

Velocity-Map-Imaging Studien an reaktiven Intermediaten: Fulvenallen, C₃H₂ Isomere und Alkylnradikale



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

vorgelegt von
Jens Giegerich aus Aschaffenburg

Würzburg, März 2015

Eingereicht an der Fakultät für Chemie und Pharmazie
am 26.03.2015

1. Gutachter: Prof. Dr. Ingo Fischer
2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
2. Prüfer: Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg
3. Prüfer: Prof. Dr. Tobias Hertel

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 24.06.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

"If I have seen further it is only by standing on the shoulders of giants"

- Isaac Newton

Publikationen

Während der Promotion sind Teile dieser Arbeit in folgenden Publikationen veröffentlicht worden:

1. M. Steinbauer, J. Giegerich, K. H. Fischer, Ingo Fischer, **The photodissociation dynamics of the ethyl radical, C_2H_5 , investigated by velocity map imaging**, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *137*, 014303.
2. J. Giegerich, I. Fischer, **Photodissociation dynamics of fulvenallene, C_7H_6** , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 13162.
3. J. Giegerich, J. Petersen, R. Mitric, I. Fischer, **Photodissociation dynamics of propargylene, $HCCCH$** , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 6297.
4. J. Giegerich, I. Fischer, **The Photodissociation Dynamics of Alkyl Radicals**, *J. Chem. Phys.*, **2015**, *142*, 044304.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1. Spektroskopie in der Gasphase	6
2.1.1. Photodissoziation	6
2.1.2. Photoionisation	13
2.1.3. Flugzeit-Massenspektrometrie / TOF-MS	15
2.2. Velocity-Map Ion Imaging von Photodissoziationsreaktionen	17
2.2.1. Geschichte	17
2.2.2. Funktionsweise	20
2.2.3. Rekonstruktionsmethoden	23
2.2.3.1. Inversionsmethoden	25
2.2.3.2. Maximum entropy Methode	31
2.3. Generierung reaktiver Spezies	37
2.3.1. Pyrolysetechnik	39
2.3.2. Photolysetechnik	40
2.4. Theorie	41
2.4.1. Quantenchemische Rechnungen	41
2.4.2. RRKM-Theorie unimolekularer Reaktionen	42
3. Experimentelles	45
3.1. Aufbau der VMI-Apparatur	45
3.1.1. Molekularstrahlquelle	46
3.1.2. Ionenoptik	50
3.1.3. Detektor	51
3.1.4. Kamera	53
3.1.5. Laser	53
3.1.6. Zeitliche Steuerung	56
3.2. Nachweis der Fragmente	58
3.2.1. Detektion der Wasserstoffatome	58

3.2.2. Detektion der Methylfragmente	61
3.3. Verarbeitung aufgenommener Images	63
4. Fulvenallen C₇H₆	66
4.1. Motivation und Kenntnisstand	66
4.2. Resultate aus quantenchemischen Rechnungen	69
4.3. Resultate eindimensionaler Messmethoden	72
4.3.1. Massenspektren	72
4.3.2. Dissoziationsrate	73
4.3.3. Dopplerprofil	75
4.4. Analyse der Velocity-Map-Images	77
4.4.1. Phtalid	77
4.4.2. Fulvenallen	78
4.5. Diskussion	83
5. C₃H₂ Isomere: Propargylen und Cyclopropenyliden	86
5.1. Motivation und Kenntnisstand	86
5.2. Propargylen	95
5.2.1. Vorläufersynthese	95
5.2.2. Quanten-klassische Dynamik	96
5.2.3. Massenspektren und Laserdelayscan	100
5.2.4. Analyse der Velocity-Map-Images	103
5.2.5. Diskussion	106
5.3. Cyclopropenyliden	110
5.3.1. Quantendynamik	110
5.3.2. 3-Chlorcyclopropen	115
5.3.2.1. Vorläufersynthese	115
5.3.2.2. Massenspektren und Dissoziationsrate	116
5.3.2.3. Analyse der Velocity-Map-Images	118
5.3.2.4. Diskussion	120
5.3.3. Quadricyclanderivat	122
5.3.3.1. Massenspektren, H-Atom Action-Spektren und Leistungs- abhängigkeit des Signals	122
5.3.3.2. Analyse der Velocity-Map-Images	126
5.3.3.3. Diskussion	128
5.3.4. Fazit	130
6. Alkylradikale	132
6.1. Motivation und Kenntnisstand	132
6.2. Ethylradikal	139

6.3.	<i>i</i> -Propylradikal	144
6.3.1.	Massenspektren	144
6.3.2.	Analyse der Velocity-Map-Images	146
6.4.	<i>t</i> -Butylradikal	149
6.4.1.	Massenspektren	149
6.4.2.	Analyse der Velocity-Map-Images	151
6.5.	Diskussion	158
7.	Methyliodid	164
7.1.	Motivation und Kenntnisstand	164
7.2.	Resultate aus zwei-Farben Experimenten	170
7.2.1.	[2 + 1] REMPI und Massenspektren	170
7.2.2.	Analyse der Velocity-Map-Images	171
7.3.	Photolyse von CH ₃ I	174
7.4.	Vergleich pyrolytisch und photolytisch erzeugter freier Radikale	177
7.5.	Abschätzung der Temperatur des Molekularstrahls unter Pyrolyse	179
7.6.	Diskussion	181
8.	Vergleich pBasex vs. maximum entropy	183
9.	Zusammenfassung	187
A.	Anhang	192
A.1.	Fulvenallen	192
A.1.1.	Schwingungen Fulvenallen	192
A.1.2.	Geometrie und Schwingungen Fulvenallenyl	193
A.1.3.	Translationsenergieverteilungen bei unterschiedlichen Anregungs- wellenlängen	194
A.2.	Propargylen	195
A.2.1.	Winkelverteilung	195
A.3.	<i>c</i> -C ₃ H und <i>l</i> -C ₃ H	196
A.3.1.	Schwingungen und Rotationskonstanten von <i>c</i> -C ₃ H und <i>l</i> -C ₃ H	196
A.4.	Ethyl	197
A.4.1.	Geometrie und Schwingungen Ethen	197
A.4.2.	Translationsenergieverteilungen bei unterschiedlichen Anregungs- wellenlängen	198
A.5.	<i>i</i> -Propyl	199
A.5.1.	Geometrie und Schwingungen Propen	199
A.6.	<i>t</i> -Butyl	200
A.6.1.	Geometrie und Schwingungen <i>t</i> -Butyl	200

A.6.2. Translationsenergieverteilungen bei unterschiedlichen Anregungs- wellenlängen	201
A.7. Methyliodid	203
Abbildungsverzeichnis	204
Tabellenverzeichnis	216
Literaturverzeichnis	216
Danksagungen	244

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AIMS	ab initio multiple spawning
ANO-TZ	atomic natural orbital triple zeta
BASEX	Basis Set Expansion, Basissatz-Expansion
CARS	Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy, kohärente anti-Stokes Raman Spektroskopie
CASSCF	complete active space self-consistent-field
CCD	Charge Coupled Device
CI	conical intersection, konische Durchschneidung
DFT	density functional theorem, Dichtefunktionaltheorie
DPI	dissoziative Photoionisation
EPR	electron paramagnetic resonance, Elektronenspinresonanz
FC	Franck-Condon
FT-IR	fourier transform infrared spectroscopy
FWHM	full width at half maximum, Halbwertsbreite
GGA	generalised gradient approximation, Gradientennäherung
Glg.	Gleichung
HOMO	highest occupied molecular orbital
IC	internal conversion, interne Konversion
IR	Infrarot
ISC	intersystem crossing
ISM	interstellares Medium

IVR	intramolecular vibrational redistribution, Interne Schwingungsenergieumverteilung
Kap.	Kapitel
LDA	local density approximation, lokale Dichtenäherung
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
MCP	micro-channel plate
MECI	minimum energy conical intersection, konische Durchschneidung bei minimaler Energie
MEVELER	maximum entropy velocity Legendre reconstruction
MEVIR	maximum entropy velocity image reconstruction
MO	Molekülorbital
MPI	Mehrphotonenionisation
MRCI	multireference configuration interaction
Nd:YAG	Neodym dotierten Yttrium-Aluminium-Granat
NMPI	non resonant multiphoton ionization, Nicht resonante Multiphotonen-Ionisation
PAD	photofragment angular distribution, Photofragment-Winkelverteilung
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PEEK	Polyetheretherketon
REMPI	resonance enhanced multiphoton ionization, resonant verstärkte Multi-photonen-Ionisation
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus
SCF	self consistent field, selbstkonsistentes Feld
SiC	Siliciumcarbid
SOMO	singly occupied molecular orbital, einfach besetztes Molekülorbital
Tab.	Tabelle
TD-DFT	time-dependend density functional theorem, zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

TOF-MS	time-of-flight mass spectrometry, Flugzeit-Massenspektrometrie
VMI	Velocity-Map-Imaging
VUV	Vakuum-Ultraviolett

1. Einleitung

Mit nur wenigen Ausnahmen verläuft jede chemische Reaktion über einen kurzlebigen Zwischenzustand (Intermediat), welcher eine geringe Barriere zur Weiter- bzw. Rückreaktion aufweist. Um chemische Reaktionen im Detail zu verstehen, ist ein profundes Wissen über reaktive Intermediate notwendig. Diese sind oftmals Moleküle, welche die Oktettregel nicht erfüllen, also Radikale bzw. Carbene.

Die meisten Radikale und Carbene sind kinetisch labil. Dies ist gleichbedeutend mit einer niedrigen Barriere für chemische Reaktionen. Folglich führt annähernd jede Kollision mit einem anderen Molekül oder Intermediat zu einer Reaktion, bei der kinetisch stabile Produkte gebildet werden.^[1] Thermodynamisch sind jedoch viele Intermediate stabil,^[2] weshalb sie unter stoßfreien Bedingungen untersucht werden können. Diese hochreaktiven Intermediate gezielt unter isolierten Bedingungen herzustellen und zu untersuchen, stellt eine große synthetische und experimentelle Herausforderung dar und erforderte die Entwicklung spezieller Techniken. Zu diesen zählt unter anderem die Matrixisolation^[3] sowie Flammen-^[4] und Molekularstrahlexperimente.^[5,6] Um Radikale und Carbene im Detail zu untersuchen, wurde in den durchgeführten Experimenten die Molekularstrahltechnik verwendet.

Im Gegensatz zu den meisten organischen, stabilen Spezies besitzen Radikale eine offenschalige elektronische Struktur mit einem ungepaarten Elektron und sind hochreaktiv. Dies macht sie zu idealen Modellsystemen für die chemische Reaktionsdynamik.^[1] Ferner stellen die energetisch meist tief liegenden elektronisch angeregten Zustände eine Herausforderung für die theoretische Chemie dar. Ein direkter Vergleich von experimentellen Daten mit *ab initio* Berechnungen dient als Verifikation bestehender theoretischer Modelle.

Des Weiteren nehmen Radikale eine Schlüsselrolle in den verschiedensten Prozessen, wie beim *cracking* von Kohlenwasserstoffen,^[7] in Polymerisationen,^[8] in kalten Plasmen^[9] und in biochemischen Prozessen^[10] ein. Auch in der interstellaren Chemie,^[11–13] in der Chemie der Atmosphäre^[14] sowie in der Verbrennungschemie^[15,16] sind Radikale von äußerster Relevanz. Diese soll anhand der interstellaren Chemie und der Verbrennungschemie im Folgenden verdeutlicht werden.

Interstellare Chemie

Eine grundlegende Fragestellung in der interstellaren Chemie ist, wie das Leben entstand bzw. wie sich die komplexen Moleküle des Lebens bilden konnten. Diese Frage kann nur beantwortet werden, wenn die Bildung komplexer Moleküle im interstellaren Medium (ISM) verstanden ist. Dabei werden Radikale und Carbene als Bausteine größerer Moleküle diskutiert. Aufgrund der thermodynamischen Stabilität und der hohen mittleren freien Weglänge im ISM, können diese langlebig sein. Die Temperatur im ISM beträgt allerdings nur wenige Kelvin, weshalb nur Reaktionen mit niedrigen Barrieren und hohem Reaktionsquerschnitt stattfinden. Eine der wichtigsten Reaktionen ist dabei die Ion-Molekül-Reaktion, da das attraktive Ionenpotential eine große Reichweite besitzt und daher den Stoßquerschnitt mit neutralen Molekülen erhöht. Somit laufen Ionen-Molekül-Reaktionen oftmals ohne Barriere ab.^[1]

In den letzten Jahren wurde der Beitrag von Radikal-Radikal- und Radikal-Molekül-Reaktionen an der Bildung von komplexen Molekülen diskutiert. Reaktionen dieser Art besitzen ebenfalls eine niedrige Aktivierungsbarriere. Somit ereignet sich bei fast jeder Kollision, welche im ISM sehr selten sind, eine Reaktion.^[17] Trotz des relativ seltenen Vorkommens von offenschaligen Systemen im ISM kann das Wachstum größerer Moleküle ohne die Berücksichtigung von Radikalreaktionen nicht erklärt werden.

Die im ISM vorhandenen Moleküle werden durch Infrarot- und Mikrowellenspektroskopie identifiziert. Dabei wird Strahlung aus den so genannten *Molekülwolken* untersucht. Darunter versteht man Regionen im Weltall in denen für kosmische Verhältnisse eine hohe Dichte an neutraler Materie herrscht. Vor allem die *dichten Molekülwolken* mit Teilchendichten von 10^6 cm^{-3} (entspricht einem Druck von ca. 10^{-10} mbar) sind dabei von Interesse. Sie gelten als Wiege der Sterne und beherbergen eine Vielzahl unterschiedlichster Moleküle. Studien der Absorptionsbanden der *dichten Molekülwolken* erlaubten die Identifikation von Radikalen wie den Polyinen C_nH ($n \leq 8$),^[1] aber auch geschlossenschaliger Verbindungen wie den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) mit 10 - 50 Kohlenstoffatomen, PAK-Clustern und kleinen, aus PAK Untereinheiten bestehenden Staubpartikeln.^[18]

Die in Molekülwolken am häufigsten vorkommenden organischen Moleküle besitzen die Zusammensetzung C_3H_2 .^[11] Das lineare Isomer Propadienyliden wurde im ISM identifiziert und wird als Träger der diffusen interstellaren Banden diskutiert. Das cyclische Carben Cyclopropenyliden gilt als erste im ISM beobachtete cyclische organische Spezies^[19] und ist für zwei ubiquitär vorkommenden Mikrowellenbanden verantwortlich.^[20] Außerhalb des ISM wurde Cyclopropenyliden ebenfalls in Flammenexperimenten nachgewiesen und gilt als potentieller Rußvorläufer, was die durchgeführten Experimente an den C_3H_2 Isomeren motivierte.^[4]

Verbrennungsschemie

Ein wichtiges Teilgebiet der Verbrennungsschemie beschäftigt sich mit der Rußentstehung. Dieser ist für den Menschen gesundheitsschädlich oder gar kanzerogen, da er ähnlich wie Asbest aus sehr kleinen Partikeln besteht und somit sehr tief in die Lunge eindringen kann.^[21] Des Weiteren verstärkt Ruß den Verschleiß von Verbrennungsmotoren erheblich.

Ruß setzt sich aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zusammen, welche eine solche Größe erreicht haben, dass sie bereits mit dem bloßen Auge erkennbar sind. Als entscheidender Schritt beim Aufbau von Rußpartikeln bzw. PAKs gilt die Bildung des ersten aromatischen Rings (Benzol).^[22,23] Hierfür werden in der Literatur zwei Mechanismen diskutiert, die Rekombination zweier Propargylradikale (C_3H_3)^[24] und der HACA-Mechanismus (*hydrogen abstraction / C_2H_2 addition*).^[25] Die bereits erwähnten C_3H_2 Isomere gelten als potentielle Rußvorläufer, da sie mit freien Wasserstoffatomen in der Flamme zu Propargylradikalen (C_3H_3) rekombinieren können. Beim HACA-Mechanismus wird jedoch davon ausgegangen, dass ein Wasserstoffatom von Butadien durch ein freies Wasserstoffatom abstrahiert wird und das entstandene Butadienylradikal mit Ethin zu Benzol reagiert. Eine Rückreaktion wird durch den Energiegewinn der Aromatisierung in beiden Mechanismen verhindert.

Um die Bildung der PAKs zu verstehen, wird ebenfalls der umgekehrte Weg, also vom Benzol bzw. Benzolderivat zu den Radikalen, untersucht. Dabei stellt der thermische Zerfall von Toluol eine Art Modellreaktion dar, durch die viel über die Rußbildung gelernt werden kann. Toluol tritt in beträchtlicher Häufigkeit in Benzin (ca. 15 %), Rohölen und als Verbrennungsprodukt anderer Kohlenwasserstoffe auf und ist daher auch in realen Verbrennungsprozessen von Interesse. Unter hohen Temperaturen zersetzt sich Toluol zum Benzylradikal, welches wiederum zu Fulvenallen weiterreagiert. Dieses wurde in Flammen-Ionisationsstudien als wichtiger Rußvorläufer identifiziert^[26] und stellt einen Verzweigungspunkt in der Reaktionskaskade dar, da es zum Fulvenallenylradikal und einem Wasserstoffatom oder zum Cyclopentadienylradikal und Acetylen zerfallen kann. Theoretische Arbeiten favorisieren je nach Studie den Fulvenallenyl oder den Cyclopentadienyl Zerfallspfad. Dieser Widerspruch motivierte die Untersuchung des unimolekularen Zerfalls von Fulvenallen. Die gewonnenen Erkenntnisse können dabei helfen, bessere kinetische Modelle des Verbrennungsprozesses von Toluol zu entwickeln, mit dem Ziel die Rußentstehung zu minimieren bzw. gänzlich zu vermeiden.

Neben Fulvenallen entstehen in Verbrennungsprozessen unter anderem auch Alkylradikale, welche als Rußvorläufer diskutiert werden. Das Vorkommen dieser Spezies in Flammen ist nicht weiter verwunderlich, da Brennstoffe zum Großteil aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Die Alkylradikale Ethyl, *i*-Propyl und *t*-Butyl gelten als prototypische offenschalige Modellsysteme für primäre, sekundäre- und tertiäre Kohlenwasserstoffradikale. Daher wurden diese Moleküle in den vergangenen Dekaden ausgiebig untersucht. Die

dabei aufgetretenen Diskrepanzen zwischen theoretischen Vorhersagen und experimentellen Beobachtungen der Dissoziationsrate sowie des Zerfallsmechanismus motivierten die Studien am Ethyl-, *i*-Propyl und *t*-Butylradikal.

Während bei Verbrennungsprozessen eine ganze Bandbreite an Energien in den Molekülen deponiert wird, sind für kontrollierte Experimente und das Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse diskrete, wohl definierte Energien notwendig. Diese werden durch Photoanregung in das Molekül eingebracht. Die anschließende Dissoziation bzw. die Dynamik der Dissoziation wird analysiert und soll ein tiefgreifenderes Verständnis der ablaufenden Mechanismen im interstellaren Raum liefern bzw. eine Grundlage für geeignete Modelle von Verbrennungsprozessen bieten, welche die Rußbildung qualitativ und quantitativ vorhersagen können.

Die fortwährende Entwicklung der experimentellen Techniken ermöglicht immer genauere Untersuchungen, durch die immer mehr Informationen gewonnen werden können. Im Rahmen der Photodissoziationsdynamik wird die Photofragment-Translationsspektroskopie, bei der Informationen über die kinetische Energie der Fragmente erhalten werden, zunehmend durch das Velocity-Map-Imaging (VMI) als Standardmethode abgelöst. Diese von *Eppink* und *Parker* entwickelte Technik nutzt einen bildgebenden Detektor, um zusätzlich zu den energetischen Informationen der Reaktionsprodukte ebenfalls Erkenntnisse über deren räumlichen Verteilung zu gewinnen.^[27] Ein Abgleich mit quantenchemischen Rechnungen erlaubt detaillierte Aussagen über die an der Photodissoziation beteiligten angeregten Zustände sowie die Art und die Geschwindigkeit der ablaufenden Prozesse. VMI ist somit eine ideale Technik für Studien an reaktiven Intermediaten, weshalb sie in der vorliegenden Arbeit für alle untersuchten Systeme verwendet wurde.

Während der in dieser Arbeit untersuchte Wasserstoffatomverlust unter Bildung eines geschlossenschaligen Moleküls der wichtigste unimolekulare Dissoziationsmechanismus von Radikalen ist, existieren in vielen Fällen alternative Dissoziationspfade. Oftmals ist der Verlust einer Methylgruppe energetisch möglich, wie beispielsweise für das *t*-Butylradikal beobachtet wurde.^[28] Aus diesem Grund wurden VMI-Experimente am gut untersuchten CH₃I durchgeführt. Hierdurch konnten Kalibrierparameter ermittelt werden, welche für zukünftige Experimente notwendig sind.

Die vorliegende Thesis beginnt in Kap. 2 mit den zum Verständnis der Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen. Dieses beinhaltet eine Einführung in die Spektroskopie in der Gasphase, in das Velocity-Map-Imaging und in die Erzeugung reaktiver Spezies. Anschließend werden in Kap. 3 die Apparatur sowie die verwendeten Geräte erläutert.

Kap. 4 - 7 stellen die Ergebnisse der durchgeführten Experimente am Fulvenallen (C_7H_6), den C_3H_2 Isomeren Propargylen ($HCCCH$) und Cyclopropenyliden ($c-C_3H_2$), den Alkylradikalen *iso*-Propyl (C_3H_7) und *tert*-Butyl (C_4H_9) sowie dem Methyljodid (CH_3I) vor und diskutieren diese. Anschließend werden in Kap. 8 zwei unterschiedliche Rekonstruktionsmethoden für die aufgenommenen Images, pBASEX und *maximum entropy*, anhand experimenteller Images miteinander verglichen. Die Arbeit wird mit einer Zusammenfassung abgeschlossen, in der die wichtigsten Erkenntnisse hervorgehoben werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Spektroskopie in der Gasphase

In der Regel sind Radikale und Carbene thermodynamisch stabil,^[2] aber kinetisch instabil. Die kinetische Instabilität ist eine Folge von niedrigen Reaktionsbarrieren, wodurch beinahe jeder Stoß zwischen zwei reaktiven Intermediaten zu einer Rekombination führt. Sie sind somit nur unter stoßfreien Bedingungen untersuchbar. Aus diesem Grund werden Radikale und Carbene oftmals in der Gasphase untersucht.^[1] In den Experimenten wurde die Molekularstrahltechnik^[29] verwendet, um isolierte Bedingungen zu gewährleisten. Der geneigten Leser sei an dieser Stelle an das Buch *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken* verwiesen, in der die Molekularstrahltechnik zusammengefasst ist.^[30]

Im Folgenden wird auf die theoretischen Hintergründe eingegangen, welche zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Dabei werden die Grundlagen zu Photodissoziations- und Photoionisationsprozessen beschrieben.

2.1.1. Photodissoziation

Absorbiert ein Molekül ein oder mehrere Photonen, wird dieses in einen energetisch höher liegenden rovibronischen oder elektronischen Zustand angeregt. Dabei wird im Gegensatz zur thermischen Anregung von Molekülen eine definierte Energie zugeführt und damit ein mikrokkanonisches Ensemble gebildet. Die aufgenommene Energie kann dabei strahlungslos durch Stöße oder durch Emission eines Photons abgegeben werden. Zu letzterem zählen Phänomene wie Fluoreszenz oder Phosphoreszenz. Nimmt das Molekül hingegen mehr Energie auf, als für den Bruch der schwächsten Bindung notwendig ist, kann diese brechen.^[31] Die Untersuchung des Bruchs von chemischen Bindungen nach Lichtanregung ist Gegenstand der Photodissoziationsdynamik.^[32] Formal kann eine Photodissoziation wie folgt beschrieben werden:

$$E_{h\nu} + E_{int}(AB) + E_{kin}(AB) = D_0(A - B) + TKER + E_{int}(A) + E_{int}(B) \quad (2.1.1)$$

Hierbei entspricht $E_{h\nu}$ der Energie des eingestrahnten Photons, E_{int} der inneren Energie des Moleküls bzw. der Fragmente, D_0 der Dissoziationsenergie des Moleküls, E_{kin} der kinetischen Energie des Moleküls und $TKER$ der insgesamt freigesetzten kinetischen

Energie (*total kinetic energy release*), welche sich auf die kinetische Energie von Fragment A und B aufteilt. Die interne Energie setzt sich aus der elektronischen Energie E_{el} , der Schwingungsenergie E_{vib} sowie der Rotationsenergie E_{rot} zusammen.

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.1.2)$$

Die im Molekularstrahl erfolgte Kühlung der Moleküle reduziert die innere Energie $E_{int}(AB)$ sowie die kinetischen Energie $E_{kin(x/z)}$ senkrecht zur Molekularstrahlachse. Letztere wird durch einen *skimmer* (vgl. Kap. 2.3) weiter vermindert. Die Verteilung der kinetischen Energie entlang der Molekularstrahlachse $E_{kin(y)}$ ist schmal.^[30] Glg. 2.1.1 vereinfacht sich somit in guter Näherung zu:

$$E_{hv} = D_0(A - B) + TKER + E_{int}(A) + E_{int}(B) \quad (2.1.3)$$

Dabei ist die Energie des zur Dissoziation führenden Photons E_{hv} bekannt. Oftmals handelt es sich beim Fragment A um ein Atom, welches keine interne Energie besitzt und daher nicht in obige Gleichung eingeht. Handelt es sich bei A um ein Molekül, kann dessen interne Energie durch Ionisation bei bekannter Photonenenergie erhalten werden. Misst man nun TKER, kann bei Kenntnis über die Dissoziationsenergie D_0 , die interne Energie von Fragment B , aufgrund der Energieerhaltung bestimmt werden. Bei großer Massendifferenz der Fragmente A und B , erhält das leichtere Fragment infolge der Impulserhaltung den Großteil der TKER.^[33] Der Anteil der kinetischer Energie der Fragmente E_{kin} an der insgesamt freigesetzten kinetischen Energie $TKER$ ist in Glg. 2.1.4 dargestellt:

$$E_{kin}(A) = \frac{m_B}{m_{AB}} TKER \quad E_{kin}(B) = \frac{m_A}{m_{AB}} TKER \quad (2.1.4)$$

Als Beispiel sei an dieser Stelle das Wasserstoffatom genannt, welches bei der Dissoziation von Fulvenallen, C_7H_6 , entsteht. Das H-Atom besitzt ungefähr $\frac{1}{89}$ der Masse des entstandenen Gegenfragments und erhält nach Glg. 2.1.4 etwa 99 % der $TKER$ (vgl. Kap. 4).

Die bei der Photodissoziation erzeugten Fragmente bilden so genannte Newtonsphären aus. Diese kann man als sich gleichmäßig ausbreitende Kugeloberflächen im Geschwindigkeitsraum verstehen, welche von Fragmenten gleicher Geschwindigkeit aufgespannt werden. Eine schematische Zeichnung der Newtonsphären, welche bei einer Photodissoziation entstehen, ist in Abb. 2.1 dargestellt. Jeder Vibrations- und Rotationszustand bildet eine eigene Newtonsphäre.

Bei der Photodissoziationsdynamik wird die Verteilung der insgesamt freigesetzten kinetischen Energie sowie die Geschwindigkeitskonstante des Dissoziationsprozesses untersucht. Letztere ist experimentell zugänglich, indem man den Ionisationslaser relativ zum

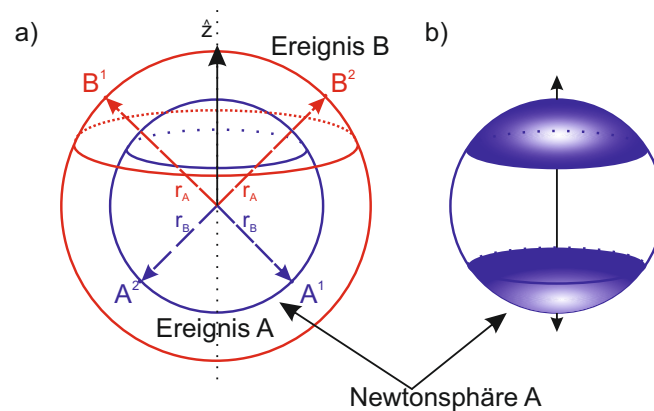


Abbildung 2.1.: Die Newtonsphären zweier Fragmente, A und B, sind für zwei Dissoziationsereignisse dargestellt (a). Die Summe über viele Einzelereignisse ergibt eine Kugeloberfläche, welche für Fragment A gezeigt ist (b). Abb. nach^[33]

Dissoziationslaser verzögert und die Signalintensität des jeweiligen Fragments aufzeichnet.^[34] Außerdem sind die zum Bindungsbruch führenden Potentialkurven von Interesse. Zum einen können diese mittels quantenchemischen Rechnungen bestimmt werden. Zum anderen erlauben experimentelle Techniken wie das Velocity-Map-Imaging Rückschlüsse auf die an der Dissoziation beteiligten Potentialkurven.

Photodissoziationsprozesse können in zwei verschiedene Gruppen, direkte und indirekte Photodissoziationen, eingeteilt werden. Diese sind in Abb. 2.2 dargestellt.

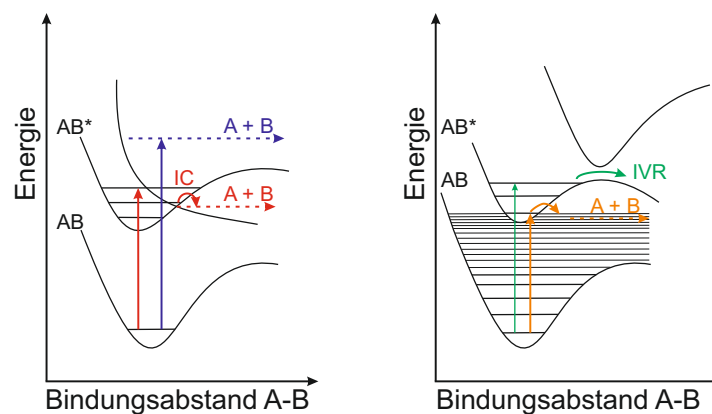


Abbildung 2.2.: Das Schema zeigt unterschiedliche Dissoziationsprozesse für das Molekül AB. Im diabatischen Bild (links) sind die direkte Dissoziation (blau) sowie die elektronisch angeregte Prädissociation (rot) dargestellt. Im adiabatischen Bild (rechts) sind die schwingungsangeregte Prädissociation (grün) sowie die Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand (orange) abgebildet. Abb. nach^[35]

Direkte Photodissoziation

Eine direkte Photodissoziation liegt vor, wenn das Elektron in einen repulsiven Zustand angeregt wird (vgl. Abb. 2.2, blau). In der Regel erfolgt die Dissoziation in einem solchen Fall sehr schnell und ist oftmals im Femtosekundenbereich anzusiedeln.^[36] Spektroskopisch werden für solche Zustände meist breite und unstrukturierte Absorptionsbanden beobachtet. Ein archetypisches Beispiel für eine direkte Photodissoziation ist die erste Photoanregung von Wasser bei 195 nm.^[37]

Indirekte Photodissoziation

Bei den indirekten Photodissoziationen unterscheidet man die elektronische- bzw. Herzberg-Typ I Prädisssoziation (Abb. 2.2, rot), die schwingungsangeregte- oder Herzberg-Typ II Prädisssoziation (Abb. 2.2, grün) sowie die Dissoziation nach Relaxation in den Grundzustand (Abb. 2.2, orange).^[38]

Bei der elektronischen Prädisssoziation wird ein Elektron in einen gebundenen angeregten Zustand angehoben und kann aus diesem unter interner Konversion (*internal conversion*, IC) in einen repulsiven Zustand übergehen. Im diabatischen Bild, wie in Abb. 2.2 dargestellt, erfolgt die IC durch eine konische Durchschneidung.^[35] Die Dissoziationsrate wird durch die Kopplung des bindenden mit dem antibindenden elektronisch angeregten Zustand bestimmt. Der Zerfall von angeregtem H₂S ist ein Beispiel für die elektronische Prädisssoziation.^[38]

Bei einer schwingungsangeregten Prädisssoziation geht man von einem adiabatischen Bild aus. Wie in Abb. 2.2 gezeigt, erhält die Potentialkurve des elektronisch angeregten Zustands ihre Form durch eine vermiedene Kreuzung mit einem höher liegenden Zustand. Für eine Dissoziation muss die Barriere überwunden werden. Hierfür existieren zwei Möglichkeiten. Zum einen die intramolekulare Schwingungsumverteilung (*intramolecular vibrational energy redistribution*, IVR), zum anderen das Tunneln durch die Potentialbarriere. Die Dissoziationsrate hängt somit von der Effizienz der IVR bzw. von der Tunnelwahrscheinlichkeit ab.^[36] Die Photodissoziation von CH₃ONO aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand ist ein Beispiel für eine schwingungsangeregte Prädisssoziation.^[38]

Ein wichtiger Dissoziationsmechanismus für die Photochemie der Radikale ist die Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand. Dieser ist ebenfalls in Abb. 2.2 dargestellt. Radikale besitzen meist energetisch tief liegende angeregte Zustände, welche gut mit hochangeregten Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands koppeln. Deshalb kann das angeregte Elektron durch IC in ein hoch rotations- und schwingungsangeregtes Niveau des elektronischen Grundzustands relaxieren.^[36,39] Aufgrund der hohen Zustandsdichte in diesem hochangeregten Niveau kann eine effiziente IVR stattfinden. Dabei fließt die Energie in die zum Bindungsbruch notwendige Schwingungsmode.^[38] Reicht die Energie im System aus, um die Reaktionsbarriere zu überwinden, dissoziiert

das Molekül. Die Energie der zum Bindungsbruch führenden Mode wird in Translationsenergie der Fragmente umgewandelt. Allen indirekten Photodissoziationen ist gemein, dass sie zu einem statistischem Photodissoziationsprozess führen können (siehe Abschn. Winkelverteilung).

Experimentell lassen sich direkte und indirekte Dissoziationsprozesse anhand der kinetischen Energie sowie die räumlichen Verteilung der gebildeten Fragmente unterscheiden.

Translationsenergieverteilung

Die Translationsenergieverteilung von Fragmenten, welche aus einer Photodissoziationsreaktion resultieren, ist experimentell mittels der VMI-Spektroskopie zugänglich. Wichtige Kenngrößen sind das Maximum der Energieverteilung $P(E_T^{max})$, die maximal mögliche kinetische Energie E_T^{max} , welche von der Überschussenergie abhängt, und der Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle$. Diese errechnet sich aus der Differenz der Energie des eingestrahlten Lichts und der Dissoziationsenergie (vgl. Gl. 2.1.3). Der Energieerwartungswert ist jener Wert der Energie, bei dem die Flächen unter der Energieverteilungskurve links und rechts dieser Energie gleich groß sind. Dieser kann als wahrscheinlichste Translationsenergie des Fragments interpretiert werden. In diesem Zusammenhang ist auch der Ausdruck $\langle f_T \rangle$ gebräuchlich, der den Energieerwartungswert in Relation zur maximalen Überschussenergie setzt.

$$\langle f_T \rangle = \frac{\langle E_T \rangle}{E_T^{max}} \quad (2.1.5)$$

Im Gegensatz zu $\langle E_T \rangle$ ist $\langle f_T \rangle$ unabhängig von der zur Dissoziation verwendeten Energie und eignet sich somit zum Vergleich und zur Diskussion von Dissoziationsprozessen bei unterschiedlichen Dissoziationswellenlängen. Abb. 2.3 zeigt eine exemplarische Translationsenergieverteilungen von Wasserstoffatomen, die bei der Photodissoziation von Cycloheptatrien entstanden sind.^[40,41]

Um den Energieerwartungswert einer experimentell erhaltenen Translationsenergieverteilung zu erhalten, wird diese mit einer geeigneten Funktion gefittet. Aus dieser wird $\langle E_T \rangle$ nach folgender Gleichung berechnet:

$$\langle E_T \rangle = \int_0^{E_T^{max}} E_T P(E_T) dE \quad (2.1.6)$$

Aufgrund des schnellen Dissoziationsprozesses fließt bei direkten Dissoziationen ein Großteil der Überschussenergie in die Translation der Fragmente. Translationsenergieverteilungen aus direkt dissoziativen Prozessen können oft mit einer Gaußkurve angefitet werden. Im Gegensatz dazu fließt bei langsamen, statistischen Dissoziationen nur ein Bruchteil der Überschussenergie in die Translation der Fragmente. In der Photofragment-Translationsspektroskopie wurden bei statistischen Dissoziationsprozessen für $\langle f_T \rangle$ typischerweise Werte von $\langle f_T \rangle \approx 0.2$ für Kohlenwasserstoffradikale^[34,42] und $\langle f_T \rangle \approx 0.1$

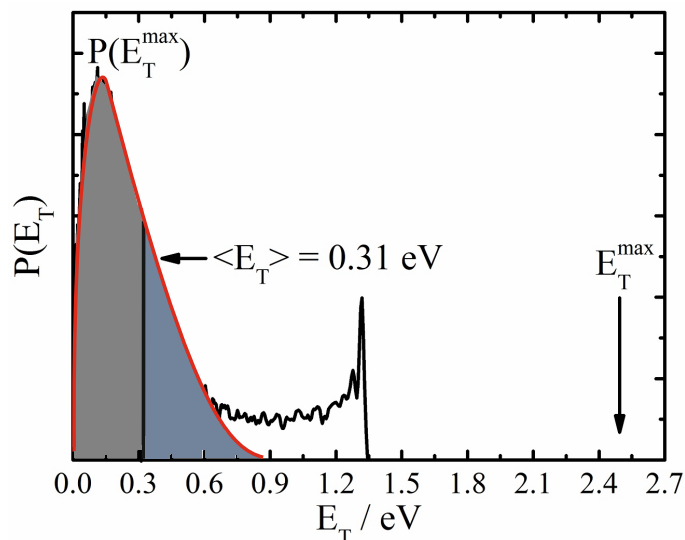


Abbildung 2.3.: In der Abbildung ist die Translationsenergieverteilung von Wasserstoffatomen, welche aus der Dissoziation von Cycloheptatrien bei 245 nm stammen und typische Kenngrößen wie $P(E_T^{\max})$, $\langle E_T \rangle$ und E_T^{\max} dargestellt. Die in rot eingezeichnete Kurve entspricht dabei einem Fit nach Glg. 2.1.7.

für aromatische Moleküle^[43,44] beobachtet. Nach dem adiabatischen-Kanal-Modell kann auf die Translationsenergieverteilung dieser Fragmente folgende Gleichung angewendet werden:^[45]

$$P(E_T) = C E_T^n \rho_{rovib}(E_{exc} - E_T) \quad (2.1.7)$$

wobei $P(E_T)$ der Energieverteilung, C einem Normalisierungsparameter, $\rho_{rovib}(E_{exc} - E_T)$ der rovibronische Zustandsdichte des Produktes mit der maximalen Überschussenergie als oberen Grenzwert und E_T^n der Translationsenergie mit einem Fitparameter n entspricht. Für Reaktionen mit großer Überschussenergie ist der Rotationsanteil an der rovibronischen Zustandsdichte sehr klein, weshalb dieser vernachlässigt werden kann. In diesem Fall ist es ausreichend, die vibronische Zustandsdichte zu verwenden. Innerhalb des statistischen adiabatischen Modells von *Quack* gelten Translationsenergieverteilungen, die mit einem Fitparameter zwischen $0 < n < 3$ angefitet werden können als statistisch.^[42,45] Ein Wert von $n = 0.5$ entspricht dabei einer ideal statistischen Priorverteilung, bei der sich die im Molekül deponierte Energie gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade verteilt.^[46] Weicht der Fitparameter von $n = 0.5$ ab, kann das unter anderem auf die Existenz einer Rückbarriere hinweisen, welche in einer Dissoziation als kinetische Energie der Fragmente freigesetzt wird.^[47] Ebenfalls kann ein Abweichen vom ideal statistischen Verhalten durch experimentelle Unsicherheiten erklärt werden. Diese wirken sich umso stärker auf den Fitparameter aus, je kleiner der Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle$ ist.

Winkelverteilung

Die Winkelverteilung der in einer Photodissoziationsreaktion entstandenen Fragmente erlaubt Rückschlüsse über die Art und Geschwindigkeit der Photodissoziation sowie über die beteiligten elektronischen Zustände.^[33] Die Newtonsphäre der entstandenen Fragmente kann entweder homogen oder inhomogen im Raum aufgespannt sein. Bei homogenen Newtonsphären erhält man eine isotrope Winkelverteilung, welche typisch für indirekte Photodissoziationen sind. Inhomogene Newtonsphären ergeben anisotrope Winkelverteilungen, welche vor allem bei direkten Dissoziationen zu beobachten ist.

Wird zur Anregung linear polarisiertes Licht verwendet, korreliert der elektrische Feldvektor \vec{E} des Laserlichts mit dem Übergangsdipolmomentvektor des Moleküls $\vec{\mu}_T$. Eine Anregung erfolgt dann effizient, wenn \vec{E} und $\vec{\mu}_T$ parallel zueinander stehen. Außerdem sind $\vec{\mu}_T$ und der Rückstoßvektor \vec{k} entlang der gebrochenen Bindungsachse r korreliert.^[33] Bei einer isotropen Winkelverteilung erfolgt die Dissoziation langsamer als eine vollständige Rotationsperiode des angeregten Moleküls. Damit geht die Kohärenz zwischen \vec{E} und \vec{k} verloren. Ist der Dissoziationsprozess jedoch schneller als eine vollständige Rotationsperiode des angeregten Moleküls, bleibt die Kohärenz zwischen \vec{E} und \vec{k} erhalten. Somit lassen sich Rückschlüsse auf die relative Richtung von Übergangsdipolmoment und gebrochener Bindung zueinander ziehen. Dieser Zusammenhang kann durch die Standard Anisotropieverteilungsfunktion (*standard recoil anisotropy function*) quantifiziert werden. Hierbei wird die Signalintensität I in Abhängigkeit vom Winkel θ zwischen $\vec{\mu}_T$ und \vec{k} betrachtet:^[33,38,48]

$$I(\theta) = N[1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (2.1.8)$$

mit N als Normalisierungskonstante, im Fall eines Ein-Photon Prozesses $\frac{1}{4\pi}$, dem Anisotropieparameter β und $P_2(\cos(\theta))$ als Legendre-Polynom zweiter Ordnung in Abhängigkeit von $\cos(\theta)$:

$$P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2}(3 \cos(\theta)^2 - 1) \quad (2.1.9)$$

β ist ein Maß für die Anisotropie und kann Werte zwischen $-1 \leq \beta \leq +2$ annehmen. Ein Wert von $\beta = -1$ bedeutet, dass $\vec{\mu}_T$ senkrecht auf \vec{k} steht. Bei $\beta = +2$ stehen beide Vektoren parallel zueinander. Für isotrope Winkelverteilungen ist $\beta = 0$, ein üblicher Wert für indirekte Dissoziationen. Allerdings ist es auch möglich, dass direkte Photodissoziationen ein isotropes Bild mit $\beta = 0$ ergeben. Dies ist genau dann der Fall, wenn $\vec{\mu}_T$ und \vec{k} im magischen Winkel (54.7°) zueinander stehen. Bei dieser Ausrichtung verschwinden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Formal betrachtet ist $P_2(\cos(54.7^\circ)) = 0$. Die verschiedenen Ausrichtungen des Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}_T$ und des Rückstoßvektors \vec{k} zueinander sowie die resultierenden Werte für den Anisotropieparameter β bei einer direkten Dissoziation sind in Abb. 2.4 gezeigt.

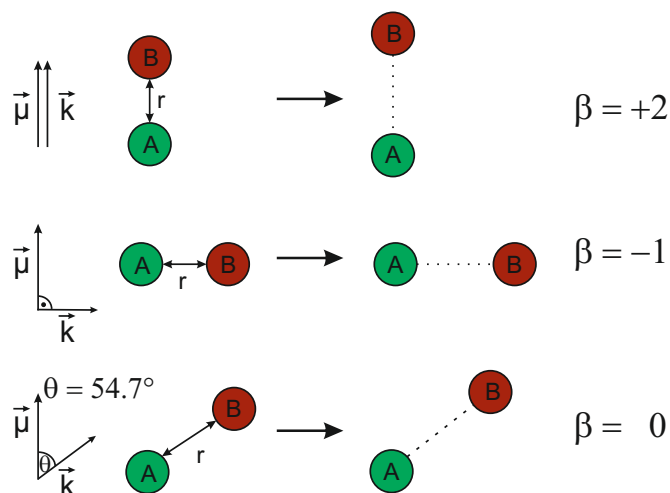


Abbildung 2.4.: Das Schema zeigt die Abhängigkeit des Anisotropieparameters β vom Winkel des Übergangsdipolmomentvektors $\vec{\mu}_T$ und des Rückstoßvektors entlang der gebrochenen Bindung \vec{k} zueinander.

Liegt β zwischen +2 und 0 bzw. zwischen 0 und -1, kann dies ein Hinweis darauf sein, dass elektronische Zustände unterschiedlicher Symmetrie an der Dissoziation beteiligt sind. Beispiele hierfür sind *state-mixing* oder *curve crossing*. In diesen Fällen kann β als Linearkombination mehrerer unterschiedlicher Verteilungen angesehen werden.^[33] In größeren Molekülen kann $\vec{\mu}_T$ eine beliebige Orientierung zu \vec{k} haben, weshalb für $+2 > \beta > 0$ und $0 > \beta > -1$ nicht zwangsläufig ein *state-mixing* oder *curve crossing* vorliegen muss.

2.1.2. Photoionisation

Um die erzeugten Fragmente in den durchgeführten Experimenten nachweisen zu können, werden diese ionisiert. Eine Möglichkeit ein Molekül zu ionisieren stellt die Photoionisation dar. Dabei entsteht aus einem neutralem Molekül AB , welches ein (Glg. 2.1.10) oder mehrere Photonen (Glg. 2.1.11) absorbiert, ein Molekülion AB^+ sowie ein Photoelektron e^- .

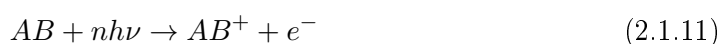


Abb. 2.5 soll die möglichen Ionisationsprozesse, wie sie im Folgenden diskutiert werden, veranschaulichen.

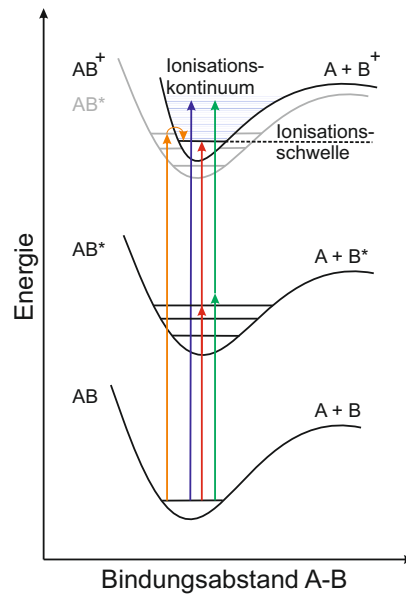


Abbildung 2.5.: Im Schema ist die Ionisation eines Moleküls A-B durch ein Photon (blau), resonant durch zwei Photonen (rot), nicht resonant durch zwei Photonen (grün) und durch Autoionisation aus einem Rydbergzustand (orange) dargestellt.

Nutzt man ein Ionisationsschema, bei dem nur ein Photon absorbiert wird, benötigt man je nach Ionisationsschwelle des Moleküls Vakuum-Ultraviolett-Strahlung (VUV-Strahlung). Im Allgemeinen sind mit Farbstofflasern Wellenlängen unterhalb von 200 nm nicht ohne weiteres zugänglich. Allerdings können wie in Kap. 3.2.1 erläutert, durch Frequenzverdreifung in einer Gaszelle auch Wellenlängen > 104 nm erzeugt werden.

Diese Einschränkung kann durch die Multiphotonenionisation (MPI) umgangen werden. Hierbei nutzt man ultraviolette Strahlung, um über einen virtuellen Zustand oder über ein reales rovibronisches Niveau eines angeregten elektronischen Zustandes mit mehr als einem Photon zu ionisieren. Die Signalintensität ist bei MPI über reale Zwischenzustände höher, da durch das größere Übergangsdipolmoment eine höhere Übergangswahrscheinlichkeit gegeben ist.^[30,32] Aus diesem Grund spricht man auch von resonant verstärkter Multiphotonen-Ionisation (REMPI) im Gegensatz zur nicht resonanten Multiphotonen-Ionisation (NMPI).

Vorteile des REMPI Prozesses sind neben dem bereits erwähntem verstärkten Signal auch die Massen- und Quantenzustandsselektivität der Methode. Allerdings muss die Lage der elektronisch angeregten Zustände des zu ionisierenden Fragments für einen REMPI Prozess bekannt sein. Außerdem muss der angeregte elektronische Zustand langlebig genug sein, um das angeregte Fragment durch weitere Photonenabsorption ionisieren zu können. Die Art des Prozesses wird typischerweise in der Form $[x + y]$ angegeben. x entspricht der Anzahl Photonen die notwendig sind, um ein Elektron in den virtuellen

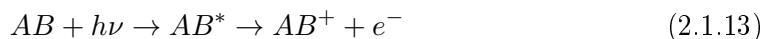
oder realen rovibronischen Zwischenzustand anzuheben. Die Anzahl Photonen, welche zur Ionisation führen, entsprechen y . Werden für die MPI Photonen unterschiedlicher Wellenlänge verwendet, wird die entsprechende Zahl für y mit einem ' versehen.

Liegt die eingestrahlte Energie deutlich über der Ionisierungsenergie, kann es zur dissoziativen Photoionisation (DPI) kommen. Diese tritt vor allem bei Einphotonenionisation im VUV-Bereich auf. Aus einem Molekül AB entsteht durch Absorption eines Photons $h\nu$ das ionisierte Fragment A^+ , ein neutrales Fragment B sowie ein Elektron e^- .



Die durch DPI erzeugten Ionen, können sich unter Umständen auf die aufgenommenen Images auswirken und verfälschen die Translationsenergieverteilung der untersuchten Fragmente (vgl. 2.1.1). Aus diesem Grund muss bei den Experimenten überprüft werden, ob die beobachteten Signale aus DPI-Prozessen stammen, um diese gegebenenfalls zu unterdrücken.

Ein weiteres Phänomen stellt die Autoionisation von Molekülen dar, welche rotations-, schwingungs- oder elektronisch induziert sein kann.^[49,50] Ein Molekül AB wird dabei in einen Rydbergzustand AB^* oberhalb der Ionisationsenergie angeregt. Durch einen strahlungslosen Übergang ins Ionisationskontinuum entsteht das Ion AB^+ sowie ein Photoelektron e^- , welches die Überschussenergie als kinetische Energie abtransportiert.



Die gebildeten Elektronen erschweren hierbei die Auswertung von Photoelektronenspektren, spielen aber für die durchgeführten VMI-Experimente keine Rolle.

2.1.3. Flugzeit-Massenspektrometrie / TOF-MS

Ionisierte Moleküle können mittels der Flugzeit-Massenspektrometrie (*time-of-flight mass spectrometry*, TOF-MS) massenselektiv detektiert werden. Bei dieser Detektionsmethode wird ausgenutzt, dass Ionen unterschiedlicher Masse durch ein elektrisches Feld verschieden stark beschleunigt und zu unterschiedlichen Zeiten detektiert werden.^[30] Die Geschwindigkeit der Ionen kann mit dem anliegenden elektrischen Feld in folgenden Zusammenhang gebracht werden:^[30]

$$\frac{1}{2}m\nu^2 = zeU \quad (2.1.14)$$

wobei m die Masse des Ions, ν^2 das Quadrat der Fluggeschwindigkeit außerhalb der Ionenoptik, z die Wertigkeit des Ions, e die Elementarladung und U die angelegte Spannung beschreibt. Berücksichtigt man die Driftstrecke, also die feldfreien Strecke zwischen Ionisationsort und Detektor, kann die gemessene Flugzeit einer Masse zugeordnet werden.^[30]

$$D = tv \tag{2.1.15}$$

In obiger Gleichung bezeichnet D die Driftstrecke und t die Flugzeit des Ions. Aus Glg. 2.1.14 und Glg. 2.1.15 ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Masse des Ions und der gemessenen Flugzeit:

$$m = \frac{2zeUt^2}{D^2} \tag{2.1.16}$$

Die Flugzeitmassenspektren wurden über eine Zwei-Punkt-Kalibrierung bekannter Massen (Aceton $\frac{m}{z} = 58$, Acetyl $\frac{m}{z} = 43$) kalibriert. Eine Zwei-Punkt-Kalibrierung ist notwendig, da der Zeitnullpunkt nicht genau bekannt ist und Effekte wie Feld-Inhomogenitäten kompensiert werden. Die Massenspektren wurden mit dem Programm *TOF Tool* aufgenommen und ausgewertet.^[51] Unter *Wiley-McLaren* Bedingungen werden Teilchen mit dem selben Masse-zu-Ladung Verhältnis unabhängig von ihrem Ionisationsort zeitgleich auf dem Detektor abgebildet, um eine möglichst hohe Massenseparation zu erhalten.^[52] Dies steht im Widerspruch zu den für die Imaging-Experimente benötigten Bedingungen. Hierbei sollen Ionen mit demselben Geschwindigkeitsvektor unabhängig von ihrem Ionisationsort auf dem gleichen Ort des Detektors abgebildet werden. Die beschriebenen Experimente wurden unter VMI-Bedingungen durchgeführt, bei denen eine Massentrennung von $\Delta m < 1$ gegeben ist.

2.2. Velocity-Map Ion Imaging von Photodissoziationsreaktionen

2.2.1. Geschichte

Eine Technik um die Geschwindigkeit der Produkte aus Photodissoziations- oder bimolekularen Reaktionen zu untersuchen, die Photofragment-Translationsspektroskopie, kam um 1969 auf.^[53,54] Dabei wurden die jeweiligen Moleküle durch einen gepulsten Laser photolytisch gespalten und mittels Elektronenstoß unabhängig von ihrem Quantenzustand ionisiert. Die Flugzeit der Ionen wurde in einem Quadrupol Massenspektrometer gemessen und daraus die Geschwindigkeitsverteilung der Photofragmente ermittelt.^[55]

Der nächste logische Schritt war es, die Geschwindigkeitsverteilung der Dissoziationsprodukte quantenzustandsspezifisch zu bestimmen.^[55] Ende der 1960er wurden durch durchstimmbare Farbstofflaser eine Vielzahl neuer spektroskopischer Techniken zur quantenzustandsspezifischen Untersuchung von Molekülen zugänglich. Dazu gehören Techniken wie die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)^[56,57], die kohärente anti-Stokes Raman Spektroskopie (CARS)^[58] und die resonanten Multiphotonen-Ionisation (REMPI).^[59,60] Eine Methode, die auch in bimolekularen Reaktionen Anwendung findet, ist eine Kombination aus REMPI der Reaktionsprodukte und TOF-MS zu deren Detektion.^[61] Durch das so genannte Rydberg-Tagging kann die TOF-Auflösung deutlich erhöht werden.^[62] Im Wesentlichen findet diese Technik allerdings nur bei Wasserstoff- und Sauerstoffatomen Anwendung.^[62-65]

Das zu detektierende Atom wird hierbei durch zwei Laser unterschiedlicher Wellenlänge in einen energetisch sehr hoch liegenden Rydbergzustand angeregt. Die Atome werden nicht wie bei den anderen vorgestellten Methoden in Richtung des Detektors beschleunigt, sondern driften mit dem Geschwindigkeitsvektor, den sie aus der Reaktion bzw. Photodissoziation erhalten haben. Da der Geschwindigkeitsvektor Komponenten in alle drei Raumrichtungen haben kann, ist das aufgenommene Signal wesentlich kleiner, als bei herkömmlicher TOF-MS.^[55] Allerdings kann der Geschwindigkeitsvektor der Fragmente mittels Rydberg-Tagging sehr genau gemessen werden.

Eine weitere quantenzustandsspezifische Technik ist die Photofragment-Dopplerspektroskopie. Hierbei wird für die Ionisation der Produkte ein Laser verwendet, der über die Dopplerverbreiterung des Produkts durchgestimmt wird. Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Fragmente lassen sich über die Halbwertsbreite und die Form des Signals ziehen.^[33] Aus der Dopplerverschiebung wird eine eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung erhalten.

Um Reaktionen in der Gasphase vollständig zu verstehen, ist jedoch die Kenntnis der Winkelverteilung, also der dreidimensionalen Verteilung der Reaktionsprodukte im Raum notwendig. Ob eine Photodissoziation isotrop oder anisotrop ist, erlaubt Aussa-

gen über den zugrunde liegenden photophysikalischen Prozess. In der Photofragment-Translationsspektroskopie kann die Winkelverteilung der Photodissoziationsprodukte durch einen polarisierten Photolyselaser und die Rotation der Molekularstrahlquelle bzw. des Detektors erhalten werden.^[66,67] Erste Experimente zur Winkelverteilung eines photolytischen Bindungsbruchs wurden bereits 1967 von *Solomon* durchgeführt.^[68] Hierbei wurde eine auf der Innenseite mit Tellur beschichtete Hemisphäre verwendet. Brom bzw. Iod wurden photolytisch gespalten. Die Winkelverteilung erhielt man aus den Mustern, welche die atomaren Fragmente in die Telluroberfläche ätzten. Diese Technik konnte unter anderem auf die Untersuchung von Carbonylverbindungen ausgeweitet werden.^[69]

Sowohl die räumliche Information eines Photodissoziationsprozesses als auch die quantenzustandsspezifische Energieverteilung der Reaktionsprodukte beobachteten *Chandler* und *Houston* im Jahr 1987. Bei diesem ersten *Ion-Imaging* Experiment wurde die Photodissoziationsdynamik von Methyljodid untersucht.^[70] Methyljodid wurde mit 266 nm zum Methyl-Radikal und Iod im elektronischen Grundzustand I ($^2P_{3/2}$) sowie im elektronisch angeregten Zustand I* ($^2P_{1/2}$) dissoziiert.^[71] Die Methylfragmente im Schwingungsgrundzustand wurden mithilfe eines [2 + 1] REMPI Prozesses bei ca. 330 nm ionisiert und auf einen *micro-channel plate* (MCP) Detektor beschleunigt.^[72] Die dort auftreffenden Ionen lösen ein Leuchten auf einem dahinter liegenden Phosphorschirm aus, welches auf einem Polaroid-Film (vier Minuten Belichtungszeit) aufgenommen wurde. In Imaging Experimenten muss darauf geachtet werden, dass nur eine Spezies auf dem Detektor abgebildet wird. Bei der von *Chandler* und *Houston* verwendeten Ionisationswellenlänge wird einzig das Methylfragment ionisiert und somit eine Massenselektivität gewährleistet. Details zu Imaging (bzw. Velocity-Map-Imaging) Experimenten werden im nachfolgenden Kapitel erläutert. Iod im elektronischen Grundzustand ist energetisch um 0.943 eV niedriger als Iod im angeregten Zustand.^[73] Daraus folgt, dass die Methyl-Radikale, welche komplementär zu Iod im Grundzustand gebildet werden, eine ca. 1.7 mal so hohe Geschwindigkeit aufweisen.^[71] Beide auf unterschiedlichen Dissoziationspfaden entstehende Methyl-Fragmente wurden beobachtet. Es zeigte sich, dass vorwiegend Methyl-Fragmente detektiert wurden, deren Gegenstück das elektronisch angeregte Iod I* ($^2P_{1/2}$) ist. Aus der räumlichen Verteilung der Methyl-Radikale ergab sich, dass der Übergang parallel zur Kernverbindungsachse des Moleküls erfolgt.^[55,70]

Ein gleichzeitiges Messen der räumlichen Verteilung, der inneren Energie sowie der Geschwindigkeit einzelner Reaktionsprodukte ermöglichte erstmals einen detaillierten Einblick in den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus, in die beteiligten Potentialkurven sowie in die dazugehörigen elektronischen Zustände.^[33,55,74]

Seit den ersten Experimenten von *Chandler* und *Houston* wurde die Imaging Technik im Laufe der Jahre erweitert und verbessert. Der Polaroid-Film wurde durch eine *charge coupled device* (CCD) Kamera ausgetauscht, wodurch ein Mitteln der Signale möglich wurde.^[33] 1997 wurde der experimentelle Aufbau von *Eppink* und *Parker* zum heute

bekanntem *Velocity-Map-Imaging* (VMI) erweitert.^[27] Während *Chandler* und *Houston* zwei Gitterelektroden zur Beschleunigung der erzeugten Ionen verwendeten, nutzten *Ep-pink* und *Parker* drei Elektroden mit offener Geometrie (siehe Kap. 3.1.2). Diese offene Geometrie hat mehrere Vorteile: Zum einen verhindert sie das Verschwimmen der Ionsignale auf dem Detektor, welches unter anderem durch das Gitter der Gitterelektrode verursacht wird.^[75,76] Zum anderen weisen Elektroden mit offener Geometrie im Vergleich zu Gitterelektroden eine größere Durchlässigkeit für Ionen auf, was die Signalintensität am Detektor erhöht.^[55]

Der wohl wichtigste Unterschied zum *Ion-Imaging* ist allerdings, dass Ionen mit demselben Geschwindigkeitsvektor unabhängig von ihrem Ionisationsort auf demselben Ort auf dem Detektor abgebildet werden (VMI-Bedingung). Selbst bei starker Fokussierung der Laser ergeben sich Ionisationsvolumina, die mehrere Millimeter lang sind. Die Ortsunabhängigkeit der erzeugten Ionen ermöglicht es, größere Ionisationsvolumina zu verwenden. Man erhält eine geringere Ionendichte und reduziert somit ein Verschwimmen durch Raumladungseffekte, also die gegenseitige Abstoßung gleichgeladener Ionen durch Coulombwechselwirkungen.^[55,75] Die unterschiedlichen Newtonsphären der Fragmente können als überlagert betrachtet werden. Somit trägt jedes Ion zum Signal auf dem Detektor bei.^[55]

Für jedes Dissoziationsereignis, sprich für jeden Laserschuss, wird ein Image aufgenommen. Die Einzelimages werden addiert und ergeben ein Gesamtimage (Integrationsmethode). Diese Methode wird für die durchgeführten Experimente verwendet und hat sich bei hohen Signalintensitäten sowie bei Prozessen mit einer breiten Translationsenergieverteilung als gut erwiesen.^[33] Effekte wie Hintergrundrauschen¹ sowie die Abbildung eines Ionensignals auf mehr als einem Pixel des Detektors, verzerren Images die eine niedrige Signalintensität bzw. scharfe Strukturen in der Geschwindigkeitsverteilung aufweisen.

Um die Auflösung zu verbessern wurde in den folgenden Jahren die *real-time ion-counting* (bzw. *event counting*) Methode entwickelt.^[77] Hierbei wird, wie bei der Integrationsmethode, für jedes Dissoziationsereignis ein einzelnes Bild aufgenommen. Die Signalintensitäten der Einzelimages werden mit einem Schwellenwert verglichen. Intensitäten unterhalb dieser Schwelle werden null gesetzt (*thresholding*). Somit werden Signale aus dem Hintergrundrauschen eliminiert. Durch einen *centroiding*-Algorithmus wird die Mitte eines Signals (*center-of-gravity*), welches sich über mehrere Pixel erstreckt, gefunden, die Intensität dieses Pixels auf Eins und die Signalintensität der benachbarten Pixel auf null gesetzt. Durch diese Reduktion des Ionensignals auf einen Pixel wird das Auflösungsvermögen drastisch erhöht.^[33,78]

Die Kombination von MCPs mit einem Delay-Line-Detektor statt eines Phosphorschirms ermöglicht 3D Imaging. Hierbei werden sowohl die Trajektorie des Ions als auch dessen Flugzeit bestimmt. Prinzipiell ist man damit in der Lage, den vollständigen Ge-

¹Das Hintergrundrauschen beschreibt in diesem Kontext das Dunkelrauschen der CCD-Kamera.

schwindigkeitsvektor und damit die gesamte dreidimensionale Produktverteilung direkt zu erhalten.^[75] Bei dieser Technik entfallen einige Nachteile des konventionellen VMI, wie z.B. die Notwendigkeit einer zylindersymmetrischen Produktverteilung sowie die Rekonstruktion der ursprünglichen Newtonsphären (vgl. Kap. 2.2.3).^[79] Jedoch sind für die korrekte zeitliche Zuordnung kleine Signale notwendig.

Aktuell werden Doppelimaging-Koinzidenz-Experimente am Synchrotron in Frankreich,^[80] in der Schweiz^[81] und in China^[82] implementiert. Hierbei wird das Image eines Kations mit dem Image des daraus herausgelösten Elektrons in Koinzidenz gemessen. Ein erstes Experiment befasste sich mit der Photodissoziation von Methylbromid.^[83]

Wohl eine der aktuellsten Entwicklungen im Bereich der VMI-Spektroskopie beinhaltet einen neuartigen Kamertyp, welcher mit einem PIMMs Sensor (*Pixel Imaging Mass Spectrometry*) ausgestattet ist.^[84] Mit einer Zeitaufösung von 25 ns und der Möglichkeit, pro Laserschuss bis zu vier Images von unterschiedlichen Fragmenten aufzunehmen, handelt es sich um einen ultraschnellen Sensor. Dieser ermöglicht es, Photodissoziationen mit multiplen Fragmentationskanälen zeitgleich zu untersuchen.

Die VMI-Spektroskopie verbreitete sich schnell, da sie die Möglichkeit bietet einen Schnappschuss der vollständigen Produktverteilung einer (photo-)chemischen Reaktion in einer einzigen Messung zu erstellen. Dadurch wurde die Vorstellung von chemischen Reaktionsabläufen stark verändert.^[76] Neben der Aufklärung von Photodissoziationsdynamiken wird die VMI-Technik auch in bimolekularen Kollisionsexperimenten verwendet.^[33]

2.2.2. Funktionsweise

Die quantenselektive, gleichzeitige Bestimmung der Winkelverteilung sowie der Translationsenergie von Photodissoziations- bzw. Reaktionsprodukten ist ein großer Vorteil der VMI-Technik gegenüber anderen Methoden und der Grund weshalb sie sich in den letzten Jahren als facettenreiche Methode durchgesetzt hat. Im Folgenden Abschnitt soll die grundlegende Funktionsweise der VMI-Technik im Detail erläutert werden. Abb. 2.6 zeigt eine schematische Darstellung des VMI-Experiments.

Ein Photon eines gepulsten, schmalbandigen, in x,z Ebene polarisierten Lasers wird von einem Molekül absorbiert. Nimmt das Molekül dabei genügend Energie auf, um die Reaktionsbarriere zu überwinden, dissoziiert es. Die Fragmente breiten sich mit der entsprechenden Überschussenergie im Raum aus. Dabei befinden sie sich auf sogenannten Newtonsphären. Diese können als Kugelflächen im Geschwindigkeitsraum verstanden werden, welche durch die Geschwindigkeitsvektoren der Fragmente gleicher kinetischer Energie aufgespannt werden. Unmittelbar nach der Dissoziation erfolgt die Ionisation der Fragmente durch einen zweiten Laser. Die so erzeugten Fragmentenionen werden durch eine Ionenoptik, an der ein positives elektrisches Feld anliegt, auf einen MCP-Detektor beschleunigt. In einem typischen VMI-Experiment besteht die Ionenoptik aus drei Elek-

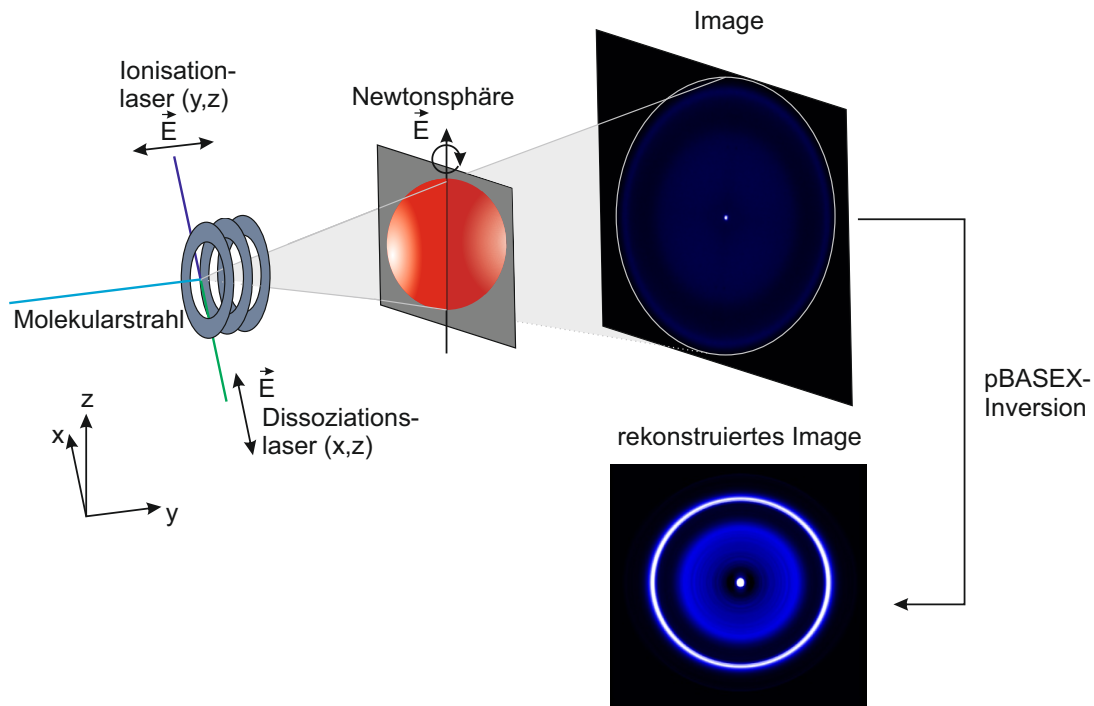


Abbildung 2.6.: Das Schema zeigt die Funktionsweise des VMI-Experiments. In der Photodissoziation bilden die entstehenden Fragmente eine dreidimensionale Verteilung, die Newtonsphäre. Diese wird auf einen ortssensitiven Detektor projiziert. Durch eine Rekonstruktion (hier: pBASEX) wird ein auswertbares Image erhalten. Abb. nach^[85]

troden, welche in Flugrichtung des Molekularstrahls (y -Achse) *Repeller*, *Extraktor* und *Ground* genannt werden.^[27] Durch Umkehr der Polarisation kann das Experiment, bei entsprechend guter magnetischer Abschirmung, ebenfalls zur Detektion von Photoelektronen verwendet werden. Die beschleunigten Ionen treffen auf MCPs, wodurch Elektronen aus dem beschichteten Glas (Ni-Cr) der MCPs geschlagen werden und das Signal verstärkt wird.^[86] Eine positive Spannung beschleunigt die herausgelöste Elektronenkaskade auf den dahinter liegenden Phosphorschirm und lässt diesen aufleuchten. Somit entspricht jeder Leuchtpunkt auf dem Phosphorschirm einem an der jeweiligen Stelle auf die MCP aufgetroffenem Ion. Ionen mit einer Geschwindigkeit von $v_{x,z} = 0 \frac{m}{s}$ erzeugen ein Leuchtsignal im Bildmittelpunkt. Je höher die Geschwindigkeit der Ionen in x - bzw. z -Richtung ist, desto weiter entfernt treffen sie vom Bildzentrum auf. Ionen mit gleicher Geschwindigkeit haben denselben Abstand zur Bildmitte und bilden somit einen Kreis um diese. Eine CCD-Kamera zeichnet das Leuchten des Phosphorschirms über viele tausende Dissoziationen auf. Das aufgenommene Bild zeigt dabei eine zweidimensionale Projektion der ursprünglichen dreidimensionalen Newtonsphäre.

Die Energieauflösung eines VMI-Experiments ist durch diverse Faktoren limitiert.^[78] Zum einen schränkt die innere Energie der Moleküle vor der Anregung durch den Dissoziationslaser E_{int} (AB) (vgl. Gleichung 2.1.1) die Auflösung ein. Allerdings lässt sich diese durch eine geeigneten Methode zur Kühlung der Moleküle, wie z.B. der Überschalldüsenstrahltechnik, minimieren.^[87] Trotz effizienter Kühlung im Molekularstrahl sind im Regelfall mehrere Rotationsniveaus besetzt, wodurch sich für jeden angeregten Rotationszustand eine nicht auflösbare Newtonsphäre ergibt.

Zum anderen ist die Auflösung von der Apparatur abhängig. Inhomogene Abzugsfelder erzeugen Abbildungsfehler, welche die Auflösung erheblich mindern. Ebenso wird die Auflösung durch Raumladungseffekte verringert. Dieser Effekt ist umso größer, je kleiner die Masse des detektierten Fragments ist und kommt vor allem bei der Detektion von Wasserstoffatomen zum Tragen.^[55] Allerdings lassen sich Raumladungseffekte, ebenso wie ungewünschte Mehrphotonenprozesse, durch eine geringe Intensität des Dissoziationslasers vermeiden.

Die Auflösung des Detektors ist ein weiterer limitierender Faktor. Jeder von einem Ion erzeugte Leuchtpunkt auf dem Phosphorschirm entspricht einem ca. 3x3 Pixel großen Feld in der CCD-Kamera. Signale können ineinander verschwimmen, wenn zwei Ionen zur gleichen Zeit in der Nähe voneinander auf die MCP treffen. Durch Echtzeit-Algorithmen wie das bereits erwähnte *centroiding* (vgl. Kap. 2.2.1) lässt sich dieser Effekt der Signalmischung verhindern. Um das *centroiding* in ein VMI-Experiment zu implementieren, dürfen nur sehr wenige Ionensignale zeitgleich detektiert werden. Dies ist notwendig, damit der Computer den *centroiding*-Algorithmus in ausreichend hoher Geschwindigkeit (*real time*) umsetzen kann. Außerdem führt ein nahezu identischer Auftreffpunkt von zwei Ionensignalen zum so genannten Plateau-Effekt, also einer effektiven Reduktion der Auflösung.^[78] Durch das Herabsetzen der Ionenzahl pro Laserschuss wird die Akkumulationszeit für ein Image drastisch erhöht. Aus diesen Überlegungen lässt sich folgern, dass das *centroiding* nur dann angewendet werden kann, wenn die zu untersuchenden Moleküle in großer Menge vorliegen und man ein sehr gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis hat. In den durchgeführten Experimenten an reaktiven Intermediaten waren meist beide Faktoren nicht gegeben. Aus diesem Grund wurde kein *centroiding* angewendet, auch wenn das verwendete Akquisitionsprogramm prinzipiell dazu in der Lage ist, diesen Bildbearbeitungsschritt in Echtzeit durchzuführen.^[88]

Um die gewünschten Messgrößen (Translationsenergie- sowie Winkelverteilung des Fragments) aus einem klassischen VMI-Experiment zu erhalten, muss die beim Dissoziationsprozess entstandene dreidimensionale Newtonsphäre des Fragments aus dem aufgenommenen Image rekonstruiert werden. Die dabei verwendeten mathematischen Algorithmen führen ebenfalls dazu, dass die maximal mögliche Auflösung herabgesetzt wird (siehe Kap. 2.2.3). Um dies zu vermeiden, wurden Techniken zur rekonstruktionsfreien VMI-Spektroskopie entwickelt. Bei den gängigen Rekonstruktionsmethoden, welche

im nachfolgenden Kapitel näher erläutert werden, wird die ursprüngliche Newtonsphäre wiederhergestellt und man erhält eine zweidimensionale Geschwindigkeitskarte, welche einem Schnitt durch die Mitte der Newtonsphäre entspricht. Die rekonstruktionsfreien VMI Methoden basieren auf dem Gedanken, nur die zentrale Scheibe der Newtonsphäre aufzunehmen. Man spricht hierbei von *slicing*. Experimentell existieren im Wesentlichen vier verschiedene Ansätze^[55]:

- *Optical slicing*: Dissoziations- und Ionisationslaser weder relativ zueinander soweit verzögert, dass sich die Newtonsphäre ausbreiten kann. Der durch eine Zylinderlinse fokussierte, vertikal strichförmige Ionisationslaser ionisiert nur noch die zentrale Scheibe der Newtonsphäre.^[89]
- *Doppler slicing*: Der schmalbandige Ionisationslaser, welcher entlang der Ausbreitungsrichtung der Moleküle propagiert, wird so eingestellt, dass nur noch jene Moleküle ionisiert werden, welche eine Geschwindigkeitsvektor von 0 in Propagationsrichtung haben. Diese Technik wird vor allem in *crossed beam scattering* (Streuung am gekreuzten Molekularstrahl) Experimenten angewendet.^[90]
- *DC slicing*: Durch zusätzliche Elektroden in der Ionenoptik wird die Ionenwolke gestreckt und der Zeitraum in dem die ionisierten Moleküle derselben Masse auf den Detektor auftreffen, verlängert. Mit einem genügen schnellen *gating*, also dem gepulsten Betrieb des Detektors (< 20 ns) kann ein *slicing* erreicht werden.^[91,92]
- *Delayed pulsed-field extraction slicing*: Die Newtonsphären bilden sich unter feldfreien Bedingungen aus. Das elektrische Feld der Ionenoptik wird nach einer Verzögerung von 200 - 800 ns angeschaltet. Hierdurch wird, ähnlich wie beim *DC slicing*, der Zeitraum in dem die ionisierten Moleküle derselben Masse auf den Detektor treffen verlängert und ein *slicing* ist möglich.^[93,94]

2.2.3. Rekonstruktionsmethoden

Bei einem klassischen VMI-Experiment erhält man zweidimensionale Projektionen der dreidimensionalen Newtonsphären. Aus der Projektion lassen sich qualitative Aussagen über das Vorliegen einer Isotropie oder Anisotropie in der Newtonsphäre, aber keine quantitativen Aussagen über die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente machen. Um diese quantifizieren zu können, ist die dreidimensionale Newtonsphäre notwendig. Darum muss sie durch ein mathematisches Verfahren rekonstruiert werden. Im Wesentlichen existieren hierfür drei unterschiedliche Ansätze, welche in Abb. 2.7 schematisch dargestellt sind.

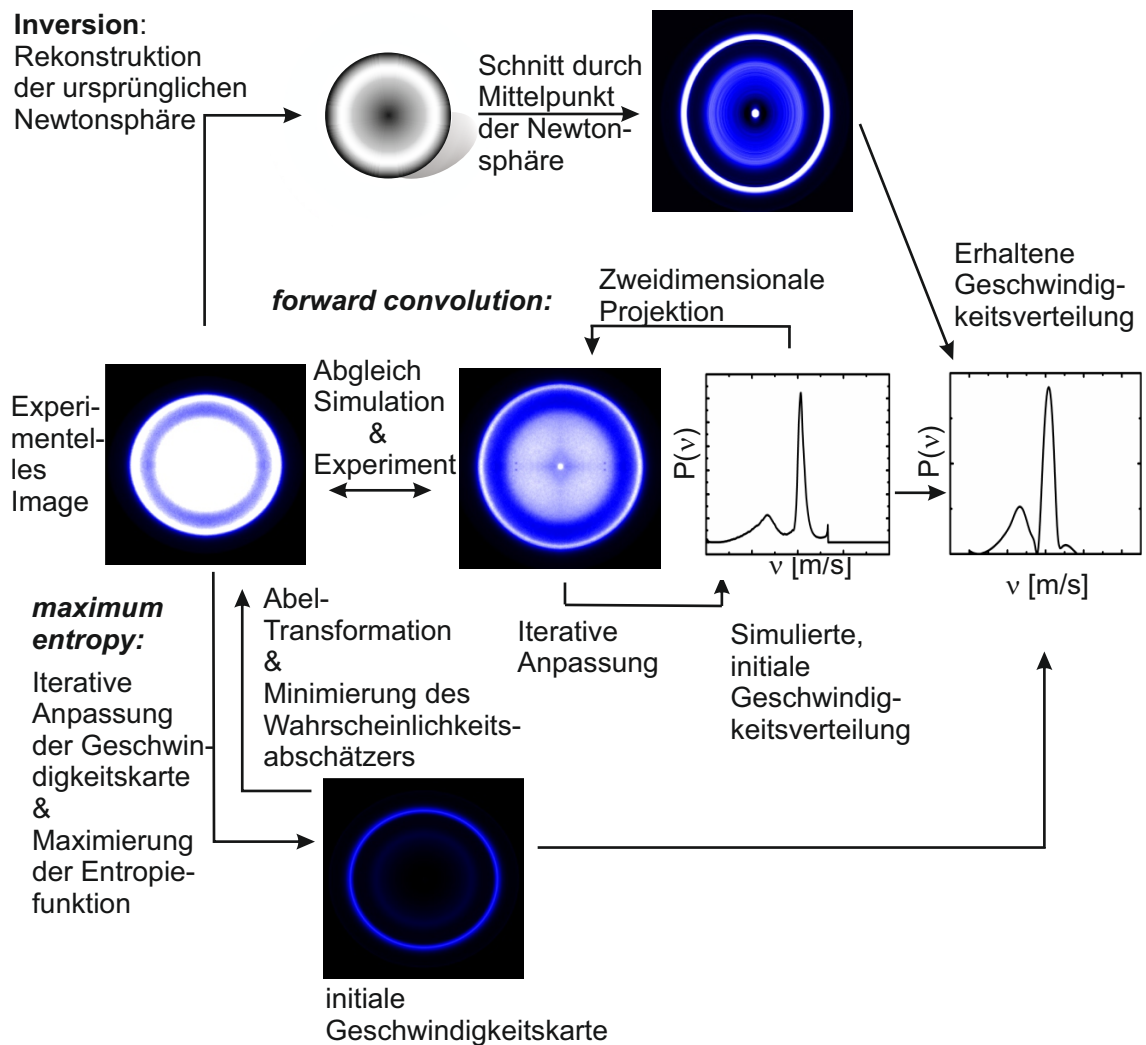


Abbildung 2.7.: In der Abbildung sind die grundsätzlichen Funktionsweisen unterschiedlicher Rekonstruktionsansätze gezeigt. Dabei ist die *Inversionsmethode* oben, die *forward convolution* Methode in der Mitte und die *maximum entropy* Methode unten dargestellt.

Die Rekonstruktion der ursprünglichen Newtonsphäre kann zum einen mittels *Inversionsmethoden* erfolgen, welche aus dem vorhandenen Image die dreidimensionale Newtonsphäre errechnen.^[33] Damit diese eindeutig ist, muss eine zylindersymmetrische Achse parallel zur Bildebene vorliegen. Diese Symmetrie lässt sich im Allgemeinen experimentell erzwingen, indem die Polarisationssebene des Dissoziationslasers parallel zur Detektorebene gewählt wird.

Ferner existiert die *forward convolution* Methode.^[33] Hierbei startet man von einer initialen Geschwindigkeitsverteilung, simuliert daraus ihre zweidimensionale Projektion und vergleicht diese mit dem Experiment. Die Geschwindigkeitsverteilung wird solange iterativ angepasst, bis die größtmögliche Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht ist. Ein Vorteil der *forward convolution* Methode ist, dass keine Zylind-

dersymmetrie vorliegen muss. Allerdings ist für eine vertretbar schnelle Rekonstruktion eine gute Abschätzung der zu erwartenden Geschwindigkeitsverteilung notwendig. Ist dies nicht gegeben, ist die Rekonstruktion per *forward convolution* sehr langsam.^[55,95] Gängige Algorithmen der Klasse der *forward convolution* Methoden sind die *Rückprojektion* und das *onion peeling*. Da keine *forward convolution* Methoden in dieser Arbeit verwendet wurden, werden diese nicht weiter erläutert. Jedoch sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen, in der verschiedene Methoden ausführlich verglichen werden.^[33,96]

Beim dritten und neuesten Ansatz handelt es sich um die *maximum entropy* Methode.^[85] Ähnlich wie bei der *forward convolution* Methode, wird iterativ eine Geschwindigkeitsverteilung gefunden, deren Abeltransformation am besten mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Die letztendlich erhaltenen Geschwindigkeitsverteilung wird optimiert, indem eine bayesianischen Wahrscheinlichkeitsfunktion maximiert wird. Im Gegensatz zu den *Inversionsmethoden* werden die Daten dabei nicht geglättet.^[85]

Die Inversionsmethoden wurden bereits in der Masterarbeit diskutiert.^[41] Da sowohl der BASEX als auch der pBASEX Ansatz auf der inversen Abel-Transformation beruhen, wird diese sowie deren Weiterentwicklung, die Hankel-Transformation, im Folgenden Kapitel erneut erläutert. Im Anschluss daran wird näher auf die BASEX und pBASEX Methode eingegangen sowie die *maximum entropy* Methode vorgestellt.

2.2.3.1. Inversionsmethoden

Die älteste noch verwendete Inversionsmethode ist die Abel-Transformation bzw. Abel-Inversion.^[74] Die experimentell erhaltene Intensitätsverteilung eines Images wird dabei mit folgender Gleichung beschrieben.

$$p(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} i(x, y, z) dy \quad (2.2.1)$$

$p(x, z)$ entspricht hierbei der Intensitätsverteilung und $i(x, y, z)$ dem Zentrum der Photodissoziation in einem kartesischen Koordinatensystem. Das elektrische Feld, welches die Ionen in Richtung des Detektors beschleunigt ist in y -Richtung, die notwendige Symmetrieachse in z -Richtung orientiert. Dem Schema in Abb. 2.6 können die Achsen im Laborkoordinatensystem entnommen werden.

Eine einzelne Zeile des aufgenommenen Bilds ($f(x, z_0)$) kann durch Glg. 2.2.2 beschrieben werden.

$$f(x) = p(x, z_0) = \int_{-\infty}^{\infty} s(x, y) dy = 2 \int_0^{\infty} s(x, y) dy \quad (2.2.2)$$

$$s(x, y) = i(x, y, z_0) \quad (2.2.3)$$

Nach Glg. 2.2.3 entspricht $s(x, y)$, bei vorhandener zylinderförmiger Symmetrie, einem Schnitt durch die dreidimensionale Newtonsphäre senkrecht zur Symmetrieachse in der Zeile z_0 . Man erhält die Abel-Transformation des Images, indem man die Variablen nach $r^2 = x^2 + y^2$ transformiert:

$$f(x) = 2 \int_x^\infty \frac{s(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.2.4)$$

Die Abel-Transformation wird in der Bildverarbeitung, bei vorhandener zirkulärer Symmetrie, häufig angewendet.^[97] Zur Rekonstruktion der ursprünglichen dreidimensionalen Newtonsphäre aus einem experimentellen Image muss für jede Zeile $f(x; z_0)$ die Verteilung $s(r; z_0)$ berechnet werden. Diese ist durch Anwenden des *Fourier transform convolution theorem* (Faltungstheorem der Fourier-Transformation) auf die Abel-Transformation (Glg. 2.2.4) zugänglich und wird inverse Abel-Transformation genannt:^[98]

$$s(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{df/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (2.2.5)$$

Aus Glg. 2.2.5 werden einige Nachteile dieser Rekonstruktionsmethode ersichtlich. Für $x^2 \equiv r^2$ existiert eine Singularität, welche die Rekonstruktion der Newtonsphäre an dieser Stelle unmöglich macht. Außerdem wird, durch die im Integranden enthaltene Ableitung, das im Image enthaltene Rauschen verstärkt. Des Weiteren lässt sich die Rekonstruktion, so wie oben formuliert, nur dann ausführen, wenn von einem symmetrischen Bild ausgegangen wird. Durch Rauschen und Effekten wie einer Diskrepanz zwischen der Dopplerverbreiterung des abgebildeten Fragments und der Bandbreite des ionisierenden Lasers, können Asymmetrien in das aufgenommene Image eingebracht werden.

Eine Weiterentwicklung der inversen Abel-Transformation, durch die einige Nachteile dieser Methode umgangen werden können, wird mittels Fourier-Transformation von Glg. 2.2.2 erreicht:

$$F\{f(x)\} = \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty s(\sqrt{x^2 + y^2}) \exp(-2\pi i x q) dx dy \quad (2.2.6)$$

Die oben stehende Gleichung weist Ähnlichkeiten zur Bessel-Funktion nullter Ordnung (J_0) auf, welche wie folgt definiert ist:

$$J_0(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-iz \cos \vartheta) d\vartheta \quad (2.2.7)$$

Durch den Übergang in das Polarkoordinatensystem und Einsetzen von Glg. 2.2.7 in Glg. 2.2.6 erhält man:

$$F\{f(x)\} = 2\pi \int_0^\infty r s(r) J_0(2\pi r q) dr \quad (2.2.8)$$

Smith und *Keefer* sowie *Castleman* zeigten, dass die rechte Seite von Glg. 2.2.8 der Hankel-Transformation nullter Ordnung von $s(r)$ entspricht.^[99,100] Da die Hankel-Transformation ihrem inversen entspricht, kann die ursprüngliche Newtonsphäre $s(r)$ durch die Hankel-Transformation des Fourier transformierten experimentellen Images erhalten werden. Es existiert folgender formaler Zusammenhang:

$$s(r) = H[F\{f(x)\}] = 2\pi \int_0^\infty q J_0(2\pi r q) \left[\int_{-\infty}^\infty f(x) \exp(-2\pi x q) dx \right] dq \quad (2.2.9)$$

H beschreibt die Hankel-Transformation, $F\{f(x)\}$ die Fourier-Transformation der experimentell erhaltenen Verteilung $f(x)$ und q einen Regularisierungsparameter. Im Vergleich mit der inversen Abel-Transformation besitzt die Hankel-Transformation einige Vorteile. Schwierigkeiten, welche aus der unteren Integrationsgrenze in Glg. 2.2.4 stammen, werden umgangen. Eine Singularität kann nicht mehr erzeugt werden. Des Weiteren werden die experimentellen Intensitäten durch die Fourier-Transformation sowohl gefiltert als auch zu einem gewissen Teil geglättet.^[33] Eine schnelle Rekonstruktion wird durch den *Cooley-Tukey fast Fourier transform* Algorithmus sowie der Summation einzelner Fourier Komponenten des Integranden erreicht, welche durch einen Algorithmus von *Candel* ausgewählt werden.^[101,102]

Da $f(x)$ eine fehlerfreie Projektion einer realwertigen zylindersymmetrischen Newtonsphäre mit dem Mittelpunkt $x = 0$ ist, muss dessen Fourier-Transformation $F\{f(x)\}$ ebenfalls eine realwertige, gerade Funktion sein. Bei der zeilenweisen Rekonstruktion ermöglicht es diese Eigenschaft, die korrekte Zentrierung des experimentellen Images bezüglich der Symmetrieachse zu überprüfen. So können geringere Abweichungen von der benötigten Symmetrie erkannt und korrigiert werden. Ein weiterer Vorteil der Hankel-Transformation gegenüber der inversen Abel-Transformation ist eine Reduktion des Rauschens. Auch wenn das Rauschen insgesamt verringert wird, verstärkt die verwendete Bessel-Funktion, welche nahe dem Bildmittelpunkt stark oszilliert, das Rauschen entlang einer senkrechten Linie durch das Zentrum des rekonstruierten Bildes. Dies erschwert die Auswertung der Winkelverteilung der Fragmente insbesondere dann, wenn diese ihr Intensitätsmaximum nahe dem verrauschten Bereich haben.

Bei Experimenten ist ein schlechtes Signal-zu-Rausch Verhältnis oftmals eine große Hürde. Wie bereits erwähnt, wird das im Image enthaltene Rauschen durch die inverse Abel-Transformation verstärkt. Ein modernerer Ansatz, das Signal-zu-Rausch Verhältnis bei der Rekonstruktion zu verbessern, wurde von *Dribinski* und *Reisler* entwickelt.^[95] Der BASEX-Methode (BASis Set EXpansion) liegt die Expansion des experimentell zugänglichen Bildes auf einen Satz an Basisfunktionen zugrunde, welche aus Projektionen bekannter, gut vorhersagbarer Gauß-ähnlicher Funktionen bestehen. Aus den Expansionskoeffizienten lassen sich die Informationen erhalten, welche für die Rekonstruktion der dreidimensionalen Geschwindigkeitsverteilung notwendigen sind. Die zu rekonstruierende

dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung wird durch eine, von zwei Variablen abhängige, Funktion $I = I(r, z)$ beschrieben, wobei die z -Achse der Symmetrieachse entspricht. Eine Projektion diese Funktion auf die Detektorebene (x, z) , kann am besten durch das Abel Integral beschrieben werden:

$$P(x, z) = 2 \int_{|x|}^{\infty} \frac{rI(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.2.10)$$

Diese Projektionsfunktion entspricht dem im Experiment von der CCD-Kamera aufgenommenen Image. Der CCD-Chip speichert das Bild mit einer Größe von $N_x \times N_z$ Pixeln in einer Matrix, woraus sich die digitalisierte Projektionsfunktion \mathbf{P} bestimmen lässt.

$$\mathbf{P}_{ij} = 2 \int h(x - x_i, z - z_i) dx dz \int_{|x|}^{\infty} \frac{rI(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.2.11)$$

$h(x, z)$ definiert eine von den Eigenschaften des CCD-Chips abhängige Instrumentenfunktion. Für ein leichteres Verständnis sind alle vorkommenden Matrizen hervorgehoben. Die Rekonstruktion der Newtonsphäre erfolgt im BASEX-Verfahren nun über die Projektionsfunktion \mathbf{P} , welche durch eine Basis an bekannten Projektionsfunktionen expandiert wird. Nimmt man einen Satz an Basisfunktionen $\{f_k(r, z)\}$, mit $(k = 0, \dots, K - 1)$, und ihrem entsprechenden Projektionsbasissatz $\{\mathbf{G}_k\}$, stehen diese in folgender Beziehung:

$$\mathbf{G}_{kij} = 2 \int h(x - x_i, z - z_i) dx dz \int_{|x|}^{\infty} \frac{rf_k(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.2.12)$$

Wird der Basissatz so gewählt, dass er eine vollständige Repräsentation von \mathbf{P} ist, können die dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung ebenso wie ihre zweidimensionale Projektion als Expansionen innerhalb des Basissatzes, unter Verwendung derselben Expansionskoeffizienten, beschrieben werden:

$$I(r, z) = \sum_{k=0}^{K-1} C_k f_k(r, z) \quad (2.2.13)$$

$$\mathbf{P}_{ij} = \sum_{k=0}^{K-1} C_k \mathbf{G}_{kij} \quad (2.2.14)$$

Glg. 2.2.14 kann in einer vereinfachten Matrixschreibweise dargestellt werden. $\mathbf{P} = \mathbf{C}\mathbf{G}$, mit dem Expansionskoeffizientenvektor $\mathbf{C} = (C_0, \dots, C_{K-1})$ und der Matrix der Projektionsbasis $\mathbf{G} = (\mathbf{G}_0, \dots, \mathbf{G}_{K-1})^T$. Die *Tikhonov* Regularisierungsmethode ermöglicht ein schnelles Berechnen der Expansionskoeffizienten:^[103]

$$\mathbf{C} = \mathbf{P}\mathbf{G}^T(\mathbf{G}\mathbf{G}^T + q^2\mathbf{I})^{-1} \quad (2.2.15)$$

I beschreibt hierbei die Einheitsmatrix und q den Regularisierungsparameter. Die Anzahl an Basisfunktionen, K , sollte so gewählt werden, dass sie gleich der Anzahl an Datenpunkten, $N_x \times N_z$, ist. In den durchgeführten Experimenten betrug eine typische Bildgröße 800 x 800 Pixel. Man bräuchte dementsprechend $6.4 \cdot 10^5$ Basisfunktionen, was eine Inversion bei derart vielen Basisfunktionen numerisch äußerst schwierig macht. Allerdings kann man dieses Problem durch eine Variablentrennung umgehen:

$$I(r, z) = \sum_{k=0}^{K_x-1} \sum_{m=0}^{K_z-1} C_{km} \rho_k(r) \zeta_m(z) \quad (2.2.16)$$

$$\mathbf{P}_{ij} = \sum_{k=0}^{K_x-1} \sum_{m=0}^{K_z-1} \mathbf{C}_{km} \mathbf{X}_{ki} \mathbf{Z}_{mj} \quad (2.2.17)$$

In Matrixschreibweise lautet Glg. 2.2.17 $\mathbf{P} = \mathbf{X}^T \mathbf{C} \mathbf{Z}$ mit:

$$\mathbf{X}_{ki} = 2 \int h_x(x - x_i) dx \int_{|x|}^{\infty} \frac{r \rho_k(r)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.2.18)$$

$$\mathbf{Z}_{mj} = \int h_z(z - z_j) \zeta_m(z) dz \quad (2.2.19)$$

h_x und h_z beschreiben die Instrumentalfunktion und $\rho_k(r)$ und $\zeta_m(z)$ die Basissätze. Die Instrumentalfunktion wird als $h_x(x) = \delta(x)$ (analog für h_z) angenommen. Optimale Basissätze $\{\rho_k(r)\}$ und $\{\zeta_m(z)\}$ zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Projektionsfunktion analytisch ausgedrückt werden kann und dass jede Projektionsmatrix in dieser Basis expandiert werden kann. Die in BASEX verwendeten radialen Basisfunktionen genügen diesen beiden Bedingungen:

$$\rho_k(r) = \left(\frac{e}{k^2}\right)^{k^2} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{2k^2} \exp\left[-\left(\frac{r}{\sigma}\right)^2\right] \quad (2.2.20)$$

mit $k = (0, \dots, K_x - 1)$, $K_x \leq \frac{(N_x+1)}{2}$, und σ als Abstand zwischen den Pixeln. Die Basisfunktionen haben ihr Maximum bei $r = k\sigma$ und sind für genügend große k praktisch ununterscheidbar von Gauß-Funktionen, da $\rho_k(r) \approx \exp\left[-2\left(\frac{r}{\sigma-k}\right)^2\right]$ ist. Setzt man Glg. 2.2.20 sowie die Instrumentalfunktion in Glg. 2.2.18 ein, lässt sich \mathbf{X} exakt lösen:

$$\mathbf{X}_{ki} = 2\sigma \rho_k(x_i) \left[1 + \sum_{l=1}^{k^2} \left(\frac{x_i}{\sigma}\right)^{-2l} \prod_{m=1}^l \frac{(k^2 + 1 - m)(m - \frac{1}{2})}{m}\right] \quad (2.2.21)$$

Die Basisfunktionen entlang der z -Achse werden so gewählt, dass sie mit den radialen Basisfunktionen übereinstimmen, dass also gilt $\zeta_m(z) = \rho_m(z)$. Bei ebenfalls gleicher Instrumentalfunktion vereinfacht sich \mathbf{Z} zu:

$$\mathbf{Z}_{mj} = \rho_m(z_j) \quad (2.2.22)$$

für $m = (0, \dots, K_z - 1)$, $K_z \leq \frac{(N_z-1)}{2}$. Durch die Variablentrennung wird die Basissatzgröße also auf ein Produkt aus Basissätzen mit der Größe $K_x \times K_z$ reduziert.

Ein Beispiel für eine 1001 x 1001 Datenpunkte große Matrix verdeutlicht den geringeren Rechenaufwand, der nötig ist, um die Projektionsmatrix zu berechnen. Ohne Variablentrennung wären 1001 x 1001, also rund 10^6 Basissätze notwendig. Durch die ausgeführte Variablentrennungen kann die Projektionsmatrix mit $K_x = K_z = 251$, also rund $6.3 \cdot 10^4$ Basissätzen berechnet werden.^[33]

Durch $\mathbf{C} = \mathbf{A}\mathbf{P}\mathbf{B}$, mit $\mathbf{A} = (\mathbf{X}\mathbf{X}^T + q_1^2\mathbf{I})^{-1}\mathbf{X}$ und $\mathbf{B} = \mathbf{Z}^T(\mathbf{Z}\mathbf{Z}^T + q_2^2\mathbf{I})^{-1}$, lassen sich die Expansionskoeffizienten berechnen. An dieser Stelle zeigt sich ein weiterer Vorteil der Rekonstruktion mittels BASEX. Aufgrund ihrer Unabhängigkeit von der experimentellen Projektionsmatrix \mathbf{P} können \mathbf{A} und \mathbf{B} , nachdem sie einmal berechnet wurden, für unterschiedlichste experimentelle Images verwendet werden. Somit lassen sich die Expansionskoeffizienten \mathbf{C} relativ schnell durch einfache Matrixmultiplikation erhalten. Die Geschwindigkeitsverteilung $P(\nu)$ lässt sich folglich aus einem aufgenommenem Image und den Expansionskoeffizienten nach folgender Gleichung erhalten:

$$P(\nu) = \frac{1}{(P(\nu))_{max}} \sum_{k=0}^{K_x-1} \sum_{m=0}^{K_z-1} C_{km} b_{km} \left(\frac{e}{k^2 + m^2} \right)^{k^2+m^2} \nu^{2(k^2+m^2+1)} e^{-\nu^2} \quad (2.2.23)$$

mit

$$b_{km} = \left[\frac{(k^2 + m^2)^{k^2+m^2}}{(k^2)^{k^2} (m^2)^{m^2}} \right] \int_{-1}^1 (1 - \tau^2)^{k^2} (\tau^2)^{m^2} d\tau \quad (2.2.24)$$

Das Signal-zu-Rausch Verhältnis der durch die BASEX-Methode rekonstruierten Images ist merklich besser, als das Signal-zu-Rausch Verhältnis der durch inverse Abel-Transformation rekonstruierten Images. Allerdings zeigt sich bei der BASEX-Methode, wie auch schon bei der Hankel-Transformation, ein kumuliertes Rauschen entlang einer senkrechten Linie durch den Bildmittelpunkt. Auch hier wird die Auswertung der Winkelverteilung nahe dieser Störung erschwert.

pBASEX (polarized BASIS Set EXpansion) von *Garcia et al.* stellt eine Weiterentwicklung der BASEX-Methode dar,^[104] in der die verwendeten Gleichungen in einem Polarkoordinatensystem gelöst werden. Die Idee bei diesem Ansatz ist, dass die Winkel-

verteilung von Photofragmenten, relativ zur Polarisation des Dissoziationslasers, als eine Expansion in Legendre Polynomen ausgedrückt werden können. Die Geschwindigkeitsverteilung kann mit Glg. 2.2.25 beschrieben werden:

$$\mathbf{F}(R, \theta) = \sum_{k=0}^{k=k_{max}} \sum_{l=0}^{l=l_{max}} c_{kl} f_{kl}(R, \theta) \quad (2.2.25)$$

wobei f_{kl} definiert ist als:

$$f_{kl}(R, \theta) = \exp \left\{ -(R - R_k)^2 / \sigma \right\} P_l(\cos \theta) \quad (2.2.26)$$

R_n beschreibt das Zentrum der n -ten Gauß-Funktion, P_l das Legendrepolynom l -ter Ordnung, σ die Breite der Gauß-Funktionen und θ den Winkel in Abhängigkeit von der Polarisationsebene des Lasers. Die zur Rekonstruktion notwendigen Expansionskoeffizienten werden analog zur BASEX-Methode ermittelt.

Polarkoordinaten ermöglichen, zumindest in der Theorie, dass im Image enthaltene Rauschen auf einen einzelnen Pixel im Bildmittelpunkt zu fokussieren. Es ist nun möglich, die Winkelverteilung der Fragmente über den gesamten Bereich auszuwerten. Ein weiterer Vorteil der pBASEX-Methode, ist die Geschwindigkeit der Rekonstruktion. Des Weiteren ist pBASEX auf viele Problemstellungen anwendbar. So ist durch die intrinsische Verwendung von Polarkoordinaten eine effiziente Rekonstruktion bei Experimenten mit chiralen Molekülen und zirkular polarisiertem Licht möglich. Alle anderen hier erwähnten Rekonstruktionsmethoden würden das vorhandene Rauschen verstärken.^[104] Aus den aufgeführten Gründen wurden sämtliche Rekonstruktionen in dieser Arbeit, sofern nicht anders gekennzeichnet, mittels pBASEX durchgeführt.

Da auch pBASEX auf der inversen Abel-Transformation beruht, gibt es Anstrengungen, diese mit anderen Methoden zu kombinieren, um die Rekonstruktion der ursprünglichen Geschwindigkeitsverteilung zu verbessern. So verbanden *Renth et al.*^[105] die von *Vracking*^[106] vorgeschlagene iterative Methode mit dem Konzept der Basissatzexpansion, unter Berücksichtigung einer exakten poissonischen Statistik. *Roberts et al.* kombinierten das *onion peeling* Verfahren mit dem Grundgedanken der pBASEX-Methode.^[107] Eine BASEX Rekonstruktion mittels eindimensionaler Basisfunktionen wurde von *Gerber et al.* vorgeschlagen.^[108]

2.2.3.2. Maximum entropy Methode

Ein neuartiger Ansatz ist die *maximum entropy* Methode, bei der weder inverse Abel-Transformation, Glättung, Interpolation noch Approximationen durch Fitfunktionen angewendet werden.^[85] Diese durch Wahrscheinlichkeitstheorie gerechtfertigte Methode, findet die zweidimensionale Geschwindigkeitsverteilung \mathbf{F} (entspricht $s(r)$ in Glg. 2.2.5),

welche durch Abel-Transformation das Image **A** (entspricht $f(x)$ in Glg. 2.2.4) liefert, das am besten mit den experimentellen Daten **D** (entspricht $p(x, z)$ in Glg. 2.2.1) übereinstimmt. Hierbei werden einzig die Informationen aus dem experimentellen Image verwendet, die einer korrekten Poissonschen Verteilung entsprechen. Dabei wird die *maximum entropy* Methode zur iterativen Rekonstruktion verwendet.^[109,110] Ein vereinfachtes Schema der Methode ist in Abb. 2.8 dargestellt.

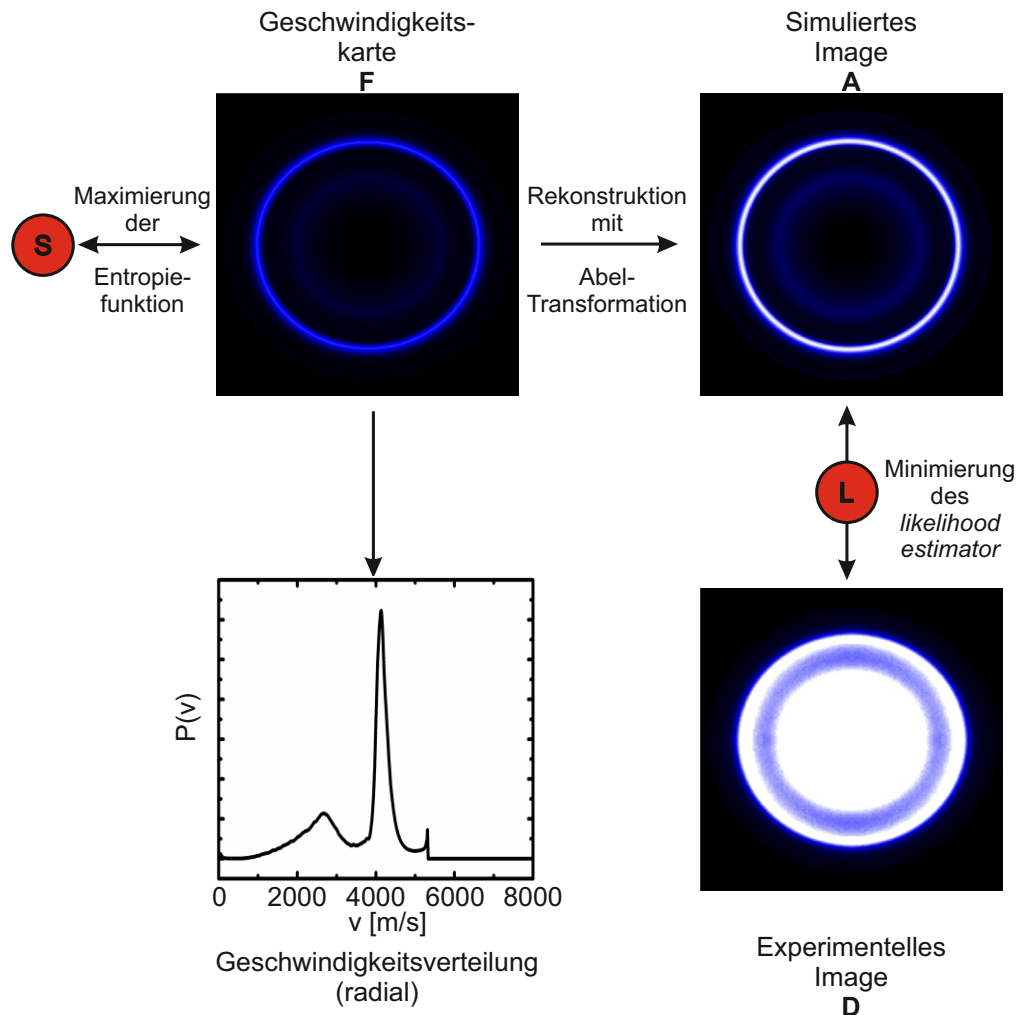


Abbildung 2.8.: Das Schema zeigt eine vereinfachte Funktionsweise der *maximum entropy* Methode. Dabei wird das experimentell erhaltene Image mit einem, aus einer angenommenen Geschwindigkeitskarte erhaltenem, simuliertem Image verglichen. Der Wahrscheinlichkeitsabschätzer L wird iterativ minimiert und die Entropiefunktion S maximiert, bis ein Konvergenzkriterium erreicht ist. Aus der simulierten Geschwindigkeitskarte kann die radiale Geschwindigkeitsverteilung erhalten werden.

Im Folgendem soll das Konzept der *maximum entropy* Methode näher erläutert werden. Alle Elemente der zweidimensionalen Geschwindigkeitsverteilung \mathbf{F} werden als Variationsparameter angenommen, mit dem Ziel, die bestmögliche Übereinstimmung mit den experimentellen Daten \mathbf{D} zu erhalten. Hierbei wird die Wahrscheinlichkeit von \mathbf{F} in Bezug auf \mathbf{D} , $\Pr(F | D)$, maximiert. $\Pr(F | D)$ kann als bayessche Gleichung ausgedrückt werden:

$$\Pr(F | D) = \frac{\Pr(D | F) \Pr(F)}{\Pr(D)} \quad (2.2.27)$$

wobei die *a priori* Wahrscheinlichkeit der experimentellen Daten, $\Pr(D)$, für einen gegebenen Datensatz und ein angenommenes Modell konstant ist. Da Wahrscheinlichkeiten zwingend positive Werte sein müssen, lassen sich die Wahrscheinlichkeiten im Zähler von Glg. 2.2.27 wie folgt umschreiben:

$$\Pr(D | F) = \frac{1}{Z_L} \exp(-L) \quad (2.2.28)$$

$$\Pr(F) = \exp(\alpha S) \quad (2.2.29)$$

mit Z_L als Normalisierungskonstante, L als Wahrscheinlichkeitsabschätzer (engl. *likelihood estimator*), α als Proportionalitätskonstante und S als Entropiefunktion. Die Wahrscheinlichkeit der Funktion $\Pr(D | F)$ zu maximieren, ist gleichbedeutend mit der Minimierung des Wahrscheinlichkeitsabschätzers L . Dieser misst die Übereinstimmung der simulierten Daten \mathbf{A} , welche aus der zweidimensionalen Geschwindigkeitsverteilung \mathbf{F} erhalten werden, mit den experimentellen Daten \mathbf{D} . In der Praxis wird L solange minimiert, bis er unterhalb eines Schwellenwerts L_0 sinkt. Nimmt man für die auftreffenden Signale auf dem Phosphorschirm das Modell des gaußschen Rauschens an, folgt für L_G :

$$L_G = \frac{1}{2} \sum_{J=1}^{N_D} \left(\frac{A_J - D_J}{\sigma_J} \right)^2 = \frac{1}{2} \chi^2 \quad (2.2.30)$$

wobei N_D der Anzahl der Datenpunkte von \mathbf{D} , σ_J der Standardabweichung am Punkt J , χ der Wurzel aus der Summe der Fehlerquadrate und J der Indexfunktion $J(i, j)$, welche auf die einzelnen Elemente von \mathbf{D} verweist, entspricht. Die Anzahl der vorhandenen Variablen, also der Elemente von \mathbf{F} , ist identisch mit der Anzahl an Datenpunkten \mathbf{D} , an die \mathbf{F} angeglichen werden soll. Deshalb existieren viele Geschwindigkeitsverteilungen, die einen Wert für L erzeugen, der unter einer festgelegten Schwelle L_0 liegt. Um die wahrscheinlichste Geschwindigkeitsverteilung zu erhalten, muss die *a priori* Wahrscheinlichkeit von $\Pr(F)$ maximiert werden. Dies kann wie in Glg. 2.2.29 dargestellt, durch Maximieren der Entropiefunktion S erreicht werden. Für eine ausschließlich aus positiven Werten bestehende zweidimensionale Geschwindigkeitsverteilung \mathbf{F} , besteht für S folgender formaler Zusammenhang:

$$S = - \sum_{J=1}^{N_F} F_J \ln\left(\frac{F_J}{eB_j}\right) \quad (2.2.31)$$

mit B_J als Standardverteilung, bevor F_J mit experimentellen Daten verglichen wurde. $-S$ ist ein Maß für die in \mathbf{F} enthaltenen Informationen. Eine Maximierung von $\Pr(F | D)$ ist gleichbedeutend mit der Minimierung von: $G = L - \alpha S$ durch Variation der Elemente von \mathbf{F} . Allerdings ist ein optimaler Wert für die Proportionalitätskonstante α nicht von Anfang an bekannt. Durch einen Ansatz von *Skilling* und *Gull* kann das explizite Berechnen von α umgangen werden.^[111]

Zwei unterschiedliche Programme, die eine *maximum entropy* Rekonstruktion durchführen, sind von *Dick* vorgestellt worden.^[85] Zum einen *MEVIR* (*maximum entropy velocity image reconstruction*), bei dem die vollständige zweidimensionale Geschwindigkeitsverteilung als Variationsparameter, wie bereits erläutert, verwendet wird. Abb. 2.9 zeigt das Rekonstruktionsschema.

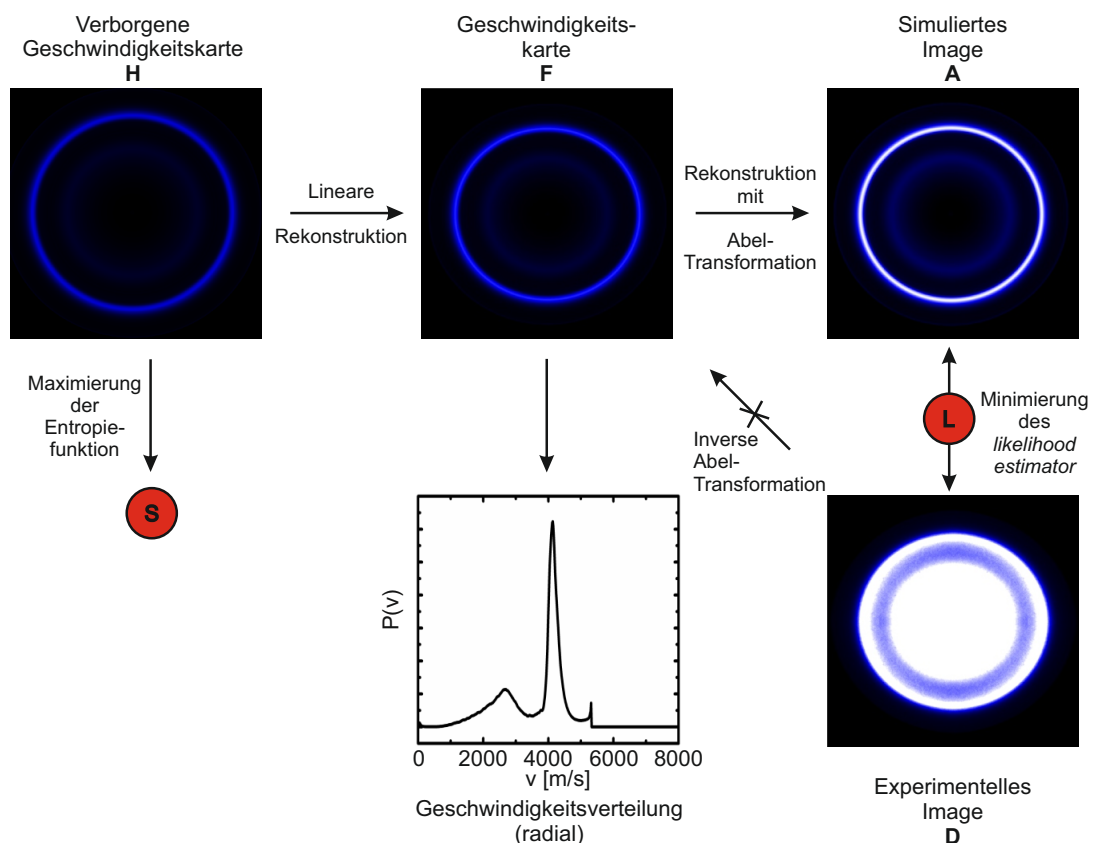


Abbildung 2.9.: In der Abbildung ist eine Übersicht über die von *MEVIR* durchgeführten Schritte zur Rekonstruktion der Newtonsphäre eines experimentellen Images gezeigt. Abb. nach^[85]

Die in Glg. 2.2.31 eingeführte Entropiefunktion ignoriert die mögliche Korrelation zwischen benachbarten Elementen in \mathbf{F} . Um diesen offensichtlich existierenden Zusammenhang zu berücksichtigen, wird die so genannte versteckte Geschwindigkeitskarte \mathbf{H} (*hidden map*) eingeführt.^[112] \mathbf{H} kann durch eine Faltung in \mathbf{F} transformiert werden. Dies kann mehrmals wiederholt werden und ersetzt den Wert eines Elements von \mathbf{F} ($\hat{=}$ Pixel) mit einem gewichteten Mittel von diesem Element und seinen acht direkten Nachbarn. Die Entropiefunktion wird hierbei anhand von \mathbf{H} maximiert.

Als Ergebnis dieser Rekonstruktion wird die zweidimensionale Geschwindigkeitskarte \mathbf{F} erhalten, welche einem Schnitt durch den Mittelpunkt der ursprünglichen dreidimensionalen Newtonsphäre entspricht.

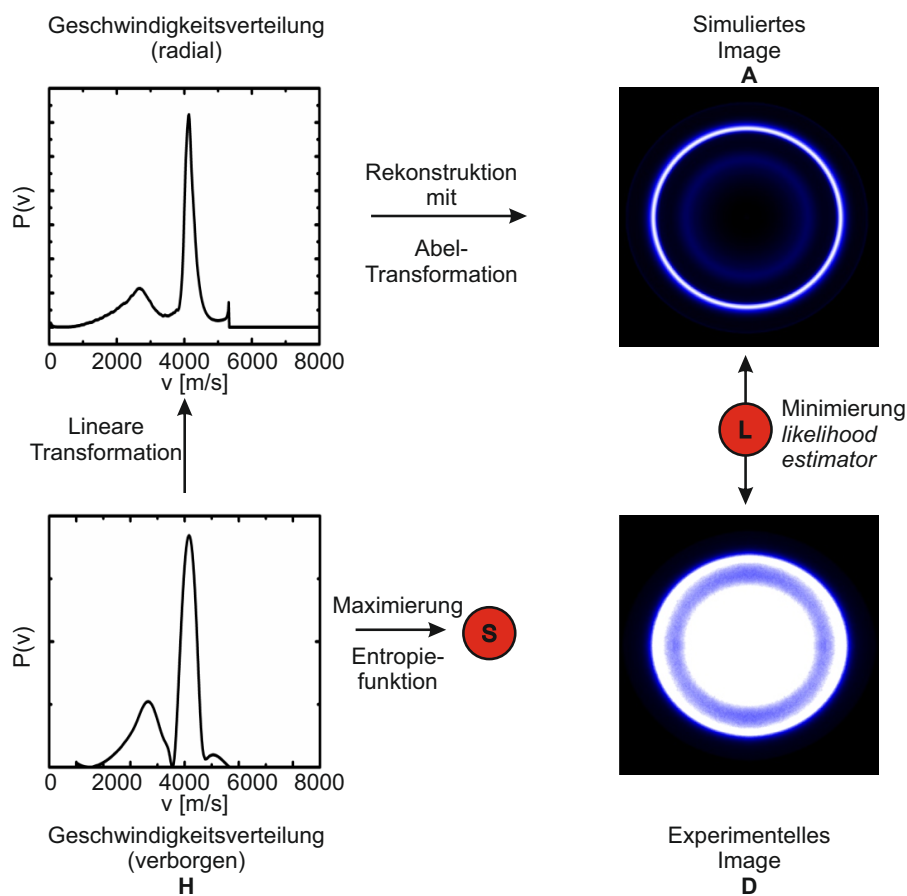


Abbildung 2.10.: Im Schema ist das Vorgehen von *MEVELER* dargestellt. Im Gegensatz zum *MEVIR* Programm wird keine Geschwindigkeitskarte (2D), sondern eine Geschwindigkeitsverteilung (1D) zum Aufbau des simulierten Images verwendet. Abb. nach^[85]

Zum anderen wurde das Programm *MEVELER* (*maximum entropy velocity Legendre reconstruction*) veröffentlicht. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Winkelabhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung durch einige wenige Legendre Polynome expandiert

werden kann. Somit können die Variationsparameter deutlich reduziert werden. Die zweidimensionale Geschwindigkeitskarte \mathbf{F} wird bei diesem Ansatz durch die winkelabhängige eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung in Legendre Polynomen ersetzt. Auch hier wird \mathbf{F} wiederum durch eine Transformation aus einer versteckten Geschwindigkeitsverteilung \mathbf{H} erhalten. Die Entropiefunktion wird, wie im *MEVIR* Programm, anhand von \mathbf{H} maximiert. Das Rekonstruktionsschema ist in Abb. 2.10 veranschaulicht.

Da sowohl in der pBASEX als auch in der *MEVELER* Rekonstruktion Legendre Polynome zum Einsatz kommen, werden die Rekonstruktionsergebnisse der beiden Methoden im Kapitel 8 für ausgewählte Moleküle verglichen.

2.3. Generierung reaktiver Spezies

Für die Spektroskopie reaktiver Intermediate ist eine kontrollierte Generierung, ebenso wie ein isoliertes Vorliegen dieser notwendig.

Um reaktive Intermediate gezielt zu erzeugen, ist neben der verwendeten Technik auch die Wahl des Vorläufermoleküls entscheidend. Vorläufermoleküle besitzen eine Sollbruchstelle, an der das Molekül in die gewünschten Fragmente gespalten wird. Typische Sollbruchstellen stellen dabei die schwachen Kohlenstoff-Halogen-Bindungen dar. Auch stabile Bindungen lassen sich selektiv brechen, wenn die Fragmentbildung thermodynamisch begünstigt ist. Als Beispiele seien hier, wie in Abb. 2.11 veranschaulicht, Kohlenstoffdioxid (vgl. Kap. 4), Chlorwasserstoff (vgl. Kap. 5.2), Benzol (vgl. Kap. 5.3), Stickstoff (vgl. Kap. 6.4) sowie Stickstoffmonoxid und Formaldehyd (vgl. Kap. 6.2) erwähnt.

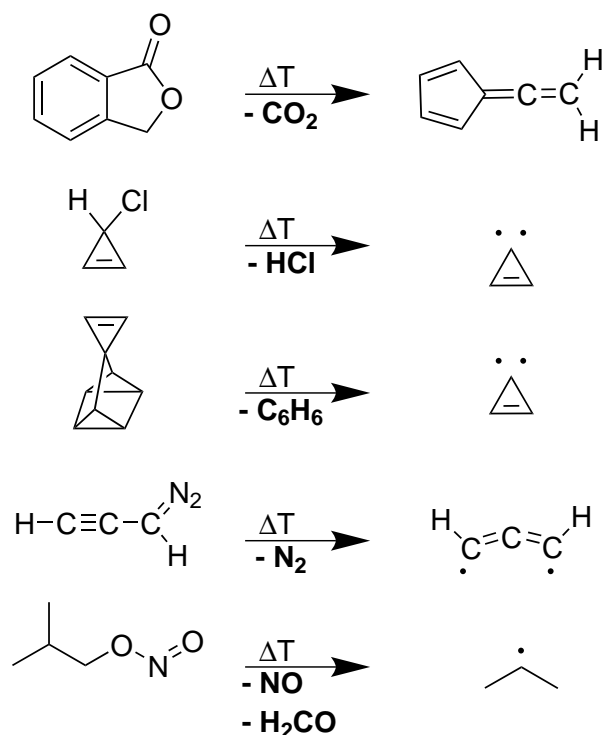


Abbildung 2.11.: Die Abbildung zeigt unterschiedliche Wege, reaktiver Intermediate durch Pyrolyse geeigneter Vorläufer zu generieren.

Es existieren verschiedene Techniken, um reaktiven Intermediate zu erzeugen. Bei der Fluorabstraktion nutzt man die große Standardbildungsenthalpie der Fluor-Wasserstoffbindung aus. In einem Reaktor werden Fluoratom durch eine elektrische Entladung aus Fluorgas erzeugt. Diese abstrahieren ein Wasserstoffatom vom Vorläufermolekül und erzeugen so das Radikal. Da es sich hierbei um keine selektive Reaktion handelt, ist die Fluorabstraktion nur dann einsetzbar, wenn im Vorläufermolekül alle Wasserstoffatome

äquivalent sind.^[1] Mit dieser Technik wurden die für die Chemie der Troposphäre wichtigen Radikale O_2H ^[113] und NO_3 ^[114] erzeugt. Eine Kopplung mit der Molekularstrahltechnik, welche im Anschluss diskutiert wird, ist bisher nicht möglich.^[1]

Die elektrische Entladung ist eine Methode reaktive Intermediate zu erzeugen, welche auf jedes Vorläufermolekül anwendbar und mit der Molekularstrahltechnik kombinierbar ist. Hierfür werden zwei, durch Keramikisolatoren voneinander getrennte, Elektroden im Vakuum verwendet. Treten Moleküle in den Zwischenraum, wird ein Kurzschluss erzeugt und eine Entladung findet statt. Diese Methode ist ebenfalls unselektiv, weshalb viele unerwünschte Fragmente entstehen.^[1] Andererseits sind auf diese Weise auch thermodynamisch ungünstige Intermediate zugänglich. Da die elektrische Entladung ein Plasma mit niedriger Temperatur darstellt, eignet sich diese Technik, um relevante Moleküle für die Chemie in Plasmen zu untersuchen. Mit dieser Methode wurden unter anderem Halogen enthaltende Spezies^[115-118] sowie die für die Astrochemie wichtigen Polyine^[119-121] hergestellt und untersucht. Weitere Möglichkeiten, reaktive Intermediate herzustellen, sind die Pyrolyse- und die Photolysetechnik. Auf beide wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

Um zu verhindern, dass die erzeugten Radikale direkt weiterreagieren, bedient man sich unterschiedlicher Verfahren. Zum einen besteht die Möglichkeit, die gebildeten Radikale in einer Matrix aus Xenon, Argon, Neon oder Stickstoff bei tiefen Temperaturen zu isolieren. Hierbei handelt es sich um die älteste Technik, Radikale zu untersuchen.^[122] Nachteile dieser Technik sind der Verlust der Rotationsauflösung durch Wechselwirkungen der Radikale mit der Matrix, Verlust der Massenselektivität und Verschiebung der Absorptionsbanden.^[123] Zum anderen besteht die Möglichkeit, Radikale in Helium-Nanodroplets einzuschließen, um sie zu studieren, was allerdings eines enorm großen technischen Aufwands bedarf.^[124]

In den durchgeführten Experimenten wurde die Molekularstrahltechnik verwendet, um Radikale isoliert in der Gasphase untersuchen zu können.^[29] Dabei werden die Radikalvorläufer durch ein Trägergas verdünnt und adiabatisch ins Hochvakuum (ca. 10^{-5} mbar) expandiert. Die Expansion erfolgt über ein Magnetventil, weshalb man von einem gepulsten Molekularstrahl spricht. Dabei werden die Moleküle auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Die pyrolytisch oder photolytisch erzeugten Radikale stoßen mit den Edelgasatomen zusammen und wandeln ihre innere Energie in gerichtete Translationsenergie um. Diese Abkühlung ist so effizient, dass nur noch wenige rovibronische Zustände besetzt sind. Durch die gerichtete Bewegung wird die Dopplerverbreiterung der erzeugten Radikale minimiert und die Linienbreite verringert. Außerdem liegen die reaktiven Intermediate im Molekularstrahl so verdünnt vor, dass Rekombinationsreaktionen unwahrscheinlich sind. Allerdings verringert sich die Signalintensität durch Verdünnungseffekte. Der sich mit Überschallgeschwindigkeit ausbreitende Molekularstrahl kann überexpandieren, da der Umgebungsdruck in der Vakuumapparatur höher als der Druck im Molekularstrahl

ist. Dabei bilden sich Schockwellen an den Rändern des Molekularstrahls (*barrel shock*), wodurch die Temperatur der sich dort befindlichen Moleküle erneut angehoben wird.² [29]

Diese erneut aufgeheizten Moleküle werden durch einen *skimmer*, ein Kegelmantel aus Nickel mit einem ca. 2 mm kleinen Loch an der Spitze, vor dem Eintritt in die Hauptkammer abgefangen. Außerdem verringert der *skimmer* die thermische Bewegung senkrecht zur Molekularstrahlachse, was als geometrische Kühlung bezeichnet wird.^[30] Die Moleküle, welche den *skimmer* passieren, haben im Wesentlichen nur noch einen Geschwindigkeitsvektor entlang der Molekularstrahlachse. Abb. 2.12 soll den Effekt des *skimmers* verdeutlichen.

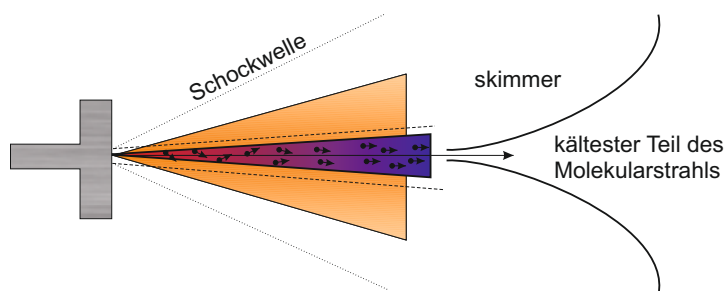


Abbildung 2.12.: Die Abbildung veranschaulicht die geometrische Kühlung der reaktiven Intermediate im Molekularstrahl durch einen *skimmer*. Abb. nach^[40]

Mit den im Rahmen der Masterarbeit durchgeführten Experimenten am Phenol wurde die Rotationstemperatur im Molekularstrahl auf 10 ± 2 K bestimmt.^[41] Unter pyrolytischen Bedingungen erfolgt jedoch eine deutlich geringere Kühlung. So bestimmten *Blush et al.* bei gepulstem Molekularstrahl für das Allylradikal eine Rotationstemperatur von 150 K.^[125]

In den durchgeführten VMI-Experimenten ist die Molekularstrahltechnik besonders wichtig, da der Geschwindigkeitsvektor der reaktiven Intermediate senkrecht zur Flugachse möglichst gering gehalten werden muss.^[55,75]

2.3.1. Pyrolysetechnik

Bei der Pyrolysetechnik werden Radikale thermisch aus geeigneten Vorläufern erzeugt. In frühen Experimenten wurden gasförmige Radikalvorläufer unter geringem Druck und effusiven Bedingungen durch ein beheiztes Rohr in die Vakuumapparatur gebracht.^[126,127] Die Radikale lagen dabei in hoher Konzentration vor, weshalb Nebenreaktionen wie die Radikal-Radikal-Rekombination oder die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten unumgänglich waren. Dies konnte durch den Einsatz der so genannten *flash pyrolysis* behoben werden.^[128] Hierbei wird ein hoher Trägergasdruck angelegt und die Pyrolyse mit

²An dieser Stelle sei angemerkt, dass alle Simulationen von einem kontinuierlichen Molekularstrahl ausgehen.

der Molekularstrahltechnik kombiniert. Eine derartige Pyrolysequelle ist in Abb. 3.4 in Kap. 3.1.1 dargestellt. Um das Pulsventil bei hohen Pyrolysetemperaturen stabil zu halten, wurde eine Wasserkühlung angefügt, die im ursprünglichen Design nicht enthalten war.^[129,130] Unter den beschriebenen Bedingungen kann ein schneller Gasfluss erreicht werden, wodurch es nur zu kurzen Kontaktzeiten (unter 100 μs) mit dem aufgeheizten Siliciumcarbid (SiC) Röhrchen kommt. Somit können Nebenreaktionen minimiert werden.^[131] Bei diesem Prozess kann das SiC Rohr auch als chemischer Mikro-Reaktor angesehen werden, in dem Reaktionen bei hohen Temperaturen gezielt untersucht werden können.^[132] Die *flash pyrolysis* ermöglichte es, eine Vielzahl an Radikalen zu untersuchen, darunter Alkylradikale,^[133,134] ungesättigte Radikale mit konjugiertem π -System wie C_3H_3 ,^[42] das Vinylradikal C_2H_3 ,^[135] Diazirine,^[136] und Chlorphenylcarbene,^[137] um nur einige Wenige zu nennen. Auch alternative Pyrolysequellen werden inzwischen eingesetzt. Dabei wird im Wesentlichen das SiC Rohr durch ein Keramikrohr,^[138] oder durch ein Aluminiumrohr ersetzt.^[139] Des Weiteren existiert ein Design, bei dem die Kontaktzeit zwischen Radikalvorläufer und geheizter Wand gezielt auf etwa 1 ms erhöht wurde.^[140] Hierbei passieren die Vorläufermoleküle erst das geheizte Rohr und werden anschließend kontinuierlich ins Vakuum expandiert. Durch die kontinuierliche Expansion sind schmalbandige CW-Laser einsetzbar, um hochaufgelöste Spektroskopie zu betreiben.

2.3.2. Photolysetechnik

Bei der Photolysetechnik werden die Vorläufermoleküle durch einen geeigneten Laserpuls dissoziiert und generieren dabei das gewünschte Radikal sowie dessen Gegenfragment. Hierbei wird typischerweise die vierte Harmonische eines Nd:YAG Lasers bei 266 nm oder die Emission eines ArF Excimer Lasers bei 193 nm verwendet.^[141] Um Radikale effizient durch Photolyse zu erzeugen, muss der Radikalvorläufer in einen repulsiven elektronischen Zustand angeregt werden. Geeignete Vorläufer besitzen ein Halogenatom (Brom oder Iod) oder eine CH_2NO_2 Gruppe, da diese im UV-Bereich in einen dissoziativen Zustand angeregt werden können. Ein großer Vorteil dieser Technik ist, dass sie sehr einfach in ein bestehendes Molekularstrahl experiment integriert werden kann, indem der Laser einige Millimeter hinter die Pulsventildüse fokussiert wird.^[1] Die in das Vorläufermolekül eingebrachte Energie liegt meist deutlich über der Dissoziationsenergie, weshalb das gewünschte Radikal mit einer erheblichen kinetischen und inneren Energie entsteht. Diese kann im Molekularstrahl jedoch schnell abgeführt werden. Im Vergleich zu pyrolytisch erzeugten Radikalen haben photolytisch generierte Radikale eine geringere interne Energie, wenn sie die Ionisationsregion erreichen.^[141] Allerdings ist die Konversionseffizienz vom Vorläufermolekül zum Radikal bei der Pyrolyse höher als bei der Photolyse. In einem der ersten Photolyseexperimente wurde CH_2 aus Keten bei einer Photolysewellenlänge von 337 nm hergestellt.^[140]

2.4. Theorie

2.4.1. Quantenchemische Rechnungen

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) eignet sich, bei relativ geringem zeitlichem Aufwand, gut, um die Grundzustandsgeometrie der untersuchten Intermediate hinsichtlich ihrer Energie zu optimieren.^[142]

DFT basiert auf dem *Hohenberg-Kohn-Theorem*.^[142] Dieses besagt, dass der Grundzustand eines Systems mit N Elektronen durch die ortsabhängige Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ eindeutig bestimmt ist. Diese ist als Summe der Betragsquadrate der Einelektronen-Kohn-Sham-Orbitale ϕ_i definiert:^[143]

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i|^2 \quad (2.4.1)$$

ϕ_i sind Lösungen der Einelektronen-Kohn-Sham-Gleichung:^[143]

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = [\hat{T}_e + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} + \hat{E}_{xc}]\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.4.2)$$

mit dem Hamiltonoperator \hat{h}_{KS} , dem kinetischen Einelektronenenergieoperator \hat{T}_e , dem Kern-Elektronen-Wechselwirkungsoperator (entspricht Kern-Elektron-Anziehung) \hat{V}_{eK} , dem Elektron-Elektron Wechselwirkungsoperator (entspricht Coulombwechselwirkung) \hat{V}_{ee} , dem Austausch-Korrelationsoperator \hat{E}_{xc} und der Energie ϵ_i . Das Austausch-Korrelations-Potential E_{xc} stellt die exakte Behandlung des Vielelektronensystems sicher, wobei die genaue Form nicht bekannt ist. Um diese anzunähern, wurden Methoden wie die lokale Dichtenäherung (*local density approximation*, LDA), die Gradientennäherung (*generalised gradient approximation*, GGA) und Hybridmethoden entwickelt. LDA basiert auf dem Gedanken, dass die Elektronendichte, lokal betrachtet, homogen ist und mittels eines homogenen Elektronengases beschrieben werden kann. Demnach kann die Austausch-Korrelationsenergie wie folgt berechnet werden:^[143]

$$E_{xc} = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.4.3)$$

mit dem Austausch-Korrelationsterm $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r}$ und der Ladungsdichte $n(\vec{r})$ am Punkt \vec{r} . Bei der Gradientennäherung wird neben der Ladungsdichte $n(\vec{r})$ auch ihre Ableitung nach dem Ort berücksichtigt, was zu zusätzlichen Termen führt. In den Hybridmethoden werden Teile der Austauschenergie durch die Hartree-Fock-Methode bestimmt, während das Austausch-Korrelationspotential mittels DFT berechnet wird.

Bei den durchgeführten Rechnungen wurde das B3LYP-Funktional^[144] mit dem 6-311++G(d,p) Basissatz^[145] verwendet. Beide sind im verwendeten *Gaussian09* Programmpaket vorhanden.^[146] Bei B3LYP handelt es sich um eine Hybrid-Methode. Der

Austausch-Korrelationsterm wird dabei durch *Beckes*^[147] 3-Parameter-Austauschfunktional und der Korrelationsfunktion von *Lee, Yang* und *Parr*^[144] gebildet. Das Funktional skaliert mit der Anzahl der Atome in der dritten Potenz, wobei die optimierten Geometrien bzw. Energien auf MP2-Niveau (*Møller-Plesset perturbation theory*) sind.^[148] MP2 erfasst typischerweise 80-90 % der Korrelationsenergie.^[149] Um die optimale Geometrie zu bestimmen, wurden der GDIIIS-Algorithmus (*geometry optimization using direct inversion in the iterative subspace*), ein numerisches Integrationsgitter sowie enge Konvergenzkriterien (Int=UltraFine) verwendet.^[150]

Neben der Geometrieoptimierung wurden auch die Energien elektronisch angeregter Zustände berechnet. Hierbei wurde die *time-dependent* DFT Methode (TD-DFT) mit B3LYP-Funktional und 6-311++G(d,p) Basissatz verwendet. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich vorwiegend um Radikale und Carbene. Die Berechnung angeregter Zustände dieser offenschaligen Systeme ist anfällig für Spinkontamination, ausgelöst durch ungepaarte Elektronen in Dublett- bzw. Triplett-Zuständen. Um das selbstkonsistente Feld (*self consistent field*, SCF) zu lösen, werden Elektronen als zwei Sätze, α (spin up) und β (spin down), behandelt. Dabei ist es möglich, dass höhere Spinzustände mit der Grundzustandswellenfunktion mischen, was zu falschen molekularen Eigenschaften führen kann.^[148] Aus diesem Grund gibt der Erwartungswert für den totalen Spin $\langle S^2 \rangle$ Auskunft über die Güte der Rechnung. Dieser ist definiert als:^[148]

$$\langle S^2 \rangle = \frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right) \quad (2.4.4)$$

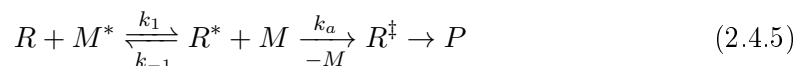
mit n als Anzahl der ungepaarten Elektronen. Nach Glg. 2.4.4 ergibt sich für Radikale im Dublett-Zustand ($n=1$) für $\langle S^2 \rangle = 0.75$. Dabei sind Rechnungen mit Abweichungen $\leq \pm 10\%$ noch als gut anzusehen.^[148]

2.4.2. RRKM-Theorie unimolekularer Reaktionen

Wie in späteren Kapiteln gezeigt wird, deaktivieren einige der angeregten Intermediate über IC in den rovibronisch hoch angeregten elektronischen Grundzustand. Aus diesem dissoziieren die Intermediate unter Bruch der C-H Bindung. Dabei werden experimentell bestimmte Dissoziationsraten mit theoretischen Dissoziationsraten verglichen, welche durch die RRKM-Theorie (*Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus*) vorhergesagt wurden.

Die RRKM-Theorie wurde zur Vorhersage von Reaktionsraten energiereicher Moleküle in der Gasphase als Funktion des Drucks (gleichbedeutend mit der Molekülkonzentration), der Temperatur, der Aktivierungsenergie und molekularen Eigenschaften entwickelt.^[151] Dabei basiert sie auf der *Lindemann-Hinshelwood*- sowie der RRK-Theorie (*Rice, Ramsperger, Kassel*).^[152] Für einen Bindungsbruch muss genügend Energie in der so genannten kritischen Mode, d.h. in der Schwingung die zur Dissoziation führt, angesammelt werden (RRK-Theorie). Je mehr Rotations- und Schwingungsfreiheitsgra-

de ein energiereiches Molekül hat, auf welche die überschüssige Energie verteilt werden kann, desto langsamer ist die Reaktion.^[153] Dies wird sowohl von RRK- als auch von der RRKM-Theorie berücksichtigt. *Marcus* erweiterte den in der RRK-Theorie angenommenen Mechanismus durch Postulat eines Übergangszustands:^[151,154]



wobei R dem Reaktant, M^* einem angeregten Stoßpartner, k den Reaktionsraten, R^* dem angeregten Reaktanten, R^\ddagger dem Reaktanten im Übergangszustand und P dem Produkt entspricht. Der Übergangszustand des Reaktanten befindet sich dabei auf einem Sattelpunkt am Maximum der Reaktionskoordinate. Die für die Reaktion benötigte Energie stammt von einem Stoßpartner und wird an den Reaktanten übertragen. Diese Annahme stammt aus der *Lindemann-Hinshelwood*-Theorie. Der angeregte Reaktant durchläuft einen Übergangszustand und bildet das Produkt. Dabei werden die Annahmen getroffen, dass alle erreichbaren rovibronischen Zustände eines Systems gleich wahrscheinlich besetzt werden können. Des Weiteren ist für den Übergangszustand ein Fließgleichgewicht möglich. Außerdem werden die Nullpunktsenergie, die Rotations- und Schwingungsenergie sowie die externen Freiheitsgrade berücksichtigt.^[152]

Die abgeleitete Formulierung von k_a lautet somit:

$$k_a(E_0 + E^\ddagger) = s \frac{q_r^\ddagger}{q_r} \frac{W_{(E_{v,r}^\ddagger)}}{h \rho(E_0 + E^\ddagger)} \quad (2.4.6)$$

wobei $k_a(E_0 + E^\ddagger)$ die Reaktionsrate $R^* \rightarrow P$, s einen statistischen Faktor, q_r^\ddagger die Rotations-Zustandssumme des Übergangszustandes, q_r die Rotations-Zustandssumme des Reaktanten, $W_{(E_{v,r}^\ddagger)}$ die rovibronische Zustandssumme des Übergangszustandes bis zu einer Energie von E^\ddagger , h das Plancksche Wirkungsquantum und $\rho(E_0 + E^\ddagger)$ die Zustandsdichte des Reaktanten beschreibt. Dabei kann E^\ddagger als Überschussenergie oberhalb der Reaktionsbarriere, E_0 als Reaktionsbarriere und s als Symmetriefaktor, welcher die Anzahl äquivalenter Reaktionspfade beschreibt, verstanden werden. Neben stoßaktivierten können auch photoinduzierte unimolekulare Dissoziationen mit der RRKM-Theorie behandelt werden.^[155] Hierbei entspricht das Licht der Aktivierung, übernimmt also die Rolle von M^* . Dabei kann k_1 als Rate der Photoanregung und k_a als IVR in die dissoziative Mode verstanden werden. Aus Glg. 2.4.6 lässt sich folgern, dass die Dissoziationsgeschwindigkeit von folgenden Faktoren abhängt:

- Die innere Energie: Je höher diese ist, umso schneller findet die Reaktion statt.
- Die Dissoziationsbarriere: Je höher diese ist, umso langsamer wird die Reaktionsrate.
- Die Anzahl und Frequenzen der Rotations- und Schwingungsmoden des Reaktanten

- Die Anzahl und Frequenzen der Rotations- und Schwingungsmoden des Übergangszustands
- Der Symmetriefaktor s : Je mehr äquivalente Reaktionspfade existieren, desto höher ist die Reaktionsrate.

Um die Reaktionsraten nach RRKM zu berechnen, benötigt man die im System deponierte Energie, die Rotationskonstanten des Reaktanten und des Übergangszustands, das Trägheitsmoment des Reaktanten und des Übergangszustands, die Schwingungsfrequenzen des Reaktanten und des Übergangszustands sowie den Symmetriefaktor s . Aufgrund der meist hohen Überschussenergie hat die Rotation bei der Berechnung der Ratenkonstante für die untersuchten Reaktionen erfahrungsgemäß nur geringen Einfluss. Deshalb wurden die Rotationsbeiträge vernachlässigt. Folglich kann Glg. 2.4.6 vereinfacht werden:

$$k_a(E + E_0^\ddagger) = s \frac{W_{(E_v^\ddagger)}}{h\rho(E_0 + E^\ddagger)} \quad (2.4.7)$$

Die Raten wurden mit dem von *Philip Weyer*, im Rahmen seiner Zulassungsarbeit, entwickeltem Programm berechnet.^[156]

3. Experimentelles

3.1. Aufbau der VMI-Apparatur

Im Folgenden Kapitel werden die für die VMI-Experimente verwendete Apparatur, die verwendeten Laser und die zeitliche Abstimmung des Experiments im Detail erläutert. Eine Schema des Messaufbaus ist in Abb. 3.1 dargestellt. Die Messapparatur besteht aus der Molekularstrahlquelle (Abb. 3.1 a), der Ionenoptik (Abb. 3.1 b), dem Detektor (Abb. 3.1 c) und der Kamera (Abb. 3.1 d).

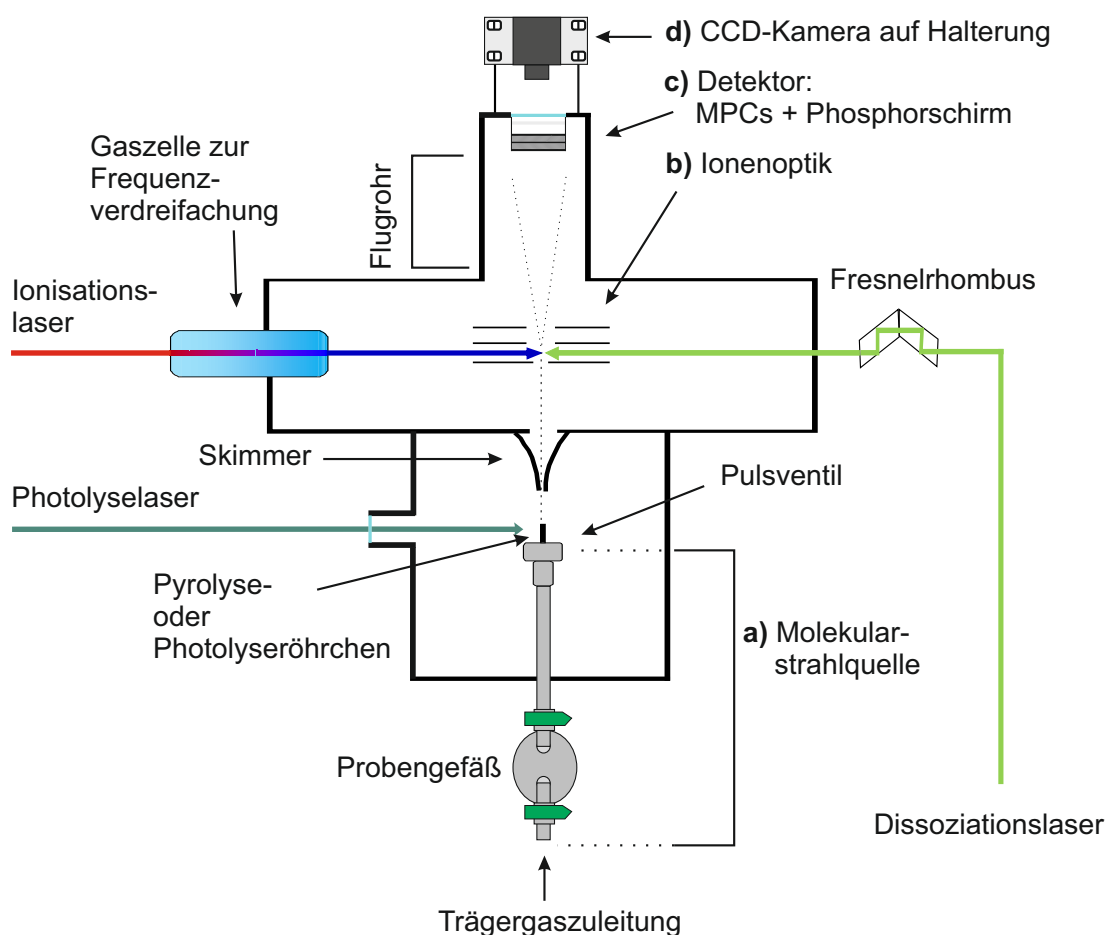


Abbildung 3.1.: Die Skizze zeigt den schematischen Aufbau der VMI-Apparatur in Aufsicht.

3.1.1. Molekularstrahlquelle

Die Molekularstrahltechnik wurde in Kombination mit Pyrolyse bzw. Photolyse verwendet, um reaktive Intermediate in der Gasphase zu erzeugen. Der Aufbau der Molekularstrahlquelle unterscheidet sich für flüssige und feste Vorläufer.

flüssige Vorläufer

Für flüssige Vorläufer besteht die Molekularstrahlquelle aus drei Komponenten: einem Glasgefäß, welches als Vorratsgefäß für den flüssigen Radikalvorläufer dient, einem Pulsventil, welches einen gepulsten Molekularstrahl ermöglicht und einem Pyrolyserohr bzw. einem Photolyserohr, welches zur Generierung der Radikale aus den Vorläufermolekülen dient. Ein Glasgefäß (Kleinflansch, halbrund geschlossen) aus Borosilikatglas (*Quarzglas Heinrich*) mit einer Nennweite von 40 mm (DN-40), einer Höhe von 120 mm, einer Dicke von 3 mm sowie einer feuerpolierten Dichtfläche dient als Vorratsgefäß. Das mit dem Radikalvorläufer gefüllte Vorratsgefäß ist über einen Gummiring (Durchmesser 40 mm) abgedichtet. Dieser wird durch eine zweifach durchbohrte (je 6 mm) Teflonscheibe sowie durch einen Teflonring fixiert. Somit wird verhindert, dass die Gummidichtung bei angelegtem Vakuum nach innen bzw. bei angelegtem Überdruck nach außen verrutschen kann.^[157]

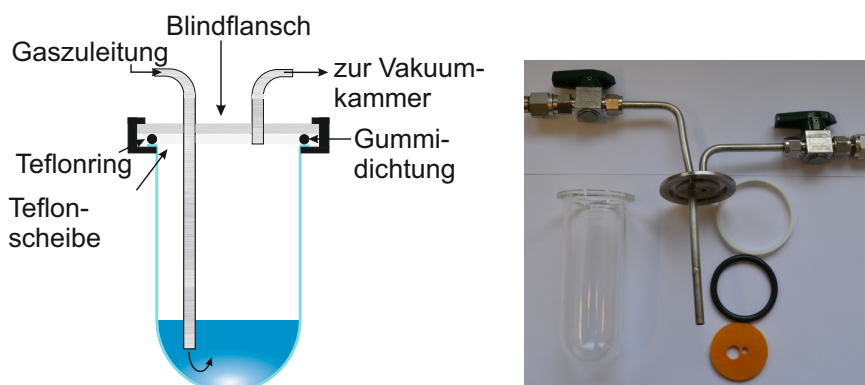


Abbildung 3.2.: Die Abbildung zeigt auf der linken Seite eine Skizze des verwendeten Glasprobengefäßes und auf der rechten Seite ein Photo der Einzelteile des Probengefäßes.

Auf der Gummidichtung sitzt ein ebenfalls zweifach durchbohrter (je 6 mm) Blindflansch (DN-40 ISO-KF), an dem außen zwei Metallrohre (6 mm) angeschweißt wurden. Das Glasgefäß, die teflonfixierte Gummidichtung und der modifizierte Blindflansch werden von einer Spannkette aus Kunststoff oder Metall umklammert. Die Metallrohre auf dem durchbohrten Blindflansch wurden mit je einem Absperrhahn (*Swagelok SS-6P4T*) versehen und dienen der Trägergaszufuhr bzw. dem Weitertransport des Radikalvorläufer-

Trägergasgemisches zur Vakuumapparatur. Um einen schnellen Wechsel des Probengefäßes zu ermöglichen, sind an den Absperrhähnen Adapter von 6 mm *Swagelok* auf O-Ring gedichtete *VCO*-Anschlüsse angebracht. Dies ist vor allem dann wichtig, wenn kein stabiler Radikalvorläufer verwendet wird. So wurde das Vorratsgefäß als Kühlfalle bei der Synthese des Diazopropins (Kap. 5.2.1) verwendet, um diesen instabilen Radikalvorläufer direkt im Anschluss an die Synthese untersuchen zu können. Das Probengefäß ist zur Veranschaulichung in Abb. 3.2 dargestellt. Das Radikalvorläufer-Trägergasgemisch passiert im Anschluss ein Pulsventil (*Parker, Series 9*), welches das Gasgemisch im 10 Hz Takt in die Vorkammer expandiert. Die Vorläufermoleküle durchqueren das Pyrolyse- bzw. Photolyserohr, in dem das zu untersuchende Radikal erzeugt wird.

feste Vorläufer

Für feste Radikalvorläufer ist ein geringfügig anderer Aufbau der Molekularstrahlquelle nötig. Hierbei wird kein Glasprobengefäß verwendet. Das Vorratsgefäß für den Feststoff befindet sich unmittelbar unterhalb des Pulsventils in einer Ofenquelle, welche bis ca. 250 °C beheizt werden kann.^[158] Unter Heizen verflüssigt sich die feste Probe, der Dampfdruck der Moleküle steigt. Durch das angelegte Trägergas werden die Probenmoleküle, welche sich in der Gasphase befinden, mitgerissen und zum Pulsventil transportiert. Die Expansion ins Vakuum der Vorkammer erfolgt über das Pulsventil, wie bereits oben beschrieben. Über einen *PT1000*-Temperaturfühler, welcher auf Höhe des Pulsventils angebracht ist, kann die Temperatur gemessen werden. Die Feststoffquelle ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die Molekularstrahlquelle wird über einen DN-160 ISO-K Flansch mit der Vorkammer verbunden. Neben Vakuumdurchführung zur Stromversorgung von Pulsventil, Pyrolyse und Heizung bietet der Flansch auch zwei Durchführungen für die Wasserkühlung des Pulsventils. Um ein optimales Molekülsignal zu erhalten ist die Molekularstrahlquelle, selbst bei angelegtem Vakuum, durch Schrauben in x- und z-Richtung verschiebbar.

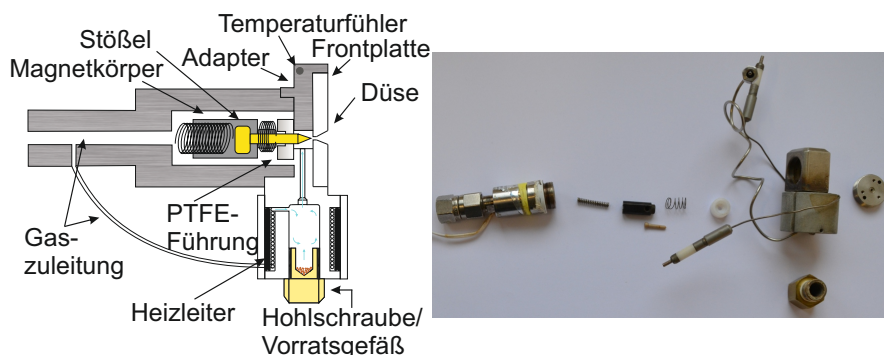


Abbildung 3.3.: In der Abbildung ist die Feststoffquelle im Querschnitt (links) sowie in Einzelteile zerlegt (rechts) dargestellt.

Pyrolyseaufbau

Bei der Pyrolyse ist das SiC-Rohr mit einer Schraube an einem Keramikkörper angebracht, welcher wiederum mit der O-Ring gedichteten (*DuPont Kalrez 4079*) Frontplatte des Pulsventils verschraubt ist. Das Pulsventil ist außerdem durch einen Kühlkörper ummantelt, durch den Kühlwasser gepumpt wird. Sowohl Kühlkörper als auch Keramikkörper sollen die Wärmeaufnahme des Pulsventils verringern, da dieses nur bis etwa 200 °C betrieben werden kann. Das Pulsventil sowie die Pyrolyse sind in Abb. 3.4 veranschaulicht.

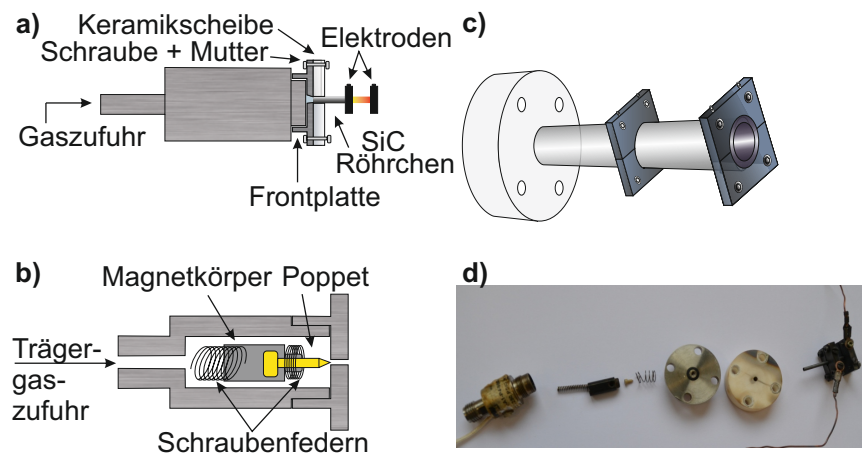


Abbildung 3.4.: Die Abbildung zeigt das Pulsventil mit dem Pyrolyseaufsatz (a) sowie einen Querschnitt durch das Pulsventil (b). Des Weiteren ist eine Detailansicht des Pyrolyserohrs mit den verwendeten Halterungen (c) und ein Photo der aufgefächerten Einzelteile des Pulsventils und des Pyrolyseaufsatzes (d) zu sehen.

Das Pyrolyserohr (*Saint Gobain Keramik, Hexoloy SE SiC tube*) ist ca. 30 mm lang, mit einem Außendurchmesser von 2 mm, einem Innendurchmesser von 1 mm und einem Widerstand von etwa $30 \frac{\Omega}{cm}$. Das SiC-Röhrrchen ist mit einer dünnen Graphitschicht überzogen. Diese kann durch feinkörniges Schleifpapier abgetragen werden, wodurch sich der Widerstand erhöhen lässt. In den Experimenten zeigte sich, dass der Widerstand nach längerem Betrieb bis zu dem Punkt abnahm, an dem das SiC-Röhrrchen durchglühte. Durch gelegentliches Abschleifen der sich unter Betrieb bildenden Graphitschicht, lässt sich die Lebensdauer eines Graphitröhrrchens merklich steigern. Über eine Halterung werden zwei SiC-Halbmonde an das Pyrolyserohr gepresst und stellen damit den elektrischen Kontakt zwischen Halterung und Pyrolyserohr her. Beide Halterungen sind mit je einem Kupferdraht über Vakuumdurchführungen mit einem Gleichspannungsnetzteil verbunden. Durch angelegte Gleichspannung wird das SiC-Rohr resistiv geheizt. Dabei ist die Temperatur des Pyrolyserohrs proportional zur angelegten Spannung.

Photolyseaufbau

Um eine genügend hohe Konzentration kalter Radikale im Molekularstrahl zu erhalten, muss ein Kompromiss zwischen optimaler Kühlung (viele Stöße vom Trägergas mit den Molekülen) und maximaler Radikalkonzentration (stokfreie Region) eingegangen werden.^[159] Aus diesem Grund wurde eine Quarzkapillare (Länge 30 mm, Innendurchmesser 1 mm) in eine Aluminiumfrontplatte geklebt und am Ausgang des Pulsventils angebracht. Durch Verschieben des Laserstrahls kann der Ort der Radikalgenerierung in der Quarzkapillare verändert werden.^[159] Der Photolyse laser wird mit einer zylindrischen Linse ca. 1.5 cm hinter die Quarzkapillare fokussiert, um eine hohe Photonendichte zu gewährleisten und die Quarzkapillare dennoch nicht zu beschädigen. In Abb. 3.5 ist der Aufbau der Photolysequelle dargestellt.

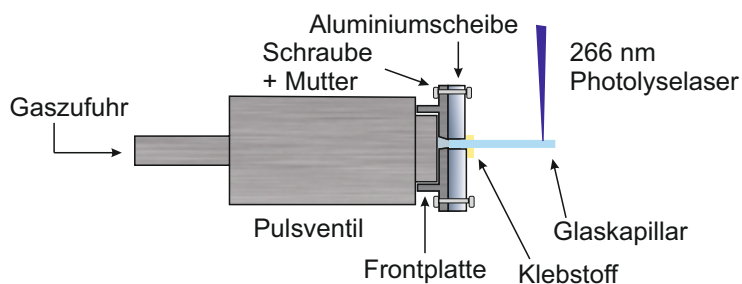


Abbildung 3.5.: Die Zeichnung zeigt den Aufbau des Photolyseaufsatzes für das Pulsventil.

Mit diesem Aufbau konnten reaktive Intermediate wie NH_2 ,^[160] CH_2 ^[161] und NH_4 ^[162] erzeugt und untersucht werden. Außerdem wurden auf diese Weise Spektren von Allyl mit einer Rotationstemperatur von wenigen Kelvin aufgenommen.^[163,164] Darüber hinaus sind mittels der photolytischen Radikalerzeugung Spezies wie z.B. Peroxyradikale zugänglich, die mit keiner anderen Methode hergestellt werden konnten.^[165] Für eine allgemeine Photolysequelle ist ein durchstimmbarer Laser notwendig, da nicht jedes Molekül bei 266 nm bzw. 193 nm dissoziiert werden kann. Dies steigert im direkten Vergleich mit der Pyrolyse die Kosten eines Experiments enorm.^[1] Im Allgemeinen erhöht jeder weitere, in einem Experiment verwendete Laser die Kosten und verlängert die effektive Dauer der Experimente durch ein weiteres System, das instand gehalten werden muss. In Kapitel 7.4 werden pyrolytisch und photolytisch erzeugte Radikale am Beispiel des Methylradikals, welches aus CH_3I erzeugt wird, verglichen.

3.1.2. Ionenoptik

Durch die Ionenoptik werden die erzeugten Fragmentionen in Richtung des Detektors beschleunigt. Somit werden die Newtonsphären, welche in der Dissoziation eines Ensembles an Molekülen erzeugt werden, auf den bildgebenden Detektor projiziert. Der Aufbau der verwendeten Ionenoptik ist der von *Eppink* und *Parker* nachempfunden.^[27]

Die eingesetzte Ionenoptik wurde in der Feinmechanikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Würzburg angefertigt. Sie besteht aus drei runden Edelstahlplatten mit einem Außendurchmesser von 88 mm. In Flugrichtung des Molekularstrahls werden sie *Repeller*, *Extraktor* und *Ground* genannt. *Extraktor*- und *Groundelektrode* haben eine konzentrische Bohrung mit 20 mm Durchmesser. Die *Repellerelektrode* hat eine konzentrische Bohrung mit einem Durchmesser von 2 mm, wobei für die Experimente am Fulvenallen ein *Repeller* mit einem Lochdurchmesser von 5 mm verwendet wurde. Durch ein kleineres Loch wird eine weitere Kollimation des Molekularstrahls erreicht. Der größte Vorteil des kleineren Lochdurchmessers in der *Repellerelektrode* ist jedoch das homogenere elektrische Feld. Generell ist dieses umso gleichmäßiger, je kleiner der Lochdurchmesser ist. Die Elektrodenplatten sind an vier aus Polyetheretherketon (PEEK) bestehenden Stangen aufgehängt. PEEK hat eine niedrigen Dampfdruck im Vakuum und ist zudem ein elektrischer Isolator. Distanzringe aus PEEK halten die Elektroden in 15 mm Abstand zueinander. Die vier PEEK-Stangen sind auf einen Flansch geschraubt, welcher mittels Schrauben am Flugrohr befestigt ist. Der Aufbau der Ionenoptik ist in Abb. 3.6 verdeutlicht.

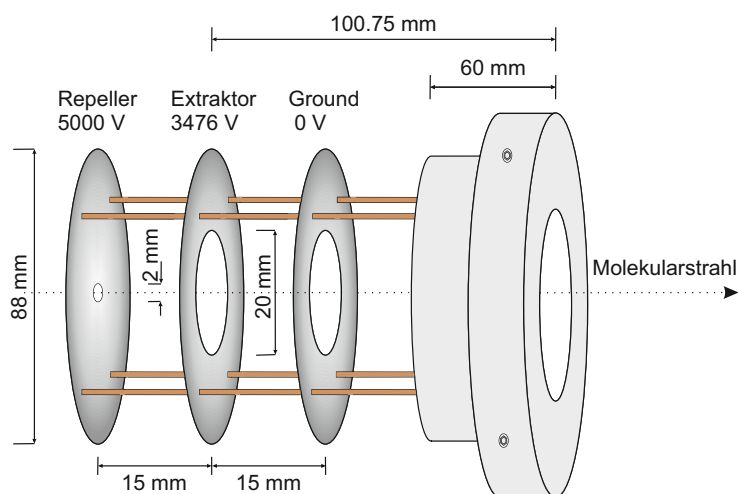


Abbildung 3.6.: In der Skizze ist die Ionenoptik dargestellt. Vier PEEK-Stangen halten die drei Elektrodenplatten (*Repeller*, *Extraktor*, *Ground*). Die Stangen sind an einem Metallflansch festgeschraubt, welcher wiederum durch Schrauben am Flugrohr befestigt ist. Abb. nach^[40]

An die Elektroden wird eine positive Spannung angelegt, um die Ionen in Richtung des Detektors zu beschleunigen. Am *Repeller* liegt bei den durchgeführten Experimenten eine Spannung von 5000 V, am *Extraktor* eine Spannung von 3476 V an. Die benötigte Hochspannung wird von einem Netzgerät *FuG HCN14-20000 (Repeller)* sowie von einem *Stanford Research PS350 (Extraktor)* erzeugt. Möchte man Dissoziationsreaktionen untersuchen, bei denen nur eine geringe Translationsenergie des erzeugten Fragments zu erwarten ist, kann die Auflösung in diesem Bereich erhöht werden, indem geringere Spannungen an die Elektroden angelegt werden. Die VMI-Bedingungen bleiben bestehen, wenn das Verhältnis zwischen der am *Repeller* und der am *Extraktor* anliegenden Spannung erhalten bleibt. In den durchgeführten Versuchen betrug das Verhältnis: $\frac{U_{\text{Repeller}}}{U_{\text{Extraktor}}} = 1.4302^1$. Die dritte Elektrode, *Ground*, ist in den Experimenten geerdet, wodurch ein feldfreies Flugrohr gewährleistet wird. Folglich liegen elektrische Feldstärken von $1002 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ (*Repeller-Extraktor*) bzw. $2330 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ (*Extraktor-Ground*) vor.

3.1.3. Detektor

Um die ionisierten Fragmente nachzuweisen, wird ein Detektor des Typs *MCP-50-D-L-VF-P43* (bezogen von *tetra Physikalische Instrumente GmbH*) verwendet. Auf einem CF160 Flansch mit einem Glasfenster sind drei Hochspannungsdurchführung auf der Atmosphärenseite angebracht. Um Messungenauigkeiten durch Geschwindigkeitskomponenten der Ionen in x- und z-Richtung zu vermeiden, ist der Detektor senkrecht zur Molekularstrahlachse (y) angebracht.^[33]

Auf der Vakuumseite setzt sich der Detektor aus zwei MCPs und einem, auf einen Träger aufgebrachtes, Phosphorsubstrat (P43) zusammen. Keramikscheiben dienen als Abstandhalter und trennen MCPs und Phosphorsubstrat. Das Phosphorsubstrat ist durch Gadoliniumsulfosilat ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$) dotiert. Ein schematischer Aufbau des Phosphorschirms ist in Abb. 3.7 links gezeigt. Die elektrischen Anschlüsse sind aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichnet.

Die MCPs bestehen aus beschichtetem Glas (Ni-Cr),^[86] haben einen Durchmesser von 50 mm (bei einer nutzbaren Fläche mit einem Durchmesser von 46 mm), eine Dicke von 0.5 ± 0.02 mm bei einer Porengröße von 12 ± 0.5 μm und sind relativ zur MCP-Oberfläche um 11° geneigt. Sie sind in der sog. *Chevron*-Anordnung um 90° zueinander versetzt gestaffelt.^[166] Somit erzeugen Ionen, die zufällig genau durch eine Pore der ersten MCP fliegen, beim Auftreffen auf die zweite MCP ein Signal. Die dem Molekularstrahl zugewendete MCP ist geerdet, um auch von dieser Seite ein feldfreies Flugrohr zu gewährleisten. An der zweiten MCP liegt eine Spannung von +1700 - +1800 V an. Trifft ein Ionen auf die erste, geerdete MCP, werden Elektronen aus dem MCP-Material herausgeschlagen. Die in dieser primären Elektronen-Kaskade herausgelösten Elektronen werden

¹Dieses Verhältnis gilt nur für VMI-Bedingungen beim Nachweis von Wasserstoffatomen.

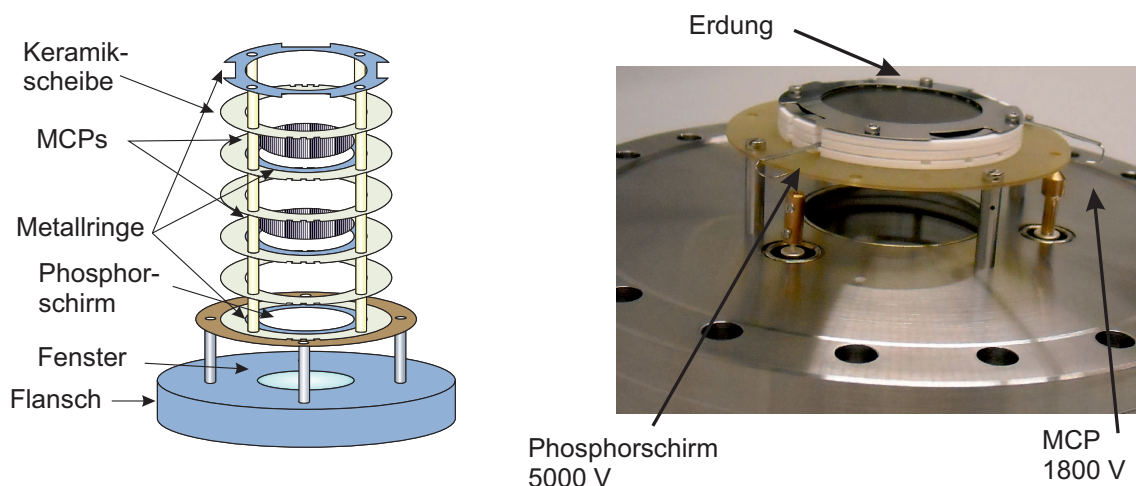


Abbildung 3.7.: Die Abbildung zeigt den schematischen Aufbau des Detektors in aufgefächerter Darstellung (links) sowie ein Foto des Detektors mit eingezeichneten elektrischen Anschlüssen (rechts)

durch die an der zweiten MCP angelegte Spannung zu dieser beschleunigt und lösen dort eine sekundäre Elektronen-Kaskade aus. Somit wird das ursprüngliche Signal um den Faktor $4 \cdot 10^6$ vergrößert.^[86]

Durch die an den Phosphorschirm angelegte Spannung von + 4900 V werden die Sekundärelektronen auf diesen beschleunigt und bringen das Gadoliniumsulfoxidat bei einer Wellenlänge von 545 nm zum Leuchten. Entscheidend für die durchgeführten Experimente ist die Ortsauflösende Eigenschaft des Detektors, also dass der Phosphorschirm an eben jener Stelle leuchtet, an der ein Ion auf der MCP ein Signal ausgelöst hat.

Die Nachleuchtdauer, also die Zeit in der die Leuchtintensität des P43 auf $\frac{1}{10}$ abgesunken ist, beträgt 1.0 - 1.5 ms. Dies ist jedoch zu lange, um Signale massenselektiv auflösen zu können. Aus diesem Grund werden die MCPs bei den durchgeführten Imaging-Experimenten gepulst betrieben. Hierfür wurde ein Hochspannungs *push-pull* Transistorschalter (*Behlke HTS61-03-GSM*) verwendet. Dieser kann mit einer minimalen Pulslänge von 80 ns betrieben werden.^[167] Der Transistorschalter wurde von der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie in einer *gating*-Box eingebaut. Weiteres zu deren Aufbau findet sich in der Dissertation von *M. Steinbauer*.^[40] Um die MCPs zu schonen, wurden diese auf einer konstanten Spannung von 1250 V gehalten und nur zum Detektionszeitpunkt für eine Zeitspanne von 100 ns mit 1700 - 1800 V versorgt.

Neben VMI-Experimenten kann die verwendete Apparatur auch für klassische TOF-Massenspektrometrie benutzt werden. Hierfür wird ein Strommonitor verwendet, welcher zwischen Hochspannungsnetzteil und MCP geschaltet wird. Trifft ein Ion auf die MCPs, löst dies die bereits beschriebene Elektronenlawine aus, wodurch die angelegte Spannung kurzzeitig einbricht. Der Spannungsabfall ist proportional zur Anzahl aufge-

troffener Ionen, wird vom Strommonitor registriert und an ein angeschlossenes Oszilloskop weitergegeben. Der Schaltplan des Strommonitors ist in einer früheren Arbeit abgebildet.^[88]

3.1.4. Kamera

Bei der verwendeten Kamera handelt es sich um eine *PRO-SILICA GC1380H* von *Allied Vision Tec*. Der ungekühlte monochrome *Progressive-Scan-CCD* Chip von *Sony (ICX285AL)* hat eine maximale Auflösung von 1360 (horizontal) auf 1024 (vertikal) Pixel mit einer Diagonalen von $\frac{2}{3}$ Zoll, also ca. 8.77 x 6.60 mm. Jeder Pixel hat dabei eine Kantenlänge von 6.45 x 6.45 μm .^[168] Bei der als *progressive-scan* bekannten Ausgabemethode werden die aufgenommenen Zeilen in ihrer natürlichen Reihenfolge nacheinander ausgegeben. Die maximale Quanteneffizienz des CCD-Chips liegt bei einer Wellenlänge von ca. 550 nm bei etwa 55 %.^[169] Für weiterführende Angaben zur Kamera sei an dieser Stelle auf die Dissertation von *M. Steinbauer* verwiesen.^[40]

An der Kamera wurde ein Objektiv vom Typ *SKR STD XENON (Schneider Kreuznach)* angebracht. Dieses besitzt bei einer Blendenöffnung von $f = 0.95$ eine Brennweite von 17 mm. Für einen Mindestabstand des abgebildeten Motivs von 15 cm beträgt der maximale Abbildungsmaßstab 1:7. Bei einer Wellenlänge von 500 nm hat das im Objektiv verbaute Glas seine maximale Transmission. Über einen Stellring am Objektiv erfolgt die Fokussierung. Diese kann über eine Feststellschraube arretiert werden.

Ein schwarzer, aus Kunststoff bestehender Tubus ist auf das Objektiv aufgesetzt, um Streulichteinfall und dem damit verbundenen Verschmieren des aufgenommenen Images entgegenzuwirken. Kamera, Objektiv und Tubus sind auf einer verschiebbaren Halterung aus Aluminium montiert, welche von zwei mit dem Detektorflansch verbundene Gewindestangen getragen wird. Somit ist es möglich, die Kamera in Richtung des Flugrohrs (y-Achse) sowie senkrecht dazu (x-Achse) zu bewegen, um den Phosphorschirm in der Bildmitte zu zentrieren. Die optimale Position in x-Richtung wird durch Schrauben an der Halterung, die optimale Position in y-Richtung durch Muttern an den Führungstangen fixiert. Durch den gewählten Abstand können aufgenommene Images auf eine Auflösung von 800 x 800 Pixel begrenzt werden.

3.1.5. Laser

In den durchgeführten Experimenten wurden drei Laser eingesetzt. Der im Folgenden als Photolyselaser bezeichnete Laser, regt Moleküle unmittelbar nach dem Molekularstrahl an und initiiert eine Dissoziation. Ein weiterer verwendeter Laser löst bei Molekülen, die sich zwischen *Repeller* und *Extraktor* befinden, eine Dissoziation aus und wird fortan als

Dissoziationslaser bezeichnet. Die entstandenen Fragmente werden mithilfe eines dritten Lasers ionisiert, welcher im Weiteren Ionisationslaser genannt wird. Alle verwendeten Laser emittieren *ns*-Laserpulse und sind in Abb. 3.8 dargestellt.

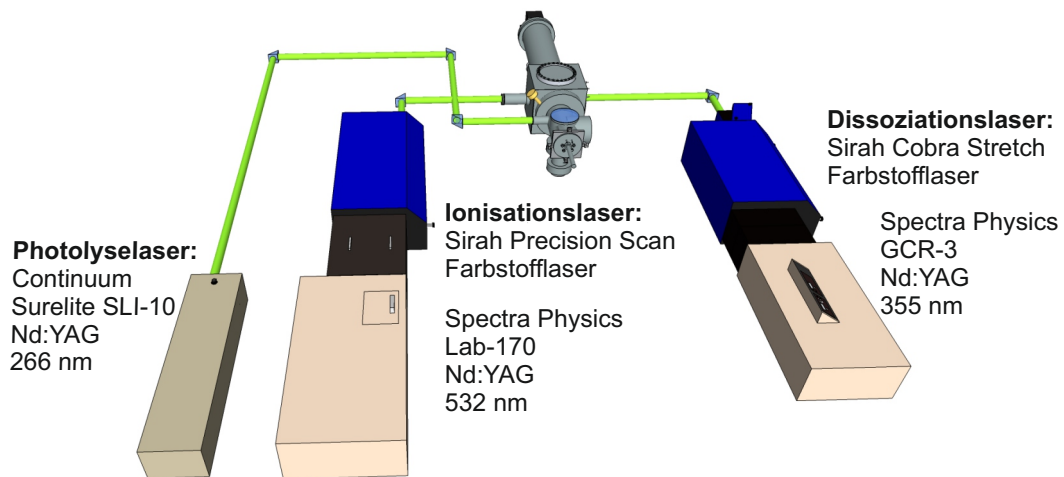


Abbildung 3.8.: Die Abbildung zeigt die verwendeten Lasersystem und ihre räumliche Orientierung relativ zur Vakuumapparatur.

Beim Photolyse-laser handelt es sich um einen *Continuum Surelite SLI-10*, einen Neodym dotierten Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG) Festkörperlaser mit einer Fundamental-Wellenlänge von 1064 nm. Mittels Frequenzverdopplung bzw. Frequenzverdreifung, durch einen doppelbrechenden Kristall sind Wellenlängen von 532 nm bzw. 355 nm möglich. Ein zweiter doppelbrechender Kristall ermöglicht eine zusätzliche Frequenzverdopplung von 532 nm auf 266 nm. Typische Leistungen bei einer emittierten Wellenlänge von 266 nm sind ca. 40 mJ.

Beim Dissoziationslaser handelt es sich um einen *Sirah Cobra Stretch*, einen Farbstofflaser, welcher wiederum durch einen *Spectra Physics GCR-3* Nd:YAG Festkörperlaser gepumpt wird. Dieser emittiert ebenfalls bei 1064 nm. Die zur effizienten Farbstoffanregung notwendigen Wellenlängen (532 nm, 355 nm) werden wie beim Photolyse-laser durch doppelbrechende Kristalle erzeugt. Bei 355 nm emittiert der Laser mit einer Ausgangsleistung von ca. 300 mJ. Der Farbstofflaser selbst hat ein Wellenlängenspektrum von 400 nm bis 870 nm in der Fundamentalen bei einer Pulslänge von 8 - 10 ns. Das im Resonator verwendete Gitter hat 1800 Linien/mm und ermöglicht eine Auflösung von 0.08 cm^{-1} bei 570 nm.^[170]

Beim Ionisationslaser handelt es sich um einen *Sirah Precision Scan*. Dieser ist ebenfalls ein Farbstofflaser und wird wiederum durch einen Nd:YAG Festkörperlaser, *Spectra Physics Lab 170*, gepumpt. Analog zu den anderen beiden Nd:YAG Festkörperlasern lässt sich auch hier durch doppelbrechende Kristalle eine Emission bei 532 nm bzw. 355 nm erreichen. Bei 532 nm emittiert der Laser mit einer Ausgangsleistung von ca. 400 mJ.

Im *Sirah Precision Scan* ist ein feineres Gitter mit 2400 Linien/mm eingebaut, wodurch das Wellenlängenspektrum geringer (350 nm bis 740 nm in der Fundamentalen), die Auflösung allerdings höher (0.06 cm^{-1} bei 625 nm) und die Pulslänge mit 6 - 8 ns kürzer ist.^[171] Mittels einer Gaszelle lässt sich das emittierte Licht frequenzverdreifachen, wodurch Wellenlängen im Bereich von 118 nm realisiert werden können. Die Gaszelle ist in Kap. 3.2.1 näher beschrieben. Sowohl Photolyse- als auch Dissoziations- und Ionisationslaser emittieren horizontal polarisiertes Licht.²

Für eine Rekonstruktion der aufgenommenen Images ist eine zylindersymmetrische Achse senkrecht zur Detektorebene zwingend notwendig. Die notwendige Symmetrie lässt sich durch die Polarisationssebene des Dissoziationslasers erzwingen. Hierzu muss diese so gedreht werden, dass sie parallel zur Detektorebene (xz-Ebene) steht.^[33,40,41,74] Ist dies nicht gewährleistet, kann eine mögliche anisotrope Fragmentverteilung nicht beobachtet werden.^[51]

Um die Polarisationssebene des Dissoziationslasers drehen zu können, wurde ein Doppel-Fresnelrhombus verwendet (*RFR215, Bernhard Halle Nachfl. GmbH*). Dieser besteht aus zwei, in optischen Kontakt stehenden, aus Suprasil Quarzglas gefertigten Parallelepipeden, welche auf eine Grundplatte geklebt sind. Diese ist in eine 360° Drehhalterung gespannt (siehe Abb.3.9).

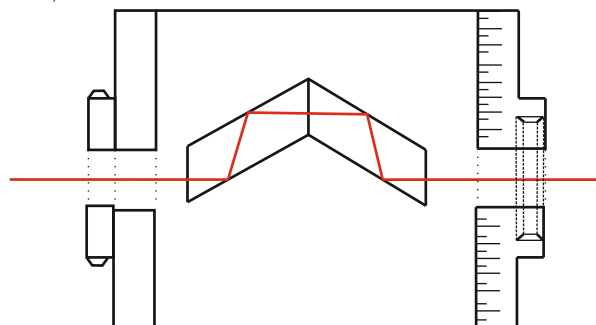


Abbildung 3.9.: In der Skizze sind der Doppel-Fresnelrhombus, welcher auf eine Drehplatte montiert ist sowie der Strahlengang des Lasers eingezeichnet. Abb nach^[173]

Jedes der beiden Parallelepipeden hat eine Verzögerung von $\frac{\lambda}{2}$. Durch vierfache Totalreflexion wird eine Phasendifferenz von 180° zwischen der senkrecht und parallel zur Einfallsebene schwingenden Komponente des Lichtes bewirkt. Der Doppel-Fresnelrhombus besitzt mit einer Antireflexschicht überzogene Endflächen, wodurch die Reflexion auf 1.7 % reduziert werden kann. Es steht eine nutzbare Öffnung mit einem Durchmesser von 9.5 mm zur Verfügung. Im Wellenlängenbereich zwischen 215 nm und 250 nm beträgt die Auflösung des Drehwinkels $180^\circ \pm 3\%$.^[173] Der gewünschte Drehwinkel der Polarisationssebene des Lichtes entspricht dem Doppelten des an der Halterung eingestellten Winkels.^[41]

²Einzige Ausnahme ist der Photolyselaser, der bei 532 nm vertikal polarisiertes Licht emittiert.^[172]

3.1.6. Zeitliche Steuerung

Um die verschiedenen, in den Experimenten verwendeten Komponenten zeitlich aufeinander abzustimmen, wurden drei Delay-Generatoren, im Folgenden Uhren genannt, verwendet. Hierbei handelte es sich um zwei *Stanford Research DG535* und eine *Stanford Research DG635*. Die zeitliche Abstimmung aller verwendeten Komponenten ist in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Gerät	Delaygenerator	Kanal	Delay [ms]
Blitzlampen (GCR)	DG535 (GPIB 8)	-	T_0
Molekularstrahl	DG535 (GPIB 8)	A	$T_0 + 2.000000$
Blitzlampen (Lab 170)	DG535 (GPIB 8)	B	$T_0 + 2.979923$
Q-Switch (GCR) & Oszilloskop	DG535 (GPIB 8)	C	$T_0 + 3.150450$
Q-Switch (Lab 170)	DG535 (GPIB 8)	D	$B + 0.170429$
Blitzlampen (Continuum)	DG535 (GPIB 14)	C	$T_0 + 3.033693$
Q-Switch (Continuum)	DG535 (GPIB 14)	D	$C + 0.116171$
Auslöser CCD-Kamera	DG635	A	$T_0 + 3.101340$
Belichtungszeit CCD-Kamera	DG635	B	$A + 1.000000$
<i>gating</i> -Zeitpunkt	DG635	C	$T_0 + 0.670210$
<i>gating</i> -Länge	DG635	D	$C + 0.000100$

Tabelle 3.1.: In der Tabelle sind die verwendeten Geräte, die sie triggernde Delaygeneratoren sowie die eingestellte Verzögerung aufgelistet.

Eine der *DG535* Uhren wurde als Master-Uhr (Anschlussadresse GPIB 8) verwendet, die den Zeitnullpunkt markiert. Kanal T_0 (interner Zeitnullpunkt) triggert die Blitzlampen des *GCR-3 Nd:YAG*. Kanal A steuert den Molekularstrahl, wobei größere Zeiten ein späteres Auslösen des Pulsventils bedeuten. Die Trägheit des mechanischen Pulsventils bewirkt, dass der Gaspuls erst ca. 600 μs nach Eingang des Triggersignals in das Vakuum expandiert wird. Die Blitzlampen des *Lab170* werden von Kanal B getriggert. Das Oszilloskop und der *Q-Switch* des *GCR* werden von Kanal C angesteuert. Kanal D triggert den *Q-Switch* des *Lab 170*.

Der zweite *DG535* (Anschlussadresse GPIB 14), welcher den Photolyselaser ansteuert, erhält sein Triggersignal vom Kanal T_0 der Master-Uhr. Kanal C triggert die Blitzlampen und Kanal D den *Q-Switch* des *Surelite Continuum* Lasers.

Der *DG635* (keine Anschlussadresse), erhält seinen Zeitnullpunkt vom Kanal A der Masteruhr. Die Steuerung der CCD-Kamera erfolgt über Kanal A und B. Hierbei entspricht Kanal A dem Auslöser und Kanal B (relativ zu A) der Belichtungszeit. Der Hochspannungs-Transistorschalter für das gepulste Betreiben des Detektors wird von

Kanal C und D gesteuert. Mit einem Rechteckspuls wird der Detektor ein und wieder ausgeschaltet. Dabei entspricht die steigende Flanke dem Triggersignal aus Kanal C und die fallende Flanke dem Triggersignal aus Kanal D. In den durchgeführten Experimenten erfolgte das *gating* mit einer Breite von 100 ns, also einer relativen Verzögerung von Kanal D zu Kanal C von 100 ns. Die Triggerpulse der Uhren haben eine typische Länge von 600 μ s.

Die Zeit, die einzustellen ist, um den Molekularstrahl optimal zu treffen, hängt vom Abstand des Pulsventils zum *skimmer* sowie vom verwendeten Trägergas ab. Je näher das Pulsventil am *skimmer* ist, desto später muss der Molekularstrahl getriggert werden. Da Helium im Vergleich zu Argon einen schnelleren Molekularstrahl erzeugt, muss auch dies bei der eingestellten Zeit berücksichtigt werden. Experimentell lässt sich die optimale Zeit über einen Molekularstrahl-Scan finden, indem die Zeit von Kanal A (GPIB 8) relativ zu T_0 variiert und die Signalintensität aufgezeichnet wird. Ein beispielhafter Molekularstrahl-Scan lässt sich Abb. 3.10 entnehmen. Dabei entspricht die steigende Flanke bei ca. 2.5 ms dem Beginn des Gaspulses. Dieser hat eine Halbwertsbreite (FWHM) von ca. 200 μ s.

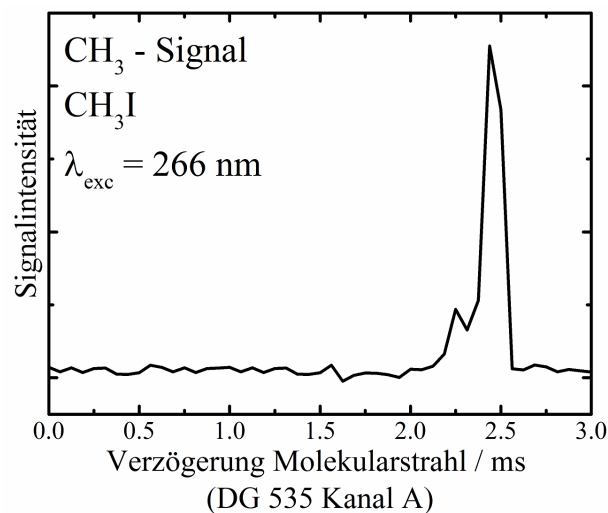


Abbildung 3.10.: Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Methyliensignals von der Triggerzeit des Molekularstrahls.

3.2. Nachweis der Fragmente

Im Folgenden Kapitel werden die zur Ionisation der erzeugten Wasserstoff- und Methylfragmente verwendeten Techniken erläutert.

3.2.1. Detektion der Wasserstoffatome

Die Ionisierungsenergie von Wasserstoffatomen liegt bei 13.60 eV (97.17 nm). Diese, zur Ionisation mit einem Photon benötigte Wellenlänge, liegt im VUV-Bereich und ist durch die vorhandenen Laser nicht zugänglich. Eine andere Möglichkeit H-Atome dennoch zu ionisieren, ist die REMPI Technik. Hierbei kann ein [2 + 1], ein [3 + 1] oder [1 + 1'] REMPI Schema verwendet werden (siehe Abb. 3.11).

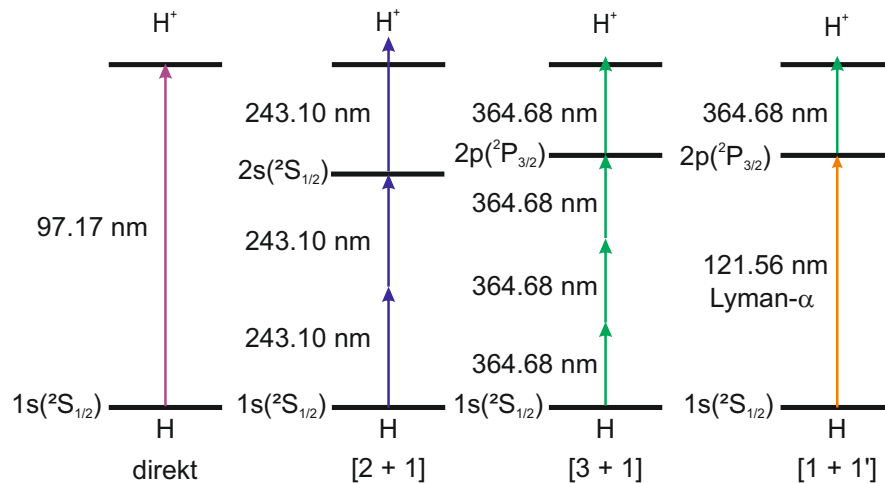


Abbildung 3.11.: In der Skizze sind unterschiedliche Ionisationsmöglichkeiten für Wasserstoffatome dargestellt. Dabei ist die Einphotonenionisation in lila, das [2 + 1] REMPI in blau, das [3 + 1] REMPI in grün und das [1 + 1'] REMPI in orange und grün dargestellt.

Bei der Ionisation mittels [2 + 1] REMPI werden drei Photonen der Wellenlänge 243.10 nm verwendet. Zwei Photonen regen das H-Atom mittels des $2s(^2S_{1/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$ Übergangs an, das dritte Photon ionisiert das angeregte Atom. Beim [3 + 1] REMPI Schema werden drei Photonen der Wellenlänge 364.68 nm für den Resonanten $2p(^2P_{3/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$ Übergang (Lyman- α) verwendet und ein viertes Photon ionisiert das H-Atom. Beim ebenfalls möglichen $2p(^2P_{1/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$ Übergang reicht ein viertes Photon gerade nicht zur Ionisation aus.^[174] Das [1 + 1'] REMPI Schema nutzt die Lyman- α Absorption des Wasserstoffatoms. Hierbei wird das H-Atom mittels des $2p(^2P_{3/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$ bzw. des $2p(^2P_{1/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$ Übergangs durch ein Photon mit der Wellenlänge 121.56 nm angeregt. Ein zweites Photon mit der Wellenlänge 364.68 nm ionisiert das Wasserstoffatom.

Beim $[2 + 1]$ REMPI Prozess wird die Ionisierungsenergie überschritten. Die Überschussenergie fließt Anteilig in die Translation der Wasserstoffatome. Somit erhalten die H-Atome eine weitere Geschwindigkeitskomponente, zusätzlich zu der, die man in einem Photodissoziationsexperiment messen möchte. Die Rückstoßgeschwindigkeit beträgt $425 \frac{m}{s}$.^[55]

Sowohl der $[3 + 1]$ als auch der $[1 + 1']$ REMPI Prozess ionisieren das Wasserstoffatom mit einer Energie, die nur knapp über dem Ionisationspotential liegt. Durch die daraus folgende geringere Rückstoßgeschwindigkeit der H-Atome sind diese Ionisationsmethoden zu bevorzugen. Des Weiteren ist bei einem $[2 + 1]$ REMPI Prozess mit 243.10 nm ein höheres Hintergrundsignal zu erwarten. Viele Moleküle absorbieren in diesem Bereich und können als Folge unter Verlust eines Wasserstoffatoms dissoziieren. Für den $[3 + 1]$ REMPI Prozess werden sehr hohe Laserleistungen benötigt. Außerdem muss der intensive Laserstrahl direkt auf den Molekularstrahl fokussiert werden. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit von unerwünschten Nebenreaktionen, wie Multiphotonen-Prozessen des zu untersuchenden Radikals sowie der etwaigen anderen bei der Radikalgenerierung entstandenen Fragmente deutlich erhöht. Aus diesem Grund wurde in den durchgeführten Experimente stets das $[1 + 1']$ REMPI Schema verwendet.

Beim $[1 + 1']$ REMPI kann sowohl der $2p(^2P_{3/2})$, als auch der $2p(^2P_{1/2})$ Zustand angeregt werden. Diese liegen etwa 0.3 cm^{-1} auseinander.^[175] Die Feinaufspaltung wurde für die diskutierten Experimente ignoriert, da sie nur wenig größer als die Laserbandbreite ist und in den durchgeführten Experimenten nicht unterschieden werden kann. Der Lyman- α Übergang hat einen sehr hohen Absorptionsquerschnitt, der bis zu $\frac{3\lambda_\alpha^2}{2\pi}$ (etwa $7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$) beträgt.^[176] Dieser Übergang ist ca. 6 Größenordnungen höher als die Lyman- α Absorption von H_2O und etwa 9 Größenordnungen höher als die entsprechende Absorption von O_2 .^[177]

Das für den Lyman- α Übergang notwendige Licht wird in einer Gaszelle erzeugt. Hierzu werden 364.68 nm mit einer Leistung von 10 bis 13 mJ mittels einer Sammellinse ($f = 100 \text{ mm}$) in die mit Krypton gefüllte Gaszelle (120 mbar) fokussiert.^[178] Eine Frequenzverdreifung wird durch den Effekt der negativen Dispersion erreicht.^[175] Das erzeugte VUV-Licht sowie die restliche Fundamentele werden durch eine MgF_2 Sammellinse ($f = 100 \text{ mm}$) auf den Molekularstrahl fokussiert. Das erzeugte Licht hat dabei eine Bandbreite von etwa 0.3 cm^{-1} . Die Konversionseffizienz bei der Frequenzverdreifung in der Gaszelle liegt bei etwa 10^{-6} .^[179]

Da das Wasserstoffatom das leichteste Element des Periodensystems ist, macht sich der Dopplereffekt besonders stark bemerkbar. Abbildung 3.12 veranschaulicht den Dopplereffekt, die effektiv wirkende Wellenlänge sowie die relative Verschiebung des Lyman- α Übergangs. Um die vollständige Newtonsphäre abzubilden, musste der Ionisationslaser bei einem VMI-Experiment ca. $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ über das Dopplermaximum gescannt werden. H-Atome die durch eine Photodissoziation in der Ionenoptik erzeugt werden, können sich:

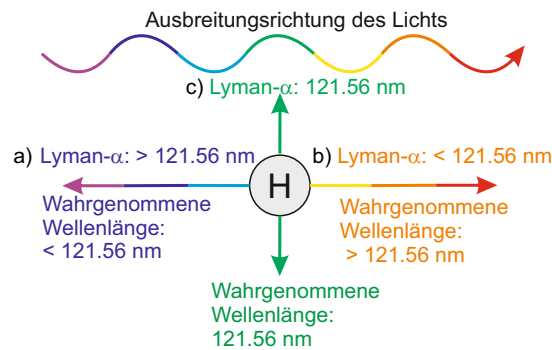


Abbildung 3.12.: In der Abbildung ist die Dopplerverschiebung eines Wasserstoffatoms dargestellt. H-Atome können sich auf den Laserstrahl zu (a), vom Laserstrahl weg (b), oder senkrecht zum Laserstrahl bewegen und erfahren deshalb eine unterschiedliche Dopplerverschiebung.

- entgegengesetzt zur Ausbreitungsrichtung des Ionisationslasers bewegen. Die Wasserstoffatome nehmen eine kürzere Wellenlänge wahr. Im Vergleich zu H-Atomen die sich senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Ionisationslasers bewegen, ist der Lyman- α Übergang zu rötlichen Wellenlängen verschoben (siehe Abb. 3.12 a).
- entlang der Ausbreitungsrichtung des Ionisationslasers bewegen. Auf die Wasserstoffatome wirkt effektiv eine längere Wellenlänge. Der Lyman- α Übergang dieser H-Atome ist im Vergleich zu H-Atomen, die sich senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lasers bewegen, zu blauerer Wellenlängen verschoben (siehe Abb. 3.12 b).
- senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Ionisationslasers bewegen. Die auf die H-Atome wirkende Wellenlänge ist nicht Dopplerverschoben, der Lyman- α Übergang befindet sich für diese Wasserstoffatome noch immer bei 121.56 nm (siehe Abb. 3.12 c).

Die Stärke der auftretenden Dopplerverschiebung ist von der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome abhängig.^[31]

Neben den 121.56 nm wurde für die Photoionisations-Massenspektrometrie auch noch Licht der Wellenlänge 118.60 nm (10.45 eV) erzeugt. Mit dieser Energie kann eine Vielzahl von Molekülen mit nur einem Photon ionisiert werden. Um 118.60 nm zu erzeugen, wird eine Fundamentale von 355.80 nm verwendet und die Gaszelle mit Xenon bei einem Druck von 24 mbar befüllt. Aufgrund der höheren Polarisierbarkeit von Xenon gegenüber Krypton ist die Konversionseffizienz bei der Generierung von 118.60 nm höher als bei der Erzeugung von 121.56 nm.

3.2.2. Detektion der Methylfragmente

Methylfragmente haben eine Ionisierungsenergie von 9.84 eV (126.00 nm). Zwar ist eine Einphotonenionisation mit der im vorigen Kapitel erwähnten Wellenlänge von 121.56 nm möglich, jedoch ist bei einer resonanzverstärkten Multiphotonen-Ionisation eine empfindlichere Detektion zu erwarten. Grundsätzlich können zwei unterschiedliche [2 + 1] REMPI Prozesse genutzt werden. Zum einen ist der $3p(^2A_2'') \leftarrow 2p(^2A_2'')$ Übergang durch zwei Photonen der Wellenlänge 333.90 nm möglich. Zum anderen kann der $4p(^2A_2'')$ Zustand durch zwei Photonen mit einer Wellenlänge von 286.50 nm angeregt werden. In beiden Fällen wird das angeregte Methylfragment durch ein drittes Photon der jeweils gleichen Wellenlänge ionisiert.^[180,181]

Außerdem existiert die Möglichkeit eines [3 + 1] REMPI Prozesses. Drei Photonen der Wellenlänge 450.80 nm regen hierbei einen $3d(^2E_2'') \leftarrow 2p(^2A_2'')$ Übergang an, ein viertes ionisiert das angeregte Fragment.^[182,183] Die möglichen REMPI Prozesse des Methylfragments sind in Abb. 3.13 veranschaulicht.

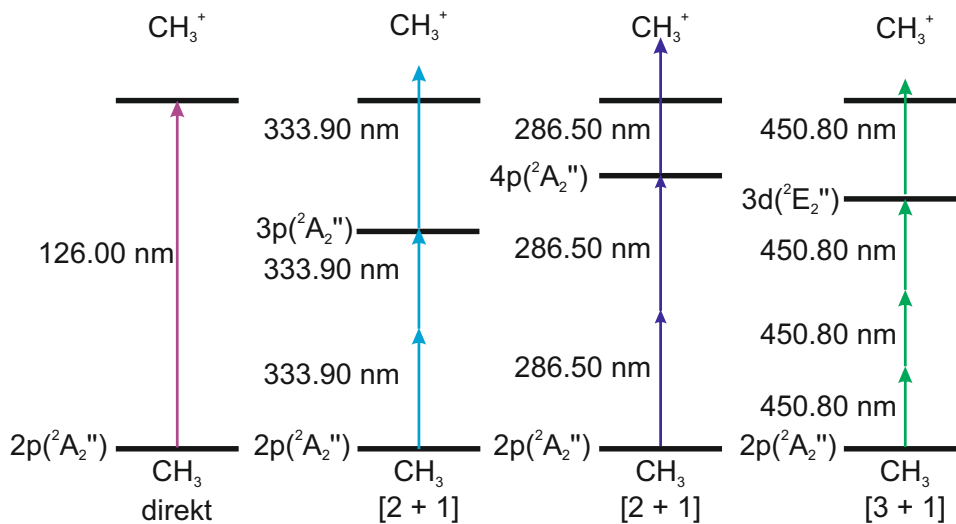


Abbildung 3.13.: In der Skizze sind unterschiedliche Ionisationsmöglichkeiten des Methylfragments abgebildet. Dabei ist die Einphotonenionisation in lila, das [2 + 1] REMPI bei 333.90 nm in hellblau, das [2 + 1] REMPI bei 286.50 nm in dunkelblau und das [3 + 1] REMPI in grün dargestellt.

Bei allen drei vorgestellten Möglichkeiten wird über das Ionisationspotential hinaus angeregt. Für eine resonante Ionisation mit 450.80 nm ergibt sich eine Überschussenergie von 1.16 eV, für 333.90 nm ergibt sich eine Überschussenergie von 1.29 eV und für 286.50 nm ergibt sich eine Überschussenergie von 3.14 eV. Aufgrund des Massenunterschieds zwischen erzeugtem Methylion und Elektron, nimmt das Ion in keinem der angegebenen REMPI-Schemata eine nennenswerte zusätzliche Geschwindigkeitskomponente auf.

In den durchgeführten Experimenten wurden die erzeugten Methylfragmente mittels eines [2 + 1] REMPI bei 333.90 nm ionisiert. Da drei-Photonenprozesse bei selber Laserleistung wahrscheinlicher als vier-Photonenprozesse sind, wurde eine resonante Ionisation bei 450.80 nm von vornherein ausgeschlossen. Störende Nebenreaktionen, wie die Anregung weiterer im Experiment gebildeter Fragmente sowie deren Dissoziation zu einem weiteren Methylfragment, nehmen mit abnehmender Wellenlänge zu. Deshalb wurden die Methylfragmente nicht mit 286.50 nm resonant ionisiert.

Bei Methylfragmenten, welche in einer Photodissoziation gebildet werden, kann die Überschussenergie nicht nur in Translation, sondern auch in Vibration und Rotation fließen. Um der Rotationsverbreiterung Rechnung zu tragen, wurde über einen Wellenlängenbereich von $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ um den resonanten Übergang gescannt.

3.3. Verarbeitung aufgenommener Images

Um die aufgenommenen Images auszuwerten, kam eine Reihe von Programmen zum Einsatz. Ein Flussdiagramm ist in Abb. 3.14 dargestellt.

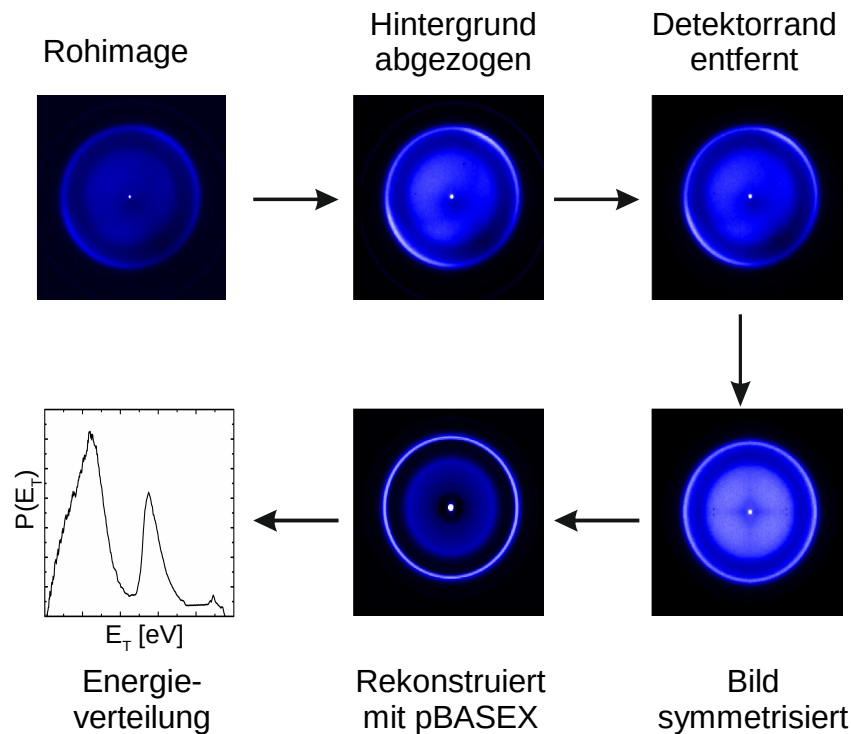


Abbildung 3.14.: Das Schema zeigt die bei der Signalverarbeitung eines aufgenommenen Images durchgeführten Schritte. Um die Energieverteilung zu erhalten, wird vom experimentellen Image das aufgenommene Hintergrundimage abgezogen und der Detektorrand herausgeschnitten. Das so erhaltene, bearbeitete Bild wird symmetrisiert und anschließend mit pBASEX rekonstruiert.

Die Images wurden mit dem Programm *Akquisition(Multithread)v 2.53.vi* aufgenommen.^[41] Damit kann ein Image über viele tausend Einzelbilder aufsummiert werden. Außerdem wurden Möglichkeiten zum *event-counting* Betrieb sowie ein *centroiding*-Algorithmus implementiert.^[88]

Pro Image wurden je 10 000-20 000 Bilder sowie ein Hintergrundimage ohne Anregungslaser bei gleicher Bildanzahl aufgenommen und als Matrix in einer *.txt* Datei gespeichert. Mit der Software *png.binär.tab add sub.vi* wurde der Hintergrund vom Image abgezogen. Somit eliminiert man Signale, die nur durch den Ionisationslaser ausgelöst werden und reduziert den Einfluss des Dunkelrauschens der CCD-Kamera auf das Image.

Der Phosphorschirm ist in einem metallischen Ring eingefasst, welcher das Streulicht reflektiert und sehr deutlich zu sehen ist. Dieser wird mit dem LabView Programm *bildbeschneidungssoftware.vi* entfernt. Über eine Benutzeroberfläche kann ein Kreis auf das Image gelegt werden, dessen Radius frei wählbar ist. Die Intensität jedes Pixels der sich außerhalb dieses Kreises befindet, wird null gesetzt und somit effektiv herausgeschnitten.

Durch Inhomogenität im elektrischen Feld der Ionenoptik, andere störende magnetische Felder sowie Schwankungen im Laser kann es zu einer Verzerrung des aufgenommenen Images kommen, welche sich in einer leichten Asymmetrie äußert. Aus diesem Grund wird das beschnittene Image symmetrisiert. Hierzu wird die Software *bildviertelsteller.vi* verwendet. Nach Wahl eines Mittelpunktes schneidet das Programm (vom Mittelpunkt aus gesehen) das obere linke Viertel des Images aus, dupliziert, dreht und spiegelt es so, dass es zusammengefügt ein rundes Image ergibt. Diese Symmetrisierung verfälscht den Informationsgehalt eines Images nicht, da in einem Viertel des ursprünglichen Bildes aus Symmetriegründen bereits alle Informationen enthalten sind.^[33] Die Erfahrung zeigt, dass die anschließende Rekonstruktion bei einem vollsymmetrischen Bild einfacher zu bewerkstelligen ist. Um künstlich eingeführte Artefakte zu vermeiden, ist der Bildmittelpunkt sorgsam zu wählen.

Die ursprüngliche Newtonsphäre kann nun aus dem bearbeiteten Image rekonstruiert werden. Dabei wurde das Programm *Analyse*^[184] von *Lionel Poisson* und *Gustavo Garcia* verwendet, welches das Image mittels pBASEX^[104] rekonstruiert und die erhaltene Matrix im U32-ASCII-Format als .txt gespeichert.

Eine Auswertung wird durch die Software *Imaging v1.0a - jensedit.llb* ermöglicht. Hiermit kann die Winkelverteilung für verschiedene Segmente des Images angezeigt und gespeichert werden. Die Auswahl erfolgt über zwei Kreiscursor (ähnlich der *bildbeschneidungssoftware.vi*), die angezeigte Winkelverteilung bezieht sich auf die Fläche zwischen diesen. Formal wird sie wie folgt bestimmt:

$$P(\theta) = \int_{r_1}^{r_2} I(r, \theta) dr \quad (3.3.1)$$

Außerdem kann aus der radialen Intensitätsverteilung die Geschwindigkeits- und Energieverteilung ermittelt werden. Hierfür wird ein Referenzpixel, eine Referenzgeschwindigkeit in $\frac{m}{s}$ sowie die Masse in atomaren Einheiten als Kalibrierparameter benötigt. Für Wasserstoffatome betragen diese: Referenzpixel 233, Referenzgeschwindigkeit $12380 \frac{m}{s}$, Masse 1 amu. Die Kalibrierparameter sind für eine *Repellerspannung* von 5000 V und eine *Extraktorspannung* von 3476 V gültig.^[40,41] Das zur Kalibrierung verwendete Image ist in Abb. 3.15 a) gezeigt. Dabei wurde Pyrrol mit einer Wellenlänge von 240 nm (0.3 mJ) in den 1A_2 Zustand angeregt, aus dem es unter Verlust eines Wasserstoffatoms dissoziierte. Abb. 3.15 b) zeigt die daraus erhaltene Translationsenergieverteilung. Die Kalibrierung erfolgte auf das Signalmaximum (800 meV) in Anlehnung an die Arbeit von *Wei et al.*^[185]

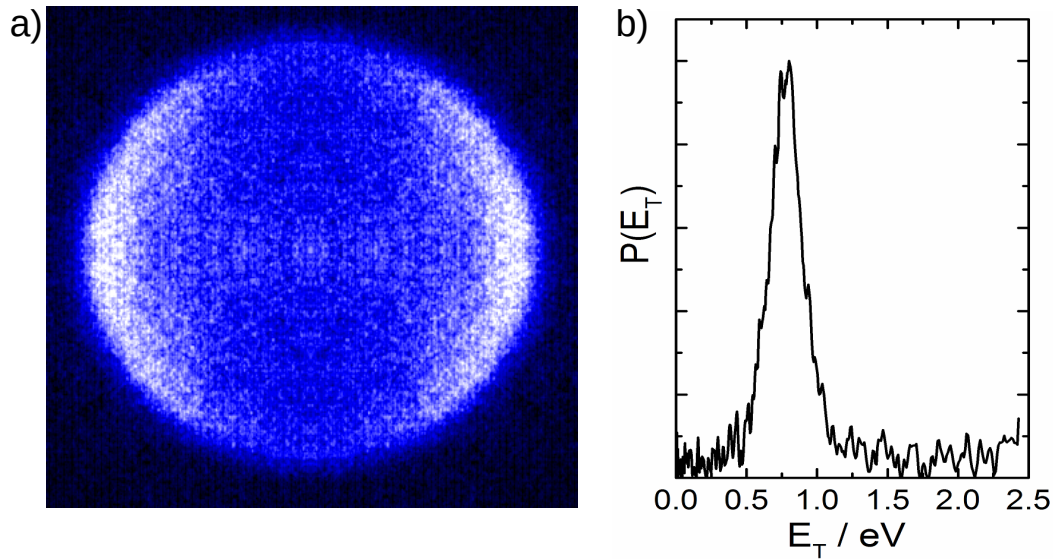


Abbildung 3.15.: In der Abbildung ist das Image der von Pyrrol abgespaltenen Wasserstoffatome (a) und deren Translationsenergieverteilung (b) gezeigt.

Die Pixelverteilung ist Jacobian-korrigiert.^[41] Dabei handelt es sich um eine flächentreue Umrechnung. Ionen mit hoher kinetischer Energie treffen weit außen auf dem Detektor auf einer größeren Fläche auf, als Ionen mit geringer kinetischer Energie, welche nahe der Bildmitte auftreffen.^[186] Die radiale Verteilung $P(r)$ ist gegeben durch:

$$P(r) = 2\pi r \int_0^\pi r \sin(\theta) I(r, \theta) d\theta \quad (3.3.2)$$

wobei $r \sin(\theta)$ der Jacobian-Korrektur entspricht. Die erhaltenen Winkel-, Geschwindigkeits- und Energieverteilungen können wiederum in Tabellenform in einer Text-Datei gespeichert werden.

4. Fulvenallen C_7H_6

4.1. Motivation und Kenntnisstand

Fulvenallen liegt in der Gleichgewichtsgeometrie in C_{2v} -Symmetrie vor und ist, abgesehen von den beiden Wasserstoffatomen an der Methylengruppe, planar.^[187] Der unimolekulare Zerfall von Fulvenallen stellt einen Verzweigungspunkt in der Verbrennung von Toluol dar (vgl. Abb. 4.1) und erschwert damit die Beschreibung des thermischen Zerfalls von Toluol durch Modelle.^[188–190]

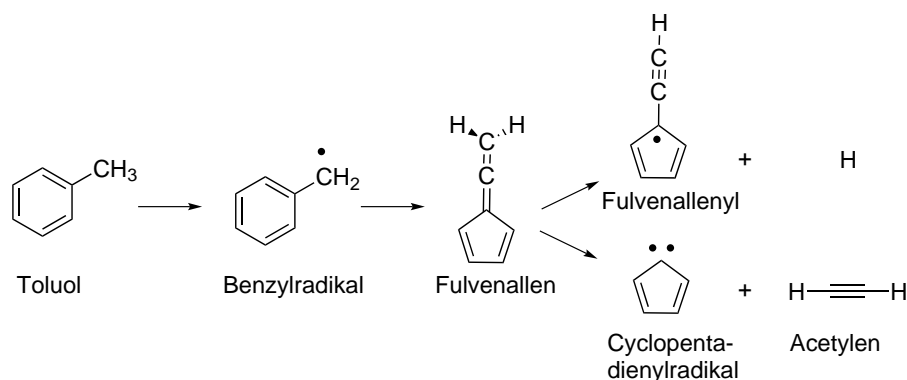


Abbildung 4.1.: Das Schema zeigt den Zerfall von Toluol bei hohen Temperaturen. Die Dissoziation des dabei entstehenden Fulvenallens stellt einen Verzweigungspunkt dar.

Der thermische Zerfall von Toluol ist in der Verbrennungsschemie von großem Interesse und wurde in den letzten 60 Jahren intensiv untersucht.^[191–195] Zum einen ist Toluol als einfachster alkylierter Aromat ein gutes Vergleichssystem für das Verbrennungsverhalten anderer alkylierter Aromaten. Zum anderen tritt es in beträchtlicher Häufigkeit in Rohölen, Benzin, Düsentreibstoff und als Verbrennungsprodukt anderer Kohlenwasserstoffe auf.^[190] Aus diesem Grund sind detaillierte Kenntnisse der Zersetzungskinetik und der folgenden sekundären Reaktionen notwendig, um die Anfangsphase der Verbrennung bzw. Pyrolyse der Treibstoffe sowie die Rußaggregation und das Rußwachstum zu verstehen.

In einem unimolekularem Prozess können sich das Benzylradikal und ein Wasserstoffatom oder das Phenylradikal und ein Methylfragment aus Toluol bilden.^[196] Dabei überwiegt der Reaktionskanal, in dem das Benzylradikal gebildet wird, wobei der Anteil an

gebildetem Phenylradikal mit steigender Temperatur zunimmt.^[197] Durch verbesserte *ab initio* Methoden gelang es *Klippenstein et al.* die experimentellen Abschätzungen der Reaktionsraten von Toluol auf ein breites Druck- und Temperaturspektrum auszuweiten.^[195]

Die sekundäre Chemie, vor allem der unimolekulare Zerfall von Benzyl, ist weniger gut verstanden.^[190] In der Vergangenheit wurde das Produkt des unimolekularen Zerfalls des Benzylradikals kontrovers diskutiert, da sich experimentelle und theoretische Vorhersagen widersprachen.^[196] Simulationen der Reaktionskinetik sagen die Bildung von Acetylen und Cyclopentadienyl vorher.^[198–200] Dagegen identifizieren Experimente, darunter Stoßrohrexperimente,^[193,197,201,202] Photolyseexperimente in Lösung^[203] und im Molekularstrahl,^[204] Flammen-Ionisationsstudien^[205] und Rydberg-Tagging Experimenten im Molekularstrahl,^[206] eine C_7H_6 Spezies als Reaktionsprodukt. Die Potentialflächen der möglichen Isomere mit der Zusammensetzung C_7H_6 sowie deren Isomerisierung wurden mit quantenchemischen Rechnungen untersucht.^[188,196,207–209] Dabei zeigte sich, dass geringe Barrieren der Isomerisierung im Weg stehen. Die Isomerisierungsreaktionen der C_7H_6 Spezies wurden ebenfalls experimentell untersucht, wobei bislang allerdings kein Fulvenallen beobachtet wurde.^[210–212]

Die C_7H_6 Isomere wurden jedoch als wichtige Rußvorläufer in Flammen-Ionisationsstudien identifiziert.^[213] Fulvenallen ist das stabilste dieser Isomere und kann mit einer Aktivierungsenergie von $356 \frac{kJ}{mol}$ aus Benzyl gebildet werden.^[188] Sowohl Experimente von *Detilleux* und *Vandooren*,^[26] welche Toluolflammen mittels massenspektrometrischer und gaschromatographischer Methoden untersuchten, als auch Rechnungen von *da Silva et al.* weisen auf die Bildung von Fulvenallen bei erhöhten Temperaturen hin.^[188] In einer neuen theoretischen Arbeit legt *da Silva* nahe, dass Fulvenallen auch im interstellaren Raum vorhanden sein könnte.^[214] Durch Reaktionen von Benzol mit atomarem Kohlenstoff könnten Fulvenallen bzw. unter Verlust eines Wasserstoffatoms auch das Fulvenallenylradikal, C_7H_5 , entstehen. Die notwendigen Bedingungen wären in der reduktiven Atmosphäre des Jupiters oder auch des Saturnmondes Titan gegeben. Des Weiteren ist bekannt, dass Fulvenallen aus der Pyrolyse von benzyllischen Spezies wie Benzylfluorid^[215] und in einer Ringkontraktionsreaktion aus Phenylcarben entsteht.^[216] In Isotopenexperimenten von *Kvaskoff et al.* konnte der Isomerisierungsmechanismus des Phenylcarbena zum Fulvenallen aufgeklärt werden.^[217] Dabei wurde das quartäre Kohlenstoffatom ^{13}C Isotopenmarkiert. Bei hohen Temperaturen (900 °C) wurde eine gleichmäßige Isotopenverteilung aller Kohlenstoffatome beobachtet. Dies widerspricht einer einfachen Ringkontraktion über das Ethinylcyclopentadien. *Kvaskoff et al.* schlagen deshalb den in Abb. 4.2 dargestellten Isomerisierungsprozess vor.

Das Fulvenallenylradikal ist das Produkt aus dem unimolekularen Zerfall von Fulvenallen unter Wasserstoffatomabspaltung. Rechnungen zeigen, dass es sich dabei um ein sehr stark resonanzstabilisiertes Intermediat handelt und einen Weg zu PAKs mit zwei

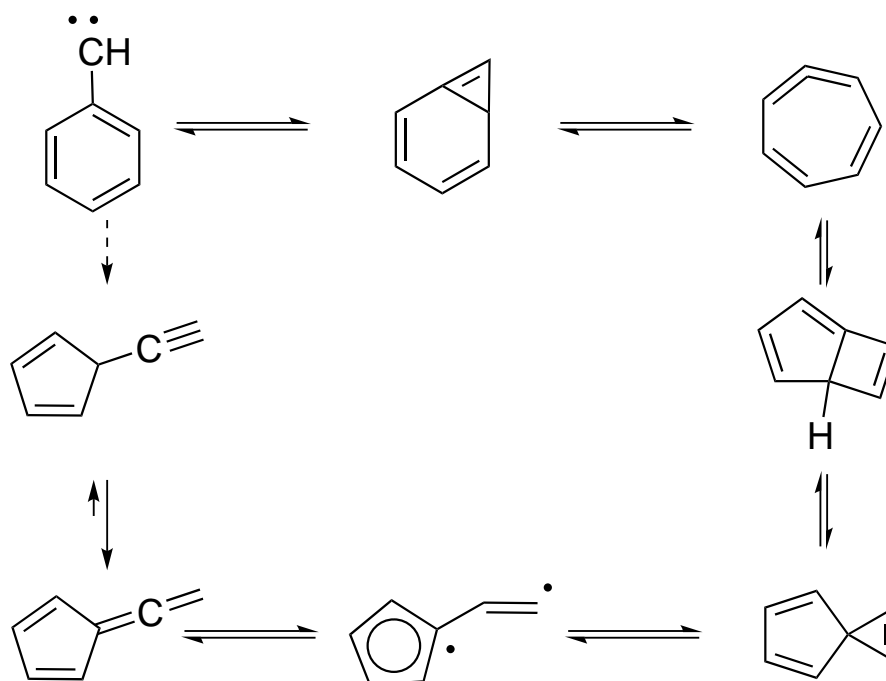


Abbildung 4.2.: Das abgebildete Schema zeigt die Isomerisierung vom Phenylcarben zu Fulvenallen. Nach^[217]

bzw. drei Ringen darstellen kann.^[218] Bisher existieren nur sehr wenige Arbeiten zum Fulvenallenyl. In Flammen-Experimenten wurde ein Molekül mit der Zusammensetzung C_7H_5 von *Zhang et al.* beobachtet.^[219] *Da Silva et al.* zeigten per Massenspektrometrie unter pyrolytischen Bedingungen, dass Fulvenallenyl hauptsächlich zu Propargyl und Diacetylen zerfällt.^[220] Außerdem wurden die Zerfallsprodukte von *da Silva et al.* quantenchemisch berechnet. Dabei wurde festgestellt, dass Fulvenallenyl zu Propargyl und Diacetylen zerfallen kann^[221] und dass es sich bei Fulvenallenyl um ein wichtiges Intermediat in Verbrennungsprozessen handelt.^[218] Die Struktur des Kations sowie die des Kation-Argon-Komplexes wurde von *Botschwina et al.* untersucht.^[222]

Neben den Bedingungen für die Bildung von Fulvenallen wurden auch dessen Eigenschaften untersucht. Die adiabatische Ionisierungsenergie von Fulvenallen wurde mittels konventioneller Photoelektronenspektroskopie sowie Schwellenphotoelektronenspektroskopie auf 8.22 eV bestimmt.^[40,223,224] Ebenfalls wurde ein Mikrowellenspektrum von Fulvenallen aufgenommen, wodurch die Gleichgewichtsgeometrie des reaktiven Intermediats bestimmt werden konnte.^[187] Die verschiedenen möglichen Reaktionen auf der C_7H_6 Potentialhyperfläche wurden bisher nur in der Theorie untersucht.^[189,190,207] Dabei wurden zwei wichtige Reaktionskanäle berechnet:^[190]



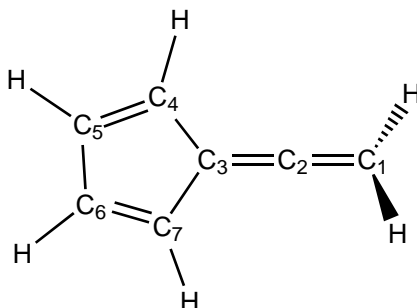
Das Verhältnis beider Dissoziationskanäle hat somit einen unmittelbaren Einfluss auf das Modell der Verbrennungskinetik von Toluol. *Polino* und *Cavallotti* weisen darauf hin, dass beide Dissoziationskanäle für hohe Temperaturen gleich wichtig sind. Jedoch beinhaltet die Reaktionssequenz von F2 ein *intersystem crossing* (ISC). Ist das ISC langsam, sollte Reaktionskanal F1 überwiegen, ist das ISC schnell, dominiert Kanal F2 die Reaktion.^[190] Demgegenüber halten *da Silva et al.* die Beiträge aus Kanal F2 für untergeordnet und schlagen eine Dominanz des Kanals F1 vor.^[220]

In der vorliegenden Arbeit wurde der Dissoziationskanal F1 des Fulvenallens mittels VMI beobachtet, um ein besseres Verständnis über die ablaufende Dissoziationsdynamik zu erlangen. Dabei wurde untersucht, ob der Reaktionskanal F1 eine untergeordnete Rolle spielt, oder ob das ISC so langsam ist, dass Kanal F1 den Reaktionskanal F2 überwiegt.

4.2. Resultate aus quantenchemischen Rechnungen

Um die angeregten Zustände des Fulvenallens berechnen zu können, wurde zunächst die Grundzustandsgeometrie (B3LYP, 6-311++G(d,p)) optimiert. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 4.1 dargestellt und werden dort mit der Literatur verglichen. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit berechneten und experimentell ermittelten Werten. Des Weiteren stimmen die erhaltenen Molekülparameter vollständig mit einer früher durchgeführten Rechnung überein.^[40] Fulvenallen weist in der Gleichgewichtsgeometrie eine C_{2v} -Symmetrie auf.

Mit der optimierten Grundzustandsgeometrie wurden die energetische Lage, die Oszillatorstärke sowie die Symmetrie der angeregten Zustände berechnet. Als TD-DFT Funktional wurde ebenfalls B3LYP mit dem 6-311++G(d,p) Basissatz verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.3 veranschaulicht. Dabei weist der vertikale Übergang in den vierten angeregten Singulett-Zustand die größte Oszillatorstärke ($f = 0.43$) auf. Dieser liegt 5.15 eV über dem Grundzustand und hat, wie der elektronische Grundzustand auch, eine 1A_1 -Symmetrie. Der $S_4 \leftarrow S_0$ Übergang entspricht einem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang eines Elektrons aus dem HOMO (*highest occupied molecular orbital*) in das Molekülorbital 33. Der Übergang wurde in den nachfolgend beschriebenen Experimenten im Wellenlängenbereich von 245 nm bis 255 nm angeregt.



Fulvenallen	Rechnung	Rechnung ^[189]	Exp. ^[187]
C ₁ -C ₂ / pm	129.9	130.4	130.8
C ₂ -C ₃	131.8	132.4	131.9
C ₃ -C ₄	147.4	147.6	147.0
C ₄ -C ₅	135.5	135.9	135.5
C ₅ -C ₆	146.7	146.8	-
C ₁ -H	108.7	108.8	108.7
C ₄ -H	108.0	108.2	107.8
C ₅ -H	108.2	108.4	108.8
H-C ₁ -C ₂ / °	121.3	121.3	121.4
H-C ₄ -C ₅	128.2	128.2	-
H-C ₅ -C ₆	124.7	124.7	-
C ₁ -C ₂ -C ₃	180.0	180.0	180.0
C ₂ -C ₃ -C ₄	126.8	126.8	126.7
C ₃ -C ₄ -C ₅	107.5	107.4	107.71
C ₄ -C ₅ -C ₆	109.3	109.3	-
Methode	B3LYP/6-311++ G(d,p)	B3LYP/6-31/G(d,p)	-

Tabelle 4.1.: Die Tabelle zeigt den Vergleich der berechneten Grundzustandsgeometrie mit in der Literatur bekannten Geometrien.

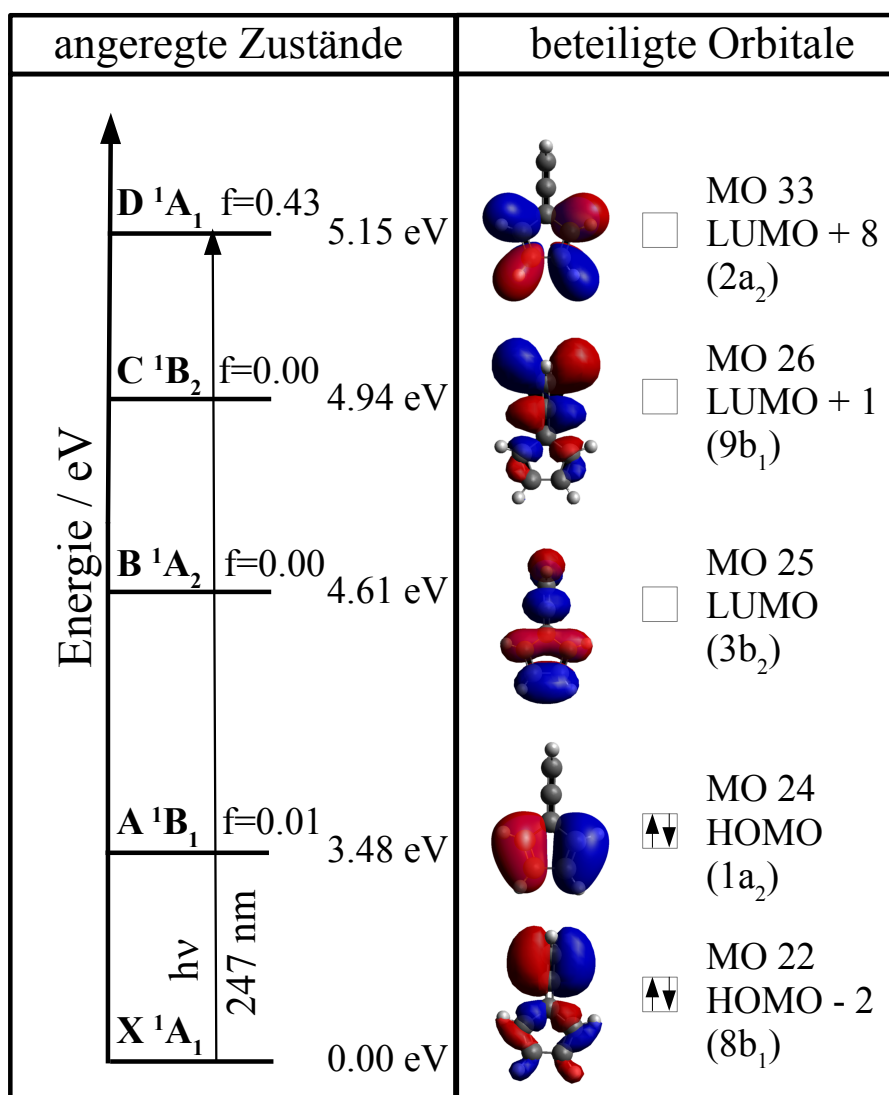


Abbildung 4.3.: Die linke Seite zeigt die energetische Lage, die Symmetrie sowie die Oszillatorstärke der berechneten angeregten Zustände. Auf der rechten Seite sind die beteiligten Molekülorbitale abgebildet. Bearbeitet nach^[225] mit Genehmigung der *PCCP Owner Societies*.

4.3. Resultate eindimensionaler Messmethoden

4.3.1. Massenspektren

Fulvenallen wurde pyrolytisch aus Phthalid (1-Isobenzofuranon, 98 % Reinheit, bezogen von *Sigma-Aldrich*) erzeugt. Dabei handelt es sich um eine von *Wiersum* und *Nieuwenhuis* vorgeschlagene Methode zur Fulvenallenerzeugung unter CO₂ Abspaltung.^[226] Diese sowie die untersuchte Photodissoziation des generierten Fulvenallens sind in Abb. 4.4 dargestellt.

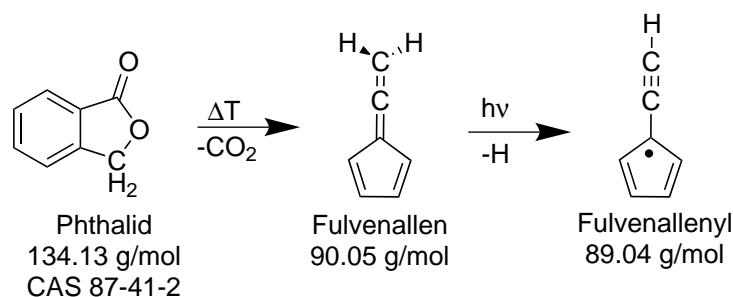


Abbildung 4.4.: Das Schema zeigt die pyrolytische Bildung von Fulvenallen aus Phthalid sowie dessen Photodissoziation zu Fulvenallenyl.

Das Isobenzofuranon ist ein farbloses Pulver mit einem Schmelzpunkt von 71 - 73 °C und einem Siedepunkt von 290 °C.^[227] Da es sich um einen Feststoff handelt, wurde die bereits beschriebene Feststoffquelle verwendet (vgl. Kap. 3.1.1). Ab einer Temperatur von 160 °C wurde das Massensignal von Phthalid beobachtet. Die Experimente mit eingeschalteter Pyrolyse wurden bei einer Feststoffquellentemperatur von ca. 180 °C durchgeführt.

Um die optimalen Bedingungen für die Experimente zu finden, wurden Massenspektren bei unterschiedlichen Pyrolyseleistungen und Dissoziationslaserleistungen aufgenommen. Die Ionisation der Moleküle erfolgte mit einer Wellenlänge von 121.6 nm bei einer Leistung von 12 mJ (364.8 nm), die Photodissoziation bei 247 nm (0.5 mJ). Die Ionenoptik wurde mit 5000 V (*Repeller*) und 3476 V (*Extraktor*), die MCPs mit 1700 V betrieben. Als Trägergas wurde Argon bei 2 bar verwendet. Die aufgenommenen Massenspektren sind in Abb. 4.5 dargestellt.

Dabei zeigt Abb. 4.5 A die Ionisation des Vorläufers bei ausgeschalteter Pyrolyse ohne Dissoziationslaser. Neben einem Signal von Phthalid ($m/z = 134$) ist ein weiterer Peak bei $m/z = 105$ zu sehen. Dieser entspricht dem Verlust eines Formylradikals (HCO) und stammt aus der DPI von Phthalid.^[228] Wird zusätzlich der Dissoziationslaser (247 nm, 0.5 mJ) eingeschaltet, zerfällt Phthalid unter Wasserstoffatomverlust (Abb. 4.5 B). Abb. 4.5 C zeigt ein Massenspektrum bei eingeschalteter Pyrolyse (30 W) und ausgeschaltetem Dissoziationslaser. Hierbei wurde der Ionisationslaser so verstellt, dass kein Lyman- α Übergang in pyrolytisch gebildeten Wasserstoffatomen angeregt wird, um das erzeugte

Fulvenallen besser zu sehen. Bei der verwendeten Pyrolyseleistung wurde keine vollständige Konversion des Phthalids zum Fulvenallen erreicht. Höhere Pyrolyseleistungen erhöhen zwar die Konversion, erzeugen allerdings zusätzlich ein Massensignal bei $m/z = 89$, welches dem Fulvenallenylradikal entspricht und ein deutlich höheres Hintergrundsignal durch das zusätzlich freigesetzte Wasserstoffatom. Außerdem führten höheren Pyrolyseleistungen zu einem Anstieg der Signalintensität bei $m/z = 105$. Bei eingeschalteter Pyrolyse und eingeschaltetem Dissoziationslaser kann ein massiver Anstieg des Wasserstoffatomsignals beobachtet werden (Abb. 4.5 D). Dabei ist die Intensität des Wasserstoffatomsignals etwa zehnmal höher als die Signalintensität bei ausgeschalteter Pyrolyse. Dieser enorme Signalanstieg deutet bereits auf die Relevanz des Dissoziationskanals F1 hin.

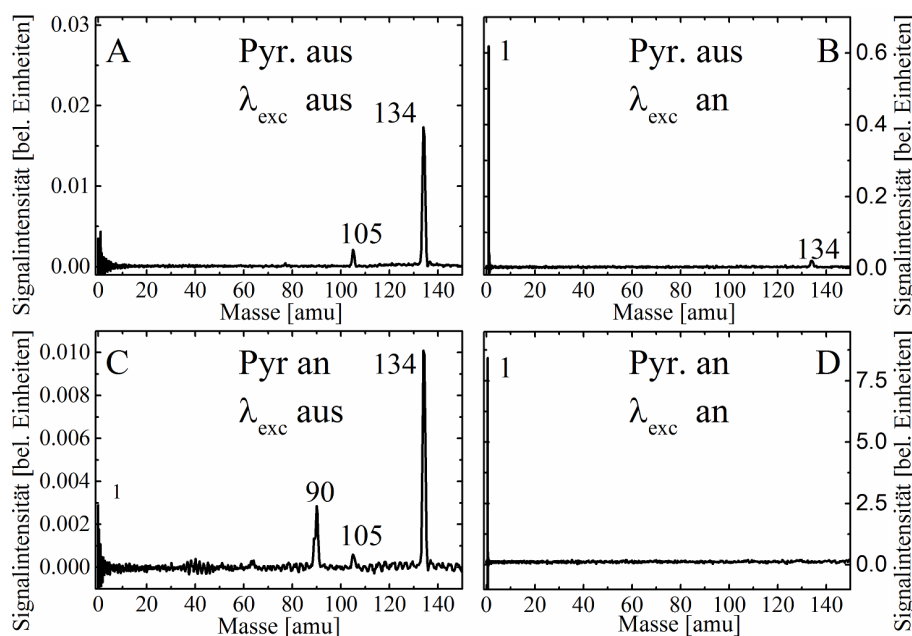


Abbildung 4.5.: Die abgebildeten Massenspektren wurden bei 121.6 nm (10.2 eV) mit angeschalteter Pyrolyse (C, D) bzw. mit eingeschaltetem Dissoziationslaser (B, D) aufgenommen.

4.3.2. Dissoziationsrate

Um die Dissoziationsrate von Fulvenallen zu bestimmen, wurde ein Laserdelayscan durchgeführt. Dabei wird der Ionisationslaser relativ zum Dissoziationslaser verzögert und die Intensität des Wasserstoffatomsignals aufgezeichnet. Die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziationsreaktion k_H lässt sich durch einen Fit an den Signalanstieg ermitteln. Hierfür wurde das Programm *domydelays.vi* verwendet.^[229] Die experimentelle Intensitätsverteilung wird nach folgender Gleichung gefittet:

$$I_{(\Delta t)} = N \cdot [\exp(-k_D(\Delta t - t_0)) - \exp(-k_H(\Delta t - t_0))] \cdot S_{(\Delta t)} + Y_0 \quad (4.3.1)$$

mit der Normalisierungskonstante N , der Ratenkonstante k_D , welche der Bewegung der Wasserstoffatome aus der Ionisationsregion entspricht, dem Zeitnullpunkt t_0 , also dem zeitlichen Überlapp beider Laser, der Ratenkonstante k_H , welche der Dissoziationsrate des angeregten Moleküls entspricht, der Stufenfunktion $S_{(\Delta t)}$ und dem Ordinatenabschnitt Y_0 .^[229] Die Stufenfunktion ist so gewählt, dass sie für $\Delta t < t_0$ den Wert null, für $\Delta t > t_0^2$ den Wert eins annimmt.

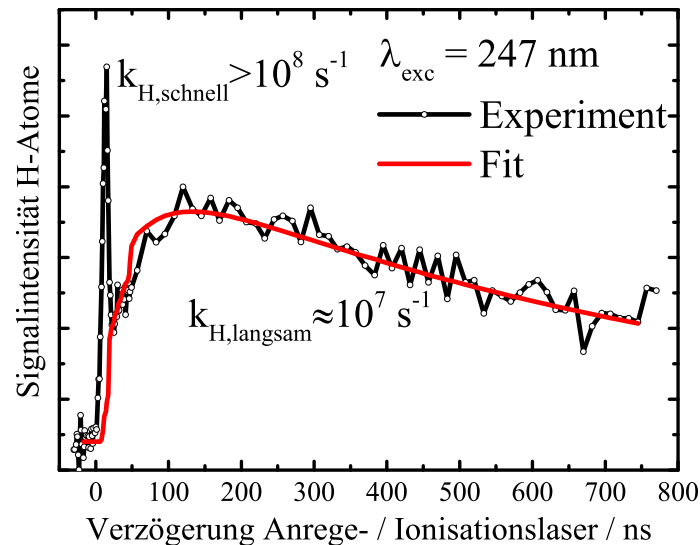


Abbildung 4.6.: Im abgebildeten Graphen ist die Intensität des Wasserstoffatomsignals aus Fulvenallen gegen die relative Verzögerung zwischen Anrege- und Ionisationslaser aufgetragen (schwarz). Dabei sind zwei unterschiedliche Beiträge, ein schneller und ein langsamer, zu erkennen. Letzterer wurde nach Glg. 4.3.1 angefitet (rot).

Im abgebildeten Laserdelayscan sind zwei unterschiedliche Beiträge zu erkennen. Anzumerken ist hierbei, dass der Ionisationslaser räumlich so justiert wurde, dass den generierten Wasserstoffatomen ein schnelles Verlassen der Ionisationsregion ermöglicht wurde. Nur auf diese Weise war es möglich, beide Kanäle sichtbar zu machen. Zum einen ist ein schneller Kanal zu erkennen, der seinen Peak bei einem relativen Laserdelay von 15 ns erreicht. Der Signalanstieg ist durch die Instrumentenfunktion limitiert, weshalb sich eine Ratenkonstante von $k_{H,schnell} > 10^8 \text{ s}^{-1}$ als untere Grenze der Ratenkonstante ergibt. Dieser Dissoziationskanal kann der Photodissoziation von Phthalid zugeordnet werden.

Zum anderen ist ein langsamerer Dissoziationskanal zu erkennen, welcher sein Maximum bei einem relativen Laserdelay von 120 ns erreicht. Der Fit an diese Signalverteilung, ist in Abb. 4.6 als rote Kurve zu sehen. Aus diesem kann die Photodissoziationsrate von $k_{H,langsam} \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$ erhalten und der Photodissoziation von Fulvenallen zugeordnet werden.

Durch einen Vergleich der experimentell bestimmten k_H mit der durch RRKM-Rechnung vorhergesagten Geschwindigkeitskonstante k_{RRKM} lässt sich abschätzen, ob es sich bei dem beobachteten Prozess um eine statistische Dissoziation handelt. Für die RRKM-Simulation wird nach Glg. 2.4.6 die Zustandssumme des Übergangszustandes und die Zustandsdichte des Reaktanten benötigt. Um diese zu berechnen, werden die Schwingungsfrequenzen des Reaktanten und des Übergangszustandes verwendet. Da letzterer nur schwer lokalisiert werden kann, wurden stattdessen die Schwingungsfrequenzen des Produkts (Fulvenallenyl) für die RRKM-Berechnung verwendet. Dies ist für statistische Reaktionen zulässig, da der Übergangszustand hierbei produktnah ist und daher keine großen Verzerrungen der Geometrie zu erwarten sind. Die verwendeten Schwingungswellenzahlen sind im Anhang A.1.2 aufgelistet und wurden den B3LYP Rechnungen zum Fulvenallen bzw. Fulvenallenyl entnommen. Um die Überschussenergie oberhalb der Barriere E^\ddagger bei einer Anregung mit 247 nm zu bestimmen, wurde als Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = 345 \frac{kJ}{mol}$ verwendet.^[190] Die RRKM-Abschätzung für die Photodissoziation von Fulvenallen ergibt eine Rate von $k_{RRKM} \approx 5 \cdot 10^6 s^{-1}$. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Dissoziationsrate von Fulvenallen mit der RRKM-Rechnung, gibt einen Hinweis darauf, dass die Energieumverteilung auf alle Schwingungsmoden schnell erfolgt und dass es sich bei dem beobachteten Prozess um eine statistische Dissoziation handelt.

4.3.3. Dopplerprofil

Der Anteil der Überschussenergie, welcher dem abstrahierten Wasserstoffatom als kinetische Energie zur Verfügung steht, wurde zunächst mittels Photofragment-Dopplerspektroskopie bestimmt. Der so erhaltene Erwartungswert der Translationsenergie der Wasserstoffatome kann mit den Ergebnissen aus den VMI-Experimenten verglichen werden (vgl. Kap. 4.4). Die Photodissoziation von Fulvenallen wurde bei 247 nm (0.8 mJ) angeregt, die entstandenen Wasserstoffatome wurden wie in Kap. 3.2.1 beschrieben, über ein [1 + 1'] REMPI ionisiert. Dabei wurde der Ionisationslaser 240 ns zum Dissoziationslaser verzögert, um den Anteil an Wasserstoffatomen, welche von Phthalid abstrahiert wurden zu minimieren. Bei einer Anregungswellenlänge von 247 nm beträgt die maximal mögliche Überschussenergie $E_T^{max} = 139 \frac{kJ}{mol}$ (1.44 eV). Das aufgenommene Dopplerprofil sowie der Fit, welcher mittels einer *least square fit* einer Gaußfunktion an die Experimentaldaten angepasst wurde, sind in Abb. 4.7 dargestellt.

Die Halbwertsbreite (FWHM) kann dem Gaußfit entnommen werden und beträgt 2.90 cm^{-1} . Aus der FWHM lässt sich die Translationstemperatur T_T der abstrahierten Wasserstoffatome ermitteln:

$$T_T = \frac{c_0^2 M_H FWHM^2}{8 \ln(2) R \tilde{\nu}_0^2} \quad (4.3.2)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 , der Molmasse des Protons M_H , der allgemeinen Gaskonstante R und der Wellenzahl des gemessenen Übergangs $\tilde{\nu}_0^2$.^[51] Der Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle$ der Translation der Wasserstoffatome kann mit der Boltzmannkonstante k_b und der Translationstemperatur T_T nach folgender Gleichung ermittelt werden:^[30]

$$\langle E_T \rangle = \frac{3}{2} k_b T_T \quad (4.3.3)$$

Für die abstrahierten Wasserstoffatome ergibt sich ein Translationsenergieerwartungswert von $\langle E_T \rangle = 24.4 \frac{kJ}{mol}$, welcher einem Anteil an der maximal möglichen Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.17$ entspricht. Da bei der verwendeten Wellenlänge des Dissoziationslasers von Phthalid ebenfalls Wasserstoffatome abstrahiert werden, ist ein Beitrag dieser an $\langle E_T \rangle$ nicht auszuschließen. Aus diesem Grund, wurden die im Folgenden Kapitel vorgestellten VMI-Experimente am Phthalid durchgeführt.

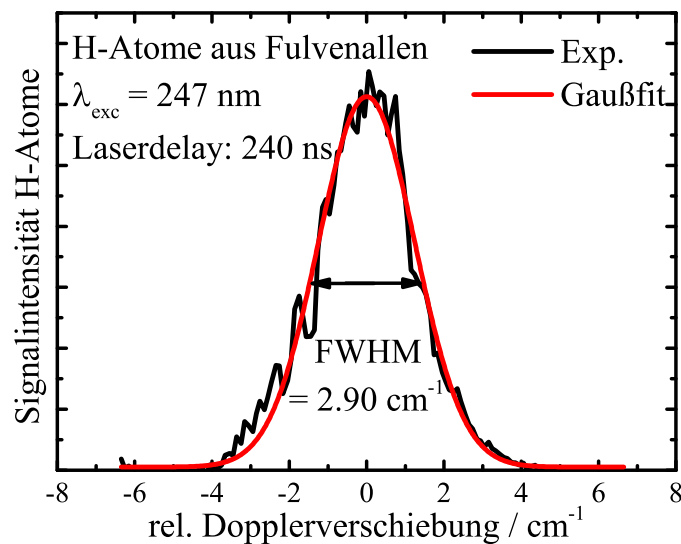


Abbildung 4.7.: In der Abbildung ist das aufgenommene Wasserstoffatom-Dopplerspektrum gezeigt. Dieses wurde durch eine Gaußfunktion mit einer FWHM von 2.90 cm^{-1} angefitet.

4.4. Analyse der Velocity-Map-Images

4.4.1. Phtalid

Phthalid wurde mit 247 nm (0.5 mJ) dissoziiert und die Wasserstoffatome wurden, wie bereits beschrieben, nachgewiesen. Dabei wurde der Ionisationslaser um 20 ns gegenüber dem Dissoziationslaser verzögert. Für die Experimente wurde die Probe auf 170 °C geheizt und das Image über 10 000 Einzelbilder aufsummiert. In Abb. 4.8 A ist das aufgenommene

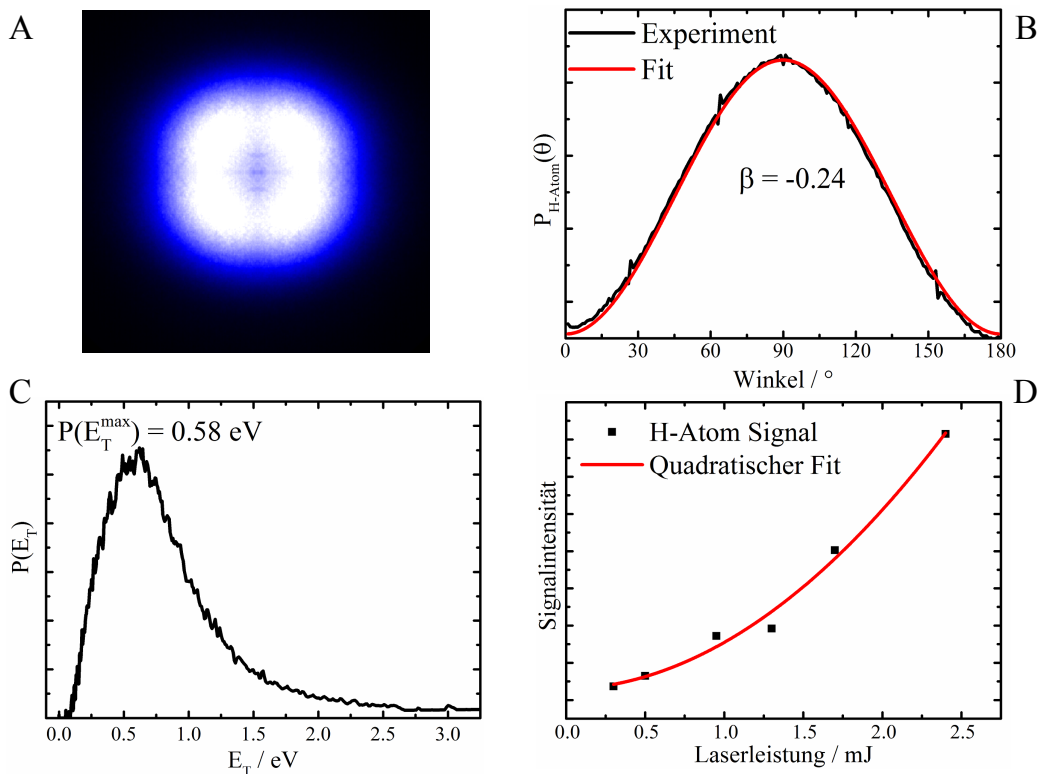


Abbildung 4.8.: In der Abbildung ist das aufgenommene, symmetrisierte Bild (A) und die anisotrope Winkelverteilung der aufgenommenen Wasserstoffatome (schwarz) sowie der Fit (rot) (B) dargestellt. Unten links ist die Translationsenergieverteilung der von Phthalid abstrahierten Wasserstoffatome gezeigt (C). Die Abhängigkeit der Intensität des Wasserstoffatomsignals von der Leistung des Anregungslasers ist unten rechts dargestellt (D).

Image dargestellt. Bei diesem wurde bereits das Hintergrundbild bei ausgeschaltetem Dissoziationslaser abgezogen, der Detektorrand herausgeschnitten und das bearbeitete Bild symmetrisiert. Deutlich zu erkennen ist dabei die anisotrope Signalverteilung mit äquatorialem Signalmaximum. Die Winkelverteilung der Signale ist in Abb. 4.8 B dargestellt und zeigt ihr Signalmaximum bei einem Winkel von 90°. Die experimentelle Verteilung wurde nach Glg. 2.1.8 gefittet, wodurch der Anisotropieparameter auf $\beta = -0.24$ bestimmt wurde. Die Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome ist in Abb. 4.8 C

dargestellt. Diese hat ihr Maximum bei $P(E_T^{max}) = 0.58 \text{ eV}$. Das Signal geht erst bei hohen Translationsenergien von ca. 3 eV auf null zurück. Die adiabatische Reaktionsenthalpie wurde durch quantenchemische Berechnungen der Reaktionsteilnehmer bestimmt. Dabei wurde von einem Wasserstoffatomverlust an der CH_2 -Gruppe ausgegangen. Das so gebildete Radikal ist das energetisch günstigste. Für $\Delta_R H = 339 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ergibt sich bei Absorption eines Photons eine maximal mögliche Überschussenergie von $145 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (1.5 eV). Die beobachtete Translationsenergieverteilung geht deutlich über diesen Wert hinaus. Aus diesem Grund wurden Massenspektren bei unterschiedlichen Dissoziationslaserleistungen aufgezeichnet. Die Intensität des Wasserstoffatomsignals in Abhängigkeit von der Leistung des Dissoziationslasers ist in Abb. 4.8 D aufgetragen. Dabei wurden die unterschiedlichen Messwerte mit einer quadratischen Funktion gefittet. Diese nicht-lineare Abhängigkeit von der Leistung des Dissoziationslasers zeigt, dass die Dissoziation von Phthalid nach Absorption von mehr als einem Photon erfolgt.

4.4.2. Fulvenallen

Die Photodissoziationsdynamik des Fulvenallens wurde in einem Wellenlängenbereich von 245 nm bis 255 nm (0.5 mJ) untersucht. Das entspricht einer möglichen Überschussenergie von $143 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (1.48 eV) bei 245 nm bzw. $124 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (1.28 eV) bei 255 nm. Um den Beitrag von Wasserstoffatomen, welche aus der Photodissoziation von Phthalid stammen, möglichst gering zu halten, wurde der Ionisationslaser um 320 ns relativ zum Dissoziationslaser verzögert. Da die Dissoziation von Fulvenallen, wie in Kap. 4.3.2 gezeigt, im Bereich von 100 - 200 ns stattfindet, ist keine signifikante Störung des Signals durch die lange relative Verzögerung der Laser zu erwarten. Der *Extraktor* wurde mit einer Spannung von 2500 V, der *Repeller* mit einer Spannung von 1708 V betrieben. Mit dem niedrigeren Abzugsfeld ist eine bessere Auflösung der Translationsenergieverteilung bei geringen kinetischen Energien möglich, wobei die maximal detektierbare Translationsenergie auf ca. 1.5 eV sinkt.¹ Aufgrund des enormen Wasserstoffatomsignals, wurde an die MCPs eine Spannung von lediglich 1600 V angelegt.

Ein über 10 000 Schüsse summiertes, symmetrisiertes Image ist in Abb. 4.9 (links) gezeigt. Dabei wurde eine Anregungswellenlänge von 247 nm ($484 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) verwendet. Das Image zeigt ein intensives isotropes Signal nahe der Bildmitte, ausgelöst durch Wasserstoffatome mit niedriger Translationsenergie. Bei höheren Translationsenergien ist ein anisotroper Beitrag zu erkennen, welcher von Phthalid abstrahierten Wasserstoffatomen stammt. Um möglichst wenige aus dem Vorläufer stammende Beiträge in der Translationsenergieverteilung zu erhalten, wurde nur der isotrope Teil des Images ausgewertet. Bei einer isotropen Signalverteilung macht es keinen Unterschied, ob das vollständige Image oder nur ein Kreissegment zur Bestimmung der Translationsenergieverteilung herangezogen

¹Unter diesen experimentellen Bedingungen entspricht die im Programm *Imaging v1.0a -jensedit* verwendete Kalibrierung: ref. Pixel: 233, ref. Speed: 12380, mass: 1

gen wird. In Abb. 4.9 (rechts) sind die für die Bestimmung der Translationsenergieverteilung untersuchten Kreissegmente dargestellt. Dabei entspricht das durch die roten Linien begrenzte Kreissegment einer Signalverteilung mit geringen Phthalideinfluss, welches im Folgenden als isotropes Kreissegment bezeichnet wird. Das Kreissegment zwischen den schwarzen Linien zeigt dabei die Signalverteilung mit hohem Phthalidanteil und wird im Folgenden als anisotropes Kreissegment bezeichnet.

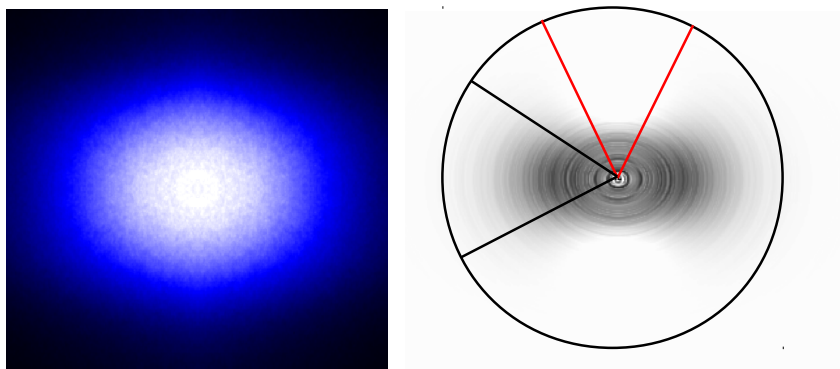


Abbildung 4.9.: Im obigen Bild ist links das symmetrisierte experimentelle Image dargestellt. Rechts ist das mit pBASEX rekonstruierte Image zu sehen. Dabei ist ein Kreissegment mit überwiegend isotrop verteiltem Wasserstoffatomsignal in rot eingezeichnet. Überwiegend anisotrop verteilte Wasserstoffatome sind im schwarz abgetrennten Kreissegment eingezeichnet.

Um den Einfluss der aus dem Vorläufer stammenden Wasserstoffatome zu veranschaulichen, sind in Abb. 4.10 die Translationsenergieverteilungen der von Fulvenallen abstrahierten Wasserstoffatome aus dem anisotropen Kreissegment (Abb. 4.10 oben) und aus dem isotropen Kreissegment (Abb. 4.10 unten) dargestellt. Dabei erreicht die Translationsenergieverteilung des anisotropen Kreissegments ihr Maximum bei $P(E_T^{max}) = 0.11 \text{ eV}$. Die Verteilung wurde nicht gefittet, da hier zwei unterschiedliche, sich überschneidende Dissoziationskanäle von Fulvenallen und Phthalid beobachtbar sind.

Die Translationsenergieverteilung des isotropen Kreissegments zeigt eine deutlich schmälerere Translationsenergieverteilung. Diese hat ihr Maximum bei $P(E_T^{max}) = 0.05 \text{ eV}$ ($4.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) und ist bei ca. 0.8 eV auf null abgesunken. Der Fit erfolgt nach Glg. 2.1.7: $P(E_T) = CE_T^n \rho_{rovib}(E_{exc} - E_T)$, mit einem Fitparameter von $n = 0.9$ (Abb. 4.10 unten, rot). Für die vibronische Zustandsdichte wurden die Schwingungen des Produkts verwendet (siehe Anhang A.1.2). Aus dem Fit lässt sich der Erwartungswert der Translationsenergie von $\langle E_T \rangle = 0.14 \text{ eV}$ ($13.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) ermitteln, was $\langle f_T \rangle = 0.09$ entspricht. Sowohl der niedrige Wert für den Fitparameter n als auch der niedrige Wert für $\langle f_T \rangle$ sind ein Indiz für eine statistische Dissoziation.

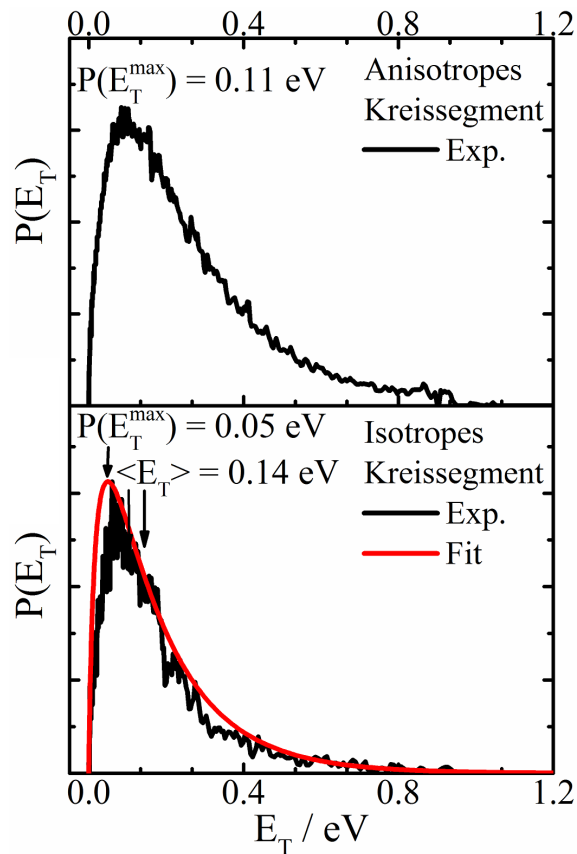


Abbildung 4.10.: In den abgebildeten Spektren ist die Translationsenergieverteilung der von Fulvenallen abstrahierten Wasserstoffatome gezeigt (schwarz). Dabei wurde in der oberen Spur das anisotrope Kreissegment und in der unteren Spur das isotrope Kreissegment ausgewertet. Ferner ist in der unteren Spur der Fit nach Glg. 2.1.7 in rot dargestellt.

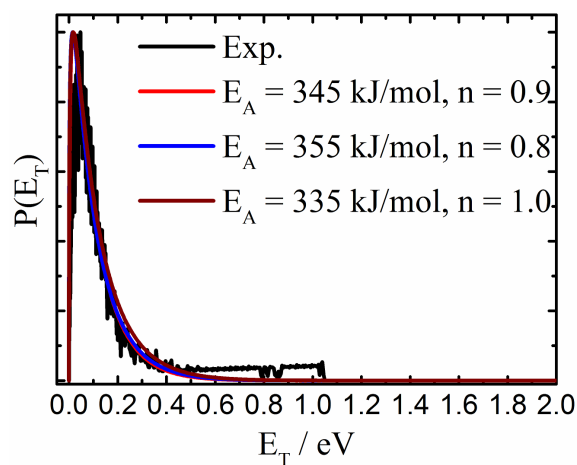


Abbildung 4.11.: Die Grafik zeigt den Verlauf der Fitkurven bei Veränderung der Reaktionsbarriere um $\pm 10 \frac{kJ}{mol}$ (blau bzw. braun).

Für den Fit an die Translationsenergieverteilung nach Glg. 2.1.7 wird die Zustandsdichte des Produkts mit der maximalen Überschussenergie als oberer Grenzwert benötigt. Da E_T^{max} von der Reaktionsenthalpie abhängig ist und diese berechnet wurde, kann sie und damit auch E_T^{max} eine gewisse Unsicherheit beinhalten. Aus diesem Grund wurde die Zustandsdichte des Produkts für die Fitfunktion mit unterschiedlichen Reaktionsbarrieren von $\pm 10 \frac{kJ}{mol}$ berechnet. Diese sind in Abb. 4.11 gezeigt. Der Verlauf der Fitfunktion und der Wert des Fitparameters n ändert sich bei unterschiedlichen Reaktionsbarrieren kaum (± 0.1), weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Dissoziation, wenn überhaupt, nur eine kleine Rückbarriere besitzt.

Die Photofragment-Winkelverteilung (PAD) ist in Abb. 4.12 links dargestellt. Dabei wurde der Bereich um das Maximum der Translationsenergieverteilung des isotropen Kreissegments ausgewertet und mit Glg. 2.1.8 angefitet. Es wird ein Anisotropieparameter von $\beta \approx 0$ erhalten. Auch dies spricht für eine statistische Dissoziation. Die Winkelverteilung bei höheren Translationsenergien ($E_T > 0.06 \text{ eV}$) ist anisotrop (vgl. Abb. 4.12 rechts), mit einem Anisotropieparameter von $\beta = -0.21$, welcher dem Anisotropieparameter aus der Photodissoziation von Phthalid ($\beta = -0.24$) ähnelt.

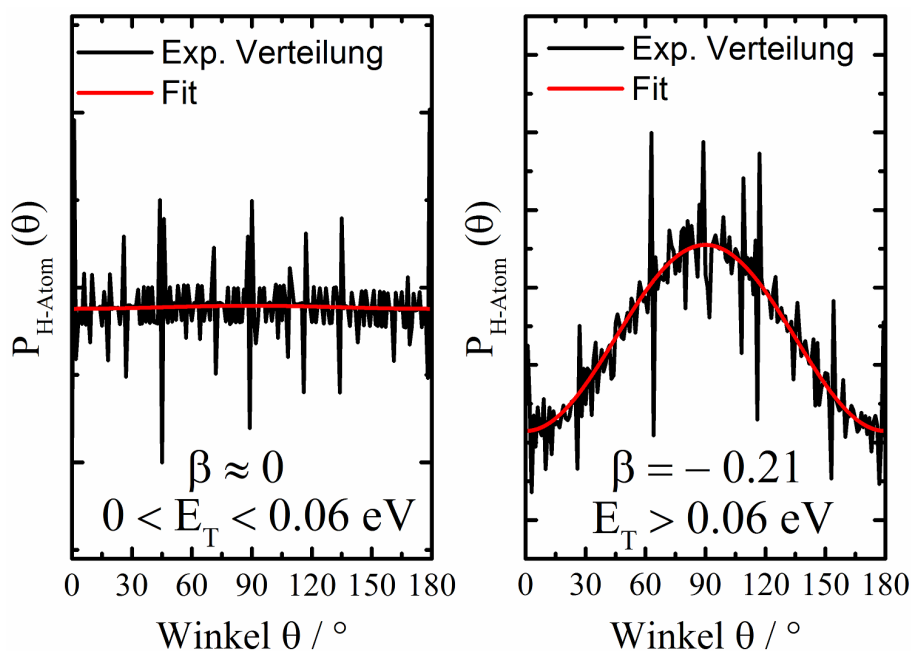


Abbildung 4.12.: Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung der von Fulvenallen abstrahierten Wasserstoffatome nahe des Bildmittelpunkts (schwarz) und dem Fit nach Glg. 2.1.8 (rot). Dabei ist die Winkelverteilung links für Translationsenergien kleiner 0.06 eV und rechts für kinetische Energien größer 0.06 eV dargestellt.

Die Ergebnisse der Translationsenergieverteilung von Wasserstoffatomen aus der Photodissoziation von Fulvenallen bei den untersuchten Anregungswellenlängen (λ_{exc}) sind in Tab. 4.2 dargestellt. Im Anhang A.1.3 sind die Translationsenergieverteilungen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen abgebildet.

λ_{exc} / nm	E_T^{max} / $\frac{kJ}{mol}$	$\langle f_T \rangle$
245	143.3	0.11
247	139.3	0.09
250	133.5	0.08
255	124.1	0.08

Tabelle 4.2.: In der Tabelle sind die Überschussenergien sowie der Bruchteil der Überschussenergie, der in die Translation der Wasserstoffatome fließt, für unterschiedliche Wellenlängen aufgelistet.

$\langle f_T \rangle$ ändert sich mit der Wellenlänge kaum und liegt zwischen 0.08 und 0.11. Daraus lässt sich schließen, dass es sich im ganzen untersuchten Wellenlängenbereich um denselben Dissoziationsmechanismus handelt. Bei Anregungswellenlängen $\lambda_{exc} > 260$ nm wurde keine Photodissoziation von Fulvenallen, wohl aber von Phthalid beobachtet. Der Bruchteil der Überschussenergie, welcher in die Translation des Wasserstoffatoms fließt ist in guter Übereinstimmung mit organischen Molekülen^[43], jedoch geringer als beobachtete Werte für Kohlenwasserstoffradikale.^[129,230–232]

4.5. Diskussion

Die Photodissoziationsdynamik von Fulvenallen wurde im Wellenlängenbereich von 245 - 255 nm untersucht. In den gezeigten Massenspektren ist zu erkennen, dass Phthalid pyrolytisch zu Fulvenallen umgesetzt wird, auch wenn dabei keine vollständige Konversion erzielt wurde. Sowohl Phthalid als auch Fulvenallen dissoziieren unter Freisetzung eines Wasserstoffatoms im untersuchten Wellenlängenbereich. Unter pyrolytischen Bedingungen wurde in einigen Experimenten der Anstieg des Signals mit $m/z = 105$ beobachtet. Dieses ist auf die Dissoziation von Phthalid unter Freisetzung eines Formylfragments (HCO) zurückzuführen. Formylfragmente stellen ein potentiell Hindernis in den durchgeführten Experimenten dar, da sie im untersuchten Wellenlängenbereich angeregt werden können und eine potentielle Quelle für zusätzlich generierte Wasserstoffatome sind. LIF-Studien zeigen den Bandenursprung des $X^2A' \leftarrow B^2A'$ Übergangs bei $38\,694.5\text{ cm}^{-1}$ sowie einige weitere Vibrationsbanden im verwendeten Wellenlängenbereich.^[233] Aus diesem Grund wurden für die Anregung von Fulvenallen Wellenlängen gewählt, die sich nicht mit einer Resonanz im Formylradikal überschneiden.

Die Dissoziationsrate von Fulvenallen wurde mit $k_{H,langsam} \approx 10^7\text{ s}^{-1}$ abgeschätzt. Diese ist in guter Übereinstimmung mit der durch RRKM vorhergesagten Rate von $k_{RRKM} \approx 5 \cdot 10^6\text{ s}^{-1}$ und bestätigt einen statistischen Dissoziationsprozess. Des Weiteren wurde ein zweiter Beitrag im Laserdelayscan identifiziert. Diese zweite, schnellere Dissoziation zeigt eine Ratenkonstante $k_{H,schnell} > 10^8\text{ s}^{-1}$ und wurde der Photodissoziation von Phthalid zugeordnet.

Der aus dem Dopplerprofil erhaltene Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle$ ist mit $24.4\text{ } \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ fast doppelt so groß wie der aus den VMI-Experimenten erhaltene Energieerwartungswert ($13.5\text{ } \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Als Grund hierfür ist die Kontamination durch Wasserstoffatome aus der Dissoziation des Vorläufers zu sehen. Diese können mit der Photofragment-Dopplerspektroskopie nicht von den Wasserstoffatomen unterschieden werden, welche aus der Dissoziation von Fulvenallen stammen. Betrachtet man die Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome aus dem anisotropen Teil des Fulvenallenimages (Abb. 4.10 oben), kann ein Energieerwartungswert ähnlich dem Energieerwartungswert aus dem Dopplerprofil abgeschätzt werden.

Die Photodissoziation des Phthalids wurde ebenfalls untersucht. Dabei wurde bei einer Anregungswellenlänge von 247 nm eine breite Translationsenergieverteilung mit einem Maximum bei 0.58 eV und H-Atome mit einer kinetischen Energie von bis zu 3 eV beobachtet. Das Image zeigt eine anisotrope Winkelverteilung der H-Atome, mit einem Maximum der Signalintensität in äquatorialer Position (90°). Die durchgeführten Untersuchungen zur Abhängigkeit der Signalintensität von der Leistung des Anregungslasers zeigten ein nichtlineares Verhalten. Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass Phthalid nach Multiphotonen-Anregung direkt aus einem hohen elektronisch angeregten Zustand zerfällt.

Um die Kontamination durch abstrahierte Wasserstoffatome von Phthalid in den Fulvenallen-Experimenten zu minimieren, wurde ein hohes Delay (320 ns) zwischen Dissoziations- und Ionisationslaser gewählt. Ein Großteil der schnellen, aus der Photodissoziation des Vorläufers stammenden Wasserstoffatome befindet sich nach dieser Verzögerung nicht mehr in der Ionisationsregion und stören das aufgenommene Image nicht. Während bei einer Anregungswellenlänge von 260 nm kein Wasserstoffatomsignal aus Fulvenallen beobachtet wurden, kann Phthalid auch bei dieser Wellenlänge dissoziiert werden. Daraus kann man auf eine unterschiedliche Wellenlängenabhängigkeit des Wasserstoffatomsignals aus Fulvenallen und Phthalid schließen. Bei der Auswertung der Translationsenergieverteilung wurde nur der isotrope Anteil des Signals berücksichtigt, wodurch der Anteil der Wasserstoffatome aus dem Vorläufer an der Translationsenergieverteilung weiter diskriminiert werden konnte. Die so beobachtete Verteilung der kinetischen Energie der Wasserstoffatome aus Fulvenallen weicht deutlich von der aus Phthalid ab, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass der Einfluss der Vorläuferdissoziation auf die aufgenommenen Images gering ist.

Dies wird durch die Winkelverteilung bestätigt, welche nahe der Bildmitte eine isotrope Signalverteilung mit einem Anisotropieparameter $\beta \approx 0$ zeigt und somit für eine statistische Dissoziation des Fulvenallens spricht. Die Translationsenergieverteilung von Fulvenallen ist schmal und wurde bei allen untersuchten Wellenlängen mit Glg. 2.1.7 angefitet, wobei der Fitparameter n zwischen 0.6 und 0.9 lag. Diese Werte für n deuten auf eine statistische Dissoziation hin, wobei eine ideal statistische Dissoziation von einem Fitparameter $n = 0.5$ widerspiegelt wird. Abweichungen davon können oftmals durch eine Rückbarriere erklärt werden. *Mordaunt et al.* zeigten, dass die Energie einer Rückbarriere vorzugsweise in die Translationsenergie der gebildeten Fragmente fließt,^[47] was zu einem erhöhten Anteil an Wasserstoffatomen mit großer Translationsenergie führt. Eine solche Verteilung kann nur mit höheren Werten für n bzw. einer zwei-Parameter Funktion gefittet werden.^[129,234] Änderungen der Reaktionsbarriere um $\pm 10 \frac{kJ}{mol}$ veränderte den Fitparameter n kaum. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Dissoziation von Fulvenallen zu Fulvenallenyl und einem Wasserstoffatom, wenn überhaupt, nur eine kleine Rückbarriere besitzt. Dies ist im Einklang mit durchgeführten Rechnungen, bei denen keine Rückbarriere gefunden wurde.^[189,218]

Die diskutierten Ergebnisse legen nahe, dass das angeregte Fulvenallen eine schnelle interne Konversion in den elektronischen Grundzustand durchläuft. Dabei wird die elektronische Energie in interne Energie umgewandelt und es kommt zur Dissoziation. Das wahrscheinlichste Reaktionsprodukt ist das Fulvenallenylradikal, welches auch in Rechnungen als Dissoziationsprodukt vorgeschlagen wurde.^[190] Die Dissoziation aus einem hoch schwingungsangeregten Niveau des elektronischen Grundzustands erlaubt Rückschlüsse auf die thermische Dissoziation des Fulvenallens.

Die ausführlichste Studie zur thermischen Reaktionskinetik wurde von *Polino* und *Cavalotti* durchgeführt, in der die beiden wichtigsten Dissoziationskanäle identifiziert wurden (Kap. 4.1).^[190] Die Rechnungen zeigten, dass für die Dissoziation zum Cyclopentylradikal und Acetylen (Kanal F2) ein ISC notwendig ist. Beide Dissoziationskanäle besitzen bei hohen Temperaturen eine vergleichbare Dissoziationsrate, wobei für Kanal F2 die ISC-Wahrscheinlichkeiten explizit miteinbezogen wurden. *Polino* und *Cavalotti* kommen zu dem Ergebnis, dass Kanal F2 der überwiegende Dissoziationskanal ist, wenn das ISC schnell ist. Da in dieser Arbeit nur Kanal F1 untersucht wurde, kann kein Verzweigungsverhältnis zwischen Kanal F1 und Kanal F2 angegeben werden. Allerdings weist das enorme Wasserstoffatomsignal auf eine große Bedeutung von Kanal F1 hin. Dass der zur Bildung von Cyclopentyl und Acetylen führende Dissoziationspfad dominiert, ist unwahrscheinlich. Der Argumentation von *Polino* und *Cavalotti* zu Folge bedeutet das, dass die ISC-Rate klein sein muss.

Einen weiteren Anhaltspunkt für die Signifikanz des Dissoziationskanals F1 unter thermischen Bedingungen stammt aus früheren Photoionisationsstudien.^[228] Dort wurde gezeigt, dass die Erhöhung der Pyrolysetemperatur ein starkes Fulvenallenylsignal erzeugt, während leichtere Fragmente nur mit geringen Intensitäten beobachtet werden konnten.^[228,234] Dabei zeigte C_5H_4 eine Signalintensität von etwa 5 % der Signalintensität von C_7H_5 . Somit kann festgehalten werden, dass der Wasserstoffatomverlust den Acetylenverlust in einem chemischen Reaktor, in dem bimolekulare Reaktionen auftreten, überwiegt.

5. C₃H₂ Isomere: Propargylen und Cyclopropenyliden

5.1. Motivation und Kenntnisstand

Spezies der Zusammensetzung C₃H₂ gehören zu den am häufigsten vorkommenden organischen Molekülen in interstellaren Molekülwolken.^[11,235,236] Quantenchemische Rechnungen identifizierten dabei drei stabile Isomere, Cyclopropenyliden (*c*-C₃H₂), Propargylen (HCCCH) und Propadienyliden (*l*-C₃H₂) (vgl. Abb. 5.1).^[237,238] In der Gleichgewichtsgeometrie ist das cyclische Isomer um etwa $50.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bzw. $59.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ stabiler als das Propargylen bzw. das lineare Carben. Seit ihrer Entdeckung im Weltraum vor ca. 30 Jahren sind die Isomere Gegenstand andauernder Forschung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der bisherige Kenntnisstand der einzelnen Isomere voneinander getrennt erläutert.

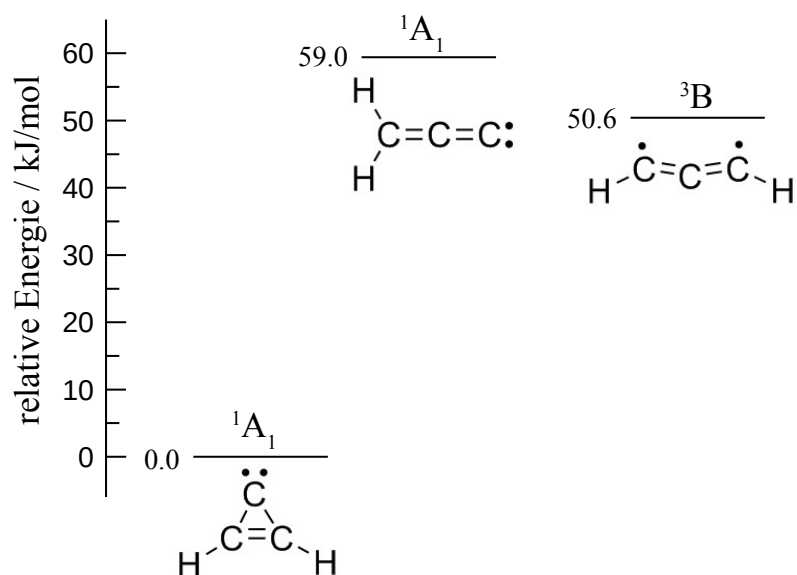


Abbildung 5.1.: In dem Energiediagramm sind die drei stabilsten C₃H₂ Isomere, deren relative energetische Lage sowie deren Symmetrie abgebildet. Dabei ist Cyclopropenyliden das stabilste Isomer. Propargylen liegt als einziges Isomer in einem Triplet-Grundzustand vor. Die relativen Energien^[239] und die Symmetrien^[237] wurden aus der Literatur entnommen.

Cyclopropenyliden (*c*-C₃H₂)

Das cyclische C₃H₂ Isomer Cyclopropenyliden ist in der Gleichgewichtsgeometrie das stabilste der drei Isomere. Es wurde erstmals 1985 im interstellaren Medium (ISM)^[19] mittels Radioastronomie^[20,240] nachgewiesen und gilt als erste beobachtete cyclische organische Spezies im Weltall. *Thaddeus et al.* beobachteten Cyclopropenyliden in mäßiger Häufigkeit in den Molekülwolken Ori A und Sgr B2. Sagittarius B2 (Sgr B2) ist eine in der Astrophysik häufig untersuchte Molekülwolke. Sie gilt, mit einem Durchmesser von ca. 150 Lichtjahren^[241], als eine der größten unserer Milchstraße und weist eine vergleichsweise hohe Dichte von 3000 Atomen pro cm³ auf.^[242] Etwa die Hälfte aller im ISM identifizierten Moleküle wurde dort als erstes entdeckt.^[243]

c-C₃H₂ wird als eines der häufigsten Moleküle in diffusen Molekülwolken vermutet.^[20] In ihren Experimenten gelang es *Thaddeus et al.* die im Weltall allgegenwärtigen Linien bei 85 338 und 18 343 MHz dem *ortho* 2₁₂ → 1₀₁ bzw. dem *ortho* 1₁₀ → 1₀₁ Rotationsübergang des Cyclopropenylidens zuzuordnen. Dabei wurde eine Bildung von *c*-C₃H₂ aus *c*-C₃H₃⁺ durch dissoziative Rekombination vermutet. In den Folgejahren wurde *c*-C₃H₂ in weiteren interstellaren Systemen identifiziert.^[244–247] In einer neuen Studie (2013) wurde ebenfalls die deuterierte Spezies, *c*-C₃D₂, erstmals im ISM beobachtet.^[248]

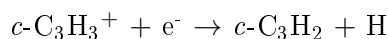
Der Bildungsmechanismus von *c*-C₃H₂ wurde unter anderem von *Adams* und *Smith* näher untersucht.^[249–251] Dabei bestätigten sie die Bildung aus dissoziativer Rekombination von *c*-C₃H₃⁺, welche bereits 1985 von *Thaddeus et al.* vorgeschlagen wurde. Es wurden drei mögliche Kanäle identifiziert, welche zur Bildung von *c*-C₃H₃⁺ im interstellaren Raum führen (siehe Abb. 5.2). Um ein umfassendes Bild der möglichen Syntheseroute zu präsentieren, werden für Reaktion (I), neben der in der Veröffentlichung von *Adams* und *Smith* vorgeschlagenen Syntheseroute, auch die zur Bildung der Reaktanten führenden Reaktionen dargestellt.

Bei den abgebildeten Reaktionen handelt es sich um eine Mischung aus Ion-Molekül-Reaktion, dissoziativer Rekombination und radiativer Assoziation. Die Geschwindigkeitskonstante der Ion-Molekül-Reaktion kann nach der *Langevin*-Gleichung beschrieben werden:

$$k = 2\pi e \left(\frac{\alpha}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.1.1)$$

mit der Elementarladung e , der Polarisierbarkeit des Neutralteilchens α und der reduzierten Masse der Reaktanten μ .^[252] Die fehlende Temperaturabhängigkeit erlaubt schnelle Ion-Molekül-Reaktionen im kalten ISM.^[253]

Bei der dissoziativen Rekombination erfolgt die Absorption eines Elektrons durch ein Molekülkation unter dissoziativer Bildung eines neutralen Moleküls und eines weiteren Fragments.^[254] Für das betrachtete System ergibt sich:



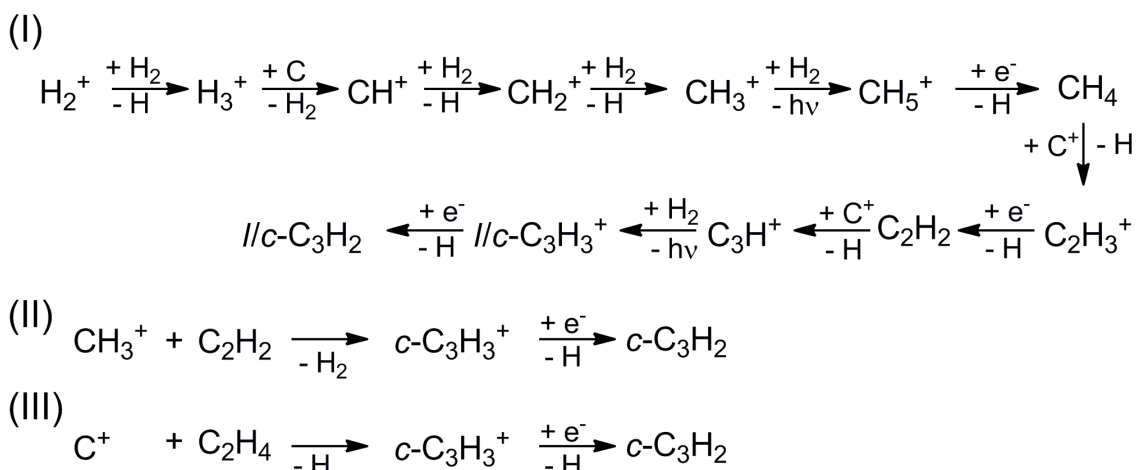


Abbildung 5.2.: Das Schema zeigt drei mögliche Syntheserouten von *c*-C₃H₂ im ISM. Dabei geht Reaktion (I) von ionisiertem molekularem Wasserstoff aus und es entsteht nach mehreren Schritten cyclisches und lineares C₃H₂ im äquivalenten Verhältnis. In Reaktion (II) wird Cyclopropenyliden in 100 % Ausbeute aus dem Methylkation und Acetylen erzeugt. Eine dritte Möglichkeit zur Synthese von *c*-C₃H₂ besteht in der Reaktion von atomaren Kohlenstoffionen mit Acetylen (III).

Die radiativen Assoziation ist eine Reaktion zwischen einem Ion und molekularem Wasserstoff unter Emission eines Photons. In der abgebildeten Syntheseroute ist diese in der Reaktion von C₃H⁺ und molekularem Wasserstoff zu C₃H₃⁺ unter Emission eines Photons zu sehen.^[255] In diesem Reaktionsschritt entstehen *c*-C₃H₃⁺ und *l*-C₃H₃⁺ im Verhältnis 1 : 1.^[249] Eine weitere dissoziative Rekombination führt zur Bildung von *c*-C₃H₂ bzw. *l*-C₃H₂. Da *l*-C₃H₃⁺ deutlich reaktiver als *c*-C₃H₃⁺ ist, reagiert das lineare Isomer in dichten Molekülwolken sehr schnell in Ion-Molekül-Reaktionen, weshalb dort kaum lineares Carben beobachtet werden kann.^[249,251,256,257] *Adams* und *Smith* gehen davon aus, dass der Reaktionspfad (I) die möglichen Syntheserouten (II) und (III) überwiegt.

Die Struktur von *c*-C₃H₂ wurde in mehreren quantenchemischen Arbeiten untersucht.^[237,258-260] Cyclopropenyliden liegt im Grundzustand als Singulett-Carben mit *C*_{2v}-Symmetrie vor und besitzt ein großes Dipolmoment von 3.3 - 3.4 D.^[261,262] Experimentell gelang es *Reisenauer et al.* und *Huang et al.* Schwingungsspektren von Cyclopropenyliden in Argon-Matrix mittels IR-Spektroskopie aufzunehmen.^[263-265] *Hirahara et al.* nahmen hochaufgelöste FT-IR-Spektren der ν₃-Bande (1250 -1305 cm⁻¹) in der Gasphase auf.^[266] Die Radiofrequenz-Glimmentladung ermöglichte die relativ einfache Generierung von *c*-C₃H₂ aus Allen. Auf diese Weise wurden sowohl Cyclopropenyliden als auch dessen Isotopomere (¹³C, D) rotationsaufgelöst untersucht und deren exakte Struktur bestimmt.^[267-269]

Bei der Reaktion von CH-Radikalen mit Acetylen wurde ebenfalls die Bildung von *c*-C₃H₂ beobachtet.^[270] Obwohl in dem Experiment auch die Bildung von Propargylen erwartet wurde, beobachtete man fast ausschließlich das cyclische Isomer. Eine Erklärung dafür ist die H-unterstützte Isomerisierung in das Cyclopropenyliden. Photoionisationsstudien mit Synchrotronstrahlung belegten die Entstehung von *c*-C₃H₂ und HCCCH in Flammenexperimenten (Cyclopenten).^[4]

Konventionelle Photoelektronenspektren von *Clauberg* und *Chen* ermöglichten eine erste experimentelle Bestimmung der Ionisierungsenergie (9.15 eV) sowie der Protonenaffinität von Cyclopropenyliden und der Bindungsdissoziationsenergie von *c*-C₃H₃.^[271] Die adiabatische Ionisierungsenergie wurde in einem weiteren Experiment mittels Schwellenphotoelektronenspektroskopie auf 9.17 eV korrigiert.^[272]

Das UV-Absorptionsspektrum in Argon-Matrix wurde im Bereich von 260 - 270 nm aufgenommen, indem Cyclopropenyliden aus Propadienyliden mittels Bestrahlung bei 399 nm (57 h) erzeugt wurde.^[273,274] In diesen Arbeiten wurde die thermische bzw. strahlungsinduzierte (313 nm) (Auto-)Isomerisierung von C₃H₂ untersucht. Dabei zeigte sich, dass Propargylen unter Bestrahlung mit 313 nm in einem reversiblen Prozess in das lineare bzw. das cyclische Carben isomerisiert. Eine Rückisomerisierung in das Propargylen wurde mit 254 nm erreicht.^[274] Die Argon-Matrix fängt die in das System eingebrachte Überschussenergie ab, verhindert somit die Photodissoziation und ermöglicht daher die Isomerisierung von C₃H₂.

Hemberger et al. untersuchten die $B^1B_1 \leftarrow X^1A_1$ Anregung des *c*-C₃H₂ mittels Wasserstoffatom-Action-Spektroskopie und Photofragment-Dopplerspektroskopie.^[275] Bei der Action-Spektroskopie wird die Anregungswellenlänge durchgestimmt und das Produkt der stattfindenden Photodissoziation, in diesem Fall das Wasserstoffatom, selektiv nachgewiesen. Dabei ist die Signalintensität der H-Atome proportional zur Anregungseffizienz des untersuchten Moleküls. Auf diese Weise konnten drei Banden bei 271.0 nm, bei 266.9 nm und bei 264.6 nm identifiziert werden. Als Bandenursprung ist der Übergang bei 271.0 nm anzusehen. Die beiden blauverschobenen Banden entsprechen Schwingungen im angeregten Zustand. Die aufgenommenen Photofragment-Dopplerspektren bei 266.9 bzw. 271.0 nm zeigen, dass ca. 80 % der Überschussenergie in die Translation der Wasserstoffatome fließen und sprechen für eine direkte Dissoziation. Allerdings ist ein direkter Dissoziationsprozess nur schwer mit dem beobachteten strukturierten Absorptionsspektrum vereinbar.

In einer zweiten Studie wurde die Dissoziationsdynamik des B^1B_1 -Zustandes bei 266.9 und 264.6 nm mit femtosekunden-Pulsen untersucht.^[276] Dieser deaktiviert in zwei Schritten. Dabei entspricht die erste gemessene Zeitkonstante (50 fs) wahrscheinlich einem strahlungslosen Übergang in einen *A*-Zustand. Aus diesem relaxiert Cyclopropenyliden in 200 fs durch IC in den elektronischen Grundzustand.

Weitere Aufmerksamkeit erhielt das cyclische Carben, nachdem es gelang, ein bei Raumtemperatur stabiles Derivat, das Bis(diisopropylamino)-cyclopropenyliden zu synthetisieren, da diese eine neue Klasse nukleophiler Carbene darstellen.^[277-279] Durch Substitution der Wasserstoffatome im *c*-C₃H₂ ist es möglich, den Abstand zwischen Singulett- und Triplett-Zustand anzupassen, wodurch man die Nukleophilie des Derivats einstellen kann.^[280]

Propadienyliden (*l*-C₃H₂)

Neben Cyclopropenyliden ist auch Propadienyliden ein häufig vorkommendes organisches Carben im interstellaren Raum. Es wurde mittels Radioastronomie sowohl in dichten Molekülwolken (IRC+10216 und TMC-1)^[281-283] als auch im diffusen ISM^[283] nachgewiesen. Das elektronische Spektrum dieses C₃H₂-Isomers zeigt zwei Banden, die in Position und Absorptionsprofil mit zwei der diffusen interstellaren Banden (DIB)¹ übereinstimmen.^[284]

Die Zuordnung dieser Beiträge zu den DIB erfordert hohe Molekülkonzentration des Carbens und wird deshalb kontrovers diskutiert.^[235,285] Notwendige Molekülkonzentrationen sind um mehr als zwei Größenordnungen höher als die der Moleküle C₂ oder C₃. Auch wenn der Mechanismus, der zur Bildung von *l*-C₃H₂ führt, noch nicht genau bekannt ist, ist eine derart große Diskrepanz zwischen den Molekülkonzentrationen von C₃ und *l*-C₃H₂ schwer vorzustellen.^[285] Eine Kombination aus Mikrowellenspektroskopie^[286-288] und quantenchemischer Rechnung^[289] erlaubte es, die Gleichgewichtsgeometrie zu bestimmen. Propadienyliden ist ein starrer annähernd prolater Rotator mit C_{2v}-Symmetrie, einem Singulett-Grundzustand, X¹A₁,^[288] und großem Dipolmoment (4.1 D).

Vor allem die Isomerisierung unter Bestrahlung zu Propargylen in Argon-Matrizen wurde mittels Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) untersucht.^[273,274,290] *Clauberg et al.* gelang es durch Photoelektronenspektroskopie die adiabatische Ionisierungsenergie auf 10.43 ± 0.02 eV zu bestimmen.^[291] Mittels *photoelectron detachment* Untersuchungen wurde die Elektronenaffinität auf E_A = 1.794 ± 0.025 eV^[292,293] bestimmt und fünf tief liegende elektronisch angeregte Zustände beobachtet.^[294]

Diese wurden in weiteren Studien untersucht. Dabei gelang es *Stanton et al.* und *Hodges et al.* das Absorptionsspektrum von Propadienyliden aufzunehmen und den elektronischen Anregungen zuzuordnen.^[295,296] Die Absorption um 625 nm bzw. 632 nm wurde mittels *cavity ringdown* Spektroskopie rotationsaufgelöst untersucht.^[121,297] Dabei wurde der Übergang in den symmetrieverbotenen A¹A₂ Zustand beobachtet. Die Dynamik des dritten elektronisch angeregten Zustandes (C¹A₁) wurde mittels femtosekunden-

¹Unter diffusen interstellaren Banden versteht man Absorptionsbanden im nahen IR bzw. UV/Vis Bereich, die dem ISM zugeordnet werden.

zeitaufgelöster Photoionisation beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass der angeregte Zustand nach 70 fs in den elektronischen Grundzustand deaktiviert und von dort dissoziiert.^[298]

Die Photodissoziationsdynamik von Propadienyliden wurde ebenfalls mittels Photofragment-Dopplerspektroskopie bei Anregungswellenlängen von 230 nm und 260 nm untersucht.^[299] Dabei wurde beobachtet, dass durch einen statistischen Dissoziationsprozess entstandenen Wasserstoffatome im Mittel einen hohen Anteil an der zur Verfügung stehenden Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.34 - 0.37$ besitzen.

Propargylen (HCCCH)

Im Gegensatz zu den anderen beiden Isomeren, wurde Propargylen (auch Propynyliden genannt) bis dato noch nicht im ISM beobachtet, da es nur ein sehr kleines Dipolmoment besitzt. Jedoch weisen *Thaddeus et al.* darauf hin, dass Anzeichen für dessen Existenz im ISM bestehen.^[20] So ordnen sie die Banden bei 100 601 MHz, 80 484 MHz und 20 120 MHz den $J = 5 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 3$ und $1 \rightarrow 0$ Übergängen des Propargylens zu.

Die Gleichgewichtsgeometrie des Propargylens wurde bis vor kurzem kontrovers diskutiert. Die vorgeschlagenen Geometrien sind in Abb. 5.3 dargestellt. Dabei wurden das lineare Isomer ($D_{\infty h}$, Abb. 5.3 a), das gebogene Isomer (C_S , Abb. 5.3 b) und das doppelt gebogene Isomer (C_2 , Abb. 5.3 c, bzw. C_{2v} , Abb. 5.3 d) in Erwägung gezogen.^[300-303]

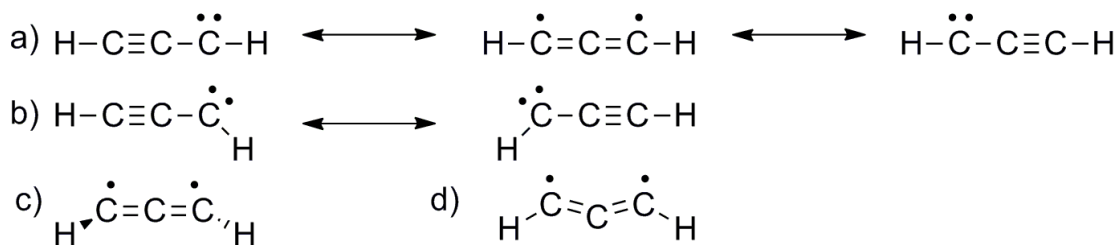


Abbildung 5.3.: Im Schema sind die diskutierten Isomere von Propargylen dargestellt:

- a) mesomere Grenzstrukturen des linearen Isomers mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie
- b) mesomere Grenzstrukturen des gebogenen Isomers mit C_S -Symmetrie
- c) doppelt gebogenes Isomer mit C_2 -Symmetrie
- d) doppelt gebogenes Isomer mit C_{2v} -Symmetrie

HCCCH wurde erstmals 1960 aus der Photolyse von Diazopropin in Lösung erzeugt.^[304] Dabei wurde das erzeugte Propargylen mit *cis*- bzw. *trans*-2-Buten umgesetzt. Der resultierende Verlust des Stereozentrums im gebildeten Cyclopropan ist typisch für die Reaktivität eines Triplett-Zustands. Durch Reaktion von ¹⁴C-markiertem Propargylen mit Styrol in der Gasphase wurde gezeigt, dass beide terminalen C-Atome gleich reaktiv sind.^[305,306] Zu selbigem Ergebnis führt die Reaktion von ³H-markiertem Propargylen

mit *cis*- bzw. *trans*-2-Buten in Lösung.^[307,308] Beides wurde als Hinweis auf eine axial-symmetrische Geometrie mit drei sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen (Isomer a) interpretiert. *Bernheim et al.* erzeugte Propargylen photolytisch und untersuchte es in einer Polychlorotrifluoroethylen-Matrix bei 77 K mittels Elektronenspinresonanz (EPR).^[309] Das *zero-field splitting* lässt ebenfalls auf einen Triplett-Grundzustand und eine lineare Geometrie schließen (Isomer a). Im Gegensatz dazu sagen quantenchemische Rechnungen, in denen die Elektronenkorrelation mittels störungstheoretischen Ansätzen behandelt wurden, das gebogene Isomer (Isomer b) voraus.^[290,302,310,311] Allerdings widersprechen diese Berechnungen den beobachteten IR-Spektren.^[263,264,274,290,311,312] Aufwendigere quantenchemische Verfahren sagen das doppelt gebogene Isomer (Isomer c) mit C_2 -Symmetrie als energetisch günstigstes vorher.^[274,300,303,313–317] Einige dieser Studien ordnen die C_{2v} symmetrische Struktur (Isomer d) energetisch um ca. $0.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ über die Struktur mit C_2 -Symmetrie. Je nach quantenchemischer Rechnung ist Isomer d als Minimum oder Sattelpunkt zwischen den enantiomeren Strukturen mit C_2 -Symmetrie aufzufassen.

Studien neueren Datums von *Seburg et al.* beseitigten diese Kontroverse allerdings durch Experimente und quantenchemische Rechnungen.^[318] Dabei wurde isotopenmarkiertes HCCCH mittels IR-Spektroskopie und EPR untersucht. Aus ihrer Arbeit geht hervor, dass Propargylen in der Gleichgewichtsgeometrie quasilinear, doppelt gebogen (C_2 , Abb. 5.3 c) vorliegt. Allerdings ist die Isomerisierungsbarriere zum linearen HCCCH ($D_{\infty h}$, Abb. 5.3 a) unterhalb der Nullpunktsenergie. Propargylen kann demnach als Mischung aus Triplett-Carben und -Biradikal betrachtet werden.^[318,319] Dabei zeigt es die spektroskopischen Eigenschaften eines Biradikals, aber die Reaktivität eines Carbens.^[239]

Das Vibrationsspektrum von Propargylen wurde unter anderem von *Merer* untersucht. Dabei wurden für Wellenlängen zwischen 370 nm und 310 nm Absorptionen von HCCCH anhand der markanten Rotationsstruktur mit alternierenden Intensitäten festgestellt.^[320] Jedoch erschien die Vibrationsstruktur des Systems zu komplex, um diese zuzuordnen. Weitere Untersuchungen der Schwingungsbanden von Propargylen von *Jacox* und *Miligan* sowie von *Maier et al.* ermöglichten schließlich eine Zuordnung.^[312,321] Erstere erzeugten Propargylen aus Allen und Propin durch Photolyse und isolierten es in einer 14 K Stickstoff-Matrix. Dabei wurde das Signal bei 246 cm^{-1} der C-H-Deformationsschwingung und das Signal bei 3276 cm^{-1} der C-H-Streckschwingung zugeordnet.^[321] *Maier et al.* erzeugten Propargylen durch Photolyse von Diazopropin und isolierten das entstandene Produkt in einer Argon-Matrix bei 12 K. Durch Abgleich mit berechneten IR-Frequenzen und Intensitäten^[322] wurden sämtliche beobachteten Schwingungen identifiziert.^[312]

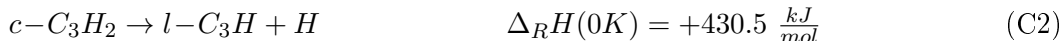
Das UV-Vis Absorptionsspektrum von in Argon-Matrix isoliertem Propargylen wurde von *Seburg et al.* aufgenommen.^[318] Dabei ist eine erste Absorptionsbande zwischen ca. 375 nm und 285 nm mit einem Maximum um 300 nm zu erkennen. Diese kann einer Kombination aus den 2^3B und 1^3A Zuständen zugeordnet werden.^[237,323] Die zweite, deutlich intensivere Bande fängt bei etwa 270 nm an und erreicht ihr Maximum bei 245 nm. In diesem Bereich konnten einige angeregte Zustände berechnet, allerdings noch nicht endgültig zugeordnet werden.^[237,323] Der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand des Propargylens wurde mittels Photodetachment von HCCCH⁻ auf $\Delta E_{ST} = 0.50$ eV bestimmt.^[239]

Propargylen wurde in Flammenstudien nachgewiesen. *Taatjes et al.* zeigten, dass sich sowohl Propargylen als auch Cyclopropenylyden in einer brennstoffreichen Cyclopenten-Flamme bilden.^[4] Dabei bestimmten sie die Ionisierungsenergie auf 8.96 eV. Des Weiteren wird HCCCH als Rußvorläufer diskutiert. Durch Reaktion mit C₃H₃ zum Phenylradikal bzw. unter Verlust eines Wasserstoffatoms zum *ortho*-Benzin kann Propargylen bei der Bildung des ersten aromatischen Rings von Bedeutung sein, welches als Schlüsselreaktion im Entstehungsprozess der PAKs angesehen wird. In einer Arbeit von *Li et al.* wurde Propargylen bei der Verbrennung von Toluol identifiziert und eine Ionisierungsenergie von 9.04 eV bestimmt.^[205] Die adiabatische Ionisierungsenergie von pyrolytisch erzeugtem Propargylen wurde mittels Schwellenelektronenspektroskopie untersucht.^[324] Daraus resultiert die bislang genaueste Ionisierungsenergie von 8.99 eV, welche vollkommen mit CCSD(T)/CBS Rechnungen von *Lau* und *Ng* übereinstimmt.^[238]

Neben der (potentiellen) Bedeutung für die interstellare Chemie und die Chemie in Verbrennungsprozessen werden substituierte Propargylderivate als Liganden in der organometallischen Chemie^[325,326] und in der organischen Synthese verwendet.^[327,328]

Thermochemie

In den von *Hemberger et al.* durchgeführten Experimenten zur Dissoziationsdynamik des Cyclopropenylydens besteht eine Diskrepanz zwischen der beobachteten Translationsenergie der Fragmente und dem vermuteten Mechanismus. Aus diesem Grund wurde der Wasserstoffatomverlust nach Anregung mittels VMI-Technik erneut untersucht. Dabei wurde nicht nur der von *Hemberger et al.* verwendete Carbenvorläufer (3-Chlorocycloprop-1-en) sondern auch der von *Reisenauer et al.*^[265] vorgeschlagene Vorläufer (Quadricyclanderivat) verwendet. Die Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung quantendynamischer Simulationen von *Michael Schuurman* interpretiert. *Mebel et al.* berechneten Reaktionsenthalpien für unterschiedliche Dissoziationsreaktionen von Cyclopropen.^[237] Es wurden drei unterschiedliche Dissoziationskanäle bestimmt:



Im Gegensatz zu Cyclopropenyliden wurde die Photodissoziationsdynamik von Propargylen bisher noch nicht untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Wasserstoffatomverlust nach Anregung mittels VMI-Technik studiert. Eine Interpretation der Ergebnisse erfolgt unter Berücksichtigung von quanten-klassischen Simulationen, welche von *Jens Petersen* durchgeführt wurden. Die Dissoziationsreaktion von Propargylen zu den jeweiligen Fragmenten wurde ebenfalls von *Mebel et al.* berechnet.^[237] Dabei ergaben sich folgende mögliche Dissoziationsreaktionen:



In den Experimenten wurde nur der Wasserstoffatomverlust beobachtet. Obwohl der energetisch günstigste Dissoziationskanal in der Dissoziation von Cyclopropenyliden (C3) und von Propargylen (P1) die Bildung von C₃ und molekularem Wasserstoff ist. Jedoch ist dieser in der verwendeten Apparatur nicht nachweisbar. Durch die hohe Ionisierungsenergie (15.43 eV) ist eine Einphotonenionisation nicht möglich. Ein [1 + 1] REMPI über den C¹Π_u Zustand ist möglich,^[329] benötigt jedoch eine Wellenlänge von etwa 101 nm, welche in den durchgeführten Experimenten nicht erzeugbar war. Der energetisch höchste Dissoziationskanal von *c*-C₃H₂ (P4) ist bei einer Anregung mit 250 nm (478.5 $\frac{kJ}{mol}$) nicht zugänglich.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse aus den Experimenten am Propargylen, danach die Ergebnisse aus den Studien am Cyclopropenyliden mit 3-Chlorcyclopropen und einem Quadricyclanderivat als Carbenvorläufer diskutiert.

5.2. Propargylen

5.2.1. Vorläufersynthese

Diazopropin erwies sich in vorangegangenen Experimenten als geeigneter Vorläufer um Propargylen herzustellen.^[40,318] Die Synthese wurde dabei analog zu der von *Kirmse et al.* beschriebenen zweistufigen Syntheseroute durchgeführt.^[330] Die Chemikalien wurden von der Chemikalienausgabe der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Würzburg bzw. von der Firma *Maybridge* (2-Propinylharnstoff) bezogen.

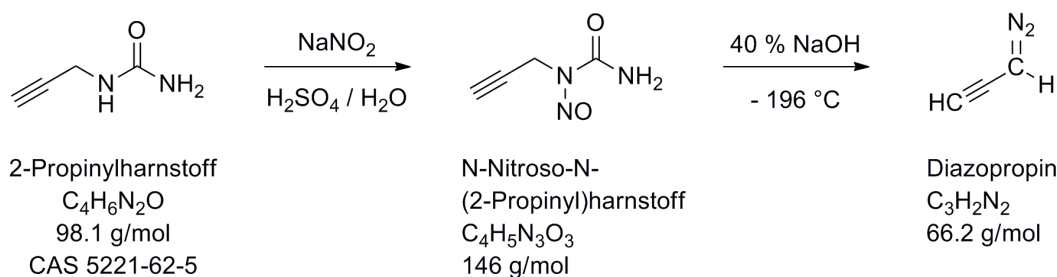


Abbildung 5.4.: Das Schema zeigt die zweistufige Synthese von Diazopropin, ausgehend von 2-Propinylharnstoff.

Ausgehend von 2-Propinylharnstoff wurde durch Nitrosylierung *N*-Nitroso-*N*-(2-Propinylharnstoff) hergestellt. Dazu wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Blasen-zähler, Tieftemperaturthermometer und Stopfen 30 mL dest. Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 5.0 g (50 mmol) 2-Propinylharnstoff gelöst und durch ein NaCl/Eis-Mischung auf -10 °C bis -15 °C abgekühlt. Im Anschluß wurden ebenfalls unter Rühren 3.0 ml konzentrierte Schwefelsäure sowie 5.0 ml dest. Wasser hinzugegeben. Der Stopfen wurde durch einen Tropftrichter ersetzt und eine Lösung von 4.0 g (47 mmol) NaNO₂ in 13 ml dest. Wasser wurde innerhalb von 40 min bei -10 °C zugetropft. Bei zu hoher Tropfgeschwindigkeit und dem damit verbundenen starken Temperaturanstieg bilden sich braune nitrose Dämpfe. Eine vollständige Umsetzung wurde nach dem Ende des Zutropfens durch Erwärmung auf Raumtemperatur unter stetem Rühren erreicht. Nachdem keine nennenswerte Blasenbildung mehr zu beobachten war, wurde die gelbe Lösung durch ein Eisbad abgekühlt. Die ausgefallene erste Fraktion von *N*-Nitroso-*N*-(2-Propinylharnstoff) wurde über eine Fritte abgesaugt und nach dreimaligem Waschen mit geringen Mengen Eiswasser (je ca. 5 ml) im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wurde im Anschluss fünfmal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mittels Rotationsverdampfer bis zur Kristallisation eingengt. Es wurden 1.5 g (10 mmol, 20 %, blass gelbes Pulver) der ersten und 1.5 g (10 mmol, 20 %, oranger Feststoff) der zweiten Fraktion ausgewogen.

Propinylharnstoff wurde im zweiten Schritt mit Natriumhydroxid alkalisch gespalten. Diazopropin wurde dabei nach einer Synthesevorschrift von *Maier et al.* hergestellt.^[312] Die Reaktion von Diazopropin mit Sauerstoff erfolgt explosionsartig, weshalb darauf zu achten ist, unter Schutzgasatmosphäre zu arbeiten. In einem 100 mL Dreihalskolben mit Gummistopfen, Gaszuleitungsrohr (zum Einleiten von Schutzgas bzw. zum Evakuieren) und Verbindungsstück zum Glasprobengefäß wurden im Gegenstrom 11.5 mL frisch angesetzte 40 %ige NaOH-Lösung gegeben. Die Base wurde in einem Ethanol-Eisbad eingefroren und auf -90 °C abgekühlt. Nun wurden 0.5 g (3.50 mmol) *N*-Nitroso-*N*-(2-Propinylharnstoff) im Gegenstrom auf die gefrorene Natronlauge gegeben. Der Dreihalskolben und das damit verbundene Glasprobengefäß wurden evakuiert. Das evakuierte Glasprobengefäß wurde mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt, um das entstehende Diazopropin aufzufangen. Nun wurde die Reaktionsmischung langsam unter Rühren aufgetaut. Die Reaktion ist nach ca. 90 Minuten abgeschlossen, sobald die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat. Eine langsame Umsetzung ist an der Rotfärbung des Reaktionsgemisches zu erkennen. Das Glasprobengefäß wird verschlossen und kann an die Vakuumapparatur angebracht werden. Beim Belüften des Dreihalskolbens ist darauf zu achten, dies sehr langsam unter stetem Argonfluß zu tun, da auch hier explosionsfähige Reste des Produkts enthalten sein können. Diazopropin kann bei -196 °C mehrere Stunden aufgehoben werden. Die beschriebene Ansatzgröße ergibt eine ausreichende Menge Produkt, um dieses 4-5 h zu untersuchen. Von größeren Ansätzen sei an dieser Stelle ausdrücklich abgeraten, da eine Explosion größerer Mengen Diazopropin ein beträchtliches Risiko für den Experimentator birgt.

5.2.2. Quanten-klassische Dynamik

Um ein besseres Verständnis des Dissoziationsmechanismus auf molekularer Ebene zu erlangen, wurde quanten-klassische Simulationen der nichtadiabatischen Dynamik von *Mitrić et al.* durchgeführt. Im Folgenden werden die durchgeführten Rechnungen zusammengefasst und deren Resultate vorgestellt.^[331,332] Details zu den durchgeführten Simulationen sind der Literatur zu entnehmen.^[331] Für die Simulation muss der elektronische Zustand bekannt sein, in den das Molekül angeregt wird. Deshalb wurden die elektronischen Anregungsenergien und Oszillatorstärken (vgl. Abb. 5.5 oben) mit dem im Programmpaket MOLPRO^[333] integrierten *multireference configuration interaction* (MRCI) berechnet.^[334-336] Dabei werden alle einfachen und doppelten Anregungen aus einem Ensemble an Referenzwellenfunktionen berechnet. Diese ergeben sich aus dem zustandsgemitteltem *complete active space self-consistent-field* (CASSCF)^[337,338] mit dem *atomic natural orbital triple zeta* (ANO-TZ) Basissatz.^[339] Der aktive Raum besteht aus sechs Elektronen in sieben Orbitalen. Insgesamt wurden sieben elektronische Zustände in

den MRCI und CASSCF Berechnungen berücksichtigt. Die Temperaturverbreiterung des Absorptionsspektrums wurde für eine Temperatur von 100 K simuliert. Das so erhaltene Absorptionsspektrum ist in Abb. 5.5 a) dargestellt.

Man erkennt zwei Absorptionsbanden, mit Maxima bei 3.8 eV und 5.5 eV. Abb. 5.5 b) zeigt ein von *Seburg et al.* aufgenommenes Absorptionsspektrum, von in Argon-Matrix isoliertem Propargylen bei 8 K, mit ebenfalls zwei Maxima bei 4.0 eV und 5.0 eV.^[318] Qualitativ stimmen beide Absorptionsspektren überein, jedoch sind die Maxima verschoben. Zum einen wird aus der Berechnung ersichtlich, dass die Struktur des Absorptionsspektrums durch den Überlapp verschiedener elektronischer Zustände und nicht ausschließlich durch Schwingungsprogression eines einzelnen elektronischen Übergangs hervorgerufen wird. Zum anderen entspricht die Anregung in niedrige elektronische Zustände einer $\pi\pi^*$ Anregung, während die Absorption für Energien größer 4.8 eV hauptsächlich einer Anregung in elektronische Zustände mit deutlichem Rydberg s Charakter entspricht. Der sechste angeregte Triplett-Zustand T_6 (3A) zeigt in den Rechnungen die größte Oszillatorstärke und ist demnach für den größten Teil der Intensität im Bereich von ≈ 5 eV verantwortlich. Deshalb wird davon ausgegangen, dass bei der Anregung mit 250 nm (5.0 eV) vorwiegend T_6 populiert wird.

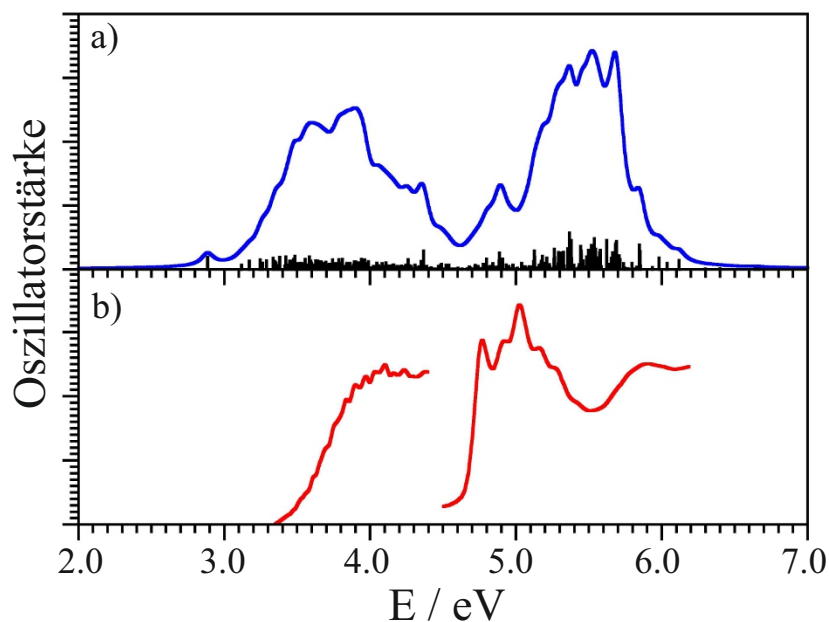


Abbildung 5.5.: Das Schema zeigt das quantenchemisch berechnete Absorptionsspektrum von Propargylen (a) sowie das von *Seburg et al.*^[318] aufgenommene Absorptionsspektrum von Propargylen in einer 8 K Argon-Matrix (b). Bearbeitet nach^[331] mit Genehmigung der *PCCP Owner Societies*.

Die Photodissoziationsdynamik nach Anregung in den T₆ Zustand wurde im Rahmen der *surface hopping* Methode simuliert. Diese beruht auf einer Kombination klassischer Kerndynamik mit quantenmechanisch beschriebener elektronischer Populationsdynamik.^[340] Die dafür benötigten elektronischen Energien, Kräfte und Kopplungen wurden im Rahmen der CASSCF-Methode unter Nutzung des aug-cc-pVDZ-Basissatzes berechnet. Zur Simulation der Dynamik mittels *surface hopping* wurde wie folgt vorgegangen:

- Aus einer kanonischen Wignerverteilung der Normalschwingungen bei einer Temperatur von 100 K wurden die initialen Koordinaten und Impulse von 100 HCCCCH Molekülen bestimmt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass Propargylen im T₆ vorliegt.
- Die Trajektorien wurden über eine Dauer von 200 fs propagiert.
- Nach jeweils 0.2 fs wurde die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs in den nächst höheren bzw. niedrigeren elektronischen Zustand bestimmt.
- Die Propagation endete nach Ablauf der 200 fs oder nach Fragmentation der C-H Bindung.

Die Simulationen erlauben Aussagen darüber, in welchen elektronischen Zuständen und nach welcher Zeit die Dissoziation erfolgt. In Abb. 5.6 a) ist ein Histogramm zu sehen, in dem die absolute Häufigkeit des C-H Bindungsbruchs gegen den Triplett-Zustand aufgetragen ist, aus welchem dieser erfolgt. Dabei ist zu erkennen, dass die Fragmentation der C-H Bindung hauptsächlich aus T₄ - T₆ erfolgt und dass ca. 50 % der angeregten Moleküle dissoziieren. Ferner zeigt die Simulation, dass die nicht dissoziierten Moleküle vorwiegend im T₅ und T₆ verbleiben, während nur ein Bruchteil durch IC in niedrigere angeregte Zustände relaxiert. In Abb. 5.6 b) ist ein Histogramm der Dissoziationen zu verschiedenen Zeitpunkten der Simulation dargestellt. Die meisten der dissoziierenden Trajektorien führen bereits nach weniger als 100 fs zur Fragmentation.

Es konnte keine Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand in den ersten 200 fs nach Anregung beobachtet werden (vgl. Abb. 5.6 a). Dies weist auf einen Dissoziationsmechanismus hin, der stark mit der speziellen Form der Potentialhyperflächen der höher angeregten Zustände zusammenhängt. Schnitte durch die Potentialhyperfläche entlang des C-H-Bindungsabstandes sind in Abb. 5.7 dargestellt. Darin ist deutlich zu erkennen, dass sich T₃ - T₆ für einen Bindungsabstand von etwa 1.5 Å sehr nahe kommen, wodurch ein prädissoziativer Dissoziationsmechanismus naheliegend ist.

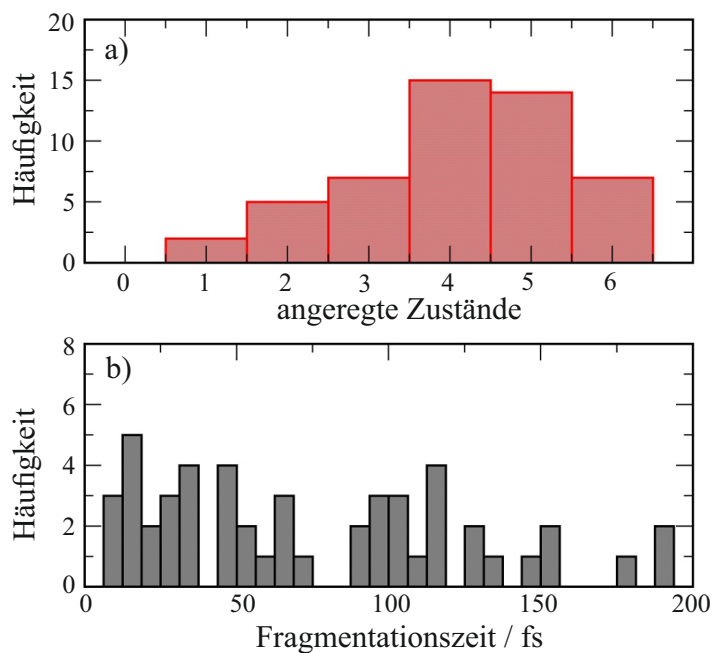


Abbildung 5.6.: Die absolute Häufigkeit sowie der angeregte Triplett-Zustand, aus dem die Fragmentation der C-H Bindung in der Simulation abläuft, sind in a) gezeigt. Ein Histogramm der Dissoziationen zu verschiedenen Zeitpunkten der Simulation ist in b) dargestellt. Bearbeitet nach^[331] mit Genehmigung der *PCCP Owner Societies*.

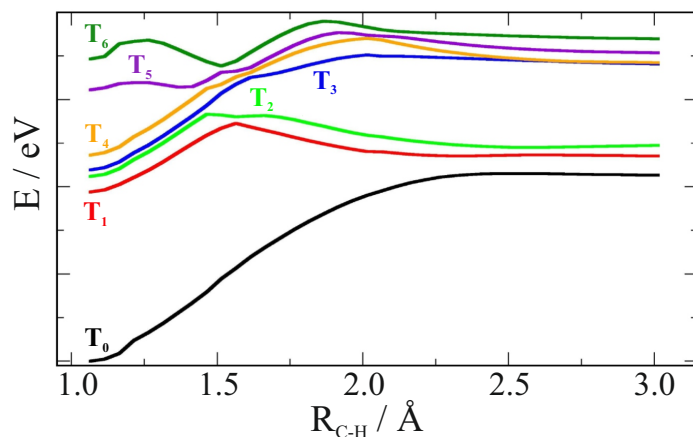


Abbildung 5.7.: Die Abbildung zeigt Schnitte durch die Potentialhyperfläche entlang des C-H-Bindungsabstandes. Bearbeitet nach^[331] mit Genehmigung der *PC-CP Owner Societies*.

Aus der durchgeführten Simulation lassen sich ebenfalls die kinetische Energie der fragmentierten Wasserstoffatome sowie deren winkelabhängige Verteilung erhalten. Diese sind, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, jeweils unter der experimentell erhaltenen Translationsenergie- bzw. Winkelverteilung aufgetragen. Diese werden im direkten Vergleich mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen im Kap. 5.2.4 diskutiert.

5.2.3. Massenspektren und Laserdelayscan

Propargylen wurde pyrolytisch aus Diazopropin hergestellt (vgl. Abb. 5.8).

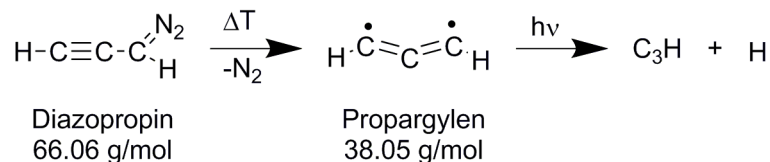


Abbildung 5.8.: Das obige Schema zeigt die pyrolytische Generierung von Propargylen aus Diazopropin.

Die in Abb. 5.9 dargestellten Massenspektren wurden mit 118 nm bei 13 mJ Leistung aufgenommen. Dabei wurde die Ionenoptik in diesen und allen weiteren Experimenten am Propargylen mit 5000 V (*Repeller*) und 3416 V (*Extraktor*) und die MCPs mit 1750 V betrieben. Das Vorratsgefäß wurde im Eisbad gekühlt, um eine niedrige Molekülkonzentration im Strahl zu gewährleisten und die mögliche Dimerisierung zu verhindern.^[291,324] Diese wurde in früheren Experimenten beobachtet und wird, durch Vergleich mit Literaturspektren, der Bildung von 1,5-Hexadiin-3-en zugeschrieben.^[291] Die effiziente Dimerisation von Propargylen in der Pyrolyse unterstreicht dessen Bedeutung als Rußvorläufer.

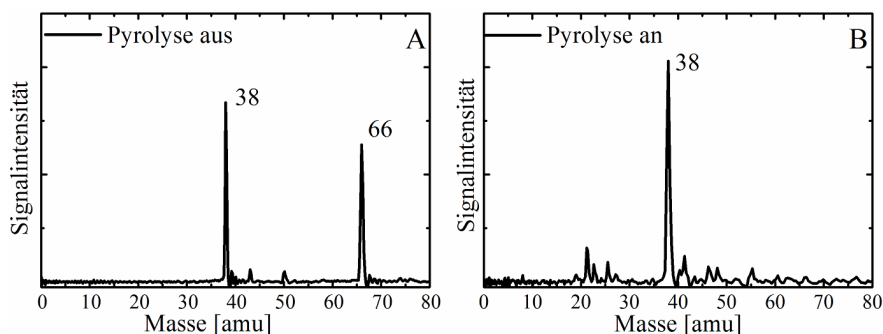


Abbildung 5.9.: Die abgebildeten Massenspektren wurden bei 118 nm (10.5 eV) mit ausgeschalteter Pyrolyse (A) bzw. mit eingeschalteter Pyrolyse (B) aufgenommen.

Bei ausgeschalteter Pyrolyse (Abb. 5.9 A) ist das Ionensignal von Diazopropin $m/z = 66$ sowie ein weiteres Signal bei $m/z = 38$ zu sehen. Dieses stammt aus der dissoziativen Photoionisation von Propargylen aus Diazopropin. Die Auftrittsenergie $AE_{0K}(C_3H_2N_2, C_3H_2^+)$ wurde in früheren Experimenten auf 9.25 eV bestimmt.^[324] Wird die Pyrolyse eingeschaltet (30 W, Abb. 5.9 B), verschwindet das Diazopropinsignal und das Propargylensignal steigt an. Somit kann von einer nahezu vollständigen Konversion ausgegangen werden. Bei einer Ionisationswellenlänge von 121.6 nm ist nur noch das Wasserstoffatomsignal zu erkennen, die Signalintensität von Propargylen und Diazopropin gehen auf das Rauschniveau zurück.

Mit zusätzlich angeschaltetem Dissoziationslaser (250 nm, 1.0 mJ) werden aus dem Vorläufer (ausgeschaltete Pyrolyse) und aus Propargylen (eingeschaltete Pyrolyse) Wasserstoffatome generiert (vgl. Abb. 5.10). Aus diesem Grund wird sowohl die Translationsenergieverteilung der aus dem Vorläufer generierten Wasserstoffatome als auch die Translationsenergieverteilung der aus der Photodissoziation von Propargylen erzeugten H-Atome per VMI untersucht (vgl. 5.2.4).

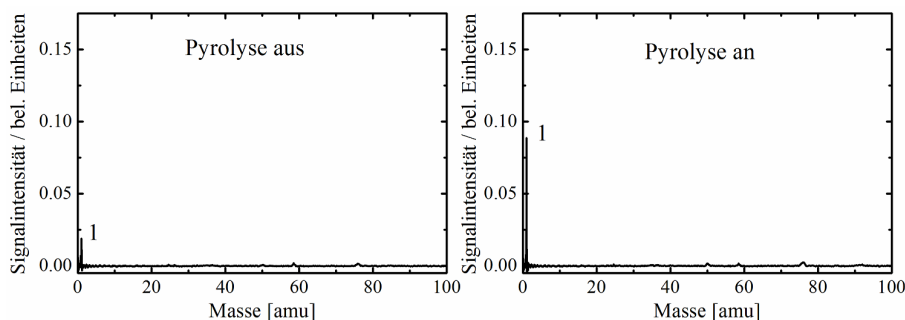


Abbildung 5.10.: In den abgebildeten Massenspektren wurde bei ausgeschalteter (links) bzw. eingeschalteter Pyrolyse (rechts) mit 250 nm (1 mJ) angeregt und mit 121.6 nm ionisiert. Bei ausgeschalteter Pyrolyse ist eine Wasserstoffatomentwicklung deutlich zu erkennen.

Um die Verzögerung zwischen Dissoziations- und Ionisationslaser zu optimieren und die Dissoziationsrate zu bestimmen, wurde ein Laserdelayscan durchgeführt. Dieser ist in Abb. 5.11 dargestellt. Dabei sind die experimentellen Daten in schwarz und der Fit nach Glg. 4.3.1 in rot dargestellt. Die Verteilung erreicht ihr Maximum nach etwa 20 ns. Der Fit an den Signalanstieg ergibt eine Ratenkonstante von $k_H \geq 1 \cdot 10^8 s^{-1}$. Eine RRKM-Abschätzung ergibt eine Rate von $k_{RRKM} = 1.6 \cdot 10^7 s^{-1}$ für eine statistische Reaktion aus dem schwingungsangeregten Grundzustand. Da der Übergangszustand nur schwer lokalisiert werden kann, wurden die Schwingungsfrequenzen des Produktes aus Rechnungen von *Mebel et al.* für die RRKM-Berechnung verwendet.^[237]

Der Anteil der Überschussenergie, der dem Wasserstoffatom nach der Dissoziation als kinetische Energie zur Verfügung steht, wurde unter anderem mittels Photofragment-Dopplerspektroskopie bestimmt. Das aufgenommene Dopplerspektrum ist in Abb. 5.12 dargestellt. Dabei sind die experimentellen Daten in schwarz und der Gaußfit in rot dargestellt. Das Dopplerprofil hat eine Halbwertsbreite von $FWHM = 3.86 \text{ cm}^{-1}$, was einem Translationsenergieerwartungswert der Wasserstoffatome von $\langle E_T \rangle = 52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (0.54 eV) entspricht. Legt man die berechnete Reaktionsenthalpie (P2) $\Delta_{RH} = 374.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ zugrunde, entspricht das bei einer Anregung mit 250 nm ($478.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) einem Anteil an der maximal möglichen Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.50$. Dieser hohe Wert für $\langle f_T \rangle$ spricht bereits für eine direkte Dissoziation aus einem angeregten Zustand, für die ein Fit mit einer Gaußkurve jedoch keine gute Näherung darstellt.

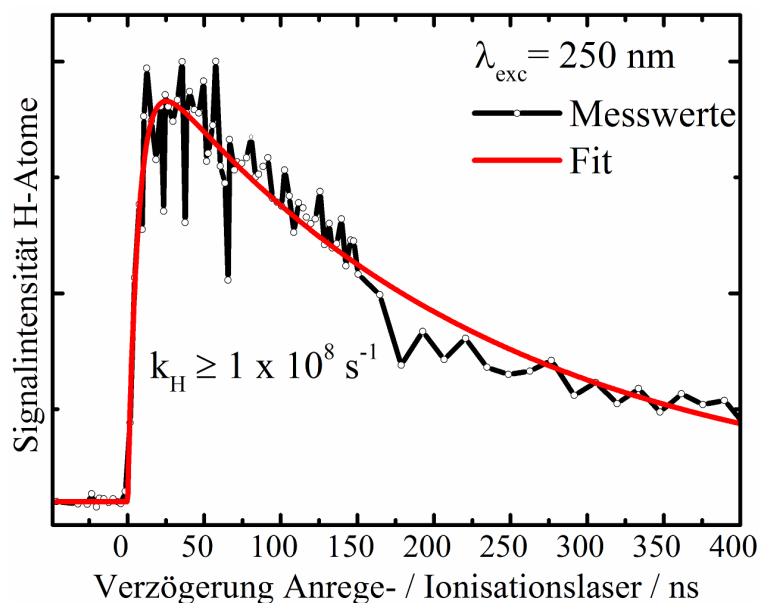


Abbildung 5.11.: Im abgebildeten Graphen ist die Intensität des Wasserstoffatomsignals aus Propargylen gegen die relative Verzögerung zwischen Anrege- und Ionisationslaser aufgetragen (schwarz). Die Kurve wurde nach Glg. 4.3.1 angefitet (rot).

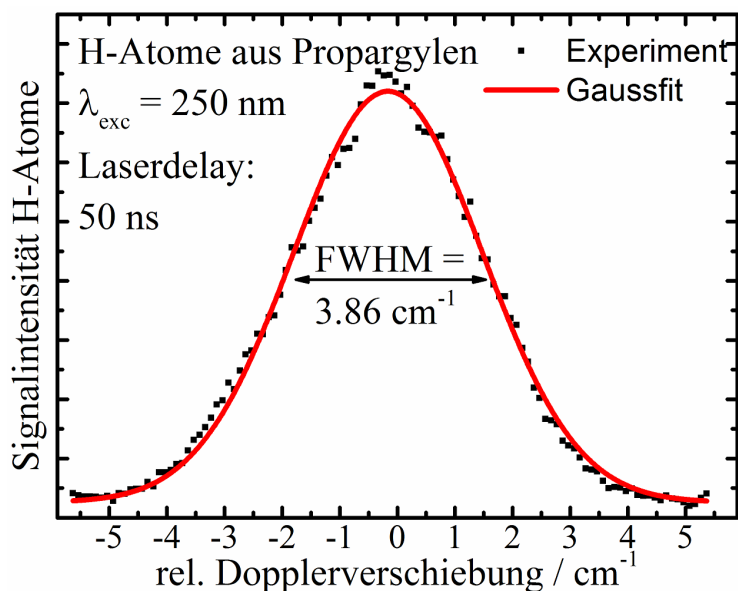


Abbildung 5.12.: Die Abbildung zeigt das aufgenommene Wasserstoffatom-Dopplerspektrum. Dieses wurde durch eine Gaußfunktion mit einer FWHM von 3.86 cm^{-1} angefitet.

5.2.4. Analyse der Velocity-Map-Images

Um den Wasserstoffatomverlust aus Diazopropin und aus Propargylen näher zu untersuchen, wurde dieser mittels VMI studiert. Propargylen wurden bei einer Pyrolyseleistung von 30 W erzeugt. Die Moleküle wurden mit 250 nm bei einer Leistung von 2 mJ dissoziiert und mit einer relativen Verzögerung zwischen Dissoziations- und Ionisationslaser von 20 ns ionisiert.

Ein aufgenommenes Image der in der Photodissoziation von Propargylen generierten Wasserstoffatome ist in Abb. 5.13 links dargestellt. Dieses zeigt eine auf den ersten Blick isotrope Signalverteilung. Die Translationsenergieverteilungen der abstrahierten Wasserstoffatome aus Diazopropin und Propargylen werden in Abb. 5.13 verglichen.

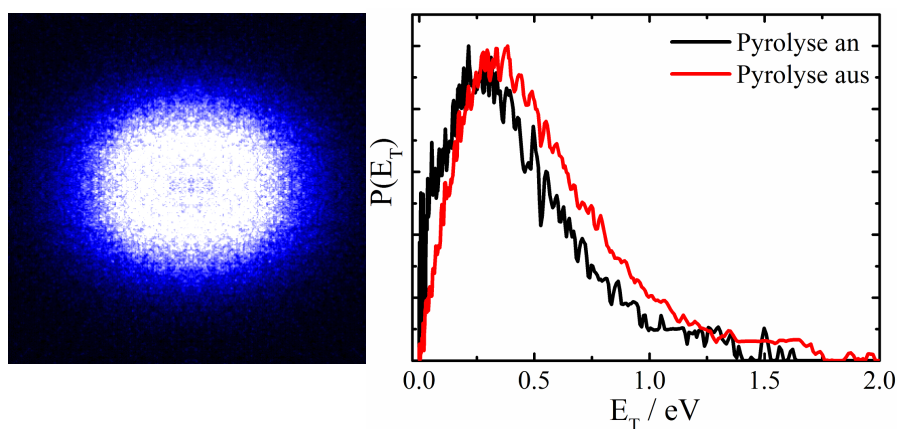


Abbildung 5.13.: Die Abbildung zeigt das aufgenommene Image (links) und die Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome (rechts), welche aus dem Vorläufer (rot) bzw. aus Propargylen (schwarz) bei 250 nm Anregungswellenlänge abstrahiert wurden.

Auffällig ist, dass der Verlauf beider Translationsenergieverteilungen nahezu identisch ist, wobei die von Propargylen abstrahierten Wasserstoffatome um 0,1 eV zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben sind. Sie erreichen ihr Maximum bei einer Translationsenergie von 0,25 eV. Dies ist nicht durch eine einfache Aufheizung der Moleküle bei eingeschalteter Pyrolyse zu erklären. In diesem Fall wäre eine Verschiebung der Translationsenergieverteilung zu höheren Energien zu erwarten. Stattdessen ist das Gegenteil zu beobachten, unter pyrolytischen Bedingungen generierte Wasserstoffatome sind zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben.

Die Verteilung der kinetischen Energie der Wasserstoffatome aus Propargylen geht erst bei etwa 1,6 eV auf null zurück. Bei einer Dissoziationswellenlänge von 250 nm beträgt die maximale Überschussenergie $E_T^{max} = 104 \frac{kJ}{mol}$ (1,1 eV), wenn vom Dissoziationskanal P2 ausgegangen wird. Daher kann das H-Atomsignal mit größeren kinetischen Energien als 1,1 eV nicht aus der Photodissoziation von kaltem Propargylen stammen. Mögliche Ursprünge für das Signal jenseits der 1,1 eV werden in der Diskussion erläutert.

Um die Translationsenergieverteilung der H-Atome zu fitten, wurde folgende zweiparametrische Funktion verwendet^[341]:

$$P(f_T) = C \cdot f_T^a \cdot (1 - f_T)^b \quad (5.2.1)$$

wobei C eine Normierungskonstante, f_T den Bruchteil der maximal möglichen Translationsenergie und a , b Fitparameter darstellen. Diese Fitfunktion ist rein empirisch und basiert im Gegensatz zu Glg. 2.1.7 auf keinem bestimmten Dissoziationsmechanismus. Allerdings kann aus dem Fit der Translationsenergieerwartungswert $\langle E_T \rangle$ berechnet werden. Die gefittete experimentelle Verteilung sowie die Ergebnisse aus der quantenklassischen Dynamik Simulation sind in Abb. 5.14 gezeigt.

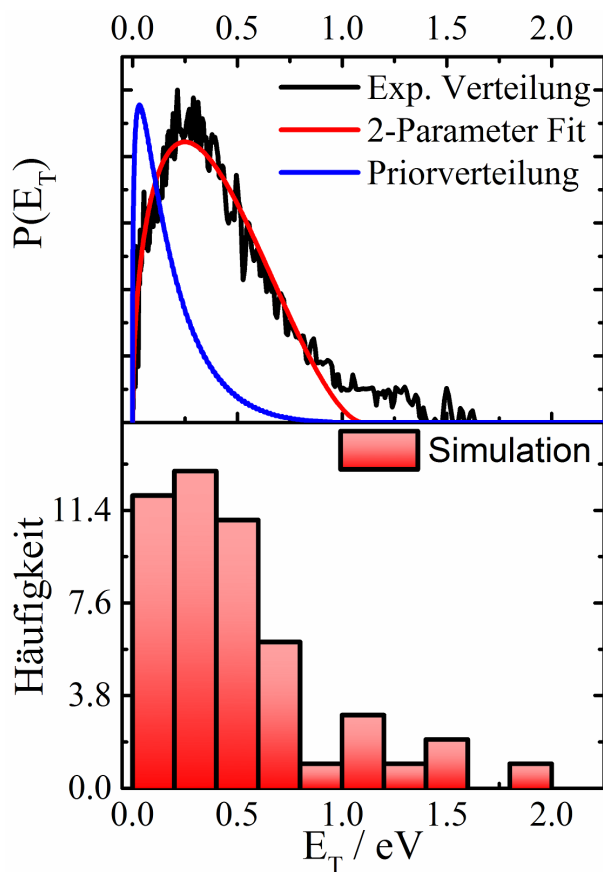


Abbildung 5.14.: In der oberen Spur ist die Translationsenergieverteilung der von Propargylen abstrahierten Wasserstoffatome (schwarz), der zwei-Parameter Fit an die Experimentellen Daten (rot) und eine ideal statistische Priorverteilung (blau) dargestellt. Die untere Spur zeigt die Ergebnisse der quantenklassischen Dynamik Simulation bei einer Temperatur von 100 K, dargestellt in einem Histogramm der Translationsenergieverteilung der dissoziierten H-Atome. Bearbeitet nach^[331] mit Genehmigung der *PCCP Owner Societies*.

Der Fit ist im Wesentlichen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wenngleich ein Teil des Wasserstoffatomsignals Translationsenergien höher als 1.1 eV aufweist. Mögliche Gründe für dieses Signal werden im nächsten Kapitel diskutiert. Der Erwartungswert für die kinetische Energie der Wasserstoffatome wurde aus Glg. 5.2.1 abgeleitet und beträgt $\langle E_T \rangle = 0.53 \text{ eV}$ ($51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$), was einem Anteil an der maximal möglichen Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.48$ entspricht. Dieser Wert ist jenseits dessen, was für eine statistische Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand erwartet werden würde. Deutlich wird dies vor allem dann, wenn man die Translationsenergieverteilung mit der eingezeichneten idealstatistischen Priorverteilung vergleicht (Abb. 5.14 obere Spur, blau). Die Fitfunktion erreicht ihr Maximum bei einer wesentlich höheren kinetischen Energie und ist deutlich breiter als die Priorverteilung. Derlei hohe Werte für $\langle f_T \rangle$ weisen auf einen direkten Dissoziationsmechanismus aus einem elektronisch angeregten Zustand hin. Die untere Spur von Abb. 5.14 zeigt ein Histogramm der Translationsenergieverteilung der abstrahierten Wasserstoffatome aus der bereits erläuterten quanten-klassische Dynamik Simulation in 0.2 eV Intervallen. Die bei der Dissoziation freigesetzten H-Atome haben hauptsächlich eine Translationsenergie unterhalb von 1 eV. Dabei ist die Energieverteilung um 0.3 eV zentriert und in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermitteltem Maximum.

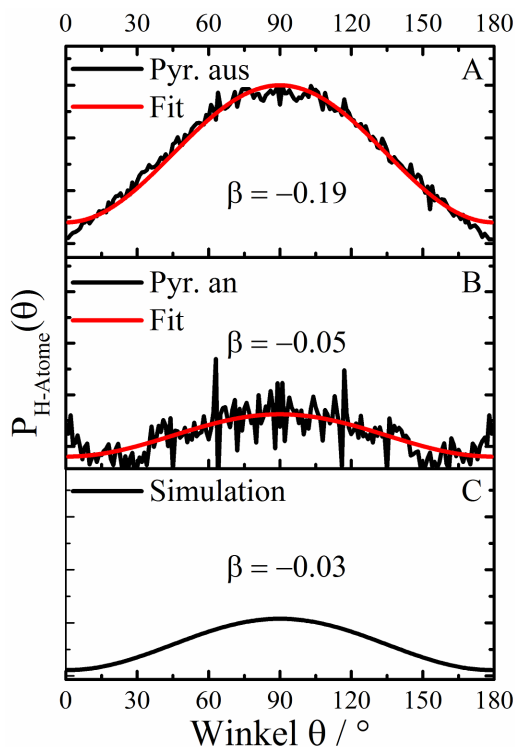


Abbildung 5.15.: Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung (schwarz) der abstrahierten Wasserstoffatome aus dem Vorläufer (A) und aus Propargylen (B) sowie den jeweiligen Fit (rot). In der unteren Spur ist das Ergebnis der quantenchemischen Simulation dargestellt (C). Bearbeitet nach^[331]

Die Photofragment-Winkelverteilung (PAD) ist in Abb. 5.15 dargestellt. Dabei zeigt A die Winkelverteilung der Wasserstoffatome aus dem Vorläufer, B die Winkelverteilung der H-Atome aus Propargylen, im Energiebereich von 0 bis 1.1 eV und C die Winkelverteilung der H-Atome aus der quanten-klassischen Dynamik Simulation von Propargylen.

Die experimentellen Winkelverteilungen wurden mit einem Fit nach Glg. 2.1.8 angepasst (in Abb. 5.15 rot). Dabei ergibt sich ein Anisotropieparameter von $\beta = -0.19$ für die Wasserstoffatome aus dem Vorläufer und $\beta = -0.05$ für die aus dem Propargylen abstrahierten H-Atome. Letzterer ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem simulierten Anisotropieparameter von $\beta = -0.03$. Dieser geringe Grad an Anisotropie für eine direkte Dissoziation aus einem elektronisch angeregten Zustand wird ebenfalls im nächsten Kapitel diskutiert.

5.2.5. Diskussion

Die Photodissoziationsdynamik von Propargylen wurde bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm untersucht. Aus den Massenspektren ist ersichtlich, dass eine fast vollständige Konversion des Diazopropins zu Propargylen erreicht wird. Diese ist notwendig, da sowohl vom Vorläufer als auch von Propargylen ein Wasserstoffatom abstrahiert werden kann.

Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass Propargylen mit 250 nm in den sechsten angeregten Triplett-Zustand T₆ mit A-Symmetrie angeregt wird. Dieser hat Rydberg s Charakter. Die Dissoziation erfolgt vorwiegend aus T₄ - T₆, wobei nur ein Bruchteil der nicht dissoziierten Moleküle in niedrigere angeregte Zustände relaxiert. Der Großteil der undissoziierten Moleküle verbleibt während der Simulation (200 fs) im T₅ bzw. T₆. Ebenfalls konnte keine Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand innerhalb der ersten 200 fs nach Anregung beobachtet werden. Schnitte durch die Potentialhyperflächen entlang des C-H Bindungsabstandes zeigen, dass sich T₃ - T₆ sehr nahe kommen und weisen auf eine Prädissoziation hin.

Dies ist im Einklang mit der gemessenen Dissoziationsrate des Propargylens ($k_H \approx 1 \cdot 10^8 s^{-1}$), welche in guter Übereinstimmung mit den quanten-klassischen Dynamik Simulationen ist. Diese sagen vorher, dass etwa die Hälfte aller angeregten Moleküle innerhalb von 200 fs dissoziieren.

Auch die Translationsenergieverteilung passt zu einem prädissoziativen Prozess. So besitzt das Dopplerprofil eine Halbwertsbreite von 3.86 cm^{-1} , was einem Energieerwartungswert der Wasserstoffatome von $\langle E_T \rangle = 52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (0.54 eV) bzw. einem Anteil an der Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.50$ entspricht. Ein derartig hoher Anteil an der Überschussenergie kann nicht mit einer statistischen Dissoziation aus dem elektronischen

Grundzustand in Einklang gebracht werden. Somit liegt die Annahme einer direkten (Prä-)Dissoziation nahe, welche durch quanten-klassische Dynamik Simulationen gestützt wird.

Die Translationsenergieverteilungen der Wasserstoffatome aus dem Vorläufer und aus Propargylen sehen sich sehr ähnlich, wobei die Energieverteilung aus Propargylen zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben ist. In den Experimenten von *Seburg et al.* wurde neben dem UV-Vis Absorptionsspektrum von Propargylen auch das von Diazopropin aufgenommen.^[318] Dies zeigt bei 250 nm eine deutlich höhere Absorption als Propargylen. Die Wasserstoffatomgenerierung aus Diazopropin kann dabei wie folgt interpretiert werden. Der Vorläufer absorbiert ein Photon und dissoziiert zu Propargylen und molekularem Stickstoff. Gestützt wird diese These durch weitere Experimente von *Seburg et al.*, welche Propargylen aus Diazopropin in Argon-Matrix durch Bestrahlung mit 254 nm^[274] und 472 nm^[319] erzeugten. Das photolytisch hergestellte Propargylenfragment kann ein weiteres Photon bei 250 nm absorbieren und unter Verlust eines Wasserstoffatoms dissoziieren. Demnach wird in beiden Fällen, mit und ohne Pyrolyse, das Wasserstoffatom aus der Dissoziation von Propargylen freigesetzt. Ein Teil der Überschussenergie verbleibt im photolytisch erzeugten Propargylen. Das pyrolytisch erzeugte Propargylen wird hingegen im Molekularstrahl abgekühlt und besitzt eine geringere interne Energie als das Propargylen, welches in der Ionisationsregion photolytisch generiert wird. Als Folge ist eine zu niedrigeren kinetischen Energien verschobene Translationsenergieverteilung der generierten Wasserstoffatome zu beobachten.

Auffällig ist außerdem, dass keine Vibrationsfeinstruktur in der Translationsenergieverteilung sichtbar ist, welche durch angeregte Schwingungen im Produkt entstehen. Die Simulationen zeigen, dass während der strahlungslosen Deaktivierung viele Schwingungszustände angeregt werden, die Umverteilung der Schwingungsenergie also schnell ist. Daher ist keine bevorzugte Produktschwingung sichtbar.

Es kann eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der quanten-klassischen Dynamik Simulation und der experimentellen Verteilung der kinetischen Energie der abstrahierten Wasserstoffatome beobachtet werden. Die Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome aus pyrolytisch erzeugtem Propargylen wurde mit einem zweiparametrischen Fit angepasst. Aus diesem resultiert ein Energieerwartungswert der Wasserstoffatome von $\langle E_T \rangle = 0.53 \text{ eV}$ ($51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) bzw. einem Anteil an der Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.48$. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus den Photofragment-Dopplerspektren überein und bestätigt einen direkten Dissoziationsmechanismus. Der Fit basiert auf einer maximal möglichen Translationsenergie von $E_T^{max} = 1.1 \text{ eV}$. Dieser Wert stammt aus der Reaktionsenthalpie P2, wobei in den durchgeführten Experimenten nicht zwischen Reaktionskanal P2, also der Reaktion zu *c*-C₃H + H und P3, der Reaktion zu *l*-C₃H₂ + H, unterschieden werden kann.

Allerdings ist auch oberhalb von 1.1 eV noch ein schwaches H-Atom Signal zu erkennen. Dieses kann durch mehrere Gründe verursacht werden. Einerseits ist eine Multiphotonen-Anregung des Propargylens möglich, im Zuge derer eine höhere Translationsenergie im Wasserstoffatom deponiert wird. Außerdem könnte die mittels CCSD(T) berechnete Reaktionsenthalpie die tatsächliche Reaktionsenthalpie etwas überschätzen, was das Signal oberhalb der 1.1 eV teilweise erklären würde.^[237] Andererseits absorbiert der Vorläufer bei 250 nm deutlich besser als Propargylen, so dass selbst geringe, im Massenspektrum nicht mehr beobachtbare Mengen ein detektierbares Wasserstoffatomsignal hervorrufen können. Betrachtet man die Winkelverteilung für $E_T > 1.1$ eV erhält man einen Anisotropieparameter von $\beta \approx -0.22$ (vgl. Anhang A.2.1), was auf eine Beteiligung des Vorläufers ($\beta = -0.19$) schließen lässt. Des Weiteren kann vibrationsangeregtes Propargylen, welches in der Pyrolyse aufgeheizt wurde, wesentlich zum Signal über 1.1 eV beitragen. Die interne Energie kann in der Dissoziation als zusätzliche kinetische Energie der Wasserstoffatome freigesetzt werden. Dieser Effekt deutet sich ebenfalls in den Simulationen an, die bei der Translationsenergieverteilung einige wenige Trajektorien mit hoher kinetischer Energie zeigen. Dabei wurde von einer internen Temperatur von 100 K ausgegangen, was eine typische Temperatur für pyrolytisch erzeugte Radikale im Molekularstrahl ist. *Minsek et al.* bestimmten die Rotationstemperatur von pyrolytisch erzeugtem Allyl auf 150 K.^[125]

Bezüglich der Winkelverteilung zeigt sich eine deutlichere Diskrepanz zwischen den Wasserstoffatomen aus pyrolytisch und aus photolytisch generiertem Propargylen. Während das pyrolytisch erzeugte Propargylen annähernd isotrop verteilte H-Atome aufweist ($\beta = -0.05$), zeigen die Wasserstoffatome aus dem photolytisch erzeugtem Propargylen eine deutliche Anisotropie ($\beta = -0.19$). Letztere kann durch zwei Effekte erklärt werden. Zum einen wird durch die Photodissoziation von Diazopropin zu Propargylen ein ausgerichtetes Molekülensemble geschaffen, weshalb ein zusätzlicher Dipolvektor miteinbezogen werden muss. Zum anderen erhält das photolytisch erzeugte Propargylen einen Teil der Überschussenergie aus der Dissoziation von Diazopropin als interne Energie. Durch die höhere interne Energie ist eine Beschleunigung der Dissoziation denkbar, was zu einem höheren Grad an Anisotropie führen kann.

Der niedrige Wert für den Anisotropieparameter des pyrolytisch erzeugten Propargylens ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Simulation. Auf den ersten Blick erscheint dieser jedoch merkwürdig. Bei einer Dissoziation die in unter 200 fs abläuft, würde man eine deutlich höhere Anisotropie erwarten. Die durchgeführte Simulation zeigt allerdings, dass die meisten Wasserstoffatome nahe des magischen Winkels ($\theta = 54.7^\circ$) dissoziieren, wodurch der niedrige Wert für β erklärt werden kann. Dies ist in Abb. 5.16 veranschaulicht. Dabei repräsentieren die blauen Pfeile die Richtung und Geschwindigkeit der Wasserstoffatome nach dem Bindungsbruch und die roten Pfeile die Übergangsdipolmomente von $T_0 - T_6$.

Zusammenfassend zeigen die durchgeführten Experimente, dass etwa 50 % der Propargylenmoleküle nach Absorption eines Photons (250 nm) innerhalb von 200 fs in einem prädissoziativen Prozess aus einem hoch angeregten elektronischen Zustand ($T_4 - T_6$) dissoziieren und dabei Wasserstoffatome nahe des magischen Winkels mit einem Energieerwartungswert von $\langle E_T \rangle = 0.53 \text{ eV}$ freigesetzt werden.

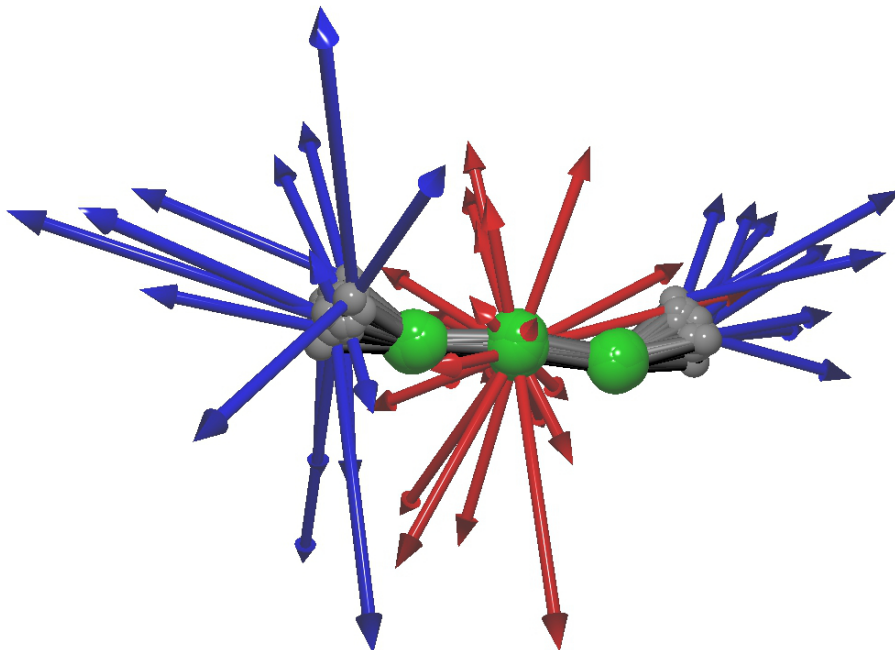


Abbildung 5.16.: Die Abbildung zeigt die Richtung und Geschwindigkeit der Wasserstoffatome nach dem Bindungsbruch (blaue Pfeile) sowie die Übergangsdipolmomente von $T_0 - T_6$ (rote Pfeile). Die blauen Pfeile wurden mit einem Faktor von 50, die roten mit einem Faktor von 0.5 skaliert.^[331] Reproduziert mit Erlaubnis der *PCCP Owner Societies*.

5.3. Cyclopropenyliden

5.3.1. Quantendynamik

Sämtliche quantendynamischen Simulationen wurden von *Michael Schuurman* (NRC, Ottawa) durchgeführt. Die nicht-adiabatische Dynamik, welche aus der Absorption eines Photons des Dissoziationslaser folgt, wurde mittels *ab initio multiple spawning* (AIMS) simuliert. Diese Methode ähnelt dem in Kap. 5.2.2 beschriebenen *surface hopping*. Für eine detaillierte Beschreibung von AIMS und den Unterschieden zum *surface hopping* sei der geneigte Leser an die Literatur verwiesen.^[342–345]

Mit dem COLUMBUS Programm wurden die elektronischen Energien, Gradienten und abgeleiteten Kopplungen berechnet.^[346] Die Potentialhyperflächen wurden mittels *correlation-consistent polarized triple zeta* (cc-pVTZ) Basissatz und Davidson korrigierter MRCI zweiter Ordnung beschrieben. Simulationen der Dynamik erfolgten unter Verwendung des (3s2p1d/2s1p) *atomic natural orbital* Basissatzes^[347] für die elektronische Struktur und Expansion der Wellenfunktion in MRCI erster Ordnung. Der aktive Raum der CASSCF-Rechnung, welche der MRCI zugrunde liegt, bestand aus acht Elektronen in sechs Orbitalen. Hierbei wurden drei π Orbitale, ein σ/σ^* Orbitalpaar und ein nicht bindendes Orbital, welches mit einem freien Elektronenpaar am Carbenzentrum besetzt ist, verwendet.

Die Positionen und Impulse, welche für die Erzeugung initialer Trajektorien-Basisfunktionen notwendig sind, wurden aus der Schwingungsverteilung im elektronischen Grundzustand ermittelt.

Reaktionskoordinate

Abb. 5.17 stellt die für die Dynamik in den angeregten Zuständen optimierten Geometrien ebenso wie ihre Energien dar. Die abgebildete Nomenklatur der Atome im *c*-C₃H₂ wird in der Diskussion verwendet. In rot ist die Anregung bei 267 nm sowie ein möglicher Reaktionsverlauf eingezeichnet. In der Simulation wurde von einer Anregung mit 267 nm (4.64 eV) in den *S*₂ Zustand mit ¹*B*₁-Symmetrie ausgegangen, um die stattfindende Dynamik mit Resultaten aus vorangegangenen Femtosekundenexperimenten vergleichen zu können.^[276]

Die anfängliche gradienten-gelenkte Relaxation auf der *S*₂ Hyperfläche führt in ein lokales Minimum (*S*₂ min, 4.42 eV), welches 0.2 eV unterhalb der Franck-Condon Geometrie liegt. Eine Anregung mit 4.57 eV (271 nm) wurde in früheren Experimenten der adiabatischen Anregung in die Minimumsgeometrie zugeschrieben.^[275] Diese hat im Vergleich zur optimierten Grundzustandsgeometrie einen größeren C-C Bindungsabstand. Dabei verlängert sich die C-C Einfachbindungen von 1.42 auf 1.47 Å und die C=C Doppelbindung von 1.34 auf 1.40 Å. Des Weiteren ist die optimierte Geometrie im *S*₂ Zustand

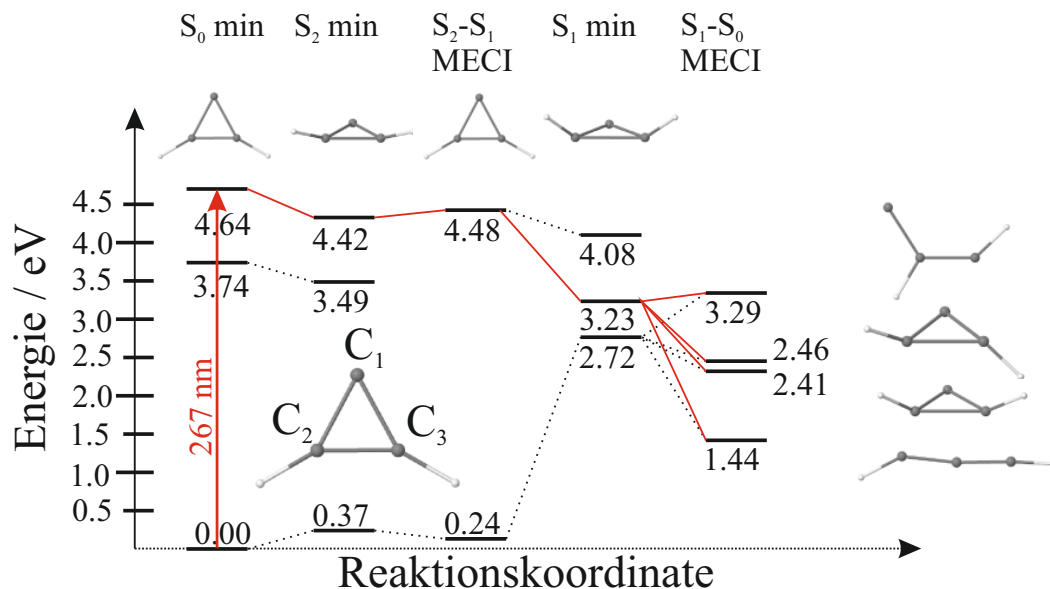


Abbildung 5.17.: Das Schema zeigt die *ab initio* optimierten stationären Punkte der niedrig liegenden elektronischen Zustände (S_2 , S_1 und S_0) des Cyclopropenyliden. Dabei ist in rot die Anregung mit 267 nm und ein möglicher Reaktionsverlauf eingezeichnet.

nicht planar und besitzt C_S -Symmetrie. Beide Wasserstoffatome befinden sich, entlang der symmetrischen Biegeschwingungskordinate, außerhalb der durch den C_3 -Ring definierten Ebene².

Die optimierte Struktur des lokalen S_1 Minimums (S_1 min) ist ebenfalls nicht planar (C_S -Symmetrie) und weist verkürzte $C_1 - C_2$ und $C_1 - C_3$ Bindungsabstände (1.37 Å) und einen deutlich verlängerten $C_2 - C_3$ Bindungsabstand (1.74 Å) auf.

Ebenfalls wurden die Geometrien der so genannten *minimum energy conical intersection* (MECI, konische Durchschneidung bei minimaler Energie) für den $S_2 \rightarrow S_1$ und den $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang modelliert. Der $S_2 \rightarrow S_1$ MECI liegt mit 4.48 eV in der Franck-Condon Region (FC) und ist planar mit C_{2v} -Symmetrie. Die $C_1 - C_2$ und $C_1 - C_3$ Bindungsabstände sind im Vergleich zu S_2 min verlängert (1.53 Å), die FC aktive $C_2 - C_3$ Bindung ändert ihre Bindungslänge nicht.

Für den $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang wurden vier, für die Simulation der Dynamik wichtige, konische Durchschneidungen (CI) identifiziert (vgl. Abb. 5.17 rechts). Diese können in zwei Kategorien unterteilt werden. Zum einen kann ein C-C Bindungsbruch erfolgen. Dabei liegt das lineare Isomer, welches aus dem Bindungsbruch der C=C Doppelbindung entsteht, energetisch am niedrigsten (1.44 eV). Im Gegensatz dazu wurde für das lineare Isomer, welches aus dem Bindungsbruch einer C-C Einfachbindung entsteht, die höchst-

²Die symmetrische bzw. antisymmetrische Biegeschwingung der Wasserstoffatome außerhalb der C_3 -Ringebeine wird im Folgenden als symmetrische bzw. antisymmetrische *wag* Mode bezeichnet.

te Energie der vier Produkte berechnet (3.29 eV). Zum anderen wurden zwei konische Durchschneidungen gefunden, welche zu den cyclischen Isomeren führen. Diese ergeben sich aus der symmetrischen und antisymmetrischen Linearkombination der *wag* Moden und resultieren in einem verzerrten Ring. Energetisch liegen beide nahe beieinander, wobei die symmetrische Linearkombination mit 2.41 eV eine niedrigere Energie als die anti-symmetrische Linearkombination (2.46 eV) besitzt.

Nicht-adiabatische Dynamik

Nach der Anregung in den S_2 Zustand mit 1B_1 -Symmetrie erfolgt eine schnelle Relaxation in den elektronischen Grundzustand über konische Durchschneidungen. Die zeitabhängige Population der adiabatischen Zustände, welche aus der AIMS Simulation resultiert, ist in Abb. 5.18 dargestellt.

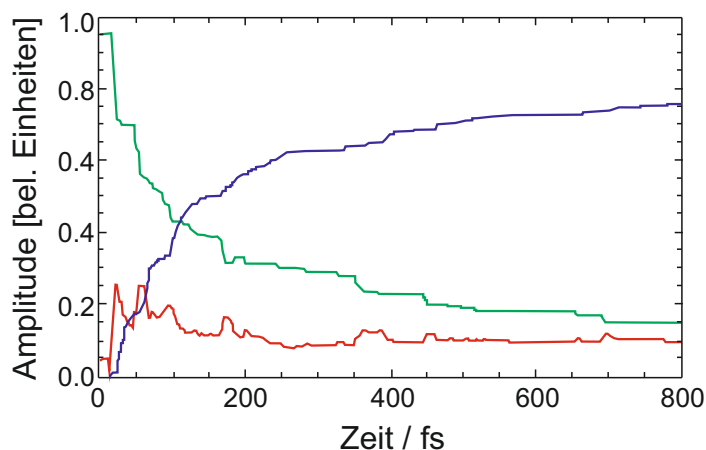


Abbildung 5.18.: Das Schema zeigt die zeitliche Entwicklung der Bevölkerung der adiabatischen Zustände, welche sich aus der AIMS Simulation ergibt. Dabei ist S_2 in grün, S_1 in rot und S_0 in blau dargestellt.

Die Relaxation in den elektronischen Grundzustand beginnt fast direkt nach der Anregung in den S_2 Zustand. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die CI zwischen dem S_2 und S_1 Zustand zurückzuführen, an deren Rand sich die FC Region befindet. Die daraus hervorgehende Population des S_1 Zustandes ist sehr kurzlebig, da sie durch einen weiteren Satz an konischen Durchschneidungen in den elektronischen Grundzustand entvölkert wird.

In Abb. 5.19 sind die integrierten Wellenpaket-Dichten als Funktion verschiedener interner Koordinaten aufgetragen. Dabei entspricht r_1 dem Bindungsabstand der C=C Doppelbindung, $(r_2 + r_3)/2$ dem gemittelten Bindungsabstand der C-C Einfachbindungen und $|\gamma_1| + |\gamma_2|$ der Summe der Beträge der Winkel der H-Atom *wag* Schwingungen. Vibrationen entlang der FC aktiven C=C Doppelbindung (Abb. 5.19 (a)) und der C-C

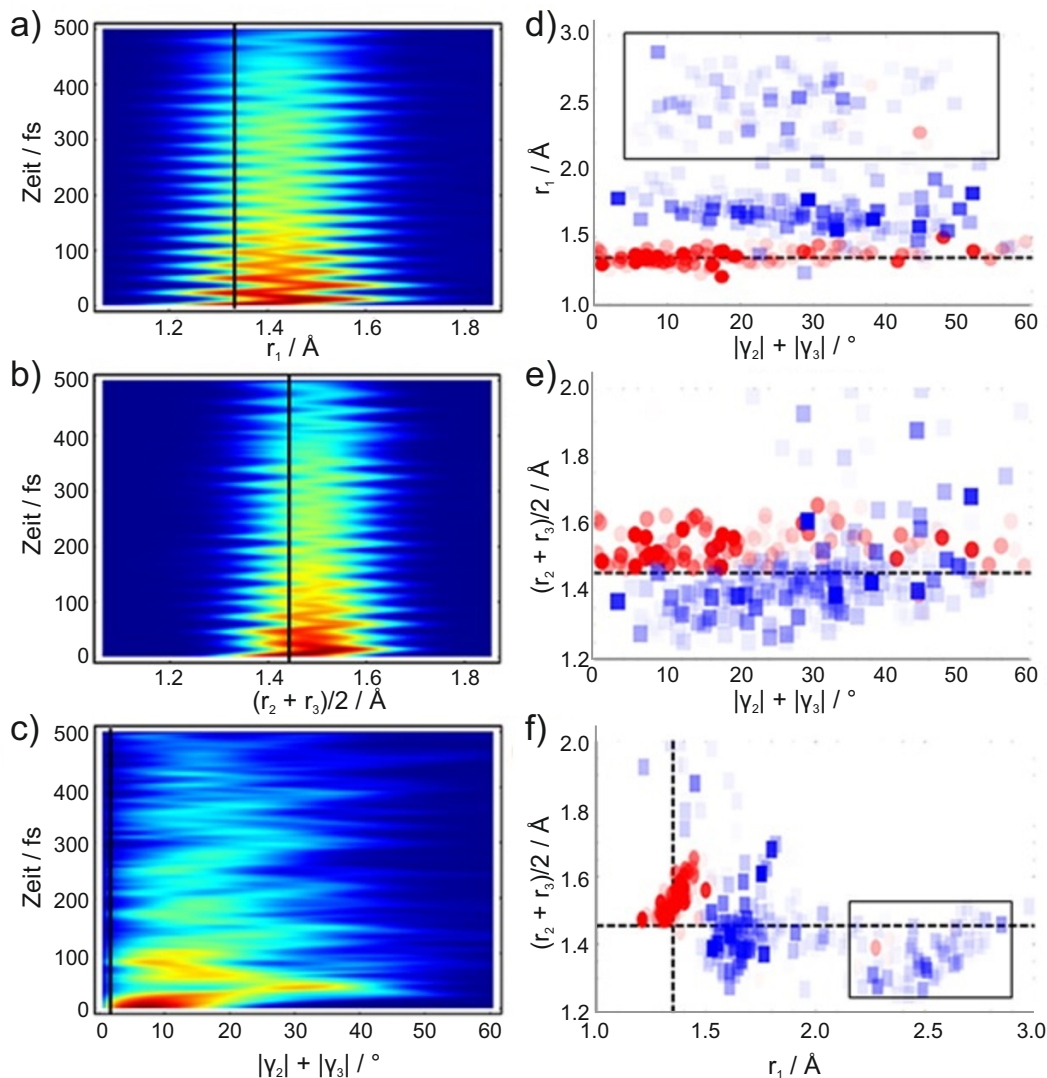


Abbildung 5.19.: Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf vibronischer Wellenpakete als Funktion interner Koordinaten (siehe Text). Auf der linken Seite ((a) - (c)) sind die integrierten Wellenpaket-Dichten von S_2 und S_1 dargestellt, wobei der Wert für die Grundzustandsgeometrie als durchgezogene Linie dargestellt ist. Die rechte Seite ((d) - (f)) zeigt geometrische Parameter für den $S_2 \rightarrow S_1$ (rote Kreise) und den $S_1 \rightarrow S_0$ (blaue Quadrate) Übergang. Die Werte für die Gleichgewichtsgeometrie sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Geometrien welche einer linearen Geometrie entsprechen sind mit einem Rechteck markiert ((d), (f)).

Einfachbindungen (Abb. 5.19 (b)) sind außergewöhnlich kohärent und durchlaufen etwa ein Dutzend Vibrationen, bevor sich die Mehrheit der Wellenpaketamplitude im Grundzustand befindet. Sowohl die symmetrische als auch die anti-symmetrische H-Atom *wag* Schwingung beginnen ebenfalls direkt nach der Anregung.

Der Zusammenhang zwischen der stattfindenden Geometrieverzerrung und den daraus resultierenden nicht adiabatischen Übergängen lässt sich besser anhand von Abb. 5.19 (d) - (f) veranschaulichen. Hier sind die Geometrien während des $S_2 \rightarrow S_1$ (rote Kreise) und $S_1 \rightarrow S_0$ (blaue Quadrate) Übergangs in einem Raster der oben aufgeführten Koordinaten dargestellt. Folgende Schlussfolgerungen lassen sich ziehen:

- Für jede aufgeführte Koordinatenkombination tritt der $S_2 \rightarrow S_1$ Übergang näher an der FC Region auf, als der $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang. Dies ist konsistent mit dem energetischen Bild, welches sich aus den Geometrieoptimierungen ergeben hat.
- Die meisten Geometrieverzerrungen beinhalten eine Verlängerung der symmetrischen C-C Bindungsabstände, wobei auch H-Atom *wag* Charakter beobachtet werden kann. Auch dieses Ergebnis ist vollständig mit den Resultaten aus den Geometrieoptimierungen im Einklang, die für das $S_2 \rightarrow S_1$ MECI hauptsächlich eine Verlängerung dieses Bindungsabstandes vorhersagen.
- Die Geometrien des $S_1 \rightarrow S_0$ Übergangs zeigen, dass sich das Vibrationswellenpaket kurzzeitig auf der S_1 Potentialhyperfläche entwickelt. Dabei verlängert sich der Bindungsabstand der C-C Einfachbindungen sowie der C=C Doppelbindung und der Winkel der H-Atom *wag* Koordinate nimmt weiter zu.
- Es können zwei unterschiedliche Geometrien für den $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang beobachtet werden (Abb. 5.19 (d), (f)). Ein Großteil der simulierten Moleküle relaxiert über den H-Atom *wag* MECI (51 % symmetrisch, 22 % asymmetrisch). Allerdings relaxiert ein erheblicher Teil der Moleküle unter Ringöffnung (~ 20 %). Die Ringöffnung erfolgt entlang der C=C Doppelbindung und kann für $r_1 \geq 2\text{Å}$ in Abb. 5.19 (d) und (f) beobachtet werden.
- Auch die konischen Durchschneidungen des H-Atom *wag* Typs weisen eine signifikante Verlängerung der C=C Bindung ($\delta \sim 1.6 \text{Å}$) auf. Somit ist unter Berücksichtigung der vorhandenen Schwingungsenergie nach dem Übergang in den elektronischen Grundzustand die Ringöffnung entlang der r_1 Koordinate wahrscheinlich.

Ferner wurde der zeitliche Verlauf der Dynamik simuliert, um diesen mit früheren femtosekunden-aufgelösten Photoionisationsexperimenten zu vergleichen.^[275] Da dies kein zentraler Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, seien an dieser Stelle die Ergebnisse und deren Interpretation kurz zusammengefasst. Die Simulation zeigt, im Einklang mit den Experimenten von *Hemberger et al.*, einen bi-exponentiellen Zerfall mit Zeitkonstanten

von $\tau_1 = 45 \text{ fs}$ und $\tau_2 = 434 \text{ fs}$, wobei das Signal fast ausschließlich aus dem adiabatischen S_2 Zustand stammt. *Hemberger et al.* ordneten τ_1 der Deaktivierung des angeregten S_2 in den S_1 Zustand und τ_2 der Deaktivierung des S_1 in den elektronischen Grundzustand zu. Die Simulation zeigt jedoch, dass beide Zeitkonstanten der Relaxation in den elektronischen Grundzustand zuzuordnen sind. Dabei entspricht τ_1 der schnellen Deaktivierung in den elektronischen Grundzustand über den S_1 Zustand. Die längere Zeitkonstante τ_2 kann dem Anteil des Wellenpakets zugeordnet werden, welches beim Übergang durch die FC Region der konischen Durchschneidung reflektiert wird. Diese abgelenkten Wellenpakete sind aufgrund des nahen lokalen Minimums auf der Potentialhyperfläche des S_2 langlebig.

In den anschließenden beiden Kapitel 5.3.2 und 5.3.3 werden die Resultate aus den Experimenten am 3-Chlorcyclopropen und am Quadricyclanderivat als $c\text{-C}_3\text{H}_2$ Vorläufer zur besseren Übersicht voneinander getrennt gezeigt und diskutiert.

5.3.2. 3-Chlorcyclopropen

Im Folgenden Kapitel wurde 3-Chlorcyclopropen als Carbenvorläufer verwendet, welches unter pyrolytischen Bedingungen zu Cyclopropenylyden und HCl zerfällt (vgl. Abb. 5.20).

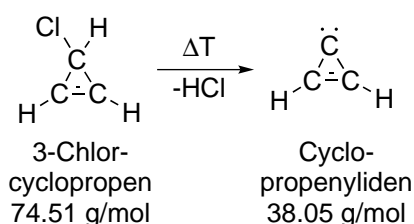


Abbildung 5.20.: Das Schema zeigt die pyrolytische Zersetzung von 3-Chlorcyclopropen zu Cyclopropenylyden und HCl.

5.3.2.1. Vorläufersynthese

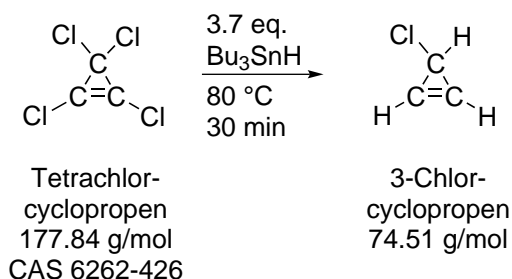


Abbildung 5.21.: Im Schema ist die einstufige Synthese von 3-Chlorcyclopropen aus Tetrachlorcyclopropen dargestellt.

In vorangegangenen Experimenten erwies sich das stark luft- und hydrolyseempfindliche 3-Chlorcyclopropen als geeigneter Vorläufer um Cyclopropenyliden pyrolytisch zu erzeugen. 3-Chlorcyclopropen wurde analog zu *Breslow et al.* mit leichten Veränderungen von *Hemberger* aus Tetrachlorcyclopropen synthetisiert.^[157,348] Tetrachlorcyclopropen (98 % Reinheit) und Tri-*n*-butylzinnhydrid (97 % Reinheit) wurden von *Sigma-Aldrich* bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Ein mit einem Septum verschlossener 100 mL Schlenkkolben wurde mit einem Glasprobengefäß, welches mit Alufolie umwickelt wurde, verbunden und mit 50 mL Nujolöl befüllt. Das Öl wurde bei 100 °C für ca. 60 min evakuiert um gelöste Gase zu entfernen und anschließend im Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter Argonatmosphäre wurden 2 mL (3 g, 17 mmol) Tetrachlorcyclopropen im Gegenstrom zugegeben. Mit einer Spritzenpumpe wurden im Anschluss 18.2 mL (18.2 g, 63 mmol, 3.7 eq.) Tri-*n*-butylzinnhydrid innerhalb von 40 min langsam zugetropft. Dabei wurde die Reaktionsmischung mit einem Wasserbad auf einer konstanten Temperatur gehalten. Nachdem sämtliches Tri-*n*-butylzinnhydrid zugetropft wurde, wurde die Reaktionsmischung für 35 min auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch schnell in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde in ein, mithilfe von flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühltes, Glasprobengefäß kondensiert. Die Kondensation wurde beendet, als nur noch eine geringe Bläschenbildung im Öl beobachtbar war. Aufgrund der hohen Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit wurde das synthetisierte 3-Chlorcyclopropen unmittelbar nach der Synthese in der Vakuumapparatur untersucht.

5.3.2.2. Massenspektren und Dissoziationsrate

Um die optimalen Bedingungen für die Experimente zu finden, wurden Massenspektren bei unterschiedlichen Bedingungen aufgenommen. Die Ionenoptik wurde mit 5000 V (*Repeller*) bzw. 3416 V (*Extraktor*) und die MCPs wurden mit 1700 V betrieben. Optimale Konversionsbedingungen wurden bei einer Pyrolyseleistung von 25 W erreicht. Die Ionisation der Moleküle erfolgte mit einer Wellenlänge von 121.6 nm (10.2 eV) bei einer Leistung von 12 mJ (364.7 nm), die Photodissoziation bei 271.1 nm (1.0 mJ). Als Trägergas wurde Argon verwendet. Die aufgenommenen Massenspektren sind in Abb. 5.22 gezeigt.

Bei ausgeschalteter Pyrolyse und ausgeschaltetem Anregungslaser (Abb. 5.22 A) ist das Massensignal von 3-Chlorcyclopropen mit dem für Chlor typischen Isotopenmuster bei $m/z = 74/76$ zu erkennen. Außerdem sind weitere Signale bei $m/z = 1$ und 40 zu erkennen, welche atomaren Wasserstoff und Cyclopropen zugeordnet werden können. Die Zuordnung des Signals bei $m/z = 56$ ist nicht ohne weiteres möglich. Dabei ist eine mögliche Erklärung für das Signal die Bildung von 3-Hydroxycyclopropen durch Hydroxylierung des 3-Cyclopropens. Eine weitere mögliche Erklärung für das Signal bei

$m/z = 56$ könnte die Bildung von Buten sein. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass sich Buten gebildet hat. Eine ausführliche Diskussion der Signale bei $m/z = 40$ und 56 ist in Kap. 5.3.2.4 zu finden.

Unter pyrolytischen Bedingungen (Abb. 5.22 B) entsteht ein neues Signal bei $m/z = 38$, welches Cyclopropenyliden zugeordnet werden kann. Des Weiteren sinken die Signalintensitäten für $m/z = 40$ und 56 deutlich, während das Wasserstoffatomsignal ansteigt. Bei ausgeschalteter Pyrolyse und eingeschaltetem Anregungslaser (Abb. 5.22 C) ist ein Anstieg des Wasserstoffatomsignals beobachtbar. Die H-Atome könnten dabei potentiell aus dem Vorläufer bzw. Cyclopropen generiert werden. Bei der verwendeten Anregungswellenlänge ist keine Absorption von Buten zu erwarten.^[349] Wird der Anregungslaser unter pyrolytischen Bedingungen angeschaltet (Abb. 5.22 D), ist ein deutlicher Anstieg des Wasserstoffatomsignals zu erkennen, welches auf die Photodissoziation von Cyclopropenyliden zurückzuführen ist.

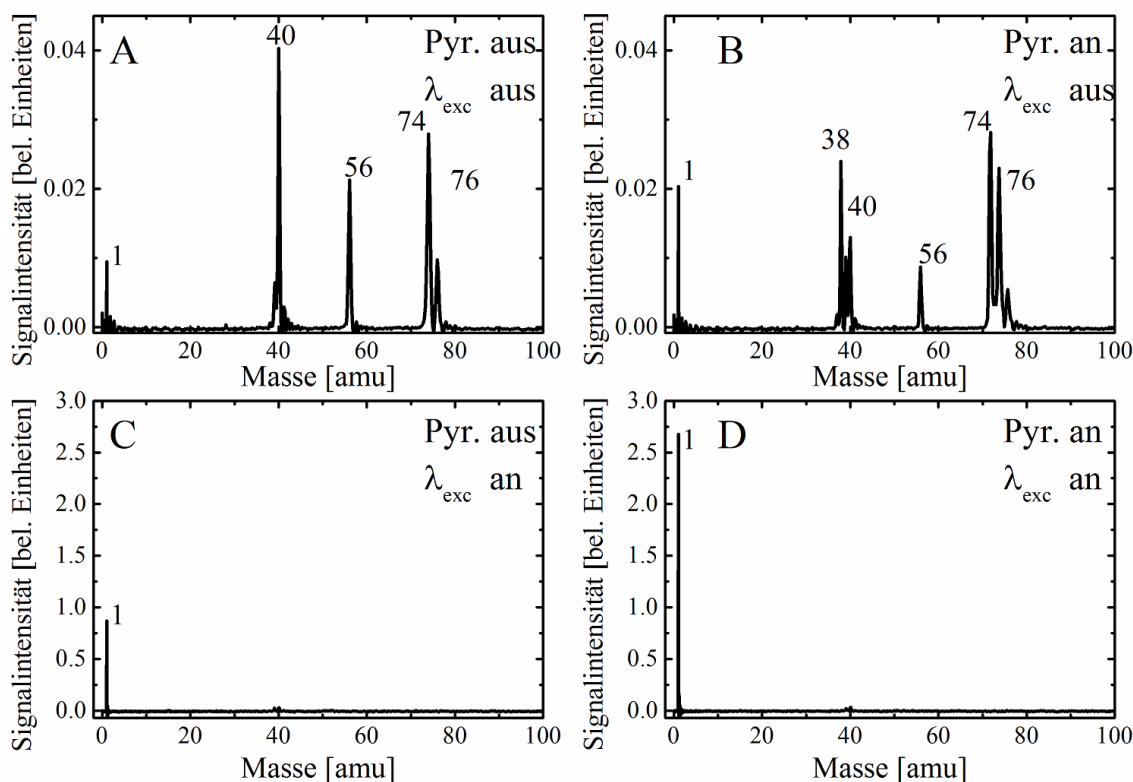


Abbildung 5.22.: Die Abbildung zeigt die aufgenommenen Massenspektren bei einer Ionisationswellenlänge von 121.6 nm mit A ausgeschalteter Pyrolyse und ausgeschaltetem Anregungslaser, B angeschalteter Pyrolyse und ausgeschaltetem Anregungslaser, C ausgeschalteter Pyrolyse und angeschaltetem Anregungslaser (271.1 nm) und D angeschalteter Pyrolyse und angeschaltetem Anregungslaser (271.1 nm).

Um die Dissoziationsrate von Cyclopropenyliden zu bestimmen, wurde ein Laserdelay-scan durchgeführt. Dieser ist in Abb. 5.23 dargestellt. Der Anstieg des Wasserstoffatomsignals ist sehr schnell, wobei das Maximum bei einer relativen Verzögerung von ca. 20 ns erreicht wird. Aus dem Fit nach Glg. 4.3.1 wird eine Ratenkonstante von $k_H \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ erhalten. RRKM Berechnungen der Dissoziationsrate nach Kanal (C1) ergeben eine Ratenkonstante von $k_{RRKM} = 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.^[275] Die notwendigen Edukt- bzw. Produktschwingungswellenzahlen wurden der Literatur entnommen.^[237]

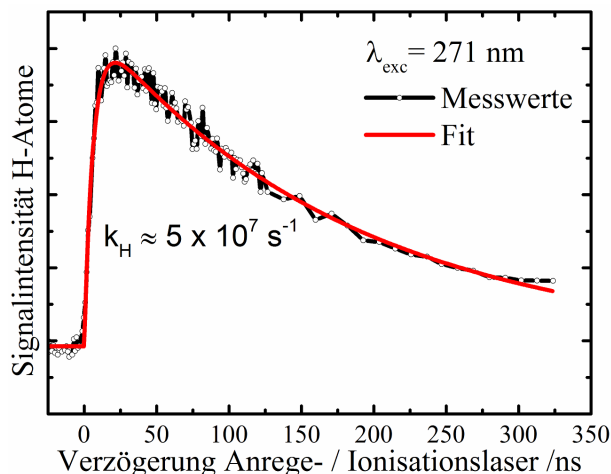


Abbildung 5.23.: Die Abbildung zeigt die Intensität des Wasserstoffatomsignals bei angeschalteter Pyrolyse in Abhängigkeit von der relativen Verzögerung zwischen Anrege- und Ionisationslaser.

5.3.2.3. Analyse der Velocity-Map-Images

Die VMI-Experimente wurden bei einer Anregungswellenlänge von 271.1 nm ($441.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) und einem relativen Laserdelay von 20 ns durchgeführt. Dabei wurden je 10 000 Bilder der abstrahierten Wasserstoffatome aus *c*-C₃H₂ nach Anregung und des Hintergrundimages bei ausgeschaltetem Anregungslaser aufgenommen. Das erhaltene Image und die Translationsenergieverteilung der H-Atome sind in Abb. 5.24 dargestellt. Das aufgenommene Image (Abb. 5.24 links) zeigt eine isotrope Signalverteilung.

Das Maximum der Translationsenergieverteilung der vom Cyclopropenyliden abstrahierten Wasserstoffatome ist bei $P(E_T^{max}) = 0.04 \text{ eV}$ erreicht. Die maximal mögliche Translationsenergie ergibt sich aus C1 und beträgt $E_T^{max} = 19 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (0.2 eV). Bei dieser geringen Überschussenergie sind nur wenige Schwingungen angeregt, weshalb die Rotationsverbreiterung der Vibrationen für den Fit (nach Glg. 2.1.7) nicht mehr vernachlässigt werden darf. Deshalb wurden die rovibronische Zustandsdichten mit einer maximalen

Überschussenergie von 0.2 eV für den Fit verwendet. Dabei wurden die von *Mebel et al.* berechneten Produktschwingungen (*c*-C₃H) verwendet (vgl. Anhang A.3.1).^[237] Aus dem Fit ergibt sich ein Fitparameter von $n = 0.6$ und ein Erwartungswert für die kinetische Energie der H-Atome von $\langle E_T \rangle = 0.11 \text{ eV}$, was einem Anteil an der maximal möglichen Translationsenergie von $\langle f_T \rangle = 0.55$ entspricht. Der niedrige Wert für den Fitparameter n legt eine annähernd ideal statistisch ablaufende Dissoziation nahe. Allerdings besitzen die Wasserstoffatome einen sehr hohen Anteil an der maximal möglichen Translationsenergie, was eher ein Hinweis für eine direkte Dissoziation aus einem angeregten Zustand ist. Jedoch haben bei geringen Überschussenergien selbst kleine Fehler, wie ein zu hoher Wert für die berechnete Reaktionsenthalpie, große Auswirkungen auf den Fit und den Fitparameter. Des Weiteren fällt in Abb. 5.24 rechts auf, dass die Signalintensität erst bei ca. 0.3 eV auf null absinkt. Dies kann durch Multiphotonen-Prozesse erklärt werden. Allerdings ist es auch im Bereich des Möglichen, dass ein Teil der detektierten Wasserstoffatome nicht aus der Photodissoziation von Cyclopropenyliden stammt. Das Massenspektrum zeigt, dass noch mindestens zwei weitere Moleküle ($m/z = 40, 56$) vorhanden sind, die ein Photon absorbieren und unter Verlust eines Wasserstoffatoms dissoziieren können.

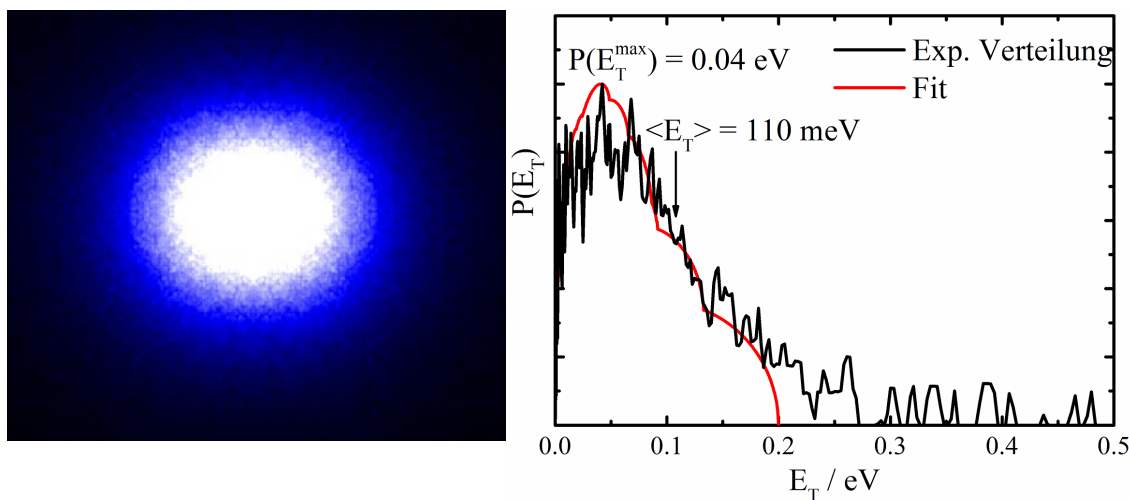


Abbildung 5.24.: In der Abbildung ist das aufgenommene Image (links) und die Translationsenergieverteilung der von Cyclopropenyliden abstrahierten Wasserstoffatome (rechts, schwarz) sowie der Fit an die Daten (rot) dargestellt.

Die Winkelverteilung der Wasserstoffatome (schwarz) sowie der Fit nach Glg. 2.1.8 an die experimentellen Daten (rot) ist in Abb. 5.25 dargestellt. Dabei zeigen Wasserstoffatome mit einer kinetischen Energie zwischen 0 eV und 0.2 eV eine isotrope Winkelverteilung ($\beta \approx 0$), während H-Atome mit einer Translationsenergie zwischen 0.2 eV und 0.3 eV deutlich anisotrop verteilt sind ($\beta = -0.46$). Dieser Unterschied zeigt, dass Wasserstoffatome mit $E_T > 0.2 \text{ eV}$ aus einem anderen Dissoziationsprozess als H-Atome mit

$E_T < 0.2$ eV stammen. Mit einer maximal möglichen Translationsenergie $E_T^{max} = 0.2$ eV sind die von Cyclopropenyliden abstrahierten H-Atome isotrop verteilt, was ein weiteres Indiz für einen statistischen Dissoziationsprozess aus dem elektronischen Grundzustand ist.

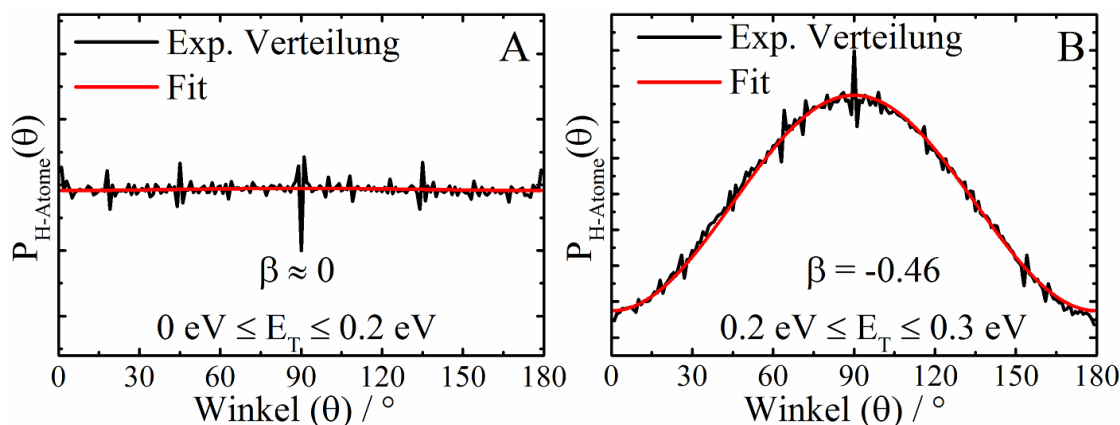


Abbildung 5.25.: Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung der detektierten Wasserstoffatome im Energiebereich zwischen 0 und 0.2 eV (A) und zwischen 0.2 und 0.3 eV (B). Dabei sind die experimentellen Datenpunkte in schwarz und der Fit an die Daten nach Glg. 2.1.8 in rot aufgetragen.

5.3.2.4. Diskussion

Die aufgenommenen Massenspektren zeigen, dass neben 3-Chlorcyclopropen ($m/z = 74/76$) noch zwei weitere Moleküle mit $m/z = 40$ und 56 bei der Reaktion entstanden sind, die in früheren Experimenten nicht beobachtet wurden.^[157] Ferner wurde in den vorangegangenen Experimenten eine Unterhydrierung, also das Dichlorcyclopropen (*c*-C₃Cl₂H₂), beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde in den vorgestellten Experimenten stets eine Überhydrierung beobachtet.

Das Signal mit $m/z = 40$ kann dem Cyclopropen zugeordnet werden. Dieses entsteht aus einer weiteren radikalischen Hydrierung von 3-Chlorcyclopropen. Um diese zu vermeiden, wurde die Menge des in der Synthese zugetropften Hydrierungsreagenz graduell vermindert, bis schließlich nur noch ein Äquivalent verwendet wurde. Selbst bei derart geringen Konzentrationen konnte die Überhydrierung von 3-Chlorcyclopropen nicht verhindert werden. Die Signalintensität von Cyclopropen blieb annähernd unverändert. Erstaunlicherweise wurde aber auch kein nennenswerter Anstieg des 2-, 3- oder 4-fach chlorierten Cyclopropens beobachtet. Dies lässt den Schluss zu, dass es neben dem Hydrierungsreagenz eine weitere Hydridquelle geben muss.

Auch das Signal bei $m/z = 56$ stellt eine stark ausgeprägte Verunreinigung dar. Mögliche Quellen für das Signal sind 3-Hydroxycyclopropen und Buten. Dabei kann 3-Hydroxycyclopropen durch Reaktion von 3-Chlorcyclopropen mit Wasser entstehen.

Um dies zu verhindern, wurden alle Glasgeräte ausgeheizt, bevor sie verwendet wurden. Außerdem wurde strikt darauf geachtet, unter Schutzgasbedingungen zu arbeiten, um die Luftfeuchtigkeit als mögliche Wasserquelle auszuschließen. Dafür wurden alle Verbindungen mehrfach auf Dichtigkeit überprüft und das Trockenmittel, durch welches das Schutzgas strömt, frisch ausgeheizt. Jedoch konnte die Signalintensität des vermeintlichen 3-Hydroxycyclopropens nicht verringert werden.

Eine andere mögliche Erklärung für das Signal ist Buten. Dieses könnte bei zu hoher Temperatur der Reaktionsmischung aus dem Zerfall bzw. einer unerwünschten Reaktion des Bu₃SnH entstanden sein. Allerdings ist hierbei anzumerken, dass Bu₃SnH relativ temperaturstabil ist. Eine denkbare β -Hydrideliminierung ist bei Zinn aufgrund der 18-Elektronen-Regel auszuschließen. Um den möglichen Zerfall der Hydrierungsreagenz unter Butenfreisetzung zu verhindern, wurde sowohl die Eintropfgeschwindigkeit als auch die Temperatur und Dauer des Erhitzens der Reaktionsmischung nach vollständiger Zugabe von Bu₃SnH variiert. Ebenfalls wurde Bu₃SnH mit Nujolöl gemischt, um eine geringere Konzentration der Hydrierungsreagenz pro Tropfen zu erhalten. Jedoch blieben sämtliche Variationen der Reaktionsbedingungen ohne Erfolg. Das Signal bei $m/z = 56$ konnte nur unwesentlich verringert werden. Der tatsächliche Mechanismus der Butenbildung ist unklar. Allerdings spricht für die Bildung von Buten aus Bu₃SnH, dass dabei jeweils ein Äquivalent H-Atome entstehen. Diese stehen potentiell zur Hydrierung von 3-Chlorcyclopropen zur Verfügung und können die Bildung von Cyclopropen erklären.

Die experimentell bestimmte Dissoziationsrate von *c*-C₃H₂ $k_H \approx 5 \cdot 10^7 s^{-1}$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit der von RRKM vorhergesagten Ratenkonstante ($k_H \approx 4 \cdot 10^7 s^{-1}$). Dies ist ein Hinweis auf eine schnelle Energieumverteilung auf alle Schwingungsmoden und eine statistische Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand. Diese Annahme wird durch die isotrope Winkelverteilung der Wasserstoffatome mit $\beta \approx 0$, für den in der Dissoziation bei 271 nm zugänglichen Energiebereich bei kinetischen Energien kleiner 0.2 eV, bestärkt. Ebenso spricht der Fit an die Translationsenergieverteilung der abstrahierten Wasserstoffatome für einen statistischen Dissoziationsprozess. Mit einem Wert für den Fitparameter von $n = 0.6$ verläuft die Dissoziation annähernd idealstatistisch und es ist, wenn überhaupt, nur mit einer kleinen Rückbarriere zu rechnen. Allerdings ist der vergleichsweise hohe Anteil der Translationsenergie der abstrahierten Wasserstoffatome an der maximal möglichen Überschussenergie ($\langle f_T \rangle = 0.55$) für eine statistische Dissoziation äußerst ungewöhnlich. Typischerweise würde man einen Wert von $\langle f_T \rangle = 0.1 - 0.2$ erwarten.^[43,129,230-232] Ebenfalls ist ein Beitrag aus photodissoziativ erzeugten Wasserstoffatomen aus dem Vorläufer nicht auszuschließen (vgl. Abb. 5.22 C).

Sämtliche experimentelle Ergebnisse deuten auf eine statistische Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand hin. Allerdings verbleiben aufgrund der bereits erläuterten, zusätzlich im Experiment vorhandenen Moleküle (Cyclopropen und Buten) Zwei-

fel an der Interpretation des Dissoziationsprozesses von Cyclopropenyliden. Der Beitrag von generierten Wasserstoffatomen, welche nicht aus der Photodissoziation von Cyclopropenyliden stammen, kann nicht quantifiziert werden. Aus diesem Grund wurden weitere Experimente mit einem anderen Vorläufer (Quadricyclanderivat) durchgeführt, um die Resultate zu bestätigen bzw. zu relativieren. Die Ergebnisse aus diesen Experimenten werden im nächsten Kapitel diskutiert.

5.3.3. Quadricyclanderivat

Im Folgenden Kapitel wurde ein Quadricyclanderivat (Spiro-cycloprop-2-en-1:3'-quadricyclan, vgl. Abb. 5.26), welches von *Kai Pachner* synthetisiert wurde, als Carbenvorläufer verwendet.^[263,350] Dieses dissoziiert unter pyrolytischen Bedingungen zu Cyclopropenyliden und Benzol.

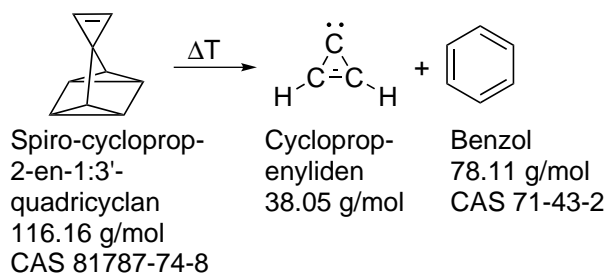


Abbildung 5.26.: Das Schema zeigt die pyrolytische Generierung von Cyclopropenyliden und Benzol aus dem Quadricyclanderivat.

5.3.3.1. Massenspektren, H-Atom Action-Spektren und Leistungsabhängigkeit des Signals

Zunächst wurden Massenspektren aufgenommen, um das Pyrolyseverhalten des Quadricyclanderivats zu untersuchen. Die Ionenoptik wurde mit 5000 V (*Repeller*) bzw. 3496 V (*Extraktor*) und die MCPs mit 1700 V betrieben.³ Als Trägergas wurde Argon verwendet. Dabei stellte sich eine Pyrolyseleistung von 30 W als optimal heraus. In Abb. 5.27 ist die Differenz aus einem aufgenommenen Massenspektrum bei angeschalteter und ausgeschalteter Pyrolyse abgebildet. Die Photoionisation erfolgte mit 118 nm (10.5 eV). Bei eingeschalteter Pyrolyse sinkt die Signalintensität des Quadricyclanderivats ($m/z = 116$) während die Signalintensitäten von Cyclopropenyliden ($m/z = 38$) und von Benzol ($m/z = 78$) ansteigen. Es zeigt sich eine etwa 90 prozentige Konversion des Vorläufers bei optimierten Pyrolysebedingungen, wobei keine weiteren Pyrolyseprodukte detektiert wurden. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass

³Diesen experimentelle Bedingungen entspricht die im Programm *Imaging v1.0a -jensedit* verwendeten Kalibrierung: ref. Pixel: 206, ref. Speed: 12240, mass: 1

Cyclopropenyliden und Benzol im gleichen Verhältnis gebildet werden. Die unterschiedlichen Signalintensitäten stammen aus den verschiedenen Photoionisationsquerschnitten von Benzol und Cyclopropenyliden. Da der Ionisationsquerschnitt von Benzol bei 118 nm $\sigma_{Ion}^{Benzol}(118\text{ nm}) = 2.2 \cdot 10^{-17}\text{ cm}^2$ beträgt,^[351] lässt sich der Ionisationsquerschnitt von *c*-C₃H₂ aus dem Intensitätsverhältnis zu Benzol auf $\sigma_{Ion}^{c-C_3H_2}(118\text{ nm}) > 4.7 \cdot 10^{-18}\text{ cm}^2$ abschätzen. Dabei muss der so erhaltene Ionisationsquerschnitt als untere Grenze angesehen werden, da Cyclopropenyliden im Gegensatz zum stabilen Benzol möglicherweise in weitere mit bei 118 nm nicht ionisierbare Fragmente zerfallen kann. Weiterhin ist in dieser Abschätzung die unterschiedliche Detektionseffizienz für *m/z* = 38 und 78 nicht berücksichtigt.

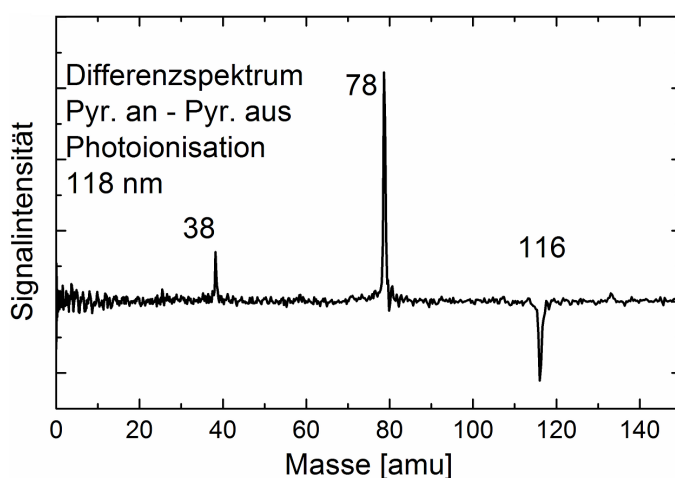


Abbildung 5.27.: Die Abbildung zeigt ein Differenzspektrum aus einem Massenspektrum bei eingeschalteter und bei ausgeschalteter Pyrolyse mit einer Ionisationswellenlänge von 118 nm (10.5 eV). Bei eingeschalteter Pyrolyse nimmt sowohl das Cyclopropenyliden- (*m/z* = 38) als auch das Benzolsignal (*m/z* = 78) zu.

Da der Vorläufer in der Pyrolyse nicht vollständig zum Carben umgesetzt wird, wurde in weiteren Experimenten überprüft, ob das Quadricyclanderivat ebenfalls eine potentielle Quelle für Wasserstoffatome darstellt. Hierbei wurde mit 271 nm (2 mJ) angeregt und mit 121.6 nm (12 mJ der Fundamentalen 364.7 nm) ionisiert. Die so aufgenommenen Massenspektren mit ausgeschalteter bzw. angeschalteter Pyrolyse sind in Abb. 5.28 gezeigt.

Bei ausgeschalteter Pyrolyse ist unter diesen Bedingungen eine sehr geringe Wasserstoffatombildung erkennbar (vgl. Abb. 5.28 A). Wird die Pyrolyse eingeschaltet, steigt das H-Atomsignal um etwa 2 Größenordnungen an (Abb. 5.28 B). Auch das Signal des Quadricyclanderivats steigt durch höhere Temperaturen im Molekularstrahl an und ist verbreitert. Die Signalverbreiterung entspricht dem Verlust eines H₂-Moleküls und entsteht entweder durch Photodissoziation oder dissoziative Photoionisation. Die übrige, nicht verdreifachte Fundamentale (364.7 nm) wird zur Ionisation der entstandenen Wasser-

stofffragmente auch auf den Molekularstrahl fokussiert, wodurch Multiphotonen-Prozesse ermöglicht werden. Bei eingeschalteter Pyrolyse und ausgeschaltetem Anregungslaser ist ebenfalls ein Wasserstoffatom sichtbar, welches allerdings deutlich kleiner als das H-Atom Signal in Abb. 5.28 A und daher nicht abgebildet ist. Dieses beeinflusst die Interpretation der aufgenommenen VMI Spektren nicht, da es mit dem aufgenommenen Hintergrund abgezogen wird. Aus der Pyrolyse stammendes Benzol bzw. dessen Pyrolyseprodukte könnten eine weitere alternative Quelle für Wasserstoffatome darstellen. Aus diesem Grund wurden Massenspektren von reinem Benzol unter pyrolytischen Bedingungen und Anregung mit 271 nm durchgeführt. Allerdings wurde dabei kein nennenswertes H-Atom Signal beobachtet, weshalb Benzol als Quelle für Wasserstoffatome ebenfalls ausgeschlossen werden kann.

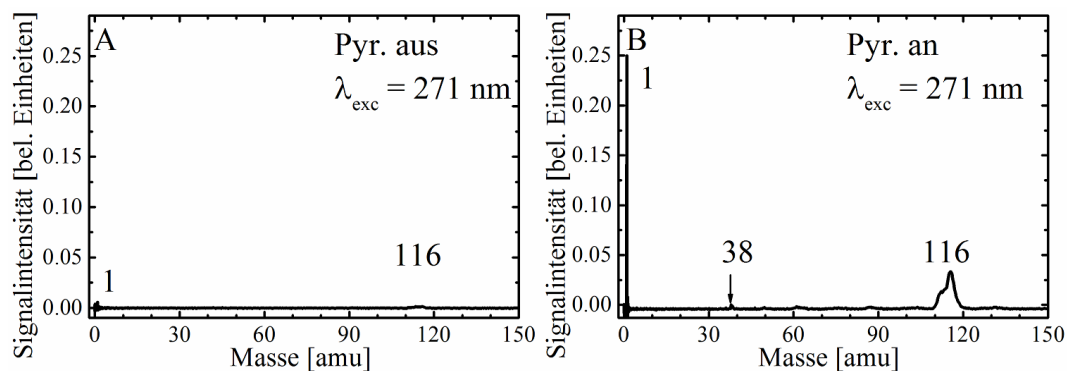


Abbildung 5.28.: Obige Massenspektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 271 nm und einer Ionisationswellenlänge von 121.6 nm (10.2 eV) bei ausgeschalteter Pyrolyse (A) bzw. angeschalteter Pyrolyse (B) aufgenommen.

Im nächsten Schritt wurden H-Atom Action-Spektren aufgenommen (vgl. Abb. 5.29). Dabei wird die Intensität des Wasserstoffatomsignals in Abhängigkeit zur Wellenlängen des Anregungslasers aufgenommen. Das so erhaltene Action-Spektrum wurde mit einem Action-Spektrum aus früheren Experimenten verglichen.^[275] Aufgrund der geringen Substanzmenge des Quadricyclanderivats (ca. 1 mg) wurden nur Teile des Spektrums reproduziert.

Wie sehr gut zu erkennen ist, sind die Maxima bei $36\,900\text{ cm}^{-1}$ (271.1 nm, 4.57 eV) und bei $37\,475\text{ cm}^{-1}$ (266.9 nm, 4.65 eV) in beiden Vorläufern vorhanden. Jedoch ist die dritte Bande um $37\,790\text{ cm}^{-1}$ (264.1 nm, 4.69 eV) im Vergleich zu den früheren Experimenten leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben. In diesem Bereich beginnt die Absorption der α -Bande von Benzol,^[352] wodurch die beobachtete Verschiebung möglicherweise erklärt werden kann. Da die Banden ebenfalls in vorangegangenen Experimenten mit 3-Chlorcyclopropen als Vorläufer für Cyclopropenyliden beobachtet wurden, können sie vibronischen Banden des $B^1B_1 \leftarrow X^1A_1$ Übergangs von *c*-C₃H₂ zugeordnet werden. Der Übergang entspricht der Anregung eines Elektrons aus dem HOMO in das unbesetzte

p-Orbital am Carbenzentrum, welches orthogonal zur C-C-C-Ebene des Moleküls steht. Die Ähnlichkeit der aufgenommenen Action-Spektren zeigt, dass *c*-C₃H₂ aus beiden Vorläufern erzeugt werden kann und dass es die Quelle für das Wasserstoffatomsignal bei diesen Anregungswellenlängen ist.

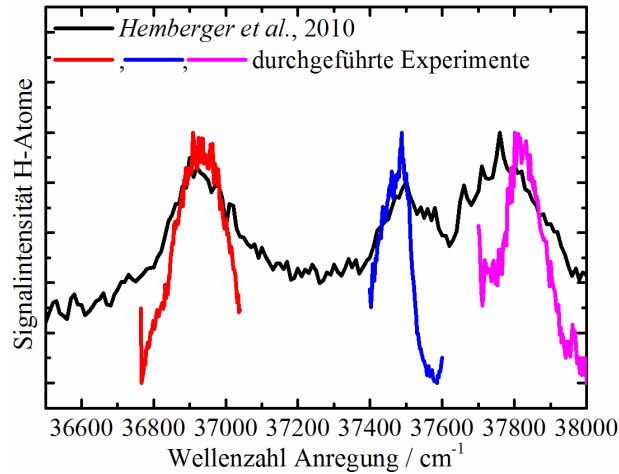


Abbildung 5.29.: Die Abbildung zeigt ein von *Hemberger et al.* aufgenommenes Wasserstoffatom Action-Spektrum (schwarz). In rot, blau und rosa sind die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Action-Spektren dargestellt.

Um zu überprüfen, ob die erzeugten Wasserstoffatome aus einem Einphotonen- oder einem Multiphotonen-Prozess stammen, wurde deren Signalintensität in Abhängigkeit von der Leistung des Anregungslasers aufgezeichnet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.30 dargestellt. Die Messpunkte können durch eine Gerade mit Steigung 1.1 gefittet werden. Auch wenn somit Multiphotonen-Prozesse nicht vollständig ausgeschlossen werden können, haben sie nur einen geringen Anteil am Wasserstoffatomsignal. Der Großteil des H-Atom Signals stammt aus Einphotonenanregung.

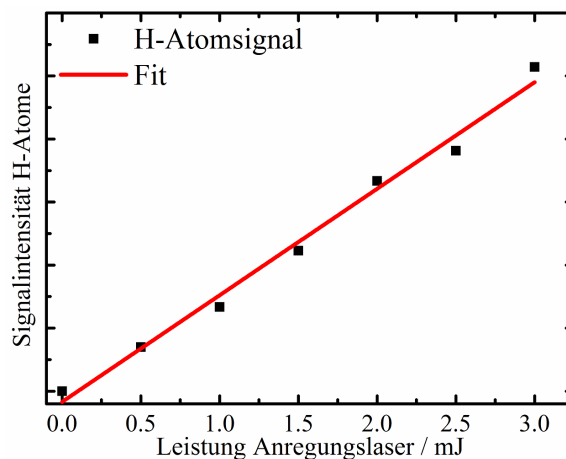


Abbildung 5.30.: In der Abbildung ist die Abhängigkeit der Intensität des Wasserstoffatomsignals relativ zur Leistung des Anregungslasers aufgetragen. Dabei sind die Messwerte in schwarz und der Fit in rot dargestellt.

5.3.3.2. Analyse der Velocity-Map-Images

Um die kinetische Energie der abstrahierten Wasserstoffatome zu bestimmen, wurden VMI-Experimente durchgeführt. In Abb. 5.31 ist die Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome bei einer Anregungswellenlänge von 271 nm mit einer Leistung von 2 mJ (A) und 1 mJ (B) gezeigt.

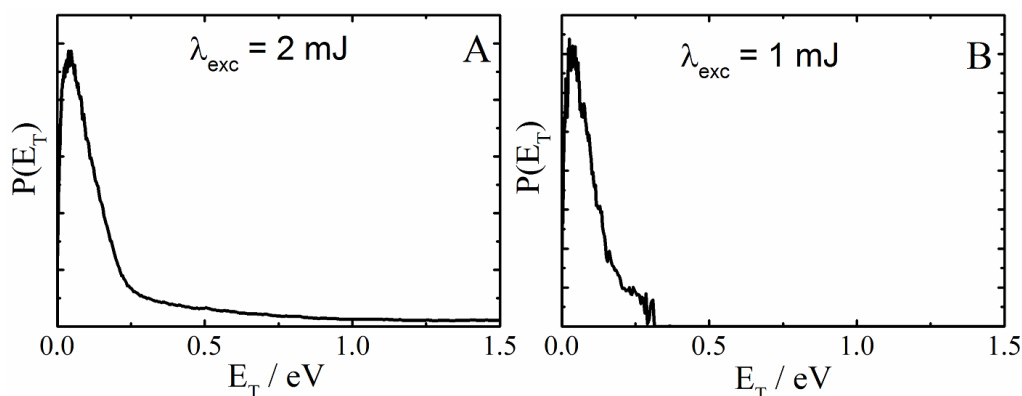


Abbildung 5.31.: In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilungen der von Cyclopropenyliden abstrahierten H-Atome bei 271 nm mit 2 mJ Leistung (A) bzw. 1 mJ Leistung (B) dargestellt.

Aus dem Dissoziationspfad C1 ergibt sich eine maximale Translationsenergie von $E_T^{max} = 0.2 \text{ eV}$. Wird Cyclopropenyliden mit einer Laserleistung von 2 mJ angeregt, ist das H-Atom Signal selbst bei kinetischen Energien von 1.5 eV nicht auf null abgesunken. Bei einer Leistung des Anregungslasers von 1 mJ, sinkt die Verteilung der kinetischen Energie der Wasserstoffatome bereits bei ca. 0.3 eV auf null ab. Dies zeigt deutlich, dass H-Atome mit hoher Translationsenergie aus Multiphotonenprozessen entstehen. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Translationsenergieverteilung diskutiert, welche bei einer Leistung des Dissoziationslasers von 1 mJ aufgenommen wurde. In Abb. 5.32 ist die Verteilung der kinetischen Energie der H-Atome (schwarz) sowie der Fit an die experimentellen Daten (rot) dargestellt.

Die Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome hat ihr Maximum bei etwa $P(E_T^{max}) = 0.03 \text{ eV}$ ($2.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Nach dem Dissoziationskanal C1 ist die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H = 422.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, was einer maximal möglichen Translationsenergie der H-Atome von $E_T^{max} = 0.20 \text{ eV}$ ($19 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) bei einer Anregung mit 271.1 nm entspricht. Allerdings sinkt die abgebildete Translationsenergieverteilung erst bei 0.3 eV auf null ab. Das Signal bei höheren Translationsenergien als 0.2 eV kann mehrere Gründe haben. Pyrolytisch erzeugte reaktive Intermediate weisen oftmals Schwingungstemperaturen von 100 - 200 K auf. Das erzeugte Carben kann also schwingungsangeregt vorliegen. Diese zusätzliche interne Energie wird bei der Photodissoziation als Translation frei. Außerdem kann trotz reduzierter Leistung des Anregungslasers immer noch ein Beitrag aus Multiphotonen-

Prozessen stammen. Da es sich bei der Reaktionsenthalpie um eine berechnete Größe handelt, kann es außerdem sein, dass die Rechnungen die tatsächliche Reaktionsenthalpie überschätzen.

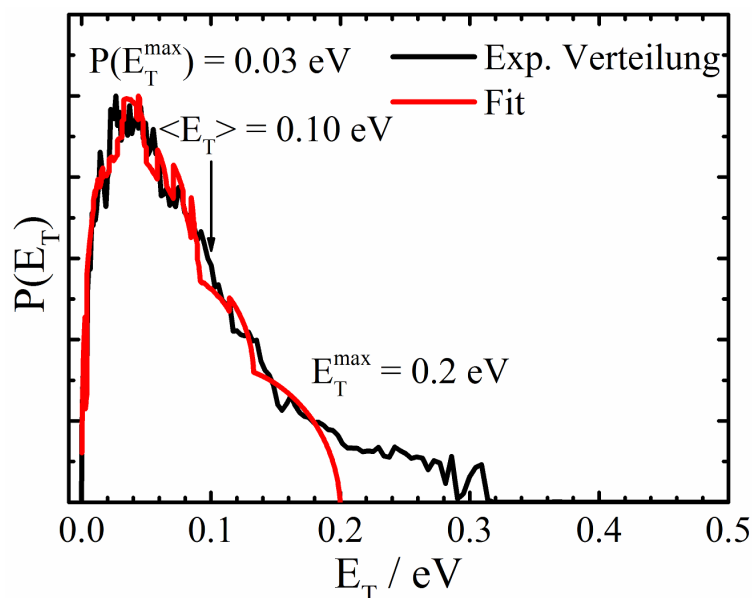


Abbildung 5.32.: Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der vom Cyclopropenyliden bei 271 nm (1 mJ) abstrahierten Wasserstoffatome (schwarz) sowie den Fit an die experimentellen Daten (rot).

Die experimentellen Daten wurden nach Glg. 2.1.7 gefittet, wobei aufgrund der niedrigen Überschussenergie die Rotationszustandsdichte explizit miteinbezogen wurde (vgl. Kap. 5.3.2.3). Um die rovibronische Zustandsdichte zu berechnen, wurden erneut die Produktschwingungen^[237] und berechnete Rotationskonstanten (siehe Anhang A.3.1) verwendet. Ferner wurde von einer Rotationstemperatur von 150 K ausgegangen. Als Produkt der Photodissoziation kommen energetisch sowohl das durch Ringöffnung entstandene lineare *l*-C₃H als auch das cyclische *c*-C₃H in Frage. Die von *Michael Schuurman* durchgeführten Rechnungen bestätigen dies.

Obwohl der Dissoziationskanal C1 eine geringere Reaktionsenthalpie als C2 hat, liegt der Übergangszustand von C1 energetisch über dem von C2. Dadurch stehen beide Dissoziationskanäle bei Energien oberhalb der Reaktionsschwelle von C2 in Konkurrenz zueinander und müssen im Fit berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde der Fit nach Glg. 2.1.7 für die möglichen Produkte *c*-C₃H und *l*-C₃H durchgeführt. Diese wurden gewichtet addiert und im Verhältnis *c*-C₃H : *l*-C₃H von 85 : 15 auf die experimentelle Translationsenergie angewendet. Dabei wurde ein Fitparameter von $n = 0.5$ erhalten, was in sehr guter Übereinstimmung mit einem ideal statistischen Prozess ist. Wie gut zu erkennen ist, zeigt der Fit angedeutete Stufen die mit Vibrationszuständen des Produkts C₃H in Zusammenhang gebracht werden können. Der Erwartungswert der Translations-

energie der Wasserstoffatome beträgt $\langle E_T \rangle = 0.10 \text{ eV}$, was einem Anteil an der maximal möglichen Translationsenergie von $\langle f_T \rangle = 0.50$ entspricht. Dieser Wert für $\langle f_T \rangle$ ist für eine statistische Dissoziation wieder ungewöhnlich hoch.

Die Winkelverteilung der vom Cyclopropenyliden abstrahierten Wasserstoffatome wurde ebenfalls untersucht und ist in Abb. 5.33 für kinetische Energien der H-Atome zwischen 0 eV und 0.2 eV (A) sowie zwischen 0.2 eV und 0.3 eV (B) dargestellt. Dabei sind die Messwerte in schwarz und der Fit daran (nach Glg. 2.1.8) in rot dargestellt.

Wasserstoffatome mit einer kinetischen Energie unterhalb von $E_T^{max} = 0.20 \text{ eV}$, besitzen eine isotrope Winkelverteilung mit $\beta \approx 0$. Diese ist völlig im Einklang mit einer statistischen Dissoziation und den bisher diskutierten Resultaten. Für Wasserstoffatome, die eine Translationsenergie über 0.2 eV besitzen, wurde ein Anisotropieparameter von $\beta = -0.71$ bestimmt. Dadurch wird deutlich, dass diese aus einem anderen Dissoziationsprozess als die H-Atome mit einer kinetischen Energie unterhalb von 0.2 eV stammen.

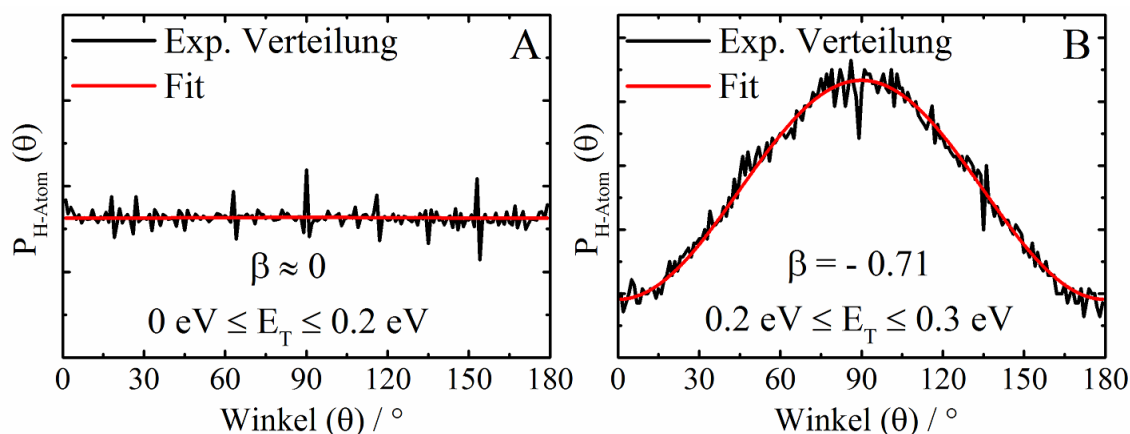


Abbildung 5.33.: Die Abbildung zeigt die experimentelle Winkelverteilung (schwarz) der bei 271 nm (1 mJ) abstrahierten Wasserstoffatome zwischen 0 und 0.2 eV (A) und zwischen 0.2 und 0.3 eV (B). Der Fit an die experimentellen Daten nach Glg. 2.1.8 ist in beiden Bildern in rot eingezeichnet.

5.3.3.3. Diskussion

Die aufgenommenen Massenspektren zeigen, dass eine ca. 90 prozentige Konversion vom Quadricyclanderivat zum Cyclopropenyliden erreicht werden kann. Des Weiteren wurden nur geringe Mengen H-Atome aus dem Vorläufer durch Anregung mit 271 nm erzeugt. Der Hauptteil des Wasserstoffatomsignals stammt aus der Photodissoziation von *c*-C₃H₂. Ebenfalls wurde Benzol als mögliche Quelle für Wasserstoffatome durch Experimente an reinem Benzol ausgeschlossen. Außerdem wurde gezeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Leistung des Anregungslasers und der Intensität des Wasserstoffatomsignals besteht.

Der Vergleich aufgenommener Action-Spektren mit denen von *Hemberger et al.* zeigt eine gute Übereinstimmung und bestätigt, dass die abstrahierten Wasserstoffatome aus dem cyclischen C₃H₂-Isomer stammen. Die experimentell beobachtete Anregung stimmt gut mit berechneten vertikalen Anregungsenergien von 4.74 eV (TDDFT)^[275] und 4.89 eV (MRDCI)^[323] überein. In Argon-Matrix aufgenommene Absorptionsspektren von *Seburg et al.* haben dieselbe Vibrationsstruktur und wurden ebenfalls dem Cyclopropenyliden zugeordnet.^[274]

Die VMI-Experimente zeigen, dass ein signifikanter Teil der abstrahierten Wasserstoffatome mit einer kinetischen Energie über 0.2 eV aus Multiphotonen-Anregung stammen. Das Signal aus diesen Prozessen konnte durch Reduktion der Leistung des Dissoziationslasers minimiert werden. Allerdings sind immer noch Signale von H-Atomen mit kinetischen Energien über $E_T^{max} = 0.2 \text{ eV}$ zu erkennen, welche aufgrund des Anisotropieparameters ($\beta = -0.71$) durch Multiphotonen-Anregung erklärt werden können.

Die Translationsenergieverteilung der mit 271 nm abstrahierten Wasserstoffatome wurde mit einem Fitparameter von $n = 0.5$ angeglichen. Mit diesem Wert für n kann eine annähernd ideal statistische Dissoziation (Priorverteilung) angenommen werden. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass keine erhebliche Rückbarriere existiert, da deren Energie vorzugsweise als zusätzlicher Beitrag zur Translationsenergie frei wird.^[47] Dies würde zu Abweichungen von der Priorverteilung führen. Für den Fit wurden die rovibronische Zustandssummen von cyclischem und linearem Produkt im Verhältnis von 85 : 15 verwendet. Dieses Verhältnis entspricht in guter Näherung der aus den quantendynamischen Simulation hervorgegangenen Produktratio von 75 : 20.

Der Anteil der kinetischen Energie der Wasserstoffatome an der maximal vorhandenen Überschussenergie beträgt $\langle f_T \rangle = 0.50$ und ist ungewöhnlich hoch für eine statistische Dissoziation. Allerdings wurde in früheren Photofragment-Dopplerstudien am linearen C₃H₂ Isomer ebenfalls ein hoher Anteil der Translationsenergie der abstrahierten Wasserstoffatome an der gesamten Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.34 - 0.37$ beobachtet und der dort untersuchte Dissoziationsprozess ebenfalls als statistisch eingestuft.^[299] Die isotrope Winkelverteilung der H-Atome im Bereich zwischen 0 eV und 0.2 eV mit einem Anisotropieparameter von $\beta \approx 0$ spricht ebenfalls für eine statistische Dissoziation. Diese erfolgt deutlich langsamer als eine Rotationsperiode des angeregten Cyclopropenylidens.

Die Resultate aus den durchgeführten Experimenten am Quadricyclanderivatvorläufer bestätigen daher, dass es sich bei der Photodissoziation von Cyclopropenyliden um eine statistische Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand handelt.

5.3.4. Fazit

Die quantendynamischen Simulationen in Kombination mit den durchgeführten Experimenten erlauben es, ein vollständiges Bild der Photodissoziationsdynamik des cyclischen C₃H₂-Isomers nach Anregung mit 271 nm zu entwickeln. Qualitativ wurde in den Experimenten an beiden Vorläufern das selbe Verhalten beobachtet.

Aus den quantendynamischen Simulationen ergibt sich dabei folgender Deaktivierungsprozess: Nach Anregung in den ¹B₁ Zustand relaxiert Cyclopropenyliden über eine konische Durchschneidung, welche in der Franck-Condon Region liegt, in den S₁ Zustand. Ein Teil des gebildeten Wellenpakets relaxiert direkt, ein anderer wird vom Rand der CI reflektiert und bewegt sich für einige Zeit auf der S₂ Potentialfläche, bevor es die konische Durchschneidung erneut erreicht und darüber deaktiviert. Diese Annahme wird insbesondere durch das lokale Minimum in der direkten Umgebung der CI gestützt. Dieses Verhalten erklärt die anfängliche schnelle Entvölkerung der S₂ sowie die weitere langsamere Entvölkerung des S₂ welche in Abb. 5.18 dargestellt ist. Aus der Simulation der Dynamik werden zwei Zeitkonstanten (τ_1 und τ_2) erhalten, welche in guter Übereinstimmung mit früheren Experimenten stehen.^[276] Beide Zeitkonstanten entsprechen der Deaktivierung von S₂. Die resultierende zeitweise Bevölkerung von S₁ ist zu klein um nachgewiesen werden zu können. Aus dem S₁ erfolgt eine schnelle Relaxation in den elektronischen Grundzustand. Die Potentialhyperflächen werden durch H-*wag* Schwingung ($\sim 75\%$) oder den Bruch der C=C Doppelbindung ($\sim 20\%$) gekoppelt.

Angeregtes Cyclopropenyliden deaktiviert in unter einer Pikosekunde in den elektronischen Grundzustand, wobei die elektronische in interne Energie umgewandelt wird. Auf diese Weise kann die Barriere zur unimolekularen Dissoziation zu *c/l*-C₃H + H überwunden werden. Die VMI-Experimente zeigen, dass die in der Dissoziation generierten Wasserstoffatome isotrop verteilt sind. Für H-Atome mit einer kinetischen Energie unterhalb der berechneten maximal möglichen Translationsenergie $E_T^{max} = 0.2\text{ eV}$ wird ein Anisotropieparameter von $\beta \approx 0$ erhalten, was zeigt, dass die Dissoziation erheblich langsamer als eine Rotationsperiode ist. Somit kann die Photodissoziation mit statistischen Methoden beschrieben werden, was durch den Vergleich der mittels RRKM ($k_{RRKM} = 4 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$) berechneten Rate mit der gemessenen Rate ($k_H \approx 5 \cdot 10^7\text{ s}^{-1}$) bestätigt wird.

Bei der geringen Überschussenergie von 0.2 eV sind nur wenige Schwingungszustände des Produkts angeregt. Deshalb würde man diskrete Peaks in der Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome erwarten, während die experimentelle Verteilung kontinuierlich ist. Jedoch muss dieses einfache Bild durch zwei Prozesse relativiert werden. Zum einen zeigen die Simulationen, dass eine Ringöffnung in etwa 20 % der angeregten Moleküle stattfindet. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass sowohl *c*-C₃H + H als auch *l*-C₃H + H entstehen. Die beste Übereinstimmung des Fits mit der Translati-

onsenergieverteilung wurde für ein Verhältnis *c*-C₃H : *l*-C₃H von 85 : 15 erreicht, welches qualitativ mit dem Verhältnis beider Spezies aus der Simulation der Dynamik übereinstimmt. Zum anderen müssen angeregte Rotationszustände für den Fit an die experimentellen Daten berücksichtigt werden. Pyrolytisch erzeugte Moleküle besitzen oftmals Rotationstemperaturen von etwa 150 K.^[125] Mit diesen Annahmen wurde die Translationsenergieverteilung der abstrahierten Wasserstoffatome nach Glg. 2.1.7 mit einem Fitparameter von $n = 0.5$ angeglichen. Dabei handelt es sich um eine ideal statistische Priorverteilung. Daraus lässt sich schließen, dass -wenn überhaupt- nur eine sehr kleine Rückbarriere vorhanden ist. Die zusätzliche Energie einer solchen Rückbarriere wird vorzugsweise in Translationsenergie der entstehenden Fragmente umgewandelt,^[47] was zu deutlichen Abweichungen von einer Priorverteilung führen würde. Die in der Dissoziation gebildeten Wasserstoffatome weisen im Mittel mit $\langle f_T \rangle = 0.50$ einen hohen Anteil an der insgesamt vorhandenen Überschussenergie auf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Cyclopropenyliden nach Anregung mit einem Photon in unter einer Pikosekunde in den elektronischen Grundzustand relaxiert. Dabei findet eine Umwandlung vom cyclischen in das lineare C₃H₂ zu etwa 20 % statt und die elektronische wird in interne Energie umgewandelt. Die Dissoziation erfolgt annähernd ideal statistisch auf einer Zeitskala, die wesentlich größer als eine Rotationsperiode des Moleküls ist. Dabei besitzt die Translation der isotrop verteilten Wasserstoffatome einen ungewöhnlich hohen Anteil an der gesamten Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.50$.

6. Alkyllradikale

6.1. Motivation und Kenntnisstand

Alkyllradikale sind offenschalige Systeme, welche eine zentrale Rolle als reaktive Intermediate in der interstellaren Chemie,^[353] der Chemie planetarer Atmosphären^[354] sowie der Plasma- und Verbrennungschemie spielen.^[1] Deshalb wurde die Kinetik dieser Radikale über einen großen Temperaturbereich untersucht.^[355–358] Um komplexe Reaktionsnetzwerke wie z.B. Verbrennungsprozesse zu modellieren, ist ein gutes Verständnis der mechanistischen Details der Reaktionen notwendig. Aus diesem Grund besteht erhebliches Interesse daran, die Dissoziationsdynamik isolierter Radikale aufzuklären.^[1] Dabei beruhen viele Studien darauf, Radikale mit einem Laser in einen angeregten elektronischen Zustand zu bringen.

Die elektronisch angeregten Zustände des Ethyl-, des *iso*-Propyl- und des *tert*-Butylradikals wurden zunächst von *Lengsfeld III et al.* mittels *ab initio* MRCI-Methode berechnet,^[359] bevor von *Wendt* und *Hunziker* UV-Vis Spektren aufgenommen und den elektronischen Zuständen zugeordnet wurden.^[360] Dabei stellte *Lengsfeld III et al.* fest, dass die niedrig liegenden angeregten Zustände, ausgehend von der Geometrie des Grundzustands, überwiegend Rydbergcharakter haben. Die Absorptionsspektren sind in der Reihe Methyl, Ethyl, *i*-Propyl und *t*-Butyl sukzessive rot verschoben. Dies ist, nach der Argumentation von *Wendt* und *Hunziker*, im Einklang mit dem Trend in den Ionisierungsenergien.^[359,360] Das Rydbergorbital ist am Radikalzentrum lokalisiert. Die Multiplettaufspaltung der 3p und 3d Rydbergzustände sind relativ klein im Vergleich zum Abstand der 3s, 3p und 3d Rydbergzustände zueinander.

Ethyl und *i*-Propyl zeigen eine breite Absorptionsbande von etwa 265 nm bis 220 - 230 nm, was einer Anregung in den 3s bzw. 3p Zustand entspricht. Im Gegensatz dazu zeigt das *t*-Butylradikal im UV-Vis Absorptionsspektrum drei gut voneinander getrennte Banden, welche ihr Maximum um 333, 253 und 233 nm haben. Die Absorptionen wurden Anregungen in den 3s, 3p und 3d Zustand zugeordnet.^[361,362] Im Folgenden wird zur besseren Übersicht der weitere Kenntnisstand des Ethyl-, *i*-Propyl- und *t*-Butylradikals nacheinander erläutert.

Ethylradikal

In vielen Radikalen ist der Verlust eines Wasserstoffatoms und die Bildung eines geschlossenschaligen Moleküls der wichtigste unimolekulare Reaktionskanal. Das angeregte Ethylradikal zerfällt zu Ethen und einem Wasserstoffatom^[363]:



Dieser Dissoziationsprozess wurde in ersten Experimenten mittels Photofragment-Dopplerspektroskopie untersucht.^[364] Die generierten Wasserstoffatome zeigten einen Anteil an der vorhandenen Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.27$, was qualitativ in guter Übereinstimmung mit einer statistischen Dissoziation ist. Die ermittelten Ratenkonstanten für die Dissoziation waren mit $k_H \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$ um etwa vier Größenordnungen kleiner, als durch statistische Theorien vorhergesagt wird.^[365–367]

Zusätzlich zu den Diskrepanzen zwischen beobachteten und simulierten Ratenkonstanten, steht der aus theoretischen Rechnungen abgeleitete Übergangszustand der Dissoziation mit experimentellen Daten im Widerspruch. Durch verschiedene Methoden wurde eine nicht-klassische Struktur mit C_{2v} -Symmetrie und einem verbrücktem Wasserstoffatom als Minimum des A -Zustands identifiziert.^[368–371] Die Rechnungen legen eine schnelle Dissoziation aus dem elektronisch angeregten Zustand zu Ethen und einem Wasserstoffatom nahe. Allerdings widerspricht die experimentell gefundene Regioselektivität des Wasserstoffatomverlusts der Annahme eines verbrückten Übergangszustands. Experimente an teilweise deuteriertem Ethyl zeigten eine hohe Regioselektivität für den Wasserstoffatom bzw. Deuteriumverlust.^[134,230,364,372] So untersuchten *Brum et al.* die Photodissoziation von CH_3CD_2 und CD_3CH_2 . Für CH_3CD_2 wurde in den Photofragment-Dopplerspektren ein Verhältnis von abgespaltenem H : D von 11 : 1, für CD_3CH_2 ein Verhältnis von H : D von 1 : 3 beobachtet.^[372] Ebenfalls mittels Photofragment-Dopplerspektroskopie erfolgten die Studien am teilweise deuterierten Ethyl von *Gilbert et al.* Dabei wurde keine Isotopendurchmischung festgestellt, die Photodissoziation von CH_3CD_2 setzte nur H-Atome, die Photodissoziation von CD_3CH_2 ausschließlich D-Atome frei.^[364] Zum selben Ergebnis kamen die *H-atom high-n Rydberg TOF* Experimente von *Amaral et al.*^[134] In Studien neueren Datums von *Steinbauer et al.* wurde die Photodissoziation von teilweise deuteriertem Ethyl erneut mithilfe von Photofragment-Dopplerspektroskopie untersucht. Dabei wurde bei CH_3CD_2 ein Verhältnis von freigesetztem H : D von 9 : 1, bei CD_3CH_2 ein Verhältnis H : D von 2 : 8 festgestellt.^[230] Aus den Resultaten der Experimente an deuteriertem Ethyl lässt sich schlussfolgern, dass der Bindungsbruch vorzugsweise an der CH_3 - bzw. CD_3 -Gruppe erfolgt, wobei nur eine geringe Isotopendurchmischung beobachtet wurden. Der hohe Grad an Regioselektivität ist nur schwer mit einem statistischen Dissoziationsmechanismus über einen verbrückten Übergangszustand in Einklang zu bringen.

Neben der Regioselektivität der Photodissoziation des Ethylradikals, wurde ebenfalls die kinetische Energie des abgespaltenen Wasserstoffatoms untersucht. *Amaral et al.* ermittelten diese mithilfe der *H-atom high-n Rydberg time-of-flight (TOF) spectroscopy*.^[134] Dabei werden die in der Dissoziation generierten Wasserstoffatome durch einen Zweiphotonenprozess (121.6 nm und 364.8 nm) in das $n \approx 80$ Rydbergniveau angeregt.^[62,373] Die angeregten Atome driften unter feldfreien Bedingungen zum Detektor und werden erst unmittelbar davor durch ein schwaches elektrisches Feld ionisiert.^[31] Infolgedessen ist die Auflösung der Translationsenergie der Wasserstoffatome sehr gut. In den Studien von *Amaral et al.* wurde zwei unterschiedliche Wasserstoffatombeiträge, langsame H-Atome mit isotroper Winkelverteilung und schnelle H-Atome mit anisotroper Winkelverteilung, beobachtet.^[134] Diese stammen aus der Konkurrenz zwischen direkter Dissoziation aus dem angeregten Zustand (schnelle H-Atome) und statistischer Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand (langsame H-Atome).

Beide aus unterschiedlichen Dissoziationskanälen stammende Wasserstoffatome wurden ebenfalls in VMI-Experimenten von *Steinbauer et al.* beobachtet.^[230] Des Weiteren wurde bei niedrigen Abzugsfeldern zwei unterschiedliche Raten des Deuteriumverlustes aus der deuterierten Spezies (CD_3CH_2) identifiziert.^[230] Das Deuteriumsignal aus dem schnelleren Dissoziationsprozess erreicht das Maximum nach ca. 10 ns, was der Auflösung des verwendeten Setups entspricht. Diese Rate wurde einem schnellen direkten Dissoziationsprozess zugeordnet, für den der Signalanstieg auf einer sub-ns Zeitskala erwartet wird. Ein weiteres Signalmaximum wurde bei ca. 100 ns beobachtet, was einer Rate von $k_D = 1.0 - 1.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ entspricht. Diese ist in sehr guter Übereinstimmung mit früheren Experimenten^[364] und erlaubt den Schluss, dass der schnelle Beitrag in früheren Experimenten aufgrund zu geringer Abzugsspannungen verpasst wurde. In femtosekundenzeit aufgelösten Experimenten wurde eine kurze Lebensdauer ($\tau = 20 \text{ fs}$) des 3s Rydbergzustands beobachtet, welche durch schnelle IC in den elektronischen Grundzustand erklärt wurde.^[374]

Das Ethylradikal wurde ebenfalls ausgiebig quantenchemisch untersucht. So identifizierten *Matsika* und *Yarkoni* eine konische Durchschneidung des 3s und 3p Rydbergzustands, an der drei verschiedene Zustände (2 - 4 2A Zustand) beteiligt sind und die Dynamik potentiell verkompliziert wird.^[375] Dabei hat die CI sowohl Rydberg- als auch Valenzcharakter. Die Dissoziation im elektronischen Grundzustand wurde mithilfe klassischer Trajektorienimulationen untersucht, wobei quasiperiodische Trajektorien mit eingeschränkter Umverteilung der Schwingungsenergie beobachtet wurden.^[376,377] Das Phänomen der eingeschränkten IVR wurde unter anderem in der Photoisomerisierung von Stilben beobachtet.^[39] In *ab initio molecular dynamics surface hopping* Simulationen wurde die eingeschränkte IVR bestätigt und die Regioselektivität der Dissoziation reproduziert, welche bereits in früheren Experimenten beobachtet wurde.^[378]

Allerdings wurden diese Ergebnisse durch Trajektorienimulationen neueren Datums von *Wagner et al.* in Frage gestellt.^[379] In ihren Berechnungen wurden keine Hinweise auf eine sehr langsam ablaufenden Dissoziation gefunden. Die simulierten Dissoziationsraten zeigen sich im Einklang mit von RRKM vorhergesagten Raten. In weiteren Trajektorienimulationen wurde ein *roaming* Dissoziationskanal identifiziert, der zur Bildung von Vinyl und H₂ führt ($\Delta H_R = 189.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$).^[380] Dabei schlägt *Matsugi* vor, dass ein Teil der beobachteten H-Atome aus der anschließenden Dissoziation von Vinyl stammen ($\Delta H_R = 145 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Für die gesamte Reaktionskaskade $C_2H_5 \rightarrow C_2H_3 + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H$ ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R = 334.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. In den VMI-Experimenten wurde mit einer Wellenlänge von 250 nm ($478.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) angeregt, woraus eine Überschussenergie von $E_{exc} = 143.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (1.49 eV) resultiert. Somit kann dieser Reaktionspfad eine mögliche Erklärung für die langsamen H-Atome darstellen. Allerdings zeigen die Simulationen von *Matsugi*, dass nur 1.4 % der simulierten Trajektorien zur Bildung von C₂H₃ führen. Die Translationsenergieverteilung aus den VMI-Experimenten zeigt jedoch eindeutig eine Dominanz der langsamen H-Atome, welche nicht ausschließlich durch die Reaktionskaskade von *Matsugi* erklärt werden kann.

i-Propylradikal

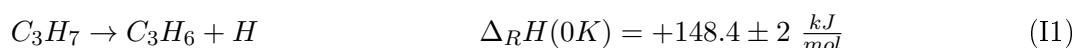
Die Reaktionskinetik des thermischen Zerfalls des *i*-Propylradikals zu Propen und einem Wasserstoffatom wurde in der Vergangenheit ausgiebig im Bereich zwischen 177 - 910 K untersucht.^[357,381-385] Auf Basis dieser experimentellen Daten entwickelten *Miller* und *Klippenstein* ein theoretisches Modell für die Simulation der thermischen Dissoziation auf der Potentialhyperfläche des *i*-C₃H₇.^[386]

In einem frühen EPR Experiment wurde *i*-Propyl bei 130 - 350 K in flüssigem Iso-Oktan bzw. Propan untersucht. Dabei wurde die sog. *umbrella* Mode bei $380 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert.^[387] Ein erstes IR-Spektrum wurde von *Pacansky* und *Coufal* in Argon-Matrix aufgenommen. Das Radikal wurde aus di-*iso*-Butyrylperoxid unter Photolyse bei einer Wellenlänge $< 280 \text{ nm}$ erzeugt.^[388] Gestützt durch quantenchemische Rechnungen wurde eine nicht planare Geometrie, deren Konformation an Propan erinnert, vorgeschlagen.^[389] In weiteren theoretischen Studien wurde die Grundzustandsgeometrie mit C_s-Symmetrie sowie die Barriere der internen Methylrotation auf $3.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für die einfache Rotation und $4.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für die doppelt symmetrische Rotation bestimmt.^[390] *Chen et al.* gelang es mittels *unrestricted* Hartree-Fock Rechnungen die Schwingungsfrequenzen zuzuordnen.^[391]

Die Ionisierungsenergie des *i*-Propylradikals wurde in verschiedenen theoretischen und experimentellen Studien untersucht.^[392-394] Dabei wurde in der neuesten Arbeit mittels Imaging Photoelektron-Photoion Koinzidenzspektroskopie (iPEPICO) aus einem thermochemischen Zyklus ein Wert von 7.43 eV bestimmt.^[395]

Analog zum Ethylradikal wurde ebenfalls der C-H Bindungsbruch untersucht. Experimente an deuteriertem *i*-Propyl ((CD₃)₂CH) zeigten jedoch im Gegensatz zu Experimenten an Ethyl keinen bevorzugten Bindungsbruch in β -Position, welche unter Bildung von Propen erfolgt.^[396,397] Stattdessen kann bei Anregung mit 248 nm bzw. 222 nm die Bildung des Carbens ((CD₃)₂C) etwa im Verhältnis 1:1 zum thermodynamisch bevorzugten Propen beobachtet werden.

Die Photodissoziationsdynamik von *i*-Propyl bei einer Anregungswellenlänge zwischen 218 und 255 nm wurde von *Noller* und *Fischer* untersucht.^[129] Das angeregte Radikal zerfällt dabei zu Propen und einem Wasserstoffatom:^[363]



Dabei wurde der Anteil der kinetischen Energie der generierten H-Atome an der Überschussenergie mittels Photofragment-Dopplerspektroskopie auf $\langle f_T \rangle = 0.20$ bestimmt. Durchgeführte BMK-Berechnungen (Boese-Martin for Kinetics, ein DFT-Funktional)^[398] erklärten diese relativ hohe mittlere kinetische Energie durch eine ungleichmäßige Verteilung der elektronischen Energie auf die Schwingungsniveaus. Außerdem wurde die Dissoziationsrate auf $k_H = 5.8 \cdot 10^7 s^{-1}$ bestimmt. Diese weicht um etwa drei Größenordnungen von RRKM Vorhersagen ab. Des Weiteren wurde eine Rückbarriere von $6.1 \frac{kJ}{mol}$ vorhergesagt.

***t*-Butylradikal**

Die Grundzustandsgeometrie des *t*-Butylradikals wurde in der Vergangenheit kontrovers diskutiert. Dabei wurden sowohl eine planare Struktur^[399–401] als auch eine pyramidale Geometrie mit C_{3v} -Symmetrie in Erwägung gezogen.^[402–405] Die pyramidale Struktur des Radikals wurde durch *unrestricted* Hartee-Fock Berechnungen bestätigt und ist inzwischen als Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands akzeptiert.^[406]

Pacansky et al. führten Experimente an, in Argon-Matrix isolierten, *t*-Butylradikalen durch. Zum einen wurden dabei mittels IR-Spektroskopie die Schwingungen des Radikals beobachtet und zugeordnet. Zum anderen wurden zwei unterschiedliche Reaktionen, der β -C-H Bindungsbruch sowie die Isomerisation zum *i*-Butylradikal, bei Bestrahlung des *t*-Butylradikals mit einer Wellenlänge < 280 nm beobachtet.^[362,407,408] Auch die adiabatische Ionisierungsenergie wurde in mehreren Studien mit unterschiedlichen Techniken untersucht.^[409–411] Dabei wurde in der neuesten Arbeit die Schwellenphotoelektronen-Photoionen Koinzidenztechnik (TPEPICO) verwendet und die Ionisierungsenergie indirekt über einen thermochemischen Zyklus auf ein Wert von $IE_{ad} = 6.86 \pm 0.20 eV$ bestimmt.^[412]

Die Reaktionskinetik von *t*-Butyl wurde sowohl in der kondensierten Phase^[413–415] als auch in der Gasphase untersucht.^[355,416–421] Besonders auf die Arbeit von *Knyazev et al.* sei an dieser Stelle hingewiesen, in der die Ratenkonstante für den thermischen Zerfall des *t*-Butylradikals im Temperaturbereich zwischen 712 und 779 K mittels Photoionisationsmassenspektrometrie bestimmt wurde.^[355] Dabei wurde ein *transition state theory* Modell für die Dissoziationsreaktion $t\text{-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}$ entwickelt, wodurch die temperaturabhängige Ratenkonstante für den *t*-Butyl Zerfall sowie die Ratenkonstante für die zuvor gemessene Rückreaktion reproduziert werden konnten. Ferner wurde eine niedrige Rückbarriere von $6.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für den Wasserstoffatomverlust bestimmt, welche in guter Übereinstimmung mit neueren Berechnungen von *Blowers* und *Zheng* ist.^[422]

Die elektronische Anregung des *t*-Butylradikals kann dabei zu verschiedenen Dissoziationskanälen auf der Potentialhyperfläche des elektronischen Grundzustands führen:^[363]



Dabei erfolgt der Wasserstoffatomverlust über einen Übergangszustand, der $158.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ über dem *t*-Butyl Minimum liegt. Außerdem kann das angeregte Radikal direkt unter Methylverlust dissoziieren und dabei das Dimethylcarben bilden (T2). Eine dritter möglicher Dissoziationskanal beinhaltet die Isomerisierung zum *i*-Butylradikal mittels eines [1,2]-H-shifts und einer anschließenden Dissoziation unter Methylverlust zu Propen (T3). Rechnungen sagen eine Isomerisierungsbarriere von rund $200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ voraus.^[423]

Die Photodissoziation des *t*-Butylradikals wurde von *Zierhut et al.* im UV-Bereich untersucht.^[232] Dabei erfolgte die Photoanregung in einem Wellenlängenbereich von 335 nm bis 266 nm. Die Dissoziationsrate von T1 wurde in Abhängigkeit der Wellenlänge auf $10^7 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Erfolgte die Anregung im Bereich zwischen 355 nm und 330 nm wurde eine Ratenkonstante von $\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ gemessen, was in sehr guter Übereinstimmung mit von RRKM vorhergesagten Raten ist. Das angeregte Radikal relaxiert dabei schnell unter IC in den schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand, aus dem es dissoziiert. Bei Anregungswellenlängen unterhalb von 329 nm wurden allerdings Raten beobachtet, die um eine Größenordnung kleiner waren ($\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$) und nicht mehr durch die RRKM Theorie erklärt werden konnten, da die Dissoziation nun nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Als Erklärung wurde eine Interaktion des angeregten 3s Zustands mit dem höher liegenden, langlebigeren 3p Zustand vorgeschlagen, welcher zu einer langsameren Dissoziation führt.^[232] Mittels Photofragment-Dopplerspektroskopie

wurde die Translationsenergie der abstrahierten Wasserstoffatome charakterisiert. Dabei zeigten H-Atome, welche aus einer Dissoziation mit 266 nm stammten, einen Anteil an der Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.38$.

Noller et al. untersuchten in femtosekunden-zeitaufgelösten Experimenten die Lebensdauer des 3s und 3p Zustands.^[423] Dabei beobachteten sie eine kurze Lebensdauer des 3s Zustands von $\tau_{3s} \sim 69 - 180 \text{ fs}$ und eine deutlich höhere Lebensdauer des 3p Zustands von $\tau_{3p} \sim 2 \text{ ps}$. Quantenchemische Rechnungen legen eine Wechselwirkung der angeregten 3s und 3p Zustände mit einem repulsiven Valenzzustand nahe, welcher zu einer Dissoziation nach T2 führt. Allerdings wurden die Reaktionsprodukte in den durchgeführten Experimenten nicht beobachtet.

Studien neueren Datums von *Negru et al.* und *Just et al.* wiesen das Methylradikal als Reaktionsprodukt nach.^[28,424] Dabei zeigen die Resultate, dass es sich um eine Dissoziation nach T2 handelt.^[28] Aus der Translationsenergieverteilung der gebildeten Methylfragmente sowie der von *Noller et al.* vorgeschlagenen Interaktion mit einem höher liegenden repulsiven Valenzzustand wurde auf eine nicht statistische Dissoziation aus dem elektronisch angeregten Zustand geschlossen. Der in dieser Arbeit ebenfalls beobachtete Wasserstoffatomverlust nach Anregung mit 248 nm zeigt einen höheren Anteil an der Überschussenergie ($\langle f_T \rangle = 0.44$) wie in den von *Zierhut et al.* durchgeführten Experimenten. Allerdings wurde der Dissoziationsmechanismus in Anbetracht des zum Verlust von CH₃-Fragmenten führenden Mechanismus als nicht statistische Dissoziation aus dem angeregten Zustand eingestuft.

Trotz der bereits erwähnten Experimente bzgl. der Dissoziationsdynamik der Alkyllradikale ist der zugrunde liegende Mechanismus immer noch nicht verstanden. Gerade die Diskrepanz zwischen gemessener Dissoziationsrate und kinetischer Energie der Fragmente wirft Fragen nach dem Ablauf der Dissoziation und der beteiligten elektronischen Zustände auf. Die Ergebnisse der VMI Studien am Ethyllradikal^[230] motivierten die erneute Untersuchung der Photodissoziationsdynamik von *i*-Propyl und *t*-Butyl mittels VMI. Ethyl, *i*-Propyl und *t*-Butyl können als Prototypen der primären, sekundären und tertiären Alkyllradikale angesehen werden. Mittels der durchgeführten Experimente sollen Gemeinsamkeiten in den Dissoziationsmechanismen herausgestellt und ein Trend im Dissoziationsverhalten abgeleitet werden. Aus diesem Grund werden auch die wichtigsten Erkenntnisse aus früheren VMI-Experimenten am Ethyllradikal im nächsten Kapitel genauer erläutert. Diese sind im Wesentlichen aus der Dissertation von *Michael Steinbauer* sowie der zitierten Veröffentlichung entnommen.^[40,230]

6.2. Ethylradikal

Die VMI-Experimente wurden mit einer *Repellerspannung* von 5000 V, einer *Extraktorspannung* von 3416 V und eine Spannung von 1700 V an den MCPs durchgeführt. Als Trägergas wurde Argon verwendet. Die Anregung erfolgte mit 250 nm (1 mJ), die Ionisation der Fragmente mit 121.6 nm (10.5 mJ der Fundamentalen bei 364.8 nm). Das Image wurde über 30 000 Laserschüsse gemittelt. Bei einer Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H^\circ = +151.5 \pm 2.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ entspricht die maximale Überschussenergie bei einer Anregung mit 250 nm $E_T^{\text{max}} = 327 \pm 2.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ($3.39 \pm 0.3 \text{ eV}$).

Das aufgenommene Image und die Translationsenergieverteilung der vom Ethylradikal abstrahierten Wasserstoffatome ist in Abb. 6.1 dargestellt. Im abgebildeten Image ist nur ein isotroper Signalbeitrag zu erkennen. Ein weiterer Signalbeitrag, welcher den Wasserstoffatomen mit höheren Translationsenergien zuzuordnen ist (vgl. Abb. 6.1 rechts), ist im Image nicht zu erkennen.

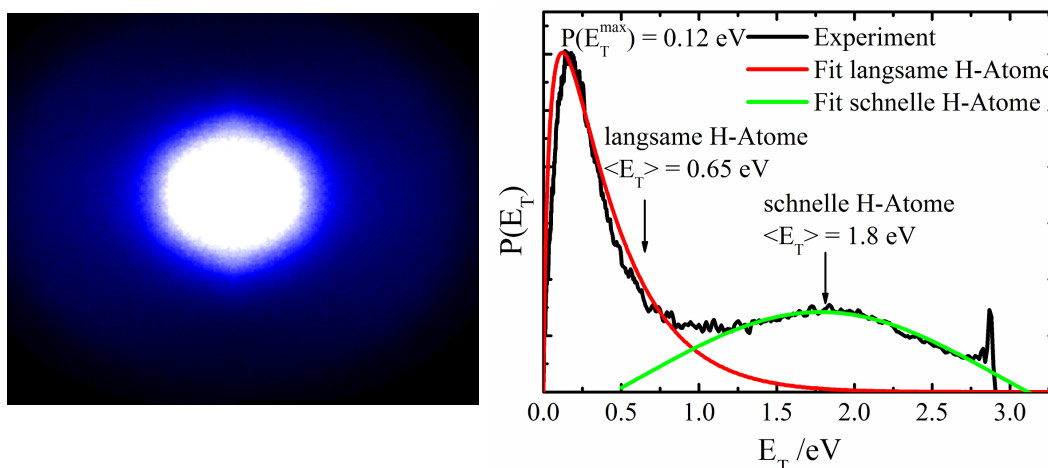


Abbildung 6.1.: Die Abbildung zeigt das aufgenommene Image (links) und die bimodale Translationsenergieverteilung der vom Ethylradikal bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm abstrahierten Wasserstoffatome (rechts, schwarz). Die langsamen H-Atome wurden nach Glg. 2.1.7 (rot), die schnellen H-Atome mit einer Gaußfunktion (grün) gefittet. Abb. nach^[230]

Die Translationsenergieverteilung zeigt einen deutlich zu erkennenden bimodalen Verlauf. Die Wasserstoffatome mit der geringeren Translationsenergie (im Folgenden langsame Wasserstoffatome genannt) wurden mit einem Fit nach Glg. 2.1.7, unter Verwendung der Produktschwingungen (siehe Anhang A.4.1) und eines Fitparameters von $n = 0.9$, angepasst (vgl. Abb. 6.1 rot). Sie erreichen ihr Maximum bei einer kinetischen Energie von $P(E_T^{\text{max}}) = 0.12 \text{ eV}$. Aus dem Fit lässt sich der Erwartungswert der kinetischen Energie der langsamen Wasserstoffatome von $\langle E_T \rangle = 0.65 \text{ eV}$ ableiten, was einem An-

teil an der maximal möglichen Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.19$ entspricht. Diese ist in qualitativ guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Trajektorien-Simulation von *Wagner et al.* Dort wurde $\langle f_T \rangle = 0.14$ für eine Überschussenergie von $418.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ermittelt, wobei $\langle f_T \rangle$ höchst wahrscheinlich vom verwendeten Programmpaket (*AIREBO*) unterschätzt wird.^[379] Die Wasserstoffatome mit der größeren kinetischen Energie (im Folgenden schnelle H-Atome genannt) wurden mit einer Gaußfunktion gefittet (Abb. 6.1 grün). Unter der Annahme, dass das Maximum der Gaußfunktion dem Erwartungswert der Translationsenergie entspricht, erhält man $\langle E_T \rangle = 1.8 - 1.9 \text{ eV}$, was einem Anteil an der Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.53 - 0.56$ entspricht. Aus der Integration der Fit-Kurven lässt sich darauf schließen, dass etwa 70 % langsame Wasserstoffatome gebildet werden. Die vorangegangenen Experimente von *Amaral et al.* ermitteln für die langsamen H-Atome $\langle f_T \rangle = 0.35$ und für die schnellen Wasserstoffatome $\langle f_T \rangle = 0.78$.^[134] Allerdings sei angemerkt, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im VMI-Experiment deutlich besser ist.

Die Winkelverteilung der beiden Wasserstoffatomkanäle wurde ebenfalls untersucht und ist in Abb. 6.2 dargestellt. Dabei wurde die experimentellen Daten (schwarz) nach Glg. 2.1.8 gefittet (rot), um den Anisotropieparameter β zu bestimmen. Die Wasserstoffatome mit niedriger Translationsenergie sind annähernd isotrop verteilt, $\beta \approx 0$ (vgl. Abb. 6.2 links). Die in Abb. 6.2 rechts dargestellte Winkelverteilung der schnellen Wasserstoffatome ist anisotrop, mit einem Wert für $\beta = 0.42$. Die ermittelte Anisotropie der schnellen H-Atome ist dabei in guter Übereinstimmung mit dem von *Amaral et al.* ermittelten β Parameter ($\beta = 0.5 \pm 0.1$).^[134]

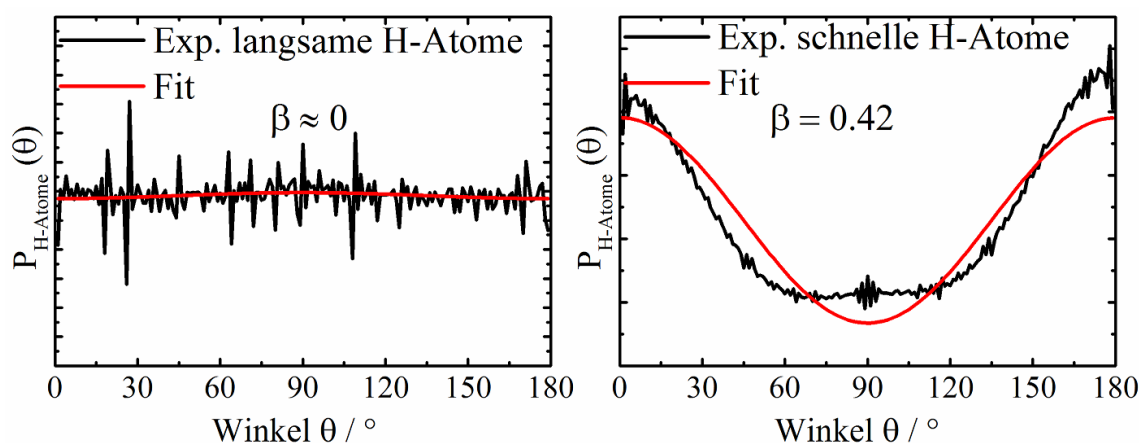


Abbildung 6.2.: In der Abbildung sind die Winkelverteilungen der langsamen H-Atome (links, schwarz) und der schnellen H-Atome (rechts, schwarz) sowie der Fit an die jeweiligen experimentellen Daten nach Glg. 2.1.8 (rot) dargestellt. Die langsamen H-Atome sind isotrop, die schnellen anisotrop verteilt. Abb. nach^[230]

Sowohl die Translationsenergieverteilung mit einem Fitparameter von $n = 0.9$ und einem Anteil an der maximal möglichen Translationsenergie von $\langle f_T \rangle = 0.19$ als auch die isotrope Winkelverteilung sprechen für eine statistische Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand des Ethylradikals, wodurch Wasserstoffatome mit niedriger kinetischer Energie generiert werden. Die schnellen Wasserstoffatome sind anisotrop verteilt und werden aus einem direkt dissoziativen Prozess aus dem elektronisch angeregten Zustand gebildet, wobei Ethen im elektronischen Grundzustand (X^1A_g) als Gegenfragment generiert wird. Analoge Ergebnisse wurden bei Anregung mit 245 nm, 255 nm und 260 nm erhalten (siehe Anhang A.4.2).

In Abb. 6.3 sind mögliche Dissoziationskanäle dargestellt, welche im Folgenden diskutiert werden.

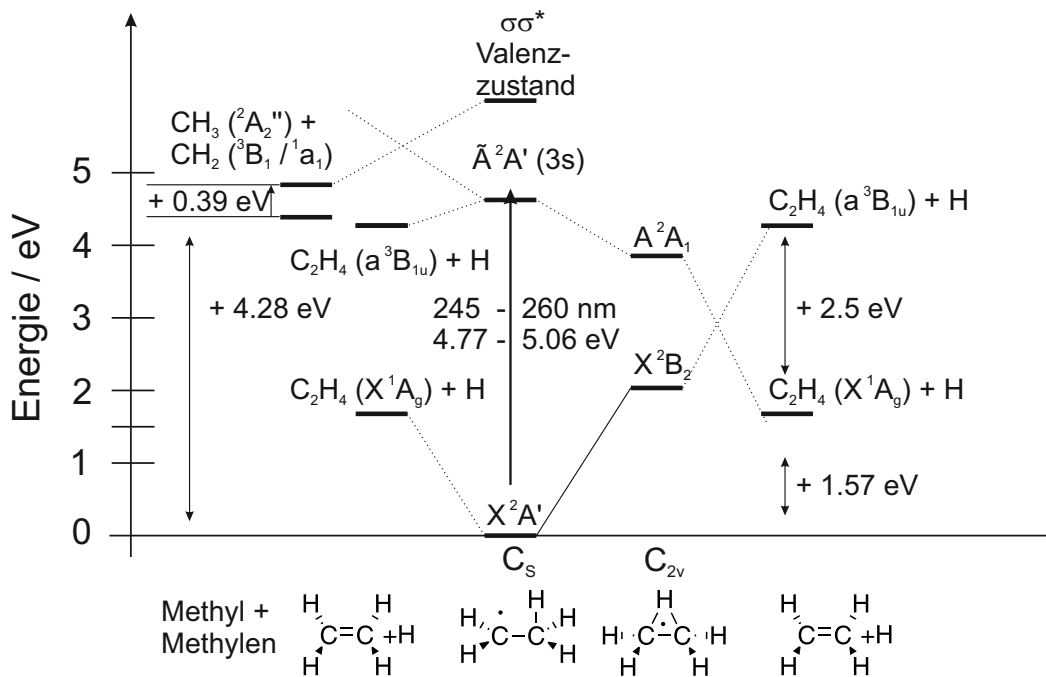


Abbildung 6.3.: Die Abbildung zeigt die verschiedenen möglichen Strukturen und Energieniveaus, die an der Photodissoziation von Ethyl beteiligt sind. Abb. nach^[230]

Wie gut zu erkennen ist, ist der Bruch der C-H-Bindung der energetisch günstigste. Auch der Bruch der C-C-Bindung und die Bildung von $CH_3 + CH_2$ ist möglich, jedoch energetisch deutlich ungünstiger. Durch eine direkte Dissoziation des \tilde{A}^2A' (3s) Rydbergzustands kann ebenfalls Ethen im angeregten \tilde{a}^3B_{1u} Zustand, welcher sich 2.5 eV über dem Grundzustand befindet, gebildet werden (Abb. 6.3 rechte Seite).^[425] Allerdings kann dieser Dissoziationskanal nicht mit der beobachteten Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome in Einklang gebracht werden, da die maximal mögliche kinetische Energie der Wasserstoffatome hierfür $E_T^{max} = 0.9 \text{ eV}$ wäre und im Experiment kinetische Energien mit bis zu ca. 3 eV beobachtet wurden.

Alternativ schlagen *Amaral et al.*,^[134] gestützt durch quantenchemische Arbeiten von *Zyubin et al.*,^[371] die anfängliche Bildung eines verbrückten Übergangszustandes mit C_{2v} -Symmetrie vor. Diese Theorie wird durch das Kation bestärkt, für das es experimentelle Hinweise auf eine verbrückte Struktur mit C_{2v} -Symmetrie gibt.^[426] Der angeregte \tilde{A} Zustand besitzt beträchtlichen Rydberg's Charakter, weshalb der Schluss auf eine Kation-ähnliche Struktur nahe liegt.

Dabei kann dieser nicht klassische Übergangszustand zur Bildung von schnellen Wasserstoffatomen und Ethen im elektronischen Grundzustand sowie zur Bildung von langsamen Wasserstoffatomen und Ethen im angeregten Zustand führen. In C_{2v} -Symmetrie korreliert der angeregte \tilde{A}^2A_1 Zustand mit dem Dissoziationslimit von Ethen (X^1A_g) + H, während der X^2B_2 Grundzustand mit dem angeregten Triplett-Zustand von Ethen (a^3B_{1u}) + H korreliert. Aus diesem Grund ist eine konische Durchschneidung zwischen X^2B_2 und \tilde{A}^2A_1 zu erwarten. Ein Teil der Radikale wird sich entlang der dissoziativen Koordinate bewegen und schnelle Wasserstoffatome generieren, während ein anderer Teil der angeregten Radikale die CI zum elektronischen Grundzustand durchläuft, aus diesem dissoziiert und H-Atome mit niedriger Translationsenergie bildet (vgl. Abb. 6.3 rechte Seite).

Auch wenn dieser Dissoziationsprozess auf den ersten Blick sinnvoll erscheint, würde es zur H-Atommigration im elektronischen Grundzustand kommen. Die Folge davon wäre eine Isotopendurchmischung, welche in keinem der früheren Experimente beobachtet wurde.^[134,230,364,372] Deshalb schlugen *Amaral et al.* eine CI vor der vollständig verbrückten Geometrie vor.^[134] Nichtsdestotrotz ist die Regioselektivität nur schwer mit einer verbrückten Geometrie entlang der Reaktionskoordinate in Einklang zu bringen. Vor allem wenn die langsamen Wasserstoffatome berücksichtigt werden, ist der sehr geringe Grad der Isotopendurchmischung erstaunlich. Aus diesem Grund wurde in früheren Arbeiten unserer Gruppe ein anderer Dissoziationsmechanismus favorisiert.

So kann die Interaktion mit einem Valenzzustand mit σ^* Charakter eine alternative Erklärung für das beobachtete Dissoziationsverhalten liefern. Diese Zustände liegen in der Gleichgewichtsgeometrie des neutralen Radikals bei sehr hohen Energien. Ein Valenzzustand mit 2E -Symmetrie wurde für das Ethylradikal berechnet.^[359] Dieses liegt 7.31 eV über der Gleichgewichtsgeometrie und entspricht der Anregung eines σ -Elektrons der C-C Bindung. Bisher wurden keine σ^* (C-H) angeregten Zustände berechnet. Obwohl diese Zustände in der Gleichgewichtsgeometrie ebenfalls bei sehr hohen Energien liegen, können sie für stark verzerrte Geometrien energetisch erreichbar werden. So wird z.B. die Photochemie von aromatischen Heterocyclen (X = N, O) zu einem Großteil von angeregten $\pi\sigma^*$ Zuständen bestimmt, welche entlang der X-H Koordinate dissoziativ sind und dem Dissoziationslimit des Grundzustands entsprechen.^[427] Im Fall der Heterocyclen

kreuzen diese niedriger liegende $n\pi^*$ und $\pi\pi^*$ Zustände und bieten somit einen weiteren effizienten Deaktivierungskanal. Der bereits erwähnte $\sigma\sigma^*$ (C-C) Valenzzustand im Ethyl korreliert mit dem Dissoziationslimit von $\text{CH}_3 + \text{CH}_2(a^1A_1)$.

Eine Kreuzung des angeregten 3s Rydbergzustands mit dem Valenzzustand könnte also ersteren deaktivieren, ohne eine verbrückte Symmetrie zu erzeugen. Ähnliche Wechselwirkungen zwischen Valenz- und Rydbergzuständen wurden für das *t*-Butyl berechnet (vgl. Kap. 6.5).^[423] Eine weitere Kreuzung des Valenzzustands mit dem elektronischen Grundzustand ermöglicht eine Produktverzweigung und die Generierung von H-Atomen mit niedriger bzw. hoher kinetischer Energie. *Levchenko et al.* beobachteten eine Rydberg-Valenz-Interaktion für die Photodissoziation von CH_2Cl .^[428]

6.3. *i*-Propylradikal

6.3.1. Massenspektren

Die Experimente am *i*-Propylradikal wurden mit 5000 V am *Repeller*, 3416 V am *Extraktor* und 1750 V an den MCPs durchgeführt. Als Trägergas wurde Argon (2 bar) verwendet. Die Anregung des Radikals erfolgte mit 250 nm (150 μ J) in den 3s Rydbergzustand, die Ionisation mit 118.0 nm bzw. 121.6 nm (11 mJ der Fundamentalen 364.8 nm). Die Verzögerung zwischen Anregungs- und Ionisationslaser betrug 30 ns. Als Vorläufer wurde Isobutylnitrit (95 % Reinheit, bezogen von *Sigma Aldrich*) ohne weitere Aufarbeitung verwendet, welches nach Abb. 6.4 pyrolysiert.

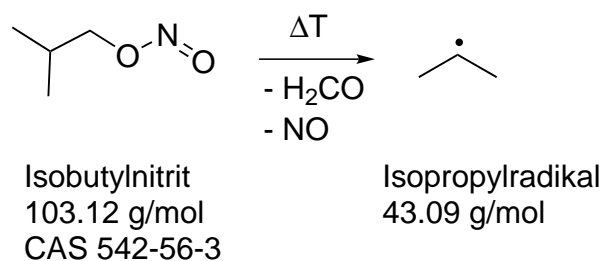


Abbildung 6.4.: Das Schema zeigt die pyrolytische Bildung des *i*-Propylradikals aus Isobutylnitrit.

Um die optimalen Pyrolysebedingungen zu ermitteln, wurden Massenspektren bei unterschiedlichen Pyrolyseleistungen und Leistungen des Anregungslasers aufgenommen. Diese sind in Abb. 6.5 dargestellt. Aufgrund der höheren Ionisierungseffizienz wurden die Massenspektren bei ausgeschalteter Pyrolyse (Abb. 6.5 A und B) bei einer Ionisationswellenlänge von 118 nm aufgenommen. Um die Wasserstoffatombildung aus der Photodissoziation des Vorläufers bzw. des *i*-Propylradikals zu quantifizieren, wurde der Lyman- α Übergang bei 121.6 nm zur Ionisation verwendet (vgl. Kap. 3.2.1). Bei ausgeschalteter Pyrolyse und ausgeschaltetem Anregungslaser (Abb. 6.5 A) sind fünf Signale im Massenspektrum zu erkennen. Das intensivste Signal mit $m/z = 43$ entspricht dem *i*-Propylradikal, welches durch dissoziative Photoionisation (DPI) gebildet wird. Die anderen Signale sind nur schwach vorhanden und entstammen ebenfalls der DPI des Isopropylnitrits. Dabei kann $m/z = 56$ dem Isobuten (C₄H₈) und $m/z = 57$ dem Isobutylnitradikal (C₄H₉) zugeordnet werden. Das Signal bei $m/z = 73$ entspricht der Zusammensetzung C₄H₈O und entsteht durch Abspaltung von NO aus Isobutylnitrit. Außerdem kann ein weiteres Signal bei $m/z = 87$ beobachtet werden, welches der Zusammensetzung C₄H₈ON entspricht. Der Vorläufer Isobutylnitrit ($m/z = 103$) ist nicht zu sehen, da dieser bei der eingestrahlten Ionisierungswellenlänge von 118 nm fragmentiert bzw. durch DPI die anderen sichtbaren Signale erzeugt. Bei eingeschalteter Pyrolyse (Abb. 6.5 B) verdoppelt sich

das *i*-Propylsignal, während die anderen Fragmentensignale an Intensität verlieren und das Signal bei $m/z = 57$ vollständig verschwindet. Ein Maximum des *i*-Propylsignals wurde bei einer Pyrolyseleistung von etwa 8 mW erreicht.

Wird der Anregungslaser eingeschaltet, ist auch bei ausgeschalteter Pyrolyse eine Wasserstoffatomentwicklung beobachtbar (vgl. Abb. 6.5 C). Die Intensität des Wasserstoffatomsignals verdoppelt sich mit eingeschalteter Pyrolyse (Abb. 6.5 D). Das H-Atom Signal, welches bei eingeschalteter Pyrolyse ohne Anregungslaser zu sehen ist, ist vernachlässigbar gering und daher nicht abgebildet.

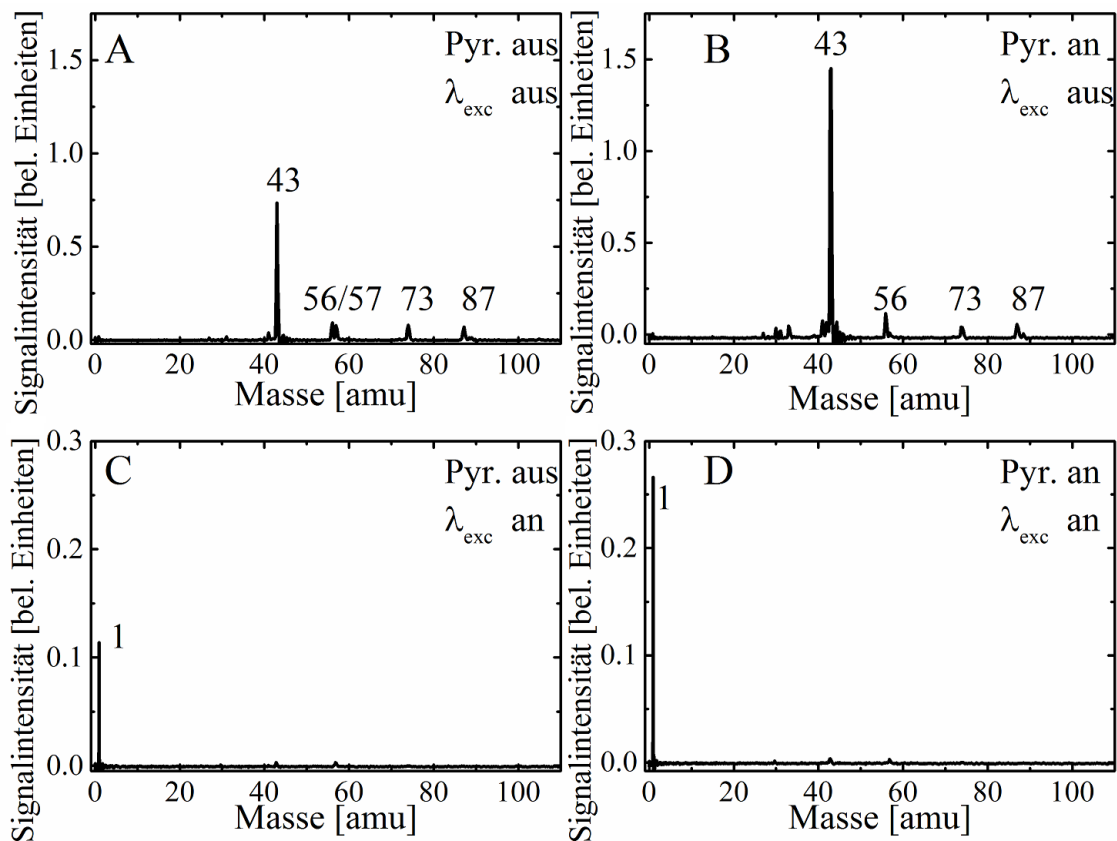


Abbildung 6.5.: Die abgebildeten Massenspektren in der oberen Spur (A, B) wurden mit einer Ionisierungswellenlänge von 118.0 nm (10.5 eV) bei ausgeschaltetem Anregungslaser und ausgeschalteter (A) bzw. eingeschalteter (B) Pyrolyse aufgenommen. Die untere Spur zeigt Massenspektren (C, D), welche mit einer Ionisierungswellenlänge von 121.6 nm (10.2 eV) bei eingeschaltetem Anregungslaser und ausgeschalteter (C) bzw. eingeschalteter (D) Pyrolyse aufgenommen wurden. Nach^[429]. Copyright 2015, *American Institute of Physics*.

6.3.2. Analyse der Velocity-Map-Images

Die durchgeführten VMI-Experimente erfolgten mit einer Dissoziationswellenlänge von 250 nm bei 150 μJ Leistung. Damit ergibt sich bei einer Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H(0\text{K}) = +148.4 \pm 2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ eine maximale Überschussenergie von $E_T^{\text{max}} = 330.1 \pm 2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (3.42 ± 0.02 eV). Es wurden jeweils 80 000 Images aufgenommen.

Ein typisches Image und die dazugehörige Translationsenergieverteilung der aus der Photodissoziation von *i*-Propyl generierten H-Atome sind in Abb. 6.6 gezeigt. Das Image zeigt einen isotropen Signalbeitrag in der Mitte und ein schwach erkennbares, anisotrop verteiltes Signal weiter außen. Die Translationsenergieverteilung ist bimodal. Dabei können die beobachteten Wasserstoffatome, wie schon bei den Experimenten zum Ethylradikal, in H-Atome mit geringer Translationsenergie (langsame H-Atome) und H-Atome mit hoher Translationsenergie (schnelle H-Atome) unterteilt werden.

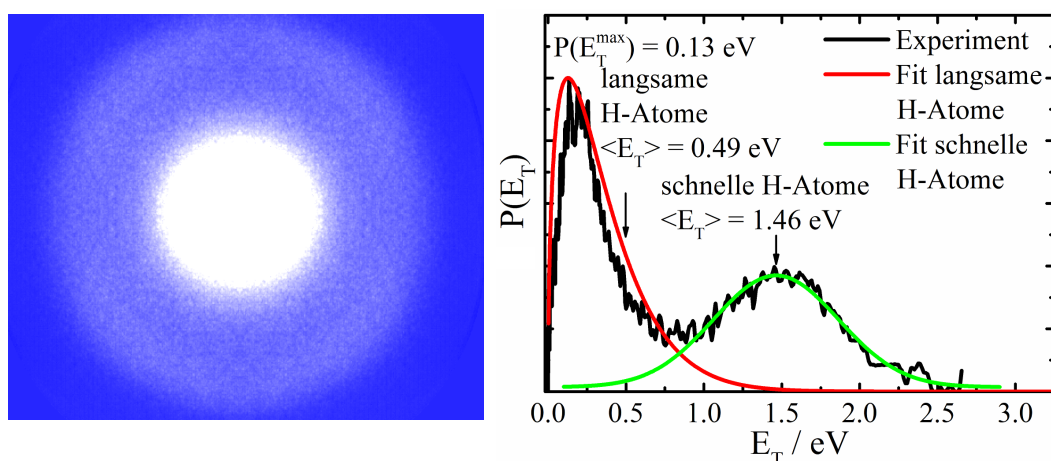


Abbildung 6.6.: Die Abbildung zeigt das aufgenommene Image (links) und die bimodale Translationsenergieverteilung der vom *i*-Propyl abstrahierten Wasserstoffatome nach Anregung mit 250 nm (rechts, schwarz). Die beiden aus unterschiedlichen Dissoziationsmechanismen stammenden Wasserstoffatomanteile wurden nach Glg. 2.1.7 (rot) bzw. mit einer Gaußfunktion (grün) angefitet.

Erstere wurde nach Glg. 2.1.7 mit einem Fitparameter von $n = 0.5$ angefitet (Abb. 6.6 rot). Um die vibronische Zustandsdichte zu berechnen, wurden die Produktschwingungen verwendet (vgl. Anhang A.5.1). Die Verteilung erreicht ihr Maximum bei $P(E_T^{\text{max}}) = 0.13$ eV. Aus dem Fit kann der Erwartungswert der Translationsenergie mit $\langle E_T \rangle = 0.49$ eV ermittelt werden, was einem Anteil an der Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.14$ entspricht. Die niedrigen Werte der langsamen Wasserstoffatome für n und $\langle f_T \rangle$ weisen auf eine statistische Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand hin. Energetisch wäre ebenfalls die Photodissoziation von *i*-Propyl zu Propen im ersten angeregten Triplett-Zustand denkbar. Dieser liegt 4.31 eV über dem *i*-Propyl Grundzustand und

kann durch eine direkte Dissoziation erreicht werden.^[430] Hierfür würde eine anisotrope Winkelverteilung der H-Atome erwartet werden, wie sie für die äquivalente Reaktion des Ethylradikals berechnet wurde.^[378] Da die Translationsenergieverteilung der langsamen Wasserstoffatome isotrop verteilt ist (vgl. Abb. 6.8) und sich über die maximale Überschussenergie des Dissoziationskanals erstreckt, kann die Bildung von Propen im Triplett-Zustand ausgeschlossen werden.

Die Translationsenergieverteilung der schnellen H-Atome wurde mit einer einfachen Gaußfunktion angefitet (Abb. 6.6 grün). Das Signal erreicht sein Maximum bei 1.46 eV und sinkt bei ca. 2.5 eV auf null ab. Als Erwartungswert der Translationsenergie wurde das Maximum der Gaußfunktion verwendet, woraus sich $\langle E_T \rangle = 0.49 \text{ eV}$ bzw. $\langle f_T \rangle = 0.42$ ergibt. Der hohe Anteil an der Überschussenergie spricht für einen direkten Dissoziationsprozess aus einem elektronisch angeregten Zustand.

Aus der Integration der beiden Beiträge kann das Verhältnis der gebildeten H-Atome mit niedriger zu denen mit hoher kinetischer Energie ermittelt werden. Bei der Photodissoziation von *i*-Propyl nach Anregung mit 250 nm werden 60 % der beobachteten Wasserstoffatome mit niedriger Translationsenergie und 40 % mit hoher kinetischer Energie gebildet.

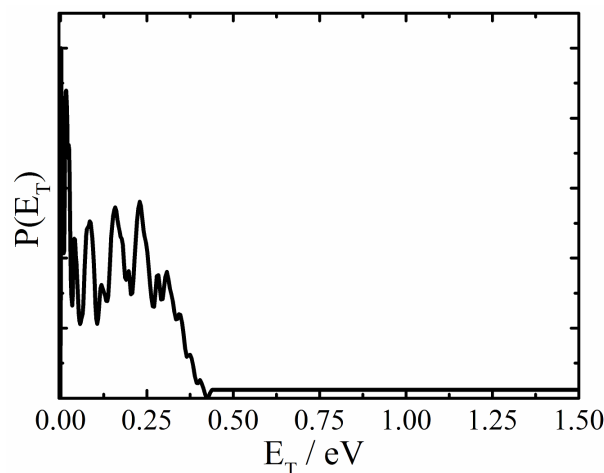


Abbildung 6.7.: In der Abbildung ist die Translationsenergieverteilung der H-Atome, welche von *iso*-Butylnitrit mit 250 nm ($150 \mu\text{J}$) abstrahiert wurden, gezeigt. Reproduziert nach^[429]. Copyright 2015, *American Institute of Physics*.

Die aufgenommenen Massenspektren (vgl. Abb. 6.5) zeigen ein H-Atomverlust aus dem Vorläufer. Um sicherzustellen, dass die aufgenommene Translationsenergieverteilung auch wirklich aus der Photodissoziation von *i*-Propyl und nicht aus der Photodissoziation des Vorläufers stammt, wurden ebenfalls Images bei ausgeschalteter Pyrolyse und eingeschaltetem Anregungslaser aufgenommen. Die Translationsenergieverteilung der H-Atome, welche aus dem Vorläufer abstrahiert werden (siehe Abb. 6.7), hat einen

gänzlich anderen Verlauf als die Translationsenergieverteilung der H-Atome, welche aus dem *i*-Propylradikal generiert werden. Aus diesem Grund kann die Kontamination der Verteilung der kinetischen Energie der H-Atome aus *i*-Propyl durch H-Atome aus dem Vorläufer vernachlässigt werden.

Die Winkelverteilungen der von *i*-Propyl abstrahierten H-Atome mit niedriger bzw. hoher kinetischer Energie ist in Abb. 6.8 (schwarz) dargestellt. Ein Fit nach Glg. 2.1.8 wurde auf die experimentelle Verteilung angewendet, um den Anisotropieparameter zu bestimmen. Dabei ergibt sich für die Winkelverteilung der langsamen Wasserstoffatome ein Anisotropieparameter von $\beta \approx 0$. Diese isotrope Verteilung der Wasserstoffatome unterstützt die Annahme, dass diese in einem statistischen Dissoziationsprozess aus dem elektronischen Grundzustand generiert werden. Die schnellen H-Atome sind, mit einem Anisotropieparameter von $\beta = 0.18$, anisotrop verteilt. Dies bestärkt die Annahme einer direkten Dissoziation aus einem elektronisch angeregten Zustand mit einer Dissoziationszeit, die unterhalb einer Rotationsperiode liegt.

Analog wurden ebenfalls Experimente am *n*-Propylradikal durchgeführt, welches aus der Pyrolyse von *n*-Pentylnitrit erzeugt wurde. Allerdings konnte kein Wasserstoffatomverlust nach Anregung beobachtet werden, da die Dissoziation unter Methylverlust vermutlich der dominante Reaktionskanal ist.^[229]

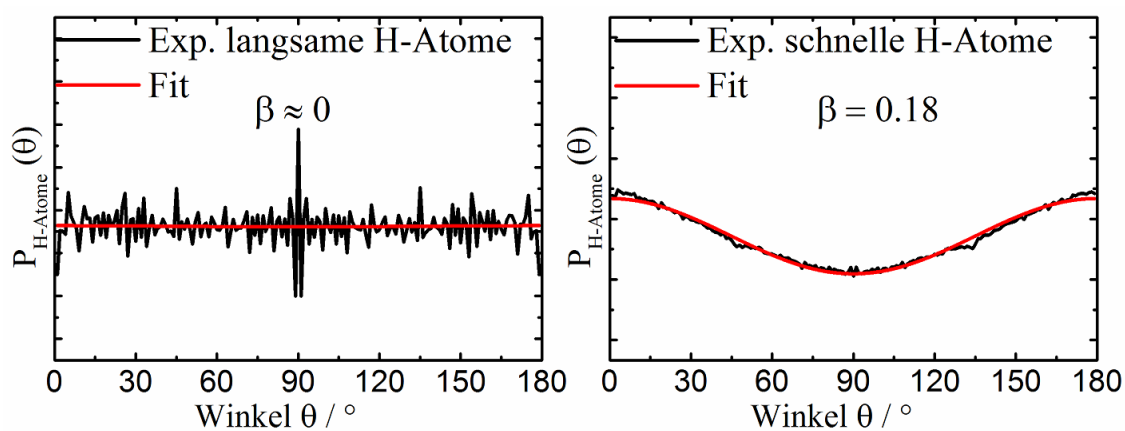


Abbildung 6.8.: Die aus dem Image erhaltene Winkelverteilung der H-Atome mit geringer kinetischer Energie (links, schwarz), hoher kinetischer Energie (rechts, schwarz) sowie der Fit an die jeweiligen experimentellen Daten (rot) sind in obiger Abbildung dargestellt. Die Wasserstoffatome mit geringer Translationsenergie sind isotrop, die mit hoher Translationsenergie sind anisotrop verteilt.

6.4. *t*-Butylradikal

6.4.1. Massenspektren

Die Experimente am *t*-Butylradikal erfolgten mit Spannungen von 5000 V am *Repeller*, 3416 V am *Extraktor* und 1750 V an den MCPs. Als Trägergas wurde Argon (2 bar) verwendet. Die Photodissoziationsdynamik wurde für Anregungen in den 3s, 3p und 3d Zustand untersucht. Dafür wurden Anregungswellenlängen von 335 nm (3s), 260 nm (3p) und 233 nm (3d) mit je 0.6 mJ Leistung verwendet. Die Ionisation erfolgte mit 121.6 nm (11 mJ Leistung der Fundamentalen 364.8 nm). Die Verzögerung zwischen Anregungs- und Ionisationslaser betrug 30 ns. Azo-*tert*-Butan (2,2'-Azobis(2-methylpropan), 97 % Reinheit, bezogen von *Sigma Aldrich*) wurde als Vorläufer ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Der Vorläufer dissoziiert unter pyrolytischen Bedingungen zu zwei Äquivalenten *t*-Butylradikal und einem Äquivalent Stickstoff (Abb. 6.9).

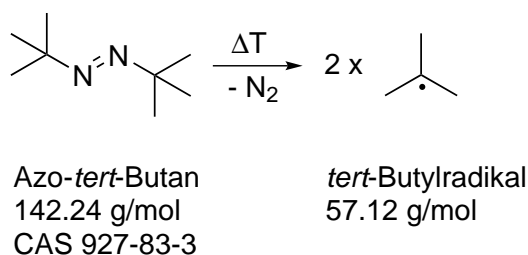


Abbildung 6.9.: Das Schema zeigt die pyrolytische Erzeugung des *t*-Butylradikals aus 2,2'-Azobis(2-methylpropan).

Um eine optimale Konversion des Vorläufers und ein Maximum an generierten Wasserstoffatome zu erreichen, wurden für verschiedene Pyrolyse- und Anregungslaserleistungen Massenspektren mit einer Anregungswellenlänge von 260 nm aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.10 dargestellt. Dabei wurden die besten Bedingungen bei einer Pyrolyseleistung von 6 W und einer Anregungslaserleistung von 0.6 mJ erreicht. Bei ausgeschalteter Pyrolyse und ausgeschaltetem Anregungslaser (Abb. 6.10 A) ist das Signal bei $m/z = 57$ das intensivste. Dieses entspricht dem *t*-Butylradikal, welches durch dissoziative Photoionisation (DPI) aus dem Vorläufer gebildet wird. Außerdem ist ein schwaches Wasserstoffatomsignal ($m/z = 1$) zu erkennen. Des Weiteren ist ein ebenfalls durch DPI des Vorläufers erzeugtes schwaches Signal bei $m/z = 85$ zu beobachten. Dieses Signal kann $C_4H_9N_2$, also dem Gegenfragment des *t*-Butylradikals, zugeordnet werden. Der Vorläufer (Azo-*tert*-Butan) ist ebenfalls bei $m/z = 142$ zu sehen. Bei angeschaltetem Anregungslaser bleibt die Intensität des Wasserstoffatomsignals konstant (vgl. Abb. 6.10 B). Es ist keine Photodissoziation des Vorläufers beobachtbar.

Abb. 6.10 C ist bei eingeschalteter Pyrolyse (6 W) und ausgeschaltetem Anregungslaser aufgenommen. Das *t*-Butylsignal steigt etwas an, während die Signale des Vorläufers und des $C_4H_9N_2$ verschwinden. Des Weiteren ist kein Anstieg des Wasserstoffatomsignals beobachtbar. Bei zusätzlich angeschaltetem Anregungslaser (vgl. 6.10 D) ist ein starker Signalanstieg des Wasserstoffatomsignals zu erkennen.

Die Massenspektren zeigen, dass eine Photodissoziation unter Wasserstoffatomentwicklung nur aus dem *t*-Butylradikal erfolgt. Identisches Verhalten des Vorläufers bzw. des Radikals ist bei Anregung mit 325 nm und 233 nm beobachtbar. Aus diesem Grund eignet sich Azo-*tert*-Butan sehr gut als Vorläufer, um die Photodissoziationsdynamik des *t*-Butylradikals zu untersuchen.

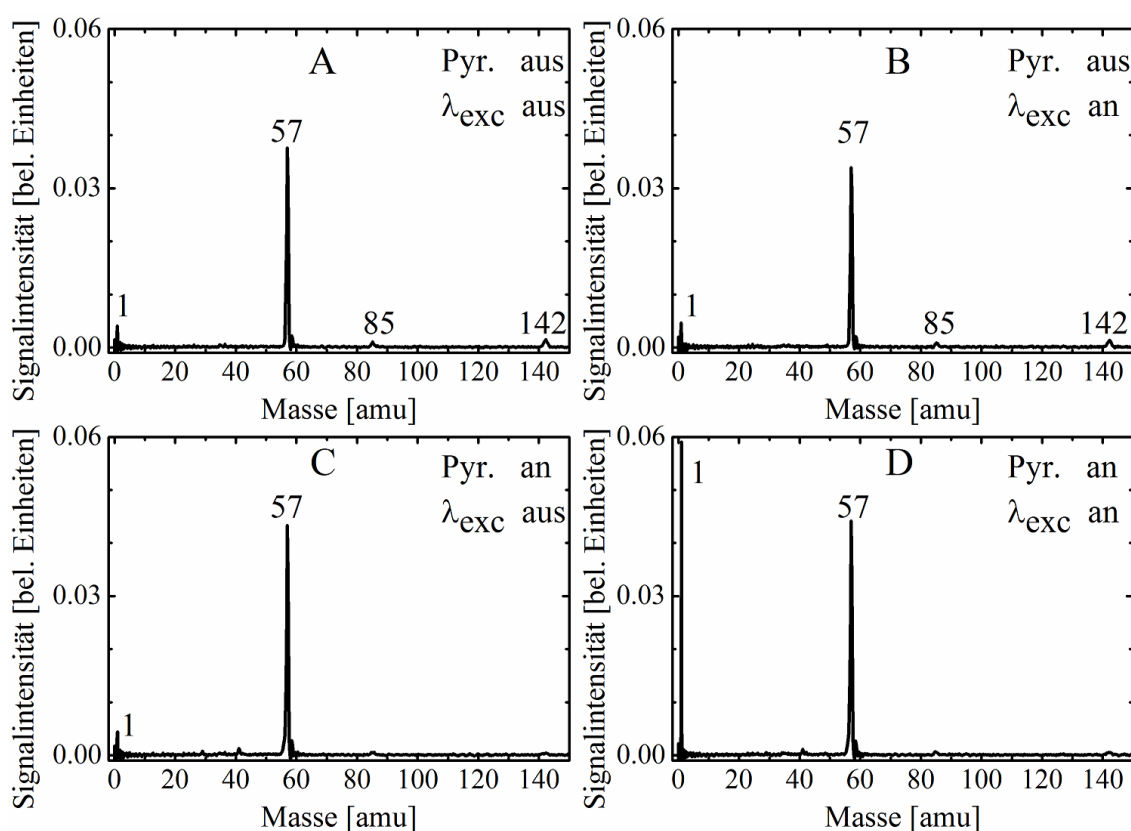


Abbildung 6.10.: Die abgebildeten Massenspektren wurden mit einer Ionisationswellenlänge von 121.6 nm (10.2 eV) aufgenommen. Dabei wurden Massenspektren bei ausgeschalteter Pyrolyse und aus- (A) bzw. angeschaltetem (B) Anregungslaser und bei angeschalteter Pyrolyse und aus- (C) bzw. angeschaltetem (D) Anregungslaser aufgenommen. Nur wenn sowohl Pyrolyse als auch Anregungslaser angeschaltet sind, kann ein deutliches Wasserstoffatomsignal beobachtet werden.

6.4.2. Analyse der Velocity-Map-Images

In den durchgeführten VMI-Experimenten wurde die Photodissoziationsdynamik des *t*-Butylradikals nach Anregung in den 3s Rydbergzustand mit 325 nm, in den 3p Rydbergzustand mit 260 nm und in den 3d Rydbergzustand mit 233 nm untersucht. Für jedes Experiment wurden 10 000 Images sowie entsprechend viele Hintergrundbilder bei ausgeschaltetem Dissoziationslaser aufgenommen. Ein aufgenommenes Image der abstrahierten Wasserstoffatome von *t*-Butyl nach Anregung mit 325 nm ist in Abb. 6.11 dargestellt. Darin sind ein innerer isotrop verteilter und ein äußerer anisotrop verteilter Signalbeitrag zu erkennen.

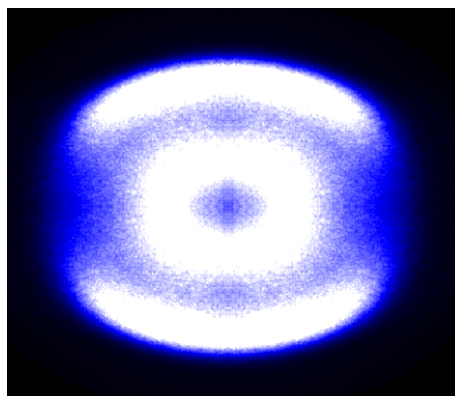


Abbildung 6.11.: Die Abbildung zeigt ein Image der von *t*-Butyl Wasserstoffatome, welche nach Anregung mit 325 nm abstrahiert wurden.

Die erhaltenen Translationsenergieverteilungen für die Anregung in den 3s, 3p und 3d Rydbergzustand sind in Abb. 6.12 abgebildet. Nach T1 entspricht die maximale Überschussenergie dabei $216.0 \pm 4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ($2.24 \pm 0.04 \text{ eV}$) für die Anregung in den 3s Rydbergzustand mit 325 nm, $297.6 \pm 4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ($3.08 \pm 0.04 \text{ eV}$) für die Anregung in den 3p Rydbergzustand mit 266 nm und $361.3 \pm 4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ($3.75 \pm 0.04 \text{ eV}$) für die Anregung in den 3d Rydbergzustand mit 233 nm.

Wie in Abb. 6.12 gut zu erkennen ist, werden für alle drei Anregungen bimodale Translationsenergieverteilungen erhalten. Diese haben jeweils eine Komponente, die ihr Maximum bei niedrigen Translationsenergien hat (langsame H-Atome) und eine Komponente, welche ihr Maximum bei hohen kinetischen Energien (schnelle H-Atome) erreicht.

Um den Energieerwartungswert der langsamen Wasserstoffatome zu erhalten, wurden diese nach Glg. 2.1.7 angefitet (Abb. 6.12 rot). Die vibronische Zustandsdichte wurden mithilfe der Produktschwingungen berechnet (vgl. Anhang A.6.1). Für die Anregung in den 3s Zustand wurden die experimentellen Daten mit einem Fitparameter von $n = 2.0$ angefitet und ein Erwartungswert für die Translationsenergie der abstrahierten Wasserstoffatome von $\langle E_T \rangle = 0.47 \text{ eV}$ erhalten. Dies entspricht einem Anteil an der Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.21$. Die Translationsenergieverteilung der langsamen

H-Atome welche nach Anregung in den 3p Zustand generiert wurden, konnten mit einem Fitparameter von $n = 2.2$ angefitet werden. Daraus resultiert der Erwartungswert der kinetischen Energie der H-Atome von $\langle E_T \rangle = 0.62 \text{ eV}$ bzw. ein Anteil an der Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.19$. Analog erfolgte der Fit an die Translationsenergieverteilung der langsamen Wasserstoffatome nach Anregung in den 3d Zustand mit $n = 1.5$. Es wurde ein Energieerwartungswert von $\langle E_T \rangle = 0.58 \text{ eV}$ bestimmt, welcher einem Anteil an der Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.15$ entspricht.

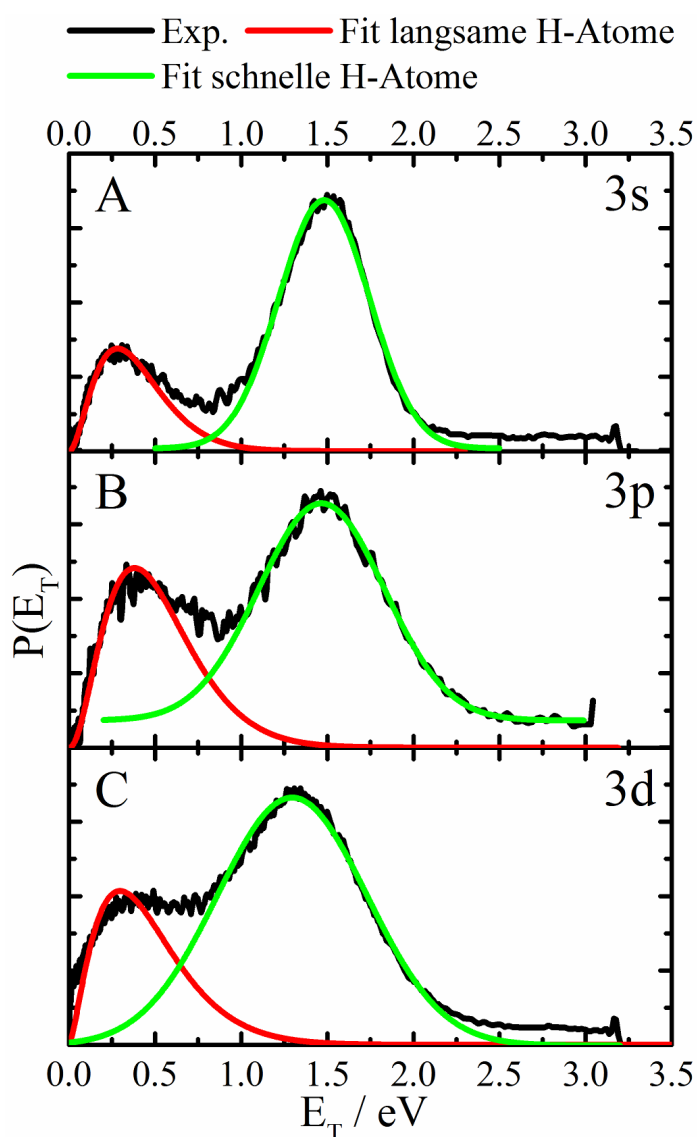


Abbildung 6.12.: In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilungen der von *t*-Butyl abstrahierten Wasserstoffatome nach Anregung in den 3s (A), 3p (B) bzw. 3d Zustand (C) in schwarz dargestellt. Dabei wurden die bimodalen Verteilungen nach Glg. 2.1.7 (rot) bzw. mit einer Gaußfunktion (grün) angefitet.

Der Wert des jeweiligen Fitparameters ist größer als der für die Translationsenergieverteilung von Ethyl und *i*-Propyl verwendeten Fitparameter. Trotzdem sind diese noch mit einer statistischen Reaktion vereinbar. Vor allem der Anteil der Überschussenergie der generierten Wasserstoffatome, welcher als kinetische Energie freigesetzt wird, ist in einem für statistische Dissoziationen aus dem elektronischen Grundzustand üblichen Bereich.^[43,44,431]

Der Anteil der schnellen Wasserstoffatome wurde mit einer einfachen Gaußfunktion gefittet. Dabei entspricht der Erwartungswert der kinetischen Energie dem Maximum der Gaußkurve. Daraus ergibt sich $\langle E_T \rangle = 1.45 \text{ eV}$ bzw. $\langle f_T \rangle = 0.68$ bei Anregung mit 325 nm, $\langle E_T \rangle = 1.45 \text{ eV}$ bzw. $\langle f_T \rangle = 0.45$ bei Anregung mit 266 nm und $\langle E_T \rangle = 1.31 \text{ eV}$ bzw. $\langle f_T \rangle = 0.35$ bei Anregung mit 233 nm. Der jeweils hohe Anteil an der Überschussenergie ist typisch für eine direkte Dissoziation aus einem angeregten elektronischen Zustand.

$\lambda_{exc} / \text{nm}$	angeregter Zustand	$\langle E_T \rangle_l / \text{eV}$	$\langle f_T \rangle_l$	$\langle E_T \rangle_s / \text{eV}$	$\langle f_T \rangle_s$
233	3d	0.58	0.16	1.31	0.35
250	3p	0.62	0.18	1.34	0.40
255	3p	0.63	0.19	1.40	0.43
260	3p	0.62	0.19	1.47	0.46
266	3p	0.58	0.19	1.42	0.45
313.5	3s	0.51	0.21	1.47	0.62
320	3s	0.48	0.21	1.45	0.63
325	3s	0.47	0.21	1.45	0.65
330	3s	0.46	0.21	1.46	0.67
335	3s	0.45	0.21	1.45	0.68
340	3s	0.45	0.22	1.40	0.68
345	3s	0.44	0.22	1.40	0.69
347	3s	0.44	0.22	1.42	0.71

Tabelle 6.1.: Die Tabelle zeigt den Translationsenergieerwartungswert $\langle E_T \rangle$ und den Anteil an der Überschussenergie $\langle f_T \rangle$, welche bei verschiedenen Anregungswellenlängen erhalten wurden. Dabei bezeichnet der Index l die langsamen H-Atome und der Index s die schnellen H-Atome. Nach^[429]

Das *t*-Butylradikal besitzt breite Absorptionsbanden in einem Wellenlängenbereich, welcher mit dem verwendeten Setup abgedeckt werden kann. Daher bietet es die Möglichkeit, die Photodissoziationsdynamik über einen großen Bereich an Überschussenergien zu untersuchen. Deshalb wurden die Anregungswellenlängen systematisch von 347 nm (nahe des Beginns der 3s Absorptionsbande) bis zur Anregung in den 3d Zustand (233 nm) durchgestimmt. Die erhaltenen Translationsenergieverteilungen sind im Anhang A.6.2 dargestellt, $\langle E_T \rangle$ und $\langle f_T \rangle$ sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Dabei bezeichnet $\langle E_T \rangle_l$ bzw. $\langle f_T \rangle_l$ den Erwartungswert der Translationsenergie bzw. den Anteil an der

Überschussenergie der langsamen Wasserstoffatome. Analog bezieht sich $\langle E_T \rangle_s$ bzw. $\langle f_T \rangle_s$ auf die schnellen H-Atome. Da $\langle f_T \rangle$ unabhängig von der absoluten Überschussenergie ist, eignet sich dieser Parameter, um die Dissoziationsprozesse über einen großen Anregungsbereich zu vergleichen. Bei den Wasserstoffatomen mit niedriger kinetischer Energie ist $\langle f_T \rangle_l$ für die Anregung in die 3s Bande konstant bei 0.21 - 0.22. Der Anteil an der Überschussenergie sinkt auf 0.19 bei Anregung in den 3p Zustand und auf 0.16 in den 3d Zustand. Bezüglich der H-Atome mit hoher Translationsenergie ist dieser Trend wesentlich stärker ausgeprägt. Hier sinkt $\langle f_T \rangle_s$ von 0.62 bei Anregung in den 3s Zustand auf 0.45 bei Anregung in den 3p Zustand. Wird das Radikal in den 3d Zustand angeregt sinkt $\langle f_T \rangle_s$ weiter auf 0.35. Dies ist ein Hinweis auf den ablaufenden Dissoziationsprozess und wird im nächsten Kapitel diskutiert.

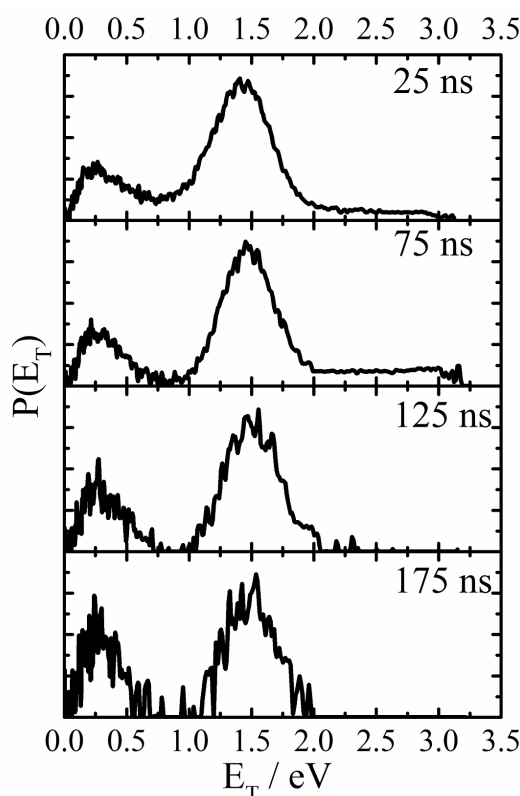


Abbildung 6.13.: In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilungen der von *t*-Butyl abstrahierten Wasserstoffatome bei unterschiedlichen Verzögerungen des Ionisationslasers relativ zum Anregungslaser dargestellt. Die Dissoziation erfolgte bei 325 nm. Nach^[429]. Copyright 2015, *American Institute of Physics*.

Das Verhältnis zwischen Wasserstoffatomen mit niedriger und mit hoher kinetischer Energie lässt sich durch die Fläche unterhalb der Fitkurven der Translationsenergieverteilung abschätzen. Da die H-Atome mit hoher kinetischer Energie die Ionisationsregion

schneller als die H-Atome mit niedriger Translationsenergie verlassen, hängt das Verhältnis beider zueinander von der relativen Verzögerung des Ionisationslasers zum Anregungslaser ab. Aus diesem Grund wurden Images von *t*-Butyl bei einer Anregungswellenlänge von 325 nm als Funktion der Verzögerung zwischen beiden Lasern aufgenommen. Die sich daraus ergebenden Translationsenergieverteilungen sind in Abb. 6.13 aufgetragen.

Wie zu erwarten ist, nimmt das Signal der Wasserstoffatome mit hoher kinetischer Energie schneller ab als das Signal der Wasserstoffatome mit niedriger Translationsenergie. Bei einer relativen Verzögerung von 175 ns sind beide Signale annähernd gleich groß, wobei das Maximum der schnellen H-Atome, aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, geringfügig zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben ist. Allerdings ist der Signalthöhenunterschied für kurze Verzögerungszeiten (25 ns und 75 ns) vernachlässigbar klein. Aus diesem Grund können die Images, welche bei einer relativen Verzögerung von 30 ns aufgenommen wurden, zur Abschätzung des Verhältnisses zwischen schnellen und langsamen Wasserstoffatomen herangezogen werden. Dabei werden bei Anregung in den 3d Zustand 38 % langsame H-Atome freigesetzt. Bei der Anregung in den 3p Zustand werden 42 % langsame H-Atome gebildet, während das Verhältnis bei Anregung in den 3s Zustand auf ca. 23 % abnimmt. Der Einfluss des Dissoziationskanals, aus dem die langsamen H-Atome gebildet werden, nimmt mit der Anregungsenergie zu.

Das Verhältnis der beiden H-Atome generierenden Dissoziationskanäle nach Anregung in den 3s Zustand soll an dieser Stelle im Detail betrachtet werden. In früheren Experimenten wurde für Anregungswellenlängen kleiner 329 nm ein Rückgang der Ratenkonstante beobachtet.^[232] Dieser könnte durch eine Verschiebung des Verhältnisses beider Wasserstoffatom erzeugender Dissoziationskanäle erklärt werden. In Tab. 6.2 sind die jeweiligen Verhältnisse der Dissoziationskanäle zueinander dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass sich keine wesentlichen Veränderung unterhalb von 329 nm ergibt und dies nicht die Erklärung für die beobachtete Veränderung in den Dissoziationsraten sein kann.

λ_{exc} / nm	Anteil langsame H-Atome / %	Anteil schnelle H-Atome / %
313.5	21.7	78.3
318	23.2	76.8
320	22.7	77.3
330	21.0	79.0
335	21.2	78.8
345	22.6	77.4
347	24.4	75.6

Tabelle 6.2.: Die Tabelle zeigt das Verhältnis der Dissoziationskanäle, welche H-Atome mit geringer bzw. hoher kinetischer Energie erzeugen, in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.

Um Rückschlüsse auf die abgelaufenen Dissoziationsprozesse zu ziehen, wurde die Winkelverteilung der langsamen bzw. schnellen H-Atome ebenfalls untersucht. Die aus den Images erhaltene Winkelverteilung der Wasserstoffatome sind in Abb. 6.14 in schwarz dargestellt. Dabei ist die Winkelverteilung der langsamen H-Atome links, die Winkelverteilung der schnellen H-Atome rechts aufgetragen.

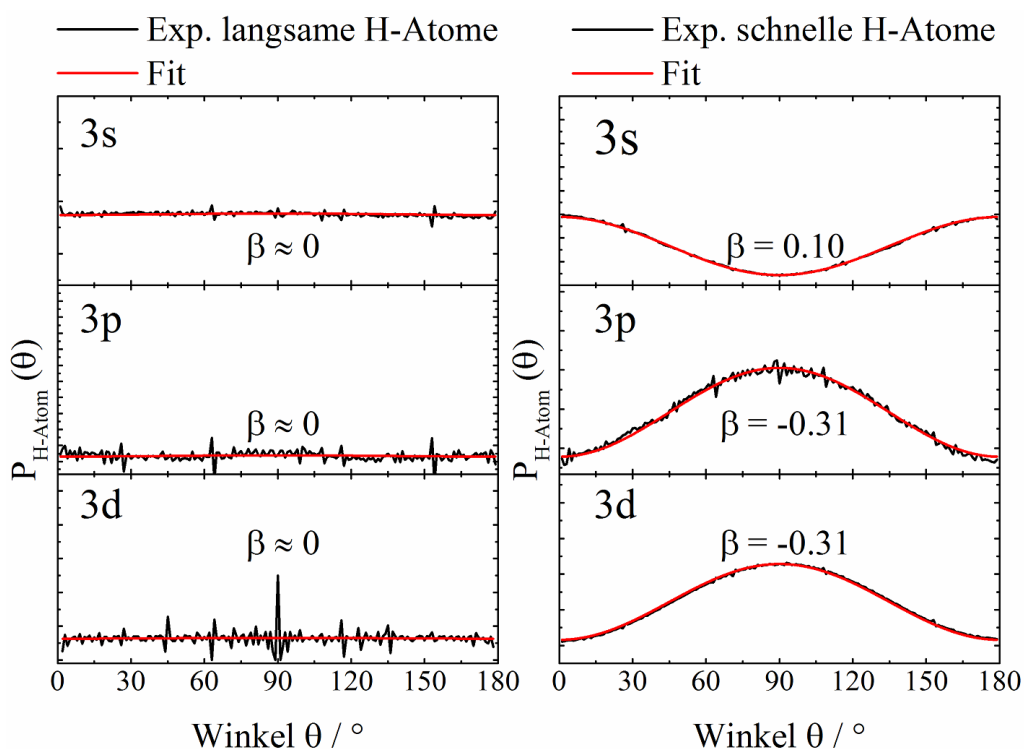


Abbildung 6.14.: Die aus dem Image entnommene Winkelverteilung der Wasserstoffatome mit niedriger kinetischer Energie (links) bzw. hoher Translationsenergie (rechts) welche nach Anregung in den 3s (obere Spur), 3p (mittlere Spur) oder 3d Zustand (untere Spur) generiert wurden sind in obiger Abbildung in schwarz dargestellt. Der Fit an die jeweiligen experimentellen Daten ist in rot eingezeichnet. Dabei sind die langsamen H-Atome isotrop, die schnellen Wasserstoffatome anisotrop verteilt.

Die experimentellen Daten wurden nach Glg. 2.1.8 angefitet, um den Anisotropieparameter β zu bestimmen. Dabei besitzen die langsamen Wasserstoffatome, unabhängig von der Anregungswellenlänge, keine nennenswerte Anisotropie, woraus ein Anisotropieparameter von $\beta \approx 0$ resultiert. Dieses Ergebnis ist für eine statistische Dissoziation, welche länger als eine Rotationsperiode des Moleküls dauert, zu erwarten und somit in guter Übereinstimmung mit den Resultaten aus der Translationsenergieverteilung.

Für die schnellen H-Atome ergibt der Fit eine Anisotropie mit $\beta = 0.10$ für die Anregung in den 3s, $\beta = -0.31$ für die Anregung in den 3p und $\beta = -0.31$ für die Anregung in den 3d Zustand. Dieses Ergebnis ist für eine direkte Dissoziation, welche schneller als eine Rotationsperiode des angeregten Radikals abläuft, typisch und ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Resultaten aus der Translationsenergieverteilung.

In einem einfachen atomähnlichen Modell, kann das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) als $2p_z$ Orbital am Kohlenstoffatom angenähert werden. Der Übergangsdipolmomentvektor $\vec{\mu}_T$ für den Übergang $2p_z \rightarrow 3s$ ist entlang des $2p_z$ Orbitals orientiert, da das 3s Orbital isotrop ist. Somit entspricht die Winkelverteilung dem Winkel zwischen $\vec{\mu}_T$ und der gebrochenen C-H Bindung. Das Vorzeichen des Anisotropieparameters wechselt bei Anregung in den 3p Zustand im Vergleich zur Anregung in den 3s Zustand. Für einen Übergang in den 2A_1 ($3p_z$) Zustand würde man dieselbe Orientierung von $\vec{\mu}_T$ wie bei Anregung in den 3s Zustand erwarten. Der Vorzeichenwechsel legt nahe, dass die Oszillatorstärke des Übergangs aus den 2E ($3p_{x,z}$) Zustandspaaren stammt. Allerdings muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass in einem Atom der $2p \rightarrow 3p$ Übergang symmetrieverboten ist, was die Grenzen des vereinfachten atomähnlichen Modells für die Anregung von Molekülen aufzeigt.

6.5. Diskussion

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, sind sich die gemessenen Translationsenergieverteilungen der von Ethyl, *i*-Propyl und *t*-Butyl abstrahierten Wasserstoffatome sehr ähnlich. Das legt die Vermutung nahe, dass die untersuchten Radikale nach demselben Mechanismus dissoziieren. Zunächst sollen daher die wichtigsten Beobachtungen zusammengefasst werden:

- Die Absorption eines Photons führt bei allen drei Alkyllradikalen zur Anregung in einen Rydbergzustand
- Die Lebensdauern dieser Rydbergzustände sind kurz. In der Literatur sind Lebensdauern im Femto- bzw. Pikosekundenbereich dokumentiert.^[374,423,432]
- Die aus der Dissoziation aller drei Alkyllradikale erzeugten Wasserstoffatome zeigen eine bimodale Translationsenergieverteilung mit einem isotropen Beitrag bei niedrigen kinetischen Energien und einem anisotropen Beitrag bei hohen kinetischen Energie.
- Die Translationsenergieverteilung stimmt mit einer Dissoziation zu Produkten im elektronischen Grundzustand überein.
- Die Energetik der langsamen H-Atome stimmt mit einer statistischen Dissoziation überein.
- Frühere Studien an isotoopenmarkiertem Ethyl und *i*-Propyl fanden einen regioselektiven Wasserstoffatomverlust, welcher schwer mit einem statistischen Dissoziationsprozess in Einklang zu bringen ist.^[134,230,364,372,396,397] Die Barriere zur Wasserstoffatom-Migration ($170 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ im Ethyllradikal^[433] und $200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ im *t*-Butyllradikal^[423]) ist deutlich niedriger als die Anregungsenergie.
- Der Verlust einer Methylgruppe ist für alle drei Alkyllradikale ein energetisch möglicher Dissoziationskanal, welcher allerdings bisher nur für *t*-Butyl beobachtet wurde.^[28,424]

Im Folgenden werden zunächst die Resultate aus den Experimenten an *t*-Butyl diskutiert und ein potentieller Dissoziationsmechanismus hergeleitet, da hierfür komplementäre Ergebnisse aus früheren Arbeiten zur Verfügung stehen. Wie bereits erwähnt, identifizierten *Negru et al.* zwei relevante Reaktionskanäle in der Photodissoziation von *t*-Butyl durch Photofragment-Translationspektroskopie nach Anregung mit 248 nm.^[28] In diesen Experimenten wurde sowohl der Wasserstoffatomverlust als auch der Methylverlust beobachtet, welcher mit der Bildung des Dimethylcarbens in Verbindung steht. Dabei wurde ein Verhältnis von 1 : 1 der gebildeten Wasserstoffatome zu den abstrahierten

Methylfragmenten bestimmt. Der in den Experimenten bestimmte Energieerwartungswert für die Dissoziation zu 2-Methylpropen + H beträgt $\langle E_T \rangle = 1.52 \text{ eV}$. Dieser Wert ist qualitativ in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit beobachteten Translationsenergieerwartungswert von $\langle E_T \rangle = 1.34 \text{ eV}$ bei Anregung mit 250 nm bzw. $\langle E_T \rangle = 1.40 \text{ eV}$ bei Anregung mit 255 nm. Der Dissoziationskanal, welcher langsame H-Atome bildet, beobachteten *Negru et al.* nicht.^[28] Allerdings muss dabei erwähnt werden, dass nicht das Wasserstoffatom direkt nachgewiesen wurde. Die Information über die kinetische Energie der H-Atome wurde über das Gegenfragment (Isobuten, C_4H_8) ermittelt, wodurch kleine Translationsenergien schwer zu analysieren sind. In anderen vorangegangenen Experimenten von *Zierhut et al.* wurde $\langle E_T \rangle$ der Wasserstoffatome durch Photofragment-Dopplerspektroskopie auf einen Wert von $\langle E_T \rangle = 1.17 \text{ eV}$ ($113 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) bestimmt.^[232] Dieser stellt in guter Näherung einen Mittelwert aus den in dieser Arbeit beobachteten Translationsenergieerwartungswerten beider Dissoziationskanäle dar, da die beiden Kanäle nicht mittels Photofragment-Dopplerspektroskopie unterschieden werden können. Mit den VMI-Experimenten wurde die Diskrepanz zwischen den gemessenen kinetischen Energien der abstrahierten H-Atome beider erwähneter Studien aufgelöst. Somit kann festgehalten werden, dass im *t*-Butyl nach Anregung in den 3p Zustand drei unterschiedliche Dissoziationskanäle vorliegen:

1. Ein schneller Dissoziationskanal, welcher auf Grund einer direkten Dissoziation in weniger als einer Rotationsperiode des Moleküls in schnellen Wasserstoffatomen resultiert.
2. Ein langsamer Dissoziationskanal, welcher Wasserstoffatome in Übereinstimmung mit einer statistischen Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand bildet.
3. Ein schneller Dissoziationskanal, welcher unter Bildung von Methylfragmenten und Dimethylcarben erfolgt.¹

Berücksichtigt man nun das in diesen Experimenten bestimmte Verhältnis von Kanal 1 zu 2 sowie das von *Negru et al.* bestimmte Verhältnis von Kanal 1 zu 3, entstehen für die Anregung in den 3p Zustand durch Kanal 1 und 3 jeweils 40 % und durch Kanal 2 etwa 20 % der dissoziierten Produkte.

Es ist möglich, dass die Photodissoziation des *t*-Butylradikals durch drei voneinander unabhängigen Dissoziationskanälen, zwei direkten Dissoziationen aus dem elektronisch angeregten Zustand und einem Kanal mit schneller IC gefolgt von der Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand, abläuft. Dabei müssen jedoch alle drei Dissoziationskanäle annähernd gleich schnell verlaufen. Allerdings existiert unter Berücksichtigung

¹Aufgrund der Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H(0K) = 368.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ist dieser Reaktionskanal für Anregungswellenlängen $\lambda_{exc} > 324 \text{ nm}$, also dem roten Rand der Absorptionsbande des 3s Zustands nicht zugänglich.^[28]

von Rydberg-Valenz-Wechselwirkungen eine alternative Erklärung für zwei der drei Dissoziationskanäle, welche im Folgenden erläutert wird.

In einer früheren Arbeit wurde auf die Korrelation eines Valenzzustands mit dem Dissoziationslimit des Dimethylcarben + Methyl Reaktionskanals hingewiesen.^[423] Dieser schneidet den energetisch niedriger liegenden Rydbergzustand für einen größeren C-C Bindungsabstand und kann somit für die ablaufende Photodissoziation wichtig sein. Auf die Bedeutung von Rydberg-Valenz-Interaktionen für offenschalige Systeme wurde bereits von *Reisler* und *Krylov* hingewiesen.^[434] Ein Zustands-Korrelationsdiagramm des *t*-Butylradikals ist in Abb. 6.15 dargestellt.

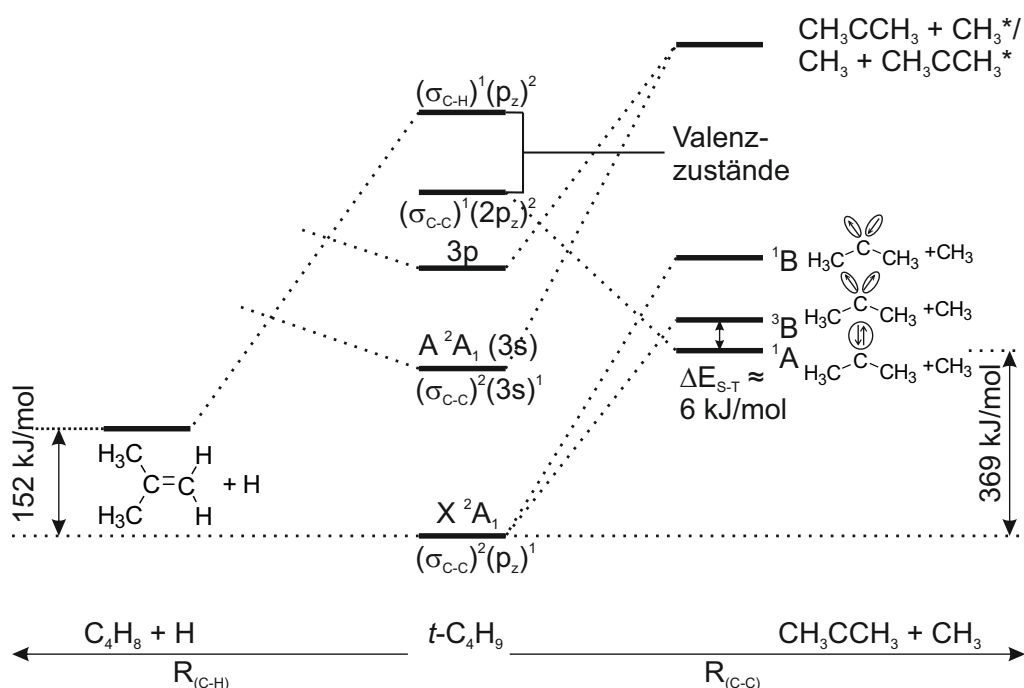


Abbildung 6.15.: Das Diagramm zeigt die Korrelation zwischen unterschiedlichen angeregten Zuständen des *t*-Butylradikals mit energetisch niedrig liegenden Produktkanälen. Aus^[429]. Copyright 2015, *American Institute of Physics*.

Bei der Dissoziation (C-C Bindungsbruch) aus dem elektronischen Grundzustands werden die Elektronen im σ_{C-C} Molekülorbital (MO) zwischen den beiden Fragmenten aufgeteilt. Die Elektronen im Carbenzentrum befinden sich notwendigerweise in unterschiedlichen Orbitalen und das Produktcarben kann entweder im 3B Triplett-Zustand oder im 1B offenschaligen Singulett-Zustand gebildet werden (vgl. Abb. 6.15 rechte Seite). Der Valenzzustand entspricht einer Anregung aus dem bindenden C-C σ MO in das p_z SOMO (*singly occupied molecular orbital*) und kann mit der Orbitalbesetzung $[a'(\sigma_{C-C})^1 a'(p_z)^2]$ beschrieben werden. Beim C-C Bindungsbruch wird das Elektron im σ_{C-C} MO ein SO-

MO am Methylradikal, während das mit zwei Elektronen besetzte $(p_z)^2$ MO am Kohlenstoffatom verbleibt. Somit korreliert der Valenzzustand mit dem 1A geschlossenschaligen Singulett-Zustand des Dimethylcarbens. Rechnungen zeigten, dass dieser der elektronische Grundzustand des Dimethylcarbens ist.^[423] Die angeregten 3s und 3p Zustände korrelieren mit einem angeregten Zustand der Produkte. Wie Abb. 6.15 zu entnehmen ist, kreuzen sich die Zustände. Dies erfolgt wahrscheinlich bei verlängertem C-C Bindungsabstand. *Negru et al.* zeigten, dass die gemessene Translationsenergieverteilung des abstrahierten Methylfragments zu Dimethylcarben als Gegenfragment gehört. Dies weist auf eine direkte Dissoziation entlang der Koordinate hin, welche den angeregten 3p Zustand mit dem 1A Grundzustand des Dimethylcarbens verbindet und unterstützt somit den vorgeschlagenen Mechanismus.

Aus obigen Überlegungen wird daher folgender Mechanismus für die Photodissoziation des *t*-Butylradikals vorgeschlagen:

Nachdem das Radikal in den 3p Zustand angeregt wurde, kommt es zu einer schnellen konischen Durchschneidung mit dem Valenzzustand, welche zu einem direkten C-C Bindungsbruch und der Bildung von Methyl und Dimethylcarben führt. Bei verlängertem C-C Bindungsabstand durchschneidet der Valenzzustand die Potentialhyperfläche des elektronischen Grundzustands, was es einem Teil der Radikale erlaubt, in den elektronischen Grundzustand zurückzukehren. Dort dissoziieren diese in einem statistischen Prozess und generieren Wasserstoffatome mit niedriger Translationsenergie. Um die anisotropen Wasserstoffatome mit hoher kinetischer Energie zu erklären, ist eine weitere dissoziative Koordinate notwendig, welche einer C-H Dissoziation entspricht (vgl. Abb. 6.15 linke Seite). Die Verlängerung der C-H Bindung im *t*-Butylradikal korreliert dabei erneut nicht mit dem elektronischen Grundzustand der Dissoziationsprodukte. Für die direkte Dissoziation ist die Notwendigkeit einer Interaktion mit einem weiteren (σ_{CH}) Valenzzustand vorstellbar. Ein Indiz für eine derartige Rydberg-Valenz-Wechselwirkung ist in der systematischen Abnahme von $\langle f_T \rangle$ mit der Zunahme der Anregungsenergie zu sehen. Diese weist auf eine weniger effiziente Kopplung zwischen Rydberg- und Valenzzustand bei hohen Anregungsenergien hin. Der Grund hierfür ist möglicherweise in der für die Interaktion notwendigen Geometrieänderung zu sehen. Diese führt dazu, dass ein größerer Anteil der Überschussenergie in die interne Energie des Produkts, statt in dessen Translation fließt.

Im Vergleich der gemessenen Translationsenergieverteilung der langsamen Wasserstoffatome nach Anregung des *t*-Butylradikals in den 3s bzw. 3p Zustand, ist dieser für die Anregung in den 3s Zustand deutlich schwächer ausgeprägt. Dies kann in dem vorgestellten Modell des Dissoziationsmechanismus leicht erklärt werden. Die langsamen Wasserstoffatome benötigen eine anfängliche Rydberg-Valenz-Wechselwirkung und müssen sich auf der repulsiven C-C Koordinate bewegen. Mit sinkender Anregungsenergie koppelt der angeregte Zustand immer schlechter mit dem Valenzzustand und die schnellen H-Atome

dominieren die Translationsenergieverteilung. Somit würde man erwarten, dass der Anteil langsamer H-Atome in der Translationsenergieverteilung bei einer Anregungswellenlänge oberhalb von 324 nm ($369 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, also ca. $\Delta H_R(0\text{K})$ von T2) verschwindet. Damit könnte die zunehmende Dissoziationsrate mit zunehmender Anregungswellenlänge erklärt werden, welche in früheren Photofragment-Dopplereperimenten beobachtet wurde.^[232] Wie in Tab. 6.2 zu erkennen ist, ändert sich das Verhältnis zwischen langsamen und schnellen H-Atomen nur wenig und die langsamen H-Atome sind selbst bei Anregung mit 347 nm noch erkennbar. Allerdings kann die Pyrolyse zu einer signifikanten Schwingungsanregung im Radikal (> 0.1 eV) führen, wodurch die Energie zur Verfügung steht, welche zum Erreichen des Dissoziationskanals notwendig ist.

In diesem Modell kann ebenfalls die stärker ausgeprägte Abnahme von $\langle f_T \rangle_s$ bei zunehmender Anregungsenergie erklärt werden. Dabei führt die Anregung in die 3p bzw. 3d Rydbergzustände zur Verzerrung der Geometrie, welche sich in einer schlechteren Kopplung mit dem Valenzzustand äußert. Als Folge sinkt $\langle f_T \rangle_s$.

Nun soll das erläuterte Modell auch auf die Photodissoziation des Ethyl- und des *i*-Propylradikals angewendet werden. Der C-C Bindungsbruch führt im Ethylradikal zur Bildung des Methylens, einem Carben mit Triplett-Grundzustand.^[435,436] Für das *i*-Propylradikal bildet sich beim Bruch der C-C Bindung das Methylcarben (HC-CH₃). Rechnungen zeigen, dass der elektronische Grundzustand dieses Carbens ebenfalls ein Triplett ist, wobei allerdings nur ein sehr kleiner energetischer Unterschied zwischen Singulett und Triplett existiert.^[437] Das Methylcarben konnte bisher noch nicht in diesem Kontext experimentell untersucht werden, da die Isomerisierungsbarriere zum Ethen sehr niedrig ist. Nach Abb. 6.15 (rechte Seite), korreliert der Triplett-Grundzustand des Carbens mit dem elektronischen Grundzustand des Radikals. Ein Valenzzustand, welcher mit dem geschlossenschaligen Singulett-Carben korreliert, wird dennoch die Potentialhyperfläche schneiden, welche den 3s Rydbergzustand mit energetisch höher liegenden Produktzuständen sowie den elektronischen Grundzustand des Radikals mit dem offenschaligen Singulett-Produkt verbindet. Somit kann dieser Dissoziationskanal, welcher in dem oben diskutierten Modell ebenfalls zur Generierung der H-Atome mit niedriger Translationsenergie führt, grundsätzlich auch aus dem 3s Zustand des Ethyl- und *i*-Propylradikals erreicht werden. Einen weiteren Hinweis auf die Richtigkeit des Dissoziationsmodells kann der Methylverlust des *i*-Propylradikals geben. Dieser wurde allerdings noch nicht experimentell beobachtet.

Da die Reaktionsenthalpie für den Carben + Methyl Dissoziationskanal im *i*-Propylenergetisch höher als im *t*-Butylradikal und das Potential entlang der C-C Koordinate folglich flacher ist, wird ein größerer Anteil der angeregten Moleküle in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Verhältnis zwischen langsamen und schnellen Wasserstoffatomen, welche im Ethyl- und *i*-Propylradikal beobachtet wurden. Ein Übergang in den elektronischen Grundzustand

bei verlängertem C-C Bindungsabstand könnte ebenfalls zu einer eingeschränkten Umverteilung der Schwingungsenergie führen und damit die beobachtete Seitenselektivität in der Dissoziation der isotopenmarkierten Radikale erklären.

Der Wasserstoffatomverlust im Ethylradikal wurde bisher mit einem Dissoziationskanal in Verbindung gebracht, welcher über einen verbrückten Übergangszustand mit C_{2v} -Symmetrie erfolgt und sich schnell aus dem angeregten 3s Zustand bildet. Da diese nicht-klassische, verbrückte Struktur als energetisches Minimum des Ethyl-Kations bestimmt wurde,^[426] kann diese Geometrie auch für den Rydbergzustand des neutralen Radikals, wie durch Rechnungen belegt,^[371] angenommen werden. Allerdings ist mit dem verbrückten Isomer, welches eine einfache Wasserstoffatommigration erlaubt, die in den Experimenten beobachtete Regioselektivität schwierig zu erklären. Des Weiteren ist keine derartige Struktur für das *i*-Propylradikal bekannt. Da die Ähnlichkeiten in der Translationsenergieverteilungen der Wasserstoffatome auf einen ähnlichen Mechanismus schließen lassen, kann eine Kopplung des anfänglich angeregten Rydbergzustands mit Valenzzuständen eine mögliche Erklärung für die Photodissoziation aller drei Alkylradikale darstellen. Um das entwickelte Reaktionsmodell zu bestätigen, sind jedoch umfassende theoretische Studien notwendig, welche Valenzzustände für die Dynamik explizit mitbehandeln.

7. Methyliodid

7.1. Motivation und Kenntnisstand

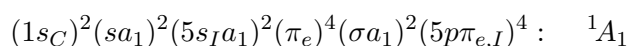
In Kohlenwasserstoffradikalen ist neben dem Wasserstoffatom- auch der Methylverlust eine energetisch oftmals mögliche Reaktion.^[28] Um diese in VMI-Experimenten untersuchen zu können, soll die Apparatur mittels der gut bekannte Photodissoziation des Methyliodids kalibriert werden. Des Weiteren eignet sich das Molekül durch seine gute Absorption bei 266 nm hervorragend, um die neu aufgebaute Photolysequelle zu testen. Eine pyrolytische Radikalerzeugung ist ebenfalls möglich. Dabei sollen photolytisch und pyrolytisch generierte Radikale verglichen werden.

Die Photodissoziation von Methyliodid, $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$, ist der Prototyp für die Untersuchung der molekularen Photodissoziationsdynamik. Kein anderes Molekül wurde so detailliert untersucht. Jede neue Photodissoziationstechnik, sei es experimentell oder theoretisch, wurde relativ früh auf diese Reaktion angewendet.^[438] Im Folgenden werden die wichtigsten Experimente an Methyliodid diskutiert, wobei kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird.

UV-Absorption

Das erste UV Absorptionsspektrum wurde bereits 1925 von *Hantzsch* in Lösung aufgenommen.^[439] Dabei wurde eine breitbandige Absorption zwischen ca. 25 000 - 45 000 cm^{-1} beobachtet. Quantitative Experimente wurden zunächst in Lösung^[440] und ab 1929 auch in der Gasphase unter verbesserten experimentellen Bedingungen durchgeführt.^[441,442] Der strukturlose Verlauf der Absorptionsbande wurde dabei auf einen dissoziativen Zustand zurückgeführt, welcher zu atomarem Iod und Methyl führt. Die Absorptionsbande wird als *A*-Bande bezeichnet. *Porret* und *Goodeve* erklärten den Verlauf der UV-Absorption mit dem Beitrag zweier elektronischer Zustände, welche im selben Bereich absorbieren.^[443,444] Dabei veranschaulichten sie die experimentellen Beobachtungen anhand eines pseudo-zweiatomaren Modells.

Die Anregung von Methyliodid im UV-Bereich führt zu elektronisch angeregten Iodatomen im oberen Spin-Bahn-Zustand I^* ($^2\text{P}_{1/2}$) und Methylradikalen im elektronischen Grundzustand. CH_3I liegt in C_{3v} -Symmetrie vor und besitzt folgende Elektronenkonfiguration:^[445]



wobei sich die Indizes C auf das Kohlenstoffatom, I auf das Iodatome und a_1 bzw. e auf die C_{3v} -Symmetrie beziehen. Die C-I Bindung erfolgt hauptsächlich über das σ -Orbital ($(\sigma a_1)^2$), wird aber noch gering durch das s-Orbital ($(s a_1)^2$) beeinflusst. Das π -Orbital ($(\pi e)^4$) hat den größten Einfluss auf die C-H Bindung, wobei auch das s-Orbital ($(s a_1)^2$) und das σ -Orbital ($(\sigma a_1)^2$) einen geringen Einfluss auf die Bindung haben. Sowohl $(5s_I a_1)$ als auch $(5p\pi_{e,I})$ können als Atomorbitale angenähert werden. Dabei ist das $(5p\pi_{e,I})$ das höchst besetzte Orbital und hauptsächlich am Iodatome lokalisiert.

Mulliken ordnete der Anregung der A-Bande einem Übergang aus dem elektronischen Grundzustand N in einen angeregten Zustand Q zu.^[446,447] Dies entspricht einer $\sigma^* \leftarrow n$ Anregung eines Elektrons in ein antibindendes Orbital der C-I Bindung, welche zu einer vollständigen und direkten Photodissoziation führt. Ferner zeigte *Mulliken*, dass der angeregte Q Zustand aus zwei Zuständen mit 3E - und 1E -Symmetrie aufgebaut ist. Aufgrund der Spin-Bahn Kopplung spalten diese weiter auf und werden als 3Q_2 , 3Q_1 , $^3Q_0^-$, $^3Q_0^+$ und 1Q bezeichnet.^[446,448,449] Die Indizes + und - beziehen sich auf die Spiegelung der elektronischen und Spinkoordinaten an einer Ebene, welche die Hauptachse enthält.^[450]

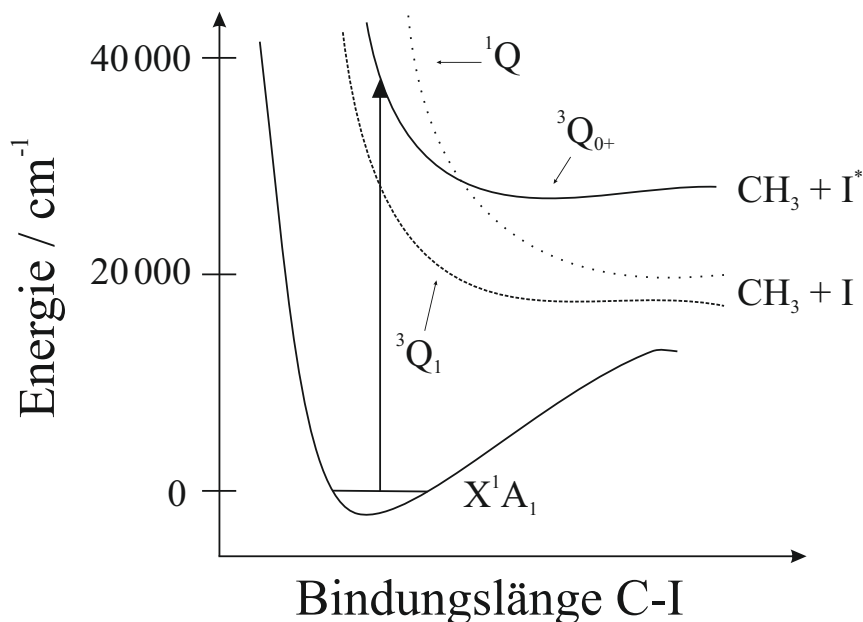


Abbildung 7.1.: Das Schema zeigt Schnitte durch die Potentialhyperflächen entlang der C-I Koordinate, welche an der Photodissoziation von CH_3I aus der A-Bande beteiligt sind. Abb. nach^[71]

Nur die Zustände ${}^3Q_{0+}$, 3Q_1 und 1Q sind durch Dipolanregung aus dem Grundzustand erreichbar. Dabei ist das Übergangsdipolmoment bei Anregung in den 3Q_1 und 1Q Zustand senkrecht zur C-I Achse orientiert und führt nach der Dissoziation zu Iod-Atomen im Grundzustand I (${}^2P_{3/2}$) und Methylfragmenten (CH_3). Der ${}^3Q_{0+}$ Zustand besitzt ein Übergangsdipolmoment parallel zur Hauptachse und führt zu elektronisch angeregtem Iod I^* (${}^2P_{1/2}$) und Methylfragmenten (CH_3^*)¹ im elektronischen Grundzustand. Der Hauptteil der Absorption im UV-Bereich erfolgt durch Anregung in den ${}^3Q_{0+}$ Zustand, welcher energetisch niedriger als der 1Q Zustand liegt.^[443,444] Daraus folgt, dass sich die Potentialkurven von ${}^3Q_{0+}$ und 1Q kreuzen müssen. Diese konische Durchschneidung wurde von *Yabushita* und *Morokuma* berechnet.^[451] Abb. 7.1 zeigt ein Schema der Potentialhyperflächen, die an der CH_3I Dissoziation aus der A-Bande beteiligt sind. Mittels magnetisch induziertem Zirkulardichroismus (MCD)^[452,453] konnten die Beiträge einzelner elektronischer Zustände direkt nachgewiesen werden.^[454] Dabei trägt der ${}^3Q_{0+}$ Zustand 78 %, der 1Q Zustand ca. 21 % und der 3Q_1 Zustand 1 % zur gesamten Absorption bei.

Photodissoziationsdynamik

Die Photodissoziation des Methyliodids erfolgt hauptsächlich unter Bildung von I^* , nur ein kleiner Anteil des Iods wird im Grundzustand gebildet. Diese bei der Photolyse von Methyliodid entstehende Besetzungsinversion wurde zum Bau des ersten chemischen Lasers verwendet.^[455] Dabei ist der Übergang $\text{I} ({}^2P_{3/2}) \leftarrow \text{I}^* ({}^2P_{1/2})$ nur über ein magnetisches Dipolmoment möglich, weshalb eine große Lebensdauer für I^* von 145 ± 40 ms beobachtet wurde.^[456] Der angeregte Zustand liegt 7603.15 cm^{-1} über dem Grundzustand,^[457] was einer emittierten Wellenlänge von 1351 nm entspricht. Chemische Laser zählen auch heute noch zu den leistungsstärksten überhaupt und werden für Fusionsexperimente und zur Entwicklung von Lasern eingesetzt, welche im Röntgenbereich emittieren.^[458,459] So erreicht der Iod-Laser *Asterix IV*, eine Eigenentwicklung des Max-Planck-Instituts für Quantenoptik in Garching, eine Pulsenergie von bis zu 1 kJ bei einer Pulsdauer von 450 ps und Spitzenleistungen im Terrawatt-Bereich ($> 10^{12} \text{ W/cm}^2$).^[459]

Die Photodissoziationsdynamik des Methyliodids zählt zu den am schnellsten ablaufenden Dissoziationen, die bekannt sind. Diese wurde in mehreren Studien untersucht,^[460–465] wobei *Nalda et al.* mittels VMI eine Dissoziationszeit von 80 ± 20 fs bestimmten.^[466]

Um ein umfassendes Verständnis der ablaufenden Reaktion zu erhalten, wurden ebenfalls die aus der Photodissoziation entstehenden Produkte spektroskopiert. Dabei können die Experimente anhand des detektierten Produkts (I oder CH_3) unterschieden werden.

¹Zur besseren Unterscheidung werden im Folgenden Methylfragmente als CH_3^* bezeichnet, deren Gegenfragmente Iod im elektronisch angeregten Zustand ist.

Detektion von I

Riley und *Wilson* gelangen erste Experimente mittels Photofragment-Translationspektroskopie.^[467] Es wurden sowohl das angeregte I^* als auch I im Grundzustand beobachtet, wobei die Signalintensität von I^* ca. 3.5 mal höher war. Nur etwa 12 % der Überschussenergie fließen in die interne Energie des entstehenden Methylfragments. Der Großteil wird als Translationsenergie freigesetzt.

Die schnelle Dissoziation von CH_3I hat zur Konsequenz, dass nach Anregung keine vollständige Rotationsperiode vor der Dissoziation abläuft, weshalb eine anisotrope Winkelverteilung der Produkte zu erwarten ist. Diese wurde in mehreren Experimenten untersucht, wobei sowohl für I^* als auch I ein Anisotropieparameter von $\beta = 1.8 - 1.95$ bestimmt wurde.^[460-462,468] Dies ist insofern erstaunlich, als dass für einen derartig großen β Wert für beide Kanäle ein paralleles Übergangsdipolmoment entlang der C-I Bindung vorliegen muss. Daraus folgt, dass die Anregung in ${}^3Q_{0+}$ durch die konische Durchschneidung der einzige Ursprung für die Bildung von I im Grundzustand sein kann, da das Übergangsdipolmoment in 1Q senkrecht zur C-I Achse orientiert ist. Allerdings ist dieses Ergebnis im Widerspruch zu den Experimenten von *Gedanken* und *Rowe*, welche auf einen signifikanten Beitrag des 1Q Zustands schlossen.^[454] Dieser würde die beobachtete Anisotropie vermindern, da der Beitrag des senkrecht zur Hauptachse stehenden Übergangsdipolmoments im 1Q Zustand berücksichtigt werden müsste. VMI-Experimente relativierten die Ergebnisse von *Gedanken* und *Rowe*.^[71] So wurde gezeigt, dass die durchgeführten MCD Experimente den 1Q Zustand um den Faktor von etwa 20 überschätzten.²

Auch das Verhältnis zwischen gebildetem I^* und I für verschiedene Anregungswellenlängen bzw. dem deuterierten Isomer wurde in früheren Arbeiten untersucht und ergab kein stimmiges Bild.^[461,462,467,469-473] Allerdings zeigten *Loo et al.*, dass das Verhältnis von I^* zu I von der Schwingungsanregung (ν_2) abhängig ist, weshalb die thermische Anregung des Methyliodids einen Einfluss auf das Produktverhältnis hat.^[468] Bei einer Anregung mit 266 nm gilt ein Verhältnis von $I^*/I = 1.37 \pm 0.08$ als gesichert.

Weiteres Interesse zog die Schwingungsverteilung des Methyliodids während der Dissoziation auf sich. Das bei der Dissoziation entstandene CH_3 liegt nach erfolgter Dissoziation planar vor, während es im CH_3I gewinkelt ist (C_{3v} -Symmetrie). Eine grundlegende Fragestellung, welche den Anlass zu verschiedensten Experimenten gab, ist, ob zuerst die C-I Bindung bricht und das entstehende Methylfragment danach die planare Geometrie annimmt, oder ob der Prozess umgekehrt von statten geht.^[35] Molekularstrahl-experimente von *Sparks et al.* zeigten bei einer Anregung mit 266 nm eine Inversion der CH_3 -Biegeschwingung (ν_2) für I^* bei $v = 1$ und eine Inversion bei $v = 3 - 4$ für I.^[474]

²Wobei in den VMI-Experimenten nicht I^* und I, sondern CH_3^* und CH_3 detektiert wurden.

Experimente in Strömungszellen in denen die IR-Fluoreszenz gemessen wurde, bestätigten die Inversion der ν_2 -Mode für Anregungen mit 248 nm bzw. 266 nm.^[469,475] Dabei wurden keine weiteren an der Dissoziation beteiligten Moden beobachtet.

Detektion von CH₃

Experimente, in denen das in der Photodissoziation entstandene CH₃ spezifisch nachgewiesen wurde, stellten die Inversion der Biegeschwingung in Frage. In ersten Experimenten wurde die Dissoziation bei 266 nm ausgeführt und das gebildete Methylfragment mittels [2 + 1] REMPI quantenzustandspezifisch per Photofragment-Dopplertechnik identifiziert. Aus der zustandsspezifischen Ionisation und der Korrelation mit der Fragmentgeschwindigkeit konnte die auf Rotationen und Schwingungen übertragene Energie spezifisch für I bzw. I* bestimmt werden. *Loo et al.* bestimmten somit das Verzweigungsverhältnis von I*/I in Abhängigkeit der Schwingungsquantenzahl ν in der Biegeschwingung des Methylfragments.^[468] Eine Inversion der Schwingungsverteilung ν_2 , wie von *Sparks et al.* beobachtet, wurde dabei nicht festgestellt.^[476] Ähnliche Resultate erhielten *Black* und *Powis* in ihren Experimenten.^[477] Auch erste Imaging Experimente zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Loo et al.*^[478–480] Die nicht-Inversion der Biegeschwingung wurde durch Messung der IR-Absorption von CH₃, welches mittels Photodissoziation bei 248 nm erzeugt wurde, in einer Multi-Pass-Zelle bestätigt.^[481,482]

In folgenden Experimenten wurde die Aktivität zusätzlicher Freiheitsgrade in der Dissoziation von Methyliodid beobachtet. In REMPI-^[476,477,480,483], IR-Absorptions-^[481,482] und Imaging-Experimenten^[479] an CH₃ bzw. dem deuteriertem Isomer konnten Hinweise auf eine Rotationsanregung des Methylfragments durch die Dissoziation gefunden werden. Diese wurde mittels REMPI bzw. Imaging auf 120 K,^[476,479] mittels CARS-Spektren auf 230 K bestimmt.^[484] Weitere Experimente stellten fest, dass die symmetrische C-H Streckschwingung ν_1 ebenfalls während der Dissoziation angeregt wird. Dies wurde in REMPI-,^[476,479,480,483,485] und Kontinuum-Resonanz-Raman-Experimenten (CRR) bestätigt.^[486–488] Auch die asymmetrische H₃C-I Biegeschwingung ν_6 wurde in ZEKE-Experimenten beobachtet.^[489] Dabei wurde ein dissoziativer Zustand resonant mit einem Photon angeregt und CH₃I durch ein weiteres Photon ionisiert. Auf diese Weise wird die Dynamik des Übergangszustands entlang der dissoziativen Koordinate vor dem Bindungsbruch auf das ionische Produkt projiziert. Die asymmetrische H₃C-I Biegeschwingung ist ebenfalls an der Dissoziation des Methyliodids beteiligt und spielt für die Rotationsanregung des Methylfragments während der Dissoziation eine wichtige Rolle.

Theoretische Untersuchungen

Sowohl die Potentialhyperfläche als auch die Dynamik der angeregten Zustände ist Gegenstand einiger theoretischer Studien. *Shapiro* und *Bersohn* ermittelten ein empirisches Potential, welches dem Verlauf der $^3Q_{0+}$ -Absorption angepasst ist und Methyliodid als pseudo-dreiatomiges kollineares Molekül H_3-C-I behandelt.^[490] Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Photofragment- und Emissionsexperimenten bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm,^[474,475] versagt aber bei Photofragmentexperimenten bei einer Anregungswellenlänge von 248 nm.^[461,462] Eine Verbesserung der empirischen Flächen gelang *Guo* und *Schatz* unter Einbezug weiterer experimenteller Daten bei einer Dissoziationswellenlänge von 248 nm.^[473] *Ab initio* Berechnungen der Potentialhyperflächen wurden von *Tadjeddine* sowie von *Yabushita* und *Morokuma* durchgeführt.^[451,491,492] Letztere berücksichtigen in einer sechsdimensionalen, diabatischen, *ab initio* Potentialfläche sowohl von der C_{3v} -Symmetrie vorgegebene als auch weitere Freiheitsgrade. Darunter die C_s -Geometrie, welche auftritt, wenn die Entartung der H-Atome aufgehoben wird.

Die Dynamik wurde von *Hammerich et al.* mit fünf aktiven Moden^[493] bzw. von *Amatsatsu et al.* durch Trajektorienrechnungen auf sechs^[492] bzw. neun^[494] dimensional *ab initio* Potentialhyperflächen bestimmt. Vor allem letztere sind in hervorragender Übereinstimmung mit den durchgeführten Experimenten.

7.2. Resultate aus zwei-Farben Experimenten

7.2.1. [2 + 1] REMPI und Massenspektren

Die Experimente an CH_3I wurden mit 5000 V am *Repeller*, 3471 V am *Extraktor* und 1780 V am Detektor durchgeführt. Als Trägergas wurde Helium (1.4 bar) verwendet. Die Photodissoziation erfolgte mit 266 nm (0.5 mJ) und führt zur Bildung von Methylfragmenten und atomarem Iod. Die Methylfragmente ($\text{CH}_3(\nu = 0)$) wurden mittels [2 + 1] REMPI über den $3p(^2A_2'') \leftarrow 2p(^2A_2'')$ Übergang mit 333.45 nm (12 mJ) ionisiert.

Um eine möglichst hohe Ionisationseffizienz zu gewährleisten, wurde zunächst die Wellenlänge des Ionisationslasers gescannt. Der 0_0^0 Übergang des Methylfragments bei 333.45 nm wurde durch zwei Photonen angeregt.^[476] Ein weiteres Photon ionisiert das angeregte Methylfragment. Der Ionisationslaser wurde mit einer 200 mm Sammellinse auf den Molekularstrahl fokussiert, wobei der Fokus etwa 2 cm vor dem Molekularstrahl lag. Diese *leichte* Fokussierung erlaubte das beste Zweifarben-Signal. Ein aufgenommenes Wellenlängenspektrum ist in Abb. 7.2 dargestellt.

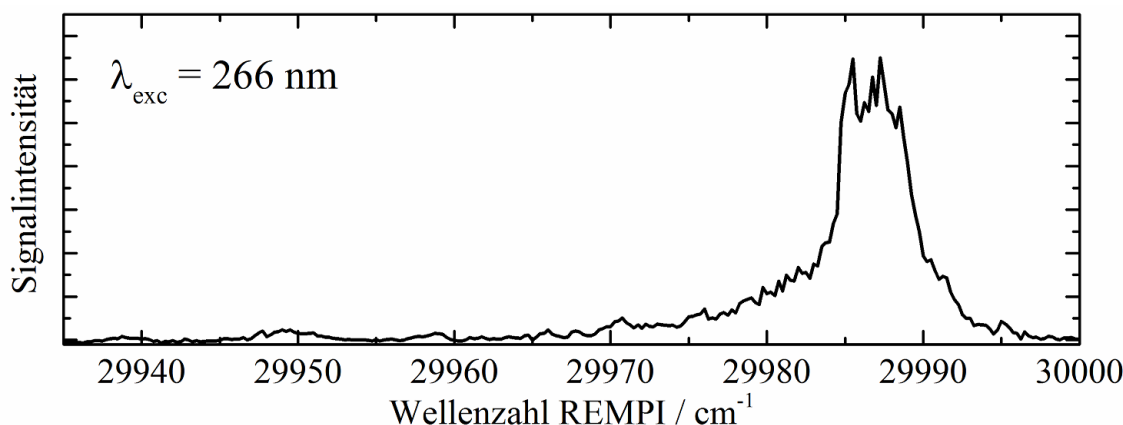


Abbildung 7.2.: Die Abbildung zeigt einen Wellenlängenscan des Ionisationslasers um den 0_0^0 Übergang des Methylfragments, welches bei einer Dissoziationswellenlänge von 266 nm aus Methyliodid generiert wurde.

Das Methylsignal erreicht dabei das Maximum bei 29987 cm^{-1} und hat eine Halbwertsbreite von ca. 6 cm^{-1} . Beides ist in qualitativ guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Loo et al.*^[476] Allerdings konnte die dort beobachtete Rotationsstruktur des S-Zweigs nicht reproduziert werden. Der Grund hierfür ist in einer Sättigung der 0_0^0 -Bande zu sehen, welche ebenfalls von *Loo et al.* beschrieben wurde.

Im Anschluss wurden Massenspektren mit aus- bzw. eingeschaltetem Dissoziationslaser aufgenommen. Diese sind in Abb. 7.3 dargestellt. In den Massenspektren ist ein Signal bei $m/z = 142$, welches Methyliodid entspricht und ein Signal bei $m/z = 15$, welches Methyl entspricht, zu sehen. Dabei ist ersichtlich, dass bei einer leichten Defokussierung

des Ionisationslasers kein Methylsignal ohne den Anregungslaser beobachtet werden kann. Das im nachfolgenden VMI-Experiment aufgenommene Methylsignal stammt demnach ausschließlich aus der Photodissoziation von Methyliodid nach Anregung mit 266 nm.

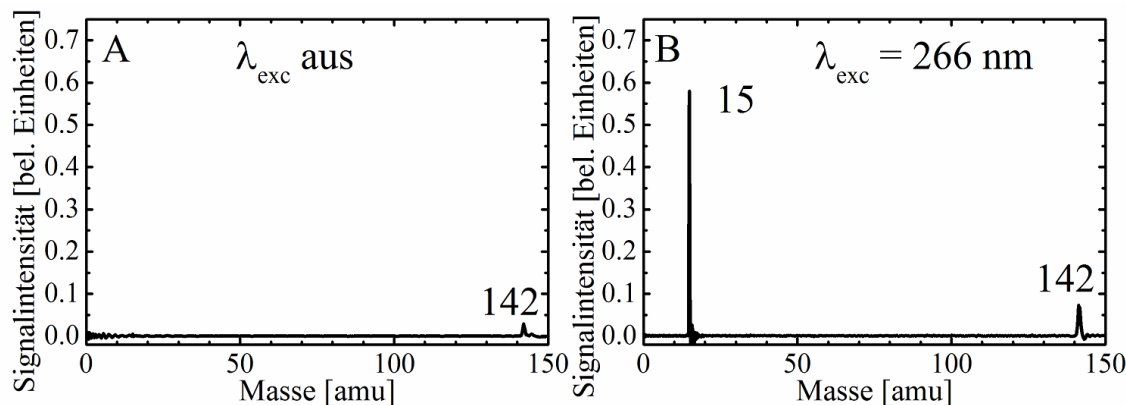


Abbildung 7.3.: In der Abbildung sind Massenspektren von Methyliodid mit ausgeschaltetem (A) und eingeschaltetem Dissoziationslaser (B) dargestellt. Die Ionisation erfolgte über ein $[2 + 1]$ REMPI bei $29\,987\text{ cm}^{-1}$.

7.2.2. Analyse der Velocity-Map-Images

Die VMI-Experimente wurden mit einer Spannung von 5000 V am *Repeller* und 3471 V am *Extraktor* durchgeführt, für die sich ein symmetrischstes CH_3 -Image ergab. Ein aufgenommenes Image sowie die daraus erhaltene Translationsenergieverteilung sind in Abb. 7.4 dargestellt. Im Image sind drei Signalbeiträge zu erkennen. Das isotrope Signal in der Bildmitte stammt dabei aus der Photodissoziation von Methyliodid-Clustern und wird im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.^[71] Die helleren anisotropen Halbmonde entsprechen Methylfragmenten (CH_3^*), welche angeregtes Iod I^* als Gegenfragment haben. Außen ist ein deutlich schärferes anisotropes Kreisfragment zu sehen, welches Methylfragmenten (CH_3) mit Iodatomen im Grundzustand als Gegenfragment entspricht.

In der Translationsenergieverteilung des Images sind zwei Signalmaxima bei Energien von 1.15 eV und 1.99 eV zu erkennen. Diese entsprechen CH_3^* bzw. CH_3 , was aus der folgenden Energieanalyse ersichtlich wird. Die Bindungsdissoziationsenergie von Methyliodid beträgt $234.6 \pm 0.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.^[495] Bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm ($449.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) steht folglich eine Überschussenergie von $E_{exc} = 215.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ zur Verfügung. Somit erhalten Methylfragmente (CH_3), welche Iodatome im elektronischen Grundzustand als Gegenfragment haben, eine kinetische Energie von $E_T(\text{CH}_3) = \frac{m_{\text{I}}}{m_{(\text{CH}_3\text{I})}} E_{exc} = 192.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (1.99 eV). Für Photodissoziationsprozesse in denen I^* entsteht, muss die Überschussenergie um den Energieunterschied $E(\text{I}^*) - E(\text{I}) = 90.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ vermindert werden, woraus sich eine Überschussenergie von $E_{exc}^* = 124.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ergibt. Folglich entspricht die kinetische Energie dieser Methylfragmente $E_T(\text{CH}_3^*) = 111.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (1.15 eV).

Die Translationsenergieverteilung der abstrahierten Methylfragmente (Abb. 7.4 rechts) wurde auf die Resultate aus VMI-Experimenten von *Eppink* und *Parker* kalibriert.^[438] Dabei ergeben sich für die Umrechnung der Pixel- in die Energieverteilung folgende neuen Kalibrierparameter: Referenzpixel 200, Referenzgeschwindigkeit $3047 \frac{m}{s}$, Masse 15 amu. Die von *Eppink* und *Parker* aufgenommene Translationsenergieverteilung ist etwas schmaler als die in dieser Arbeit abgebildete Translationsenergieverteilung. Jedoch lässt sich das Signalmaximum eindeutig zuordnen, weshalb sich das aufgenommene Image als Kalibrierexperiment eignet.

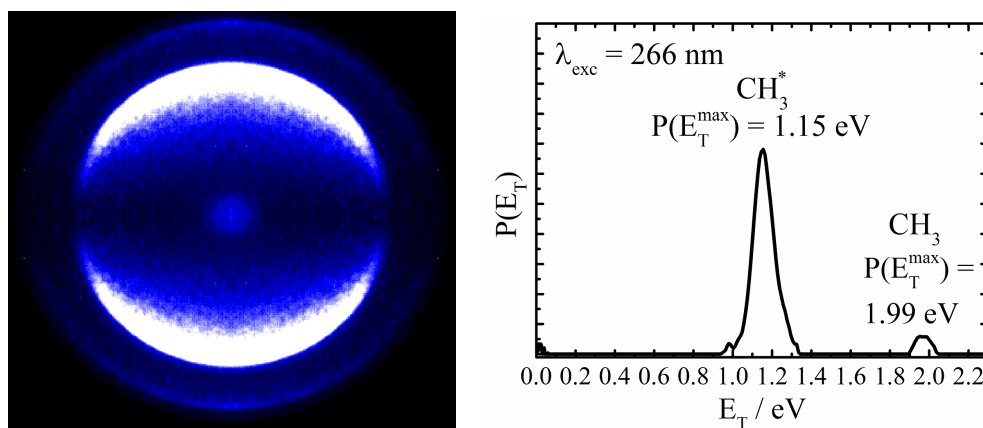


Abbildung 7.4.: Die Abbildung zeigt das aufgenommenen Image (links) sowie die Translationsenergieverteilung (rechts) der mit 266 nm abstrahierten Methylfragmente von Methyliodid. Im aufgenommenen Image (links) ist das äußere Signal nur schwach zu erkennen.

Das Verzweungsverhältnis I^*/I sowie die Quantenausbeute von I^* , Φ^* , waren in der Vergangenheit Gegenstand einer Vielzahl von Studien.^[71,467,471,476,496–499] Allerdings kommen *Eppink* und *Parker* aufgrund der möglichen Schwingungsanregung von Methyliodid zu dem Schluss, dass die Bestimmung der Quantenausbeute von I^* über Methylimages ungenau ist.^[71] Dennoch soll Φ^* an dieser Stelle bestimmt und mit Ergebnissen aus früheren Arbeiten verglichen werden. Bei einer Photodissoziation mit 266 nm wurden Werte zwischen $\Phi^* = 0.68 - 0.91$ ermittelt. Die Quantenausbeute des angeregten Iodatoms lässt sich wie folgt bestimmen:^[71]

$$\Phi^* = \frac{(N^*/N)}{1 + (N^*/N)} \quad (7.2.1)$$

Dabei entspricht N^* dem Anteil der Methylfragmente (CH_3^*), welche I^* als Gegenfragment besitzen und N dem Anteil der Methylfragmente (CH_3), welche I als Gegenfragment besitzen. Aus der Integration der Translationsenergieverteilung in Abb. 7.4 ergibt sich

der Anteil von CH_3^* bzw. CH_3 , woraus eine Quantenausbeute der angeregten Iodatome von $\Phi^* = 0.91$ bestimmt werden kann. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der aus TOF-Experimenten gewonnenen Quantenausbeute von *Loo et al.* ($\Phi^* = 0.92$) und der Rechnung von *Fairbrother et al.* ($\Phi^* = 0.91$).^[476,499] Allerdings liegt die bestimmte Quantenausbeute deutlich über der von *Eppink* und *Parker* ermittelten Quantenausbeute ($\Phi^* = 0.73$), welche ebenfalls mithilfe von VMI-Experimenten bestimmt wurde.^[71] Diese Diskrepanz lässt sich auf schwingungsangeregtes Methyliodid zurückführen, welches im Molekularstrahl nicht ausreichend gekühlt wurde. Eine bessere Kühlung kann unter anderem durch einen höheren Druck des Trägergases bzw. den Wechsel auf Argon als Trägergas erreicht werden. Allerdings erhöht sich damit die Clusterbildung signifikant. Da in dem durchgeführten Experiment in erster Linie der Kalibrierfaktor für zukünftige Experimente ermittelt werden sollte, wurden das Experiment auf schmale Signalbanden und einen geringen Anteil an Clusterbildung optimiert.

Die Winkelverteilung der detektierten CH_3^* - bzw. CH_3 -Fragmente ist in Abb. 7.5 dargestellt. Sowohl die CH_3^* - als auch die CH_3 -Fragmente sind anisotrop verteilt. Aus der Anisotropieverteilungsfunktion (Glg. 2.1.8) ergeben sich Anisotropieparameter von $\beta = 1.65$ für CH_3^* und $\beta = 2.00$ für CH_3 , welche in guter Übereinstimmung mit der Literatur sind.^[71]

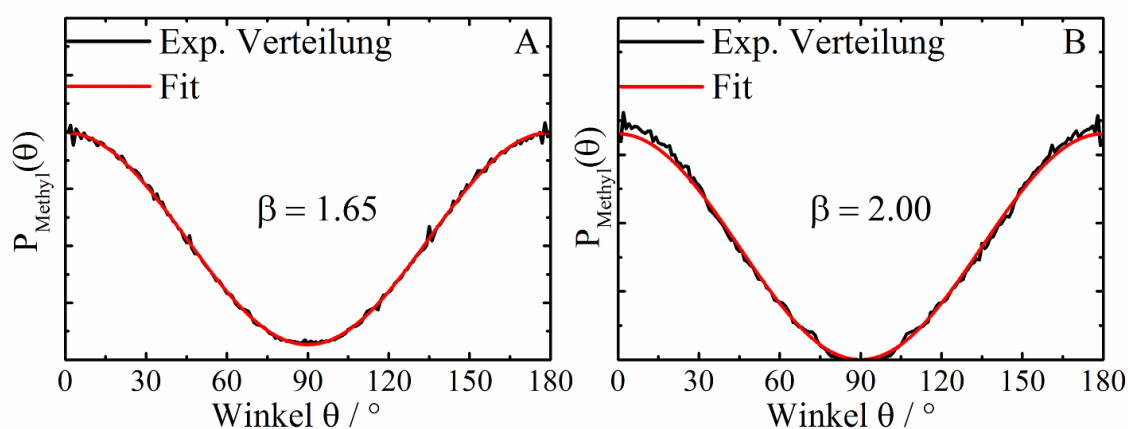


Abbildung 7.5.: Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung der CH_3^* - (A) bzw. CH_3 -Fragmente (B) in schwarz und den Fit an die jeweilige experimentelle Winkelverteilung nach Glg. 2.1.8 in rot.

7.3. Photolyse von CH₃I

Durch die hohe Absorption von Methyliodid bei 266 nm eignet sich das Molekül für einen Test der neu aufgebauten Photolysequelle (vgl. Kap. 3.1.1). Die Photolyse erfolgt dabei in einer Quarzkapillare unmittelbar hinter dem Pulsventil. Dabei entstehen *freie* CH₃ Radikale und Iodatome, welche ihre Überschussenergie durch Stöße mit dem Trägergas abgeben und die Ionisationsregion mit minimaler kinetischer Energie senkrecht zur Molekularstrahlachse erreichen. Für die Photolyse wurde die vierte Harmonische (266 nm) eines Nd:YAG Lasers (*Continuum Surelite SLI-10*) mit einer Leistung von 20 mJ verwendet. Eine optimale Detektionseffizienz wurde erreicht, indem der Ionisationslaser (333.45 nm, 12 mJ) direkt auf den Molekularstrahl fokussiert wurde.

Um den zeitlichen Überlapp zwischen Molekularstrahl und Photolyselaser zu finden, wurde der Photolyselaser in Bezug auf T₀ der Master-Uhr verzögert, während der Molekularstrahl und der Ionisationslaser zeitlich konstant gehalten wurden. Dabei wurde die Signalintensitäten für CH₃ und I aufgezeichnet. Das Ergebnis ist in Abb. 7.6 dargestellt.

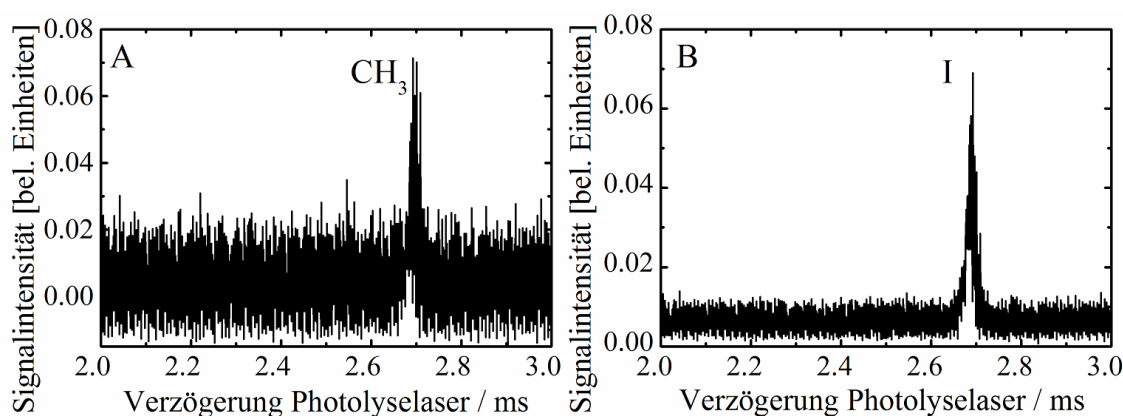


Abbildung 7.6.: In der Abbildung ist die Intensität des CH₃- (A) bzw. I-Signals (B) relativ zur Verzögerung des Photolyselasers gegenüber dem Zeitnullpunkt der Master-Uhr dargestellt.

Nur beim zeitlichen Überlapp zwischen Molekularstrahl und Photolyselaser kann ein Signalanstieg beobachtet werden. Das CH₃-Signal zeigt ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als das I-Signal, da Methyliodid bei der Ionisationswellenlänge (333.45 nm) dissoziiert und die entstehenden Methylfragmente in einem [2 + 1] REMPI Prozess mit 333.45 nm ionisiert werden können. Allerdings lässt sich die optimale Verzögerung des Photolyselasers sehr gut aus dem Iodsignal bestimmen. Im durchgeführten Experiment betrug die optimale Verzögerung T₀ + 2.692676 ms, wobei das Photolysesignal eine Breite von ca. 200 µs besaß. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass jedwede Justage zur Leistungsoptimierung der Verdopplungskristalle am Photolyselaser zu geringen Veränderungen der optimalen Verzögerungszeit führten, da damit die Weglänge durch die Kristalle verändert wurde.

Vom photolysierten Methyliodid wurden ebenfalls Images aufgenommen. Die daraus erhaltenen Translationsenergie- und Winkelverteilung der Methylfragmente sind in Abb. 7.7 dargestellt. Die Translationsenergieverteilung hat ein Maximum nahe 0 eV und ein weiteres bei 1.19 eV (Abb. 7.7 links). Ersteres entspricht den Methylradikalen, welche durch Photolyse erzeugt wurden. Im Molekularstrahl verlieren diese ihre in der Photolyse erhaltene Überschussenergie und haben nur noch eine geringe Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Molekularstrahl. Das zweite Signalmaximum entspricht CH_3 -Fragmenten, welche aus der Photodissoziation von Methyliodid bei der Ionisierungswellenlänge von 333.45 nm ($358.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) entstehen und Iodatome im elektronischen Grundzustand als Gegenfragmente haben. Für diesen Prozess ergibt sich eine Überschussenergie von $E_{exc} = 124.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Somit folgt für die Translationsenergie der Methylfragmente $E_T(\text{CH}_3) = \frac{m_I}{m_{(\text{CH}_3\text{I})}} E_{exc} = 111.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (1.15 eV). Für die Methylfragmente mit I^* als Gegenfragment ergibt sich eine kinetische Energie von $E_T(\text{CH}_3^*) = \frac{m_I}{m_{(\text{CH}_3\text{I})}} E_{exc} = 29.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (0.31 eV).

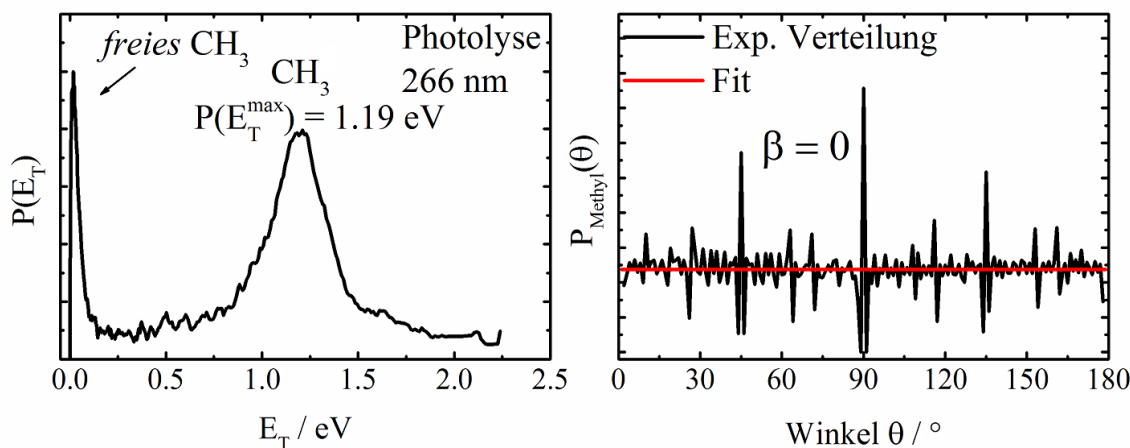


Abbildung 7.7.: Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der Methylfragmente bei eingeschalteter Dissoziation (links) und die Winkelverteilung des freien CH_3 (schwarz) mit Fit nach Glg. 2.1.8 (rot).

Das Maximum des beobachteten Signals liegt 0.04 eV über der berechneten maximalen Überschussenergie des CH_3 -Fragmentkanals. Allerdings liegt diese Abweichung im Rahmen der Messgenauigkeit. Das gesamte Signal der CH_3 -Fragmente ist im Vergleich zur Photodissoziation mit 266 nm (vgl. Kap. 7.2.2) jedoch deutlich verbreitert. Die Anregungswellenlänge (333.45 nm) ist am roten Rand der Absorptionsbande, weshalb der Absorptionsquerschnitt sehr niedrig ist. Das dadurch bedingte schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt zu einer Signalverbreiterung während der Rekonstruktion des Images. Eine ähnlich kinetische Energien der CH_3 -Fragmente (ca. 1.08 eV) wurden von *Rubio-*

Lago et al. für eine Anregung mit 333.45 nm gemessen.^[500] Die Diskrepanz zwischen der dort berichteten und der in dieser Arbeit erhaltenen Translationsenergie kann durch unterschiedliche Temperaturen im Molekularstrahl, aber auch durch Messungenauigkeiten erklärt werden.

Die in Abb. 7.7 rechts dargestellte Winkelverteilung der photolytisch generierten Methylfragment ist isotrop und wurde mit einem Anisotropieparameter von $\beta = 0$ angefitet. Dies ist wenig verwunderlich, da die photolytisch generierten Radikale mehrere 100 μs bis zur Ionisationsregion benötigen und in diesem Zeitraum jegliche Orientierung verloren geht.

7.4. Vergleich pyrolytisch und photolytisch erzeugter freier Radikale

Methyliodid lässt sich schon bei relativ geringen Temperaturen pyrolytisch spalten. Daher eignet es sich besonders gut, um pyrolytisch und photolytisch generierte Radikale zu vergleichen. Der Ionisationslaser (333.45 nm, 12 mJ) wurde in den an dieser Stelle erläuterten Experimenten auf den Molekularstrahl fokussiert, um die Detektionseffizienz zu optimieren. Die Translationsenergieverteilungen aus den aufgenommenen Images sind in Abb. 7.8 dargestellt. Dabei wurde in Abb. 7.8 A die Photodissoziation durch den Ionisationslaser ausgelöst. Des Weiteren ist eine Translationsenergieverteilung zu sehen, bei der zusätzlich die Pyrolyse mit 10 W Leistung betrieben wurde (Abb. 7.8 B). Außerdem ist in Abb. 7.8 C die Translationsenergieverteilung des photolytisch erzeugten Methylfragments aufgetragen.

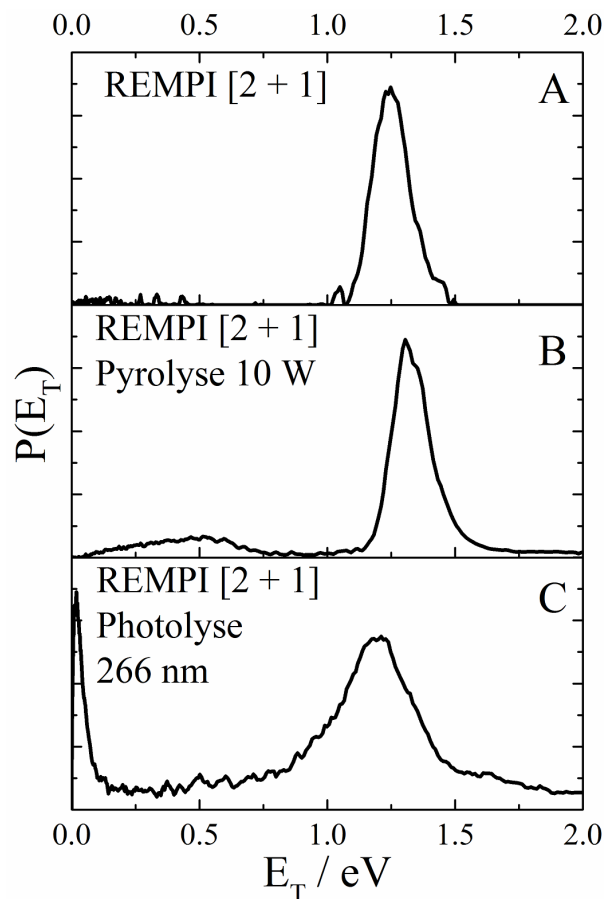


Abbildung 7.8.: In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilung von Methylfragmenten dargestellt, welche durch Photodissoziation bei der Ionisationswellenlänge (333.45 nm) (A), durch Pyrolyse bei 10 W (B) und durch Photolyse mit 266 nm (C) erhalten wurden.

Die Translationsenergieverteilung, welche nur mit dem Ionisationslaser aufgenommen wurde (Abb. 7.8 A), zeigt ein Maximum bei ca. 1.23 eV. Dieses Signal entspricht dem CH₃-Fragment.^[500] Das entstehende CH₃*-Fragment kann nicht beobachtet werden. In früheren VMI-Experimenten von *Rubio-Lago et al.* ist das CH₃*-Signal bei einer Dissoziationswellenlänge von 333.45 nm nur sehr schwach bei ca 0.6 eV zu sehen.^[500]

Bei der Translationsenergieverteilung unter pyrolytischen Bedingungen (Abb. 7.8 B) entsteht ein neues Signal bei ca. 0.5 eV, welches aus der Photodissoziation von rovi-
bronisch stark angeregtem Methyliodid stammt. Bei höheren Pyrolyseleistungen prägt sich dieses Signal immer stärker aus. Translationsenergieverteilungen für Pyrolyseleistungen von 30 W und 50 W werden im Anhang gezeigt (vgl. Anhang A.7). Des Weiteren verschiebt sich das Maximum des CH₃-Signals auf 1.32 eV. Selbst bei diesen milden Pyrolysebedingungen (10W), bei der noch keine *freien* CH₃ Radikale beobachtet werden können, werden etwa 0.1 eV interne Energie im Molekül deponiert.

Die photolytisch erhaltene Translationsenergieverteilung (Abb. 7.8 C) zeigt wie in Kap. 7.3 diskutiert zwei Maxima. Dabei sind vor allem die kalten Methylradikale aus dem Molekularstrahl stark ausgeprägt. Diese sind unter pyrolytischen Bedingungen bei 10 W überhaupt nicht zu sehen. Das Maximum des CH₃ Signals ist im Vergleich zu Abb. 7.8 A um ca. 0.05 eV zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben, was ein Indiz für eine besser Kühlung im Molekularstrahl ist.

Im direkten Vergleich werden durch die Photolyse mehr kalte Radikale als durch die Pyrolyse erzeugt. Allerdings ist die Konversion bei höheren Pyrolyseleistungen (vgl. Anhang A.7) deutlich höher.

7.5. Abschätzung der Temperatur des Molekularstrahls unter Pyrolyse

Im Rahmen des Vergleichs zwischen pyrolytisch und photolytisch generierten Radikalen wurden Images bei verschiedenen Pyrolyseleistungen aufgenommen. Diese zeigten mit steigender Pyrolyseleistung einen zunehmenden Wert für den Anisotropieparameter β von CH_3 . In Abb. 7.9 sind die Winkelverteilungen bei ausgeschalteter Pyrolyse (obere Spur), bei 30 W Pyrolyseleistung (mittlere Spur) und bei 50 W Pyrolyseleistung (untere Spur) dargestellt.

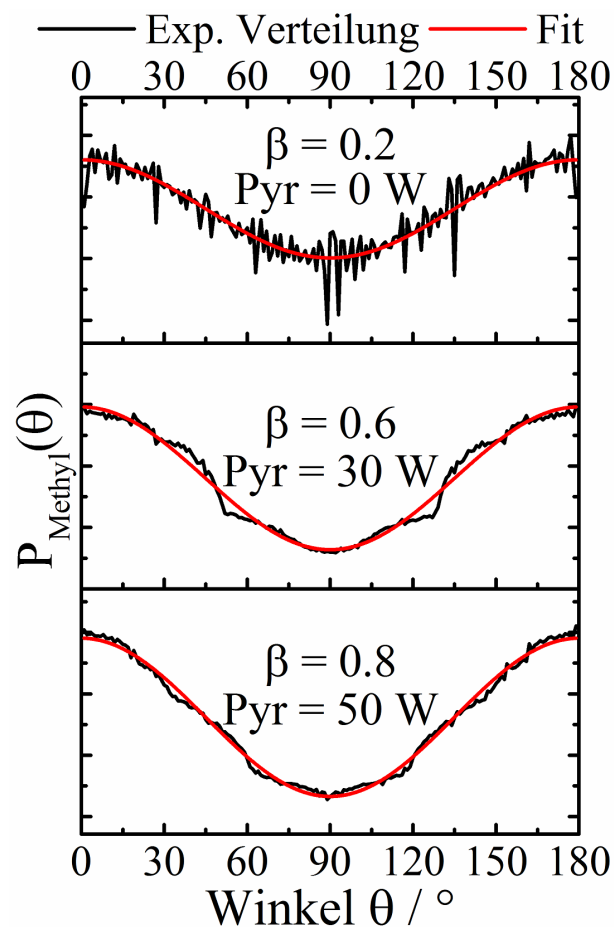


Abbildung 7.9.: Die Abbildung zeigt die experimentellen Winkelverteilungen (schwarz) bei Pyrolyseleistungen von 0 W (obere Spur), 30 W (mittlere Spur) und 50 W (untere Spur). Der Fit an die experimentellen Daten ist in rot dargestellt.

Dabei wurde ein Anisotropieparameter von $\beta = 0.2$ bei ausgeschalteter Pyrolyse, von $\beta = 0.6$ bei 30 W Pyrolyseleistung und von $\beta = 0.8$ bei 50 W Pyrolyseleistung ermittelt. Vergleicht man die Werte für β mit in der Literatur bekannten Anisotropieparametern

von Photodissoziationen des Methyliodids bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen, so entsprechen 30 W Pyrolyse etwa einer Photodissoziation mit 320 nm ($373.8 \frac{kJ}{mol}$) Anregungswellenlänge.^[71] Eine Pyrolyseleistung von 50 W entspricht dem Anisotropieparameter, welcher bei einer Photodissoziation mit ca. 310 nm ($385.8 \frac{kJ}{mol}$) Anregung erhalten wird. Die innere Energie des rovibronisch hoch angeregten Methyliodids entspricht der Differenz aus der abgeleiteten Anregungswellenlänge (320 nm bzw. 310 nm) und der tatsächlich verwendeten Dissoziationswellenlänge (333.45 nm, $358.8 \frac{kJ}{mol}$). Diese entspricht für 30 W Pyrolyseleistung $E_{int,30W} = 15 \frac{kJ}{mol}$ und für 50 W Pyrolyseleistung $E_{int,50W} = 27 \frac{kJ}{mol}$. In der Näherung, dass es sich bei Methyliodid im Molekularstrahl um ein ideales Gas handelt, kann wie folgt von der inneren Energie auf die Temperatur geschlossen werden:^[501]

$$E_{int} = \frac{3}{2} k_B T \quad (7.5.1)$$

wobei k_B der Boltzmannkonstante und T der Temperatur entspricht. Damit ergibt sich für Pyrolyseleistungen von 30 W eine effektive Molekularstrahltemperatur von 240 K. Eine Pyrolyseleistung von 50 W entspricht einer Molekularstrahltemperatur von 433 K. Allerdings handelt es sich bei den abgeschätzten Temperaturen nur um eine stark vereinfachte Approximation, die jedoch eine ungefähre Größenordnung wiedergibt.

7.6. Diskussion

In den Experimenten wurde ein $[2 + 1]$ REMPI des 0_0^0 Übergangs von photodissoziativ erzeugten Methylradikalen ($\text{CH}_3(\nu = 0)$) bei einer Dissoziationswellenlänge von 266 nm aufgenommen. Die Ergebnisse waren qualitativ mit den Resultaten von *Loo et al.* vergleichbar.^[476] Des Weiteren wurde in den aufgenommenen Massenspektren gezeigt, dass das detektierte Methylfragment aus der Photodissoziation von Methyliodid mit 266 nm stammt und keine Kontamination durch Methylfragmente zu erwarten ist, welche durch den Ionisationslaser bei 333.45 nm abstrahiert werden.

Die VMI-Experimente erlauben durch Abgleich mit den Experimenten von *Eppink* und *Parker* die Kalibrierparameter für das Imaging von Methylfragmenten zu bestimmen.^[438] Die Signale in der Translationsenergieverteilung der CH_3 - bzw. CH_3^* -Fragmente sind im Vergleich mit der Literatur etwas verbreitert. Dies ist auf eine vergleichsweise höhere Molekularstrahltemperatur zurückzuführen. Allerdings ist eine Veränderung der Kalibrierparameter selbst bei niedrigerer Molekularstrahltemperatur nicht zu erwarten. Die Signale der Translationsenergieverteilung würden in diesem Fall nur schmaler, die kinetische Energie des Maximums sollte jedoch unverändert bleiben. Ebenfalls konnte die Quantenausbeute des in der Dissoziation entstehenden angeregten Iodatoms aus dem Methylimage bestimmt werden. Diese ist mit $\Phi^* = 0.91$ in guter Übereinstimmung mit früheren Experimenten,^[476,499] weicht jedoch deutlich von der mittels VMI bestimmten Quantenausbeute von *Eppink* und *Parker* ($\Phi^* = 0.73$) ab.^[71] Als Grund hierfür ist ebenfalls die erhöhte Temperatur des Methyliodids im Molekularstrahl zu sehen. Die ermittelten Anisotropieparameter für CH_3^* ($\beta = 1.65$) und für CH_3 ($\beta = 2.00$) sind in guter Übereinstimmung mit den VMI-Experimenten von *Eppink* und *Parker*.^[71]

Ferner gelang es, eine Photolysequelle in Betrieb zu nehmen. In aufgenommenen Images wurde die Bildung von freien Methylradikalen im Molekularstrahl gezeigt. Des Weiteren wurde die Translationsenergieverteilung von Methyliodid unter photolytischen und pyrolytischen Bedingungen miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Photolyse in einem hohen Maß Methylradikale mit geringer interner Energie erzeugt, während die Pyrolyse thermisch angeregte Methylradikale generiert. Allerdings ist die Konversionseffizienz vom Vorläufer zum Radikal unter pyrolytischen Bedingungen deutlich höher. Im Vergleich mit einem Einfarben-Experiment bei 333.45 nm zeigte sich, dass das Maximum der Translationsenergieverteilung, welches CH_3 entspricht, selbst bei relativ milden Pyrolysebedingungen (10 W Leistung) um ca. 0.1 eV zu höheren kinetischen Energien verschoben ist. Diese Erkenntnis muss in zukünftigen Pyrolyseexperimenten beachtet werden.

Durch den Vergleich der Anisotropieparameter des CH_3 -Fragments bei verschiedenen Pyrolyseleistungen mit Zweifarben-Photodissoziationsexperimenten von *Eppink* und *Parker* konnte die effektive Temperatur des Methyliodids im Molekularstrahl näherungsweise bestimmt werden.^[71] Dabei ergab sich bei 30 W Pyrolyse eine Molekularstrahltemperatur von 240 K. Bei einer Pyrolyseleistung von 50 W Pyrolyse wurde eine effektive Temperatur des Molekularstrahls von 433 K abgeschätzt.

Eine alternative zur in dieser Arbeit durchgeführten Kalibrierung mittels [2 + 1] REM-PI könnte die Einphotonenionisation mit 118 nm darstellen. Dies wurde unlängst von *Gardiner et al.* demonstriert.^[502] Dabei scheinen die Banden der Translationsenergie zwar etwas breiter zu sein, allerdings lassen sich mit einem Laserpuls mehrere Vibrationszustände zeitgleich ionisieren. Dies könnte vor allem für zukünftige Arbeiten an bisher noch nicht untersuchten Radikalen von Nutzen sein.

8. Vergleich pBasex vs. maximum entropy

Bei der in Kap. 2.2.3.2 erläuterten *maximum entropy* Methode von *B. Dick* handelt es sich um eine relativ neue Rekonstruktionsmethode.^[85] Deshalb sind bisher erst wenige Arbeiten veröffentlicht worden, in denen sie angewendet wird.^[503-505] Abgesehen von der Veröffentlichung von *B. Dick* selber findet sich nur in der Arbeit von *Weichmann et al.* ein Vergleich zwischen der pBASEX Rekonstruktion und der *maximum entropy* Methode für VMI-Experimente an langsamen Elektronen (SEVI, *slow electron velocity-map-imaging*).^[504] Aus diesem Grund sollen die beiden Rekonstruktionsmethoden in diesem Kapitel ausführlich miteinander verglichen werden. Dabei werden die Translationsenergieverteilungen der durch Photodissoziation erzeugten Wasserstoffatome bzw. Methylfragmente (für CH₃I) verwendet, welche in dieser Arbeit sowie in der vorangegangenen Masterarbeit untersucht wurden.

Die Verarbeitung der aufgenommenen Images für die Rekonstruktion mittels pBASEX erfolgte wie in Kap. 3.3 beschrieben. Für die *maximum entropy* Methode wurde von den experimentellen Images die jeweiligen Hintergrundimages abgezogen und der Detektorrand entfernt. Die so bearbeiteten Images wurden mit dem Programm *F2Q.exe* symmetrisiert, welches ebenfalls von *B. Dick* erstellt wurde. Dabei wird der Mittelpunkt des Bildes eingegeben, das Bild in vier Quadranten unterteilt und diese in einem einzigen Quadranten aufsummiert (siehe Abb. 8.1).

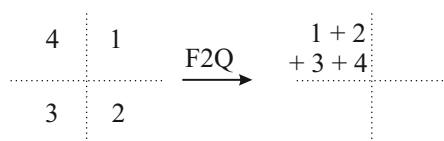


Abbildung 8.1.: Die Abbildung zeigt das Funktionsprinzip des Programms *F2Q.exe*. Das Image wird in vier Quadranten unterteilt und in einem einzigen Quadranten aufsummiert.

Die so symmetrisierten Images wurden mit dem Programm *MEVELER* rekonstruiert. Für die ausgeführte iterative Rekonstruktion wurde ein gaußscher *likelihood estimator* (Standardabweichung jedes Datenpunkts $D = \sqrt{\max(D, 1)}$) und eine *hidden map* (vgl. Kap. 2.2.3.2) verwendet. Die Iterationen wurden beendet, wenn sich der *likelihood estimator* in drei aufeinanderfolgenden Iterationen um weniger als 1 % änderte. Außerdem

wurden Legendre-Polynome nullter und zweiter Ordnung verwendet. Die durch die Rekonstruktion erhaltenen Geschwindigkeitsverteilungen werden dabei in der Datei *MEX-dis.dat* ausgegeben. Dabei entspricht die erste Spalte dem Pixel, die zweite der Intensität des zugehörigen Pixels. Um die so rekonstruierten Images mit den durch pBASEX rekonstruierten Translationsenergieverteilungen zu vergleichen, muss die Pixel- in eine Energieskala umgerechnet werden. Dies erfolgte über:

$$[P_i(eV) = P_i \cdot v^2 \cdot [\frac{1}{2} \cdot m \cdot C] \quad (8.0.1)$$

mit dem Energiewert eines Pixels i in eV $P_i(eV)$, dem Pixel P_i , dem Quadrat der Geschwindigkeit v^2 , welche durch den Kalibrierfaktor bestimmt wird, der exakten Masse des detektierten Teilchens m in kg und der Umrechnung der elektrischen Ladungsmenge auf die Elementarladungen C ($C = 6.24151 \cdot 10^{18}e$). Der Kalibrierfaktor für die Geschwindigkeit beträgt für detektierte H-Atome $\frac{1}{233} \cdot 12380$, bzw. für das detektierte CH_3 $\frac{1}{200} \cdot 3024$. Des Weiteren musste die Signalintensität (zweite Spalte) auf den jeweiligen Pixel normiert werden ($S_{norm,i} = \frac{S_i}{P_i}$). Die so erhaltenen Translationsenergieverteilungen für die Moleküle Pyrrol, Cycloheptatrien, Ethyl, *i*-Propyl, *t*-Butyl, Propargylen und Cyclopropenyliden sind in Abb. 8.2 dargestellt.

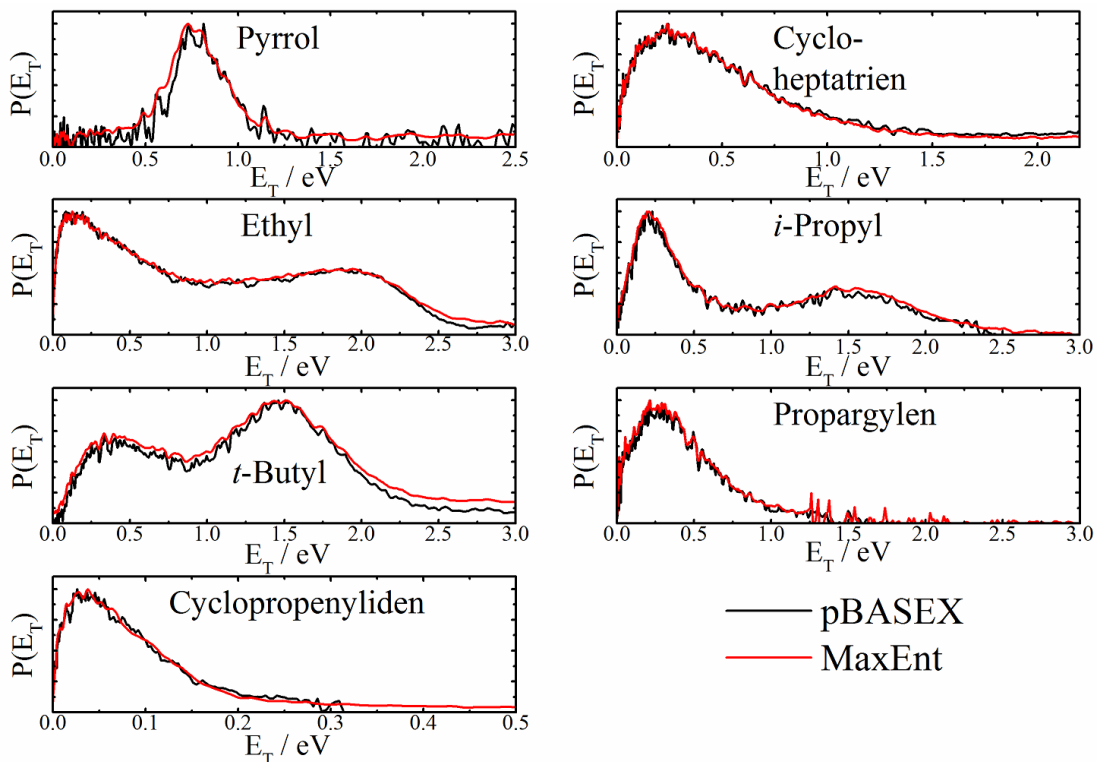


Abbildung 8.2.: In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilungen der abstrahierten H-Atome der jeweiligen Moleküle gezeigt. Dabei sind die durch pBASEX erhaltenen Verteilungen schwarz, die durch die *maximum entropy* Methode erhaltenen Verteilungen rot dargestellt.

Beide Rekonstruktionsmethoden stimmen für die dargestellten Translationsenergieverteilungen qualitativ gut überein. Allerdings weicht die mittels *maximum entropy* rekonstruierte Energieverteilung für Ethyl und *t*-Butyl bei hohen Energien etwas von der pBASEX Energieverteilung ab. Ebenso sinkt die *maximum entropy* Energieverteilung beim Cyclopropenylen erst bei Energien größer 0.5 eV auf null, während die pBASEX Energieverteilung schon bei ca. 0.3 eV auf null zurückgeht. Dieses *tailing* der *maximum entropy* Translationsenergieverteilung kann allerdings als Artefakt angesehen werden, da das Signal-zu-Rausch Verhältnis in diesem Experiment niedrig war.

In Abb. 8.3 sind die Translationsenergieverteilungen der von Fulvenallen abstrahierten H-Atome und der von Methyljodid abstrahierten Methylfragmente dargestellt. Bei Fulvenallen ist eine Abweichung zwischen den beiden Rekonstruktionsmethoden im Signalabfall gut ersichtlich. Allerdings muss hierbei erwähnt werden, dass die Translationsenergieverteilung, welche mittels pBASEX rekonstruiert wurde, explizit nur den isotropen Teil der Energieverteilung berücksichtigt (vgl. Kap. 4.4). Die Translationsenergieverteilung der *maximum entropy* Methode wurde in diesem Fall so gewählt, dass sie nur Legendre-Polynome nullter Ordnung berücksichtigt. Dafür, dass das ursprüngliche Image zwei sich teilweise überlagernde Signalbeiträge besitzt, ist die Rekonstruktion der isotropen H-Atome aus Fulvenallen in sehr guter Übereinstimmung mit der Translationsenergieverteilung aus der pBASEX Rekonstruktion. Zudem fällt bei der *maximum entropy* Methode die Willkür weg, einen isotropen Bereich des Images auszuwählen.

Auch der Vergleich der Translationsenergieverteilungen der aus Methyljodid abstrahierten Methylfragmente ergibt eine qualitativ sehr gute Übereinstimmung. Allerdings ist bei der *maximum entropy* Energieverteilung das zweite Maximum bei ca. 2.0 eV deutlich breiter als bei der pBASEX Energieverteilung.

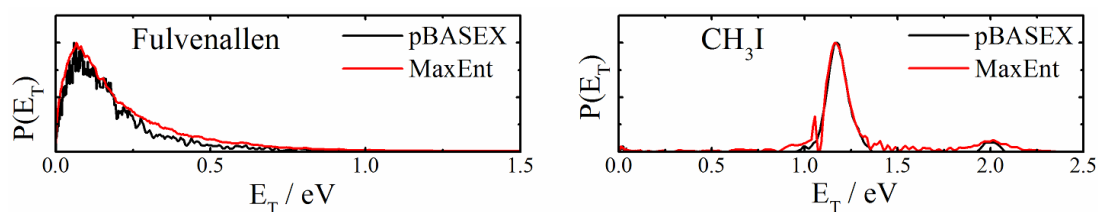


Abbildung 8.3.: Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilungen der abstrahierten H-Atome von Fulvenallen. Dabei sind die durch pBASEX erhaltenen Verteilungen schwarz, die durch die *maximum entropy* Methode erhaltenen Verteilungen rot dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse aus der *maximum entropy* Rekonstruktionsmethode für die Translationsenergieverteilungen der abstrahierten Wasserstoffatome in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der pBASEX Rekonstruktion ist. So konnte sogar aus dem Image von Fulvenallen mit zwei stark überlappen-

den Beiträgen eine sehr gute Rekonstruktion des isotropen Beitrags erreicht werden. Über die Güte der Rekonstruktion von Images in denen Methylfragmente detektiert werden, lässt sich noch kein Urteil bilden. Hierfür ist der Vergleich mit weiteren experimentellen Daten notwendig.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde die Photodissoziationsdynamik einer Reihe reaktiver Intermediate mittels *Velocity-Map-Imaging* Spektroskopie untersucht. Diese sind vor allem im Kontext von Verbrennungsprozessen sowie der Chemie im interstellaren Raum von Interesse. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit sollen nun kurz zusammengefasst werden.

Fulvenallen stellt einen wichtigen Verzweigungspunkt in der Verbrennung von Toluol dar.^[188–190] Die Photodissoziationsdynamik von Fulvenallen, welches pyrolytisch aus Phthalid generiert wurde, konnte im Wellenlängenbereich von 245 - 255 nm aufgeklärt werden. Dabei ist die ermittelte Dissoziationsrate ($k_H \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$) in guter Übereinstimmung mit der mittels RRKM vorhergesagten Rate. In VMI-Experimenten zeigten die, durch Photodissoziation abstrahierten, Wasserstoffatome eine isotrope Winkelverteilung, wobei diese einen Anteil an der Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.09$ in Form von kinetischer Energie besaßen. Die Photodissoziation von Fulvenallen erfolgt statistisch ohne nennenswerte Rückbarriere. Sowohl Winkel- als auch Energieverteilung sprechen für den folgenden Dissoziationsmechanismus: Fulvenallen wird durch ein Photon in den D^1A_1 Zustand angeregt, aus dem es durch interne Konversion schnell in den elektronischen Grundzustand relaxiert, aus dem es anschließend in einem statistischen Prozess dissoziiert.

Spezies der Zusammensetzung C_3H_2 wurden im interstellaren Raum und in Flammenexperimenten beobachtet.^[4,11] In dieser Arbeit wurden zwei Isomere, Propargylen und Cyclopropenylen, untersucht.

Die Photodissoziation von Propargylen wurde bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm untersucht. In den VMI-Experimenten wurden Wasserstoffatome mit einem Erwartungswert der kinetischen Energie von $\langle E_T \rangle = 0.53 \text{ eV}$ beobachtet, was einem Anteil an der Überschussenergie von $\langle f_T \rangle = 0.48$ entspricht. Diese von Propargylen abstrahierten H-Atome waren trotz der hohen Translationsenergie mit einem Anisotropieparameter von $\beta = -0.05$ nur leicht anisotrop verteilt. Durch den Vergleich mit quanten-klassischen Dynamik Simulationen ließ sich folgendes Bild der Dissoziation gewinnen: Propargylen wird mit 250 nm in den sechsten angeregten Triplett-Zustand T_6 angeregt. Die anschließende Dissoziation ist direkt und erfolgt in ca. 200 fs aus $T_4 - T_6$. Der geringe Anisotropiegrad wurde durch einen Dissoziationsprozess erklärt, bei dem $\vec{\mu}_T^*$ und die gebrochene C-H Bindung annähernd im magischen Winkel zueinander angeordnet sind.

Die Photodissoziation von Cyclopropenylden wurde bei einer Anregungswellenlänge von 271 nm untersucht. Dabei wurden die Experimente an zwei unterschiedlichen Radikalvorläufern, 3-Chlorcyclopropen und einem Quadricyclanderivat, durchgeführt. Diese führten im Wesentlichen zu denselben Ergebnissen. Die VMI-Experimente zeigen, dass in der Photodissoziation von Cyclopropenylden die Hälfte der Überschussenergie in die Translation der Wasserstoffatome fließt ($\langle f_T \rangle = 0.50$). Aus der Winkelverteilung der abstrahierten Wasserstoffatome ergab sich eine isotrope Verteilung ($\beta = 0$). Der Vergleich mit quantendynamischen Simulationen erlaubt folgende Aussagen über den Dissoziationsmechanismus: Cyclopropenylden wird mit einem Photon mit 271 nm in den zweiten angeregten Singulett-Zustand angeregt. Durch zwei konische Durchschneidungen relaxiert es in den elektronischen Grundzustand. Dabei kann die zyklische Struktur aufgebrochen und ein lineares Isomer gebildet werden. Die Berechnungen sagen ein Verhältnis zyklischer zu offenkettiger Struktur (Bruch der C=C Doppelbindung) von ca. 75 : 20 voraus. Die Dissoziation erfolgt annähernd ideal statistisch aus dem elektronischen Grundzustand. Für beide Isomere ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Alkylradikale spielen ebenfalls eine wichtige Rolle in der interstellaren und der Verbrennungschemie und können als prototypische offenschalige Systeme angesehen werden.^[1] In der vorliegenden Arbeit wurde die Photodissoziationsdynamik des *i*-Propyl- und des *t*-Butylradikals untersucht und die Ergebnisse mit früheren VMI-Studien am Ethylradikal verglichen. Die Translationsenergieverteilung der in der Photodissoziation erzeugten H-Atome ist für alle drei Radikale bimodal. Dabei sind die Wasserstoffatome, welche ihr Maximum in der Translationsenergieverteilung bei niedrigen kinetischen Energien erreichen, isotrop verteilt. Die H-Atome mit hoher kinetischer Energie sind anisotrop verteilt. Aus dem Vergleich mit älteren Arbeiten^[28,230,423] wurde ein möglicher Dissoziationsmechanismus für die Alkylradikale erarbeitet. Dieser basiert auf Rydberg-Valenz-Wechselwirkungen und kann beide beobachteten Wasserstoffatomkanäle erklären. Außerdem kann damit ein möglicher C-C Bindungsbruch und die Bildung eines Methylradikals erklärt werden, welche für *t*-Butyl in der Literatur bereits beobachtet wurde.^[28] Für eine solide theoretische Basis sind jedoch weitere umfassende quantenchemische und quantendynamische Studien erforderlich.

Methyliodid zählt, was die Photodissoziation angeht, zu den am besten untersuchten Molekülen.^[438] Die in dieser Arbeit durchgeführten VMI-Experimente bezüglich der Photodissoziation von Methyliodid dienten in erster Linie als Kalibrierexperimente der Apparatur für schwerere Massen als Wasserstoff. Dabei zeigten die Experimente eine qualitativ gute Übereinstimmung mit früheren Studien, wodurch die Kalibrierparameter ermittelt werden konnten. Außerdem wurde die große Absorption bei 266 nm genutzt um die neue Photolysequelle in Betrieb zu nehmen. Damit ist es zukünftig möglich, py-

rolytisch nicht zugängliche Radikale, wie z.B. Radikale, deren ungepaartes Elektron an einem Sauerstoffatom lokalisiert ist, zu erzeugen. Des Weiteren wurden pyrolytisch und photolytisch erzeugte *freie* Radikale miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Photolyse Radikale mit geringerer interner Energie generiert, wobei die Pyrolyse eine deutlich höhere Konversionseffizienz besitzt. Aufgenommene Images bei unterschiedlichen Pyrolyseleistungen erlaubten die Abschätzung der effektiven Temperatur des Molekularstrahls. Diese Erkenntnis ist besonders im Hinblick auf die Diskussion zukünftiger Pyrolyseexperimente interessant.

Summary

The photodissociation dynamics of a series of reactive intermediates has been studied in this dissertation using velocity-map-imaging spectroscopy. They are of interest in the context of combustion and astrochemistry. The most important results are summarized below.

Fulvenallene is an important branching point in the combustion of toluene.^[188–190] The photodissociation dynamics of fulvenallene, which has been generated pyrolytically from phthalide, was elucidated in the wavelength region from 245 to 255 nm. The determined dissociation rate ($k_H \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$) is in good agreement with RRKM predictions. VMI-experiments showed that the H-atoms, generated via photodissociation, are isotropically distributed. A fraction of the available excess energy of $\langle f_T \rangle = 0.09$ is released as translation. The photodissociation of fulvenallene is statistical without a notable reverse barrier. Both the photofragment angular distribution as well as the translational energy distribution point at the following statistical dissociation mechanism: One photon excites fulvenallene to the D^1A_1 state which undergoes a fast internal conversion to the electronic ground state followed by the statistical dissociation of the molecule.

Molecules with the composition of C_3H_2 were observed in the interstellar medium and in flame experiments.^[4,11] Two of the possible isomers, propargylene and cyclopropenylidene, have been studied in this thesis.

The photodissociation of propargylene has been studied at 250 nm excitation. H-atoms with an expectation value for the translational energy of $\langle E_T \rangle = 0.53 \text{ eV}$, corresponding to a fraction of the total available excess energy of $\langle f_T \rangle = 0.48$ have been observed in the VMI-experiments. Despite the high kinetic energy of the H-atoms, their photofragment angular distribution was almost isotropic with an anisotropy parameter of $\beta = -0.05$. Quantum-classical dynamics simulations suggest the following dissociation mechanism: Propargylene is excited to the 6th excited triplet state T_6 at 250 nm. The subsequent dissociation is direct and takes place from $T_4 - T_6$ within roughly 200 fs after excitation. The dissociation occurs with $\vec{\mu}_T$ and the breaking C-H bond being arranged close to the magic angle, which explains the low anisotropy.

The photodissociation of cyclopropenylidene has been studied at an excitation wavelength of 271 nm. Two different radical precursors, 3-chlorocyclopropene and a quadricyclan derivate, have been employed for the experiments and lead essentially to the

same results. The VMI-experiments showed that half of the available excess energy in the photodissociation of cyclopropenylidene was released as translation ($\langle f_T \rangle = 0.50$), while the photofragment angular distribution was isotropic ($\beta = 0$). Comparison with quantumdynamic simulations allow to propose the following dissociation mechanism: Cyclopropenylidene is excited by a 271 nm photon into the 2nd excited singlet state. The excited molecule relaxes to the electronic ground state via two conical intersections. During this process the cyclic geometry can break and an open-chain isomer is formed. Calculations suggest a proportion of the cyclic to the open-chain isomer (break of the C=C bond) of 75 : 20. The dissociation is approximately of ideal statistical nature and takes place from the electronic ground state.

Alkyl radicals also play an important role in interstellar chemistry and combustion chemistry.^[1] In the present dissertation the photodissociation dynamics of the *i*-propyl and the *t*-butyl radical have been investigated and compared to previous VMI studies of the ethyl radical. The translational energy distribution of the H-atoms generated via photodissociation is bimodal for all three radicals. While H-atoms with a maximum at low translational energies are distributed isotropically, H-atoms with high kinetic energy are distributed anisotropically. Comparison with previous studies^[28,230,423] suggest a possible dissociation mechanism for alkyl radicals. The dissociation mechanism is based on Rydberg-valance interactions and explains the two observed H-atom pathways. It furthermore provides an explanation for the C-C bond cleavage and the formation of methyl radicals, which has been observed for the *t*-butyl radical in the literature.^[28] For a solid theoretical basis further extensive high-level computations are necessary.

The photodissociation of methyl iodide is one of the most extensively studied photodissociation processes.^[438] VMI-experiments concerning the photodissociation of methyl iodide were primarily carried out as calibration experiments for fragments which are heavier than H-atoms. The experiments were in good qualitative agreement with previous studies and calibration parameters were established. Furthermore, the high absorption at 266 nm was used to put a photolysis source into operation. This setup allows the generation of radicals which can't be generated pyrolytically, e. g. oxygen containing radicals. The pyrolytically and photolytically generated free radicals were compared. While radicals generated via photolysis have less internal energy than pyrolytically generated radicals, pyrolysis has a higher conversion efficiency, resulting in a higher signal. Imaging experiments conducted at various pyrolysis powers allowed the approximative determination of the effective temperature of the molecular beam. This result will be especially useful with regard to future pyrolysis experiments.

A. Anhang

A.1. Fulvenallen

A.1.1. Schwingungen Fulvenallen

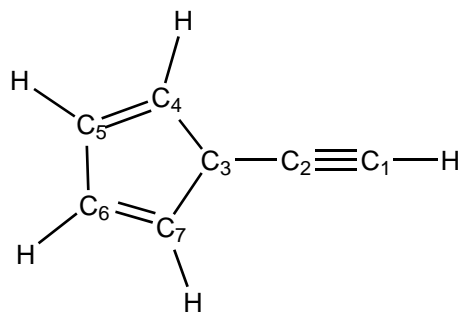
In Tab. A.1 sind die berechneten Schwingungswellenzahlen von Fulvenallen dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mittels B3LYP-Funktional und 6-311++G(d,p) Basis-satz durchgeführt. Fulvenallen liegt im Grundzustand in C_{2v} -Symmetrie vor.

berechnete Schwingungen / cm^{-1}		
135	158	370
483	558	564
628	645	731
772	822	873
899	923	935
992	1003	1091
1101	1177	1283
1308	1390	1463
1516	1597	2020
3110	3182	3200
3212	3236	3240

Tabelle A.1.: Die Tabellen zeigen die Schwingungswellenzahlen des berechneten Fulvenallens.

A.1.2. Geometrie und Schwingungen Fulvenallenyl

In Tab. A.2 sind die berechneten Bindungsabstände, Bindungswinkel und Schwingungswellenzahlen von Fulvenallenyl dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mittels B3LYP-Funktional und 6-311++G(d,p) Basissatz durchgeführt. Das Fulvenallenylradikal liegt im Grundzustand in C_{2v} -Symmetrie vor.



Bindungslänge / pm		Bindungswinkel / °	
C ₁ -C ₂	121.3	C ₁ -C ₂ -C ₃	180.0
C ₂ -C ₃	139.1	C ₂ -C ₃ -C ₄	126.0
C ₃ -C ₄	145.1	C ₃ -C ₄ -C ₅	107.3
C ₄ -C ₅	136.2	C ₂ -C ₁ -H	180.0
C ₅ -C ₆	147.5	C ₄ -C ₃ -H	124.8
C ₁ -H	106.3	C ₅ -C ₄ -H	128.0
C ₄ -H	145.1	C ₄ -C ₅ -H	126.5
C ₅ -H	108.1	C ₅ -C ₆ -H	124.9

berechnete Schwingungen / cm ⁻¹		
147	162	406
516	521	562
612	631	639
666	717	747
895	907	911
992	1038	1088
1118	1283	1300
1403	1495	1521
2089	3208	3219
3241	3245	3468

Tabelle A.2.: Die Tabellen zeigen die Strukturdaten des berechneten Fulvenallenylradikals sowie dessen Schwingungswellenzahlen.

A.1.3. Translationsenergieverteilungen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen

In Abbildung A.1 sind die Translationsenergieverteilungen der von Fulvenallen abstrahierten Wasserstoffatome für verschiedene Anregungswellenlängen dargestellt. Mit zunehmender Anregungswellenlänge wird die Translationsenergieverteilung immer schmaler und der Fitparameter sinkt von $n = 1.0$ für 245 nm auf $n = 0.5$ für 255 nm.

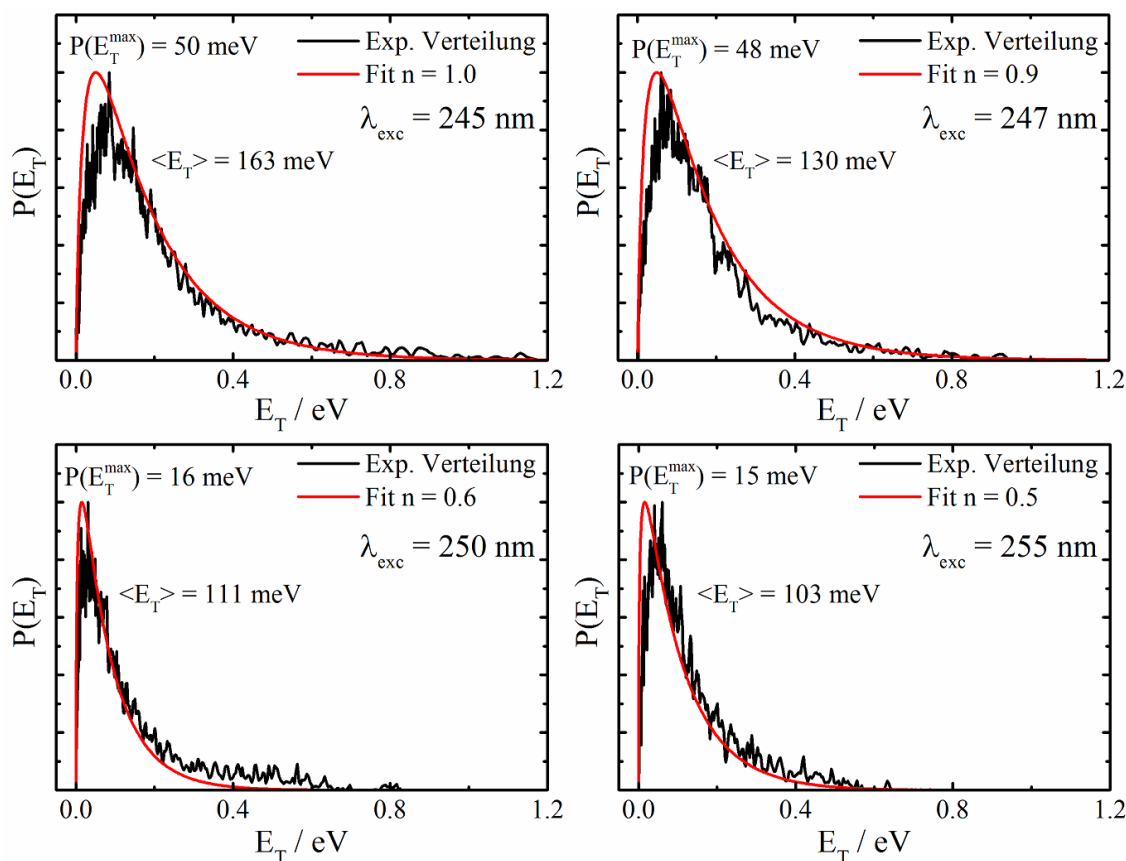


Abbildung A.1.: Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der von Fulvenallen abstrahierten Wasserstoffatome für eine Anregungswellenlänge von 245, 247, 250 und 255 nm. Die experimentelle Verteilung ist in schwarz, der Fit an die Daten nach Glg. 2.1.7 in rot dargestellt.

A.2. Propargylen

A.2.1. Winkelverteilung

Die Winkelverteilung der von Propargylen abstrahierten Wasserstoffatome ist in Abb. A.2 gezeigt. Dabei sind H-Atome mit einer kinetischen Energie unterhalb von 1.1 eV mit einem Anisotropieparameter von $\beta = -0.05$ annähernd isotrop verteilt. Wasserstoffatome mit einer Translationsenergie größer 1.1 eV sind mit $\beta = -0.22$ deutlich anisotroper Verteilt.

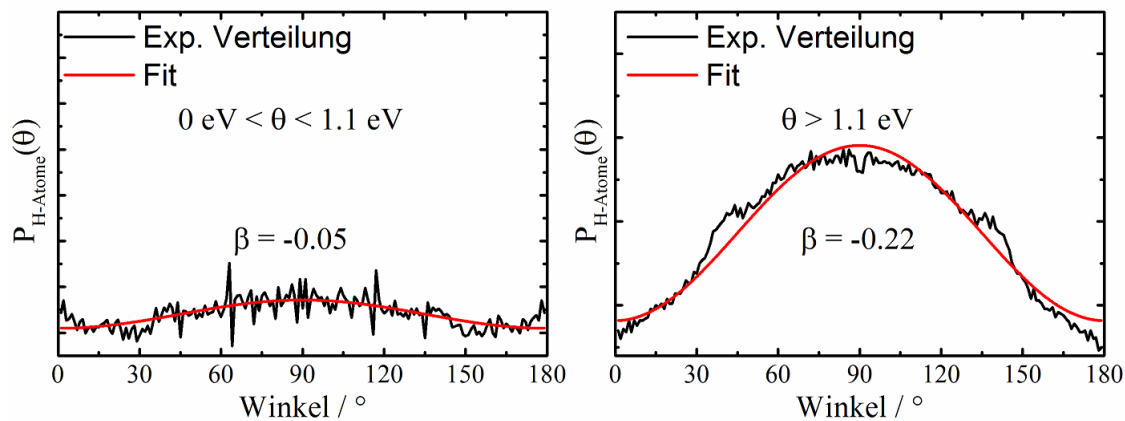


Abbildung A.2.: Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung der von Propargylen abstrahierten Wasserstoffatome für Translationsenergien kleiner 1.1 eV (links) und für Translationsenergien größer 1.1 eV (rechts). Die experimentelle Verteilung (schwarz) wurde nach Glg. 2.1.8 angefitet (rot).

A.3. *c*-C₃H und *l*-C₃H

A.3.1. Schwingungen und Rotationskonstanten von *c*-C₃H und *l*-C₃H

In Tab. A.3 sind die verwendeten Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten von *c*-C₃H dargestellt, welche für die Berechnung der rovibronische Zustandsdichte verwendet wurden. Diese wird für den Fit nach Glg. 2.1.7 benötigt. Analog sind in Tab. A.4 die verwendeten Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten des linearen C₃H Isomers dargestellt. Während die Schwingungswellenzahlen der Arbeit von *Mebel et al.* entnommen sind,^[237] wurden die Rotationskonstanten mittels B3LYP-Funktional und 6-311++G(d,p) Basissatz, auf Grundlage der von *Mebel et al.* optimierten Geometrien, eigenständig berechnet.

berechnete Schwingungen / cm ⁻¹		
542	875	918
1223	1615	3215

Rotationskonstanten / GHz		
A	B	C
45.1	34.1	19.4

Tabelle A.3.: Die Tabellen zeigen die Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten des *c*-C₃H.

berechnete Schwingungen / cm ⁻¹		
242	300	374
1190	1888	3393

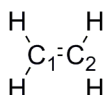
Rotationskonstanten / GHz		
A	B	C
5376	11	11

Tabelle A.4.: Die Tabellen zeigen die Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten des *l*-C₃H.

A.4. Ethyl

A.4.1. Geometrie und Schwingungen Ethen

In Tab. A.5 sind die berechneten Bindungsabstände, Bindungswinkel und Schwingungswellenzahlen von Ethen dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mittels B3LYP-Funktional und 6-311++G(d,p) Basissatz durchgeführt. Ethen liegt im Grundzustand in D_{2h} -Symmetrie vor.



Bindungslänge / pm		Bindungswinkel / °	
C ₁ -C ₂	132.9	H-C ₁ -C ₂	121.7
C ₁ -H	108.5	H-C ₁ -H	116.5

berechnete Schwingungen / cm ⁻¹		
835	974	977
1058	1238	1378
1471	1684	3121
3136	3193	3221

Tabelle A.5.: Die Tabellen zeigen die Strukturdaten des berechneten Ethens sowie dessen Schwingungswellenzahlen.

A.4.2. Translationsenergieverteilungen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen

In Abbildung A.3 sind die Translationsenergieverteilungen der vom Ethylradikal abstrahierten Wasserstoffatome für verschiedene Anregungswellenlängen dargestellt. Mit zunehmender Anregungswellenlänge wird die Translationsenergieverteilung immer schmaler. Für 245 nm, 250 nm und 255 nm beschreibt der Fit an die langsamen H-Atome mit einem Fitparameter von $n = 0.9$ die experimentelle Verteilung sehr gut. Jedoch weicht der Fit bei einer Anregungswellenlänge von 260 nm deutlich von der experimentellen Verteilung ab. Der Grund dafür ist der Absorptionsquerschnitt des Ethylradikals bzw. des ebenfalls im Experiment entstehenden Formaldehyds. Während das Ethylradikal mit zunehmender Wellenlänge immer schlechter absorbiert, steigt der Absorptionsquerschnitt von Formaldehyd im Bereich von 250 - 260 nm um den Faktor vier an.^[506] Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass ein signifikanter Teil der beobachteten Wasserstoffatome bei einer Anregungswellenlänge von 260 nm aus Formaldehyd stammt.

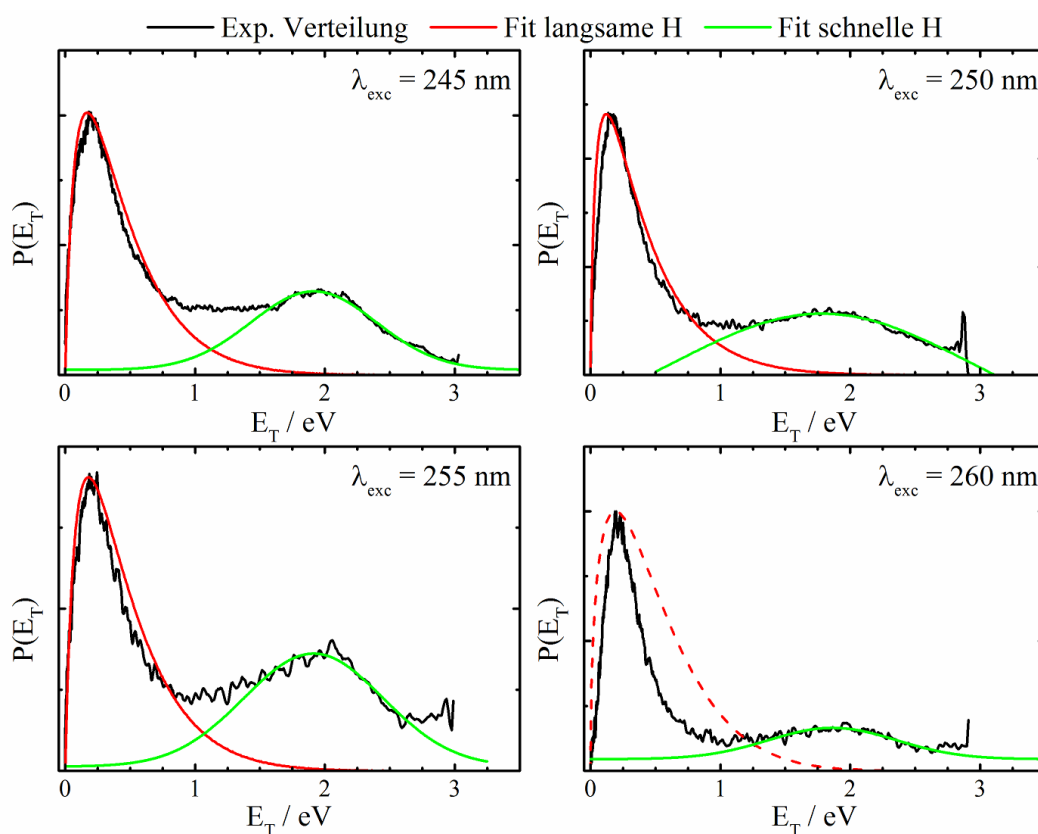
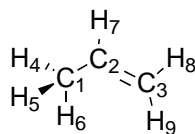


Abbildung A.3.: Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der vom Ethylradikal abstrahierten Wasserstoffatome für eine Anregungswellenlänge von 245, 250, 255 und 260 nm. Die experimentelle Verteilung ist in schwarz, der Fit an die langsamen H-Atome nach Glg. 2.1.7 in rot und der Gaußfit an die schnellen H-Atome in grün dargestellt.

A.5. *i*-Propyl

A.5.1. Geometrie und Schwingungen Propen

In Tab. A.6 sind die berechneten Bindungsabstände, Bindungswinkel und Schwingungswellenzahlen von Propen dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mittels B3LYP-Funktional und 6-311++G(d,p) Basissatz durchgeführt. Propen liegt im Grundzustand in C_1 -Symmetrie vor.



Bindungslänge / pm		Bindungswinkel / °	
C ₁ -C ₂	150.0	C ₁ -C ₂ -C ₃	125.3
C ₂ -C ₃	133.1	H ₄ -C ₁ -H ₅	106.6
C ₁ -H ₄	109.6	H ₄ -C ₁ -H ₆	108.2
C ₁ -H ₅	109.6	H ₅ -C ₁ -H ₆	108.2
C ₁ -H ₆	109.3	H ₄ -C ₁ -C ₂	111.0
C ₂ -H ₇	108.9	H ₅ -C ₁ -C ₂	111.0
C ₃ -H ₈	108.4	H ₆ -C ₁ -C ₂	111.6
C ₃ -H ₉	108.6	C ₁ -C ₂ -H ₇	116.0
		H ₇ -C ₂ -C ₃	118.7
		C ₂ -C ₃ -H ₈	121.6
		C ₂ -C ₃ -H ₉	121.6
		H ₈ -C ₃ -H ₉	116.8

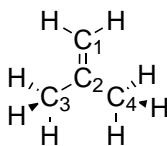
berechnete Schwingungen / cm ⁻¹		
204	425	591
923	943	948
1025	1071	1189
1326	1407	1448
1480	1494	1704
3013	3057	3091
3121	3127	3209

Tabelle A.6.: Die Tabellen zeigen die Strukturdaten des berechneten Propens sowie dessen Schwingungswellenzahlen.

A.6. *t*-Butyl

A.6.1. Geometrie und Schwingungen *t*-Butyl

In Tab. A.7 sind die berechneten Bindungsabstände, Bindungswinkel und Schwingungswellenzahlen von *iso*-Buten dargestellt. Die Geometrieoptimierung wurde mittels B3LYP-Funktional und 6-311++G(d,p) Basissatz durchgeführt. *iso*-Buten liegt im Grundzustand in C_{2v} -Symmetrie vor.



Bindungslänge / pm		Bindungswinkel / °	
C ₁ -C ₂	133.4	C ₁ -C ₂ -C ₃	122.2
C ₂ -C ₃	150.7	H-C ₁ -C ₂	121.6
C ₁ -H	108.5	H-C ₃ -C ₂	111.8
C ₃ -H	109.1	H-C ₃ -H	108.3

berechnete Schwingungen / cm ⁻¹		
164	207	379
439	440	699
813	917	959
982	1018	1081
1104	1293	1408
1412	1441	1471
1484	1489	1501
1710	3007	3012
3050	3053	3101
3103	3127	3206

Tabelle A.7.: Die Tabellen zeigen die Strukturdaten des berechneten *iso*-Butens sowie dessen Schwingungswellenzahlen.

A.6.2. Translationsenergieverteilungen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen

Die unterschiedlichen Translationsenergieverteilungen der abstrahierten Wasserstoffatome sind für Anregungswellenlängen von 233 nm bis 266 nm in Abb. A.4, für Anregungswellenlängen von 313.5 nm bis 347 nm in Abb. A.5 dargestellt.

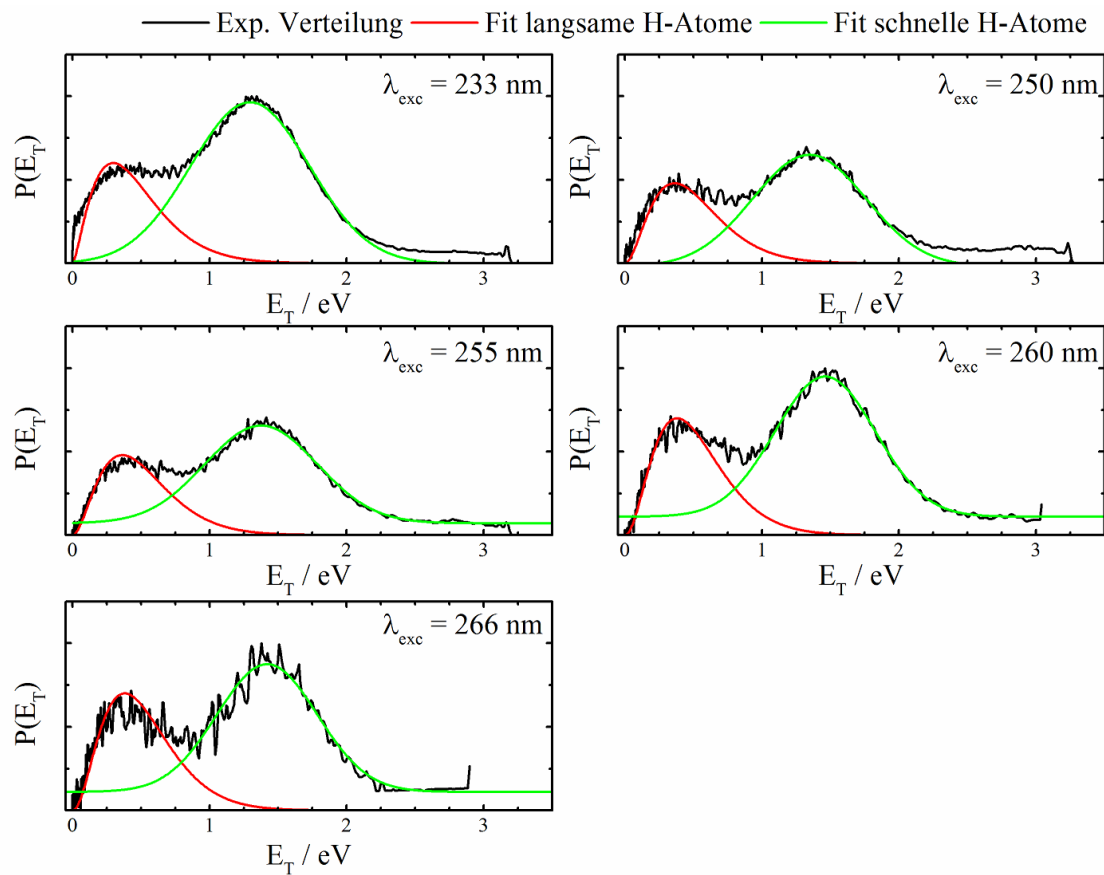


Abbildung A.4.: Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der von *t*-Butyl abstrahierten Wasserstoffatome bei Anregungswellenlängen von 233 nm bis 266 nm. Dabei sind die experimentellen Daten in schwarz, der Fit an die langsamen H-Atome nach Glg. 2.1.7 in rot und der Gaußfit an die schnellen H-Atome in grün dargestellt.

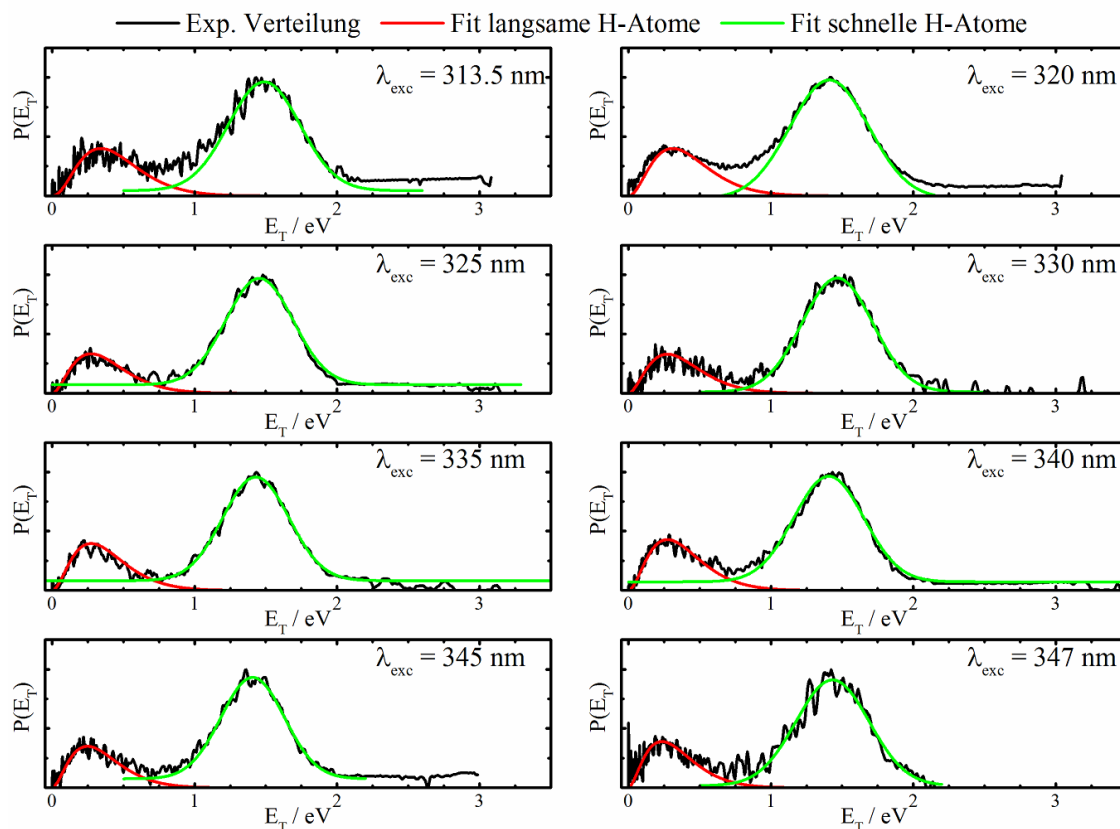


Abbildung A.5.: In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilung der von *t*-Butyl abstrahierten Wasserstoffatome bei Anregungswellenlängen von 233 nm bis 266 nm dargestellt. Dabei sind die experimentellen Daten in schwarz, der Fit an die langsamen H-Atome nach Glg. 2.1.7 in rot und der Gaußfit an die schnellen H-Atome in grün eingezeichnet.

A.7. Methylodid

Die Translationsenergieverteilung von Methyl, welches mit 333.45 nm von Methylodid abstrahiert wurde, ist für eine Pyrolyseleistung von 30 W bzw. 50 W in Abb. A.6 dargestellt. Der scharfe Peak bei einer kinetischen Energie von ca. 0 eV entspricht dabei *freien* Methylradikalen. Das erste Signalmaximum bei ca. 0.6 eV (30 W Pyrolyse) bzw. 0.7 eV (50 W Pyrolyse) entstammt der Photodissoziation von rovibronisch angeregtem Methylodid und entspricht CH_3^* mit I^* als Gegenfragment. Bei ca. 1.2 eV ist ein weiteres Signalmaximum zu erkennen, welches CH_3 mit I als Gegenfragment entspricht.

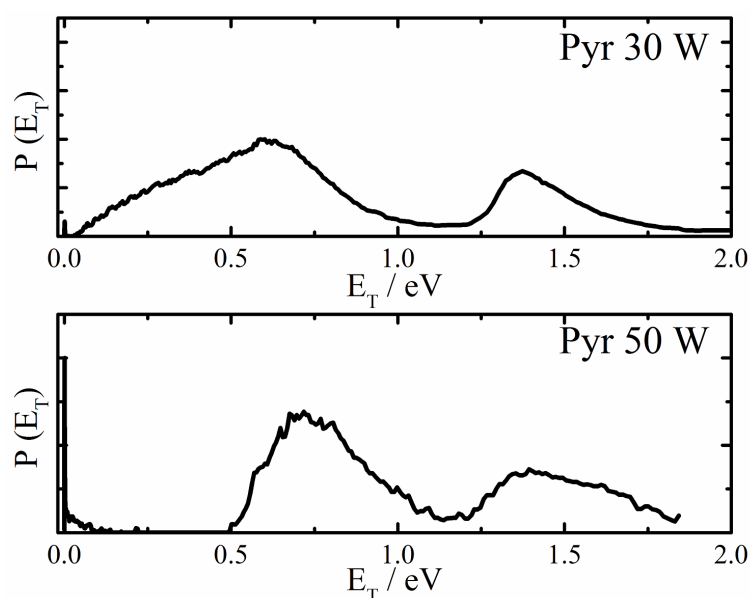


Abbildung A.6.: Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilungen von Methylfragmenten, welche unter pyrolytischen Bedingungen bei 30 W (A) bzw. 50 W (B) Leistung von Methylodid mittels 333.45 nm abstrahiert wurden.

Abbildungsverzeichnis

- 2.1. Die Newtonsphären zweier Fragmente, A und B, sind für zwei Dissoziationsereignisse dargestellt (a). Die Summe über viele Einzelereignisse ergibt eine Kugeloberfläche, welche für Fragment A gezeigt ist (b). Abb. nach^[33] 8
- 2.2. Das Schema zeigt unterschiedliche Dissoziationsprozesse für das Molekül AB. Im diabatischen Bild (links) sind die direkte Dissoziation (blau) sowie die elektronisch angeregte Prädissoziation (rot) dargestellt. Im adiabatischen Bild (rechts) sind die schwingungsangeregte Prädissoziation (grün) sowie die Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand (orange) abgebildet. Abb. nach^[35] 8
- 2.3. In der Abbildung ist die Translationsenergieverteilung von Wasserstoffatomen, welche aus der Dissoziation von Cycloheptatrien bei 245 nm stammen und typische Kenngrößen wie $P(E_T^{max})$, $\langle E_T \rangle$ und E_T^{max} dargestellt. Die in rot eingezeichnete Kurve entspricht dabei einem Fit nach Glg. 2.1.7. . . 11
- 2.4. Das Schema zeigt die Abhängigkeit des Anisotropieparameters β vom Winkel des Übergangsdipolmomentvektors $\vec{\mu}_T$ und des Rückstoßvektors entlang der gebrochenen Bindung \vec{k} zueinander. 13
- 2.5. Im Schema ist die Ionisation eines Moleküls A-B durch ein Photon (blau), resonant durch zwei Photonen (rot), nicht resonant durch zwei Photonen (grün) und durch Autoionisation aus einem Rydbergzustand (orange) dargestellt. 14
- 2.6. Das Schema zeigt die Funktionsweise des VMI-Experiments. In der Photodissoziation bilden die entstehenden Fragmente eine dreidimensionale Verteilung, die Newtonsphäre. Diese wird auf einen ortssensitiven Detektor projiziert. Durch eine Rekonstruktion (hier: pBASEX) wird ein auswertbares Image erhalten. Abb. nach^[85] 21
- 2.7. In der Abbildung sind die grundsätzlichen Funktionsweisen unterschiedlicher Rekonstruktionsansätze gezeigt. Dabei ist die *Inversionsmethode* oben, die *forward convolution* Methode in der Mitte und die *maximum entropy* Methode unten dargestellt. 24

2.8.	Das Schema zeigt eine vereinfachte Funktionsweise der <i>maximum entropy</i> Methode. Dabei wird das experimentell erhaltene Image mit einem, aus einer angenommenen Geschwindigkeitskarte erhaltenem, simuliertem Image verglichen. Der Wahrscheinlichkeitsabschätzer L wird iterativ minimiert und die Entropiefunktion S maximiert, bis ein Konvergenzkriterium erreicht ist. Aus der simulierten Geschwindigkeitskarte kann die radiale Geschwindigkeitsverteilung erhalten werden.	32
2.9.	In der Abbildung ist eine Übersicht über die von <i>MEVIR</i> durchgeführten Schritte zur Rekonstruktion der Newtonsphäre eines experimentellen Images gezeigt. Abb. nach ^[85]	34
2.10.	Im Schema ist das Vorgehen von <i>MEVELER</i> dargestellt. Im Gegensatz zum <i>MEVIR</i> Programm wird keine Geschwindigkeitskarte (2D), sondern eine Geschwindigkeitsverteilung (1D) zum Aufbau des simulierten Images verwendet. Abb. nach ^[85]	35
2.11.	Die Abbildung zeigt unterschiedliche Wege, reaktiver Intermediate durch Pyrolyse geeigneter Vorläufer zu generieren.	37
2.12.	Die Abbildung veranschaulicht die geometrische Kühlung der reaktiven Intermediate im Molekularstrahl durch einen <i>skimmer</i> . Abb. nach ^[40] . . .	39
3.1.	Die Skizze zeigt den schematischen Aufbau der VMI-Apparatur in Aufsicht.	45
3.2.	Die Abbildung zeigt auf der linken Seite eine Skizze des verwendeten Glasprobengefäßes und auf der rechten Seite ein Photo der Einzelteile des Probengefäßes.	46
3.3.	In der Abbildung ist die Feststoffquelle im Querschnitt (links) sowie in Einzelteile zerlegt (rechts) dargestellt.	47
3.4.	Die Abbildung zeigt das Pulsventil mit dem Pyrolyseaufsatz (a) sowie einen Querschnitt durch das Pulsventil (b). Des Weiteren ist eine Detailansicht des Pyrolyserohrs mit den verwendeten Halterungen (c) und ein Photo der aufgefächerten Einzelteile des Pulsventils und des Pyrolyseaufsatzes (d) zu sehen.	48
3.5.	Die Zeichnung zeigt den Aufbau des Photolyseaufsatzes für das Pulsventil.	49
3.6.	In der Skizze ist die Ionenoptik dargestellt. Vier PEEK-Stangen halten die drei Elektrodenplatten (<i>Repeller</i> , <i>Extraktor</i> , <i>Ground</i>). Die Stangen sind an einem Metallflansch festgeschraubt, welcher wiederum durch Schrauben am Flugrohr befestigt ist. Abb. nach ^[40]	50
3.7.	Die Abbildung zeigt den schematischen Aufbau des Detektors in aufgefächelter Darstellung (links) sowie ein Photo des Detektors mit eingezeichneten elektrischen Anschlüssen (rechts)	52

3.8.	Die Abbildung zeigt die verwendeten Lasersystem und ihre räumliche Orientierung relativ zur Vakuumapparatur.	54
3.9.	In der Skizze sind der Doppel-Fresnelrhombus, welcher auf eine Drehplatte montiert ist sowie der Strahlengang des Lasers eingezeichnet. Abb nach ^[173]	55
3.10.	Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Methylenionensignals von der Triggerzeit des Molekularstrahls.	57
3.11.	In der Skizze sind unterschiedliche Ionisationsmöglichkeiten für Wasserstoffatome dargestellt. Dabei ist die Einphotonenionisation in lila, das [2 + 1] REMPI in blau, das [3 + 1] REMPI in grün und das [1 + 1'] REMPI in orange und grün dargestellt.	58
3.12.	In der Abbildung ist die Dopplerverschiebung eines Wasserstoffatoms dargestellt. H-Atome können sich auf den Laserstrahl zu (a), vom Laserstrahl weg (b), oder senkrecht zum Laserstrahl bewegen und erfahren deshalb eine unterschiedliche Dopplerverschiebung.	60
3.13.	In der Skizze sind unterschiedliche Ionisationsmöglichkeiten des Methylfragments abgebildet. Dabei ist die Einphotonenionisation in lila, das [2 + 1] REMPI bei 333.90 nm in hellblau, das [2 + 1] REMPI bei 286.50 nm in dunkelblau und das [3 + 1] REMPI in grün dargestellt.	61
3.14.	Das Schema zeigt die bei der Signalverarbeitung eines aufgenommenen Images durchgeführten Schritte. Um die Energieverteilung zu erhalten, wird vom experimentellen Image das aufgenommene Hintergrundimage abgezogen und der Detektorrand herausgeschnitten. Das so erhaltene, bearbeitete Bild wird symmetrisiert und anschließend mit pBASEX rekonstruiert.	63
3.15.	In der Abbildung ist das Image der von Pyrrol abgespaltenen Wasserstoffatome (a) und deren Translationsenergieverteilung (b) gezeigt.	65
4.1.	Das Schema zeigt den Zerfall von Toluol bei hohen Temperaturen. Die Dissoziation des dabei entstehenden Fulvenallens stellt einen Verzweigungspunkt dar.	66
4.2.	Das abgebildete Schema zeigt die Isomerisierung vom Phenylcarben zu Fulvenallen. Nach ^[217]	68
4.3.	Die linke Seite zeigt die energetische Lage, die Symmetrie sowie die Oszillatorstärke der berechneten angeregten Zustände. Auf der rechten Seite sind die beteiligten Molekülorbitale abgebildet. Bearbeitet nach ^[225] mit Genehmigung der <i>PCCP Owner Societies</i>	71
4.4.	Das Schema zeigt die pyrolytische Bildung von Fulvenallen aus Phthalid sowie dessen Photodissoziation zu Fulvenallenyl.	72

-
- 4.5. Die abgebildeten Massenspektren wurden bei 121.6 nm (10.2 eV) mit angeschalteter Pyrolyse (C, D) bzw. mit angeschaltetem Dissoziationslaser (B, D) aufgenommen. 73
- 4.6. Im abgebildeten Graphen ist die Intensität des Wasserstoffatomsignals aus Fulvenallen gegen die relative Verzögerung zwischen Anrege- und Ionisationslaser aufgetragen (schwarz). Dabei sind zwei unterschiedliche Beiträge, ein schneller und ein langsamer, zu erkennen. Letzterer wurde nach Glg. 4.3.1 angefitet (rot). 74
- 4.7. In der Abbildung ist das aufgenommene Wasserstoffatom-Dopplerspektrum gezeigt. Dieses wurde durch eine Gaußfunktion mit einer FWHM von 2.90 cm^{-1} angefitet. 76
- 4.8. In der Abbildung ist das aufgenommene, symmetrisierte Bild (A) und die anisotrope Winkelverteilung der aufgenommenen Wasserstoffatome (schwarz) sowie der Fit (rot) (B) dargestellt. Unten links ist die Translationsenergieverteilung der von Phthalid abstrahierten Wasserstoffatome gezeigt (C). Die Abhängigkeit der Intensität des Wasserstoffatomsignals von der Leistung des Anregungslasers ist unten rechts dargestellt (D). 77
- 4.9. Im obigen Bild ist links das symmetrisierte experimentelle Image dargestellt. Rechts ist das mit pBASEX rekonstruierte Image zu sehen. Dabei ist ein Kreissegment mit überwiegend isotrop verteiltem Wasserstoffatomsignal in rot eingezeichnet. Überwiegend anisotrop verteilte Wasserstoffatome sind im schwarz abgetrennten Kreissegment eingezeichnet. 79
- 4.10. In den abgebildeten Spektren ist die Translationsenergieverteilung der von Fulvenallen abstrahierten Wasserstoffatome gezeigt (schwarz). Dabei wurde in der oberen Spur das anisotrope Kreissegment und in der unteren Spur das isotrope Kreissegment ausgewertet. Ferner ist in der unteren Spur der Fit nach Glg. 2.1.7 in rot dargestellt. 80
- 4.11. Die Grafik zeigt den Verlauf der Fitkurven bei Veränderung der Reaktionsbarriere um $\pm 10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (blau bzw. braun). 80
- 4.12. Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung der von Fulvenallen abstrahierten Wasserstoffatome nahe des Bildmittelpunkts (schwarz) und dem Fit nach Glg. 2.1.8 (rot). Dabei ist die Winkelverteilung links für Translationsenergien kleiner 0.06 eV und rechts für kinetische Energien größer 0.06 eV dargestellt. 81

5.1.	In dem Energiediagramm sind die drei stabilsten C_3H_2 Isomere, deren relative energetische Lage sowie deren Symmetrie abgebildet. Dabei ist Cyclopropenyliden das stabilste Isomer. Propargylen liegt als einziges Isomer in einem Triplett-Grundzustand vor. Die relativen Energien ^[239] und die Symmetrien ^[237] wurden aus der Literatur entnommen.	86
5.2.	Das Schema zeigt drei mögliche Syntheserouten von <i>c</i> - C_3H_2 im ISM. Dabei geht Reaktion (I) von ionisiertem molekularem Wasserstoff aus und es entsteht nach mehreren Schritten cyclisches und lineares C_3H_2 im äquivalenten Verhältnis. In Reaktion (II) wird Cyclopropenyliden in 100 % Ausbeute aus dem Methylkation und Acetylen erzeugt. Eine dritte Möglichkeit zur Synthese von <i>c</i> - C_3H_2 besteht in der Reaktion von atomaren Kohlenstoffionen mit Acetylen (III).	88
5.3.	Im Schema sind die diskutierten Isomere von Propargylen dargestellt: a) mesomere Grenzstrukturen des linearen Isomers mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie b) mesomere Grenzstrukturen des gebogenen Isomers mit C_s -Symmetrie c) doppelt gebogenes Isomer mit C_2 -Symmetrie d) doppelt gebogenes Isomer mit C_{2v} -Symmetrie	91
5.4.	Das Schema zeigt die zweistufige Synthese von Diazopropin, ausgehend von 2-Propinylharnstoff.	95
5.5.	Das Schema zeigt das quantenchemisch berechnete Absorptionsspektrum von Propargylen (a) sowie das von <i>Seburg et al.</i> ^[318] aufgenommene Absorptionsspektrum von Propargylen in einer 8 K Argon-Matrix (b). Bearbeitet nach ^[331] mit Genehmigung der <i>PCCP Owner Societies</i>	97
5.6.	Die absolute Häufigkeit sowie der angeregte Triplett-Zustand, aus dem die Fragmentation der C-H Bindung in der Simulation abläuft, sind in a) gezeigt. Ein Histogramm der Dissoziationen zu verschiedenen Zeitpunkten der Simulation ist in b) dargestellt. Bearbeitet nach ^[331] mit Genehmigung der <i>PCCP Owner Societies</i>	99
5.7.	Die Abbildung zeigt Schnitte durch die Potentialhyperfläche entlang des C-H-Bindungsabstandes. Bearbeitet nach ^[331] mit Genehmigung der <i>PCCP Owner Societies</i>	99
5.8.	Das obige Schema zeigt die pyrolytische Generierung von Propargylen aus Diazopropin.	100
5.9.	Die abgebildeten Massenspektren wurden bei 118 nm (10.5 eV) mit ausgeschalteter Pyrolyse (A) bzw. mit eingeschalteter Pyrolyse (B) aufgenommen.	100

5.10. In den abgebildeten Massenspektren wurde bei ausgeschalteter (links) bzw. eingeschalteter Pyrolyse (rechts) mit 250 nm (1 mJ) angeregt und mit 121.6 nm ionisiert. Bei ausgeschalteter Pyrolyse ist eine Wasserstoffatomentwicklung deutlich zu erkennen.	101
5.11. Im abgebildeten Graphen ist die Intensität des Wasserstoffatomsignals aus Propargylen gegen die relative Verzögerung zwischen Anrege- und Ionisationslaser aufgetragen(schwarz). Die Kurve wurde nach Glg. 4.3.1 angefitet (rot).	102
5.12. Die Abbildung zeigt das aufgenommene Wasserstoffatom-Dopplerspektrum. Dieses wurde durch eine Gaußfunktion mit einer FWHM von 3.86 cm^{-1} angefitet.	102
5.13. Die Abbildung zeigt das aufgenommene Image (links) und die Translationsenergieverteilung der Wasserstoffatome (rechts), welche aus dem Vorläufer (rot) bzw. aus Propargylen (schwarz) bei 250 nm Anregungswellenlänge abstrahiert wurden.	103
5.14. In der oberen Spur ist die Translationsenergieverteilung der von Propargylen abstrahierten Wasserstoffatome (schwarz), der zwei-Parameter Fit an die Experimentellen Daten (rot) und eine ideal statistische Priorverteilung (blau) dargestellt. Die untere Spur zeigt die Ergebnisse der quantenklassischen Dynamik Simulation bei einer Temperatur von 100 K, dargestellt in einem Histogramm der Translationsenergieverteilung der dissoziierten H-Atome. Bearbeitet nach ^[331] mit Genehmigung der <i>PCCP Owner Societies</i>	104
5.15. Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung (schwarz) der abstrahierten Wasserstoffatome aus dem Vorläufer (A) und aus Propargylen (B) sowie den jeweiligen Fit (rot). In der unteren Spur ist das Ergebnis der quantenchemischen Simulation dargestellt (C). Bearbeitet nach ^[331]	105
5.16. Die Abbildung zeigt die Richtung und Geschwindigkeit der Wasserstoffatome nach dem Bindungsbruch (blaue Pfeile) sowie die Übergangsdipolmomente von $T_0 - T_6$ (rote Pfeile). Die blauen Pfeile wurden mit einem Faktor von 50, die roten mit einem Faktor von 0.5 skaliert. ^[331] Reproduziert mit Erlaubnis der <i>PCCP Owner Societies</i>	109
5.17. Das Schema zeigt die <i>ab initio</i> optimierten stationären Punkte der niedrig liegenden elektronischen Zustände (S_2 , S_1 und S_0) des Cyclopropenylen. Dabei ist in rot die Anregung mit 267 nm und ein möglicher Reaktionsverlauf eingezeichnet.	111
5.18. Das Schema zeigt die zeitliche Entwicklung der Bevölkerung der adiabatischen Zustände, welche sich aus der AIMS Simulation ergibt. Dabei ist S_2 in grün, S_1 in rot und S_0 in blau dargestellt.	112

5.19. Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf vibronischer Wellenpakete als Funktion interner Koordinaten (siehe Text). Auf der linken Seite ((a) - (c)) sind die integrierten Wellenpaket-Dichten von S_2 und S_I dargestellt, wobei der Wert für die Grundzustandsgeometrie als durchgezogene Linie dargestellt ist. Die rechte Seite ((d) - (f)) zeigt geometrische Parameter für den $S_2 \rightarrow S_I$ (rote Kreise) und den $S_I \rightarrow S_0$ (blaue Quadrate) Übergang. Die Werte für die Gleichgewichtsgeometrie sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Geometrien welche einer linearen Geometrie entsprechen sind mit einem Rechteck markiert ((d), (f)).	113
5.20. Das Schema zeigt die pyrolytische Zersetzung von 3-Chlorcyclopropen zu Cyclopropenyliden und HCl.	115
5.21. Im Schema ist die einstufige Synthese von 3-Chlorcyclopropen aus Tetrachlorcyclopropen dargestellt.	115
5.22. Die Abbildung zeigt die aufgenommenen Massenspektren bei einer Ionisationswellenlänge von 121.6 nm mit A ausgeschalteter Pyrolyse und ausgeschaltetem Anregungslaser, B angeschalteter Pyrolyse und ausgeschaltetem Anregungslaser, C ausgeschalteter Pyrolyse und angeschaltetem Anregungslaser (271.1 nm) und D angeschalteter Pyrolyse und angeschaltetem Anregungslaser (271.1 nm).	117
5.23. Die Abbildung zeigt die Intensität des Wasserstoffatomsignals bei angeschalteter Pyrolyse in Abhängigkeit von der relativen Verzögerung zwischen Anrege- und Ionisationslaser.	118
5.24. In der Abbildung ist das aufgenommene Image (links) und die Translationsenergieverteilung der von Cyclopropenyliden abstrahierten Wasserstoffatome (rechts, schwarz) sowie der Fit an die Daten (rot) dargestellt.	119
5.25. Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung der detektierten Wasserstoffatome im Energiebereich zwischen 0 und 0.2 eV (A) und zwischen 0.2 und 0.3 eV (B). Dabei sind die experimentellen Datenpunkte in schwarz und der Fit an die Daten nach Glg. 2.1.8 in rot aufgetragen.	120
5.26. Das Schema zeigt die pyrolytische Generierung von Cyclopropenyliden und Benzol aus dem Quadricyclanderivat.	122
5.27. Die Abbildung zeigt ein Differenzspektrum aus einem Massenspektrum bei eingeschalteter und bei ausgeschalteter Pyrolyse mit einer Ionisationswellenlänge von 118 nm (10.5 eV). Bei eingeschalteter Pyrolyse nimmt sowohl das Cyclopropenyliden- ($m/z = 38$) als auch das Benzolsignal ($m/z = 78$) zu.	123
5.28. Obige Massenspektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 271 nm und einer Ionisationswellenlänge von 121.6 nm (10.2 eV) bei ausgeschalteter Pyrolyse (A) bzw. angeschalteter Pyrolyse (B) aufgenommen.	124

-
- 5.29. Die Abbildung zeigt ein von *Hemberger et al.* aufgenommenes Wasserstoffatom Action-Spektrum (schwarz). In rot, blau und rosa sind die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Action-Spektren dargestellt. 125
- 5.30. In der Abbildung ist die Abhängigkeit der Intensität des Wasserstoffatomsignals relativ zur Leistung des Anregungslasers aufgetragen. Dabei sind die Messwerte in schwarz und der Fit in rot dargestellt. 125
- 5.31. In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilungen der von Cyclopropenyliden abstrahierten H-Atome bei 271 nm mit 2 mJ Leistung (A) bzw. 1 mJ Leistung (B) dargestellt. 126
- 5.32. Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der vom Cyclopropenyliden bei 271 nm (1 mJ) abstrahierten Wasserstoffatome (schwarz) sowie den Fit an die experimentellen Daten (rot). 127
- 5.33. Die Abbildung zeigt die experimentelle Winkelverteilung (schwarz) der bei 271 nm (1 mJ) abstrahierten Wasserstoffatome zwischen 0 und 0.2 eV (A) und zwischen 0.2 und 0.3 eV (B). Der Fit an die experimentellen Daten nach Glg. 2.1.8 ist in beiden Bildern in rot eingezeichnet. 128
- 6.1. Die Abbildung zeigt das aufgenommene Image (links) und die bimodale Translationsenergieverteilung der vom Ethylradikal bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm abstrahierten Wasserstoffatome (rechts, schwarz). Die langsamen H-Atome wurden nach Glg. 2.1.7 (rot), die schnellen H-Atome mit einer Gaußfunktion (grün) gefittet. Abb. nach^[230] 139
- 6.2. In der Abbildung sind die Winkelverteilungen der langsamen H-Atome (links, schwarz) und der schnellen H-Atome (rechts, schwarz) sowie der Fit an die jeweiligen experimentellen Daten nach Glg. 2.1.8 (rot) dargestellt. Die langsamen H-Atome sind isotrop, die schnellen anisotrop verteilt. Abb. nach^[230] 140
- 6.3. Die Abbildung zeigt die verschiedenen möglichen Strukturen und Energieniveaus, die an der Photodissoziation von Ethyl beteiligt sind. Abb. nach^[230] 141
- 6.4. Das Schema zeigt die pyrolytische Bildung des *i*-Propylradikals aus Isobutlynitrit. 144

-
- 6.5. Die abgebildeten Massenspektren in der oberen Spur (A, B) wurden mit einer Ionisierungswellenlänge von 118.0 nm (10.5 eV) bei ausgeschaltetem Anregungslaser und ausgeschalteter (A) bzw. eingeschalteter (B) Pyrolyse aufgenommen. Die untere Spur zeigt Massenspektren (C, D), welche mit einer Ionisierungswellenlänge von 121.6 nm (10.2 eV) bei eingeschaltetem Anregungslaser und ausgeschalteter (C) bzw. eingeschalteter (D) Pyrolyse aufgenommen wurden. Nach^[429]. Copyright 2015, *American Institute of Physics*. 145
- 6.6. Die Abbildung zeigt das aufgenommene Image (links) und die bimodale Translationsenergieverteilung der vom *i*-Propyl abstrahierten Wasserstoffatome nach Anregung mit 250 nm (rechts, schwarz). Die beiden aus unterschiedlichen Dissoziationsmechanismen stammenden Wasserstoffatomanteile wurden nach Glg. 2.1.7 (rot) bzw. mit einer Gaußfunktion (grün) angefitet. 146
- 6.7. In der Abbildung ist die Translationsenergieverteilung der H-Atome, welche von *iso*-Butylnitrit mit 250 nm (150 μ J) abstrahiert wurden, gezeigt. Reproduziert nach^[429]. Copyright 2015, *American Institute of Physics*. . . 147
- 6.8. Die aus dem Image erhaltene Winkelverteilung der H-Atome mit geringer kinetischer Energie (links, schwarz), hoher kinetischer Energie (rechts, schwarz) sowie der Fit an die jeweiligen experimentellen Daten (rot) sind in obiger Abbildung dargestellt. Die Wasserstoffatome mit geringer Translationsenergie sind isotrop, die mit hoher Translationsenergie sind anisotrop verteilt. 148
- 6.9. Das Schema zeigt die pyrolytische Erzeugung des *t*-Butylradikals aus 2,2'-Azobis(2-methylpropan). 149
- 6.10. Die abgebildeten Massenspektren wurden mit einer Ionisationswellenlänge von 121.6 nm (10.2 eV) aufgenommen. Dabei wurden Massenspektren bei ausgeschalteter Pyrolyse und aus- (A) bzw. angeschaltetem (B) Anregungslaser und bei angeschalteter Pyrolyse und aus- (C) bzw. angeschaltetem (D) Anregungslaser aufgenommen. Nur wenn sowohl Pyrolyse als auch Anregungslaser angeschaltet sind, kann ein deutliches Wasserstoffatomsignal beobachtet werden. 150
- 6.11. Die Abbildung zeigt ein Image der von *t*-Butyl Wasserstoffatome, welche nach Anregung mit 325 nm abstrahiert wurden. 151
- 6.12. In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilungen der von *t*-Butyl abstrahierten Wasserstoffatome nach Anregung in den 3s (A), 3p (B) bzw. 3d Zustand (C) in schwarz dargestellt. Dabei wurden die bimodalen Verteilungen nach Glg. 2.1.7 (rot) bzw. mit einer Gaußfunktion (grün) angefitet. 152

- 6.13. In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilungen der von *t*-Butyl abstrahierten Wasserstoffatome bei unterschiedlichen Verzögerungen des Ionisationslasers relativ zum Anregungslaser dargestellt. Die Dissoziation erfolgte bei 325 nm. Nach^[429]. Copyright 2015, *American Institute of Physics*. 154
- 6.14. Die aus dem Image entnommene Winkelverteilung der Wasserstoffatome mit niedriger kinetischer Energie (links) bzw. hoher Translationsenergie (rechts) welche nach Anregung in den 3s (obere Spur), 3p (mittlere Spur) oder 3d Zustand (untere Spur) generiert wurden sind in obiger Abbildung in schwarz dargestellt. Der Fit an die jeweiligen experimentellen Daten ist in rot eingezeichnet. Dabei sind die langsamen H-Atome isotrop, die schnellen Wasserstoffatome anisotrop verteilt. 156
- 6.15. Das Diagramm zeigt die Korrelation zwischen unterschiedlichen angeregten Zuständen des *t*-Butylradikals mit energetisch niedrig liegenden Produktkanälen. Aus^[429]. Copyright 2015, *American Institute of Physics*. . . 160
- 7.1. Das Schema zeigt Schnitte durch die Potentialhyperflächen entlang der C-I Koordinate, welche an der Photodissoziation von CH₃I aus der A-Bande beteiligt sind. Abb. nach^[71] 165
- 7.2. Die Abbildung zeigt einen Wellenlängenscan des Ionisationslasers um den 0₀⁰ Übergang des Methylfragments, welches bei einer Dissoziationswellenlänge von 266 nm aus Methyljodid generiert wurde. 170
- 7.3. In der Abbildung sind Massenspektren von Methyljodid mit ausgeschaltetem (A) und eingeschaltetem Dissoziationslaser (B) dargestellt. Die Ionisation erfolgte über ein [2 + 1] REMPI bei 29 987 cm⁻¹. 171
- 7.4. Die Abbildung zeigt das aufgenommenen Image (links) sowie die Translationsenergieverteilung (rechts) der mit 266 nm abstrahierten Methylfragmente von Methyljodid. Im aufgenommenen Image (links) ist das äußere Signal nur schwach zu erkennen. 172
- 7.5. Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung der CH₃* - (A) bzw. CH₃-Fragmente (B) in schwarz und den Fit an die jeweilige experimentelle Winkelverteilung nach Glg. 2.1.8 in rot. 173
- 7.6. In der Abbildung ist die Intensität des CH₃- (A) bzw. I-Signals (B) relativ zur Verzögerung des Photolyselasers gegenüber dem Zeitnullpunkt der Master-Uhr dargestellt. 174
- 7.7. Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der Methylfragmente bei eingeschalteter Dissoziation (links) und die Winkelverteilung des freien CH₃ (schwarz) mit Fit nach Glg. 2.1.8 (rot). 175

-
- 7.8. In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilung von Methylfragmenten dargestellt, welche durch Photodissoziation bei der Ionisationswellenlänge (333.45 nm) (A), durch Pyrolyse bei 10 W (B) und durch Photolyse mit 266 nm (C) erhalten wurden. 177
- 7.9. Die Abbildung zeigt die experimentellen Winkelverteilungen (schwarz) bei Pyrolyseleistungen von 0 W (obere Spur), 30 W (mittlere Spur) und 50 W (untere Spur). Der Fit an die experimentellen Daten ist in rot dargestellt. 179
- 8.1. Die Abbildung zeigt das Funktionsprinzip des Programms *F2Q.exe*. Das Image wird in vier Quadranten unterteilt und in einem einzigen Quadranten aufsummiert. 183
- 8.2. In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilungen der abstrahierten H-Atome der jeweiligen Moleküle gezeigt. Dabei sind die durch pBASEX erhaltenen Verteilungen schwarz, die durch die *maximum entropy* Methode erhaltenen Verteilungen rot dargestellt. 184
- 8.3. Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilungen der abstrahierten H-Atome von Fulvenallen. Dabei sind die durch pBASEX erhaltenen Verteilungen schwarz, die durch die *maximum entropy* Methode erhaltenen Verteilungen rot dargestellt. 185
- A.1. Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der von Fulvenallen abstrahierten Wasserstoffatome für eine Anregungswellenlänge von 245, 247, 250 und 255 nm. Die experimentelle Verteilung ist in schwarz, der Fit an die Daten nach Glg. 2.1.7 in rot dargestellt. 194
- A.2. Die Abbildung zeigt die Winkelverteilung der von Propargylen abstrahierten Wasserstoffatome für Translationsenergien kleiner 1.1 eV (links) und für Translationsenergien größer 1.1 eV (rechts). Die experimentelle Verteilung (schwarz) wurde nach Glg. 2.1.8 angefitet (rot). 195
- A.3. Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der vom Ethylradikal abstrahierten Wasserstoffatome für eine Anregungswellenlänge von 245, 250, 255 und 260 nm. Die experimentelle Verteilung ist in schwarz, der Fit an die langsamen H-Atome nach Glg. 2.1.7 in rot und der Gaußfit an die schnellen H-Atome in grün dargestellt. 198
- A.4. Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der von *t*-Butyl abstrahierten Wasserstoffatome bei Anregungswellenlängen von 233 nm bis 266 nm. Dabei sind die experimentellen Daten in schwarz, der Fit an die langsamen H-Atome nach Glg. 2.1.7 in rot und der Gaußfit an die schnellen H-Atome in grün dargestellt. 201

- A.5. In der Abbildung sind die Translationsenergieverteilung der von *t*-Butyl abstrahierten Wasserstoffatome bei Anregungswellenlängen von 233 nm bis 266 nm dargestellt. Dabei sind die experimentellen Daten in schwarz, der Fit an die langsamen H-Atome nach Glg. 2.1.7 in rot und der Gaußfit an die schnellen H-Atome in grün eingezeichnet. 202
- A.6. Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilungen von Methylfragmenten, welche unter pyrolytischen Bedingungen bei 30 W (A) bzw. 50 W (B) Leistung von Methyljodid mittels 333.45 nm abstrahiert wurden. . . . 203

Tabellenverzeichnis

3.1. In der Tabelle sind die verwendeten Geräte, die sie triggernde Delaygeneratoren sowie die eingestellte Verzögerung aufgelistet.	56
4.1. Die Tabelle zeigt den Vergleich der berechneten Grundzustandsgeometrie mit in der Literatur bekannten Geometrien.	70
4.2. In der Tabelle sind die Überschussenergien sowie der Bruchteil der Überschussenergie, der in die Translation der Wasserstoffatome fließt, für unterschiedliche Wellenlängen aufgelistet.	82
6.1. Die Tabelle zeigt den Translationsenergieerwartungswert $\langle E_T \rangle$ und den Anteil an der Überschussenergie $\langle f_T \rangle$, welche bei verschiedenen Anregungswellenlängen erhalten wurden. Dabei bezeichnet der Index l die langsamen H-Atome und der Index s die schnellen H-Atome. Nach ^[429] . . .	153
6.2. Die Tabelle zeigt das Verhältnis der Dissoziationskanäle, welche H-Atome mit geringer bzw. hoher kinetischer Energie erzeugen, in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.	155
A.1. Die Tabellen zeigen die Schwingungswellenzahlen des berechneten Fulvenallens.	192
A.2. Die Tabellen zeigen die Strukturdaten des berechneten Fulvenallenylradikals sowie dessen Schwingungswellenzahlen.	193
A.3. Die Tabellen zeigen die Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten des <i>c</i> -C ₃ H.	196
A.4. Die Tabellen zeigen die Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten des <i>l</i> -C ₃ H.	196
A.5. Die Tabellen zeigen die Strukturdaten des berechneten Ethens sowie dessen Schwingungswellenzahlen.	197
A.6. Die Tabellen zeigen die Strukturdaten des berechneten Propens sowie dessen Schwingungswellenzahlen.	199
A.7. Die Tabellen zeigen die Strukturdaten des berechneten <i>iso</i> -Butens sowie dessen Schwingungswellenzahlen.	200

Literaturverzeichnis

- [1] C. Alcaraz, I. Fischer, D. Schröder, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, 1. Auflage (John Wiley & Sons Ltd., 2012).
- [2] J. Hioe, H. Zipse, *Faraday Discuss.*, **145**, (2010), 301.
- [3] G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Rohde, K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, **116**(2), (1983), 732.
- [4] 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.*, **7**(5), (2005), 806.
- [5] H.-J. Deyerl, T. Gilbert, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, **107**(8), (1997), 3329.
- [6] P. C. Engelking, *Chem. Rev.*, **91**(3), (1991), 399.
- [7] G. A. Olah, A. Molna, *Hydrocarbon Chemistry* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995).
- [8] T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, *Chem. Comm.*, **48**, (2005), 5968.
- [9] J. M. Stillahn, K. J. Trevino, E. R. Fisher, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **1**, (2008), 261.
- [10] G. M. Sandala, D. M. Smith, L. Radom, *Acc. Chem. Res.*, **43**(5), (2010), 642.
- [11] P. Thaddeus, C. A. Gottlieb, R. Mollaaghbabab, J. M. Vrtilik, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**(13), (1993), 2125.
- [12] F. Stahl, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, R. I. Kaiser, *Planet. Space Sci.*, **50**(7-8), (2002), 685.
- [13] C. N. Keller, V. G. Anicich, T. E. Cravens, *Planet. Space Sci.*, **46**(9-10), (1998), 1157.
- [14] C. Murray, E. L. Derro, T. D. Sechler, M. I. Lester, *Acc. Chem. Res.*, **42**(3), (2009), 419.
- [15] J. L. Franklin, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **18**, (1967), 261.

-
- [16] D. L. Baulch, J. F. Griffiths, R. Richter, *Chem. Engineering Science*, **46**(9), (1991), 2315.
- [17] I. A. W. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, (2006), 2842.
- [18] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, J. R. Barker, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **71**, (1989), 733.
- [19] H. E. Matthews, W. M. Irvine, *Astrophys. J.*, **298**, (1985), L61.
- [20] P. Thaddeus, J. M. Vrtilik, C. A. Gottlieb, *Astrophys. J.*, **299**, (1985), L63.
- [21] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius, W. Tsang, *Combust. Sci. and Tech.*, **128**(1-6), (1997), 295.
- [22] M. Frenklach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**(11), (2002), 2028.
- [23] B. R. Giri, H. Hippler, M. Olzmann, A. N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**(20), (2003), 4641.
- [24] J. A. Miller, *26th Symp. (Int.) Comb.*, (1996), 461.
- [25] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner, S. E. Stein, *21th Symp. (Int.) Comb.*, (1988), 1067.
- [26] V. Detilleux, J. Vandooren, *J. Phys. Chem. A*, **113**(41), (2009), 10913.
- [27] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**(9), (1997), 3477.
- [28] B. Negru, G. M. P. Just, D. Park, D. M. Neumark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(18), (2011), 8180.
- [29] T. Häber, K. Kleinermanns, *Handbook of High-resolution Spectroscopy* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester UK, 2011).
- [30] W. Demtröder, *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*, Band 5. Auflage, 4. Auflage (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2007).
- [31] M. N. Ashfold, G. A. King, M. G. Nix, T. A. Oliver, *Handbook of High-resolution Spectroscopy* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2011).
- [32] L. J. Butler, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.*, **100**(31), (1996), 12801.
- [33] B. J. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics* (Cambridge University Press, 2003).
- [34] H.-J. Deyerl, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, **110**(3), (1999), 1450.

- [35] H. Sato, *Chem. Rev.*, **101**(9), (2001), 2687.
- [36] T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics - Theory and Experiments* (Oxford University Press, New York/Cambridge, 1996).
- [37] V. Engel, V. Staemmler, R. V. Wal, F. Crim, R. J. Sension, B. Hudson, P. Andresen, S. Hennig, K. Weide, R. Schinke, *J. Phys. Chem.*, **96**(8), (1992), 3201.
- [38] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics: Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules*, Cambridge Auflage (Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics, Cambridge University Press, 1995).
- [39] M. Gruebele, P. G. Wolynes, *Acc. Chem. Res.*, **37**(4), (2004), 261.
- [40] M. Steinbauer, *Ionen- und Elektronenimaging reaktiver Moleküle: Ethyl, Propargylen und Fulvenallenyl*, Dissertation, Universität Würzburg 2012.
- [41] J. Giegerich, *Photofragment-Imaging des Ethylradikals*, Masterarbeit, Universität Würzburg 2012.
- [42] H.-J. Deyerl, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, **111**(8), (1999), 3441.
- [43] K. Tsukiyama, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **86**(2), (1987), 745.
- [44] J. Park, R. Bersohn, I. Oref, *J. Chem. Phys.*, **93**(8), (1990), 5700.
- [45] M. Quack, *Chem. Phys.*, **51**(3), (1980), 353.
- [46] J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **54**(3), (1987), 1206.
- [47] D. H. Mordaunt, D. L. Osborn, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, **108**(6), (1998), 2448.
- [48] R. N. Zare, *Mol. Photochem.*, **4**(1), (1972), 1.
- [49] S. T. Pratt, *Handbook of High-resolution Spectroscopy* (John, Chichester, UK, 2011).
- [50] S. T. Pratt, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **56**, (2005), 281.
- [51] M. Schneider, *Elektronische Spektroskopie und Photodissoziationsverhalten von heterocyclischen Biomolekülen*, Dissertation, Universität Würzburg 2009.
- [52] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**(12), (1955), 1150.
- [53] G. E. Busch, R. T. Mahoney, R. I. Morse, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **51**(1), (1969), 449.

- [54] G. E. Busch, R. T. Mahoney, R. I. Morse, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **51**(2), (1969), 837.
- [55] M. N. R. Ashfold, N. H. Nahler, A. J. Orr-Ewing, O. P. J. Vieuxmaire, R. L. Toomes, T. N. Kitsopoulos, I. A. Garcia, D. A. Chestakov, S.-M. Wu, D. H. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**(1), (2006), 26.
- [56] R. N. Zare, P. J. Dagdigan, *Science*, **185**(4153), (1974), 739.
- [57] J. L. Kinsey, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **28**, (1977), 349.
- [58] J. J. Valentini, *Spectrometric Techniques* (Academic, London, 1985).
- [59] M. N. R. Ashfold, J. D. Howe, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **45**, (1994), 57.
- [60] D. M. Friedrich, W. M. McClain, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **31**, (1980), 559.
- [61] A. J. Orr-Ewing, R. N. Zare, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **45**, (1994), 315.
- [62] L. Schnieder, W. Meier, K. Welge, M. N. R. Ashfold, C. M. Western, *J. Chem. Phys.*, **92**(12), (1990), 7027.
- [63] E. Wrede, L. Schnieder, K. H. Welge, F. J. Aoiz, L. Banares, J. F. Castillo, B. Martinez-Haya, V. J. Herrero, *J. Chem. Phys.*, **110**(20), (1999), 9971.
- [64] J. A. Mueller, S. A. Rogers, P. L. Houston, *J. Phys. Chem. A*, **102**(47), (1998), 9666.
- [65] C. Lin, M. F. Witinski, H. F. Davis, *J. Chem. Phys.*, **119**(1), (2003), 251.
- [66] A. M. Wodtke, Y. T. Lee, *Molecular Photodissociation Dynamics* (Royal Society of Chemistry, London, 1987).
- [67] R. W. Diesen, J. C. Wahr, S. E. Adler, *J. Chem. Phys.*, **50**(8)(8), (1969), 3635.
- [68] J. Solomon, *J. Chem. Phys.*, **47**(3), (1967), 889.
- [69] J. Solomon, C. Jonah, P. Chandra, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **55**(4), (1971), 1908.
- [70] D. W. Chandler, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **87**(2), (1987), 1445.
- [71] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **109**(12), (1998), 4758.
- [72] D. J. Ruggieri, *IEEE Nucl. Sci.*, **19**(3), (1972), 74.
- [73] J. E. Sansonetti, W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**(4), (2005), 1559.
- [74] A. J. R. Heck, D. W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46**, (1995), 335.

- [75] A. I. Chichinin, K.-H. Gericke, S. Kauczok, C. Maul, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **28**(4), (2009), 607.
- [76] C. Vallance, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**(1825), (2004), 2591.
- [77] B.-Y. Chang, R. C. Hoetzlein, J. A. Mueller, J. D. Geiser, P. L. Houston, *Rev. Sci. Instrum.*, **69**(4), (1998), 1665.
- [78] W. Li, S. D. Chambreau, S. A. Lahankar, A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**(6), (2005), 063106.
- [79] N. Gödecke, *3D Velocity Mapping: Vollständige Charakterisierung der bimolekularen Reaktion $O(1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$* (Cuvillier Verlag, 2008).
- [80] G. A. Garcia, B. K. C. de Miranda, M. Tia, S. Daly, L. Nahon, *Rev. Sci. Instrum.*, **84**(5), (2013), 053112.
- [81] A. Bodi, P. Hemberger, T. Gerber, B. Sztáray, *Rev. Sci. Instrum.*, **83**(8), (2012), 083105.
- [82] X. Tang, X. Zhou, M. Niu, S. Liu, J. Sun, X. Shan, F. Liu, L. Sheng, *Rev. Sci. Instrum.*, **80**(11), (2009), 113101.
- [83] X. Tang, X. Zhou, Z. Sun, S. Liu, F. Liu, L. Sheng, B. Yan, *J. Chem. Phys.*, **140**(4), (2014), 044312.
- [84] A. T. Clark, J. P. Crooks, I. Sedgwick, R. Turchetta, J. W. L. Lee, J. J. John, E. S. Wilman, L. Hill, E. Halford, C. S. Slater, B. Winter, W. H. Yuen, S. H. Gardiner, M. L. Lipciuc, M. Brouard, A. Nomerotski, C. Vallance, *J. Phys. Chem. A*, **116**(45), (2012), 10897.
- [85] B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(2), (2014), 570.
- [86] tectra Physikalische Instrumente GmbH, *MCP Detector 50mm 40:1 MCP-50-D-L-VF-P43 Conformance Datasheet* 2009.
- [87] M. L. Hause, Y. H. Hoon, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **125**(17), (2006), 174309.
- [88] J. Giegerich, *Aufbau eines bildgebenden Spektrometers und Programmierung des Auslesesoftware*, Bachelorarbeit, Universität Würzburg 2010.
- [89] K. Tonokura, T. Suzuki, *T. Chem. Phys. Lett.*, **224**, (1994), 1.
- [90] T. Kinugawa, T. Arikawa, *J. Chem. Phys.*, **96**(6), (1992), 4801.
- [91] D. Townsend, M. P. Minitti, A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**(4), (2003), 2530.

-
- [92] J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu, K. Liu, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**(4), (2003), 2495.
- [93] D. A. Chestakov., S.-M. Wu, G. Wu, D. H. Parker, A. T. J. B. Eppink, T. N. Kitsopoulos, *J. Phys. Chem. A*, **108**(39), (2004), 8100.
- [94] R. L. Toomes, P. C. Samartzis, T. P. Rakitzis, T. N. Kitsopoulos, *Chem. Phys.*, **301**(2-3), (2004), 209.
- [95] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**(7), (2002), 2634.
- [96] S. Manzhos, H.-P. Looock, *Comput. Phys. Commun.*, **154**(1), (2003), 76.
- [97] C. R. Dasch, *App. Opt.*, **31**(8), (1992), 1146.
- [98] R. N. Bracewell, *The Fourier Transform and its applications* (McGraw-Hill, New York, 1978).
- [99] L. M. Smith, D. R. Keefer, S. I. Sudharsanan, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **39**(5), (1988), 367.
- [100] W. Castleman, *Digital Image Processing* (Prentice-Hall, London, 1979).
- [101] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [102] S. M. Candel, *Comput. Phys. Commun.*, **23**(4), (1981), 343.
- [103] A. N. Tikhonov, *Soviet. Math. Dokl.*, **4**, (1963), 1035.
- [104] G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**(11), (2004), 4989.
- [105] F. Renth, J. Riedel, F. Temps, *Rev. Sci. Instrum.*, **77**(3), (2006), 033103.
- [106] M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**(11), (2001), 4084.
- [107] G. M. Roberts, J. L. Nixon, J. Lecointre, E. Wrede, J. R. R. Verlet, *Rev. Sci. Instrum.*, **80**(5), (2009), 053104.
- [108] T. Gerber, Y. Liu, G. Knopp, P. Hemberger, A. Bodi, P. Radi, Y. Sych, *Rev. Sci. Instrum.*, **84**(3), (2013), 033101.
- [109] A. K. Livesey, J. Skilling, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **41**(2), (1985), 113.
- [110] S. F. Gull, T. J. Newton, *Appl. Opt.*, **25**(1), (1986), 156.

- [111] J. S. Gull, *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems* (Reidel, Dordrecht, 1985).
- [112] S. Gull, J. Skilling, *Quantified maximum entropy, memsys5 users' manual technical report* (Maximum Entropy Data Consultants Ltd, South Hill 42 Southgate Street Bury St. Edmunds Suffolk, IP33 2AZ, UK, 1999).
- [113] M. Litorja, B. Ruscic, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **97**(1-2), (1998), 131.
- [114] P. S. Monks, L. J. Stief, M. Krauss, S. C. Kuo, Z. Zhang, R. B. Klemm, *J. Phys. Chem.*, **98**(40), (1994), 10017.
- [115] R. Schlachta, G. M. Lask, S. H. Tsay, V. E. Bondybey, *Chem. Phys.*, **155**(2), (1991), 267.
- [116] C. Mukarakate, C. Tao, C. D. Jordan, W. F. Polik, S. A. Reid, *J. Phys. Chem. A*, **112**(3), (2008), 466.
- [117] C. Tao, C. Mukarakate, S. A. Reid, *J. Mol. Spectrosc.*, **241**(2), (2007), 136.
- [118] S. H. Kable, S. A. Reid, T. J. Sears, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **28**(3), (2009), 435.
- [119] H. Linnartz, T. Motylewski, J. P. Maier, *J. Chem. Phys.*, **109**(10), (1998), 3819.
- [120] H. Ding, T. W. Schmidt, T. Pino, A. E. Boguslavskiy, F. Güthe, J. P. Maier, *J. Chem. Phys.*, **119**(2), (2003), 814.
- [121] E. Achkasova, M. Araki, A. Denisov, J. P. Maier, *J. Mol. Spectrosc.*, **237**(1), (2006), 70.
- [122] A. Mardyukov, W. Sander, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, 1. Auflage (John Wiley & Sons Ltd., 2012).
- [123] Y. Zhang, G. Burdzinski, J. Kubicki, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(48), (2008), 16134.
- [124] D. Leicht, D. Habig, G. Schwaab, M. Havenith, *J. Phys. Chem. A*, **119**(6), (2015), 1007.
- [125] D. W. Minsek, J. A. Blush, P. Chen, *J. Phys. Chem.*, **96**(5), (1992), 2025.
- [126] E. Hedaya, *Acc. Chem. Res.*, **2**(12), (1969), 367.
- [127] C. Wentrup, *Chimia*, **31**, (1977), 258.
- [128] D. W. Kohn, H. Clauberg, P. Chen, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**(8), (1992), 4003.
- [129] B. Noller, I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **126**(14), (2007), 144302.

-
- [130] X. Zhang, A. V. Friederichsen, S. Nandi, G. B. Ellison, D. E. David, J. T. McKinnon, T. G. Lindeman, D. C. Dayton, M. R. Nimlos, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**(6), (2003), 3077.
- [131] P. Chen, *Unimolecular and Bimolecular Reaction Dynamics* (John Wiley & Sons Ltd., New York, 1994).
- [132] A. Vasiliou, M. R. Nimlos, J. W. Daily, G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A*, **113**(30), (2009), 8540.
- [133] P. Chen, S. D. Colson, W. A. Chupka, J. A. Berson, *J. Phys. Chem.*, **90**(11), (1986), 2319.
- [134] G. Amaral, K. Xu, J. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **114**(12), (2001), 5164.
- [135] J. A. Blush, P. Chen, *J. Phys. Chem.*, **96**(11), (1992), 4138.
- [136] C. J. Shaffer, D. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**(12), (2011), 2677.
- [137] B. Noller, L. Poisson, R. Maksimenka, I. Fischer, J.-M. Mestdagh, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(45), (2008), 14908.
- [138] M. R. Cameron, S. H. Kable, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**(1), (1996), 283.
- [139] Z. Liu, R. J. Livingstone, P. B. Davies, *Chem. Phys. Lett.*, **291**(5-6), (1998), 480.
- [140] J. R. Dunlop, J. Karolczak, D. J. Clouthier, *Chem. Phys. Lett.*, **151**(4-5), (1988), 362.
- [141] M. Gasser, *Spectroscopy and Photodissociation Dynamics of Allylic Radicals*, Dissertation, ETH Zürich 2010.
- [142] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**(3B), (1964), B864.
- [143] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**(4A), (1965), A1133.
- [144] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**(2), (1988), 785.
- [145] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**(1), (1980), 650.
- [146] 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision B.02, Gaussian Inc. Wallingford CT 2010.
- [147] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**(7), (1993), 5648.
- [148] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, 1. Auflage (John Wiley & Sons Ltd., New York, 2001).
- [149] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Auflage (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2007).
- [150] P. Császár, P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, **114**(1), (1984), 31.
- [151] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **20**(3), (1952), 359.
- [152] K. A. Holbrook, M. J. Pilling, S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions*, 1. Auflage (John Wiley & Sons Ltd., New York, 1996).
- [153] R. A. Marcus, O. K. Rice, *J. Phys. Chem.*, **55**(6), (1951), 894.
- [154] G. M. Wiedner, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **37**(8), (1962), 1835.
- [155] W. Forst, *Unimolecular Reactions* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- [156] P. Weyer, *Entwicklung eines nutzerfreundlichen Programms zur Bestimmung von Reaktionsraten unimolekularer Reaktionen mittels RRKM-Theorie*, Zulassungsarbeit, Universität Würzburg 2014.
- [157] P. Hemberger, *Photoionisationsstudien an Radikalen und Carbenen mit VUV Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Universität Würzburg 2011.
- [158] C. Schon, *Spektroskopie an substituierten [2.2]Paracyclophanen*, Dissertation, Universität Würzburg 2011.
- [159] B. S. Willitsch, J. M. Dyke, F. Merkt, *Helv. Chim. Acta*, **86**(4), (2003), 1152.
- [160] B. S. Willitsch, J. M. Dyke, F. Merkt, *Mol. Phys.*, **102**(14-15), (2004), 1543.
- [161] S. Willitsch, L. L. Imbach, F. Merkt, *J. Chem. Phys.*, **117**(5), (2002), 1939.

-
- [162] R. Signorell, H. Palm, F. Merkt, *J. Chem. Phys.*, **106**(1), (1997), 6523.
- [163] M. Gasser, A. M. Schulenburg, P. M. Dietiker, A. Bach, F. Merkt, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, **131**(1), (2009), 014304.
- [164] M. Gasser, J. A. Frey, J. M. Hostettler, A. Bach, P. Chen, *J. Phys. Chem. A*, **114**(14), (2010), 4707.
- [165] E. N. Sharp, P. Rupper, T. A. Miller, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**(27), (2008), 3955.
- [166] J. L. Wiza, *Nucl. Instrum. Methods*, **162**(1-3), (1979), 587.
- [167] Behlke Power Electronics GmbH, *Fast High Voltage Transistor Switches HTS 61-03-GSM Datasheet* 2013.
- [168] Sony Corporation, *ICX285AL Datasheet* 2003.
- [169] Allied Vision Tec, *AVT Prosilica GC Technical Manual* 2013.
- [170] Sirah Laser- und Plasmatechnik GmbH, *Sirah Pulsed Dye Laser Service Manual Cobra* 2005.
- [171] Sirah Laser- und Plasmatechnik GmbH, *Sirah Pulsed Dye Laser Service Manual PrecisionScan* 2002.
- [172] Continuum, *Operation and Maintenance Manual for Surelite Lasers* 2010.
- [173] Bernhard Halle Nachfl. GmbH, *Fresnel-Rhomben Datenblatt* 2013.
- [174] L. R. Brewer, F. Buchinger, M. Ligare, D. E. Kelleher, *Phys. Rev. A*, **39**(8), (1989), 3912.
- [175] H. Zacharias, H. Rottke, J. Danon, K. H. Welge, *Opt. Commun.*, **37**(1), (1981), 15.
- [176] O. J. Luiten, H. G. C. Werij, M. W. Reynolds, I. D. Setija, T. W. Hijmans, J. T. M. Walraven, *Appl. Phys. B*, **59**(3), (1994), 311.
- [177] D. Kley, *J. Atmos. Chem.*, **2**, (1984), 203.
- [178] T. Schüssler, *Photodissoziation und dissoziative Photoionisation von Kohlenwasserstoff-Radikalen*, Dissertation, Universität Würzburg 2006.
- [179] D. Cotter, *Opt. Commun.*, **31**(3), (1979), 397.
- [180] T. G. DiGiuseppe, J. W. Hudgens, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **76**(6), (1982), 3337.
- [181] J. W. Hudgens, T. G. DiGiuseppe, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **79**(2), (1983), 571.

- [182] T. G. DiGiuseppe, J. W. Hudgens, M. C. Lin, *J. Phys. Chem.*, **86**(1), (1982), 36.
- [183] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume III - Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, 2. Auflage (Krieger Publishing, Combanay Malabar Florida, 1991).
- [184] L. pBASEX Software Abgerufen 14.11.2014 18:00, http://iramis.cea.fr/en/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=967.
- [185] J. Wei, A. Kuczmann, J. Riedel, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**(2), (2003), 315.
- [186] L. Poisson, Image processing for ion/electron imaging, in *ICONIC Training School, Freiburg* (2010).
- [187] T. Sakaizumi, F. Katoh, O. Ohashi, I. Yamaguchi, *J. Mol. Spectrosc.*, **159**(1), (1993), 112.
- [188] G. da Silva, J. A. Cole, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, **113**(21), (2009), 6111.
- [189] D. Polino, A. Famulari, C. Cavallotti, *J. Phys. Chem. A*, **115**(27), (2011), 7928.
- [190] D. Polino, C. Cavallotti, *J. Phys. Chem. A*, **115**(37), (2011), 10281.
- [191] M. Szwarc, *J. Chem. Phys.*, **16**(2), (1948), 128.
- [192] N. Ikeda, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.*, **82**(11), (1985), 5285.
- [193] H. Hippler, C. Reihs, J. Troe, *Z. Phys. Chem.*, **167**, (1990), 1.
- [194] L. Ackermann, H. Hippler, P. Pagsberg, C. Reihs, J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **94**(13), (1990), 5247.
- [195] S. J. Klippenstein, L. B. Harding, Y. Georgievskii, *Proc. Combust. Inst.*, **31**(1), (2007), 221.
- [196] M. Derudi, D. Polino, C. Cavallotti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(48), (2011), 21308.
- [197] R. A. Eng, A. Gebert, E. Goos, H. Hippler, C. Kachiani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**(16), (2002), 3989.
- [198] R. D. Smith, *J. Phys. Chem.*, **83**(12), (1979), 1553.
- [199] K. M. Pamidimukkala, R. D. Kern, M. R. Patel, H. C. Wei, J. H. Kiefer, *J. Phys. Chem.*, **91**(8), (1987), 2148.

- [200] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**(3), (1992), 411.
- [201] M. Braun-Unkhoff, P. Frank, T. Just, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**(11), (1990), 1417.
- [202] M. A. Oehlschlaeger, D. F. Davidson, R. K. Hanson, *J. Phys. Chem. A*, **110**(21), (2006), 6649.
- [203] H. Hippler, C. Riehn, J. Troe, K. M. Weitzel, *J. Phys. Chem.*, **94**(16), (1990), 6321.
- [204] R. Fröchtenicht, H. Hippler, J. Troe, J. P. Toennies, *J. Photochem. Photobiol. A*, **80**(1-3), (1994), 33.
- [205] Y. Li, L. Zhang, Z. Tian, T. Yuan, J. Wang, B. Yang, F. Qi, *Energy & Fuels*, **23**(3), (2009), 1473.
- [206] Y. Song, X. Zheng, M. Lucas, J. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(18), (2011), 8296.
- [207] M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Org. Chem.*, **61**(20), (1996), 7022.
- [208] E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Org. Chem.*, **62**(13), (1997), 4398.
- [209] S. Matzinger, T. Bally, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**(6), (1996), 1535.
- [210] S. Matzinger, T. Bally, *J. Phys. Chem. A*, **104**(16), (2000), 3544.
- [211] I. Hahndorf, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, L. Vereecken, J. Peeters, H. F. Bettinger, P. R. Schreiner, P. v. R. Schleyer, W. D. Allen, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **116**(8), (2002), 3248.
- [212] R. J. McMahon, C. J. Abelt, O. L. Chapman, J. W. Johnson, C. L. Kreil, J. P. Leroux, A. M. Mooring, P. R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(8), (1987), 2456.
- [213] N. Hansen, T. Kasper, S. J. Klippenstein, P. R. Westmoreland, M. E. Law, C. A. Taatjes, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T. A. Cool, *J. Phys. Chem. A*, **111**(19), (2007), 4081.
- [214] G. da Silva, *J. Phys. Chem. A*, **118**(22), (2014), 3967.
- [215] P. Schissel, M. E. Kent, D. J. McAdoo, E. Hedaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**(7), (1970), 2147.
- [216] W. D. Crow, M. N. Paddon-Row, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(13), (1972), 4746.

- [217] D. Kvaskoff, H. Lüerssen, P. Bednarek, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(43), (2014), 15203.
- [218] G. da Silva, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, **113**(44), (2009), 12045.
- [219] T. Zhang, L. Zhang, X. Hong, K. Zhang, F. Qi, C. K. Law, T. Ye, P. Zhao, Y. Chen, *Combust. Flame*, **156**(11), (2009), 2071.
- [220] G. da Silva, A. J. Trevitt, M. Steinbauer, P. Hemberger, *Chem. Phys. Lett.*, **517**(4-6), (2011), 144.
- [221] G. da Silva, A. J. Trevitt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(19), (2011), 8940.
- [222] P. Botschwina, R. Oswald, *J. Phys. Chem. A*, **116**(13), (2012), 3448.
- [223] R. Botter, J. Jullien, J. Pechine, J. Piade, D. Solgadi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **13**(2), (1978), 141.
- [224] C. Mueller, A. Schweig, W. Thiel, W. Grahn, R. G. Bergman, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(19), (1979), 5579.
- [225] J. Giegerich, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**(31), (2013), 13162.
- [226] U. E. Wiersum, T. Nieuwenhuis, *Tetrahedron Lett.*, **14**(28), (1973), 2581.
- [227] GESTIS-Stoffdatenbank Abgerufen 04.12.2014 18:00, [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/036560.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/036560.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
- [228] M. Steinbauer, P. Hemberger, I. Fischer, A. Bodi, *ChemPhysChem*, **12**(10), (2011), 1795.
- [229] B. Noller, *Excited-State Dynamics of Organic Intermediates*, Dissertation, Universität Würzburg 2009.
- [230] M. Steinbauer, J. Giegerich, K. H. Fischer, I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **137**(1), (2012), 014303.
- [231] I. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, **32**(2), (2003), 59.
- [232] M. Zierhut, W. Roth, I. Fischer, *J. Phys. Chem. A*, **108**(39), (2004), 8125.
- [233] T. A. Cool, X.-M. Song, *J. Chem. Phys.*, **96**(12), (1992), 8675.
- [234] I. Fischer, *Chimia*, **54**(3), (2000), 96.
- [235] H. Liszt, P. Sonnentrucker, M. Cordiner, M. Gerin, *Astrophys. J.*, **753**, (2012), L28.
- [236] J. M. Vrtilik, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, **314**, (1987), 716.

- [237] A. M. Mebel, W. M. Jackson, A. H. H. Chang, S. H. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**(23), (1998), 5751.
- [238] K. C. Lau, C. Y. Ng, *Chin. J. Chem. Phys.*, **19**(1), (2006), 29.
- [239] D. L. Osborn, K. M. Vogelhuber, S. W. Wren, E. M. Miller, Y.-J. Lu, A. S. Case, L. Sheps, R. J. McMahon, J. F. Stanton, L. B. Harding, B. Ruscic, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(29), (2014), 10361.
- [240] S. C. Madden, W. M. Irvine, H. E. Matthews, P. Friberg, D. A. Swade, *Astron. J.*, **97**(5), (1989), 1403.
- [241] M. Chown, *New Scientist*, (1999), 2214.
- [242] P. F. Goldsmith, D. C. Lis, R. Hills, J. Lasenby, *Astrophys. J.*, **350**, (1990), 186.
- [243] S. E. Cummins, P. T. R. A. Linke, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **60**, (1986), 819.
- [244] E. R. Seaquist, M. B. Bell, *Astrophys. J.*, **303**, (1986), L67.
- [245] P. Thaddeus, C. A. Gottlieb, A. Hjalmarsen, L. E. B. Johansson, W. M. Irvine, P. Friberg, R. A. Linke, *Astrophys. J.*, **294**, (1985), L49.
- [246] N. Brouillet, A. Baudry, G. Daigne, *Astron. Astrophys.*, **199**, (1988), 312.
- [247] J. Pety, D. Teyssier, D. Fossé, M. Gerin, E. Roueff, A. Abergel, E. Habart, J. Cernicharo, *Astron. Astrophys.*, **435**(3), (2005), 885.
- [248] S. Spezzano, S. Brünken, P. Schilke, P. Caselli, K. M. Menten, M. C. McCarthy, L. Bizzocchi, S. P. T.-M. ans Y. Aikawa, S. Schlemmer, *Astrophys. J.*, **769**(2), (2013), L19.
- [249] N. G. Adams, D. Smith, *Astrophys. J.*, **317**, (1987), L25.
- [250] D. Smith, N. G. Adams, E. E. Ferguson, *Molecular Astrophysics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
- [251] D. Smith, N. G. Adams, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **76**(3), (1987), 307.
- [252] E. Herbst, *Molecular & Optical Physics Handbook* (American Institute of Physics, Woodbury NY, 1996).
- [253] W. W. Duley, D. A. Williams, *Interstellar Chemistry* (Academic Press, London, 1984).
- [254] E. Herbst, *Angew. Chem.*, **102**(6), (1990), 627.
- [255] D. Gerlich, S. Horning, *Chem. Rev.*, **92**(7), (1992), 1509.

- [256] K. C. Smyth, S. G. Lias, P. Ausloos, *Combust. Sci. and Tech.*, **28**(3-4), (1982), 147.
- [257] V. G. Anicich, W. T. H. Jr, M. J. McEwan, *J. Phys. Chem.*, **90**(11), (1986), 2446.
- [258] W. J. Hehre, J. A. Pople, W. A. Lathan, L. Radom, E. Wasserman, Z. R. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(15), (1976), 4375.
- [259] T. J. Lee, A. Bunge, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(1), (1985), 137.
- [260] J. M. Bofill, J. Farràs, S. Olivella, A. Solé, J. Vilarrasa, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**(6), (1988), 1694.
- [261] H. Kanata, S. Yamamoto, S. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, **140**(3), (1987), 221.
- [262] F. J. Lovas, R. D. Suenram, T. Ogata, S. Yamamoto, *Astrophys. J.*, **399**, (1992), 325.
- [263] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **23**(8), (1984), 641.
- [264] J. W. Huang, W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.*, **93**(3), (1990), 1593.
- [265] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **96**(8), (1984), 596.
- [266] Y. Hirahara, A. Masuda, K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.*, **95**(6), (1991), 3975.
- [267] M. Bogey, J. L. Destombes, *Astron. Astrophys.*, **159**, (1986), L8.
- [268] M. Bogey, C. Demuyneck, J. L. Destombes, *Chem. Phys. Lett.*, **125**(4), (1986), 383.
- [269] M. Bogey, C. Demuyneck, J. L. Destombes, H. Dubus, *J. Mol. Spectrosc.*, **122**(2), (1987), 313.
- [270] 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.*, **131**(3), (2009), 993.
- [271] H. Clauberg, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(4), (1991), 1445.
- [272] P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, I. Fischer, C. Alcaraz, B. K. C. de Miranda, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, *J. Phys. Chem. A*, **114**(42), (2010), 11269.
- [273] R. A. Seburg, R. J. McMahon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**(18), (1995), 2009.
- [274] R. A. Seburg, E. V. Patterson, J. F. Stanton, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(25), (1997), 5847.

- [275] P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, K. Fischer, I. Fischer, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**(1), (2010), 228.
- [276] P. Hemberger, J. Köhler, I. Fischer, G. Piani, L. Poisson, J.-M. Mestdagh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**(18), (2012), 6173.
- [277] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science*, **312**(5774), (2006), 722.
- [278] V. Lavallo, Y. Ishida, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.*, **118**(40), (2006), 6804.
- [279] V. Lavallo, Y. Ishida, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**(40), (2006), 6652.
- [280] W. W. Schoeller, G. D. Frey, G. Bertrand, *Chemistry*, **14**(15), (2008), 4711.
- [281] J. Cernicharo, C. A. Gottlieb, M. Guelin, T. C. Killian, G. Paubert, P. Thaddeus, J. M. Vrtilik, *Astrophys. J.*, **368**, (1991), L39.
- [282] J. Cernicharo, C. A. Gottlieb, M. Guelin, T. C. Killian, P. Thaddeus, J. M. Vrtilik, *Astrophys. J.*, **368**, (1991), L43.
- [283] J. Cernicharo, P. Cox, D. Fossé, R. Güsten, *Astron. Astrophys.*, **351**, (1999), 341.
- [284] J. P. Maier, G. A. H. Walker, D. A. Bohlender, F. J. Mazzotti, R. Raghunandan, J. Fulara, I. Garkusha, A. Nagy, *Astrophys. J.*, **726**(1), (2011), 41.
- [285] T. Oka, B. J. McCall, *Science*, **331**(6015), (2011), 293.
- [286] J. M. Vrtilik, C. A. Gottlieb, E. W. Gottlieb, T. C. Killian, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, **364**, (1990), L53.
- [287] M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *J. Mol. Spectrosc.*, **211**(2), (2002), 235.
- [288] C. A. Gottlieb, T. C. Killian, P. Thaddeus, P. Botschwina, J. Flügge, M. Oswald, *J. Chem. Phys.*, **98**(6), (1993), 4478.
- [289] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Mol. Struct.*, **485**, (1999), 43.
- [290] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Cársky, B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(17), (1987), 5183.
- [291] H. Clauberg, D. W. Minsek, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(1), (1992), 99.
- [292] J. M. Oakes, G. B. Ellison, *Tetrahedron*, **42**(22), (1986), 6263.

- [293] M. S. Robinson, M. L. Polak, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**(25), (1995), 6766.
- [294] J. F. Stanton, E. Garand, J. Kim, T. I. Yacovitch, C. Hock, A. S. Case, E. M. Miller, Y.-J. Lu, K. M. Vogelhuber, S. W. Wren, T. Ichino, J. P. Maier, R. J. McMahon, D. L. Osborn, D. M. Neumark, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, **136**(13), (2012), 134312.
- [295] J. F. Stanton, J. T. DePinto, R. A. Seburg, J. A. Hodges, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(2), (1997), 429.
- [296] J. A. Hodges, R. J. McMahon, K. W. Sattelmeyer, J. F. Stanton, *Astrophys. J.*, **544**(2), (2000), 838.
- [297] P. Birza, A. Chirokolava, M. Araki, P. Kolek, J. P. Maier, *J. Mol. Spectrosc.*, **229**(2), (2005), 276.
- [298] B. Noller, M. Margraf, C. Schröter, T. Schultz, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**(26), (2009), 5353.
- [299] C. Groß, B. Noller, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**(34), (2008), 5196.
- [300] C. Ochsenfeld, R. I. Kaiser, Y. T. Lee, A. G. Suits, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **106**(10), (1997), 4141.
- [301] J. Takahashi, K. Yamashita, *J. Chem. Phys.*, **104**(17), (1996), 6613.
- [302] D. J. DeFrees, A. D. McLean, *Astrophys. J.*, **308**, (1986), L31.
- [303] R. Herges, A. Mebel, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**(34), (1994), 8229.
- [304] P. S. Skell, J. Klebe, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**(1), (1960), 247.
- [305] M. Jones, R. A. Moss, *Carbenes*, Band Vol. I (John Wiley & Sons Inc, New York, 1983).
- [306] M. Jones, R. A. Moss, *Carbenes*, Band Vol II (John Wiley & Sons Inc, 1983).
- [307] P. S. Skell, J. Klebe, in *Abstracts of Papers, 141st National Meeting of the American Chemical Society* (American Chemical Society, 1962).
- [308] G. L. Closs, *Top. Stereochem.*, **3**, (1968), 193.
- [309] R. A. Bernheim, R. J. Kempf, J. V. Gramas, P. S. Skell, *J. Chem. Phys.*, **43**(1), (1965), 196.
- [310] V. Jonas, M. Boehme, G. Frenking, *J. Phys. Chem.*, **96**(4), (1992), 1640.

- [311] P. Cársky, V. Spirko, B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Phys. Chem.*, **94**(14), (1990), 5493.
- [312] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Cársky, V. Spirko, B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Chem. Phys.*, **91**(8), (1989), 4763.
- [313] S. P. Walch, *J. Chem. Phys.*, **103**(16), (1995), 7064.
- [314] M. Rubio, J. Stalring, A. Bernhardsson, R. Lindh, B. O. Roos, *Theor. Chem. Acc.*, **105**(1), (2000), 15.
- [315] E. Ionescu, S. A. Reid, *THEOCHEM*, **725**(1-3), (2005), 45.
- [316] A. Mohajeri, M. J. Jenabi, *THEOCHEM*, **820**(1-3), (2007), 65.
- [317] J. Aguilera-Iparraguirre, A. D. Boese, W. Klopper, B. Ruscic, *Chem. Phys.*, **346**(1-3), (2008), 56.
- [318] R. A. Seburg, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(26), (2009), 9442.
- [319] R. A. Seburg, J. T. DePinto, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**(2), (1995), 835.
- [320] A. J. Merer, *Can. J. Phys.*, **45**(12), (1967), 4103.
- [321] M. E. Jacox, D. E. Milligan, *Chem. Phys.*, **4**(1), (1974), 45.
- [322] B. A. Hess, L. J. Schaad, P. Cársky, R. Zahradnik, *Chem. Rev.*, **86**(4), (1986), 709.
- [323] M. C. van Hemert, E. F. van Dishoeck, *Chem. Phys.*, **343**(2-3), (2008), 292.
- [324] M. Steinbauer, M. Lang, I. Fischer, B. K. C. de Miranda, C. Romanzin, C. Alcaraz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(40), (2011), 17956.
- [325] C. P. Casey, S. Kraft, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(15), (2000), 3771.
- [326] C. P. Casey, T. M. Boller, S. Kraft, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(44), (2002), 13215.
- [327] A. Padwa, D. J. Austin, Y. Gareau, J. M. Kassir, S. L. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**(7), (1993), 2637.
- [328] E. C. Hansen, D. Lee, *Acc. Chem. Res.*, **39**(8), (2006), 509.
- [329] A. H. Kung, T. Trickl, N. A. Gershenfeld, Y. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **144**(5-6), (1988), 427.

- [330] W. Kirmse, A. Engelmann, J. Heese, *Chem. Ber.*, **106**(9), (1973), 3073.
- [331] J. Giegerich, J. Petersen, R. Mitric, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(13), (2014), 6294.
- [332] J. Petersen, R. Mitric, persönliche Mitteilung.
- [333] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroñi, T. Thorsteinsson, M. Wang, MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs 2010, <http://www.molpro.net>.
- [334] P. J. Knowles, H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **145**(6), (1988), 514.
- [335] P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Theor. Chim. Acta*, **84**(1-2), (1992), 95.
- [336] H. J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89**(9), (1988), 5803.
- [337] P. J. Knowles, H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **115**(3), (1985), 259.
- [338] H. J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **82**(11), (1985), 5053.
- [339] P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, **77**(5), (1990), 291.
- [340] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **93**(2), (1990), 1061.
- [341] S. W. North, A. J. Marr, A. Furlan, G. E. Hall, *J. Phys. Chem. A*, **101**(49), (1997), 9224.
- [342] T. J. Martinez, M. Ben-Nun, R. D. Levine, *J. Phys. Chem.*, **100**(19), (1996), 7884.
- [343] T. J. Martinez, M. Ben-Nun, R. D. Levine, *J. Phys. Chem. A*, **101**(36), (1997), 6389.
- [344] M. Ben-Nun, J. Quenneville, T. J. Martinez, *J. Phys. Chem. A*, **104**(22), (2000), 5161.
- [345] M. Ben-Nun, T. J. Martinez, *Adv. Chem. Phys.*, **121**, (2002), 439.

- [346] H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, T. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. J. Böhm, A. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Ehrhardt, M. Ernzerhof, P. Höchtl, S. Irle, G. Kedziora, Kovar, V. Parasuk, M. J. M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüler, M. Seth, E. A. Stahlberg, J.-G. Zhao, S. Yabushita, Z. Zhang, M. Barbatti, S. Matsika, M. Schuurmann, D. R. Yarkony, S. R. Brozell, E. V. Beck, J.-P. Blaudeau, M. M. Ruckebauer, B. B. Sellner, F. F. Plasser, J. J. Szymczak, COLUMBUS, an ab initio electronic structure program 2012, release 7.0.
- [347] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, **92**(2-3), (1995), 87.
- [348] R. Breslow, G. Ryan, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**(4), (1970), 988.
- [349] E. P. Carr, H. Stücklen, *J. Chem. Phys.*, **4**(12), (1936), 760.
- [350] K. Pachner, *Quadricyclan als Cyclopropenyliden-Vorläufer*, Masterarbeit, Universität Würzburg 2014.
- [351] T. M. D. Palma, M. V. Prati, A. Borghese, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **20**(12), (2009), 2192.
- [352] H. Sponer, G. Nordheim, A. L. Sklar, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **7**(4), (1939), 207.
- [353] C. J. Bennett, C. S. Jamieson, Y. Osamura, R. I. Kaiser, *Astrophys. J.*, **653**(1), (2006), 792.
- [354] E. H. Wilson, S. K. Atreya, *J. Geophys. Res.*, **109**(E6), (2004), E06002.
- [355] V. D. Knyazev, I. A. Dubinsky, I. R. Slagle, D. Gutman, *J. Phys. Chem.*, **98**(20), (1994), 5279.
- [356] V. D. Knyazev, I. R. Slagle, *J. Phys. Chem. A*, **105**(26), (2001), 6490.
- [357] P. W. Seakins, S. H. Robertson, M. J. Pilling, I. R. Slagle, G. W. Gmurczyk, A. Bencsura, D. Gutman, W. Tsang, *J. Phys. Chem.*, **97**(17), (1993), 4450.
- [358] D. Parkes, C. P. Quinn, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, (1976), 1952.
- [359] B. H. Lengsfeld, P. E. M. Siegbahn, B. Liu, *J. Chem. Phys.*, **81**(2), (1984), 710.
- [360] H. R. Wendt, H. E. Hunziker, *J. Chem. Phys.*, **81**(2), (1984), 717.
- [361] D. A. Parkes, C. P. Quinn, *Chem. Phys. Lett.*, **33**(3), (1975), 483.
- [362] J. Pacansky, W. Koch, M. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(1), (1991), 317.

- [363] NIST Standard Reference Database Number 69, 2008, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [364] T. Gilbert, T. L. Grebner, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, **110**(12), (1999), 5485.
- [365] W. L. Hase, R. J. Wolf, C. S. Sloane, *J. Chem. Phys.*, **71**(7), (1979), 2911.
- [366] W. L. Hase, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, **86**(20), (1982), 3901.
- [367] W. L. Hase, H. B. Schlegel, V. Balbyshev, M. Page, *J. Phys. Chem.*, **100**(13), (1996), 5354.
- [368] K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**(19), (1981), 5649.
- [369] E. M. Evleth, H. Z. Cao, E. Kassab, A. Sevin, *Chem. Phys. Lett.*, **109**(1), (1984), 45.
- [370] M. R. A. Blomberg, B. Liu, *J. Chem. Phys.*, **83**(8), (1985), 3995.
- [371] A. S. Zyubin, A. M. Mebel, S. H. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, **323**(5-6), (2000), 441.
- [372] J. L. Brum, S. Deshmukh, B. Koplitz, *J. Chem. Phys.*, **93**(10), (1990), 7504.
- [373] M. N. R. Ashfold, I. R. Lambert, D. H. Mordaunt, G. P. Morley, C. M. Western, *J. Phys. Chem.*, **96**(7), (1992), 2938.
- [374] M. Zierhut, B. Noller, T. Schultz, I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **122**(9), (2005), 094302.
- [375] S. Matsika, D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.*, **117**(15), (2002), 6907.
- [376] A. Bach, J. M. Hostettler, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, **123**(2), (2005), 021101.
- [377] A. Bach, J. M. Hostettler, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, **125**(2), (2006), 024304.
- [378] J. M. Hostettler, A. Bach, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, **130**(3), (2009), 034303.
- [379] A. F. Wagner, L. A. Rivera-Rivera, D. Bachellerie, J. W. Perry, D. L. Thompson, *J. Phys. Chem. A*, **117**(46), (2013), 11624.
- [380] A. Matsugi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**(24), (2013), 4237.
- [381] J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, (1959), 921.
- [382] D. A. Leathard, J. H. Purnell, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **306**(1487), (1968), 553.

- [383] M. M. Papic, K. J. Laidler, *Can. J. Chem.*, **49**(4), (1971), 549.
- [384] P. Camilleri, R. M. Marshall, H. Purnell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **71**, (1975), 1491.
- [385] H. J. Curran, *Int. J. Chem. Kinet.*, **38**(4), (2006), 250.
- [386] J. A. Miller, S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A*, **117**(13), (2013), 2718.
- [387] D. Griller, K. F. Perston, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(8), (1979), 1975.
- [388] J. Pacansky, H. Coufal, *J. Chem. Phys.*, **72**(5), (1980), 3298.
- [389] J. Pacansky, M. Dupuis, *J. Chem. Phys.*, **73**(4), (1980), 1867.
- [390] J. Pacansky, M. Yoshimine, *J. Phys. Chem.*, **91**(5), (1987), 1024.
- [391] Y. Chen, A. Rauk, E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem.*, **94**(7), (1990), 2775.
- [392] F. A. Elder, C. Giese, B. Steiner, M. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **36**(12), (1962), 3292.
- [393] J. Dyke, A. Ellis, N. Jonathan, A. Morris, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **81**(10), (1985), 1573.
- [394] K.-C. Lau, C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, **124**(4), (2006), 044323.
- [395] W. R. Stevens, A. Bodi, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, **114**(42), (2010), 11285.
- [396] J. L. Brum, S. Deshmukh, B. Koplitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**(4), (1991), 1432.
- [397] M. G. Mathews, Z. Wang, B. Koplitz, *Chem. Phys. Lett.*, **227**(6), (1994), 633.
- [398] A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, **121**(8), (2004), 3405.
- [399] C. Hesse, J. Roncin, *Mol. Phys.*, **19**(6), (1970), 803.
- [400] M. C. R. Symons, *Mol. Phys.*, **24**(2), (1972), 461.
- [401] M. C. R. Symons, *Tetrahedron Lett.*, **14**(3), (1973), 207.
- [402] D. E. Wood, L. F. Williams, R. F. Sprecher, W. A. Lathan, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(17), (1972), 6241.
- [403] D. E. Wood, R. F. Sprecher, *Mol. Phys.*, **26**(5), (1973), 1311.
- [404] J. B. Lisle, L. F. Williams, D. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, (1976), 227.
- [405] P. J. Krusic, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(1), (1976), 228.

- [406] M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**(17), (1981), 5046.
- [407] J. Pacansky, J. S. Chang, D. W. Brown, *Tetrahedron*, **38**(2), (1982), 257.
- [408] B. Schrader, J. Pacansky, U. Pfeiffer, *J. Phys. Chem.*, **88**(18), (1984), 4069.
- [409] T. Koenig, T. Balle, W. Snell, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(3), (1975), 662.
- [410] J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris, M. Winter, *Phys. Scr.*, **16**(5-6), (1977), 197.
- [411] F. A. Houle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(15), (1979), 4067.
- [412] W. R. Stevens, S. H. Walker, N. S. Shuman, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, **114**(2), (2010), 804.
- [413] E. L. Metcalfe, *J. Chem. Soc.*, (1963), 3560.
- [414] H. Schuh, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**(3), (1976), 341.
- [415] A. R. Costello, J. R. L. Smith, M. S. Stark, D. J. Waddington, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**(19), (1996), 3497.
- [416] M. J. Rossi, D. M. Golden, *Int. J. Chem. Kinet.*, **15**(12), (1983), 1283.
- [417] W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**(1), (1990), 1.
- [418] J. A. Seetula, I. R. Slagle, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**(9), (1997), 1709.
- [419] H. Dilger, M. Stolmar, U. Himmer, E. Roduner, I. D. Reid, *J. Phys. Chem. A*, **102**(34), (1998), 6772.
- [420] J.-H. Choi, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **25**(4), (2006), 613.
- [421] M. P. Rissanen, S. L. Arppe, A. J. Eskola, M. M. Tammi, R. S. Timonen, *J. Phys. Chem. A*, **114**(14), (2010), 4811.
- [422] X. Zheng, P. Blowers, *AIChE J.*, **52**(9), (2006), 3216.
- [423] B. Noller, R. Maksimenka, I. Fischer, M. Armone, B. Engels, C. Alcaraz, L. Poisson, J. M. Mestdagh, *J. Phys. Chem. A*, **111**(10), (2007), 1771.
- [424] G. M. P. Just, B. Negru, D. Park, D. M. Neumark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**(2), (2012), 675.
- [425] F. Qi, O. Sorkhabi, A. G. Suits, S.-H. Chien, W.-K. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(1), (2001), 148.
- [426] H.-S. Andrei, N. Solca, O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(2), (2008), 395.

- [427] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**(7), (2002), 1093.
- [428] S. V. Levchenko, A. V. Demyanenko, V. L. Dribinski, A. B. Potter, H. Reisler, A. Krylov, *J. Chem. Phys.*, **118**(20), (2003), 9233.
- [429] J. Giegerich, I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **142**(4), (2015), 044304.
- [430] F. Qi, A. G. Suits, *J. Phys. Chem. A*, **106**(46), (2002), 11017.
- [431] S. Satyapal, G. W. Johnston, R. Bersohn, I. Oref, *J. Chem. Phys.*, **93**(9), (1990), 6398.
- [432] B. Noller, L. Poisson, I. Fischer, J.-M. Mestdagh, *J. Phys. Chem. A*, **114**(9), (2010), 3045.
- [433] A. M. Mebel, K. Morokuma, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **103**(9), (1995), 3440.
- [434] H. Reisler, A. I. Krylov, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **28**(2), (2009), 267.
- [435] G. Herzberg, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **262**(1310), (1961), 291.
- [436] R. A. Bernheim, H. W. Bernard, P. S. Wang, L. S. Wood, P. S. Skell, *J. Chem. Phys.*, **53**(3), (1970), 1280.
- [437] M. M. Gallo, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem.*, **96**(4), (1992), 1515.
- [438] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **110**(2), (1999), 832.
- [439] A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **58**(3), (1925), 612.
- [440] G. Scheibe, *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **58**(3), (1925), 586.
- [441] G. Herzberg, G. Scheibe, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, (1929), 716.
- [442] G. Herzberg, G. Scheibe, *Z. Phys. Chem. B*, **7**, (1930), 390.
- [443] D. Porret, C. F. Goodeve, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, (1937), 690.
- [444] D. Porret, C. F. Goodeve, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **165**(920), (1938), 31.
- [445] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **47**(5), (1935), 413.
- [446] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **8**(5), (1940), 382.
- [447] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **61**(5-6), (1942), 277.
- [448] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **51**(5), (1937), 310.
- [449] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **50**(11), (1936), 1017.

- [450] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1995).
- [451] S. Yabushita, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **153**(6), (1988), 517.
- [452] D. W. Ball, *Spectroscopy*, **6**, (1990), 18.
- [453] R. A. Goldbeck, D. S. Kliger, *Spectroscopy*, **7**, (1992), 17.
- [454] A. Gedanken, M. D. Rowe, *Chem. Phys. Lett.*, **34**(1), (1975), 39.
- [455] J. V. V. Kasper, G. C. Pimentel, *Appl. Phys. Lett.*, **5**(11), (1964), 231.
- [456] T.-K. Ha, Y. He, J. Pochert, M. Quack, R. Ranz, G. Seyfang, I. Thanopoulos, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**(3), (1995), 384.
- [457] C. E. Moore, *Atomic energy levels* (Nat. Stand. Ref. Data Ser. US Department of Commerce, Washington D. C., 1971).
- [458] A. Ben-Shaul, Y. Haas, K. Kompa, R. D. Levine, *Lasers and chemical change*, Springer Series in Chemical Physics (Springer-Verlag, Berlin, 1981).
- [459] G. Brederlow, E. Fill, K. J. Witte, *The High-Power Iodine Laser*, Nummer 34 in Springer Series in Optical Sciences (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [460] M. Dzvonik, S. Yang, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **61**(11), (1974), 4408.
- [461] G. N. van Veen, T. Baller, A. E. D. Vries, N. J. A. van Veen, *Chem. Phys.*, **87**(3), (1984), 405.
- [462] M. . D. Barry, P. A. Gorry, *Mol. Phys.*, **52**, (1984), 461.
- [463] J. L. Knee, L. R. Khundkar, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **83**(4), (1985), 1996.
- [464] L. R. Khundkar, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **142**(5), (1987), 426.
- [465] D. Zhong, P. Y. Cheng, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **105**(17), (1996), 7864.
- [466] R. de Nalda, J. Dura, A. Garcia-Vela, J. G. Izquierdo, J. Gonzalez-Vazquez, L. Banares, *J. Chem. Phys.*, **128**(24), (2008), 244309.
- [467] R. S. Riley, K. R. Wilson, *Faraday Discuss. Chem. Soc*, **53**, (1972), 132.
- [468] R. O. Loo, G. E. Hall, H.-P. Haerri, P. L. Houston, *J. Phys. Chem.*, **92**(1), (1988), 5.
- [469] S. L. Baughcum, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **72**(12), (1980), 6531.
- [470] P. Brewer, P. Das, G. Ondrey, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **79**(2), (1983), 720.

- [471] W. P. Hess, S. J. Kohler, H. K. Haugen, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **84**(4), (1986), 2143.
- [472] T. F. Hunter, K. S. Kristjansson, *Chem. Phys. Lett.*, **58**(2), (1978), 291.
- [473] H. Guo, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **93**(1), (1990), 393.
- [474] R. K. Sparks, K. Shobatake, L. R. Carlson, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **75**(8), (1981), 3838.
- [475] H. W. Hermann, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **76**(10), (1982), 4766.
- [476] R. O. Loo, H.-P. Haerri, G. E. Hall, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **90**(8), (1989), 4222.
- [477] J. F. Black, I. Powis, *Laser Chem.*, **9**(4-6), (1988), 339.
- [478] J. W. Thoman, D. W. Chandler, D. H. Parker, M. H. M. Janssen, *Laser Chem.*, **9**(1), (1988), 27.
- [479] D. W. Chandler, J. W. T. Jr., M. H. M. Janssen, D. H. Parker, *Chem. Phys. Lett.*, **156**(2-3), (1989), 151.
- [480] D. W. Chandler, M. H. M. Janssen, S. Stolte, R. N. Strickland, J. W. Thoman, D. H. Parker, *J. Phys. Chem.*, **94**(12), (1990), 4839.
- [481] G. E. Hall, T. J. Sears, J. M. Frye, *J. Chem. Phys.*, **90**(11), (1991), 6234.
- [482] T. Suzuki, H. Kanamori, E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **94**(10), (1991), 6607.
- [483] I. Powis, J. F. Black, *J. Phys. Chem.*, **93**(6), (1989), 2461.
- [484] M. Zahedi, J. A. Harrison, J. W. Nibler, *J. Chem. Phys.*, **100**(6), (1994), 4043.
- [485] J. F. Black, I. Powis, *Chem. Phys.*, **125**(2-3), (1988), 375.
- [486] G. E. Galica, B. R. Johnson, J. L. Kinsey, M. O. Hale, *J. Phys. Chem.*, **95**(21), (1991), 7994.
- [487] M. O. Hale, G. E. Galica, S. G. Glogover, J. L. Kinsey, *J. Phys. Chem.*, **90**(21), (1986), 4997.
- [488] K. Q. Lao, M. D. Person, P. Xayariboun, L. J. Butler, *J. Chem. Phys.*, **92**(2), (1990), 823.
- [489] A. Strobel, *Einfarben-Zweiphotonen-ZEKE-Spektroskopie an dissoziierenden Alkylhaliden und (NO)₂*, Dissertation, Technische Universität München, München 1995.

- [490] M. Shapiro, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **73**(8), (1980), 3810.
- [491] M. Tadjeddine, J. P. Flament, C. Teichteil, *Chem. Phys.*, **118**(1), (1987), 45.
- [492] Y. Amatatsu, K. Morokuma, S. Yabushita, *J. Chem. Phys.*, **94**(7), (1991), 4858.
- [493] A. D. Hammerich, U. Manthe, R. Kosloff, H. D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.*, **101**(7), (1994), 5623.
- [494] Y. Amatatsu, S. Yabushita, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **104**(24), (1996), 9783.
- [495] Y. Song, X.-M. Qian, K.-C. Lau, C. Y. Ng, J. Liu, W. Chen, *J. Chem. Phys.*, **115**(9), (2001), 4095.
- [496] H. Guo, *J. Chem. Phys.*, **96**(9), (1992), 6629.
- [497] R. A. Hertz, J. A. Syage, *J. Chem. Phys.*, **100**(12), (1994), 9265.
- [498] S. Uma, P. K. Das, *Chem. Phys. Lett.*, **241**(4), (1995), 335.
- [499] D. H. Fairbrother, K. A. Briggman, E. Weitz, P. C. Stair, *J. Chem. Phys.*, **101**(5), (1994), 3787.
- [500] L. Rubio-Lago, A. García-Vela, A. Arregui, G. A. Amaral, L. Banares, *J. Chem. Phys.*, **131**(17), (2009), 174309.
- [501] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*, Band 4 (Springer Berlin Heidelberg New York, 2006).
- [502] S. H. Gardiner, M. L. Lipciuc, T. N. V. Karsili, M. N. R. Ashfold, C. Vallance, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**(6), (2015), 4096.
- [503] J. B. Kim, M. L. Weichman, D. M. Neumark, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(19), (2014), 7159.
- [504] M. L. Weichman, J. B. Kim, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, **140**(10), (2014), 104305.
- [505] C. E. Rallis, T. G. Burwitz, P. R. Andrews, M. Zohrabi, R. Averin, S. De, B. Bergues, B. Jochim, A. V. Voznyuk, N. Gregerson, B. Gaire, I. Znakovskaya, J. McKenna, K. D. Carnes, M. F. Kling, I. Ben-Itzhak, E. Wells, *Rev. Sci. Instrum.*, **85**(11), (2014), 113105.
- [506] J. D. Rogers, *J. Phys. Chem.*, **94**(10), (1990), 4011.

Danksagungen

Als Erstes möchte ich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Ingo Fischer* danken, der mir die interessante Welt der Photochemie von Radikalen und Carbenen eröffnete und für jede sich stellende Herausforderung einen hilfreichen Ratschlag hatte. Deine stets optimistische Art motivierte mich, selbst aussichtslos scheinende Experimente erfolgreich zu Ende zu führen. Vielen Dank für die Möglichkeit die spannenden Experimente durchzuführen. *Prof. Dr. Bernhard Dick* danke ich für das aufmerksam machen auf die *maximum entropy* Rekonstruktionsmethode und die Einführung in die MEVELER und MEVIR Programme.

Dr. Jens Petersen danke ich für die Rechnungen zum Propargylen und die Hilfestellung bei weiteren Fragen zu durchgeführten Berechnungen.

Dr. Michael Schuurman danke ich für die Rechnungen zum Cyclopropenyliden.

Dr. Michael Schneider sei für die Einführung in die LabView-Programmierung sowie unzählige computerbezogene Gespräche und Tipps gedankt, welche für die Arbeiten unverzichtbar war.

Dr. Michael Steinbauer danke ich für all die Tricks und Kniffe, die er mir im Laserlabor beigebracht hat. Vielen Dank für die hervorragende Betreuung während meiner Masterarbeit und die gute Zusammenarbeit während den ersten Imaging Experimenten. Auch für die sehr lustigen *Flugstunden*, welche für Kurzweil sorgten, sei Dir an dieser Stelle herzlich gedankt.

Meiner Bürokollegin *Anja Röder* möchte ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen. Danke für deine stete Hilfsbereitschaft und die Schach- und Gopartien, mit denen die Messzeiten überbrückt werden konnten. Vielen Dank auch für das Lesen dieser Thesis.

Dem *Seniordoktoranden h.c. Dr. Jörg Herterich* danke ich für die stets gute Stimmung in der Arbeitsgruppe, der Organisation von außeruniversitären Veranstaltungen und unvergesslichen Tagungsbesuchen.

Dem synchrotronen Duo *Melanie Lang* und *Fabian Holzmeier* gilt mein Dank für sehr interessante Tagungsbesuche, der Einführung in die quantenchemischen Rechnungen und die Hilfestellung, wenn mal wieder eine Rechnung abgeraucht ist.

Hans-Christian Schmitt, dir Danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit, der schönen Zeit im Demopraktikum und der Hilfsbereitschaft im Labor.

Thiemo Gerbich gebührt mein Dank für das weltbeste Tiramisu, für viele lustige Kicker-

spiele und natürlich auch für unzählige wissenschaftliche Diskussionen.

Philipp Constantinidis danke ich für die Hilfe bei IR-Untersuchungen einiger Substanzen.

Kai Pachner gilt mein Dank für die Hilfe bei den Experimenten zum Cyclopropenylden.

Sabine Stahl, der guten Seele des Instituts, gilt mein Dank für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt gilt mein besonderer Dank für die schnelle Hilfe bei defekten Geräten.

An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders bei meiner Familie bedanken. Ohne eure Unterstützung wären weder Studium noch Promotion möglich gewesen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „*Velocity-Map-Imaging Studien an reaktiven Intermediaten: Fulvenallen, C₃H₂ Isomere und Alkylradikale*“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass ich diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt habe.

Außer die mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden habe ich keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 24.03.2015

M.Sc. Jens Giegerich