV ergaben. Versuche die Bande im TPE-Spektrum zu simulieren schlugen leider fehl und zeigt deshalb auch die Grenzen der verwendeten Methoden in dieser Arbeit an. Der Konsens mit einigen Literaturdaten konnte ebenfalls gezeigt werden, wobei der Wert von *Dyke et al.* wahrscheinlich zu niederenergetisch sein könnte und eher einer heißen Bande zugeordnet werden kann.^[196] Der aus thermodynamischen Kreisprozessen abgeleitete Werte der Arbeitsgruppe um *T. Baer* erscheint zu hoch und entspricht eher der vertikalen Übergangsenergie.^[201] Schwingungsaktivität, wie ebenfalls in der Literatur verzeichnet, konnte im TPE-Spektrum nicht aufgelöst werden.^[24,196]

8 Syntheseteil

Chemikalien für die folgenden Synthesen wurden bei nachstehenden Bezugsquellen käuflich erworben: *Chemikalienausgabe der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Uni Würzburg, Sigma-Aldrich, Fluka, Acros Organics* und *TCl*. Lösungsmittel wurden, sofern nötig, durch literaturbekannte Methoden getrocknet und gereinigt. Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurden mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. NMR-Spektren wurden im Institut für Organische Chemie am Bruker AC 250 (250 MHz) aufgenommen. Falls dies nicht möglich war, wurden Massenspektren bei 118 nm mit einem Flugzeitmassenspektrometer aufgezeichnet.

8.1 3-Brom-1-Phenyl-1-propin

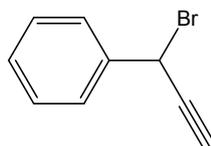


Die Synthese von 3-Brom-1-Phenyl-1-propin (3PPBr) erfolgte nach literaturbekannten Methoden.^[208,209] In einem Schlenkkolben wurde unter Argonatmosphäre 2.1 g (15.9 mmol) 3-Phenyl-2-propin-1-ol vorgelegt. Über ein Septum wurde innerhalb 30 min. bei 0°C 2.3 mL (24.5 mmol) frisch destilliertes Phosphortribromid zugetropft. Dabei trat eine Gelbfärbung der Reaktionsmischung ein. Nach 90 minütigem Rühren wurde das Rohprodukt in 300 mL Eiswasser überführt, mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert und viermal mit je 60 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand destillativ aufgereinigt. Die Ausbeute betrug 2.0 g (10.3 mmol, 64.8 %) eines klaren Öls.

Siedepunkt: 75 °C bei < 1 mbar **¹H-NMR** (250.1 MHz, CDCl₃): [ppm] = 7.46

- 7.30 (m, 2H Phenylgruppe), 7.34 - 7.31 (m, 3H Phenylgruppe), 4.17 (m, 2H CH₂)

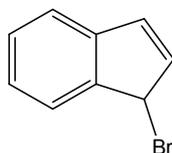
8.2 3-Brom-3-Phenyl-1-propin



Eine Reaktionslösung bestehend aus 5.0 g (37.8 mmol) 1-Phenyl-2-propin-1-ol, 0.8 mL Pyridin und 25 mL Ether wurde in einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Calciumchloridtrockenrohr und Septum vorgelegt.^[210,211] Bei 0 °C wurde innerhalb 5 min 0.2 mL von insgesamt 2.0 ml (5.7 g, 21.1 mmol) Phosphortribromid zugegeben. Innerhalb 20 min. wurde der Rest des PBr₃ ohne Kühlung zugegeben, sodass der Ether refluxierte. Nach dieser Prozedur ließ man die Lösung ca. 3 h bei 55 °C refluxieren und fügte der Reaktionsmischung 10 g Eis und 10 mL Ether zu. Die beiden Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit dreimal 10 mL Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und jeweils mit 25 mL gesättigter Kochsalzlösung (Brine) und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Die Ausbeute betrug 2.8 g (14.3 mmol, 38 %).

Siedepunkt: 77 °C bei < 1 mbar **¹H-NMR** (250.1 MHz, CDCl₃): [ppm] = 7.34 - 7.59 (m, 5H Phenylgruppe), 5.69 - 5.71 (d, 1H, 2.5 Hz CH), 2.94 - 2.95 (d, 1H, 2.4 Hz CCH)

8.3 1-Brominden

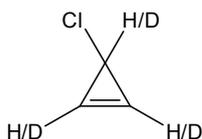


Die Synthese wurde analog *Buu Hoi et al.* durchgeführt.^[212] Dazu wurde in einem 250 mL Rundkolben 35.6 g (190 mmol) N-Bromsuccinimid mit 50 g

(431 mmol) frisch destilliertem Inden und 100 mL Tetrachlorkohlenstoff 29 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in einen Scheidetrichter filtriert (Succinimid fällt aus) und zweimal mit 50 mL 1 N NaOH gewaschen, wobei sich die Lösung braun verfärbte. Im nächsten Schritt wurde mit 50 mL Wasser nachgewaschen und die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet. Tetrachlorkohlenstoff wurde entfernt und der flüssige Rückstand fraktionierend destilliert.

Siedepunkt: 73 °C bei < 1 mbar **$^1\text{H-NMR}$** (250.1 MHz, CDCl_3): [ppm] = 7.21-7.55 (m, 4H, Phenyl), 6.81-6.85 (d, 1H 5.49Hz, CH), 6.46 - 6.49 (dd, 1H, 5.49/1.46 Hz CH), 5.49 (t, 1H, 1.46 Hz CHBr)

8.4 3-Chlorcyclopropen und d_3 -3-Chlorcyclopropen

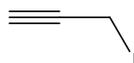


Das stark luft- und hydrolyseempfindliche 3-Chlorcyclopropen wurde analog *Breslow et al.* mit leichten Veränderungen synthetisiert.^[133] Ein Glasprobengefäß (siehe Abschnitt 3.1.3) wurde mit einem Schlenkkolben, welcher mit einem Septum verschlossen wurde, verbunden. Der Schlenkkolben wurde mit 50 mL Nujolöl (für die Spektroskopie) befüllt und bei 100 °C ca. 60 min. evakuiert um gelöste Gase zu entfernen. Nach Abkühlung in einem Wasserbad gab man 2 mL (3 g, 17 mmol) Tetrachlorcyclopropen unter Argonatmosphäre zu, wobei das Argon durch das Probengefäß geleitet wurde. Anschließend wurden 18.2 mL (18.2 g, 63 mmol, 3.7 eq.) Tri-*n*-butylzinnhydrid (Tri-*n*-butylzinndeuterid) innerhalb von 40 min. mit einer Spritzenpumpe zugetropft und 35 min. bei 80 °C erhitzt. Das Gemisch wurde schnell auf ca. 30 °C gekühlt (Wasserbad) und das Produkt in das Probengefäß kondensiert, welches mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Die Kondensation ist beendet, wenn nur noch wenig Bläschen aus dem Öl aufsteigen. Es ist allerdings darauf zu achten, dass nicht zu lange Vakuum gezogen wird, da sonst schwerflüchtigere Verbindungen ebenfalls aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Vorlage wurde direkt massenspektrometrisch untersucht, da 3-Chlorcyclopropen (d_3 -3-Chlorcyclopropen) stark

luft- und hydrolyseempfindlich ist. Außerdem sollte das Glasteil des Probenfäßes mit Alufolie abgedunkelt werden. Durch die Kühlung im Eisbad lassen sich die Anzahl der Nebenprodukte im Molekularstrahl minimieren.

MS/TOF (118 nm): $m/z = 74/76$ ($c\text{-C}_3\text{H}_3\text{Cl}^+$, 75.77:24.23)

8.5 Propargyliodid



In einem 500 mL Scheidetrichter wurden in 200 mL trockenem Aceton (getrocknet über MgSO_4) 35 g (233 mmol) Natriumiodid gelöst, 11 mL (16.2 g, 108 mmol) frisch destilliertes Propargylbromid¹ zugegeben und geschüttelt.^[97] Anschließend wurden 50 mL destilliertes Wasser zugegeben. Die Mischung wurde dreimal mit jeweils 25 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereint und das Lösungsmittel entfernt. Die gelbe Flüssigkeit wurde direkt ohne weitere Reinigung verwendet.

¹H-NMR (250.1 MHz, CDCl_3): [ppm] = 3.63-3.70 (d, 2H, CH_2), 2.40-2.44 (t, 1H, CH)

8.6 1,3-Dibrompropin



Eine Kaliumhypobromidlösung wurde wie folgt hergestellt: In einem 250 mL Rundkolben wurden 30 g (540 mmol) Kaliumhydroxid in 200 mL destilliertem Wasser gelöst und mit 7.0 mL (21.4 g, 134 mmol, 1 eq.) Brom bei 5 °C tropfenweise versetzt.^[174] Diese Lösung wurde anschließend tropfenweise mit 10 mL

¹80 %ige Lösung in Toluol von *Sigma Aldrich*

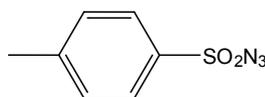
(15.9 g 134 mmol, 1 eq.) Propargylbromide² versetzt, wobei die Lösung klar wurde. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit dreimal 60 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Es wurde eine Ausbeute von 13 g (66 mmol, 49 %) erzielt. Das flüssige Produkt sollte unter Argonatmosphäre aufbewahrt werden, da es an der Luft raucht und sich zersetzt.

Siedepunkt: 27-29 °C bei < 1 mbar **¹H-NMR** (250.1 MHz, CDCl₃): [ppm] = 3.91 (s, 2H, CH₂)

8.7 Diazocyclopentadien

Die nachfolgende Synthese ist zweistufig, wobei aus *p*-Toluolsulfonsäureazid das Diazocyclopentadien hergestellt wurde. Die Arbeitsvorschriften beider Verbindungen sind in der Literatur beschrieben.^[213,214]

8.7.1 *p*-Toluolsulfonsäureazid

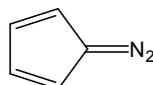


Eine wässrige Lösung (80 mL) aus 28 g (430 mmol) Natriumazid wurde in eine Lösung aus 68 g (360 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (frisch destilliert) und 400 mL Ethanol überführt und 1 h gerührt.^[213] Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 800 mL Wasser gegossen, die Phasen getrennt und die klare organische Phase dreimal mit jeweils 25 mL dest. Wasser Chloridionenfrei (überprüfen mit wässriger AgNO₃-Lösung) gewaschen. Das Öl wurde über Natriumsulfat getrocknet und ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. Es lässt sich mehrere Wochen bei -30 °C lagern.

¹H-NMR (250.1 MHz, CDCl₃): [ppm] = 7.85-7.90 (d, 2H Phenylgruppe, 8.15 Hz, CH), 7.40-7.46 (d, 2H Phenylgruppe, 8.15 Hz, CH), 2.51 (s, 3H, CH₃)

²Toluolfreies Propargylbromid von TCI

8.7.2 Diazocyclopentadien



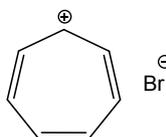
1.65 g (2.1 mL, 25 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien (Dicyclopentadien über 30 cm Vigreuxkolonne, 180 °C Ölbad), 5 g (25 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureazid und 1.53 g (1.5 ml, 25 mol) Ethanolamin wurde bei 0 °C vereint und 30 min. gerührt.^[214] Anschließend wurden 25 mL Wasser zugegeben und die Suspension direkt in einen Scheidetrichter filtriert, dreimal mit jeweils 20 mL Pentan extrahiert und dreimal mit 20 mL Wasser basenfrei gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Pentan durch einen Rotationsverdampfer entfernt. Eine orange-rote Flüssigkeit konnte mit einer Ausbeute von 1 g (10 mmol, 44%) isoliert werden. Diazocyclopentadien wurde ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet, da es als potentiell explosiv einzustufen ist. Eine Lagerung im Kühlschrank bei -30 °C ist möglich.

¹H-NMR (250.1 MHz, CDCl₃): [ppm] = 6.05-6.11 (d, 2H, 6.83 Hz, CH), 6.80-6.90 (d, 2H, 6.83 Hz, CH)

8.8 Ditropyl

Die Synthese von Ditropyl erfolgte über die Tropyliumbromid-Zwischenstufe und wurde analog *Doering et al.* mit leichten Veränderungen durchgeführt.^[215]

8.8.1 Tropyliumbromid

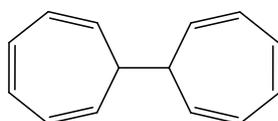


In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 23 g (26.1 mL, 250 mmol) Cycloheptatrien in 200 mL Dichlormethan (DCM) gelöst. Innerhalb 3.5 h wurden 40 g (12.8mL / 250 mmol) Brom in 50 mL DCM zugetropft. Anschließend wurde das

Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt und der braune Feststoff insgesamt 24 h (über mehrere Tage aufgeteilt) bei 90°C und einem Druck von $3 \cdot 10^{-1}$ mbar evakuiert. Dieser Schritt führt zur Bildung von Tropyliumbromid und Wasserstoffbromid, welches im Vakuum abgesaugt wird. Der braungelbe Feststoff wurde aus dem Kolben entfernt und mit einem Mörser in DCM verrieben. Der Filterkuchen (gelbbrauner Feststoff) wurde anschließend in einem Exsikkator für mehrere Tage getrocknet. Ausbeute: 36.0 g (210 mmol, 42 %)

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): [ppm] = 9.31 (s, 7H)

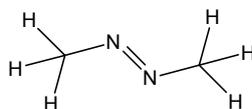
8.8.2 Ditropyl



5.0 g (29.2 mmol) Tropyliumbromid wurde in einem Rundkolben in 40 mL Wasser gelöst und mit 2 g (30.6 mmol) Zinkpulver kräftig geschüttelt, wobei die dunkle Lösung gelb wurde. Anschließend wurde noch 3 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel entfernt. Ausbeute: 1.3 g (7.0 mmol, 23 %) eines bräunlichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): [ppm] = 1.97 (s, 2H, CH), 5.25-5.33 (dd, 4H, 9.81 Hz / 9.93 Hz, CH), 6.25-6.33 (m, 4H, CH), 6.70-6.73 (m, 4H, CH)

8.9 Azomethan



Die Synthese wurde analog zur Literatur mit wenigen Veränderungen durchgeführt.^[69,216] In einem 100 mL Dreihalskolben wurden 1.8 g (14.5 mmol) Sulfonsäuredi(methylamid) in 8.0 mL 2M NaOH (wässrig) bei Raumtemperatur (RT) gelöst. Der Dreihalskolben ist mit einem Trockenrohr (Calciumchlorid),

welches direkt mit dem Probengefäß verbunden ist, einem Septum und einem Thermometer ausgestattet. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und innerhalb 30 min. mit 10.4 mL Natriumhypochloritlösung (10 %) versetzt. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Anschließend wurde 15 min. bei RT gerührt, wobei sich die Lösung gelb verfärbte. Mit 3 mL 6 M HCl (wässrig) wurde ein pH-Wert von 1 eingestellt und auf 60 °C erwärmt (30 min.). Durch ein Wasserbad wurde die Reaktionsmischung erneut auf RT gekühlt und mit 14 mL 2 M NaOH-Lösung versetzt. Mittels einer Kanüle wurde Stickstoff durch die Lösung und anschließend durch das Probengefäß geleitet, das mit flüssigen Stickstoff gekühlt wurde. Ab diesem Zeitpunkt sollte ein Explosionsschild verwendet werden. Anschließend wurden ca. 30 mL NaOCl-Lösung in die Mischung getropft, bis keine Blasen mehr aufstiegen. Das Probengefäß wurde entfernt, an die Messapparatur angeschlossen und während der gesamten Messung in einem Dewar unter Trockeneis aufbewahrt. Auf ein kleines Luftpolster zwischen Probengefäß (Glasteil mit Alufolie abdunkeln) und Trockeneis ist zu achten. Diese Prozedur hat den Vorteil, dass über mehrere Stunden stabil gemessen werden kann.

MS/TOF (118 nm): $m/z = 58$ ($\text{CH}_3\text{-N}_2\text{-CH}_3^+$), 43 ($\text{CH}_3\text{-N}_2^+$)

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation untersucht reaktive Intermediaten, speziell Radikale und Carbene und deren Verhalten bei Photoionisation mit VUV-Synchrotronstrahlung. Diese instabilen Verbindungen wurden durch Pyrolyse von teils selbstsynthetisierter Vorläufern in einem kontinuierlichen Molekularstrahl erzeugt und mittels der TPEPICO-Spektroskopie untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden im Anschluss hervorgehoben.

Drei Radikale der Zusammensetzung C_9H_7 , Indenyl, 1- und 3-Phenylpropargyl wurden aus ihren bromierten Vorläufern synthetisiert und ihre Ionisierungsenergien bestimmt. Die Frage ob es möglich ist alle drei Radikale hinsichtlich ihrer IE zu unterscheiden und dadurch eine Identifikation in einer Flamme möglich wird, konnte beantwortet werden. Indenyl und 3-Phenylpropargyl besitzen Ionisierungsenergien von 7.53 und 7.20 eV, was eine Erkennung in Flammen prinzipiell möglich macht. Für 1-Phenylpropargyl wurde eine IE_{ad} von 7.4 eV gemessen, was eine selektive Identifikation erschwert. Die Messwerte wurden durch quantenchemischen Rechnungen überprüft und sind mit diesen in guter Übereinstimmung.

Die Photoionisation von Cyclopropenyliden ($IE_{ad} = 9.17 \pm 0.015$ eV) wurde untersucht, wobei eine niederenergetische Bande dem Propargylen ($IE_{ad} = 9.02 \pm 0.02$ eV), dem HCCCH Isomer der Zusammensetzung C_3H_2 , zugeordnet werden konnte. Die Schwingungsstruktur des Spektrums konnte erfolgreich simuliert und dadurch die Geometrie des Kations ermittelt werden. Als Nebenprodukt im Molekularstrahl wurde Chlorcyclopropenyliden ($IE_{ad} = 9.17 \pm 0.02$ eV) durch seine Schwingungsprogression identifiziert. Die Analyse der dissoziativen Photoionisation gestaltet sich als schwierig, da sowohl $c-C_3H_2$ als auch $c-C_3HCl$ im relevanten Energiebereich fragmentieren können und die Anwesenheit von HCl die Auswertung ebenfalls erschwert. Ein Lösungsvorschlag für dieses Problem wurde ebenfalls aufgezeigt.

Der Einfluss von Substitutionen auf die IE wurde am Beispiel des Propargyl-

radikals und seiner zwei bromierten Analoga erforscht. Dabei wurde eine Rotverschiebung ($IE_{ad}(C_3H_3) = 8.71 \pm 0.02 \text{ eV}$ / $IE_{ad}(BrCCCH_2) = 8.16 \pm 0.02 \text{ eV}$ / $IE_{ad}(BrHCCCH) = 8.34 \pm 0.02 \text{ eV}$) gemessen. Diese ist auf den elektronenspendenden Charakter des Broms begründet. Beide Brompropargylradikale lassen sich anhand ihrer IE unterscheiden. Die Schwelle zur dissoziativen Photoionisation von C_3H_2Br zu C_3H_2 wurde mit 10.1 eV ermittelt, wobei verschiedene Kanäle für diese Reaktion in Frage kommen. Schwingungsaktivität konnte im TPE-Spektrum des Propargylradikals ebenfalls verzeichnet und die ν_3^+ -Mode mit 1950 cm^{-1} ermittelt werden.

Als letztes Projekt stand die Photoionisation des *t*-Butyl im Fokus, da teils widersprüchliche Messwerte für die IE_{ad} in der Literatur publiziert sind. Es konnte ein Wert von $6.75 \text{ eV} \pm 0.03 \text{ eV}$ gemessen werden. Die Schwierigkeit bei diesem Experiment ist die Geometrieänderung während der Ionisierung, da das Radikal pyramidal und das Kation eine planare Struktur im C-Gerüst besitzt. Die Grenzen der angewendeten Methoden wurden an diesem Beispiel deutlich gemacht.

Zur vollständigen Charakterisierung wurden auch die Vorläufer genau analysiert, da diese durch dissoziative Photoionisation (DPI) Fragmentationen bilden, welche die gleiche Masse besitzen wie die zu untersuchenden Radikale und Carbene. Aus diesen Ergebnissen konnten Bindungsenergien berechnet werden.

Von allen untersuchten reaktiven Intermediaten konnten die Ionisierungsenergien mit einer Genauigkeit von $\pm 20 \text{ meV}$ ermittelt werden. Es wurde gezeigt, dass sogar Isomere mit gleicher Molekülmasse unterscheidbar sind. Diese Daten lassen sich verwenden um reaktive Zwischenprodukte in Flammen zu identifizieren. Die Identifizierung ermöglicht es dann geeignete Modelle für Verbrennungsprozesse zu konstruieren oder vorhandene zu verbessern. Diese könnten wiederum helfen die Ruß- und PAK-Bildung besser zu verstehen. Die Ziele dieser Dissertation konnten somit erreicht werden.

Massenspektren, welche in Flammen durch VUV-Synchrotronstrahlung aufgenommen wurden, beherbergen eine große Fülle an größeren reaktiven Intermediaten wie beispielsweise das Fluorenyl oder das Biphenylmethylradikal.^[1] Deren Ionisation ist bislang nur sehr vage erforscht und wäre deshalb ein interessantes Projekt um diese Arbeit fortzuführen.^[100,217]

10 Summary

This thesis examines reactive intermediates, especially radicals and carbenes and their behavior at photoionization with VUV-synchrotron radiation. Those unstable compounds were produced by pyrolysis of self-synthesizes precursors in a continuous molecular beam and studied by the TPEPICO spectroscopy. The most important results of this work are highlighted below.

Three radicals of the composition C_9H_7 , Indenyl, 1- and 3-phenylpropargyl, were synthesized from brominated precursors and their ionization energies were determined. The question, whether these three radicals can be distinguished by their ionization energy and therefore identified in a combustion flame, was answered. Indenyl and 3-phenylpropargyl exhibit ionization energies of 7.53 and 7.20 eV, which make a distinction possible. For 1-phenylpropargyl an IE_{ad} of 7.4 eV was measured, which complicates an selective identification. The measurements were also verified by quantum chemical calculations and are in good agreement.

The photoionization of cyclopropenylidene ($IE_{ad} = 9.17 \pm 0.015$ eV) was re-examined and a low-energy band was assigned to propargylene ($IE_{ad} = 9.02 \pm 0.02$ eV), which is the HCCCH isomer of the composition C_3H_2 . The vibrational structure of the spectrum of *c*- C_3H_2 was successfully simulated and the cationic geometry was also determined. As a by-product chlorocyclopropenylidene ($IE_{ad} = 9.17 \pm 0.015$ eV) was found and assigned due to its vibrational progression. The analysis of the dissociative photoionization is difficult, because both *c*- C_3H_2 and *c*- C_3HCl are able to fragment in the relevant energy range and the presence of HCl complicates the analysis too. A solution of this problem was also mentioned.

The influence of substituents on the IE was studied, using the propargyl radical and its two brominated analogs as an example. A redshift ($IE_{ad}(C_3H_3) = 8.71 \pm 0.02$ eV / $IE_{ad}(BrCCCH_2) = 8.16 \pm 0.02$ eV / $IE_{ad}(BrHCCCH) = 8.34 \pm 0.02$ eV) was measured upon Br substitution. It originates from the electron-donating

character of the bromine. Both bromopropargyl radicals can be distinguished by their IE. The threshold of dissociative photoionization of C_3H_2Br was determined to be 10.1 eV, but several channels can produce the $C_3H_2^+$ fragment. Vibrational activity was found in the TPE spectrum of the propargyl radical and the ν_3^+ mode was identified (1950 cm^{-1}) as well.

As a last project the photoionization of the *t*-butyl was brought into focus, because partly inconsistent measurements of the IE_{ad} are published in the literature. A value of $6.75 \pm 0.03\text{ eV}$ was measured in this study. The challenge in experiments on this radical is the huge change in geometry, because the neutral is pyramidal while the cation has a planar carbon framework. The limits of the utilized methods were demonstrated using this example.

For a complete characterization the precursors were examined too, because the fragment ions, produced by dissociative photoionization (DPI), could falsely be assigned to the radical or carbene. From these results binding energies were calculated additionally.

The ionization energies of all examined reactive intermediates could be determined with an accuracy of $\pm 20\text{ meV}$. It was shown that even isomers of the same molecular mass are distinguishable. This data can be used to identify reactive molecules in flames. The identification makes it possible to construct reasonable models for combustion processes or to improve available ones. These models could help to improve the understanding of soot and PAH formation. Therefore the aims of this thesis were achieved.

Mass spectra recorded in flames by VUV-synchrotron radiation contain a variety of reactive intermediates for example fluorenyl and biphenylmethyl radicals.^[1] Their ionization is only vaguely investigated und therefore an interesting project to continue this work.^[100,217]

A Zusätzliche Projekte

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden neben den bereits gezeigten noch weitere Projekte verfolgt, die sich mit der pyrolytischen Erzeugung von reaktiven Intermediaten auseinandersetzen. Es wird auf den kommenden Seiten verdeutlicht, dass neben Umlagerungen auch andere Bindungen brechen können als zunächst erwartet.

A.1 Cyclopropylradikal

Dyke et al. gelang es im Jahr 1985 ein konventionelles Photoelektronenspektrum des Cyclopropylradikals aufzunehmen. Mittels einer Fluorentladung wurde $c\text{-C}_3\text{H}_5$ aus Cyclopropan durch H-Abstraktion dargestellt.^[184] Adiabatische und vertikale Ionisierungsenergien wurden zu 8.18 und 8.86 eV bestimmt. Außerdem konnte die pyramidale Biegeschwingungsmode mit 1000 cm^{-1} ermittelt werden.^[184]

Durch Pyrolyse von 1-Bromcyclopropan soll nun versucht werden Cyclopropylradikale ($m/z = 41$) zu synthetisieren. Die Messungen wurden an der *Swiss Light Source* in *Villigen* durchgeführt. Aus dem Massenspektrum in Abb. A.1 ist ersichtlich, dass $m/z = 41$ durch Pyrolyse von $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$ gebildet wird. Außerdem kann $m/z = 39$ und 78 dem Propargylradikal bzw. seinem Dimer zugeordnet werden.

Die blaue Kurve in Abb. A.2 zeigt das TPE-Spektrum von C_3H_5 . Die Schwingungsstruktur und das frühe Einsetzen des Signals passt nicht mit dem konventionellen PES von *Dyke et al.* zusammen.^[184] Zum Vergleich ist auch das TPE-Spektrum des Allylradikals, erzeugt durch Pyrolyse von Allyliodid, dargestellt (Abb. A.2, schwarze Linie). Die gute Übereinstimmung ist nicht zu verleugnen. Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass sich Cyclopropylradikale nicht einfach durch Pyrolyse von Cyclopropylbromid herstellen lassen und wahrscheinlich die Reaktion in Abb. A.3 abläuft.

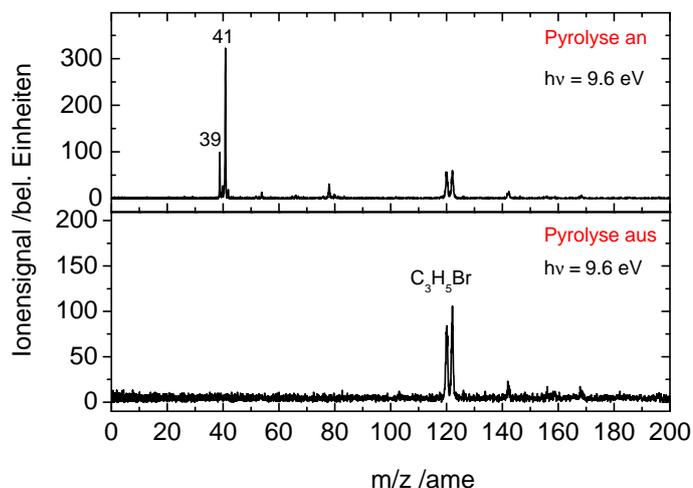


Abbildung A.1: Massenspektren von 1-Bromcyclopropan mit aktiver und deaktivierter Pyrolyse. Offensichtlich wird aus $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$ $m/z = 41$ gebildet. Als Nebenprodukte sind C_3H_3 und C_6H_6 im Molekularstrahl vorhanden.

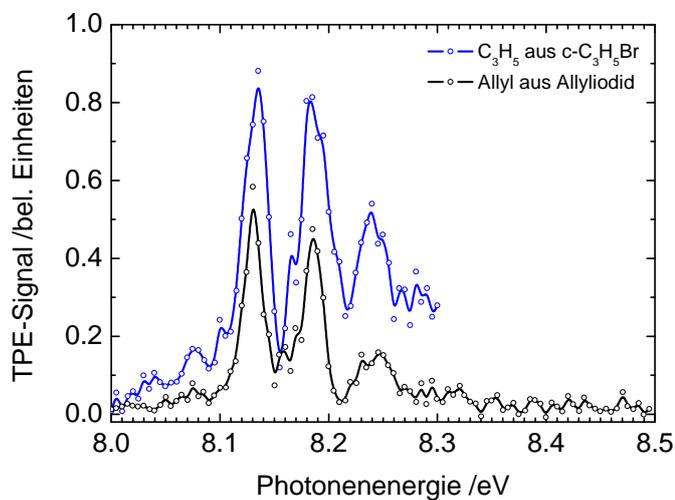


Abbildung A.2: TPE-Spektrum des Pyrolyseprodukts ($m/z = 41$) von $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$. Die gute Übereinstimmung mit dem Allylradikal ist gut erkennbar. Somit kann von einer Umlagerung ausgegangen werden.

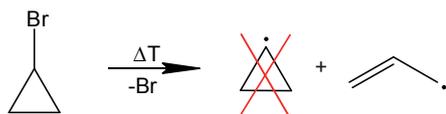


Abbildung A.3: Pyrolyse von 1-Bromcyclopropan. Es entsteht nicht wie erwartet das Cyclopropylradikal, sondern das Allylradikal.

Außerdem zeigt dieser Versuch, dass in der Pyrolysedüse, besonders in kontinuierlichen Betrieb, Isomerisierungen stattfinden können. Die Barrierehöhe für diese Reaktion beträgt gerade 22.2 kcal/mol (0.96 eV) und ist durch Anwendung der Pyrolysetechnik überwindbar.^[218,219] Abhilfe könnte das Design einer Photolysequelle sein, welche mit einem Kilohertzventil arbeitet. Als Vorläufer könnte Azocyclopropan verwendet werden, da es unter Lichteinfluss $c\text{-C}_3\text{H}_5$ -Radikale freisetzt.^[220]

A.2 Benzocyclobutylradikal

Benzylradikale erfreuen sich einer vergleichsweise hohen Stabilität, da das Radikalelektron in den Ring delocalisieren kann. Das Benzocyclobutylradikal (C_8H_7) gehört prinzipiell zu den substituierten Benzylradikalen. Es soll nun versucht werden durch Pyrolyse von 1-Brombenzocyclobutan das Benzocyclobutylradikal, nach folgender Abbildung, zu erzeugen.

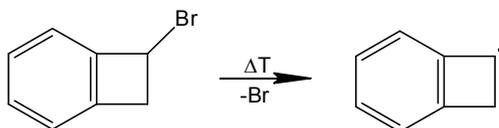


Abbildung A.4: Darstellung des Benzocyclobutylradikals durch Pyrolyse von 1-Brombenzocyclobuten.

Die Messungen wurden am Nanosekundenlasersystem in Würzburg durchgeführt, welches in älteren Arbeiten bereits gut beschrieben wurde.^[69,221] Ein Nd:YAG Laser liefert durch Frequenzverdreifung der Fundamentalen Photonen der Wellenlänge 355 nm. Dieses Licht wurde in eine Xenongaszelle fokussiert, die zur weiteren Frequenzverdreifung dient und VUV-Licht (118 nm) erzeugt. Mittels einer Magnesiumfluoridlinse wurde das Licht in die Ionisationsregion eines Massenspektrometers (*Wiley-McLaren* TOF) einer Vakuumapparatur fokussiert.^[88] Es wurde hierbei mit einem gepulsten Molekularstrahl

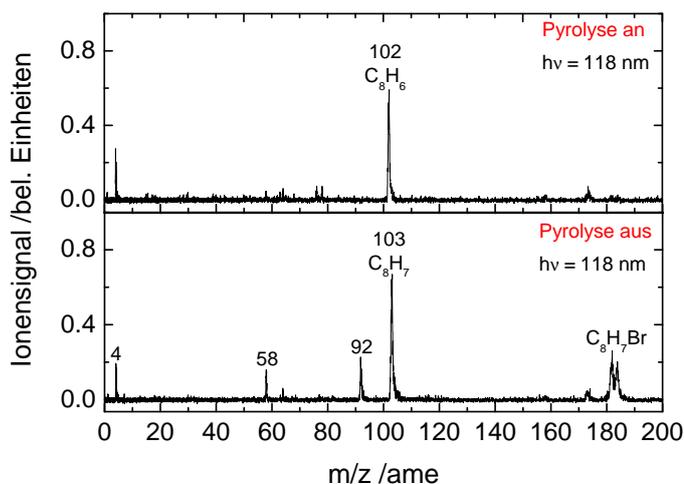


Abbildung A.5: Pyrolyse von 1-Brombenzocyclobutan: Den Erwartungen nicht entsprechend bildet sich nicht das Benzocyclobutyl, es findet vielmehr eine HBr-Eliminierung statt.

(10 Hz) und Helium als Hintergrundgas gearbeitet. Das Massenspektrum (Abb. A.5, unten) bei deaktivierter Pyrolyse zeigt neben dem 1-Brombenzocyclobutan auch die Masse 103, welche wahrscheinlich durch dissoziative Photoionisation des Vorläufers entsteht. Aceton ($m/z = 58$) und Toluol ($m/z = 92$) dienen hierbei als Kalibranten. Bei Aktivierung der Pyrolyse, verschwindet der Vorläufer komplett und es bildet sich ein Peak bei $m/z = 102$. Diese Tatsache spricht allerdings für eine Bromwasserstoffeliminierung, bei der kein Radikal entstehen sollte, sondern formal ein Carben.

Das nachfolgende Reaktionsschema in Abb. A.6 soll die Bildung von zwei möglichen Isomeren zeigen. Wenn HBr an der α -Stellung eliminiert wird, bildet sich ein Carben, findet jedoch ein β -Eliminierung statt, wird Benzocyclobuten gebildet.

Rein intuitiv ist Benzocyclobuten wahrscheinlicher, da die Umlagerung, selbst wenn das Carben für kurze Zeit gebildet wird, sich das thermodynamisch stabilere geschlossenschalige System bildet, sofern es nicht kinetisch gehemmt ist. Klarheit über das gebildete Produkt könnte ein TPE-Spektrum bringen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Pyrolyse von 1-Brombenzocyclobutan nicht das erhoffte Benzocyclobutylradikal liefert.

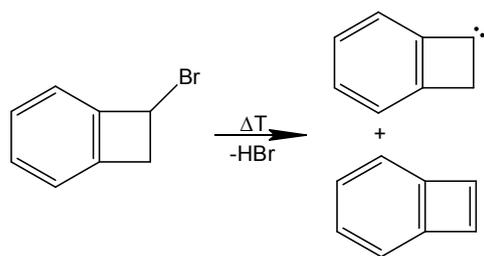


Abbildung A.6: Mögliche Produkte der pyrolytischen Zersetzung von 1-Brombenzocyclobutan. Es bildet sich entweder das Carben, oder das geschlossenschalige Benzocyclobuten durch β -Eliminierung von HBr.

A.3 Tropylnadikal

Das Cycloheptatrienylradikal, oder auch Tropylnadikal genannt, zeichnet sich durch eine sehr niedrige IE_{ad} von 6.26 eV aus.^[222] Koenig *et al.* synthetisierten das Radikal durch Pyrolyse von Bitropyl (siehe Abb A.7).

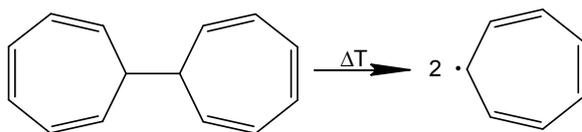


Abbildung A.7: Tropylnadikale lassen sich durch Pyrolyse von Bitropyl im Molekularstrahl darstellen.

Da die Literaturmessungen unter effusiven Bedingungen, also ohne Molekularstrahl durchgeführt, und das PE-Spektrum noch Bitropyl enthält, stellt sich die Frage, ob sich C_7H_7 sauber im Überschallmolekularstrahl darstellen lässt. Die Massenspektren (Abb. A.8) wurden am Würzburger Setup (siehe Abschnitt A.2) aufgenommen.

Da Bitropyl ein Feststoff ist, wurde der Vorläufer direkt hinter das Pulsventil eingebaut und auf 100 °C erhitzt. Schon bei niedrigen Pyrolyseleistungen zerfällt das Bitropyl in zwei Tropylnadikale, wie im oberen Massenspektrum in Abb. A.8 zu sehen ist. Ohne Pyrolyse fragmentiert der Vorläufer scheinbar nicht durch dissoziative Photoionisation. Es konnte also gezeigt werden, dass im Molekularstrahl die saubere und effiziente Synthese von C_7H_7 möglich ist und der Vorläufer nur eine untergeordnete Rolle spielt. Weiteren Studien am Cycloheptatrienylradikal steht nun nichts mehr im Wege.

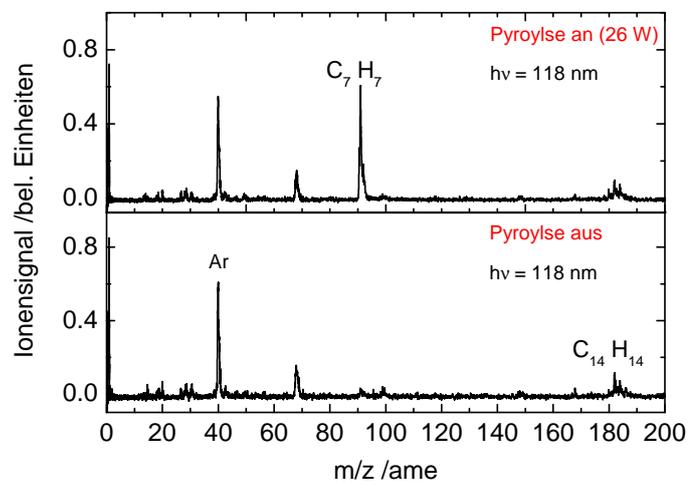


Abbildung A.8: Massenspektren bei 118 nm zeigen, dass durch die Pyrolyse von Bitropyl C₇H₇-Radikale erzeugt werden können.

B Entwickelte Software

Im Verlauf dieser Arbeit wurden diverse Programme entwickelt um die Auswertung von Messergebnissen zu erleichtern und mit theoretischen Methoden zu analysieren. Hierbei kam das Programm LabView als Frontend zum Einsatz. Auf den folgenden Seiten wird eine kurze Dokumentation über die entwickelten Programme gegeben.

B.1 BreakdownFit

Das Programm *BreakdownFit* (siehe Abb. B.1) ermöglicht die Bestimmung der Auftrittenergie bei 0 K (AE_{0K}) und der Temperatur der Moleküle im Experiment. Das Prinzip wurde bereits in Abschnitt 2.4 erläutert.^[27,50] Dazu benötigt man die vibronische oder rovibronische Zustandsdichte $\rho(E)$, welche direkt mit dem Programm *rovib_den* berechnet und ohne Modifikation in *BreakdownFit* verwendet wird.^[45] Die Messdaten werden in einer Textdatei (tabulatorsepariert), dreispaltig mit der Photonenenergie in eV und den Anteilen (*fractional abundance*) des Muttermoleküls und des Fragments geladen. Beim Ausführen berechnet das Programm aus der vorgegebenen Temperatur eine thermische Energieverteilung, integriert diese wie in Gl. 2.12, und passt die Auftrittenergie an die Messdaten an. Durch Anwendung des *Levenberg-Marquardt* Algorithmus wird nicht nur die AE_{0K} , sondern auch die Temperatur der Moleküle an das Experiment angefitet.^[223,224] Als Ausgabedatei (nach Drücken des Knopfes „Ergebnis Speicher“) erhält man die Photonenenergie, die experimentellen Daten und den Fit des Mutter- bzw. Fragmentsignals tabulatorsepariert. Im Dateinamen ist die Auftrittenergie und die Temperatur hinterlegt. Die Ausgabedatei befindet sich im gleichen Verzeichnis wie die Messdaten. Die Liveansicht (bei Programmausführung) gibt dem User direkte Rückmeldung über den Verlauf der Anpassung.

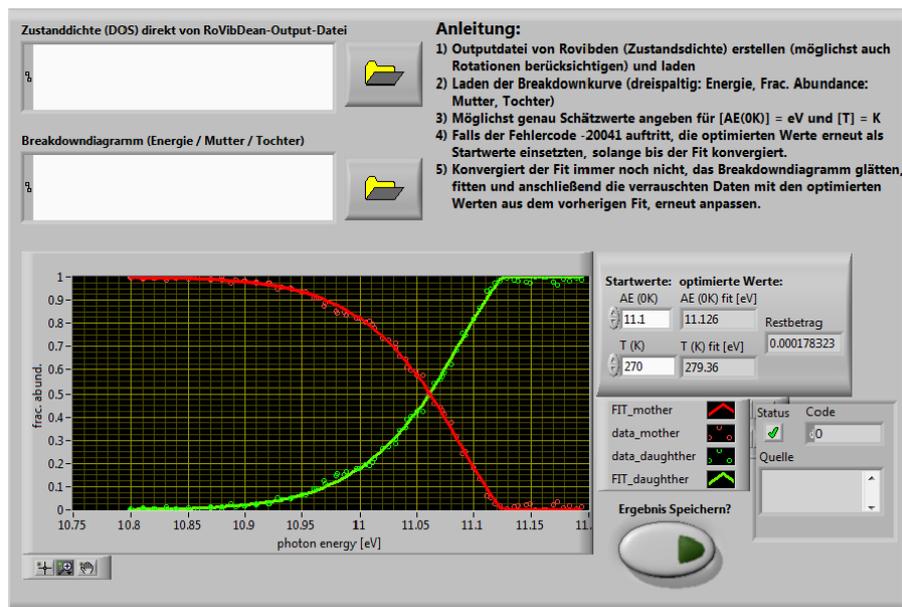


Abbildung B.1: Frontpanel des Programms *BreakdownFit*. Als Eingaben werden die Zustandsdichte (direkte Ausgabe von *rovib_den*) und das experimentelle Breakdowndiagramm (Photonenenergie, Muttersignal und Fragmentsignal tabulatorsepariert) benötigt.

B.2 DOSCalculator

Schwingungszustandsdichten können mit dem Programm *DOSCalculator* berechnet werden. Es ist lediglich eine *Gaussian* Outputdatei nötig aus der die Schwingungsfrequenzen extrahiert werden. Zu diesem Zweck muss beim ersten Ausführen die Lage der Programme *readoutGaussian2.vi* und *Elements-of-PES-3.vi* (Teile des Programms *G-Reader 3.7*) von *Bastian Noller* angegeben werden.^[69] *DOSCalculator* berechnet die Anzahl der Zustände (NOS, *number of states*) durch Anwendung des *Beyer-Swinehart* Algorithmus und durch Ableitung nach der Energie die Zustandsdichte (DOS, *density of states*).^[46] Anschließend kann durch Wahl der Temperatur die normierte thermische Energieverteilung (TED) berechnet werden (siehe Gl. 2.11). Die Rechendauer hängt stark von der Schrittweite und von der Anzahl der Oszillatoren im Molekül ab, weshalb eine Schrittweite von 50 cm^{-1} vorgeschlagen wird. Des Weiteren soll der Anwender darauf hingewiesen werden, dass nur Schwingungszustandsdichten berechnet werden. Bei kleinen Molekülen erhält man deshalb Stufen in der NOS-Funktion und deshalb Nullstellen in der DOS-Funktion. Diese Null-

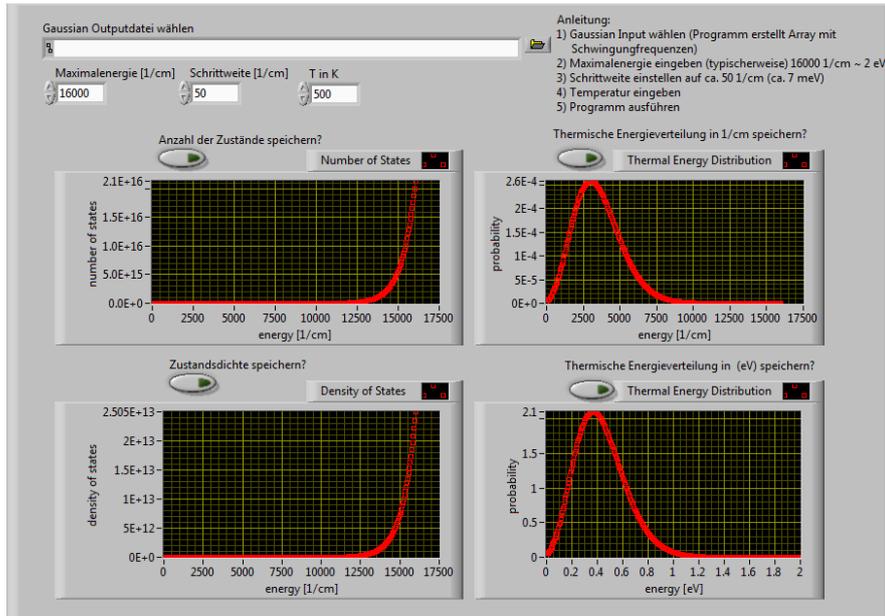


Abbildung B.2: Frontpanel des Programms *DOSCalculator*. Aus *Gaussian* Outputdateien werden die Schwingungsfrequenzen extrahiert und die Anzahl der Zustände berechnet. Die Differenzierung nach der Energie ergibt die Zustandsdichte. Außerdem lässt sich mit diesem Programm sofort die thermische Energieverteilung als Funktion der Wellenzahl oder Energie in eV berechnen.

stellen wirken sich auch auf die TED aus und können zu Störungen in der Berechnung von Breakdownkurven führen.

B.3 FCTool

Zur Aufarbeitung von Franck-Condon Faktoren und deren Faltung mit einer Gaußfunktion wurde das Programm *FCTool* entwickelt. Als Inputdatei können Outputs des Programms *FCFit 2.8.8* genutzt werden.^[22] Bis zu drei Strichspektren können eingelesen, sortiert und in eV umgerechnet werden. Da alle Spektren relativ zum Ursprung vorliegen, können sie auf die gewünschte IE verschoben werden. Ebenso ist die relative Lage der drei Simulation einstellbar. Abb. B.3 zeigt im oberen linken Graphen alle verwendeten Simulationen (Strichspektren) an, die anschließend mit einer Gaußfunktion (Graph auf der rechten Seite) gefaltet werden. Im unteren linken Graphen sind sowohl das experimentelle Spektrum, als auch die Simulation und die Faltung des Strich-

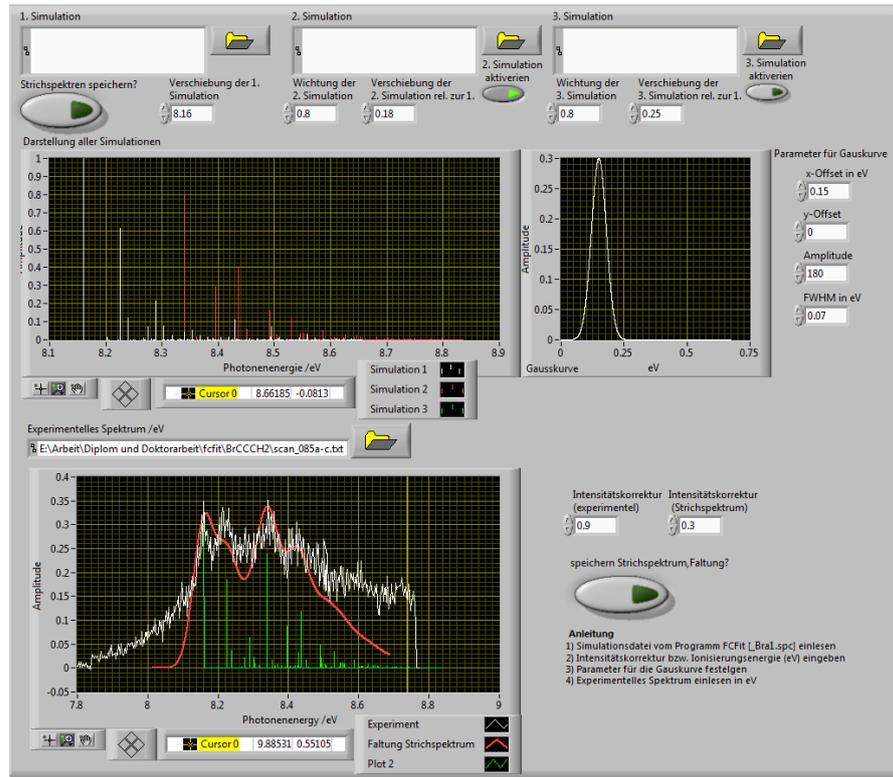


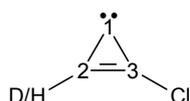
Abbildung B.3: Frontpanel des Programms *FCTool*. Bis zu drei FC Simulationen lassen sich in das Programm laden, gegeneinander verschieben (energetisch) und mit einer Gaußfunktion falten. Außerdem kann die Simulation direkt mit dem experimentellen Spektrum verglichen werden.

spektrums dargestellt. Die Summe aller Strichspektrums und die Faltung lassen sich anschließend speichern.

C Quantenchemische Rechnungen

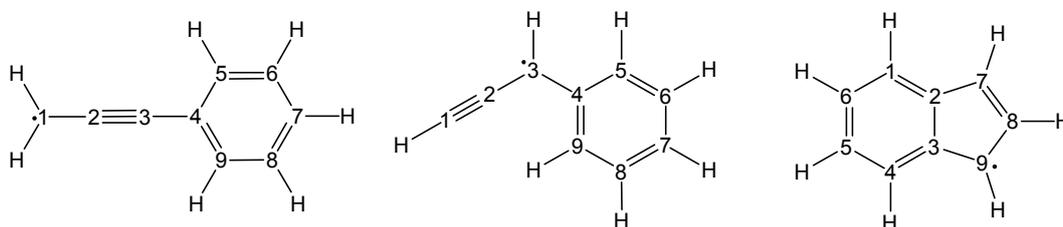
Da die Geometrien der untersuchten Radikale und Carbene in dieser Arbeit eine besondere Wichtigkeit besitzen, z. B. bei der Durchführung von Franck-Condon Simulationen, sollen sie im Anschluss zusammengefasst werden.

C.1 Chlorcyclopropenyliden



| | c-C ₃ HCl | | c-C ₃ HCl ⁺ | | c-C ₃ DCl | c-C ₃ DCl ⁺ | |
|--|--------------------------------|-----------------|-----------------------------------|--------|------------------------|-----------------------------------|--------|
| | Lit. ^[141] calc. | CCSD cc-pVTZ | CCSD cc-pVTZ | FC Fit | B3LYP 6-311++G(d,p) | B3LYP 6-311++G(d,p) | FC Fit |
| r _{CCl} [Å] | 1.697 | 1.683 | 1.624 | 1.607 | 1.695 | 1.625 | 1.623 |
| r ₁₂ [Å] | 1.434 | 1.430 | 1.350 | 1.323 | 1.429 | 1.348 | 1.344 |
| r ₂₃ [Å] | 1.319 | 1.320 | 1.403 | 1.412 | 1.322 | 1.408 | 1.401 |
| r ₁₃ [Å] | 1.410 | 1.410 | 1.369 | 1.382 | 1.408 | 1.373 | 1.381 |
| α(H/D-C ₂ -C ₃) [°] | 152.0 | 151.6 | 146.7 | 144.8 | 152.2 | 146.0 | 145.9 |
| ν ₁ a' [cm ⁻¹] | 3246 | 3302 | 3279 | | 2442 | 2432 | |
| ν ₂ a' [cm ⁻¹] | 1718 | 1748 | 1722 | | 1658 | 1657 | |
| ν ₃ a' [cm ⁻¹] | 1314 | 1334 | 1379 | | 1305 | 1328 | |
| ν ₄ a' [cm ⁻¹] | 1059 | 1116 | 1205 | | 1049 | 1134 | |
| ν ₅ a' [cm ⁻¹] | 906 | 939 | 976 | | 726 | 753 | |
| ν ₆ a' [cm ⁻¹] | 570 | 597 | 662 | | 558 | 641 | |
| ν ₇ a' [cm ⁻¹] | 348 | 359 | 374 | | 334 | 345 | |
| ν ₈ a" [cm ⁻¹] | 903 | 916 | 916 | | 737 | 723 | |
| ν ₉ a" [cm ⁻¹] | 393 | 409 | 445 | | 388 | 414 | |

Tabelle C.1: Geometrien und Schwingungsfrequenzen von Chlorcyclopropenyliden und seinem deuteriertem Isotopomer.

C.2 C₉H₇-Radikale

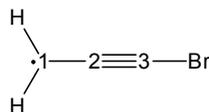
| | 3PPR | 3PPR ⁺ | 1PPR | 1PPR ⁺ | | Ind | Ind ⁺ | Ind ⁺ |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | ² B ₁ | ¹ A ₁ | ² A [*] | ¹ A [*] | | ² A ₂ | ¹ A ₁ | ³ B ₂ |
| r ₁₂ [Å] | 1.35 | 1.33 | 1.22 | 1.21 | r ₁₂ [Å] | 1.39 | 1.37 | 1.40 |
| r ₂₃ [Å] | 1.23 | 1.25 | 1.39 | 1.39 | r ₂₃ [Å] | 1.43 | 1.42 | 1.47 |
| r ₃₄ [Å] | 1.41 | 1.37 | 1.43 | 1.40 | r ₃₄ [Å] | 1.39 | 1.37 | 1.40 |
| r ₄₅ [Å] | 1.41 | 1.43 | 1.42 | 1.43 | r ₄₅ [Å] | 1.41 | 1.44 | 1.39 |
| r ₅₆ [Å] | 1.39 | 1.38 | 1.39 | 1.38 | r ₅₆ [Å] | 1.39 | 1.37 | 1.43 |
| r ₆₇ [Å] | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | r ₆₁ [Å] | 1.41 | 1.44 | 1.39 |
| r ₇₈ [Å] | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.41 | r ₂₇ [Å] | 1.45 | 1.46 | 1.42 |
| r ₈₉ [Å] | 1.39 | 1.38 | 1.39 | 1.37 | r ₇₈ [Å] | 1.40 | 1.40 | 1.42 |
| r ₉₄ [Å] | 1.41 | 1.43 | 1.42 | 1.43 | r ₈₉ [Å] | 1.40 | 1.40 | 1.42 |
| r _{1H} [Å] | 1.08 | 1.09 | 1.06 | 1.07 | r ₉₃ [Å] | 1.45 | 1.46 | 1.42 |
| r _{5H} [Å] | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | r _{1H} [Å] | 1.09 | 1.08 | 1.08 |
| r _{6H} [Å] | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | r _{4H} [Å] | 1.09 | 1.08 | 1.08 |
| r _{7H} [Å] | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | r _{5H} [Å] | 1.08 | 1.08 | 1.08 |
| r _{8H} [Å] | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | r _{6H} [Å] | 1.08 | 1.08 | 1.08 |
| r _{9H} [Å] | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | r _{7H} [Å] | 1.08 | 1.08 | 1.08 |
| r _{3H} [Å] | | | 1.09 | 1.09 | r _{8H} [Å] | 1.08 | 1.08 | 1.08 |
| H-1-H [°] | 117.9 | 117.9 | | | r _{9H} [Å] | 1.08 | 1.08 | 1.08 |
| H-1-2 [°] | 121.0 | 121.0 | 179.8 | 179.8 | 1-2-3 [°] | 120.4 | 121.1 | 120.5 |
| 1-2-3 [°] | 180.0 | 180.0 | 179.1 | 176.5 | 2-3-4 [°] | 120.4 | 121.1 | 120.5 |
| 2-3-4 [°] | 180.0 | 180.0 | 125.1 | 126.4 | 3-4-5 [°] | 118.9 | 118.2 | 117.8 |
| 3-4-5 [°] | 120.8 | 120.0 | 119.7 | 118.5 | 4-5-6 [°] | 120.8 | 120.7 | 121.7 |
| 4-5-6 [°] | 120.5 | 119.5 | 121.0 | 120.0 | 5-6-1 [°] | 120.8 | 120.7 | 121.7 |
| 5-6-7 [°] | 120.4 | 119.7 | 120.3 | 119.4 | 6-1-2 [°] | 118.9 | 118.2 | 117.8 |
| 6-7-8 [°] | 119.8 | 121.7 | 119.6 | 121.6 | 2-7-8 [°] | 109.1 | 109.4 | 107.7 |
| 7-8-9 [°] | 120.4 | 119.7 | 120.5 | 119.7 | 7-8-9 [°] | 108.4 | 107.8 | 109.7 |
| 8-9-4 [°] | 120.5 | 119.5 | 120.7 | 119.7 | 8-9-3 [°] | 107.1 | 109.4 | 107.7 |
| 9-4-5 [°] | 118.4 | 119.9 | 117.9 | 119.8 | 9-3-2 [°] | 107.1 | 106.7 | 107.4 |
| | | | | | 3-2-7 [°] | 120.1 | 106.7 | 107.4 |

Tabelle C.2: Strukturen aller C₉H₇-Radikale und Kationen.

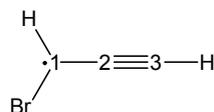
| 3PPR ² B ₁ [cm ⁻¹] | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 3219 | 3196 | 3192 | 3184 | 3172 | 3164 | 3133 | 2075 | 1615 | 1589 |
| 1524 | 1469 | 1467 | 1363 | 1351 | 1306 | 1198 | 1181 | 1100 | 1065 |
| 1039 | 1029 | 1001 | 992 | 980 | 922 | 845 | 766 | 730 | 729 |
| 693 | 634 | 533 | 530 | 442 | 412 | 410 | 312 | 256 | 247 |
| 94 | 89 | | | | | | | | |
| 3PPR ⁺ ¹ A ₁ [cm ⁻¹] | | | | | | | | | |
| 3213 | 3213 | 3211 | 3202 | 3199 | 3187 | 3121 | 2189 | 1638 | 1580 |
| 1571 | 1482 | 1467 | 1412 | 1382 | 1321 | 1210 | 1199 | 1114 | 1087 |
| 1041 | 1029 | 1028 | 1027 | 1015 | 1002 | 991 | 848 | 799 | 733 |
| 663 | 619 | 602 | 516 | 458 | 417 | 414 | 333 | 299 | 233 |
| 97 | 88 | | | | | | | | |
| 1PPR ² A'' [cm ⁻¹] | | | | | | | | | |
| 3470 | 3192 | 3185 | 3176 | 3166 | 3159 | 3149 | 2071 | 1608 | 1590 |
| 1506 | 1484 | 1405 | 1352 | 1322 | 1230 | 1186 | 1178 | 1111 | 1069 |
| 1039 | 1002 | 993 | 978 | 918 | 841 | 835 | 789 | 705 | 685 |
| 673 | 639 | 628 | 529 | 480 | 435 | 435 | 401 | 330 | 217 |
| 124 | 87 | | | | | | | | |
| 1PPR ⁺ ¹ A' [cm ⁻¹] | | | | | | | | | |
| 3428 | 3211 | 3208 | 3196 | 3189 | 3185 | 3137 | 2172 | 1640 | 1576 |
| 1548 | 1488 | 1462 | 1400 | 1361 | 1260 | 1209 | 1200 | 1129 | 1082 |
| 1044 | 1027 | 1018 | 1005 | 998 | 958 | 844 | 832 | 806 | 796 |
| 704 | 652 | 635 | 613 | 461 | 431 | 417 | 349 | 324 | 204 |
| 127 | 88 | | | | | | | | |
| Ind ² A ₂ [cm ⁻¹] | | | | | | | | | |
| 3228 | 3209 | 3202 | 3188 | 3175 | 3165 | 3159 | 1622 | 1614 | 1487 |
| 1486 | 1461 | 1383 | 1371 | 1329 | 1219 | 1212 | 1185 | 1181 | 1092 |
| 1080 | 1033 | 1014 | 977 | 946 | 901 | 885 | 874 | 864 | 804 |
| 759 | 753 | 744 | 712 | 579 | 559 | 548 | 532 | 413 | 391 |
| 238 | 199 | | | | | | | | |
| Ind ⁺ ¹ A ₁ [cm ⁻¹] | | | | | | | | | |
| 3250 | 3213 | 3212 | 3209 | 3202 | 3192 | 3190 | 1673 | 1593 | 1536 |
| 1495 | 1454 | 1415 | 1402 | 1327 | 1253 | 1211 | 1205 | 1163 | 1096 |
| 1077 | 1025 | 1008 | 1005 | 1001 | 988 | 985 | 907 | 870 | 849 |
| 810 | 764 | 747 | 729 | 543 | 505 | 502 | 456 | 363 | 352 |
| 228 | 176 | | | | | | | | |
| Ind ⁺ ³ B ₂ [cm ⁻¹] | | | | | | | | | |
| 3241 | 3234 | 3223 | 3209 | 3204 | 3197 | 3191 | 1571 | 1531 | 1520 |
| 1498 | 1435 | 1413 | 1377 | 1358 | 1265 | 1223 | 1195 | 1194 | 1147 |
| 1070 | 1049 | 1009 | 995 | 990 | 944 | 898 | 876 | 850 | 826 |
| 801 | 739 | 739 | 727 | 594 | 545 | 479 | 455 | 397 | 388 |
| 204 | 183 | | | | | | | | |

Tabelle C.3: Normalmoden der C₉H₇-Radikale/Kationen.

C.3 Brompropargylradikale

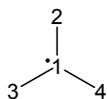


| H ₂ CCBr | ² B ₁ | ¹ A ₁ | ³ A [•] | H ₂ CCBr | ² B ₁ | ¹ A ₁ | ³ A [•] |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| r ₂₁ [Å] | 1.365 | 1.334 | 1.317 | ν ₁ | 3136 a ₁ | 3104 a ₁ | 3069 a [•] |
| r ₂₃ [Å] | 1.226 | 1.239 | 1.292 | ν ₂ | 2086 a ₁ | 2171 a ₁ | 1796 a [•] |
| r _{3Br} [Å] | 1.792 | 1.737 | 1.750 | ν ₃ | 1458 a ₁ | 1489 a ₁ | 1371 a [•] |
| r _{1H} [Å] | 1.083 | 1.089 | 1.091 | ν ₄ | 1196 a ₁ | 1293 a ₁ | 1239 a [•] |
| H-1-H [°] | 118.3 | 118.2 | 117.9 | ν ₅ | 483 a ₁ | 522 a ₁ | 792 a [•] |
| 2-3-Br [°] | 180.0 | 180.0 | 152.6 | ν ₆ | 694 b ₁ | 1084 b ₁ | 541 a [•] |
| | | | | ν ₇ | 351 b ₁ | 466 b ₁ | 390 a [•] |
| | | | | ν ₈ | 62 b ₁ | 170 b ₁ | 120 a [•] |
| | | | | ν ₉ | 3226 b ₂ | 3201 b ₂ | 3153 a [•] |
| | | | | ν ₁₀ | 1026 b ₂ | 1027 b ₂ | 874 a [•] |
| | | | | ν ₁₁ | 352 b ₂ | 320 b ₂ | 429 a [•] |
| | | | | ν ₁₂ | 172 b ₂ | 185 b ₂ | 216 a [•] |



| HBrCCCH | ² A [•] | ¹ A [•] | ³ A [•] | HBrCCCH | ² A [•] | ¹ A [•] | ³ A [•] |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| r ₁₂ [Å] | 1.363 | 1.362 | 1.345 | ν ₁ a [•] | 3466 | 3395 | 3368 |
| r ₂₃ [Å] | 1.221 | 1.217 | 1.255 | ν ₂ a [•] | 3223 | 3152 | 3245 |
| r _{3H} [Å] | 1.063 | 1.072 | 1.073 | ν ₃ a [•] | 2025 | 2160 | 1822 |
| r _{1H} [Å] | 1.079 | 1.089 | 1.080 | ν ₄ a [•] | 1251 | 1326 | 1178 |
| r _{1Br} [Å] | 1.893 | 1.808 | 1.894 | ν ₅ a [•] | 1113 | 1141 | 1078 |
| H-1-Br [°] | 114.3 | 115.8 | 122.8 | ν ₆ a [•] | 697 | 770 | 715 |
| 2-3-H [°] | 180.0 | 179.8 | 178.8 | ν ₇ a [•] | 679 | 700 | 655 |
| | | | | ν ₈ a [•] | 433 | 447 | 426 |
| | | | | ν ₉ a [•] | 168 | 170 | 145 |
| | | | | ν ₁₀ a [•] | 502 | 877 | 431 |
| | | | | ν ₁₁ a [•] | 462 | 851 | 408 |
| | | | | ν ₁₂ a [•] | 377 | 292 | 366 |

Tabelle C.4: Geometrien und Schwingungsfrequenzen des 3- /1-Brompropargylradikals und Kations.

C.4 *t*-Butyl

| | 2A_1 | 1A |
|-------------------------------------|---------|-------|
| $r_{12}[\text{Å}]$ | 1.495 | 1.461 |
| $r_{13}[\text{Å}]$ | 1.495 | 1.463 |
| $r_{14}[\text{Å}]$ | 1.495 | 1.452 |
| $\alpha(\text{Pyramidal}) [^\circ]$ | 11.1 | 0 |
| 3-1-2 | 118.7 | 119.8 |
| 2-1-4 | 118.7 | 120.0 |
| 4-1-3 | 118.7 | 120.2 |

| 2A_1 | | | | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 3075 | 3075 | 3070 | 3031 | 3028 | 3028 | 2921 | 2912 | 2912 | 1491 |
| 1491 | 1489 | 1470 | 1470 | 1466 | 1421 | 1395 | 1395 | 1291 | 1291 |
| 1093 | 1006 | 1006 | 969 | 934 | 934 | 757 | 379 | 379 | 263 |
| 136 | 136 | 134 | | | | | | | |
| 1A | | | | | | | | | |
| 3157 | 3152 | 3150 | 3058 | 3050 | 3036 | 2973 | 2955 | 29443 | 1504 |
| 1498 | 1496 | 1439 | 1423 | 1411 | 1356 | 1349 | 1336 | 1298 | 1291 |
| 1101 | 997 | 994 | 977 | 826 | 780 | 756 | 453 | 410 | 408 |
| 184 | 68 | 57 | | | | | | | |

Tabelle C.5: Strukturen und Schwingungsfrequenzen des *t*-Butylradikals und seines Kations.

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Li, F. Qi, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 68.
- [2] C. A. Menzie, B. B. Potocki, J. Santodonato, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 1278.
- [3] H. Richter, J. Howard, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2000, **26**, 565.
- [4] P. R. Westmoreland, A. M. Dean, J. B. Howard, J. P. Longwell, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 8171.
- [5] A. D'Anna, A. Violi, A. D'Alession, *Combust. Flame*, 2000, **121**, 418.
- [6] S. R. Leone, M. Ahmed, K. R. Wilson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6564.
- [7] J. A. Miller, *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion The Combustion Institute, Pittsburgh*, 1996, p. 461.
- [8] P. Osswald, U. Struckmeier, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T. A. Cool, N. Hansen, P. R. Westmoreland, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 4093.
- [9] D. W. Kohn, H. Clauberg, P. Chen, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **63**, 4003.
- [10] H. Rosenstock, R. Stockbauer, A. Parr, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 773.
- [11] H. Clauberg, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1445.
- [12] R. I. Kaiser, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1309.
- [13] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science*, 2006, **312**, 722.
- [14] N. G. Adams, D. Smith, *Astrophys. J.*, 1987, **317**, L25.
- [15] S. C. Madden, W. M. Irvine, D. A. Swade, H. E. Matthews, P. Friberg, *Astron. J.*, 1989, **97**, 1403.

- [16] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 5. Auflage, 2004.
- [17] P. Imhof, *Franck-Condon-Analyse der vibronischen Spektren einfacher Aromaten zur Untersuchung der Geometrieänderung nach elektronischer Anregung*, PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2001.
- [18] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 1927, **84**, 457.
- [19] F. Duschinsky, *Acta Physicochimica U. R. R.*, 1937, **7**, 551.
- [20] E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko, *J. Mol. Spec.*, 1975, **56**, 1.
- [21] E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko, *J. Mol. Spec.*, 1977, **64**, 302.
- [22] D. Spangenberg, P. Imhof, K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 2505.
- [23] Documentation of the program fcfit. D. Krügler, M. Schmitt; Heinrich-Heine-Universität, Institut für Physikalische Chemie I, 40225 Düsseldorf, Deutschland, Oktober 2009.
- [24] T. Koenig, T. Balle, W. Snell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 662.
- [25] F. Goulay, A. J. Trevitt, G. Meloni, T. M. Selby, D. L. Osborn, C. A. Taatjes, L. Vereecken, S. R. Leone, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 993.
- [26] S. Brehm, E. Puttkamer, *Z. Naturforsch.*, 1967, **A22**, 8.
- [27] B. Sztáray, T. Baer, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**, 3763.
- [28] J. Eland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1972, **9**, 307.
- [29] T. Baer, *Gas Phase Ion Chemistry*, Academic Press, New York, 1. Auflage, 1979.
- [30] T. Baer, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2000, **200**, 443.
- [31] Q. Zha, T. Nishimura, G. Meisels, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes*, 1988, **83**, 1.
- [32] D. M. Smith, R. P. Tucket, K. R. Yoxall, K. Codling, P. A. Hatherly, J. F. M. Aarts, M. Stankiewicz, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **216**, 493.
- [33] O. Dutuit, T. Baer, C. Metayer, J. Lemaire, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes*, 1991, **110**, 67.
- [34] J. Keister, T. Baer, R. Thissen, C. Alcaraz, O. Dutuit, H. Audier, V. Troude, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 1090.

- [35] W. Kamke, J. Vries, J. Krauss, E. Kaiser, B. Kamke, V. Hertel, *Z. Phys. D. Atoms, Molecules, Clusters*, 1989, **14**, 339.
- [36] Y. Morioka, M. Ogawa, T. Matsumoto, K. Ito, K. Tanaka, T. Hayaishi, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, 1991, **24**, 791.
- [37] K. Norwood, C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 2898.
- [38] K.-M. Weitzel, J. Mähner, M. Penno, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **224**, 371.
- [39] T. Baer, *High Resolution Laser Photoionization and Photoelectron Studies: An historical introduction to threshold photoionization*, John Wiley & Sons, New York, 1. Auflage, 1995.
- [40] G. A. Garcia, L. Nahon, C. J. Harding, E. A. Mikajlo, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**, 053302.
- [41] G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, L. Nahon, *Rev. Sci. Instrum.*, 2009, **80**, 023102.
- [42] A. Bodi, M. Johnson, T. Gerber, Z. Gengeliczki, B. Sztáray, T. Baer, *Rev. Sci. Instrum.*, 2009, **80**, 034101.
- [43] O. A. Mazzyar, T. Baer, *Int. J. Mass Spectrom.*, 1999, **185-187**, 165.
- [44] D. C. Astholz, J. Troe, W. Wieters, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 5107.
- [45] R. G. Ranz, *Infrarotlaserchemie von CF₃I, CF₃CH₂I und C₆F₅I: Kinetische Absorptionsspektroskopie von Iodatomen mit hoher Frequenz- und Zeitauflösung*, PhD thesis, ETH-Zürich, 1997.
- [46] T. Beyer, D. Swinehart, *Commun. ACM*, 1973, **16**, 379.
- [47] J. Gilman, T. Hsieh, G. Meisels, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1983, **51**, 313.
- [48] M. C. Oliveria, T. Baer, S. Olesik, M. A. A. Ferreira, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1988, **82**, 299.
- [49] K.-M. Weitzel, J. A. Booze, T. Baer, *Chem. Phys.*, 1991, **150**, 263.
- [50] T. Baer, B. Sztáray, J. P. Kercher, A. F. Lago, A. Bödi, C. Skulla, D. Palathinkala, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 1507.
- [51] B. Sztáray, A. Bodi, T. Baer, *J. Mass. Spectrom.*, 2010, **45**, 1233.
- [52] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.

- [53] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004, 2004.
- [54] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision A.1, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2009, 2009.
- [55] P. Császár, P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, 1984, **114**, 31.
- [56] D. Feller, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6104.
- [57] S. S. Xantheas, T. H. Dunning, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 18.
- [58] K. A. Peterson, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 2032.

- [59] D. A. Dixon, D. Feller, K. A. Peterson, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 9405.
- [60] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 1910.
- [61] G. E. Scuseria, C. L. Janssen, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 7382.
- [62] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 3700.
- [63] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 5968.
- [64] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- [65] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796.
- [66] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358.
- [67] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [68] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822.
- [69] B. Noller, *Excited-State Dynamics of Organic Intermediates*, PhD thesis, Universität Würzburg, 2009.
- [70] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, John Wiley & Sons: New York, 1st., 2001.
- [71] H. Winick, *Spektrum der Wissenschaft*, 1988, **1**, 74.
- [72] D. L. Monts, T. G. Dietz, M. A. Duncan, R. E. Smalley, *Chem. Phys.*, 1980, **45**(1), 133 – 139.
- [73] J. Q. Searcy, *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, **45**, 589.
- [74] E. L. Leasure, C. R. Mueller, T. Y. Ridley, *Rev. Sci. Instrum.*, 1975, **46**, 635.
- [75] J. W. Farthing, I. W. Fletcher, J. C. Whitehead, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 1663.
- [76] P. C. Engelking, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 399.
- [77] A. B. Cornford, D. Frost, F. Herring, C. McDowell, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **10**(4), 345.
- [78] L. Castiglioni, *Photodissociation and Excited States Dynamics of the Allyl Radical*, PhD thesis, ETH-Zürich, 2007.

- [79] P. Chen, S. D. Colson, W. A. Chupka, J. A. Berson, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 2319.
- [80] A. V. Friderichsen, J. G. Radziszewski, M. R. Nimlos, P. R. Winter, D. C. Dayton, D. E. David, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 1977.
- [81] B. Noller, I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 144302.
- [82] B. K. Cunha de Miranda, C. Alcaraz, M. Elhanine, B. Noller, P. Hemberger, I. Fischer, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, B. Gans, L. A. Vieira Mendes, S. Boyé-Péronne, S. Douin, J. Zabka, P. Botschwina, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4818.
- [83] A. Bodi, B. Sztáray, T. Baer, M. Johnson, T. Gerber, *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, **78**, 084102.
- [84] M. Johnson, A. Bodi, L. Schulz, T. Gerber, *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2009, **610**(2), 597 – 603.
- [85] M. Böge, *Proceedings of EPAC*, 2002, Paris, France, p. 39.
- [86] J. Falta, T. Möller, *Forschung mit Synchrotronstrahlung - Eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen*, Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien, Wiesbaden, 1. Auflage, 2010.
- [87] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 2. Auflage, 1986.
- [88] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, 1955, **26**, 1150.
- [89] B. J. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1. Auflage, 2003.
- [90] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **69**, 3477.
- [91] D. W. Chandler, D. H. Parker, *Adv. Photochem.*, 1999, **25**, 59.
- [92] J. A. Davies, J. E. LeClaire, R. E. Continetti, C. C. Hayden, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 1.
- [93] M. Richard-Viard, A. Delboulbé, M. Vervloet, *Chem. Phys.*, 1996, **209**, 159 – 167.
- [94] L. Nahon, C. Alcaraz, J.-L. Marlats, B. Lagarde, F. Polack, R. Thissen, D. Lepère, K. Ito, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**, 1320.

- [95] O. Marcouillé, P. Brunelle, O. Chubar, F. M. M. Massal, L. Nahon, K. Tavakoli, J. Veteran, J.-M. Filhol, *AIP Conf. Proc.*, 2007, **879**, 311.
- [96] B. Mercier, M. Compin, C. Prevost, G. Bellec, R. Thissen, O. Dutuit, L. Nahon, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, **18**, 2533.
- [97] W. Tang, R. S. Tranter, K. Brezinsky, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6056.
- [98] W. Tang, R. S. Tranter, K. Brezinsky, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 2165.
- [99] B. Yang, Y. Li, L. Wei, C. Huang, J. Wang, Z. Tian, R. Yang, L. Sheng, Y. Zhang, F. Qi, *Proc. Combust. Inst.*, 2007, **31**, 555.
- [100] R. F. Pottie, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 269.
- [101] T. Izumida, K. Inoue, S. Noda, H. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, **54**, 2517.
- [102] L. Andrews, B. J. Kelsall, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 1435.
- [103] J. K. Kochi, P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4110–4114.
- [104] H. Mayr, R. Schneider, *Chem. Ber.*, 1982, **115**, 3470.
- [105] C. U. J. Pittman, G. Wilemon, J. E. Fojtasek, L. D. Kispert, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 2443.
- [106] P. M. Lalli, Y. E. Corilo, P. V. Abdelnur, M. N. Eberlin, K. K. Laali, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 2580.
- [107] N. J. Reilly, D. L. Kokkin, M. Nakajima, K. Nauta, S. H. Kable, T. W. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3137.
- [108] N. J. Reilly, M. Nakajima, B. A. Gibson, T. W. Schmidt, S. H. Kable, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 144313.
- [109] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, 101. Auflage, 1995.
- [110] R. L. Asher, E. H. Appelman, B. Ruscic, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9781.
- [111] P. M. Guyon, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 1814.
- [112] C. A. Taatjes, S. J. Klippenstein, N. Hansen, J. A. Miller, T. A. Cool, J. Wang, M. E. Law, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 806.
- [113] A. M. Mebel, W. M. Jackson, A. H. H. Chang, S. H. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5751.

- [114] K. C. Lau, C. Y. Ng, *Chin. J. Chem. Phys.*, 2006, **19**, 29.
- [115] E. R. Seaquist, M. B. Bell, *Astrophys. J.*, 1986, **303**, L67.
- [116] J. Pety, D. Teyssier, D. Fossé, M. Gerin, E. Roueff, A. Abergel, E. Habart, J. Cernicharo, *Astron. Astrophys.*, 2005, **435**, 885.
- [117] D. Gerlich, S. Horning, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1509.
- [118] S. D. Prodnuk, S. Gronert, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, *Org. Mass Spectrom.*, 1992, **27**, 416.
- [119] P. Thaddeus, J. M. Vrtilek, C. A. Gottlieb, *Astrophys. J.*, 1985, **299**, L63.
- [120] J. M. Vrtilek, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, 1987, **314**, 714.
- [121] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 1984, **96**, 696.
- [122] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Carsky, J. B. Andes Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5183.
- [123] J. W. Huang, W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 1593.
- [124] Y. Hirahara, A. Masuda, K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 3975.
- [125] R. A. Seburg, R. J. McMahon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 2009.
- [126] R. A. Seburg, E. V. Patterson, J. F. Stanton, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5847.
- [127] P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, K. Fischer, I. Fischer, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 228.
- [128] P. Hemberger, J. Köhler, I. Fischer, L. Poisson, G. Piani, *unveröffentlichte Ergebnisse*, 2011.
- [129] H. F. Bettinger, P. R. Schreiner, H. F. Schaefer, *Carbenes - a testing ground for electronic structure methods*, John Wiley & Sons, Chichester, 1st., 1998.
- [130] H. Clauberg, P. Chen, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 5676.
- [131] H. Clauberg, D. W. Minsek, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 99.
- [132] G. Maier, T. Preiss, H. P. Reisenauer, J. B. Andes Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2014.

- [133] R. Breslow, G. Ryan, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 988.
- [134] G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner, J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta.*, 1977, **60**, 2213.
- [135] A. C. Parr, A. J. Jason, R. Stockbauer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1979, **30**, 319.
- [136] Z. Yang, L. Wang, Y. Lee, D. Shirley, S. Huang, J. Lester, W.A., *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **171**, 9.
- [137] J. E. Dennis, D. M. Gay, R. E. Welsch, *ACM Trans. Math. Softw.*, 1981, **7**, 369.
- [138] A. Yench, A. Cormack, R. Donovan, A. Hopkirk, G. King, *Chem. Phys.*, 1998, **238**, 109.
- [139] A. Smith, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1970, **268**, 169.
- [140] M. Steinbauer, M. Lang, I. Fischer, C. Alcaraz, B. K. Cunha de Miranda, C. Romanzin, *unveröffentlichte Ergebnisse*, 2011.
- [141] P. Redondo, J. Redondo, A. Largo, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2000, **505**, 221.
- [142] M. Kassae, B. Haerizade, S. Arshadi, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2003, **639**, 187.
- [143] Y. Wang, B. J. Braams, J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 4056.
- [144] R. I. Kaiser, L. Belau, S. R. Leone, M. Ahmed, Y. Wang, B. J. Braams, J. M. Bowman, *Chem. Phys. Chem*, 2007, **8**, 1236.
- [145] J. A. Miller, C. F. Melius, *Combust. Flame*, 1992, **91**, 21.
- [146] C. F. Melius, J. A. Miller, *Proc. Combust. Inst.*, 1992, **24**, 621.
- [147] J. A. Miller, S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**(39), 7783–7799.
- [148] H.-J. Deyerl, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 3441.
- [149] W. Eisfeld, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3924.
- [150] S. J. Goncher, D. T. Moore, N. E. Sveum, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 114303.

- [151] P. E. Crider, L. Castiglioni, K. E. Kautzman, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 044310.
- [152] M. Zierhut, B. Noller, T. Schultz, I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 095302.
- [153] M. E. Jacox, D. E. Milligan, *Chem. Phys.*, 1974, **4**, 45.
- [154] L. E. Gusel'nikov, V. V. Volkova, U. Ziegler, L. V. Shevel'kova, I. N. Shishkina, G. Zimmermann, B. Ondruschka, *Russ. Chem. Bull.*, 1986, **12**, 2597.
- [155] C. L. Morter, C. Domingo, S. K. Farhat, E. Cartwright, G. P. Glass, R. F. Curl, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **195**, 316.
- [156] Y. Sumiyoshi, T. Imajo, K. Tanaka, T. Tanaka, *Chemical Physics Letters*, 1994, **231**(4-6), 569 – 573.
- [157] K. Tanaka, T. Harada, K. Sakaguchi, K. Harada, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 6450.
- [158] K. Tanaka, Y. Sumiyoshi, Y. Ohshima, Y. Endo, K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 2728.
- [159] P. Botschwina, R. Oswald, J. Fluegge, M. Horn, *Z. Phys. Chem.*, 1995, **188**, 29.
- [160] P. Botschwina, R. Oswald, *Chem. Phys.*, 2010, **378**, 4.
- [161] P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 5950–5956.
- [162] T. Gilbert, R. Pfab, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 2575.
- [163] P. Chen, I. Fischer, R. Pfab, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 159904.
- [164] D. W. Minsek, P. Chen, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8399.
- [165] F. P. Lossing, *Can. J. Chem.*, 1972, **50**, 3973.
- [166] T. Zhang, X. N. Tang, K.-C. Lau, C. Y. Nga, C. Nicolas, D. S. Peterka, M. Ahmed, M. L. Morton, B. Ruscic, R. Yang, L. X. Wei, C. Q. Huang, B. Yang, J. Wang, L. S. Sheng, Y. W. Zhang, F. Qid, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 074302.
- [167] T. Schüßler, W. Roth, T. Gerber, C. Alcaraz, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 819.

- [168] G.-Y. Lee, *J. Phys. Org. Chem.*, 2010, **23**, 91.
- [169] M. Steinbauer, P. Hemberger, I. Fischer, M. Johnson, A. Bodi, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **500**, 232.
- [170] J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Can. J. Chem.*, 1979, **57**, 249.
- [171] D. Y. Kim, J. C. Choe, M. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 4602.
- [172] A. M. Ricks, G. E. Douberly, P. v. R. Schleyer, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 051101.
- [173] K.-C. Lau, C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 224310.
- [174] L. F. Hatch, L. E. Kidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 289.
- [175] R. Locht, B. Leyh, D. Dehareng, K. Hottmann, H. Jochims, H. Baumgärtel, *Chem. Phys.*, 2006, **323**, 458.
- [176] J. L. Ragle, I. A. Stenhouse, D. C. Frost, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 178.
- [177] Y. Song, X.-M. Qian, K.-C. Lau, C. Y. Ng, J. Liu, W. Chen, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 4095.
- [178] A. Bodi, N. S. Shuman, T. Baer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 11013.
- [179] G. A. Garcia, P.-M. Guyon, I. Powis, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 8296.
- [180] A. Bodi, W. R. Stevens, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, 2011.
- [181] K. H. Fischer, P. Hemberger, I. Fischer, A. M. Rijs, *Chem. Phys. Chem.*, 2010, **11**, 3228.
- [182] F. Houle, J. Beauchamp, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **48**, 457.
- [183] J. M. Dyke, A. R. Ellis, N. Keddar, A. Morris, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 2565.
- [184] J. Dyke, A. Ellis, N. Jonathan, A. Morris, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1985, **81**, 1573.
- [185] F. A. Houle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 4067.
- [186] J. Pacansky, W. Koch, M. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 317.
- [187] D. A. Leathard, J. H. Purnell, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1970, **21**, 197.

- [188] M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 5046.
- [189] J. Pacansky, J. S. Chang, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 5539.
- [190] B. Schrader, J. Pacansky, U. Pfeiffer, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 4069.
- [191] H. R. Wendt, H. E. Hunziker, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 717.
- [192] B. H. Lengsfeld, P. E. M. Siegbahn, B. Liu, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 710.
- [193] M. Zierhut, W. Roth, I. Fischer, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 8125.
- [194] B. Noller, R. Maksimenka, I. Fischer, M. Armone, B. Engels, C. Alcaraz, L. Poisson, J.-M. Mestdagh, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1771.
- [195] F. P. Lossing, G. P. Semeluk, *Can. J. Chem.*, 1970, **48**, 955.
- [196] J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris, M. Winter, *Phys. Scr.*, 1977, **16**, 197.
- [197] N. S. Shuman, A. Bodi, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 232.
- [198] M. Rabaev, A.-M. Boulanger, D. M. P. Holland, D. A. Shaw, P. M. Mayer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 1518.
- [199] A. S. Werner, B. P. Tsai, T. Baer, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 3650.
- [200] K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, C. R. Brundle, N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 7979.
- [201] W. R. Stevens, S. H. Walker, N. S. Shuman, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 804.
- [202] R. Ahlrichs, S. Böcker, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, C. Kölmel, M. Kollwitz, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, O. Treutler, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss, *TURBOMOLE*, 2008, **V6**, Karlsruhe, Deutschland.
- [203] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **362**, 511.
- [204] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.*, 117, **9535**, 2002.
- [205] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **384**, 103.
- [206] G. Rasul, J. L. Chen, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 6795.

- [207] M. Schmitt mündliche Mitteilung, 14. Februar , 2011.
- [208] J. Lian, P. C. Chen, Y. P. Lin, H. C. Ting, R. S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11372.
- [209] L. Zhao, X. Lu, W. Xu, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 4059.
- [210] W. Kirmse, A. Engelmann, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 3086.
- [211] L. I. Smith, J. S. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 2962.
- [212] N. P. Buu-Hoi, *Liebigs. Ann.*, 1944, **556**, 1.
- [213] T. Curtius, *J. Prakt. Chem.*, 1930, **125**, 303.
- [214] T. Weil, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 2472.
- [215] W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 352.
- [216] R. Ohme, H. Preuschhof, H.-U. Heyne, *Org. Synth. Coll.*, 1988, **6**, 78.
- [217] A. G. Harrison, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 1052.
- [218] H.-G. Yu, J. T. Muckerman, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 10844.
- [219] P. A. Arnold, B. K. Carpenter, *Chem. Phys.*, 2000, **326**, 90.
- [220] P. S. Engel, G. A. Bodager, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 4748.
- [221] M. Schneider, *Elektronische Spektroskopie und Photodissoziationsverhalten von heterocyclischen Biomolekülen*, PhD thesis, Universität Würzburg, 2009.
- [222] T. Koenig, J. C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 2240.
- [223] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.*, 1944, **2**, 785.
- [224] D. Marquardt, *J. Appl. Math.*, 1963, **11**, 431.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 2.1 Grafische Darstellung der Schwingungswellenfunktionen in einem anharmonischen Potential. | 8 |
| 2.2 Darstellung der verschiedenen Photoionisationsmethoden. | 10 |
| 2.3 Erzeugung von Methylradikalen aus Nitromethan. | 12 |
| 2.4 Photoelektronenspektrum der Pyrolyseprodukte von Nitromethan. | 12 |
| 2.5 Ionenstromkurven und TPE-Spektren von Methyl und NO. | 13 |
| 2.6 Potentialflächen des Neutralen und des Ions entlang der Koordinate der AB-Bindung und Breakdowndiagramm bei verschiedenen Temperaturen. | 16 |
| 3.1 Pyrolysequelle für schwerflüchtige Verbindungen. Die ganze Apparatur wird unmittelbar vor dem Skimmer in die Vorkammer eingebaut. | 24 |
| 3.2 Das Glasprobengefäß wurde bei leichtflüchtigen Substanzen verwendet und diente bei deren Synthese gleichzeitig als Kühlfalle. . | 25 |
| 3.3 Schematischer Aufbau der VUV-Beamline an der <i>Swiss Light Source</i> | 26 |
| 3.4 Schematische Darstellung der Vakuumkammer an der VUV-Beamline der <i>SLS</i> | 29 |
| 3.5 Draufsicht der DESIRS Beamline am <i>Synchrotron Soleil</i> in Frankreich. | 32 |
| 4.1 Die C ₉ H ₇ -Radikale werden durch die Pyrolyse von bromierten Vorläufern synthetisiert. | 33 |
| 4.2 Die Massenspektren zeigen die pyrolytische Erzeugung der C ₉ H ₇ -Radikale aus ihren bromierten Vorläufern. | 37 |
| 4.3 Abgebildet ist die Ionenstromkurve bzw. das massenselektive Schwellenphotoelektronensignal und das Breakdowndiagramm von IndBr. | 38 |
| 4.4 Ionenstromkurven von 3PPBr ⁺ und 3PP ⁺ | 41 |

| | |
|--|----|
| 4.5 Ionenstromkurven von $1PPBr^+$ und seines Fragmentions $1PP^+$. . . | 41 |
| 4.6 Schema zur Berechnung der Bindungsenergie (BDE) im Kation. . . | 42 |
| 4.7 TPE-Spektrum des Indenylradikals. | 44 |
| 4.8 TPES und PIE-Kurve des 3-Phenylpropargylradikals. | 45 |
| 4.9 PIE-Kurve des $1PPRs$ | 46 |
| 4.10 Energiediagramm der drei untersuchten C_9H_7 -Radikale. | 48 |
| 4.11 Grenzorbitale des Indenylradikals und Simulation des TPE-Spektrums. | 49 |
| 4.12 Franck Condon Simulation von $3PPR$ im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum. | 50 |
| 5.1 Energiediagramm der drei stabilsten C_3H_2 Isomere. | 53 |
| 5.2 Pyrolyse von 3-Chlorcyclopropen zum Cyclopropenyliden. | 55 |
| 5.3 Massenspektren zeigen die pyrolytische Erzeugung von Cyclopropenyliden aus 3-Chlorcyclopropen. | 56 |
| 5.4 Schwellenphotoelektronenspektrum von C_3H_3Cl , $C_3H_2Cl_2$, C_3H_4 | 57 |
| 5.5 TPE-Spektrum von $c-C_3H_2$, $c-C_3D_2$ und Ionenstromkurve von $c-C_3H_2$ | 60 |
| 5.6 HOMO des Cyclopropenylidens | 60 |
| 5.7 Franck-Condon Simulation und TPE-Spektrum von Cyclopropenyliden. | 63 |
| 5.8 Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Schwellenphotoelektronenspektren von $c-C_3H_2$ | 64 |
| 5.9 Vergleich der $c-C_3H_2^+$ Geometrien aus Franck-Condon Fits und quantenchemischen Rechnungen auf dem CCSD-Niveau. | 66 |
| 5.10 Schwellenphotoelektronenspektrum von $c-C_3D_2$ und Vergleich mit dem Franck-Condon Fit. | 68 |
| 5.11 Die resultierende Geometrie des Deuterocyclopropenylidens aus dem Franck-Condon Fit | 68 |
| 5.12 Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Schwellenphotoelektronenspektren von $c-C_3HCl$ | 71 |
| 5.13 Das Energiediagramm zeigt die relative Stabilität der C_3HCl -Isomere und deren Ionisierungsenergien. | 72 |
| 5.14 Die Pyrolyse von 3,3- und 1,3-Dichlorcyclopropen bildet Chlorcyclopropenyliden. ^[132] | 72 |

| | |
|--|-----|
| 5.15 Geometrien des Chlorcyclopropenylidenkations im Vergleich mit Rechnungen und Franck-Condon Fits. | 74 |
| 5.16 Schwellenphotoelektronenspektrum von $c\text{-C}_3\text{DCl}$ | 74 |
| 5.17 Grundzustandsgeometrie des $c\text{-C}_3\text{DCl}^+$ | 75 |
| 5.18 Das Massenspektrum zeigt die dissoziative Photoionisation von $c\text{-C}_3\text{H}_2$ | 77 |
| 5.19 Schwellenphotoelektronenspektren und Breakdowndiagramme von $c\text{-C}_3\text{H}_2$ und $c\text{-C}_3\text{HCl}$ | 78 |
| 5.20 Breakdowndiagramm ohne Beteiligung von $c\text{-C}_3\text{D}_2$ | 80 |
| 5.21 Energiediagramm von Cyclopropenyliden und Chlorcyclopropenyliden. | 81 |
| 5.22 Mögliche $c\text{-C}_3\text{H}_2$ Vorläufer, die eine genauere Untersuchung der dissoziativen Photoionisation ermöglichen sollten. | 82 |
| | |
| 6.1 Resonanzstrukturen des Propargylradikals (Propargyl- und Allenylform). | 86 |
| 6.2 TPE-Spektrum, Ionenstromkurve und Simulation der Photoionisation des Propargylradikals mit VUV-Synchrotronstrahlung. . . | 88 |
| 6.3 Breakdowndiagramm und massenselektives TPE-Spektrum von 1,3-Dibrompropin und seinem $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}^+$ -Fragment. | 91 |
| 6.4 Massenspektren zeigen die pyrolytische Erzeugung von $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}$ aus 1,3-Dibrompropin. | 92 |
| 6.5 Pyrolyse von 1,3-Dibrompropin resultiert in der Bildung des 3-Brompropargylradikals | 92 |
| 6.6 TPE-Spektrum und Ionenstromkurve des Brompropargylradikals. | 94 |
| 6.7 Massenselektive Schwellenphotoelektronenspektren der Masskanäle 117/119 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}$) und 38 (C_3H_2). | 94 |
| 6.8 Massenselektive Ionenimages der Kanäle $m/z = 38$ und 117. | 95 |
| 6.9 Experimentelles und simuliertes TPE-Spektrum von $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}$ | 97 |
| 6.10 Energiediagramm aller sinnvollen $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}$ -Spezies. | 98 |
| 6.11 Pyrolyseprodukte (1- und 3-Brompropargylradikale) von 1,3-Dibrompropin. | 99 |
| 6.12 Grenzorbitale des 3- und 1-Brompropargylradikals. | 101 |
| 6.13 Dissoziative Photoionisation von 1-Brompropargyl zum Propargylenkation und einem Bromatom. | 101 |

| | |
|---|-----|
| 6.14 Vollständige Pyrolyse von 1,3-Dibrompropin zum Propadienyliden (1-C ₃ H ₂). | 102 |
| 6.15 PIE-Kurve und Massenspektrum von C ₃ H ₂ | 103 |
| 7.1 Pyrolytische Zersetzung von Azo- <i>tert</i> -butan zu molekularem Stickstoff und zwei Äquivalenten <i>t</i> -Butyl. | 109 |
| 7.2 Massenspektrum zur pyrolytischen Erzeugung von <i>t</i> -Butyl. | 109 |
| 7.3 Ionenstromkurven von <i>t</i> -Butyl. | 111 |
| 7.4 TPE-Spektrum des <i>t</i> -Butylradikals. | 112 |
| 7.5 TPE-Spektrum des Isobutens und <i>t</i> -Butylradikals. | 112 |
| 7.6 Grundzustandsgeometrien des <i>t</i> -Butylradikals und seines Kations. | 114 |
| A.1 Massenspektren von 1-Bromcyclopropan mit aktiver und deaktivierter Pyrolyse. | 130 |
| A.2 TPE-Spektrum des Pyrolyseprodukts (m/z = 41) von <i>c</i> -C ₃ H ₅ Br. | 130 |
| A.3 Pyrolyse von 1-Bromcyclopropan. | 131 |
| A.4 Darstellung des Benzocyclobutylradikals durch Pyrolyse von 1-Brombenzocyclobuten. | 131 |
| A.5 Pyrolyse von 1-Brombenzocyclobutan. | 132 |
| A.6 Mögliche Produkte der pyrolytischen Zersetzung von 1-Brombenzocyclobutan. | 133 |
| A.7 Tropylnradikale lassen sich durch Pyrolyse von Bitropyl im Molekularstrahl darstellen. | 133 |
| A.8 Massenspektren bei 118 nm zeigen, dass durch die Pyrolyse von Bitropyl C ₇ H ₇ -Radikale erzeugt werden können. | 134 |
| B.1 Frontpanel des Programms <i>BreakdownFit</i> | 136 |
| B.2 Frontpanel des Programms <i>DOSCalculator</i> | 137 |
| B.3 Frontpanel des Programms <i>FCTool</i> | 138 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----|
| 4.1 Experimentelle Ionisierungs- und Auftrittsenergien der C ₉ H ₇ Br-Isomere im Vergleich mit der Theorie. | 43 |
| 4.2 Vergleich der gemessenen und berechneten Ionisierungsenergien der C ₉ H ₇ -Isomere mit der Literatur. | 47 |
| 5.1 Berechnete Ionisierungsenergien von C ₃ H ₃ Cl und beider möglicher C ₃ H ₂ Cl ₂ Isomere auf dem B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau. . . | 58 |
| 5.2 Berechnete Gleichgewichtsstrukturen und Literaturgeometrien von C ₃ H ₂ /D ₂ -Carbenen und der jeweiligen Ionen. | 61 |
| 5.3 Berechnete und experimentell ermittelte Schwingungsfrequenzen von Cyclopropenyliden. | 62 |
| 6.1 Ionisierungsenergien des Propargylradikals: Verglichen werden verschiedene Literaturwerte und die gemessene IE _{ad} aus dieser Arbeit. | 89 |
| 6.2 Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Ionisierungsenergien beider Brompropargylradikale. | 99 |
| 7.1 Vergleich verschiedener experimenteller Ionisierungsenergien des <i>t</i> -Butyls mit dieser Arbeit. | 113 |
| C.1 Geometrien und Schwingungsfrequenzen von Chlorcyclopropenyliden und seinem deuteriertem Isotopomer. | 139 |
| C.2 Strukturen aller C ₉ H ₇ -Radikale und Kationen. | 140 |
| C.3 Normalmoden der C ₉ H ₇ -Radikale/Kationen. | 141 |
| C.4 Geometrien und Schwingungsfrequenzen des 3- /1-Brompropargylradikals und Kations. | 142 |
| C.5 Strukturen und Schwingungsfrequenzen des <i>t</i> -Butylradikals und seines Kations. | 143 |

Publikationen

Während meiner Promotion entstanden folgende Publikationen in denen auch Teile dieser Arbeit veröffentlicht sind.

1. B. Noller, P. Hemberger, I. Fischer, C. Alcaraz, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, **The photoionisation of two phenylcarbenes and their diazirine precursors investigated using synchrotron radiation**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 5384.
2. P. Hemberger, M. Steinbauer, M. Schneider, I. Fischer, M. Johnson, A. Bodi, T. Gerber, **Photoionization of Three Isomers of the C₉H₇ Radical**, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 4698.
3. P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, K. Fischer, I. Fischer, **The B ¹B₁ State of Cyclopropenylidene, c-C₃H₂**, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 228.
4. B. K. Cunha de Miranda, C. Alcaraz, M. Elhanine, B. Noller, P. Hemberger, I. Fischer, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, B. Gans, L. A. Vieira Mendes, S. Boye-Peronne, S. Douin, J. Zabka, P. Botschwina, **Threshold Photoelectron Spectroscopy of the Methyl Radical Isotopomers, CH₃, CH₂D, CHD₂ and CD₃: Synergy between VUV Synchrotron Radiation Experiments and Explicitly Correlated Coupled Cluster Calculations**, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 4818.
5. P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, I. Fischer, C. Alcaraz, B. K. Cunha de Miranda, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, **Threshold Photoelectron Spectroscopy of Cyclopropenylidene, Chlorocyclopropenylidene, and Their Deuterated Isotopomers**, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 11269.
6. K. Fischer, P. Hemberger, I. Fischer, A. M. Rijs, **Infrared spectra of reactive species generated by flash pyrolysis in a free jet**, *Chem. Phys. Chem.*, **2010**, *11*, 3228.

7. M. Steinbauer, P. Hemberger, I. Fischer, M. Johnson, A Bodi, **Photoionization of two substituted methyl radicals: Cyanomethyl and bromomethyl**, *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 500, 232.
8. M. Steinbauer, P. Hemberger, I. Fischer, A Bodi, **Photoionization of C₇H₆ and C₇H₅: Observation of the Fulvenallenyl Radical**, *Chem. Phys. Chem.*, **2011**, *accepted*, DOI: 10.1002/cphc.201000892.
9. P. Hemberger, M. Lang, B. Noller, I. Fischer, C. Alcaraz, B. K. Cunha de Miranda, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, **Photoionization of Propargyl and Bromopropargyl Radicals: A Threshold Photoelectron Spectroscopic Study**, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *accepted*, 10.1021/jp112110j.

Danksagung

Ich danke *Prof. Dr. Ingo Fischer* für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die Möglichkeit viele Erfahrungen an verschiedenen Forschungseinrichtungen zu sammeln und für die wissenschaftliche Freiheit bei der Bearbeitung der Projekte. Danke *Ingo*!

Meinem Bürokollegen *Michael Steinbauer* sei gedankt für eine wirklich tolle Büroatmosphäre, den Spaß bei mehreren Messzeiten in der Schweiz und in Frankreich und für viele wissenschaftliche Diskussionen. Vielen Dank auch fürs Lesen dieses Manuskripts. Auf Dich konnte ich mich immer verlassen! Ich werde nie die beiden Schwanbergläufe vergessen, wo Du mir auf den letzten Metern davongezogen bist.

Dr. Bastian Noller danke ich für alles was er mir über reaktive Moleküle und Spektroskopie beigebracht hat, sein stets offenes Ohr und die erfolgreiche Zusammenarbeit an mehreren Projekten in dieser Arbeit. Dir habe ich viel zu verdanken!

Dr. Michael Schneider danke ich für seine große Hilfe beim Programmieren und beim Arbeiten im Laserlabor. Zu Dir konnte ich immer kommen, wenn mal wieder was nicht so lief wie es sollte. Auch möchte ich mich bedanken für die lustige und produktive Zeit in der Schweiz und für zahllose Diskussionen über Smartphones.

Für viele Muffins und Kuchen sei *Christof Schon* gedankt. Deine Backwaren sind eine willkommene Abwechslung im Alltag gewesen. Auch möchte ich Dir danken für deine große Hilfsbereitschaft im Labor.

Großer Dank geht an *Dr. Wolfgang Roth* für seine Unterstützung bei allerhand Herausforderungen im Laboralltag und sein Gespür für gute Papers.

Mein Dank geht an *Jörg Herterich*, der immer einen lustigen Spruch auf Lager hatte, für das gemeinsame „pumpen“ im Fitnessraum und für ein interessantes mathematisches Problem.

Juliane „Head of the Mädelsbüro“ Köhler sei gedankt für die erfolgreiche Messzeit am CEA in Saclay (FRA), für die hervorragende Betreuung der Kaffeemaschine und für das Lauftraining zur Vorbereitung auf den Halbmarathon.

Vielen Dank an *Kathrin Fischer* für Kreativität und Tatendrang, wenn besondere Geschenke gefragt waren. Außerdem sei unsere sehr gute Zusammenarbeit bei den Messungen in Holland und in der Schweiz erwähnt.

Melanie Lang sei gedankt, dass sie seit ihrem F-Praktikum den Weg in die PC gefunden hat und das Mädelsbüro ergänzt. Vielen Dank auch für den Spaß und die gute Zusammenarbeit bei den Messungen im Ausland.

Mein Dank gilt *Dr. Markus Johann Margraf* für die Bewerbungsfotos, für wichtige Unterweisungen im Lehramtlerpraktikum sowie viele oberbayerische Weisheiten.

Sonja Lindenmeier, Carolin Sobotta und *Barbara Buchner* danke ich für die gute Atmosphäre im Arbeitskreis.

Den Bachelors und F-Praktikanten *Jens, Fabian, Philipp, Dominik, Annabelle* und *Christian* sei für ihren frischen Wind gedankt, den sie in den zweiten Stock der PC gebracht haben.

Vielen Dank auch an *Dr. Roland Colditz* für viele anregende und lustige Diskussionen beim Mittagessen.

Den Mitarbeitern des AK Engel, insbesondere *Prof. Dr. Volker Engel, Robert Kritzer, Alex Schubert, Mirjam Falge, Klaus Renziehausen, Joachim Seibt, Kilian Hader, Jost Henkel* und *Christoph Brüning* danke ich für die gute Stimmung auf dem Stockwerk.

Dem Team aus der Feinmechanik und Elektrowerkstatt insbesondere *Wolfgang Liebler, Ralf Kohrmann, Katharina Schreckling, Peter Lang, Gerhard Bömmel, Reiner Eck* und *Jürgen Zimmermann* möchte ich großen Dank aussprechen für die sehr gute Zusammenarbeit an den Apparaturen.

Unseren Kooperationspartnern von der *Université Paris-Sud* *Dr. Christian Alcazar* und *Barbara K. Cunha de Miranda* danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Dr. Héloïse Soldi-Lohse, Dr. Gustavo Garcia und *Dr. Laurent Nahon* vom *Synchrotron Soleil* sei gedankt für die gute Betreuung.

Ich danke *Anouk M. Rijs* für den Forschungsaufenthalt am Freien-Elektronen-Laser des *FOM Institute for Plasma Physics Rijnhuizen*.

Dem Team an der VUV-Beamline der *Swiss Light Source* *Dr. Melanie Johnson*, *Dr. Andras Bodi* und *Dr. Thomas Gerber* sei für viele Messzeiten, die gute Betreuung und tolle Arbeitsatmosphäre gedankt.

Dr. Lionel Poisson und *Dr. Giovanni Piani* vom *CEA* in *Orsay* danke ich für einen sehr interessanten und erfolgreichen Forschungsaufenthalt.

PD. Dr. Michael Schmitt (Uni Düsseldorf) sei gedankt für seine Hilfsbereitschaft und die Bereitstellung des Programms *FCFit*.

Bei *Prof. Dr. Bernd Engels*, *PD. Dr. Reinhold Fink*, *Thomas Schmidt*, *Volker Setzels*, *Manuel Renz* und *Bartosz Zarzycki* möchte ich mich für die große Unterstützung bei den Rechnungen bedanken.

Markus Steeger, *Philipp Fey* und *Andreas Hartung* danke ich für den Zusammenhalt während unseres gemeinsamen Studiums, für die Schafkopfabende und den Männertrip.

Großer Dank geht natürlich auch an meine *Eltern*, die mir das Studium erst ermöglicht und mich stets unterstützt haben.

Meiner Frau *Jana* danke ich von ganzem Herzen für ihr Verständnis während des gesamten Studiums und der Promotion. Du hast mich immer motiviert und warst immer für mich da. Danke!

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „*Photoionisationsstudien an Radikalen und Carbenen mit VUV-Synchrotronstrahlung*“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder 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.

Würzburg, 22. März 2011

Dipl.-Chem. Patrick Hemberger